

磁性体のハミルトニアン

$$H = -2J \sum_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

$J < 0$ (波動関数混成) : 反強磁性

$J > 0$ (波動関数直交) : 強磁性

・局在モーメントが示す磁性

不完全殻をもつイオンの多くは、固有の磁気モーメントをもつ。これに磁場をかけると磁気モーメントは磁場の方向にそろい、外部磁場と同じ向きの磁化が発生する。磁性イオンの固有磁気モーメントによる常磁性はキュリー(Curie)常磁性と呼ばれる。キュリー常磁性は次のようにして求められる。

いま磁性イオンの全角運動量が J であるとする。ゼロ磁場においてエネルギー準位は $M_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$ の $2J+1$ 重に縮重している。これに磁場をかけるとエネルギー準位がゼーマン分裂する。絶対零度ではすべての磁性イオンは $M_J = J$ つまり磁場と同じ向きの状態をとる。有限温度ではエネルギー的に高いゼーマン準位にも熱的に分布するので、それらの平均をとることにより磁化は次のようになる。

$$\begin{aligned} M(H, T) &= N \frac{\sum_{M_J=-J}^J (-g_J \mu_B M_J) e^{-g_J \mu_B M_J H / k_B T}}{\sum_{M_J=-J}^J e^{-g_J \mu_B M_J H / k_B T}} \\ &= N g_J \mu_B J B_J \left(\frac{J g_J \mu_B H}{k_B T} \right) \end{aligned} \quad (10.9)$$

$$B_J(x) \equiv \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$

ここで $B_J(x)$ はブリルアン関数と呼ばれる関数で、図 10.4 のようなふるまいをする。ブリルアン関数は $x \propto H/T$ の関数である。

低磁場極限の帯磁率を求めよう。 $x \rightarrow 0$ で $B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J} x$ であることを使
うと、

$$\begin{aligned} \chi(T) &= \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M(H, T)}{H} = \frac{C}{T} \\ C &= N \frac{g_J^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k_B} \end{aligned} \quad (10.10)$$

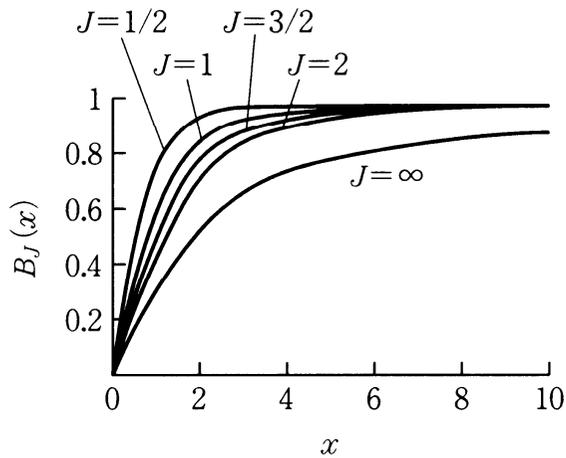


図 10.4 ブリルアン関数.

となり、絶対温度に反比例した常磁性帯磁率が得られる。これがキュリー (Curie) の法則である。Cはキュリー一定数と呼ばれる。キュリー常磁性を示す物質の帯磁率の温度依存性を測定して $1/\chi$ を T に対してプロットすると、図 10.5 でキュリー常磁性体と書いたような原点を通る直線になるはずであり、その傾きからイオンの磁気モーメントを求めることができる。

