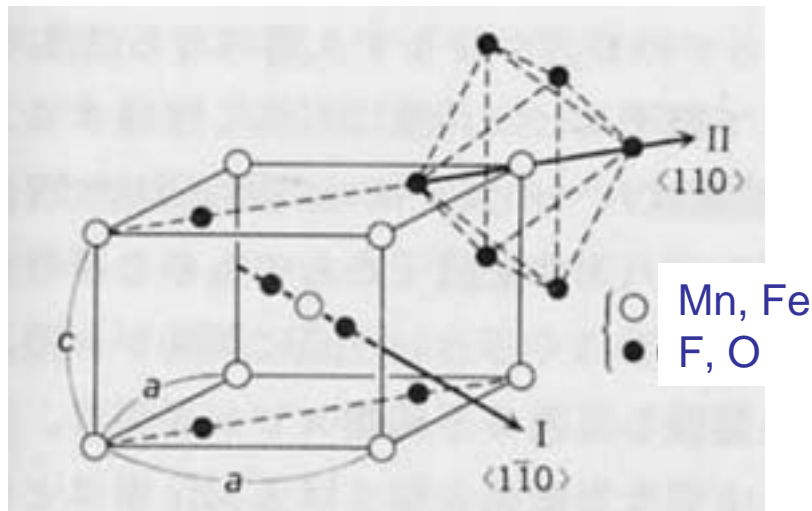


2 . 結晶中の磁性イオン

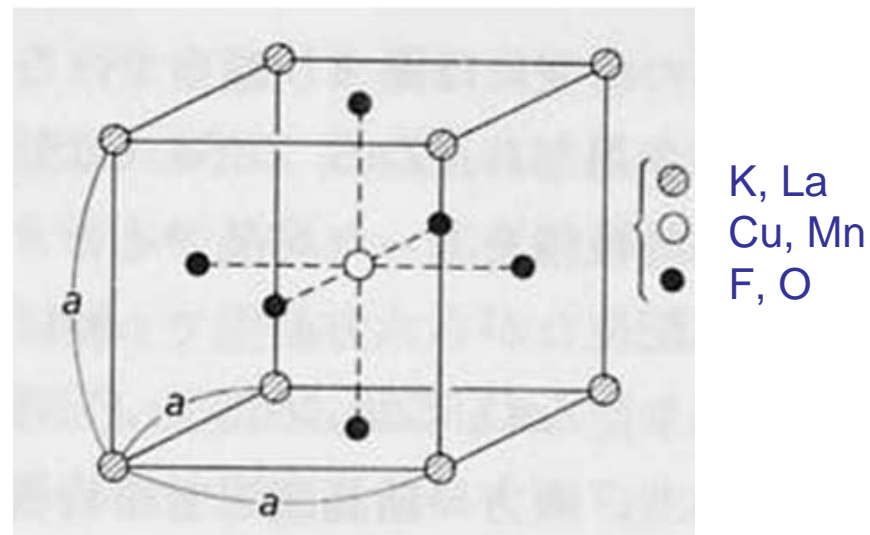
- 1 . 結晶場によるエネルギー準位の分裂
- 2 . スピン・ハミルトニアン
- 3 . Jahn-Teller (ヤーン・テラー) 効果

