

修士論文 (1984 年度)

Heisenberg の強磁性理論

— 物理学史の問題として —

信州大・理 加 藤 吉 基

(1985 年 3 月 4 日 受理)

要 旨

Heisenberg の強磁性理論の論文は、強磁性の本質が交換相互作用にあることを初めて指摘して、Weiss の分子場を量子力学的に裏付けたものだと考えられている。しかし、この論文の出現以前に、ヨーロッパの先進的物理学者の間には、強磁性が交換相互作用の関与する現象であろうとの予感・洞察が存在したことの明確な証拠がある。本論文では、このような予感・洞察は何によってもたらされたのかの解明をおこなう。当時、He 原子や Li^+ イオンなど 2 電子系の分光学的研究が盛んにおこなわれていたが、それから得られるこれら 2 電子系の（軌道の）オルソ（スピン 3 重項）— パラ（1 重項）状態間のエネルギー差はスピンに伴う磁気双極子間の磁氣的相互作用エネルギーの差によるとしたときの数千倍にも及ぶことが明らかになっていた。この実験事実を Heisenberg が量子力学的な共鳴理論で見事に説明したのである。だとすれば、Curie 点から評価される Weiss の分子場は温度にして 10^3 K にも及び、他方、電子スピン（または軌道運動）に伴う磁気双極子間の磁氣的相互作用は、温度にして 1 K 程度にすぎないが、このギャップもまた Heisenberg の共鳴理論によって説明できるのではないか。これが Heisenberg の強磁性理論の誕生の頃に、ヨーロッパの先進的物理学者が抱いた予感ないし洞察であった。

Heisenberg 理論は、この予感・洞察を具体的な理論の形にして提出したものであった。それが、その難解さにもかかわらず、直ちに基本的に分子場に対する量子力学的裏付けを与える理論として、受入れられたのは、上のような状況がすでにヨーロッパにはあったからであり、強磁性の問題は、まず何よりも量子力学の問題であり、巨視的な系への量子力学の有効性の一つの試金石だったのである。

さらに、Heisenberg の強磁性理論を、その中で群論的取り扱いをしている部分に重きをおきながら、Heisenberg のやり方に即して跡づけた。

加 藤 吉 基

目 次

§ 1 序 論

§ 2 2 電子原子 (He 原子, Li^+ イオン) のスペクトルと Heisenberg の共鳴理論

§ 3 群論的取り扱いによる Heisenberg の強磁性理論

§ 4 結 語

§ 5 謝 辞

付 録

注ならびに文献

§ 1 序 論

Heisenberg の強磁性理論は、1928年7月、Zeitschrift für Physik 49 巻に発表された。¹⁾ 一般には、Heisenberg がこの論文の中で強磁性の本質が交換相互作用にあることを初めて指摘し、Weiss の分子場を量子力学的に裏付けたのだと考えられている。

しかし、1981年に勝木²⁾は、Heisenberg の強磁性理論があらわれる以前に既に、ヨーロッパの先進的物理学者の間には、強磁性が交換相互作用の関与する現象であるとの洞察または予感が存在していたと指摘し、その決定的な証拠として、Heisenberg の強磁性理論が出される直前に発表された Frenkel の論文³⁾をあげた。勝木によれば、その論文で、Frenkel は、強磁性の本質が交換相互作用にあることを次のような表現で明言しているのである⁴⁾。「量子論が強磁性の定量的説明の際果たす役割は、Pauli-Fermi統計の導入だけにあるのではなく、むしろ電子の不可識別性 (Identität der verschiedenen Elektronen) から結果する Heisenberg の共鳴現象を考慮に入れることにある。この現象は適当な条件で、大きな負の“磁氣的”エネルギーをもたらす。ここで形容詞“磁氣的”は字義通りに解釈されるべきものではなく、このエネルギーは、電子の配向に伴う静電的クーロンエネルギーである。」と(下線は加藤による)

また Heisenberg の強磁性理論の発表後、矢継ぎ早に数編の論文が、Fowler と Kapitza⁵⁾、Dirac⁶⁾、Bloch (スピン波)⁷⁾、Stoner⁸⁾らによって発表されたが、それらはいずれも、時に部分的批判を伴いつつも、基本的には Heisenberg を理論を受け入れた上で、これを強磁性に伴う現象に応用することを試みたり、理論形式の単純化・簡明化あるいは近似の厳密化を試みたものであった。すなわち、Fowler と Kapitza は、Curie 点での比熱のとびと磁歪を Heisenberg 理論で説明しようと試み、Dirac はスピンのベクトルモデルに基づいて交換エネルギーがスピン間の相互作用の形で表わせることを示して、Heisenberg ハミルトニアン の原

型を与え、Bloch は低温における多重項分布を正しく与える式を提出し、Stoner は問題を一体化することによって Heisenberg 理論を Weiss の分子場理論と直接的な明確な対応関係のつくものとした。

他方、Dorfman たちは、Ni の Curie 点での伝導電子の比熱のとびを、熱電気効果である Thomson 効果の測定から評価する実験⁹⁾を行ない、その結果に基づいて、Ni の磁性には伝導電子が主たる役割を果たしていると主張し、Heisenberg 理論は局在モデルに基づいているから少なくとも Ni の磁性に対する理論としては適切なものではないと批判した¹⁰⁾。この批判に対して Bloch は、電気伝導を保証するようなモデルにおいても Heisenberg の考え方は基本的に成り立つとして自由電子の強磁性の論文¹¹⁾を提出し、Dorfman らの批判に対して Heisenberg 理論を擁護した。これらの事実は極めて難解な Heisenberg 理論をここにあげたような人々がよく理解し、かつ基本的な所ではそれを受け入れていたことを示すものであり、Heisenberg の強磁性理論を受け入れる素地が既にその頃、ヨーロッパの先進的物理学者の間では出来上っていたことを示唆している。

勝木の指摘はほぼ以上のようなものであったが、かれはそのような素地が何によって、どのようにして作られたのかについて何も述べていない。

この論文の1つの目的は、ヨーロッパの先進的物理学者の間に Heisenberg の強磁性理論を受け入れる素地が何によって、どのようにして培われてきたかを明らかにすることにある。また勝木は前記論文(文献2)の中で、Heisenberg の強磁性理論の論文の詳しい解説を行なったが、所与の多重度をもつ多重項の数の群論に基づく Heisenberg による導出を、Heisenberg のやり方に即しては、跡づけえなかった。この論文の第2の目的は Heisenberg が群論を用いて導出した多重項の数の表式を、かれのやり方に即して導き出してみることにある。

He 原子や Li イオンなどの2電子原子系のスペクトルが Heisenberg の共鳴理論によって見事に説明できたことは、Weiss の分子場と交換相互作用の結びつきを類推的に示唆するものであった。§2では、その当時の分光学的実験事実と Heisenberg の共鳴理論¹²⁾によるその説明の成功、およびそれがどのように分子場と交換相互作用の結びつきを類推させるものであったかを述べる。§3では、勝木が跡づけえなままでの部分に重きを置きながら、Heisenberg のやり方に即して跡づける。§4で結語を述べる。

§2 2電子原子 (He 原子, Li^+ イオン) のスペクトルと Heisenberg の共鳴理論

強磁性が交換相互作用に基づいているということの手掛りが、2電子原子のスペクトルの共鳴理論による説明の成功にあったことは Heisenberg 自身がかれの強磁性理論の中で明言し

加 藤 吉 基

ている¹³⁾。すなわち、He原子のスペクトルで見つけられていることと同様の事情が強磁性の実験結果にみられること；そのHe原子のスペクトルを1重項と3重項に分離させる大きな見かけの相互作用は、同種粒子よりなる量子力学系に特徴的な交換現象であることが、すでにわかっていること；Weissの分子場と同様な作用をPauli原理とCoulomb相互作用で生じさせうるであろうこと；等々をHeisenbergは明言している。

1926年当時、2電子原子の分光学的スペクトルのいくつかの実験結果が発表されていたが、それを定性的に解釈することさえも困難であった。それはHeやアルカリ土類等の2電子原子のスペクトルの1重項・3重項間のレベル間隔をこの2電子のスピンの伴う磁気双極子間の磁氣的相互作用の差として理解しようとしても、それは実験結果の数千分の1の値にしかならなかったからである。

では当時、実験的に得られていたスペクトルは具体的にどんなものであったのだろうか。Heisenbergが共鳴理論の論文に引用したデーター¹⁴⁾を次に示す(表1)。

表1 当時実験で得られていた2電子原子の1重項-3重項状態間のレベル差を有効主量子数の差 Δl で評価したもの。小文字は3重項を大文字は1重項をあらわす。たとえば3Dは(1s, 3d)の1重項である。

	2p-2P	3p-3P	3d-3D	4d-4D	4f-4F	5f-5F
He	0.075	0.079	0.00044	0.00063	——	——
Li ⁺	0.067	0.069	0.0010	0.0014	——	——

このスペクトルの実験はWernerおよびSchülerによってなされたものであった¹⁵⁾。上の表の数値の導出過程は次のようなものであったと考えられる。

問題となる2電子原子系については、2個の電子中1個が1s軌道を占め、もう1つがエネルギーのより高い軌道(nl軌道)を占めている励起状態から、それよりエネルギーの低い状態に遷移する際に放射される光の波長が、当時精力的に測定されていた。始状態と終状態とのエネルギー差を ΔE とすれば、測定された波長は

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

で与えられる。ただし h はPlanck定数、 c は光速である。蓄積された沢山の測定データーから1s軌道とnl軌道とが占められた状態のエネルギーを、nl軌道の実効主量子数 n' を用いて、

$$E = -R\hbar \left(\frac{z^2}{1^2} + \frac{(z-1)^2}{n'^2} \right)$$

と表わすことができる。ここで R は Rydberg 定数、 z は原子核の電荷である。

ところで、 $1s$ 軌道にある電子のスピンと、 $n\ell$ 軌道にある電子のスピンとが、平行であるか反平行であるかによって、2電子原子のエネルギー値が異なるが、1重項状態（スピン反平行：軌道対称）における $n\ell$ 軌道の実効主量子数を $n'_s = n + \delta + a\Delta\delta$ であらわし、3重項状態（スピン平行：軌道反対称）におけるそれを $n'_T = n + \delta - b\Delta\delta$ であらわす。ここで $\Delta\delta$ は2つの状態における $n\ell$ 軌道電子の実効主量子数の差であり、したがって $a + b = 1$ である。それぞれの状態での $\delta + a\Delta\delta$ あるいは $\delta - b\Delta\delta$ は量子欠損と呼ばれるものである。

さて、1重項状態と3重項状態との間のエネルギー間隔 δE は上記の実効主量子数を用いて次のように表わされる。

$$\begin{aligned} \delta E &= -R\hbar \left(\frac{z^2}{1^2} + \frac{(z-1)^2}{(n+\delta+a\Delta\delta)^2} \right) + R\hbar \left(\frac{z^2}{1^2} + \frac{(z-1)^2}{(n+\delta-b\Delta\delta)^2} \right) \\ &= -R\hbar (z-1)^2 \frac{1}{n^2} \left[\frac{1}{\left(1+\frac{\delta}{n}+a\frac{\Delta\delta}{n}\right)^2} - \frac{1}{\left(1+\frac{\delta}{n}-b\frac{\Delta\delta}{n}\right)^2} \right] \end{aligned}$$

ここで $\delta, \Delta\delta \ll n$ であることが期待されるから、

$$\begin{aligned} \delta E &\approx -R\hbar (z-1)^2 \frac{1}{n^2} \left(1 - 2\frac{\delta}{n} - 2a\frac{\Delta\delta}{n} - 1 + 2\frac{\delta}{n} - 2b\frac{\Delta\delta}{n} \right) \\ &= R\hbar (z-1)^2 \frac{1}{n^3} 2\Delta\delta \end{aligned}$$

となる。

この式から明らかなように1重項－3重項間のエネルギーレベル間隔は1重項－3重項間の実効主量子数の差に比例している。Heisenberg は、この実効主量子数の差を表1のように与えた。この表で、Heisenberg は $1s$ 軌道と $n\ell$ 軌道にある電子が1重項をつくる時は、後者の軌道を大文字で、3重項をつくる時は、後者の軌道を小文字で表示している。

そして表1の He と $2p-2P$ とが交わる欄の数値は He 原子において、1つの電子が $1s$ 軌道にあり、他の電子が $2p$ 軌道にある場合の1重項と3重項との状態の間の実効主量子数の差である。