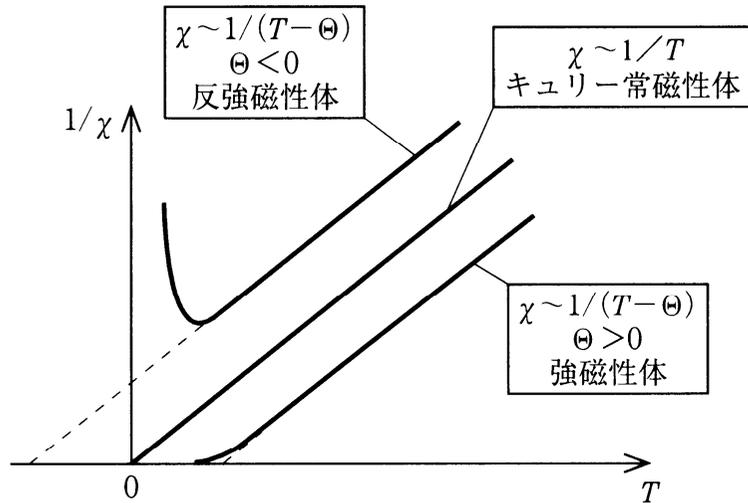
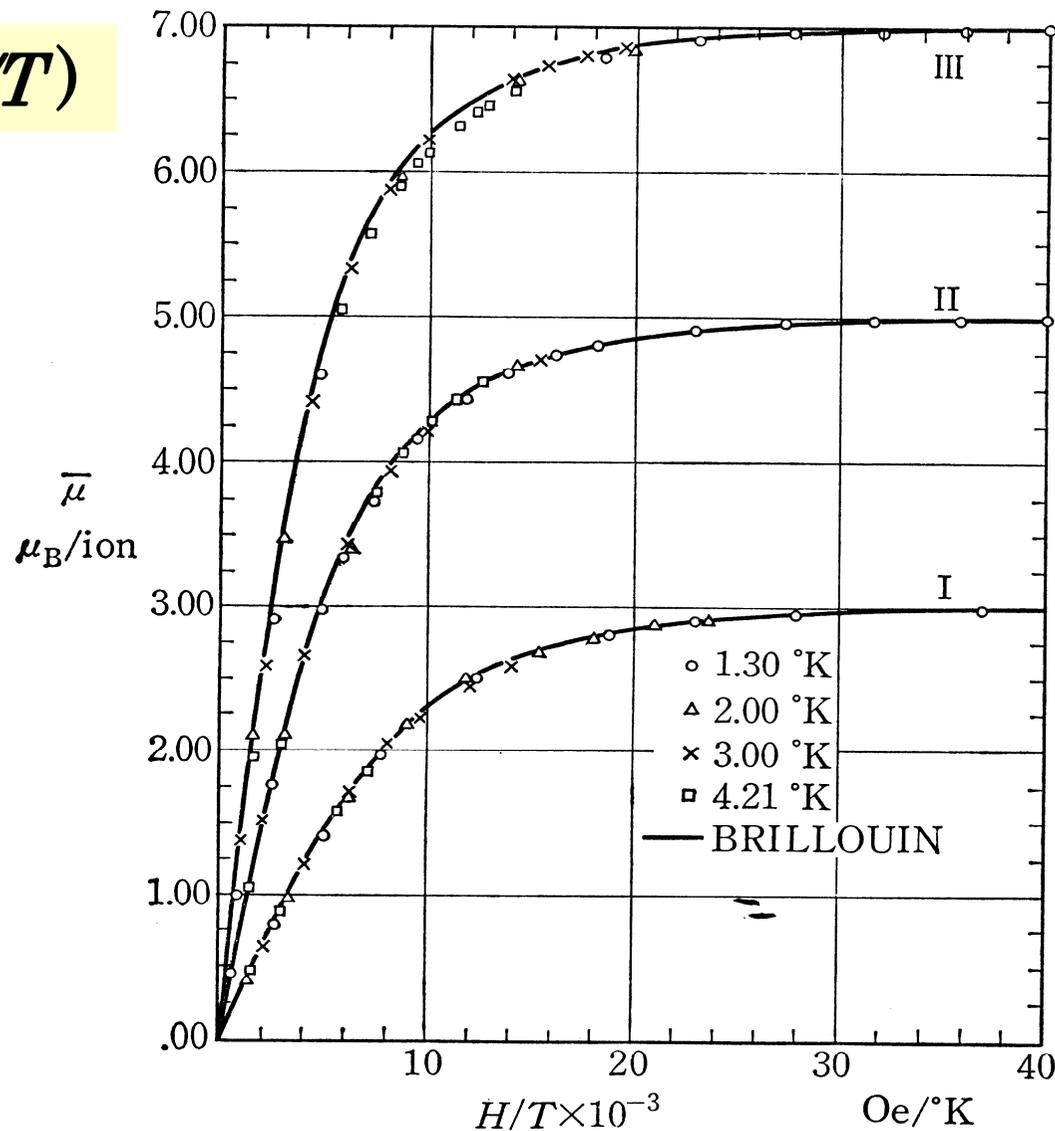


