

1. 孤立イオンの磁性
2. 結晶中の磁性イオン
3. 交換相互作用
4. スピン系の秩序状態と分子場近似
5. スピン系のダイナミクス
6. 金属の磁性

参考書:

金森順次郎: 磁性(新物理学シリーズ)、培風館 (1969)

永宮健夫: 磁性の理論、吉岡書店 (1987)

安達健五: 化合物磁性(物性科学選書)しょう華房 (1996)

I 局在スピン系、II 遍歴電子系

守谷亨: 磁性物理学、朝倉書店 (2006) (金属の磁性)

孤立イオンの磁氣的性質

1. 電子の磁気モーメント

2. イオン(原子)の磁気モーメント

反磁性磁化率、Hund結合、スピン・軌道相互作用
g因子、遷移金属・希土類イオンの基底状態

3. 孤立イオンの磁化率

a 電子の磁気モーメント

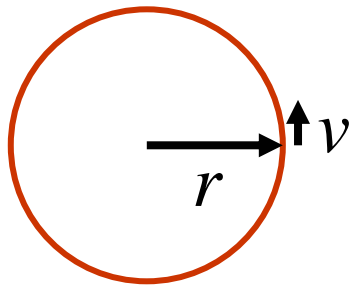
・電子のスピン磁気モーメント

$$\vec{\mu}_s = -g\mu_B\vec{s} \quad \hbar\vec{s} : \text{スピン角運動量}$$

$$\begin{aligned} \mu_B &= \frac{e\hbar}{2mc} = 0.9274 \times 10^{-23} \text{ J/T} \\ &= 0.9274 \times 10^{-20} \text{ erg/G} \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \mu_B : \text{ボーア磁子} \\ (\text{Bohr magneton}) \end{array}$$

$$g = 2.0023$$

・電子の軌道磁気モーメント(古典的導出)



$$\begin{aligned} \mu &= \frac{IS}{c} = \frac{evr}{2c} \quad (\text{電流} \times \text{面積}) \\ I &= -\frac{ev}{2\pi r} \quad S = \pi r^2 \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \vec{\mu} = -\frac{e}{2c} [\vec{r} \times \vec{v}] \quad (\vec{p} = m\vec{v}) \\ = -\frac{e}{2mc} [\vec{r} \times \vec{p}] \\ = -\mu_B \vec{l} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{磁場が} \\ \text{ないとき} \end{array}$$

$$\hbar\vec{l} : \text{軌道角運動量}$$

磁場がある場合

$$m\vec{v} = \vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r}) \quad (\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{2}[\vec{H} \times \vec{r}] : \text{vector potential})$$

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2c}[\vec{r} \times \vec{v}]$$

$$= -\frac{e}{2mc}[\vec{r} \times \vec{p}] - \frac{e^2}{2mc^2}[\vec{r} \times \vec{A}]$$

$$= -\mu_B \vec{l} - \frac{e^2}{4mc^2} [r^2 \vec{H} - (\vec{r} \cdot \vec{H}) \vec{r}]$$

レンツの法則

・磁性体と磁場との相互作用エネルギー

$$E_{\text{dia}} = -\int_0^H \vec{\mu} \cdot d\vec{H} = \mu_B \vec{l} \cdot \vec{H} + \frac{e^2}{8mc^2} r_{\perp}^2 H^2$$

反磁性磁化

$$M = -\sum_{\text{electron}} \frac{dE_{\text{dia}}}{dH} = -\frac{N_{\text{atom}} e^2}{4mc^2} H \sum_{\text{electron}} \langle x^2 + y^2 \rangle = -\frac{N_{\text{atom}} n_e e^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle H$$

反磁性磁化率

$$\chi_{dia} = \frac{dM}{dH} = -\frac{N_{atom} n_e e^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle$$

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} \approx 1\text{\AA} \Rightarrow \chi_{dia} = -3 \times 10^{-6} n_e \text{ emu/mole} \quad n_e = 1 \sim 100$$

・反磁性体に働く力

$$f = -\vec{\nabla} E_{dia} = -\frac{N_{atom} n_e e^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle H \vec{\nabla} H$$

$$= \chi_{dia} H \vec{\nabla} H$$

磁場勾配が必要
(磁気浮上、磁気配向)

b 磁性イオン(原子)の磁気モーメント

・イオンの電子配置

1電子状態: n (主量子数), l , l_z , s_z , によって指定される。

n	l	l_z	s_z
1	0		
2	0, 1		
3	0, 1, 2	<u>$-l \sim +l$</u>	$+1/2, -1/2$
4	0, 1, 2, 3	$(2(2l+1)$ 重に縮退)	

s, p, d, f

・イオンの磁気モーメント

$$\vec{\mu} = -\mu_B \left(g \sum \vec{s}_i + \sum \vec{l}_i \right) = -\mu_B (g\vec{S} + \vec{L})$$