表1のままで、1重項-3重項間のレベル間隔の大きさがわかりにくいので、先に求めた δE と $\Delta \delta$ との関係式を用いて、私は ΔE を計算してみた。その結果を表2に示す。表2では1重項と3重項との間のレベル間隔が、それぞれジュール、eVおよび相当する温度Kの単位であらわされている。相当する温度は $\delta E/k$ によって求めた。ここで k は Boltzman 定数である。

表2 スペクトルの実験で得られていた2電子原子の1重項-3重項状態間のレベル差およびそれに相当する温度

		2p-2P	3p-3P	3d-3D	4d-4D	4f-4F	5f-5F	(単位)
He (Z=2)	$\Delta \delta$	0.075	0.079	0.00044	0.00063	—	—	
	δE	4.1×10^{-20}	1.3×10^{-20}	7.1×10^{-23}	4.5×10^{-23}	—	—	J
		0.25	8.1×10^{-2}	4.4×10^{-4}	2.8×10^{-4}	—	—	eV
	$\frac{\delta E}{k}$	3.0×10^3	9.2×10^2	5.1	3.1	—	—	K
Li ⁺ (Z=3)	$\Delta \delta$	0.067	0.069	0.0010	0.0014	—	—	
	δE	1.5×10^{-19}	4.4×10^{-20}	6.4×10^{-22}	9.4×10^{-23}	—	—	J
		0.94	0.27	4.0×10^{-3}	5.8×10^{-4}	—	—	eV
	$\frac{\delta E}{k}$	1.1×10^4	3.1×10^4	4.6×10	6.8	—	—	K

表2からわかるように、たとえば1s, 2pの1重項と3重項との間のレベル間隔は温度に直して数千度の程度である。他方、1重項・3重項間のレベル間隔を半古典的に、2電子のスピンに伴う磁気双極子間の磁氣的相互作用の差として評価してみるとたかだか1Kの程度でしかなく、測定値の数千分の1にすぎない¹⁶⁾。

以上のことから、電子のスピンに伴う半古典的な磁気双極子間の磁氣的相互作用の差と考えたのでは、実験の数千分の1程度のレベル間隔しか与えることができない。このような2電子原子のスペクトルを量子力学的な取り扱いによって説明したのが、Heisenbergの共鳴の論文である。

Heisenbergの共鳴の論文¹⁷⁾は、それまでにただ1個の質点に対してのみ適用されていた量子力学を多体系に適用することを試みた最初の論文であった。すなわち、多体系を量子力学的に取り扱うには、どのような原理に基づけばよいかを研究したものであり、それに基づいて、実際の問題、すなわち2電子原子のスペクトルを論じたものであった。Heisenbergにとっては、2電子原子のスペクトルの解釈に成功することは、とりもなおさず、Heisenberg自身が建設した量子力学の正当性を証明することでもあったのである¹⁸⁾。

現在では、強磁性に関しては交換相互作用という言葉が用いられて、共鳴あるいは共鳴現象という言葉は用いられていないが、交換と共鳴の関係については、Heitler が明快な説明を与えている¹⁹⁾。Heitler によれば、共鳴（縮退）と交換（縮退）とは厳密には区別されるべきものである。たとえば、2つのH原子よりなる系において第1の原子が基底状態にあり、第2の原子がある特定の励起状態にある状態と、第1の原子がその励起状態にあり、第2の原子が基底状態にある状態とでは、互いに全エネルギーが等しく、2原子間のエネルギーのやりとりによって、2つの状態が交互にあらわれうるが、このような現象が共鳴である。この共鳴現象において電子はそれぞれの核の周りに留まったままであり、電子の交換は生じていない。他方、この系の2個の電子は、その同一性から交換できる。この交換はそれぞれの原子のエネルギーを変えないままで生じうる。この場合は電子の交換であって共鳴ではない。He 原子のように1つの原子に2個の電子がある場合、共鳴と交換とはたまたま同一の現象となる。（2個の電子のエネルギーが違えば、電子の交換は2個の電子のエネルギー状態の共鳴であり、同時にHe原子のエネルギー状態の共鳴でもある。）この共鳴を実際に適用した対象が2電子原子系であったために、これはまた交換現象を研究したことでもあったのである。

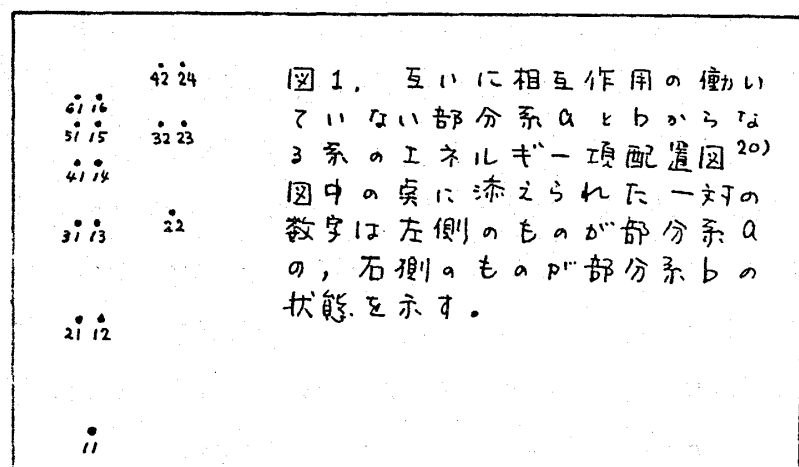
Heisenberg は、共鳴現象の量子力学的取り扱いのためにまず、2つのほとんど等しい、それぞれは縮退していない、部分系 a と b とからなる系を考え、その系において部分系 a と b との交換に対して、相互作用があるものとした。部分系 a, b のそれぞれの定常状態 n, m のエネルギーを H_n^a, H_m^b とすれば、 a と b との間に相互作用がない時には、全系のエネルギー H_{nm} は、それぞれの部分系の定常状態のエネルギーの和

$$H_{nm} = H_n^a + H_m^b$$

として与えられる。

部分系 a と b とがもともと等しい状態にある場合には、全系は共鳴縮退しているが、そうでない場合には、共鳴が生ずる。この場合のエネルギー項配置 (Term spektrum) は Heisenberg によれば、図1のようである。図中の数字は部分系 a, b の状態を示しているが、状態 11, 22, 等はそれぞれ共鳴縮退していて、それぞれ1つの点で与えられ、状態 12 と 21, 一般に nm と mn は相互作用のない場合には、全系のエネルギーは等しく、同じ高さの2つの点で与えられている。

ついで Heisenberg は部分系 a, b 間の相互作用 H^1 を摂動としてとり入れて、量子力学的摂動論を展開し、第1近似で摂動エネルギー W^1 の表式として、



$$W_{nm}^1 = H_{(nm, nm)}^1 + H_{(nm, mn)}^1$$

$$W_{mn}^1 = H_{(nm, nm)}^1 - H_{(nm, mn)}^1$$

を得た。ここで φ_n^a と φ_m^b をそれぞれエネルギー H_n^a と H_m^b に属する部分系 a, b の規格化された軌道固有関数であるとすれば, 1 次の摂動エネルギーが W_{nm}^1 であるような状態 (部分系 a, b の交換に関して対称, パラ状態) の規格化軌道固有関数は,

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_n^a \varphi_m^b + \varphi_m^a \varphi_n^b)$$

であり, W_{mn}^1 であるような状態 (部分系 a, b の交換に関して反対称, オルソ状態) の規格化軌道固有関数は

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_n^a \varphi_m^b - \varphi_m^a \varphi_n^b)$$

であり, また座標要素 $dq_1^a \cdots dq_f^b = d\tau$ と書けば

$$H_{(nm, nm)}^1 = \int \varphi_n^a \varphi_m^b H^1 \overline{\varphi_n^a} \overline{\varphi_m^b} d\tau$$

$$H_{(nm, mn)}^1 = \int \varphi_n^a \varphi_m^b H^1 \overline{\varphi_m^a} \overline{\varphi_n^b} d\tau$$

である。

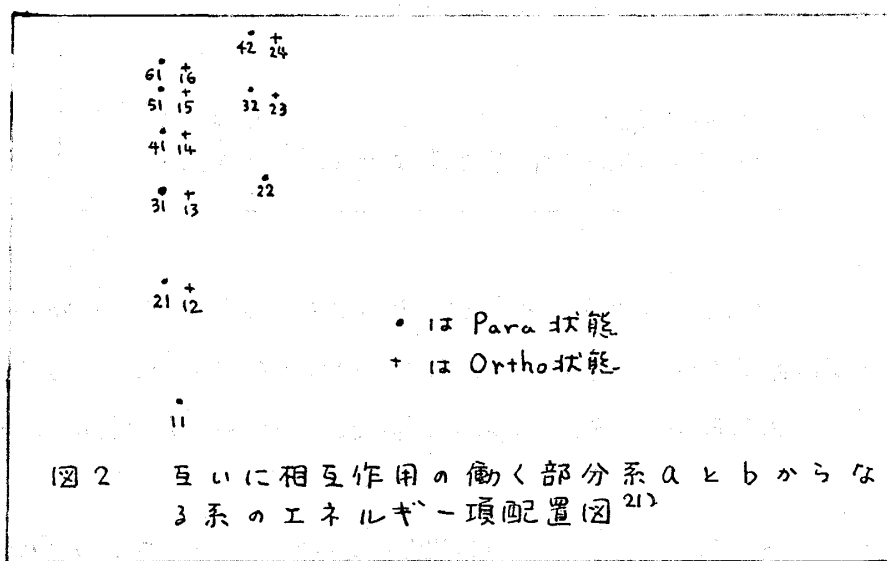
全系のエネルギーはパラ状態, オルソ状態に対してそれぞれ

$$H^{\text{para}} = H_{nm} + H_{(nm, nm)}^1 + H_{(nm, mn)}^1$$

$$H^{\text{ortho}} = H_{nm} + H_{(nm, nm)}^1 - H_{(nm, mn)}^1$$

となる。

この相互作用による擾動により、図1のエネルギー項配置は、図2のように変化する。



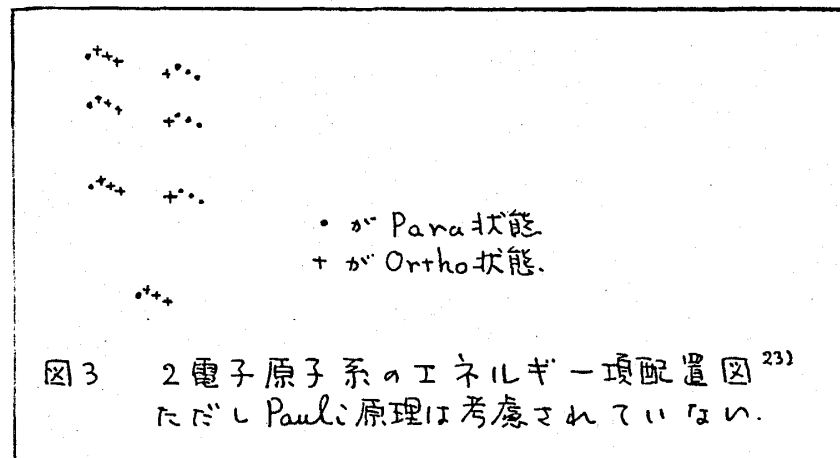
つまり Heisenberg はこの擾動の効果で、第1に図1ではエネルギー値がほぼ等しかった (1, 2) と (2, 1) と等が、共鳴によって、エネルギー値の異なる状態となり、第2にこのエネルギー項配置は互いに結合できない2つの配置列 (Ortho 状態+と Para 状態•) に分けられることを示したのである²²⁾。

このエネルギー項配置は、ほとんど等しい部分系aとbとよりなる系の考察から得られたものであるが、Heisenberg はこれを He 原子に応用した。Heisenberg はまず、電子をスピンを持たない点電荷として取り扱い、電子間に相互作用のないときには図1、相互作用のあるときには図2のようなスペクトルが得られるとして、2つの項配置列が Para-He と Ortho-He とに対応すると主張し、さらに、Para-He と Ortho-He のレベル差は電子の Coulomb 斥力による共鳴うなりに起因すると述べたが、これは交換エネルギーの差に他ならない。

さて、電子がスピンをもつことを考慮すると、図中の個々の項が1重項と3重項の計4個の項に分裂する (まだ Pauli 原理は考慮されていない)。このことを Heisenberg は次のようなエネルギー項配置図で表わした (図3)。

この図の左側のスペクトルでは、1重項が Para-He, 3重項が Ortho-He になっており、右側のスペクトルでは、1重項が Ortho-He, 3重項が Para-He となっている。