2-1 結晶場によるエネルギー準位の分裂

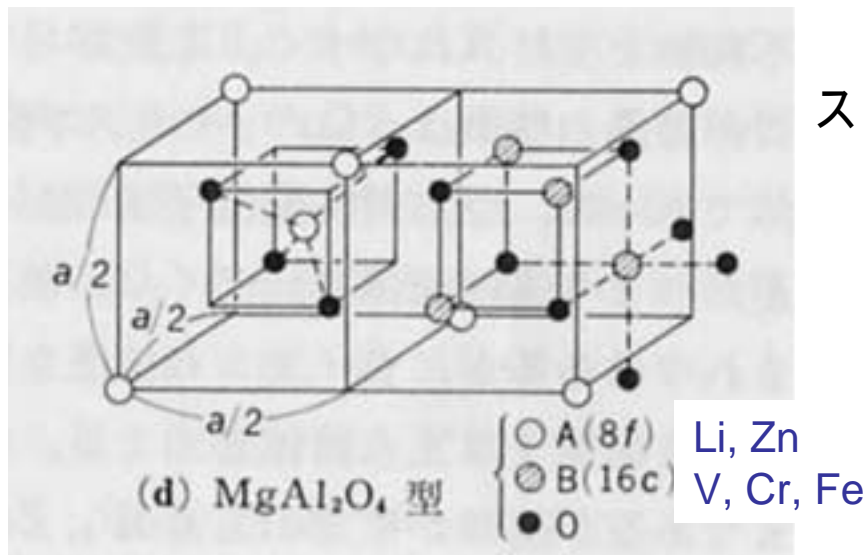
色々なイオン結晶磁性体の構造



ルチル (tetragonal), MnF_2 , VO_2



ペロブスカイト (cubic), KCuF_3 , LaMnO_3



スピネル (cubic), Fe_3O_4 , ZnCr_2O_4 , LiV_2O_4

周囲の陰イオンが作る電場は
球対称性を破る。



d状態のエネルギー準位が分裂

結晶場の原因

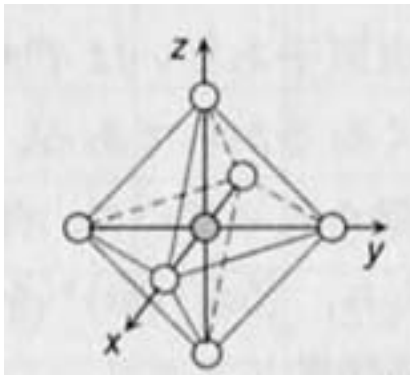
1. 周囲の陰イオンが作る静電ポテンシャル
2. 陰イオンのp状態との混成(d-p 混成)

3d遷移金属イオンでは結晶場のエネルギーがスピン軌道相互作用より大きい。

大きさを正確に計算するのは困難

結晶場の固有状態は対称性によって決まる。(群論)

例: 正八面体の結晶場 (O_h : $4C_3$, $3C_4$, $6C_2$ など)



3d波動関数
(線形変換)

$$Y_{2,0} = \frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2 \theta - 1) \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$Y_{2,\pm 1} = \frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(\pm i\varphi)$$

$$Y_{2,\pm 2} = \frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(\pm i2\varphi)$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{2,1} + Y_{2,-1}) = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \frac{xz}{r^2}$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}i} (Y_{2,1} - Y_{2,-1}) = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \frac{yz}{r^2}$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}i} (Y_{2,2} - Y_{2,-2}) = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \frac{xy}{r^2}$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{2,2} + Y_{2,-2}) = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \frac{(x^2 - y^2)}{r^2}$$

$$\Psi_5 = Y_{2,0} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \frac{(3z^2 - r^2)}{r^2}$$