図 10.5 帯磁率の温度依存性の ($1/\chi$ vs. T)-プロット.

理想化されたキュリー常磁性体では局在磁気モーメント間に相互作用がなく、絶対零度まで磁気秩序は発生しない。しかし現実の磁性体ではモーメント間になんらかの相互作用があり、相互作用エネルギーを最小にするような秩序状態がある温度以下で発生する。相互作用の起源は後の節で扱うことにして、ここでは磁気秩序の発生を最も簡単なモデルで見ることにして、

$M(H/T)$



H/T

図 2-5 Brillouin 関数と実験値との比較 (Henry)

(I) クロムカリ明ばんについての実験値と $J=3/2$ の場合の $3B_{3/2}$ との比較。 Cr^{3+} は $J=3/2$ に相当するスピン磁気モーメントをもつ。

(II) 鉄アンモニウム明ばんでの Fe^{3+} ($J=5/2$) の実験値と $5B_{5/2}$ 。

(III) 硫化ガドリニウム(8水化物)の Gd^{3+} ($J=7/2$) の実験値と $7B_{7/2}$ 。

4f電子を含む希土類 イオンの常磁性

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{3kT} p^2 \quad p^2 = g_J J(J+1)$$

表 2-4 希土類元素の有効ボーア磁子数

| イオン | f^n | 基底状態 | 実験値 | 理論値 1† | 理論値 2†† |
|------------------|----------|-------------|------|--------|---------|
| La ³⁺ | f^0 | $1S$ | dia | 0.00 | 0.00 |
| Ce ³⁺ | f^1 | $2F_{5/2}$ | 2.5 | 2.54 | 2.56 |
| Pr ³⁺ | f^2 | $3H_4$ | 3.6 | 3.58 | 3.62 |
| Nd ³⁺ | f^3 | $4I_{9/4}$ | 3.8 | 3.62 | 3.68 |
| Pm ³⁺ | f^4 | $5I_4$ | — | 2.68 | 2.83 |
| Sm ³⁺ | f^5 | $6H_{5/2}$ | 1.5 | 0.84 | 1.55 |
| Eu ³⁺ | f^6 | $7F_0$ | 3.6 | 0.00 | 3.40 |
| Gd ³⁺ | f^7 | $8S_{7/2}$ | 7.9 | 7.94 | 7.94 |
| Tb ³⁺ | f^8 | $7F_6$ | 9.7 | 9.72 | 9.7 |
| Dy ³⁺ | f^9 | $6H_{15/2}$ | 10.5 | 10.63 | 10.6 |
| Ho ³⁺ | f^{10} | $5I_8$ | 10.5 | 10.60 | 10.6 |
| Er ³⁺ | f^{11} | $4I_{15/2}$ | 9.4 | 9.59 | 9.6 |
| Tm ³⁺ | f^{12} | $3H_6$ | 7.2 | 7.57 | 7.6 |
| Yb ³⁺ | f^{13} | $2F_{7/2}$ | 4.5 | 4.54 | 4.5 |
| Lu ³⁺ | f^{14} | $1S$ | dia | 0.00 | 0.00 |