ところが、Pauli 原理によれば全系の波動関数は反対称でなければならない。したがって軌



道関数が対称 (Para) でスピン関数が反対称 (1重項) であるか、または軌道関数が反対称 (Ortho) でスピン関数が対称 (3重項) であるような状態だけが許される。Heisenberg はこのようなスペクトルの解釈が、実際に実験から得られているものと定性的に一致すると述べている。

以上の議論においてあらわれた $H_{(nm, mn)}^1$ は問題となっている He 原子の Ortho (3重項) - Para (1重項) 状態のエネルギー差の $\frac{1}{2}$ を表わす量であって、現在の交換積分に相当する。

この共鳴の論文に続く "2電子原子系のスペクトルについて" の論文²⁴⁾ で、Heisenberg は He 原子および Li^+ イオンに対して $H_{(nm, nm)}^1$ (Coulomb 積分) と $H_{(nm, mn)}^1$ (交換積分) の計算を実際の原子軌道関数 (水素様原子軌道関数) を用いて具体的に計算した。Heisenberg の論文には、その計算の過程がくどくどと説明されているが、それを現在の知識に照らしてかみくだいて説明すると、要するに、Heisenberg のやったことは、まず2電子原子において1つの電子が $1s$ 軌道 (これを v で表わした) を占め、もう1つの電子が nl 軌道 (これを w で表わした) を占めている状態を考え、このときの全系のハミルトニアン

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{ze^2}{r_1} - \frac{ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

を

$$H = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{ze^2}{r_1} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{(z-1)e^2}{r_2} \right) - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

と書き直し、第1項と第2項を非摂動項として取り扱い、第1項が電荷 ze の核の周りの $1s$ 軌道の電子のハミルトニアンに相当し、第2項が電荷 $(z-1)e$ の核の周りの nl 軌道の電子のハミルトニアンに相当することから、非摂動状態のエネルギーを

$$-Rh\left(\frac{z^2}{1^2} + \frac{(z-1)^2}{n^2}\right)$$

とし、摂動のハミルトニアンを

$$H^{1'} = -\frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

ととって、1 次の摂動計算を行ない、Para 状態、Ortho 状態のエネルギーが、非摂動エネルギーに次の2つの積分の和または差を加えることによって与えられる、としたことに相当する。 $H^{1'}$ の Coulomb 積分と交換積分はそれぞれ次のようになる。

$$H_{(vw, vv)}^{1'} = \int \cdots \int H^{1'} \psi_{vz(r_1 \theta_1 \varphi_1)} \psi_{w, z-1}(r_2 \theta_2 \varphi_2) \\ \times \overline{\psi_{vz(r_1 \theta_1 \varphi_1)}} \overline{\psi_{w, z-1}(r_2 \theta_2 \varphi_2)} d\Omega_1 d\Omega_2$$

$$H_{(vw, wv)}^{1'} = \int \cdots \int H^{1'} \psi_{vz(r_1 \theta_1 \varphi_1)} \psi_{wz-1}(r_2 \theta_2 \varphi_2) \\ \times \overline{\psi_{wz-1}(r_1 \theta_1 \varphi_1)} \overline{\psi_{vz}(r_2 \theta_2 \varphi_2)} d\Omega_1 d\Omega_2$$

ここで ψ_v は He 原子または Li^+ イオンの水素様 $1s$ 軌道関数であり、 ψ_w は同じく nl 軌道である。関数 ψ_w に添えられた $z-1$ は nl 軌道に対する核の有効電荷が、 $1s$ 軌道にある電子によって遮蔽されていることをあらわに示したものである。 $d\Omega_1, d\Omega_2$ はそれぞれ電子1,2に対する空間体積要素を表わす。ここで z は He 原子に対しては2で、 Li^+ イオンに対しては3である。

Heisenberg は上記の1次摂動計算を実際に実行し、交換積分 $H_{(vw, wv)}^{1'}$ を Rh を単位にして次のように得た(表3)。ただし R は Rydberg 定数、 h は Planck 定数である。

表3 交換積分 $H_{(vw, wv)}^{1'}$ を Rh を単位にして求めたもの²⁵⁾

	2p-2P	3p-3P	3d-3D	4d-4D	4f-4F	5f-5F
He($z=2$)	0.00765	0.00246	0.0000257	0.0000150	5.25×10^{-8}	4.31×10^{-8}
$\text{Li}^+(z=3)$	0.0307	0.00936	0.000189	0.000108	6.95×10^{-7}	5.72×10^{-7}

さらに Heisenberg は $H_{(vw, vv)}^{1'}$ ，すなわち Ortho(3重項) — Para(1重項) 状態間のレベル間隔の $\frac{1}{2}$ と、Ortho-Para 状態の間の実効主量子数の差 $\Delta\delta$ との比例関係²⁶⁾を用いて、 $H_{(vw, wv)}^{1'}$ の計算値から $\Delta\delta$ の値を算出し、先の表2のように得られている実験データと比較し

た(表4)。

表4 共鳴理論による Ortho (3重項) - Para (1重項) 状態間の実効主量子数の差 $\Delta\delta$ と実験からのその値

		2p-2P	3p-3P	3d-3D	4d-4D	4f-4F	5f-5F
He	理論	0.061	0.067	0.00069	0.00096	3.4×10^{-6}	5.4×10^{-6}
	($z=2$) 測定	0.075	0.079	0.00044	0.00063	—	—
Li ⁺	理論	0.061	0.063	0.013	0.0017	1.1×10^{-5}	1.8×10^{-5}
	($z=3$) 測定	0.067	0.069	0.0010	0.0014	—	—

これをエネルギー値に直すと表5になる。Heisenberg は表5からわかるように、実験と非常によく一致する結果を与える理論をつくることに成功したのである。

Heisenberg が Ortho (3重項) - Para (1重項) 状態のレベル間隔を量子力学に特徴的な共鳴現象によるものとして捕え、量子力学的手法で実験によくあう値を算出することに成功したことは量子力学の正当性をより一層強固にするものであり、量子力学の適用範囲を多体系にまで広げたことになった。

この Ortho (3重項) - Para (1重項) 状態間のスペクトル間隔の問題における量子力学的取り扱いの成功は当時の先進的物理学者にとっても一つの大きな示唆を含むものであった。以前から、Weiss の強磁性理論の分子場の大きさは、Curie 点が1000Kの程度であることから 10^7 Oe の程度であると評価されていたが、その分子場の原因が半古典的磁気双極子相互作用にあるとすれば、実験から評価される分子場の大きさの数千分の1程度の値しか与えることができず²⁸⁾、分子場の大きさが異常に大きいことを説明することができないままであった。

このようななかで、Heisenberg がこの Heisenberg の共鳴理論の論文を発表して、2原子の Ortho (3重項) - Para (1重項) 状態間のエネルギー差の説明に成功したのであるが、このとき、かれはまたスペクトル間隔の問題と分子場の問題との間にある類似性をも感じとったのである。

Heisenberg は、半古典的な磁氣的相互作用から期待されるものより数千倍も大きな Ortho (3重項) - Para (1重項) 状態間のレベル間隔を量子力学的共鳴現象という考え方に基づいて説明し得たのであった。他方、Weiss の分子場も、半古典的な磁氣的相互作用から生じたとした時の数千倍の大きさをもつものである。だとすれば、量子力学的共鳴理論的手法に基づいた強磁性理論によって、極めて大きな分子場を説明できるのではなかろうかという考えが自然に思い浮かんだであろう。それはひとり、量子力学的共鳴理論を提出した Heisenberg に

表5 共鳴理論による Ortho (3重項) — Para (1重項) 状態間のエネルギーレベル
差およびそれに相当する温度と実験からのそれらの値

			2 p — 2 P	3 p — 3 P	3 d — 3 D	4 d — 4 D	4 f — 4 F	5 f — 5 F	単位
He (z=2)	理 論	ΔE	0.0153	0.00492	0.0000514	0.0000300	1.05×10^{-7}	8.62×10^{-8}	Rh
			3.3×10^{-20}	1.08×10^{-20}	1.11×10^{-22}	6.51×10^{-23}	2.31×10^{-25}	1.87×10^{-25}	J
			0.207	0.067	6.8×10^{-4}	4.02×10^{-4}	1.43×10^{-6}	1.17×10^{-6}	eV
		$\Delta E/k$	2.4×10^3	7.8×10^2	8.0	4.7	1.7×10^{-2}	1.4×10^{-2}	K
	測 定	ΔE	0.0188	0.00585	0.0000326	0.0000196	—	—	Rh
			4.07×10^{-20}	1.27×10^{-20}	7.07×10^{-23}	4.27×10^{-23}	—	—	J
			0.254	0.079	4.4×10^{-4}	2.67×10^{-4}	—	—	eV
		$\Delta E/k$	2.9×10^3	9.2×10^2	5.1	3.1	—	—	K
Li ⁺ (z=3)	理 論	ΔE	0.0614	0.01872	0.000378	0.000216	1.39×10^{-6}	1.044×10^{-6}	Rh
			1.32×10^{-19}	4.05×10^{-20}	8.36×10^{-22}	4.61×10^{-22}	2.98×10^{-24}	2.50×10^{-24}	J
			0.826	0.252	5.2×10^{-3}	2.87×10^{-3}	1.86×10^{-5}	1.56×10^{-5}	eV
		$\Delta E/k$	9.6×10^3	2.9×10^3	6.1×10	3.3×10	2.1×10^{-1}	1.8×10^{-1}	K
	測 定	ΔE	0.067	0.0204	0.000296	0.000175	—	—	Rh
			1.45×10^{-19}	4.44×10^{-20}	6.42×10^{-22}	3.80×10^{-22}	—	—	J
			0.905	0.277	4.0×10^{-3}	2.37×10^{-3}	—	—	eV
		$\Delta E/k$	1.1×10^4	3.2×10^3	4.7×10	2.8×10	—	—	K

として自然だっただけでなく、Heisenberg の共鳴理論の成功を認めたヨーロッパの先進的
物理学者すべてにとって、自然の流れであつたろう。こうして Heisenberg の強磁性理論が
生まれる前に、強磁性の本質が交換相互作用にあることは、当時のヨーロッパの先進的物理學
者に共通の予感・洞察となっていたわけである。そのはっきりとした証拠が前掲の Frenkel
の論文²⁹⁾なのである。

§ 3 群論的取り扱いによる Heisenberg の強磁性理論

Heisenberg の強磁性理論は、その理論が発表される以前 1926 年に、彼自身が He 原子や
Li⁺ イオンなどの 2 電子原子系のスペクトルでの Ortho (3重項) 状態と Para (1重項)
状態とのレベル間隔を、量子力学的共鳴現象によって説明することに成功したことから、きわ
めて大きな Weiss の分子場も量子力学的共鳴理論的手法によって説明できるに違いないとい

加 藤 吉 基

う考えによって生まれてきたものである。Heisenberg はこの考え方に沿って強磁性理論を作りだすのであるが、その際 1927 年に、Heitler と London³⁰⁾ が水素分子の等極結合力の解明のために導入した原子間の交換相互作用の考え方を取り入れ、Weiss の分子場の原因を、量子力学的交換相互作用に帰着させ、その形式を与えたのである。

では、Heisenberg は具体的にどのように強磁性理論を展開したのであろうか。Heisenberg は、 $2n$ 個の原子が各々 1 個ずつの電子をもつ、 $2n$ 原子 $2n$ 電子系を考察する。Heisenberg 以前に、2 原子 2 電子の問題、つまり水素分子の問題が Heitler と London によって論ぜられており、その一般化として 2 原子 $2n$ 電子の問題が Heitler³¹⁾ によって論ぜられていた。Heisenberg のモデルはさらにこれを一般化したものに相当している。Heisenberg は、非摂動状態として、各原子が 1 個の価電子をもつ状態をとり、各電子の非摂動固有関数を、その電子が属する原子の原子残基のつくるポテンシャルのもとでの当該電子の固有関数にとり、それらの積を全系の非摂動固有関数にとった。そして、摂動として、電子間、原子間、および電子とそれが属していない原子残基間の Coulomb 相互作用をとった。Heisenberg は、非摂動固有状態をこのようにとることによって、摂動エネルギーを交換積分

$$J_{(kl)} = \frac{1}{2} \int \psi_k^x \psi_k^\lambda \psi_l^x \psi_l^\lambda \left(\frac{2e^2}{r_{kl}} + \frac{2e^2}{r_{x\lambda}} - \frac{e^2}{r_{xk}} - \frac{e^2}{r_{x\lambda}} - \frac{e^2}{r_{\lambda k}} - \frac{e^2}{r_{\lambda l}} \right) d\tau_k d\tau_l \quad (\text{H-1})^{32)}$$