・閉殻イオン (He, Li⁺, Na⁺, F⁻, Cl⁻)

$$S = 0, \quad L = 0 \quad \text{反磁性}$$

合成スピン
合成軌道角運動量

$$\vec{S} = \sum \vec{s}_i$$

$$\vec{L} = \sum \vec{l}_i$$

・不完全殻イオン (3d, 4d, 4f, 5f, shells)

3d遷移金属イオン $\cdots 2(2l+1)=10$

電子間の相互作用がなければ

n 個の電子、(3d) n : 10^n 個の状態が縮退?

No パウリ原理によって n 個の電子のとり得る状態の数は $10 \cdot 9 \cdot 8 \cdots (10-n+1)$.

電子間のクーロン相互作用によって更に縮退が解ける。

$$U = \sum_{\langle ij \rangle} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

多電子系の基底状態 (Hundの規則)

(1) 全スピンの大きさ S が最大である。

(2) その S に対して可能な最大の L を持つ。

基底LS多重項: $(2S+1)(2L+1)$ 重の縮退

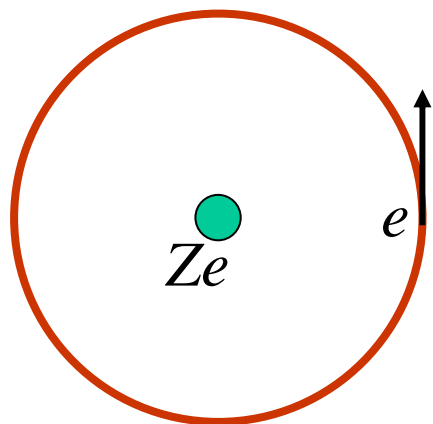
練習問題： 3d遷移金属イオンの基底多重項を求めよ。

答え

	Ti ⁴⁺	Ti ³⁺	V ³⁺	Cr ³⁺	Mn ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Cu ⁺
			V ⁴⁺		Mn ⁴⁺		Mn ²⁺				
n_e	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
S	0	1/2	1	3/2	2	5/2	2	3/2	1	1/2	0
L	0	2	3	3	2	0	2	3	3	2	0

希土類イオン 4f電子系 ($l = 3$)

基底LS多重項はスピン・軌道相互作用によって更に分裂する。



(直感的には) 電子から見て回転する原子核が作る電流による磁場(B)が電子のスピン磁気モーメントと相互作用する。

$$\vec{B} \propto \left(\frac{1}{r^3} \right) [\vec{r} \times \vec{I}] \propto \frac{\vec{l}}{r^3} \quad \vec{I} \propto Ze\vec{v} = \frac{Ze}{m} \vec{p}$$

スピン軌道相互作用

$$H_{ls} = \xi \sum_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad \lambda = \frac{\xi}{2S} \quad \text{電子数が } 2l+1 \text{ より少ないとき}$$

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad \lambda = -\frac{\xi}{2S} \quad \text{電子数が } 2l+1 \text{ より多いとき}$$

$$\xi = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle \quad V : \text{effective potential } \left(-\frac{Ze^2}{r} \right)$$

・希土類イオン(4f 状態) $\rightarrow \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ が良い量子数

$$|L - S| \leq J \leq L + S \quad \text{基底 / 多重項} : \begin{cases} J = |L - S| & n_e \leq 2l + 1 \\ J = L + S & n_e \geq 2l + 1 \end{cases}$$

・磁気モーメント $\vec{\mu} = -\mu_B (2\vec{S} + \vec{L}) = -\mu_B (\vec{J} + \vec{S}) = -(1 + \alpha)\vec{J}$

1つの \vec{J} 多重項の中で \vec{J} と \vec{S} の行列要素は比例する。

$$\langle J, M | \vec{S} | J, M' \rangle = \alpha \langle J, M | \vec{J} | J, M' \rangle \quad \text{Wigner-Eckertの定理}$$

$$\vec{J} \cdot \vec{S} = \alpha J(J + 1), \quad \vec{J} - \vec{S} = \vec{L}, \quad J(J + 1) - 2\vec{J} \cdot \vec{S} + S(S + 1) = L(L + 1)$$

$$\alpha = \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)}$$

$$\mu = -g_J \mu_B \vec{J}, \quad g_J = 1 + \alpha = \frac{3}{2} + \frac{S(S + 1) - L(L + 1)}{J(J + 1)}$$