† (2-31) 式から基底状態の g_J を用い $g_J \sqrt{J(J+1)}$ を計算したものの。

†† (2-32) 式を用い常温付近の p (有効ボーア磁子) を計算したものの (Van Vleck-Franck)。

3d 遷移金属イオンの磁気モーメント

軌道角運動量の消失

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{3kT} p^2$$

$$p^2 = 4S(S+1)$$

表 2-5 遷移元素 特に鉄族イオンの有効ボーア磁子
電子配置の後の記号は最低エネルギーの状態の L, S, J を示す
($^{2S+1}L_J$)。

| 電子構造 | イオン | p 実験値 | $g_J \sqrt{J(J+1)}$ | $\sqrt{4S(S+1)}$ |
|--------------------|------------------|---------|---------------------|------------------|
| $3d^1 \ ^2D_{1/2}$ | Ti ³⁺ | | 1.55 | 1.73 |
| | V ⁴⁺ | 1.8 | 1.55 | 1.73 |
| $3d^2 \ ^3F_2$ | V ³⁺ | 2.8 | 1.63 | 2.83 |
| $3d^3 \ ^4F_{3/2}$ | V ²⁺ | 3.8 | 0.77 | 3.87 |
| | Cr ³⁺ | 3.7 | 0.77 | 3.87 |
| | Mn ⁴⁺ | 4.0 | 0.77 | 3.87 |
| $3d^4 \ ^5D_0$ | Cr ²⁺ | 4.8 | 0 | 4.90 |
| | Mn ³⁺ | 5.0 | 0 | 4.90 |
| $3d^5 \ ^6S_{5/2}$ | Mn ²⁺ | 5.9 | 5.92 | 5.92 |
| | Fe ³⁺ | 5.9 | 5.92 | 5.92 |
| $3d^6 \ ^5D_4$ | Fe ²⁺ | 5.4 | 6.70 | 4.90 |
| $3d^7 \ ^4F_{9/2}$ | Co ²⁺ | 4.8 | 6.54 | 3.87 |
| $3d^8 \ ^3F_4$ | Ni ²⁺ | 3.2 | 5.59 | 2.83 |
| $3d^9 \ ^2D_{5/2}$ | Cu ²⁺ | 1.9 | 3.55 | 1.73 |

結晶場

結晶中でのイオンの電子状態

結晶中のイオンはまわりのイオンから静電場を受けている。

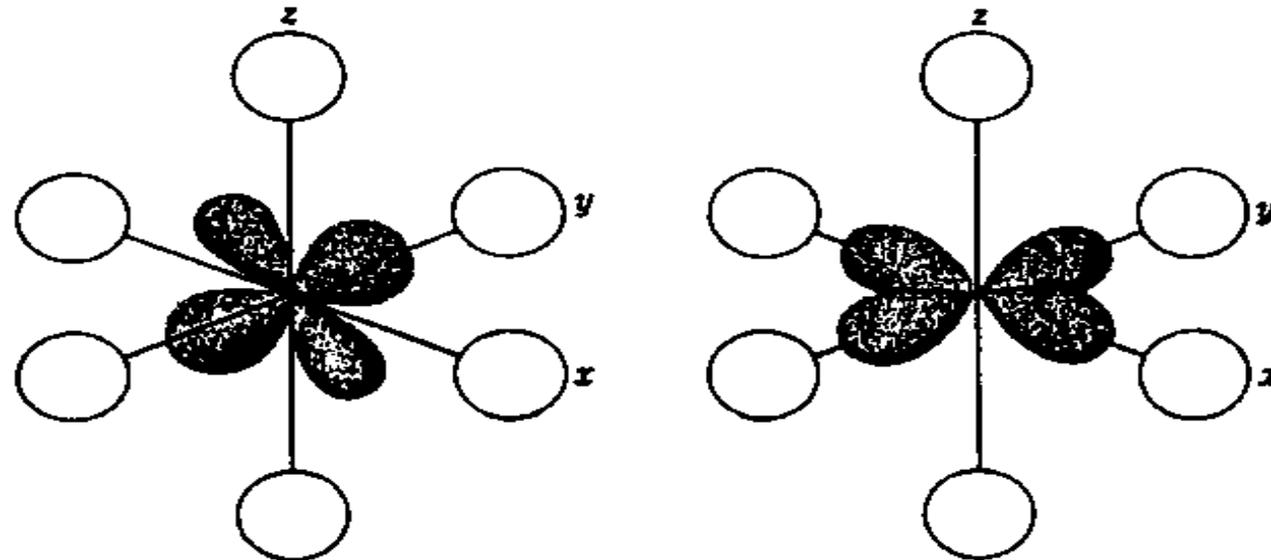
結晶場ポテンシャル: $\mathcal{H}_{\text{cryst}} = \sum_i V_{\text{cr}}(r_i)$