によって与えられる（量子論に固有な）項と、純粹に“静電的”な（古典的な）項

$$J_E = \int d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_{2n} (\psi_1^1)^2 (\psi_2^2)^2 \cdots (\psi_{2n}^{2n})^2 \\ \times \left\{ \sum_{\substack{k,l \\ k < l}} \frac{e^2}{r_{kl}} + \sum_{\substack{x,\lambda \\ x < \lambda}} \frac{e^2}{r_{x\lambda}} - \sum_{\substack{k,\lambda \\ k \neq \lambda}} \frac{e^2}{r_{k\lambda}} \right\} \quad (\text{H-2})$$

との和で与えた。ここで k, l は電子の番号、 x, λ は原子残基の番号を意味する。たとえば ψ_k^x は原子残基 x に属する電子 k の固有関数を表わす。

ここで Heisenberg は、電子がスピンをもつことと、Pauli 原理によって全系の固有関数が反対称でなければならないことから、系を全スピン量子数 s によってきまるある多重度 $(2s + 1)$ をもった f_σ 個の項よりなる項体系 σ に分類することができると指摘し、強磁性の統計的取り扱い、項体系 σ に属する f_σ 個のすべての項のエネルギーが計算できれば、状態和を求めることができて可能であるが、実際には不可能であるからとして、その近似的計算を試み

る。すなわち、項体系 σ に属する諸項のエネルギー分布が、それらの諸項のエネルギーの平均値を平均値とし、それらの諸項のエネルギー値の平均 2 乗偏差を平均 2 乗偏差とするガウス分布であるという仮定をし、諸項のエネルギーの平均値と平均 2 乗偏とを群論的考察から求めることによって、強磁性の統計的取り扱いを行なおうとしたのである。

Heisenberg は全スピン量子数が s であるような多重項の数 f_σ とそのような多重項のエネルギーの平均値と平均 2 乗偏差とを、Wigner³³⁾ Hund³⁴⁾ Heitler³⁵⁾ らの研究を援用することによって求めた。

Heisenberg は Wigner, Hund, Heitler を引用して、彼らの研究によれば、全スピン量子数 s には $2n$ のあるきまった分割

$$2n = \underbrace{2+2+\cdots+2}_{n-s \text{ 回}} + \underbrace{1+1+\cdots+1}_{2s \text{ 回}}$$

で特徴づけられる項体系 σ が属すると述べ、それで“逆”の系の分割は単に

$$2n = (n-s) + (n+s)$$

であると述べたのちに、項体系 σ に属する諸項のエネルギーの平均値 E_σ と E_σ のまわりのエネルギーの平均 2 乗偏差の $\overline{\Delta E^2}$ の計算のためにエネルギーが次の行列式であらわされる f_σ 次の方程式

$$\begin{vmatrix} \sum_p b_{11}^p J_p - x & \sum_p b_{12}^p J_p & \cdots & \sum_p b_{1f}^p J_p \\ \sum_p b_{21}^p J_p & \sum_p b_{22}^p J_p - x & \cdots & \\ \vdots & & & \\ \sum_p b_{f1}^p J_p & & & \sum_p b_{ff}^p J_p - x \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{H-6})$$

の根で与えられることから出発する。

Heisenberg が議論の出発点としたこの式は、おそらく次のような考察から導かれたのであつたらうと、Heisenberg の引用した Wigner や Heitler の論文を読むと推定される。すなわち、まず全系の非摂動固有関数 ϕ_k が 1 電子固有関数 $\psi_i(r_{\alpha_i})$ の積

$$\varphi_p(r_1 \cdots r_{2n}) \equiv \varphi\{p(r_1 \cdots r_{2n})\} \equiv \psi_1(r_{\alpha_1})\psi_2(r_{\alpha_2})\cdots\psi_{2n}(r_{\alpha_{2n}})$$

の 1 次結合

$$\phi_k = \sum_P a_P^k \varphi\{P(r_1 \cdots r_{2n})\}$$

であらわされんとする。ここで P は $2n$ 個の電子の座標の $2n!$ 個の置換のそれぞれをあらわし、

$$P(r_1 \cdots r_{2n}) = (r_{\alpha_1} r_{\alpha_2} \cdots r_{\alpha_{2n}})$$

である。

全系のハミルトニアン H を非摂動項 H_0 と摂動 H' に分ければ、状態 ϕ_k の 1 次の摂動エネルギーは、置換積分

$$\begin{aligned} J_P &= \int H'(r_1 \cdots r_{2n}) \varphi_E(r_1 \cdots r_{2n}) \varphi_P(r_1 \cdots r_{2n}) dr_1 \cdots dr_{2n} \\ &= \int H'(r_1 \cdots r_{2n}) \varphi_{ES}(r_1 \cdots r_{2n}) \varphi_{PS}(r_1 \cdots r_{2n}) dr_1 \cdots dr_{2n} \end{aligned}$$

を用いれば、方程式

$$\begin{vmatrix} J_E - x & J_{P_2} & J_{P_3} & \cdots & J_{P_{2n}!} \\ J_{P_2}^{-1} & J_E - x & J_{P_3 P_2}^{-1} & \cdots & J_{P_{2n}! P_2}^{-1} \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & J_E - x & & \\ & & & \ddots & J_E - x \end{vmatrix} = 0$$

の根で与えられる。 P は置換群をつくっているので、その正則表現を

$$\begin{pmatrix} a_{11}^P & a_{12}^P & a_{13}^P & \cdots & a_{12n!}^P \\ & a_{21}^P & & \ddots & \\ & \vdots & & \ddots & \\ & a_{2n!1}^P & \cdots & \cdots & a_{2n!2n!}^P \end{pmatrix}$$

であるとすれば、上の方程式は

$$\begin{vmatrix} \sum_P a_{11}^P J_P - x & \sum_P a_{12}^P J_P & \cdots & \sum_P a_{12n!}^P J_P \\ \sum_P a_{21}^P J_P & \sum_P a_{22}^P J_P - x & \cdots & \\ \vdots & \vdots & \ddots & \\ \sum_P a_{2n!1}^P J_P & \cdots & \cdots & \sum_P a_{2n!2n!}^P J_P - x \end{vmatrix} = 0$$

と書き直される。他方、 P の表現行列 (a_{ij}^P) を既約表現 (b_{ij}^P) を用いて簡約することができる。これを上記の方程式に代入して、項体系 σ に属する部分だけ抜き出せば、

$$\begin{vmatrix} \sum_P b_{11}^P J_P - x & \sum_P b_{12}^P J_P & \cdots & \sum_P b_{1f_\sigma}^P J_P \\ \sum_P b_{21}^P J_P & \sum_P b_{22}^P J_P - x & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \sum_P b_{f_\sigma 1}^P J_P & \cdots & \cdots & \sum_P b_{f_\sigma f_\sigma}^P J_P - x \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{H-6})$$

が得られる。ここで f_σ は既約表現 b_{ij}^P の次数であって、これはまた項体系 σ に属する項の数（類 σ に属する元の数）に等しい。これが Heisenberg の (6) 式である。この永年方程式の根の和 $\sum x_n$ は、この方程式の x の $(f_\sigma - 1)$ 次の項の係数

$$\begin{aligned} \sum_P b_{11}^P J_P + \sum_P b_{22}^P J_P + \cdots + \sum_P b_{f_\sigma f_\sigma}^P J_P &= \sum_P \sum_{i=1}^{f_\sigma} b_{ii}^P J_P \\ &= \sum_P \chi_\sigma^P J_P \end{aligned}$$

に等しい。ここで χ_σ^P は置換 P の指標である。他方 $\sum x_n$ は、エネルギー平均値 E_σ の f_σ 倍であるから E_σ は、

$$E_\sigma = \frac{1}{f_\sigma} \sum x_n = \frac{1}{f_\sigma} \sum_P \chi_\sigma^P J_P \quad (\text{H-5})$$

で与えられる。したがって f_σ , χ_σ^P , J_P が分れば、 E_σ が算出できるわけである。次に、Heisenberg はエネルギーの平均 2 乗偏差の表式を求めようとするわけであるが、まず、和

$\sum_{n>m} x_n x_m$ が先の行列式の x の $(f_\sigma - 2)$ 次の項の係数を用いて、

$$\begin{aligned} \sum_{n>m} x_n x_m &= \sum_{i>k} \sum_{PP'} b_{ii}^P b_{kk}^{P'} J_P J_{P'} - \sum_{i>k} \sum_{PP'} b_{ik}^P b_{ki}^{P'} J_P J_{P'} \\ &= \frac{1}{2} \left(\sum_{ik} \sum_{PP'} b_{ii}^P b_{kk}^{P'} J_P J_{P'} - \sum_{ik} \sum_{PP'} b_{ik}^P b_{ki}^{P'} J_P J_{P'} \right) \quad (\text{H-7}) \end{aligned}$$

で与えられることに注意する。ここで $\sum_k b_{ik}^P b_{ki}^{P'}$ は行列 b^P と $b^{P'}$ の積 $b^P b^{P'}$ の i 番目の対角項であり、行列 b^P はある置換の表現であるから行列 $b^P b^{P'} = b^{PP'}$ である。更に、 $\sum_i b_{ii}^P$ は指標 χ^P にほかならぬから

$$\sum_{n>m} \chi_n \chi_m = \frac{1}{2} \sum_{PP'} (\chi_\sigma^P \chi_\sigma^{P'} - \chi_\sigma^{PP'}) J_P J_{P'} \quad (\text{H-8})$$

になる。

ところで χ_n はエネルギーの平均値 E_σ とそれからのずれ ΔE_n の和の形

$$\chi_n = E_\sigma + \Delta E_n$$

で表わされるから

$$\begin{aligned} \sum_{n>m} \chi_n \chi_m &= \sum_{n>m} (E_\sigma + \Delta E_n)(E_\sigma + \Delta E_m) \\ &= \sum_{n>m} \{ E_\sigma^2 + E_\sigma (\Delta E_n + \Delta E_m) + \Delta E_n \Delta E_m \} \end{aligned}$$

となるが、エネルギーの平均値からのずれ ΔE_n の和は零であるから右辺の第2項は零である。

また $\sum_{n>m} \Delta E_n \Delta E_m$ は

$$\sum_{n>m} \Delta E_n \Delta E_m = \frac{1}{2} \{ \sum_{n>m} \Delta E_n \Delta E_m - \sum_n (\Delta E_n)^2 \}$$

と書くことができるから

$$\begin{aligned} \sum_{n>m} \chi_n \chi_m &= \frac{f_\sigma(f_\sigma-1)}{2} E_\sigma^2 + \frac{1}{2} \{ \sum_{n>m} \Delta E_n \Delta E_m - \sum_n (\Delta E_n)^2 \} \\ &= \frac{f_\sigma(f_\sigma-1)}{2} E_\sigma^2 - \frac{1}{2} \sum_n (\Delta E_n)^2 \end{aligned}$$

となり、左辺に式(H-8)を代入して整理すると、

$$\sum_n (\Delta E_n)^2 = \sum_{PP'} (\chi_\sigma^{PP'} - \chi_\sigma^P \chi_\sigma^{P'}) J_P J_{P'} + f_\sigma(f_\sigma-1) E_\sigma^2$$

が得られる。 $f_\sigma = \chi_\sigma^E$ であることを考慮に入れ、エネルギー平均値 E_σ の表式(H-5)を用いると、

$$\begin{aligned} \sum_n (\Delta E_n)^2 &= \frac{1}{f_\sigma} \sum_{PP'} \chi_\sigma^E \chi_\sigma^{PP'} J_P J_{P'} - \sum_{PP'} \chi_\sigma^P \chi_\sigma^{P'} J_P J_{P'} \\ &\quad + \frac{f_\sigma(f_\sigma-1)}{f_\sigma^2} \sum_{PP'} \chi_\sigma^P \chi_\sigma^{P'} J_P J_{P'} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{f_\sigma} \sum_{PP'} \chi_\sigma^E \chi_\sigma^{PP'} J_P J_{P'} - \frac{1}{f_\sigma} \sum_{PP'} \chi_\sigma^P \chi_\sigma^{P'} J_P J_{P'} \\
 &= \frac{1}{f_\sigma} \sum_{PP'} (\chi_\sigma^E \chi_\sigma^{PP'} - \chi_\sigma^P \chi_\sigma^{P'}) J_P J_{P'} \quad (\text{H-11})
 \end{aligned}$$