$d\varepsilon (t_{2g})$

$d\gamma (e_g)$

正八面体結晶場の固有状態とエネルギー準位

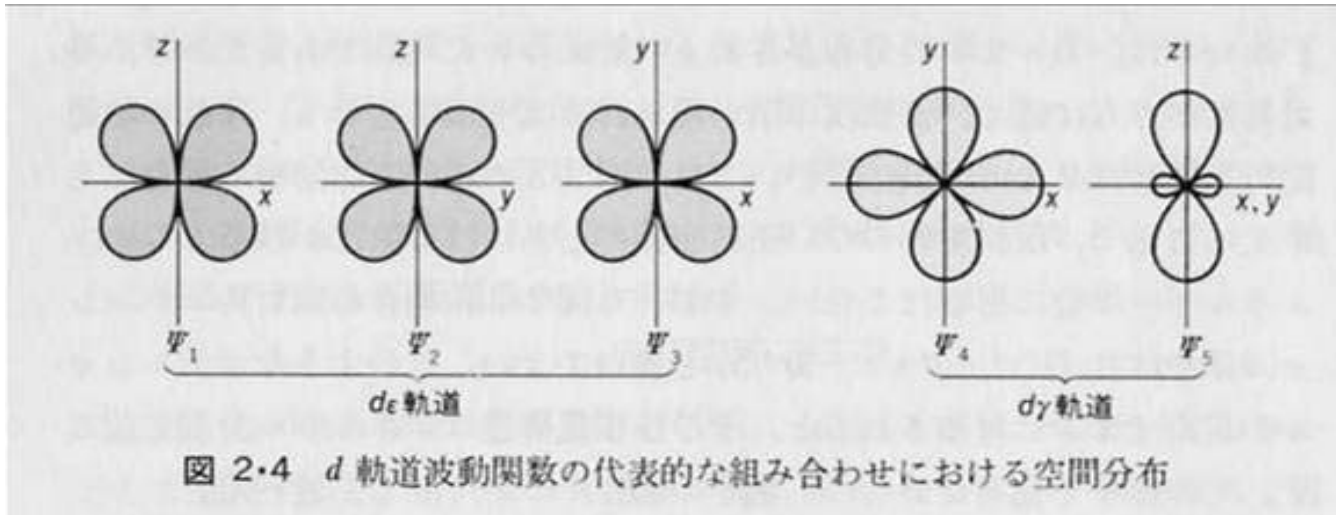


図 2.4 d 軌道波動関数の代表的な組み合わせにおける空間分布

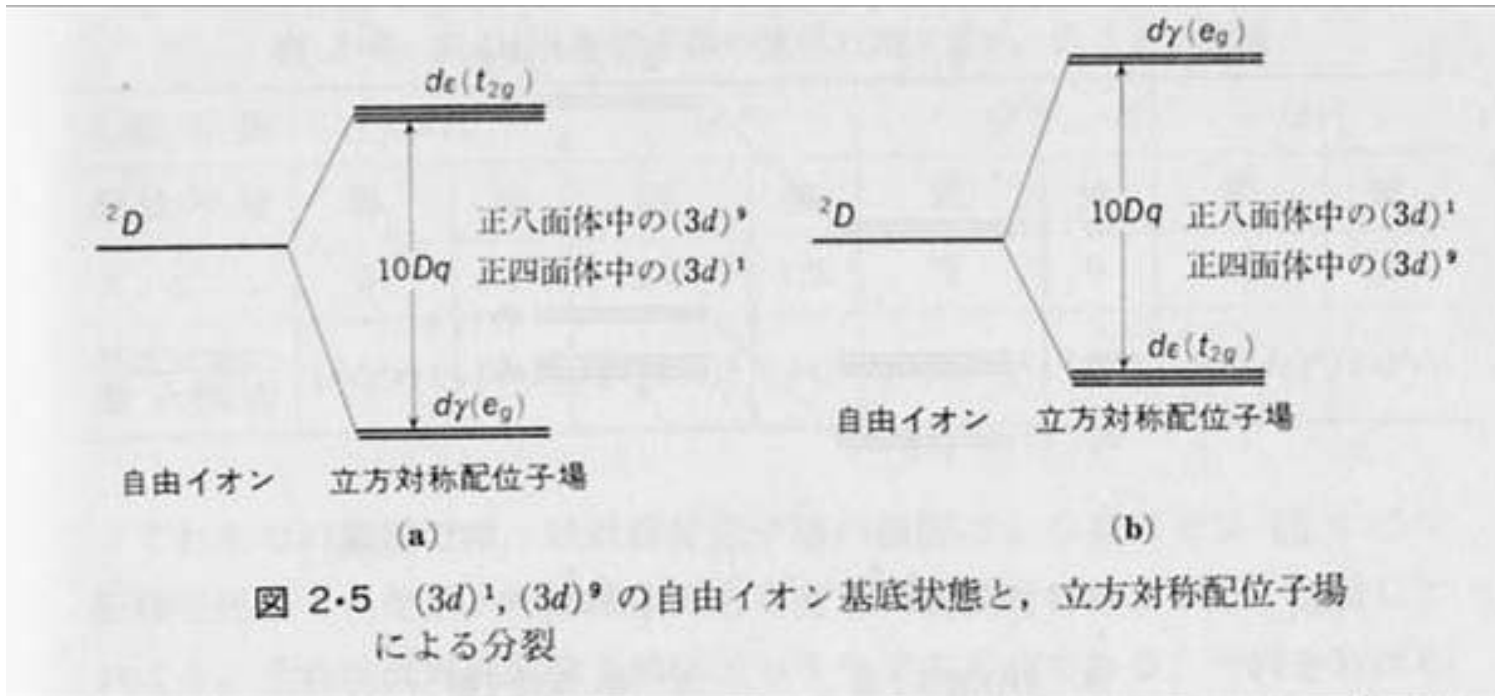
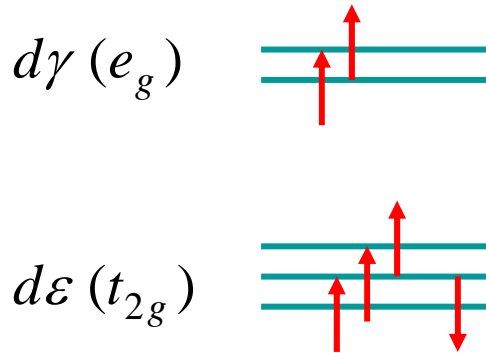