Lande's g-factor

・フント則が成り立つ理由: (原子内) 交換相互作用

2個の電子が2つの直行する軌道を1個ずつ占有する場合。

$\varphi_a(r)$

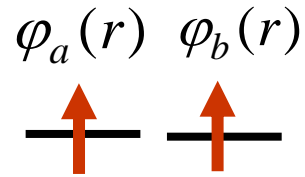
$\varphi_b(r)$

波動関数

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(1)\chi_a(1) & \varphi_b(1)\chi_b(1) \\ \varphi_a(2)\chi_a(2) & \varphi_b(2)\chi_b(2) \end{vmatrix}$$

スピンの組み合わせにより4つの状態がある

$$\begin{aligned} \Psi_{\alpha\alpha} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(1)\alpha(1) & \varphi_b(1)\alpha(1) \\ \varphi_a(2)\alpha(2) & \varphi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \\ &= \left(1/\sqrt{2}\right) [\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \alpha(1)\alpha(2) \end{aligned}$$



$$\Psi_{\alpha\beta} = \left(1/\sqrt{2}\right) [\varphi_a(1)\varphi_b(2)\alpha(1)\beta(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)\alpha(2)\beta(1)]$$



$$\Psi_{\beta\alpha} = \left(1/\sqrt{2}\right) [\varphi_a(1)\varphi_b(2)\beta(1)\alpha(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)\beta(2)\alpha(1)]$$



$$\Psi_{\beta\beta} = \left(1/\sqrt{2}\right) [\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \beta(1)\beta(2)$$



2電子系のハミルトニアンを対角化

$$H = H_0(1) + H_0(2) + \frac{e^2}{r_{12}} \quad H_0\varphi_a = E_a\varphi_a \quad H_0\varphi_b = E_b\varphi_b$$

1電子の準位を決める
ハミルトニアン

電子間クーロン相互作用

行列要素の計算

$$\langle \Psi_{\alpha\alpha} | H | \Psi_{\alpha\alpha} \rangle = \langle \Psi_{\beta\beta} | H | \Psi_{\beta\beta} \rangle = E_a + E_b$$

$$+ \int \varphi_a^*(1)\varphi_b^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_a(1)\varphi_b(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \int \varphi_a^*(1)\varphi_b^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_a(2)\varphi_b(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

K_{ab} : クーロン積分
Coulomb integral

J_{ab} : 交換積分
exchange integral

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\alpha\beta} | \mathbf{H} | \Psi_{\alpha\beta} \rangle &= \langle \Psi_{\beta\alpha} | \mathbf{H} | \Psi_{\beta\alpha} \rangle = E_a + E_b + \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_a(1) \varphi_b(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= E_a + E_b + K_{ab} \quad K_{ab} > 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\alpha\beta} | \mathbf{H} | \Psi_{\beta\alpha} \rangle &= \langle \Psi_{\beta\alpha} | \mathbf{H} | \Psi_{\alpha\beta} \rangle = E_a + E_b - \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_a(2) \varphi_b(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= -J_{ab} \quad J_{ab} > 0 \end{aligned}$$

$$\mathbf{H} = E_a + E_b + \begin{array}{l} \langle \Psi_{\alpha\alpha} | \\ \langle \Psi_{\alpha\beta} | \\ \langle \Psi_{\beta\alpha} | \\ \langle \Psi_{\beta\beta} | \end{array} \begin{array}{c} \left(\begin{array}{cccc} |\Psi_{\alpha\alpha}\rangle & |\Psi_{\alpha\beta}\rangle & |\Psi_{\beta\alpha}\rangle & |\Psi_{\beta\beta}\rangle \\ K_{ab} - J_{ab} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_{ab} & -J_{ab} & 0 \\ 0 & -J_{ab} & K_{ab} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & K_{ab} - J_{ab} \end{array} \right) \end{array}$$

対角化すると

エネルギー固有値

固有状態

合成スピン $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$

$$E_t = K_{ab} - J_{ab} \quad \begin{cases} \Psi_{\alpha\alpha} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{\alpha\beta} + \Psi_{\beta\alpha}) \\ \Psi_{\beta\beta} \end{cases} \quad S = 1 \quad \begin{cases} S_z = 1 \\ S_z = 0 \\ S_z = -1 \end{cases} \quad \text{triplet}$$

$$E_s = K_{ab} + J_{ab} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{\alpha\beta} - \Psi_{\beta\alpha}) \quad S = 0 \quad \text{singlet}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{\alpha\beta} + \Psi_{\beta\alpha}) = \frac{1}{2}[\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)][\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{\alpha\beta} - \Psi_{\beta\alpha}) = \frac{1}{2}[\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)][\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