となって、エネルギーの平均 2 乗偏差 $\overline{\Delta E_\sigma^2} (= \frac{\sum (\Delta E_n)^2}{f_\sigma})$ の表式

$$\overline{\Delta E_\sigma^2} = \frac{1}{f_\sigma^2} \sum_{PP'} (\chi_\sigma^E \chi_\sigma^{PP'} - \chi_\sigma^P \chi_\sigma^{P'}) J_P J_{P'} \quad (\text{H-12})$$

が得られる。

結局、全スピン量子数が s であるような f_σ 個の $(2s+1)$ 重複が項体系 σ を形作り、その項体系のエネルギー平均値 E_σ は

$$E_\sigma = \frac{1}{f_\sigma} \sum_P \chi_\sigma^P J_P$$

で、エネルギー平均 2 乗偏差は

$$\overline{\Delta E_\sigma^2} = \frac{1}{f_\sigma^2} \sum_{PP'} (\chi_\sigma^E \chi_\sigma^{PP'} - \chi_\sigma^P \chi_\sigma^{P'}) J_P J_{P'}$$

で与えられる。

ところで (b_{ij}^E) は f_σ 行と f_σ 列の単位行列であるから、この行列の対角和 (指標) χ_σ^E は f_σ に等しい。上記の E_σ , $\overline{\Delta E_\sigma^2}$ の表式から明らかなように、エネルギーの平均値および平均 2 乗偏差を求めるためには、群の指標を算出しなければならない。Heisenberg は置換積分 J_P は P が恒等置換または互換である場合を除いて零であると仮定した。すると計算に必要な $\chi^{PP'}$ は次の 4 つの型のものだけとなる。 $PP' = E$; $PP' = (1, 2)$; $PP' = (1, 2, 3)$; $PP' = (1, 2)(3, 4)$ Heisenberg はこの 4 つの型の指標を Heitler の論文 (文献 19) の中に引用されている Schur による方法³⁶⁾ で計算できるとして、逆の項体系の指標を

$$\begin{aligned}
 \chi_{n-s, n+s}^E &= \frac{(2n)! (2s+1)}{(n-s)! (n+s+1)!} \\
 \chi_{n-s, n+s}^{(1,2)} &= \frac{(2n-2)! 2 (2s+1)}{(n-s)! (n+s+1)!} (s^2 + s + n^2 - 2n) \\
 \chi_{n-s, n+s}^{(1,2,3)} &= \frac{(2n-3)! 2 (n-1)}{(n-s)! (n+s+1)!} \{ 6s^3 + 9s^2 + s(2n^2 - 10n + 3) + n(n-5) \}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi_{n-s, n+s}^{(1,2)(3,4)} &= \frac{4(2n-4)!}{(n-s)!(n+s+1)!} \{ 2s^5 + 5s^4 + 4s^3(n^2 - 5n + 4) \\ &\quad + s^2(6n^2 - 30n + 19) + 2s(n^4 - 6n^3 + 15n^2 - 14n + 3) \\ &\quad + n^4 - 6n^3 + 14n^2 - 9n \} \end{aligned}$$

で与えている。Heisenberg が引用している Heitler の論文等を参照して、この指標の導出法を推定してみると、次の通りである。

$2n$ 個のものに施されるある置換は、部分的な循環の積の形で表わすことができるが、どのような長さの循環が何個含まれているかによって、この置換群 $G_{(2n)}$ を類にわけることができる。それぞれの類に属する元の長さ 1 の循環の個数 α_1 、長さの循環の個数 α_2 、……、長さ $2n$ の循環の個数 α_{2n} によって、すなわち $\{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_{2n}\}$ によって特徴づけられる。ただし、 $\sum_{j=1}^{2n} j\alpha_j = 2n$ である。この数はまた次のような分割によっても表わすことができる。

$$2n = \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_\rho \quad \lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3 \geq \dots \geq \lambda_\rho$$

ここで λ は 1 から $2n$ までの間のある整数であって $\lambda = i$ の値が α_i 回あらわれる。

Heisenberg が問題にした $2n$ 電子系の項体系 σ は、このような置換群の 1 つの類に対応しているのであるが、Pauli 原理を考慮に入れると、それは $2n$ の分割 (Partitio)

$$2n = \underbrace{2 + 2 + \dots + 2}_{n-s \text{ 回}} + \underbrace{1 + 1 + \dots + 1}_{2s \text{ 回}} \quad (\text{H-3})$$

に対応する。またこれに対応する“逆”系の分割として Heisenberg は

$$2n = (n-s) + (n+s)$$

を与えているが、これはもともと系の分割が 2 と 1 だけの場合には、“逆”系の分割はただ 2 つの項からだけ成っていて、もとの系の分割が

$$2n = \underbrace{2 + 2 + \dots + 2}_{\lambda^* \text{ 回}} + \underbrace{1 + 1 + \dots + 1}_{\mu^* \text{ 回}}$$

あれば、逆系の分割は、

$$2n = \lambda^* + (\lambda^* + \mu^*)$$

で与えられることが、Heitler によって与えられていたからである。

ところで (H-3) で与えられる $2n$ の分割は項体系 σ に属する項の数 f_σ と密接な関係がある。 $2n$ の分割 (H-3) は $(2n-1)$ の分割

$$2n-1 = \underbrace{2+2+\cdots+2}_{n-s \text{ 回}} + \underbrace{1+1+\cdots+1}_{2s-1 \text{ 回}}$$

と

$$2n-1 = \underbrace{2+2+\cdots+2}_{n-s-1 \text{ 回}} + \underbrace{1+1+\cdots+1}_{2s+1 \text{ 回}}$$

を、下位の要素として含むが、これらはそれぞれ $2n$ の分割 (H-3) からひとつの 1 を取り除いたもの、およびひとつの 2 を 1 に変えたものである。これらの $(2n-1)$ の分割はそれぞれ $(2n-2)$ の分割を下位の要素として含み、これを繰り返すことによって、最終的に 1 の分割 $1=1$ に到達するのであるが、そこに至る道筋の数が f_σ に等しいのである。たとえば、

$2n=6, s=1$ の場合

$$\begin{aligned}
 6=2+2+1+1 & \left\{ \begin{array}{l} 5=2+1+1+1 \left\{ \begin{array}{l} 4=1+1+1+1 \rightarrow 3=1+1+1 \rightarrow 2=1+1 \rightarrow 1=1 \\ 4=2+1+1 \left\{ \begin{array}{l} 3=1+1+1 \rightarrow 2=1+1 \rightarrow 1=1 \\ 3=2+1 \left\{ \begin{array}{l} 2=1+1 \rightarrow 1=1 \\ 2=2 \rightarrow 1=1 \end{array} \right. \end{array} \right. \\ 5=2+2+1 \left\{ \begin{array}{l} 4=2+1+1 \left\{ \begin{array}{l} 3=1+1+1 \rightarrow 2=1+1 \rightarrow 1=1 \\ 3=2+1 \left\{ \begin{array}{l} 2=1+1 \rightarrow 1=1 \\ 2=2 \rightarrow 1=1 \end{array} \right. \\ 4=2+2 \rightarrow 3=2+1 \left\{ \begin{array}{l} 2=1+1 \rightarrow 1=1 \\ 2=2 \rightarrow 1=1 \end{array} \right. \end{array} \right. \end{array} \right. \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

のようになる。この操作を逆に行なったのが周知の分岐図である。この分岐図の一般項が求められれば f_σ すなわち χ_σ^E が得られることになる。この一般項の見つけ方は Appendix 付録に添える。

$\chi_\sigma^{(12)}$, $\chi_\sigma^{(123)}$, $\chi_\sigma^{(12)(34)}$ 等は次のような Schur の方法によって得られる。

置換群 $G_{(2n)}$ の元は、長さが 1 から $2n$ までの循環をそれぞれいくつ含むかによって、それぞれの長さの循環の個数の組 $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{2n}\}$ によって指定される類に分けられるが、ある類に属する元の、表現 σ における、指標はすべて互いに等しく、 $\chi_\sigma^{\alpha_1 \dots \alpha_{2n}}$ と表わすことができる。さてこの指標と $G_{(2n)}$ の類関数 $S_{\{\alpha_1 \dots \alpha_{2n}\}}^{(2n)} = x_1^{\alpha_1} x_2^{\alpha_2} \dots x_{2n}^{\alpha_{2n}}$ を使用して次の関数 ϕ_σ を定義する。

$$\phi_\sigma = \sum \frac{\chi_\sigma^{\alpha_1 \dots \alpha_{2n}}}{\alpha_1! \dots \alpha_{2n}!} S_{\{\alpha_1 \dots \alpha_{2n}\}}^{(2n)} \quad (\text{Ht-24})^{37)}$$

ここで和は $\sum j\alpha_j = 2n$ の成り立つすべての置換類にわたってとられる。また $G_{(2n)}$ の部分群 $G_{(\nu)}$ について同じように

$$P_\nu = \sum \frac{1}{\alpha_1! \dots \alpha_\nu!} S_{\{\alpha_1 \dots \alpha_\nu\}}^{(\nu)} \quad (\text{Ht-25})$$

を定義する。ここで和は $\sum \nu' \alpha_{\nu'} = \nu$ の成り立つすべての置換類にわたってとる。

さて、類 $\{\alpha_1 \dots \alpha_{2n}\}$ は分割

$$2n = \underbrace{(1 + 1 + \dots + 1)}_{\alpha_1 \text{ 回}} + \underbrace{(2 + 2 + \dots + 2)}_{\alpha_2 \text{ 回}} + \dots + \underbrace{(j + j + \dots + j)}_{\alpha_j \text{ 回}} + \dots$$

に対応するが、これを一般的に

$$2n = \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_\rho \quad \lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3 \leq \dots \leq \lambda_\rho$$

と書けば、関数 $\phi_\sigma \equiv \phi_{\lambda_1 \dots \lambda_\rho}$ と P_ν との間には、 ρ 行 ρ 列の行列式を用いて、関係

$$\phi_{\lambda_1 \dots \lambda_\rho} = \begin{vmatrix} P_{\lambda_1} & P_{\lambda_1-1} & \dots & P_{\lambda_1-\rho+1} \\ P_{\lambda_2+1} & P_{\lambda_2} & & P_{\lambda_2-\rho+2} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ P_{\lambda_\rho+\rho-1} & \dots & \dots & P_{\lambda_\rho} \end{vmatrix}$$

が成り立つ。(Ht-24) 式から計算した左辺と、(Ht-25) 式から計算した右辺との x の各次数の係数が等しくなるように、指標の値を決める、というのが Schur の方法である。

さて、Heisenberg が問題にしている分割は

$$2n = \underbrace{2 + 2 + \cdots + 2}_{n-s \text{ 回}} + \underbrace{1 + 1 + \cdots + 1}_{2s \text{ 回}}$$

であるが (これが $2n = \lambda_1 + \lambda_2 + \cdots + \lambda_p$ という表わし方に相当する), これに対応する逆系の分割は

$$2n = (n-s) + (n+s)$$

であり, これを用いる方が計算がずっと容易になるので, この逆系の分割に Schur の方法を適用すれば

$$\phi_{n-s, n+s} = \begin{vmatrix} P_{n-s} & P_{n-s-1} \\ P_{n+s+1} & P_{n+s} \end{vmatrix} \quad (\text{Ht-27})$$

が成り立ち, 逆系の指標 χ_σ^E , $\chi_\sigma^{(12)}$, $\chi_\sigma^{(1,2,3)}$, $\chi_\sigma^{(1,2)(3,4)}$ を求めるために, (Ht-24)式の右辺をあらわに書いた

$$\begin{aligned} \phi_\sigma &= \frac{\chi_\sigma^E}{(2n)!} x_1^{2n} + \frac{\chi_\sigma^{(12)}}{(2n-2)!} x_1^{2n-2} x_2 + \frac{\chi_\sigma^{(123)}}{(2n-3)!} x_1^{2n-3} x_3 \\ &+ \frac{\chi_\sigma^{(12)(34)}}{2!(2n-4)!} x_1^{2n-4} x_2^2 + \cdots \end{aligned}$$

と, P_ν の一般式

$$P_\nu = \frac{1}{\nu!} x_1^\nu + \frac{1}{(\nu-2)!} x_1^{\nu-2} x_2 + \frac{1}{(\nu-3)!} x_1^{\nu-3} x_3 + \frac{1}{(\nu-4)! 2!} x_1^{\nu-4} x_2^2 + \cdots$$