図 2.5 $(3d)^1, (3d)^9$ の自由イオン基底状態と、立方対称配位子場による分裂

多電子状態

1. 結晶場 < Hund結合 (弱い結晶場、High Spin State)

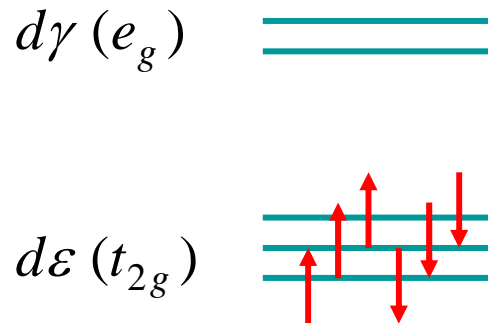
例: $3d^6$
(Fe^{2+})



$S=2$

基底L多重項の
($2L+1$)の状態が結晶場で
分裂する。

2. 結晶場 > Hund結合 (強い結晶場、Low Spin State)



$S=0$

2-2 スピン・ハミルトニアン

軌道角運動量の消失

基底状態に軌道の縮退がないとき、軌道角運動量の期待値はゼロ。

ハミルトニアンは実関数 \rightarrow 波動関数 $\varphi_g(\mathbf{r})$ は実関数に選ぶことができる。

$$\vec{L} = \frac{\hbar}{i} \vec{r} \times \vec{\nabla} \quad \langle \varphi_g | \vec{L} | \varphi_g \rangle = \int \varphi_g \vec{L} \varphi_g d\vec{r} = - \left(\int \varphi_g \vec{L} \varphi_g d\vec{r} \right)^* = - \langle \varphi_g | \vec{L} | \varphi_g \rangle^*$$

$$\langle \varphi_g | \vec{L} | \varphi_g \rangle \text{ は実だから } \langle \varphi_g | \vec{L} | \varphi_g \rangle = 0$$

軌道ゼーマンエネルギーの1次の項は消えるが、高次の項が残る。



軌道常磁性 (van Vleck paramagnetism) と有効スピン・ハミルトニアン

van Vleck 軌道常磁性

LS多重項 (Hund則) のうち、 $2L+1$ 個の軌道状態が結晶場によって分裂



結晶場準位 (無摂動項)

軌道ゼーマン項 $H_L = \mu_B \vec{L} \cdot \vec{H}$: 摂動

$$|\varphi_g\rangle = |0\rangle + \mu_B H_\mu \sum_n \frac{\langle n | L_\mu | 0 \rangle}{E_n - E_0} |n\rangle$$

磁場によって誘起された軌道磁気モーメント

$$\mu_B \langle L_\nu \rangle = \mu_B^2 H \sum_n \frac{\langle 0 | L_\nu | n \rangle \langle n | L_\mu | 0 \rangle + \text{c.c.}}{E_n - E_0}$$

磁化率

$$\chi_{\nu\mu}^{\text{vv}} = \mu_B^2 \sum_n \frac{\langle 0 | L_\nu | n \rangle \langle n | L_\mu | 0 \rangle + \text{c.c.}}{E_n - E_0}$$

有効スピン・ハミルトニアン

基底軌道状態に縮退のない場合: $|0, M_S\rangle$ ($M_S = -S, \dots, S$)

$$H = 2\mu_B \vec{S} \cdot \vec{H} + \mu_B \vec{L} \cdot \vec{H} + \lambda L \cdot S \quad H': \text{1次項はゼロ}$$

2次摂動エネルギー (スピン状態に縮退がある。) 励起状態: $|n, M'_S\rangle$

$$\Delta E^{(2)} = - \sum_{n, M'_S} \frac{\langle 0, M''_S | H' | n, M'_S \rangle \langle n, M'_S | H' | 0, M_S \rangle}{E_n - E_0}$$

$$\langle 0, M''_S | H' | n, M'_S \rangle = \sum_{\mu} \langle 0 | L_{\mu} | n \rangle \langle M''_S | \mu_B H_{\mu} + \lambda S_{\mu} | M'_S \rangle$$

$$\Delta E^{(2)} = - \lambda^2 \sum_n \frac{\langle 0 | L_{\mu} | n \rangle \langle n | L_{\nu} | 0 \rangle}{E_n - E_0} \sum_{M'_S} \langle M''_S | S_{\mu} | M'_S \rangle \langle M'_S | S_{\nu} | M_S \rangle$$