i : 不完全な shell の電子の番号、 r_i : その位置ベクトル

- ・ 正八面体的結晶場 (陰イオンに正八面体的に囲まれた遷移元素イオン)

$d\epsilon$: $d(yz)$ 、 $d(zx)$ 、 $d(xy)$

$d\gamma$: $d(x^2-y^2)$ 、 $d(3z^2-r^2)$



$d\epsilon$ 軌道 $d(xz)$ を示す $d\gamma$ 軌道 $d(x^2-y^2)$ を示す

正八面体的結晶場と d 軌道

(1) 複素関数表示

$$R_{32}(r)Y_2^m(\theta, \varphi) \quad (m = -2, -1, 0, 1, 2) \quad (3-14)$$

通常この解が水素様原子の波動関数として使われることが多く、エネルギーの固有解であると同時に角運動量の z 成分の固有解でもある。

(2) 実関数表示

$$d\varepsilon \text{ 軌道: } d_{xy} = f(r) \cdot xy, \quad d_{yz} = f(r) \cdot yz, \quad d_{zx} = f(r) \cdot zx \quad (3-15 a)$$

$$d\gamma \text{ 軌道: } d_{x^2-y^2} = f(r)(x^2 - y^2), \quad d_{z^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}f(r)(3z^2 - r^2) \quad (3-15 b)$$

ここで、 $f(r)$ は動径変数 $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ のみの共通の関数である。また、 $d\varepsilon$ 軌道と $d\gamma$ の2つに分類したのは、関数型の対称性からであり、以下に示すようにいずれも複素数表示の関数の1次結合で表せ、球対称のポテンシャルエネルギーをもつ水素様原子の場合はそれらのエネルギー固有値は等しく縮退している。しかし、後に述べるように結晶中ではその対称性と関連して物理的に重要な意味をもつ。

実関数表示と複素関数表示の間には以下の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} d_{z^2} &= R(r)r^2 Y_2^0(\theta, \phi), \quad d_{yz} = -R(r)\frac{r^2}{\sqrt{2}i}(Y_2^1 + Y_2^{-1}) \\ d_{zx} &= -R(r)\frac{r^2}{\sqrt{2}i}(Y_2^1 - Y_2^{-1}), \quad d_{x^2-y^2} = R(r)\frac{r^2}{\sqrt{2}}(Y_2^2 + Y_2^{-2}) \\ d_{xy} &= R(r)\frac{r^2}{\sqrt{2}i}(Y_2^2 - Y_2^{-2}) \end{aligned} \quad (3-16)$$