から (Ht-27) にあらわれる P の表式をあらわに書いた

$$\begin{aligned} P_{n-s} &= \frac{1}{(n-s)!} x_1^{n-s} + \frac{1}{(n-s-2)!} x_1^{n-s-2} x_2 + \frac{1}{(n-s-3)!} x_1^{n-s-3} x_3 \\ &+ \frac{1}{(n-s-4)! 2!} x_1^{n-s-4} x_2^2 + \cdots \end{aligned}$$

$$P_{n+s} = \frac{1}{(n+s)!} x_1^{n+s} + \frac{1}{(n+s-2)!} x_1^{n+s-2} x_2 + \frac{1}{(n+s-3)!} x_1^{n+s-3} x_3 \\ + \frac{1}{(n+s-4)! 2!} x_1^{n+s-4} x_2^2 + \dots$$

$$P_{n+s+1} = \frac{1}{(n+s+1)!} x_1^{n+s+1} + \frac{1}{(n+s-1)!} x_1^{n+s-1} x_2 + \frac{1}{(n+s-2)!} x_1^{n+s-2} \\ \times x_3 + \frac{1}{(n+s-3)! 2!} x_1^{n+s-3} x_2^2 + \dots$$

$$P_{n-s-1} = \frac{1}{(n-s-1)!} x_1^{n-s-1} + \frac{1}{(n-s-3)!} x_1^{n-s-3} x_2 + \frac{1}{(n-s-4)!} x_1^{n-s-4} \\ \times x_3 + \frac{1}{(n-s-5)! 2!} x_1^{n-s-5} x_2^2 + \dots$$

を使って計算した (Ht-27) 式の右辺との, x_1^{2n} , $x_1^{2n-2} x_2$, $x_1^{2n-3} x_3$, $x_1^{2n-4} x_2^2$ の項のそれぞれの係数を比較して, 次の4つの関係式

$$\frac{1}{(n-s)! (n+s)!} - \frac{1}{(n+s+1)! (n-s-1)!} = \frac{\chi_\sigma^E}{2n!}$$

$$\frac{1}{(n-s-2)! (n+s)!} + \frac{1}{(n-s)! (n+s-2)!} - \frac{1}{(n-s-3)! (n+s+1)!} \\ - \frac{1}{(n+s-1)! (n-s-1)!} = \frac{\chi_\sigma^{(1,2)}}{(2n-2)!}$$

$$\frac{1}{(n-s)! (n+s-3)!} + \frac{1}{(n+s)! (n-s-3)!} - \frac{1}{(n+s+1)! (n-s-4)!} \\ - \frac{1}{(n+s-2)! (n-s-1)!} = \frac{\chi_\sigma^{(123)}}{(2n-3)!}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{(n-s)!(n+s-4)!2!} + \frac{1}{(n-s-2)!(n+s-2)!} \\
 & \quad - \frac{1}{(n-s-4)!2!(n+s)!} - \frac{1}{(n+s+1)!(n-s-5)!2!} \\
 & \quad - \frac{1}{(n+s-1)!(n-s-3)!} - \frac{1}{(n+s-3)!2!(n-s-1)!} \\
 & = \frac{\chi_{\sigma}^{(12)(34)}}{(2n-4)!2!}
 \end{aligned}$$

が得られる。この4つの関係式を、それぞれの指標を求めるように変型すると、(H-13) が得られる。

Heisenberg は、このように得られた指標を使用して、 f_{σ} , E_{σ} , $\overline{\Delta E_{\sigma}^2}$ を求めていくわけであるが、その際すでに行われた、1. J_E および最近接原子間の電子の交換に対する J_p (J_0 とおく) だけを考え、他のものは無視する。という近似のほかに、2. $n, s \gg 1$ として (H-13) 式の χ_{σ}^p の表式の n, s の最高次の項だけ残す。という近似を行なった。

このような近似のもとに、各原子の最近接原子数を z として、エネルギー平均値 E_{σ} を

$$\begin{aligned}
 E_{\sigma} &= \frac{1}{f_{\sigma}} \sum_P \chi_{\sigma}^P J_P \\
 &= \frac{1}{f_{\sigma}} \{ \chi_{\sigma}^E J_E + z n \chi^{(12)} J_0 + \dots \} \\
 & \quad (\text{ここで近似1を適用}) \\
 &= J_E + \frac{1}{f_{\sigma}} z n \chi^{(12)} J_0 \\
 &= J_E - \frac{(n-s)!(n+s+1)!}{(2n)!(2s+1)} z n \frac{(2n-2)!2(2s+1)}{(n-s)!(n+s+1)!} (s^2 + s + n^2 - 2n) J_0 \\
 &= J_E - z \frac{s^2 + s + n^2 - 2n}{2n-1} J_0 \\
 & \quad (\text{ここで近似2を適用}) \\
 &= J_E - z \frac{s^2 + n^2}{2n} J_0 \tag{H-14}
 \end{aligned}$$

と求めた。また $\overline{\Delta E_\sigma^2}$ を計算するために量 $A_{PP'} = \frac{1}{f_\sigma^2} (\chi_\sigma^E \chi_\sigma^{PP'} - \chi_\sigma^P \chi_\sigma^{P'})$ を P, P' のいろいろな組み合わせについてまず求めた。

1. $P = P'$ の場合

$$\begin{aligned}
 A_{(12)(12)} &= \frac{1}{(\chi_\sigma^E)^2} (\chi_\sigma^E \chi_\sigma^{(12)(12)} - \chi_\sigma^{(12)} \chi_\sigma^{(12)}) \\
 &= \frac{1}{(\chi_\sigma^E)^2} \{ (\chi_\sigma^E)^2 - (\chi_\sigma^{(12)})^2 \} \\
 &= 1 - \left(\frac{\chi_\sigma^{(12)}}{\chi_\sigma^E} \right)^2 \\
 &= 1 - \left(\frac{s^2 + s + n^2 - 2n}{n(2n-1)} \right)^2 \\
 &\quad (\text{近似1を適用して}) \\
 &= 1 - \left(\frac{s^2 + n^2}{2n^2} \right)^2 \\
 &= \frac{(n^2 - s^2)(3n^2 + s^2)}{4n^4}
 \end{aligned}$$

2. P と P' とが1つの共通の被置換元素をもつ場合

$$\begin{aligned}
 A_{(12)(13)} &= \frac{1}{f_\sigma^2} (\chi_\sigma^E \chi_\sigma^{(12)(13)} - \chi_\sigma^{(12)} \chi_\sigma^{(13)}) \\
 &= \frac{1}{f_\sigma^2} \{ \chi_\sigma^E \chi_\sigma^{(123)} - (\chi_\sigma^{(12)})^2 \} \\
 &= \frac{\chi_\sigma^{(123)}}{\chi_\sigma^E} - \left(\frac{\chi_\sigma^{(12)}}{\chi_\sigma^E} \right)^2 \\
 &= \frac{(6s^3 + 2sn^2)}{2n(2n-1)(2s+1)} - \left(\frac{s^2 + s + n^2 - 2n}{n(2n-1)} \right)^2 \\
 &\quad (\text{近似1を適用して}) \\
 &= \frac{6s^3 + 2sn^2}{8n^2s} - \frac{(s^2 + n^2)^2}{4n^2}
 \end{aligned}$$

$$= \frac{s^2(n^2 - s^2)}{4n^4}$$

3. P と P' とが共通の被置換元素をもたない場合

$$\begin{aligned} A_{(12)(34)} &= \frac{1}{f_\sigma^2} (\chi_\sigma^E \chi_\sigma^{(12)(34)} - \chi_\sigma^{(12)} \chi_\sigma^{(34)}) \\ &= \left\{ \frac{(n-s)!(n+s+1)!}{(2n)!(2s+1)} \right\}^2 \left[\frac{(2n)!(2s+1)4(2n-4)!}{(n-s)!(n+s+1)!(n-s)!(n+s+1)!} \right. \\ &\quad \times \{ 2s^5 + 5s^4 + 4s^3n^2 - 20s^3n + 6s^2n^2 + 2sn^4 - 12sn^3 + n^4 \} \\ &\quad \left. - \left\{ \frac{(2n-2)!2(2s+1)}{(n-s)!(n+s+1)!} (s^2 + s + n^2 - 2n) \right\}^2 \right] \\ &= \frac{4(2n-4)!}{(2n)!(2s+1)} \{ 2s^5 + 5s^4 + 4s^3n^2 - 20s^3n + 6s^2n^2 + 2sn^4 - 12sn^3 \\ &\quad + n^4 \} - \frac{4(2n-2)!(2n-2)!}{(2n)!(2n)!} (s^2 + s + n^2 - 2n)^2 \\ &= \frac{4 \{ 2s^5 + 5s^4 + 4s^3n^2 - 20s^3n + 6s^2n^2 + 2sn^4 - 12sn^3 + n^4 \}}{2n(2n-1)(2n-2)(2n-3)(2s+1)} \\ &\quad - \frac{4 \{ s^4 + s^2 + n^4 + 4n^2 + 2s^3 + 2s^2n^2 - 4s^2n + 2sn^2 - 4sn \}}{2n(2n-1)2n(2n-1)} \end{aligned}$$

(これ以後、低次の項を落とす)

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{(2n)^2(2n-1)^2(2n-2)(2n-3)(2s+1)} \left[4(2n)(2n-1) \{ 2s^5 \right. \\ &\quad \left. + 5s^4 + 4s^3n^2 - 20s^3n + 6s^2n^2 + 2sn^4 - 12sn^3 + n^4 \} - 4(2n-2)(2n \right. \\ &\quad \left. - 3)(2s+1) \{ s^4 + n^4 + 2s^2n^2 - 4s^2n + 2sn^2 - 4n \} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{32n^6 s} [-16s^3 n^3 + 16s^5 n] \\
&= -\frac{(n^2 - s^2)s^2}{2n^5}
\end{aligned}$$

さて、それぞれの原子が z 個の最近接原子をもつとすると、今求めた A_{pp} が $\overline{\Delta E_\sigma^2}$ の表式の中で、第1型のものが、 zn 回、第2型のものが $z(z-1)n$ 回、第3型のものが $\frac{z^2 n^2}{2}$ 回³⁸⁾ あらわれることになり、結局エネルギー2乗偏差 $\overline{\Delta E_\sigma^2}$ として、

$$\begin{aligned}
\overline{\Delta E_\sigma^2} &= J_0^2 \left\{ zn A_{(12)(12)} + 2z(z-1)n A_{(12)(13)} + 2 \frac{z^2 n^2}{2} A_{(12)(34)} \right\} \\
&= J_0^2 z \frac{(n^2 - s^2)(3n^2 - s^2)}{4n^3}
\end{aligned}$$

が得られる。

Heisenberg は全スピン量子数が s である項体系 σ において、そのエネルギー分布が上記のエネルギー平均値とエネルギー平均2乗偏差をもった Gauss 分布であると仮定して、この系を統計力学的に取り扱い、状態和を求め、それから物理量を計算し、強磁性出現条件などを得ることに成功したのである。これについては、すでに勝木の解説³⁹⁾があるので、これ以上に論じない。

§ 4 結 論

Heisenberg の強磁性理論は、強磁性の本質が交換相互作用にあることを初めて指摘して、分子場を量子力学的に裏付けたのだと考えられているが、この論文の発表直前に刊行された Frenkel の論文からも明らかなように、強磁性が交換相互作用の関与する現象であろうとの予感・洞察が当時のヨーロッパの先進的物理学者の間には存在していた。

この予感・洞察をもたらしたのは、He 原子や Li^+ イオンなどの2電子原子系の（軌道の）Ortho（スピン3重項）— Para（1重項）状態間のレベル間隔がスピンに伴う磁気双極子による磁氣的相互作用の差によるとしたときの数千倍にも及ぶという当時盛んにおこなわれた分光学的研究から明らかになった実験事実を、Heisenberg が量子力学的な共鳴現象によって説明することに成功したことと、Curie 点から評価される Weiss の分子場の大きさが温度にして 1000 K 程度であるのに、その原因を電子スピン（または軌道運動）に伴う磁気双極子の磁氣的相互作用に求めようとしても数千分の1程度（温度にして 1 K 程度）のものしか

えることができず、上記のレベル間隔の問題と同じような状況があったこととであった。

Heisenberg の共鳴理論の成功は、強磁性の本質もまた量子力学的な共鳴理論的手法による交換相互作用によって説明できるであろうとの期待をヨーロッパの先進的物理学者に抱かせたのである。