有効ハミルトニアン $H = K_{ab} - J_{ab} \left(\frac{1}{2} + 2 \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 \right)$

$$S(S+1) = 2s(s+1) + 2\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 \quad \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 = 1/4 \text{ (triplet), } -3/4 \text{ (singlet)}$$

triplet 状態がクーロンエネルギーを得する理由

波動関数の軌道部分

triplet

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(\vec{r}_1)\varphi_b(\vec{r}_2) - \varphi_a(\vec{r}_2)\varphi_b(\vec{r}_1)]$$

$\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ で波動関数の振幅がゼロ。

singlet

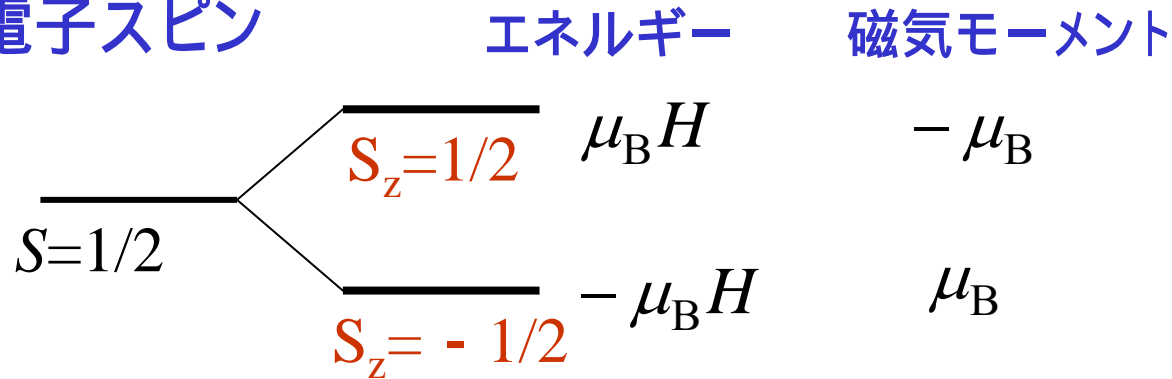
$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(\vec{r}_1)\varphi_b(\vec{r}_2) + \varphi_a(\vec{r}_2)\varphi_b(\vec{r}_1)]$$

$\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ で波動関数の振幅が有限。

トリプレット状態では、電子相関の効果を考えなくても、パウリ原理によってクーロン・エネルギーが小さくなるような電子配置をとる。

c 孤立イオンの磁化率

・1電子スピン



$$M = (n_+ - n_-)\mu_B$$

$$= \mu_B \frac{\exp(\mu_B H / k_B T) - \exp(-\mu_B H / k_B T)}{\exp(\mu_B H / k_B T) + \exp(-\mu_B H / k_B T)}$$

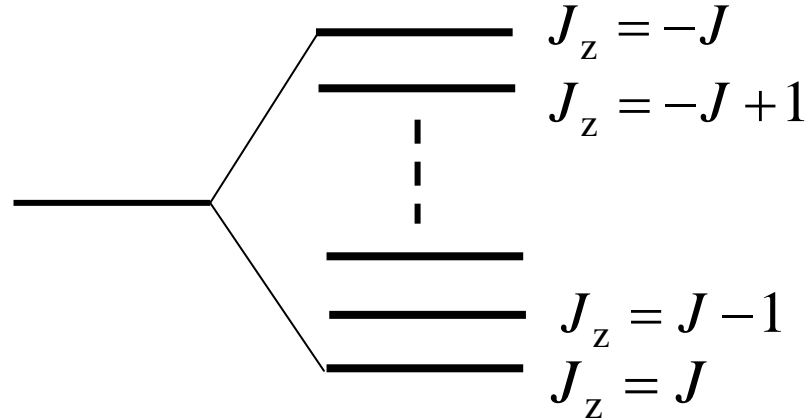
$$\approx \frac{\mu_B^2 H}{k_B T}$$

$$\chi = \frac{\mu_B^2}{k_B T}$$

Curie's law

一般のJ多重項

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g_J \mu_B \vec{J} \cdot \vec{H}$$



$$\langle \mu(H, T) \rangle = \frac{\sum_{M=-J}^J (-g_J \mu_B M) \exp(-g_J \mu_B M H / k_B T)}{\sum_{M=-J}^J \exp(-g_J \mu_B M H / k_B T)}$$

$$= g_J \mu_B J B_J \left(\frac{g_J \mu_B J H}{k_B T} \right) \quad B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right)$$

Brillouin 関数

$$\chi_J = \left(\frac{d\langle \mu \rangle}{dH} \right)_{H=0} = \frac{(g_J \mu_B)^2 J(J+1)}{3k_B T}$$

Curie's law