$$\Lambda_{\mu\nu}$$

$$\langle M''_S | S_{\mu} S_{\nu} | M_S \rangle$$

$$H'_{\text{eff}} = - \lambda^2 \sum_{\mu\nu} \Lambda_{\mu\nu} S_{\mu} S_{\nu}$$

他の項も含めると:

$$H_{\text{eff}} = -\lambda^2 \sum_{\mu\nu} \Lambda_{\mu\nu} S_{\mu} S_{\nu} - 2\mu_B \lambda \sum_{\mu\nu} \Lambda_{\mu\nu} S_{\mu} H_{\nu} - \mu_B^2 \sum_{\mu\nu} \Lambda_{\mu\nu} H_{\mu} H_{\nu}$$

1イオン性異方性
エネルギー

$$+ 2\mu_B \vec{S} \cdot \vec{H}$$

Van Vleck 軌道常磁性

g テンソルの異方性

$\Lambda_{\mu\nu}$ の主軸系では

$$-\lambda^2 (\Lambda_{xx} S_x^2 + \Lambda_{yy} S_y^2 + \Lambda_{zz} S_z^2)$$

$$= DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2)$$

$$H_Z = \mu_B \vec{S} \cdot \tilde{g} \cdot \vec{H}$$

$$g_{\mu\nu} = 2(\delta_{\mu\nu} - \lambda\Lambda_{\mu\nu})$$

$\Lambda > 0$: g テンソルの主値 < 2

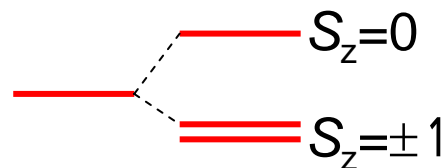
$\Lambda < 0$: g テンソルの主値 > 2

$$D = -\lambda^2 \left\{ \Lambda_{zz} - \frac{1}{2} (\Lambda_{xx} + \Lambda_{yy}) \right\}$$

$$E = -\lambda^2 \frac{\Lambda_{xx} - \Lambda_{yy}}{2}$$

$$(\Lambda_{zz} > \Lambda_{xx} > \Lambda_{yy})$$

例: $S=1$, $D < 0$ のとき
(イジング的異方性)



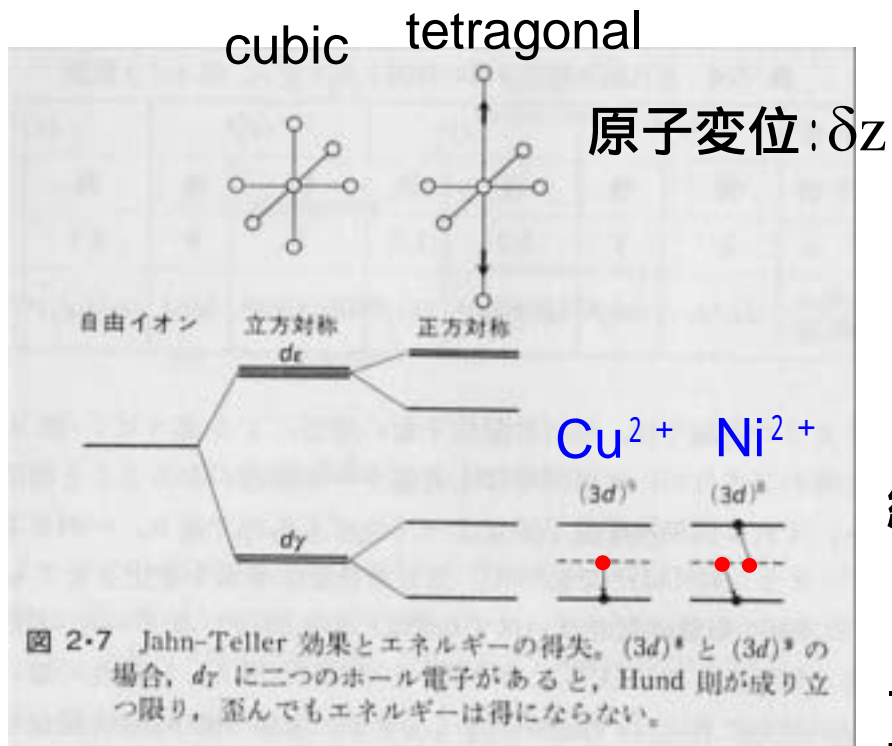
正方晶(tetragonal): $DK \neq 0$

斜方晶(orthorhombic): $EK \neq 0$

2-3 Jahn-Teller効果

基底状態が縮退しているとき

例: $\text{Cu}^{2+} (3d)^9$



tetragonalにひずむと:

電子のエネルギー利得: $-a \delta z$

格子のエネルギー増加: $b(\delta z)^2$



$\delta z = b/2a$ でエネルギー最小

(歪むことで必ずエネルギーの得がある。)

$(3d)^8$ (Ni^{2+}) の場合は起こらない。

結晶中ではJahn-Teller歪みが周期的に生じる。(協力的Jahn-Teller効果)

一様な歪み ($q = 0$): La_2CuO_4

交替的な歪み ($q = (\pi, \pi)$): KCuF_3 , LaMnO_3

交替的Jahn-Teller効果 \longleftrightarrow 反強軌道秩序

KCuF₃

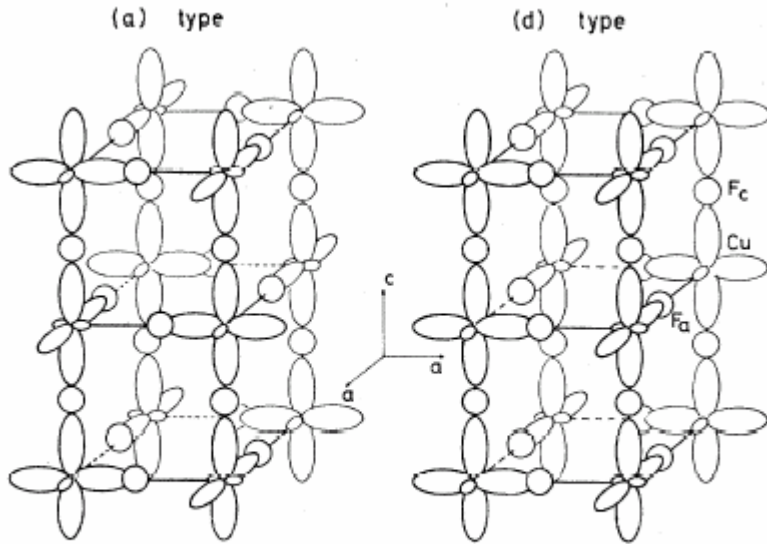
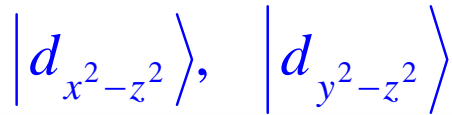
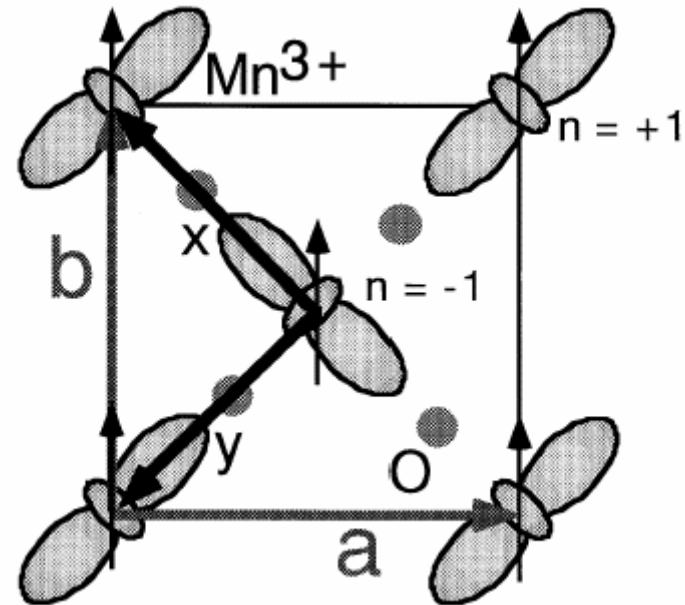
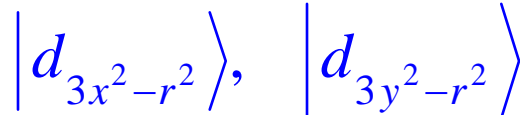


FIG. 1. Schematics of type (a) and (d) structures observed in KCuF₃.

LaMnO₃



共鳴X線散乱による軌道秩序の観測: Murakami et al., Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 582.

格子弾性エネルギー
結晶場エネルギー (電子系)
電子間クーロン相互作用
スピン間交換相互作用