Heisenberg の強磁性理論の論文は、その洞察を具体的に理論の形にして提出したものであった。それが、その難解さにもかかわらず、直ちに基本的に、分子場に対する量子力学的裏付けを与える理論として受け入れられたのは、上記のような予感・洞察がすでにヨーロッパの先進的物理学者の間にあったからであり、それを理論の形に高めたものが待ち望まれていたからである。

ヨーロッパの先進的物理学者たちにとって、強磁性の問題は何よりも量子力学の問題であり、巨視的な系への量子力学の有効性の一つの試金石だったのである。

§ 5 謝 辞

この論文でとりあげたような問題が存在することを指摘して、この問題への興味のきっかけを与えて下さったことおよびこの研究全般にわたっての指導と、論文作成にあたっての文章のすみずみまでの検討を勝木先生に、また置換群に関する懇切な説明・御教示を理学部数学科の岸本先生および教養部数学科の二宮先生に心から感謝申しあげる。

付 録

分岐図は図 4 のようなものであるが、この分岐図の各項の関係は本文で述べたように、

$$f_{(2n,s)} = f_{(2n-1,s+\frac{1}{2})} + f_{(2n-1,s-\frac{1}{2})}$$

で与えられる。しかしこの漸化式だけでは一般項を一意的には決められない。一般項を一意的に決めるためには境界条件

$$f_{(0,0)} = 1$$

および

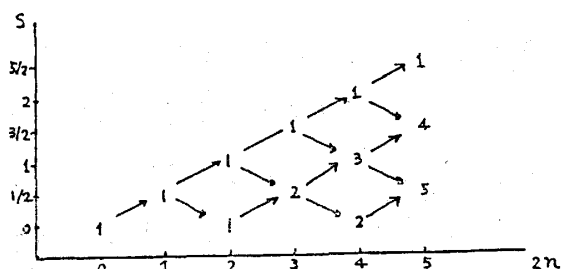


図 4. 分岐図

$$f_{(2n, 0)} = f_{(2n-1, \frac{1}{2})}$$

をおかなければならない。小口⁴⁰⁾の著書では、漸化式だけを示していて、これの一般項として、

$$f_{(2n, s)} = \frac{(2n)!(2s+1)}{(n+s+1)!(n-s)!}$$

の式を与えており、また犬井⁴¹⁾は、その著書の中で境界条件に相当するものを“ $s = \frac{1}{2}$ あるいは0のとき、それぞれ(漸化式の)右辺の第1項あるいは第2項を省く”と述べている。犬井のこの表現では $f_{(0, 0)} = 1$ を欠いているために、各項を定数倍したものもまたこの漸化式と境界条件とを満たしてしまうことになる。また、境界条件をつけなければ、たとえば2項係数も、この漸化式をみたしている。(2項係数に対する境界条件は、 $f_{(0, 0)} = 1$, $f_{(2n, 0)} = 2f_{(2n-1, \frac{1}{2})}$) 漸化式と境界条件を満たす一般項は

$$f_{(2n, s)} = \frac{(2n)!(2s+1)}{(n+s+1)!(n-s)!}$$

であるが、さてこの一般項はどのようにして、みつけれられたのであろうか。Heisenbergはこの結果だけをかれの強磁性の論文の中で与えて、導き出し方を与えていない。

この一般項の表式をみつける過程を、私の経験にも基づきながら推定してみる。

(推定1) 2項係数との関係による一般項の表式の発見

これは私の経験に基づく推定であるが、私は $s-2n$ ダイアグラムの中に、分岐図の各項の値 $f_{(2n, s)}$ と、2項係数 ${}_{2n}C_{n+s}$ とを図のように書き込むことによって両者の関係を見い出すことができた。すなわち、ある場所の2

項係数の値とそのすぐ上の2項係数の値との差をとったものが、その場所の分岐図の項の値になっている。式であらわせば、

$$f_{(2n, s)} = {}_{2n}C_{n+s} - {}_{2n}C_{n+s+1}$$

である。確かにこうして求めに $f_{(2n, s)}$ は漸化式ならびに境界条件を満たしている。

(推定2) 物理的考察による一般項の表式の導出

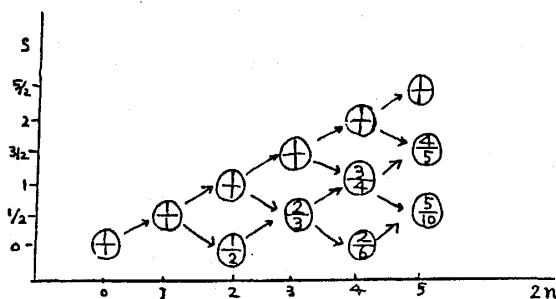


図5 分岐図の項の値(上半円の数)と2項係数の値(下半円の数)

$(n+s)$ 個の原子が上向きスピンの電子をもち $(n-s)$ 個の原子が下向きスピンの電子をもつとき全系の全スピン磁気量子数 s_z は s に等しいが、そのような場合の数は ${}_{2n}C_{n+s}$ 通りある。 $s_z = s+1$ の状態は ${}_{2n}C_{n+s+1}$ 通りある。 $s_z = s$ の状態は全スピン量子数が s 以上であるときにあらわれ、 $s_z = s+1$ の状態は全スピン量子数が s より大きいときにあらわれるから、前者の場合の数から後者のそれを差し引いたものが、全スピン量子数が s であるような場合の数、すなわち、そのような多重項の数に等しい。このことから

$$f_{(2n, s)} = {}_{2n}C_{n+s} - {}_{2n}C_{n+s+1}$$

がえられる。これは (推定 1) で視察によってえた関係式にひとしい。

勝木は文献 2 で、Bloch の自由電子の論文⁴²⁾ にふれ、(文献 2. p 367) Bloch がその論文で、全スピン電子数が s であるような多重項の数が

$$f_s = {}_{2n}C_{n+s} \frac{2s+1}{n+s+1}$$

であることを、初歩的なやり方で群論的手段にはよらないで導出することわった上で (推定 2) の方法で導き出していることを指摘し、だとすれば Heisenberg が $f_{(2n, s)}$ の一般項を求めたのは別のやり方であつたらしいと推定している。

しかし、勝木の推定は正しくない。Heisenberg は、1926 年に文献 12.C において、 n 電子系について行なった中で、 n_α 個の電子が上向き、 n_β 個の電子が下向きスピンをもつような場合の数は

$$\frac{n!}{n_\alpha! n_\beta!}$$

となるから、全系のスピン磁気量子数が m のときの場合の数は

$$\frac{n!}{n_\alpha! n_\beta!} = \frac{n!}{(\frac{n}{2}+m)! (\frac{n}{2}-m)!} \quad ; \quad \begin{aligned} n_\alpha + n_\beta &= n \\ \frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta) &= m \end{aligned}$$

通りあるから、全スピン量子数が m であるような多重項の数は

$$\begin{aligned} & \frac{n!}{(\frac{n}{2}+m)! (\frac{n}{2}-m)!} - \frac{n!}{(\frac{n}{2}+m+1)! (\frac{n}{2}-m-1)!} \\ &= \frac{n! (2m+1)}{(\frac{n}{2}+m+1)! (\frac{n}{2}-m)!} \end{aligned}$$

であると述べている。したがって、Heisenberg は、すでに Bloch 以前に (推定 2) の考え方を自ら導出していたのである。

注ならびに文献

- 1) W. Heisenberg, "Zur Theorie des Ferromagnetismus" Z. Phys. **49** 619–636 (1928) (Leipzig; 受理 1928, 5.20, 刊行 1928. 7. 16)
- 2) 勝木 渥, "本多の磁気理論とわが国における Weiss 理論の受容過程 V" 物性研究 **36** 355–412 (1981)
- 3) J. Frenkel, "Elementare Theorie magnetischer und elektrischer Eigenschaften der Metalle beim absolute Nullpunkt der Temperatur" Z. Phys. **49** 31–45 (1928)
(発信 1928. 3, Leningrad ; 受理 1928. 3. 30, 刊行 1928. 6. 8)
- 4) 文献 3) . p 35 の下から 2 行目から p 36 の 14 行目まで

Die angeführten Überlegungen scheinen also einen Schlüssel zur quantitativen Erklärung des Ferromagnetismus zu liefern. Die besondere Rolle, die bei dieser Erklärung der Quantentheorie gehört, besteht nicht nur in der Einführung der neuen Pauli-Fermischen Statistik (die letz tere äußert sich in der Größe ΔL), sondern auch in der Berücksichtigung des Heisenbergschen Resonanzphänomens, welches aus der Identität der verschiedenen Elektronen folgt und bei geeigneten Bedingungen einen außerordentlich großen negativen Wert für die „magnetische“ Energie ΔU liefert.

Das Adjektiv „magnetische“ ist hier selbstverständlich nicht wörtlich zu verstehen. Wie in den anderen schon behandelten Fällen (Helsenbergsche Multipletttheorie, Heitler-Londonsche Theorie homöopolare Moleküle), muß ΔU tatsächlich eine elektrische (Coulombsche) Energie darstellen, nämlich diejenige zusätzlich elektrische Energie, welche infolge der teilweisen (eventuell vollständiger Orientierung der Elektronen zustande kommt.

(下線は加藤による)

- 5) R. H. Fowler, P. Kapitza, "Magnetostriction and the Phenomena of the Curie Point" Proc. Roy Soc. **A124** 1–15 (1929) (受理 1929. 3. 8, 刊行 1929. 5. 2)
- 6) P.A.M. Dirac, "Quantum Mechanics of Many-Electron Systems" Proc. Roy. Soc. **A123** 714–733 (1929) (Cambridge; 受理 1929. 3. 12, 刊行 1929. 4. 6)
- 7) F. Bloch, "Zur Theorie des Ferromagnetismus" Z. Phys. **61** 206–219 (1930) (発信 1930. 1. 28, Utrecht; 受理 1930. 2. 1, 刊行 1930. 3. 29)
- 8) E. C. Stoner, "The Magnetic and Magneto-thermal Properties of Ferromagnetics" Phil Mag **10** 27–48 (1930) (発信 1930, 3, Cambridge ; 刊行 1930, 7)

- 9) J. Dorfman, R. Jaanus, “Die Rolle der Leitungs-elektronen beim Ferromagnetismus I teil”
Z. Phys. **54** 277–288 (1929) (発信 1928. 12. 31, Leningrad; 受理 1929. 2. 4,
刊行 1929. 4. 4)

- 10) 勝木は、文献 2) の中で Dorfman と Jaanus の文献 9) の論文について解説をしている。それによれば、Dorfman たちは強磁性体の Curie 点における比熱のとびに着目し、この原子あたりの比熱のとびがイオンと伝導電子との寄与から成り立つとして、伝導電子の寄与を Thomson 効果の測定から実験的に評価し、それと原子あたりの比熱のとびを比較することによって、伝導電子の寄与ならびにイオン殻の部分からの寄与を評価しようというのである。彼らは Curie 点 θ での原子あたりの比熱のとびを次の式で与えた：

$$\Delta_{\theta} C_a = \Delta_{\theta} C_i + n \Delta_{\theta} C_e$$

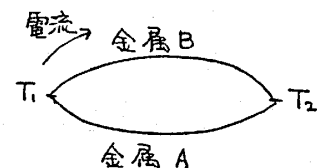
ここで $\Delta_{\theta} C_i$ はイオン殻からの比熱のとびへの寄与、 $\Delta_{\theta} C_e$ は伝導電子 1 個あたりの比熱のとびへの寄与、 n は 1 原子あたりの伝導電子数である。彼らは熱起電力の測定より

$\Delta_{\theta} C_e$ を評価しようとした。そのため金属 A と B とで熱電対をつくり、その接合部の温度がそれぞれ T_1 と T_2 だとするモデルを考えた。伝導電子の荷電を ϵ 、A, B 内での伝導電子 1 個あたりの比熱をそれぞれ $C_{\epsilon A}$, $C_{\epsilon B}$ 、熱起電力を E とすれば、Thomson の理論により Dorfman-Jaanus の論文の中の式

$$\epsilon T \frac{d^2 E}{dT^2} = C_{\epsilon A} - C_{\epsilon B} \quad (\text{D-J. 3})$$

が成り立つと彼らはいふ。勝木はこの (DJ-3) 式をただ引用するにとどめ、この式の導出法には言及していない。そこで私はここで比熱と、Thomson 理論との関係を明らかにしておくことにする。

図のような熱電対において、金属 A と金属 B との接合部の一方の温度を T_1 、他方の温度を T_2 ($> T_1$) とし、単位電流が金属 B において低温から高温に向かって流れるように流れているものとする。



さて、Peltier 効果は、2 種の異なった金属を接合して、電流を流したとき、接合部に熱の発生・吸収が起こ

る現象であるが、金属 A から B への単位電流を流すときに、単位時間あたり発生する熱量を Peltier 係数 π_{AB} で表わす。Peltier 効果は可逆的な現象であるので、 $\pi_{AB} = -\pi_{BA}$ である。Thomson 効果は、温度差 ΔT をもつ均質の導線に、電流 J を流すとき熱が発生

する現象で、高温部から低温部に電流を流すとき発生する熱量を $\mu J \Delta T$ に等しいとおいて、 μ を Thomson 係数と呼ぶ。

熱電対に、図のように単位電流を流したとき、この回路に単位時間に発生する熱量と仕事の和が零に等しいとして

$$E + (\pi_{AB})_{T_1} - (\pi_{AB})_{T_2} + \int_{T_1}^{T_2} (\mu_A - \mu_B) dT = 0 \quad (10-1)$$

が得られる。ここで E はこの熱電対の熱起電力である。また、この現象は可逆であって、電流が回路を一周したとき、エントロピーの変化がないことから、

$$\frac{(\pi_{AB})_{T_1}}{T_1} - \frac{(\pi_{AB})_{T_2}}{T_2} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{(\mu_A - \mu_B)}{T} dT = 0 \quad (10-2)$$

が得られる。(10-1) を T_2 で微分し、 T_2 を T とおくと

$$\frac{dE}{dT} - \frac{d\pi_{AB}}{dT} + (\mu_A - \mu_B) = 0 \quad (10-3)$$

同様に、(10-2) を T_2 で微分し、 T_2 を T とおくと

$$\frac{d}{dT} \frac{\pi_{AB}}{T} = \frac{\mu_A - \mu_B}{T} \quad (10-4)$$

(10-3) と (10-4) から、

$$\pi_{AB} = T \frac{dE}{dT}$$

が得られ、これを (10-4) に代入すると

$$T \frac{d^2 E}{dT^2} = \mu_1 - \mu_2$$

となる。

ところで、Thomson 効果と比熱との関係は、Thomson 効果と荷電粒子の集団の流れに伴う現象であることを見て明らかとなる。Thomson 効果で発生する熱量は

$$Q = \mu J \Delta T$$

であった。荷電粒子の集団の流れに伴う電流は、粒子数密度を n 、荷電粒子の荷電を ε 、荷電粒子の平均速度を v とするとき、

$$J = n \varepsilon v \quad (10 - 7)$$

で与えられる。また、単位時間あたりに発生する熱量 Q と一荷電粒子あたりの比熱 C との関係は、 N を単位時間あたりの通過粒子数、として、

$$Q = CN \Delta T = C n v \Delta T = \frac{J}{\varepsilon} C \Delta T \quad (10 - 8)$$

である。ここで $N = n v$ および (10 - 7) を用いた。(10 - 6) と (10 - 8) より

$$\mu = \frac{C}{\varepsilon}$$

が得られ、これを先に求めた (10 - 5) に代入すると

$$T \frac{d^2 E}{dT^2} = \frac{C_{\varepsilon A} - C_{\varepsilon B}}{\varepsilon}$$

が得られる。この式は先に引用した Dorfman-Jaanus の式 (DJ, 3) と一致する。

なお、この式を用いての Dorfman-Jaanus の N_i の Curie 点での比熱のとびと解析には、電子の電荷 ε が負であることから生ずる符号の問題で誤りを含んでいた^{10a)}。したがって、Dorfman らの解析は理論的には誤ったものであったが、この Dorfman らの Heisenberg 批判が Bloch の自由電子の強磁性の論文 (文献 11) を生むひとつのきっかけとなった^{10b)}。

10a) 文献 3 の注 284 参照

10b) 文献 3 p 366

11) F. Bloch, “Bermerkung zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus und der elektrischen Leitfähigkeit” Z. Phys. **57** 545–555 (1929) (発信 1929. 6. 10, Zürich; 受理 1929. 6. 21, 刊行 1929. 9. 10)

12) a: W. Heisenberg, “Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik” Z. Phys. **38** 411–426 (1926) (Kopenhagen; 受理 1926. 6. 11, 刊行 1926. 8. 10)

b: W. Heisenberg, “Über die Spektra von Atomsystemen mit zwei Elektronen” Z. Phys. **39** 499–518 (1926) (Kopenhagen; 受理 1926. 7. 24, 刊行 1926. 10. 26)

c: W. Heisenberg, “Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik II” Z. Phys. **41** 239–267 (1927) (Kopenhagen; 受理 1926. 12. 22, 刊行 1926. 2. 14)

13) 文献 1, p 620, 5 行目から 24 行目

14) 文献 12. b p 509 表 4

15) Heisenberg によれば、これらのデーターは

S. Werner: Nature Febr 1924, Nature Oct 1925;

H. S. Schuler: Z. Phys 37 568 (1926), Nature 12 579 (1924), Ann d. Phys. 76 292 (1925)

によるものである。(文献 12b p 509 の脚注) 私は自分でレベル間隔を算出したいと考え、文献の入手を試みて、Werner の第 1 論文 (1924) を除き、これらの論文を入手して、所載のデーターを調べたが、レベル間隔を算出するためには私の入手したデーターだけでは不十分であり、レベル間隔を私自身で算出することはできなかった。

16 一般に磁気双極子 M_1, M_2 間の相互作用のポテンシャルエネルギーは、

$$U = \frac{1}{4\pi\mu_0 r^3} \{ \mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2 - \frac{3}{r^3} (\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{M}_2 \cdot \mathbf{r}) \}$$

で与えられる。 $\mathbf{r}$ は双極子 1 から双極子 2 への位置ベクトルである。 $\mathbf{M}_1$ を z 軸方向にとり、 $\mathbf{r}$ と $\mathbf{M}_2$ とのなす角度を θ とすると、 U は 1 重項と 3 重項の場合に、それぞれ次のようになる。

1 重項の場合…… $\mathbf{M}_1$ と $\mathbf{M}_2$ とは逆方向を向いている。そして $\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2$ と $\mathbf{r}$ とが垂直になる場合がエネルギー極小で、安定である。したがって 1 重項の磁気双極子相互作用エネルギーは、

$$U_s = \frac{1}{4\pi\mu_0 r^3} \{ -M_1 M_2 \} = -\frac{M_1 M_2}{4\pi\mu_0 r^3}$$

となる。

3 重項の場合…… $\mathbf{M}_1$ と $\mathbf{M}_2$ とは同じ方向を向いている。そして $\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2$ と $\mathbf{r}$ とが平行になる場合がエネルギー極小で、安定である。したがって 3 重項の磁気双極子相互作用エネルギーは

$$U_T = \frac{1}{4\pi\mu_0 r^3} \{ M_1 M_2 - 3M_1 M_2 \} = -\frac{M_1 M_2}{2\pi\mu_0 r^3}$$

となる。

したがって、1 重項と 3 重項間のレベル間隔を磁気双極子によると考えた場合には、

$$\delta E_M = |U_T - U_s| = \frac{M_1 M_2}{4\pi\mu_0 r^3}$$

となり $M_1 \approx M_2 \approx 1\mu_B$ $r \sim 1 \text{ \AA}$ ととると

$$\delta E_M \approx \frac{(1.2 \times 10^{-24})^2}{4 \times 3.14 \times 4 \times 3.14 \times 10^{-7} \times 10^{-30}} = 0.9 \times 10^{-23} \text{ J} = 0.65 \text{ K}$$

となる。

- 17) 文献 12a
- 18) 文献 12a, p 413, 下から 4 行目
- 19) W. Heitler, "Zur Gruppen theorie der homöoparen chemischen Binding" Z. Phys. **47** 835–858 (1928) (発信 1928. 1. 25, Göttingen; 受理 1928. 1. 28, 刊行 1928. 3. 30), p 838 脚注
- 20) 文献 12a p 417 図 3
- 21) 文献 12a p 418 図 4
- 22) Heisenberg は, 系 a と b との交換に対して対称な関数と, 反対称な関数および対称な演算子 f で作られる積分

$$\int f \frac{1}{2} (\varphi_n^a \varphi_m^b + \varphi_m^a \varphi_n^b) (\overline{\varphi_n^a} \overline{\varphi_m^b} - \overline{\varphi_m^a} \overline{\varphi_n^b}) d\tau$$

と, この系 a と b とを交換した積分

$$\int f \frac{1}{2} (\varphi_n^b \varphi_m^a + \varphi_m^b \varphi_n^a) (\overline{\varphi_n^b} \overline{\varphi_m^a} - \overline{\varphi_m^b} \overline{\varphi_n^a}) d\tau$$

を作ると, これらの積分の値の絶対値は等しく符号は逆であるが, 本来, 両積分は等しくなるべきものであるから, 結局, 両積分とも零であることになり, よって 2 つの部分系が結合しないと結論づけた。

- 23) 文献 12a p 422 図 5
- 24) 文献 12b
- 25) 文献 12b p 508 表 3
- 26) 本論文 p 7 の δE と $\Delta \delta$ との比例関係と δE は $2H'(vwv)$ ほ等しいことから

$$2H^{1'}(vw, wv) = Rh(z-1)^2 \frac{1}{n^3} 2\Delta\delta$$

$$\therefore \Delta\delta = \frac{n^3}{Rh(z-1)^2} H^{1'}(vwv)$$

- 27) 文献 12b p 509 表 4.
- 28) Curie 点が 1000K 程度であることから, 分子場の大きさを

$$kT \sim \mu_B H$$

として評価すると, $T \sim 10^3 \text{ K}$, $k \sim 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{K}$ $\mu_B \sim 10^{-20} \text{ erg} \cdot \text{Gs}$ であるから

$$H \sim 10^7 \text{ Oe}$$

となる。また分子場の大きさを, 分子場が半古典的磁気双極子相互作用によって生ずるものとして評価すると,

$$-\mu \cdot H = \frac{\mu \cdot \mu'}{r^3} - \frac{3(\mu \cdot r)(\mu' \cdot r)}{r^5}$$

より

$$H \approx \frac{\mu'}{r^3} - \frac{3(\mu' \cdot r)r}{r^5} \\ \sim 10^4 \text{ Oe}$$

となる。ここで $\mu' \sim 10^{-20} \text{ erg} \cdot \text{Gs}$, $r \sim 10^{-8} \text{ cm}$ であるとした。したがって分子場の原因が半古典的磁気双極子相互作用であると考えたのでは, 実験的に評価された分子場の大きさの数千分の1程度にしかないのである。

29) 文献 3

30) W. Heitler, F. London, "Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Binding nach der Quantenmechanik" Z. Phys. **44** 455–472 (1927) (発信 1927. 6, Zürich; 受理 1927. 6. 30, 刊行 1928. 8. 16)

31) 文献 19

32) Heisenberg の強磁性理論の論文 (文献 1) にある番号付きの式をその番号の前に H をつけてあらわすことにする。

33) a: E. Wigner, "Über nicht kombinierende Terme in der neuerer Quantentheorie II. Teil" Z. Phys. **40** 883–892 (1927) (発信 1926. 11. Berlin; 受理 1926. 11. 26, 刊行 1927. 1. 18)

b: E. Wigner, "Einige Folgerungen aus der Schrödinger schen Theorie für die Termstrukturen" Z. Phys. **43** 624–652 (1927) (Berlin; 受理 1927. 5. 5, 刊行 1927. 7. 12)

34) F. Hund, "Synmmetriecharakter von Termen bei Systemen mit gleichen Partikeln in der Quantenmechanik" Z. Phys. **43** 788–804 (1927) (Göttingen; 受理 1927. 5. 27, 刊行 1927. 7. 20)

35) 文献 19)

- 36) 勝木は文献2における Heisenberg の強磁性理論の解説の中で, Schur の方法を “刈り込み” 法と誤まり解している。この Schur は J. Schur のことで人名である。この論文は勝木が文献2において充分忠実に跡づけえなかった Heisenberg の群論的議論の展開を, できるだけ Heisenberg に即して行なうことを目的のひとつとしている。
- 37) 文献19にある番号付きの式をその番号の前に H をつけてあらわすことにする。
- 38) 第3型のものは n, s の最高次の項だけを残すという近似をしてこの値を得た。
- 39) 文献2 p 357 より
- 40) 小口武彦『磁性体の統計理論』(裳華房 1970) p 281
- 41) 犬井鉄郎, 柳川禎章『群表現と原子及び分子』(裳華房 1950) p 179
- 42) 文献11 p 548