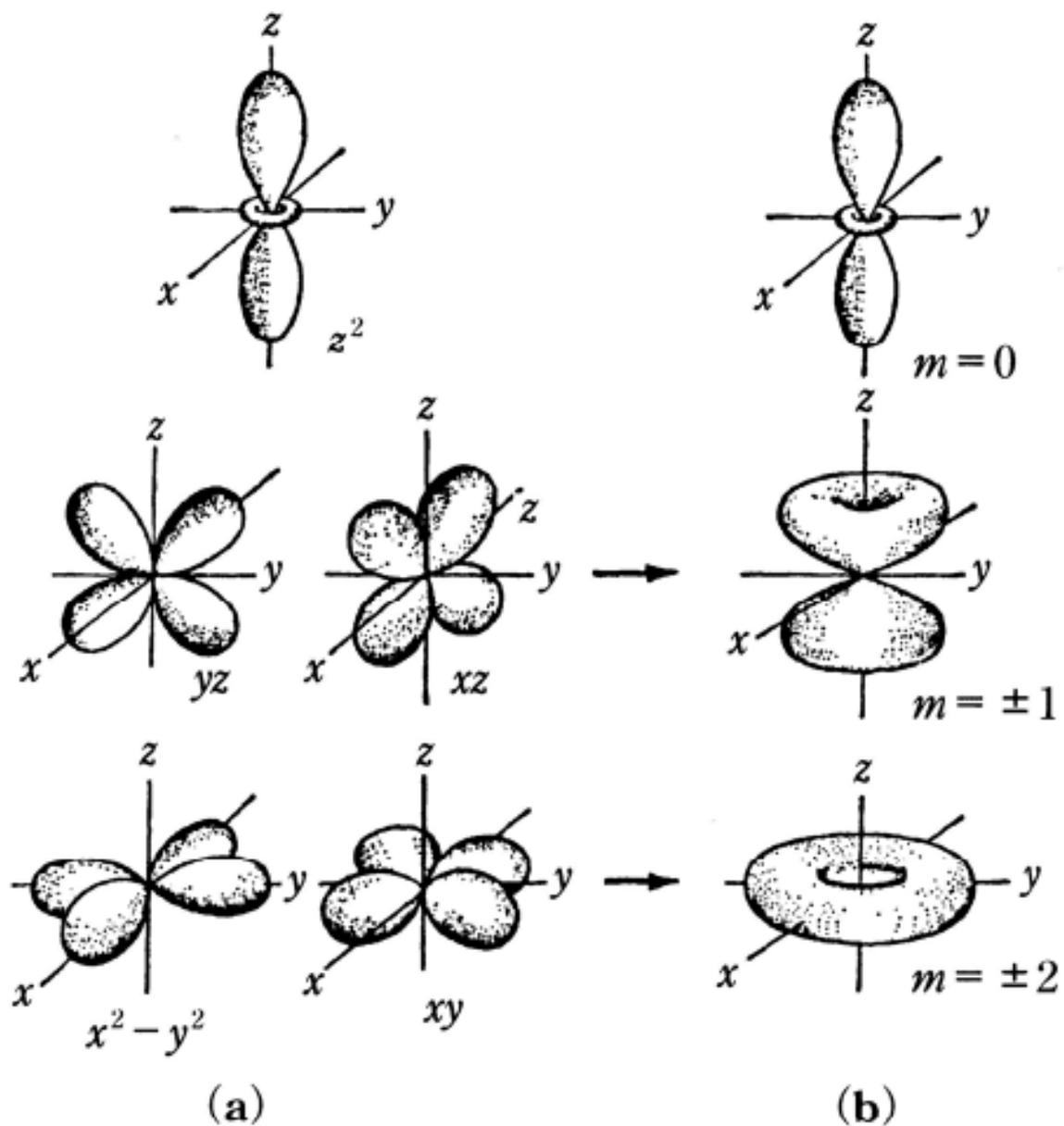


図 3-3 3d 波動関数の電子密度分布 ((a)実関数表現, (b)複素関数表現)

例として、 d_{xy} 関数を調べてみる。(3-16)式より、 $d_{xy} = R(r) \frac{r^2}{\sqrt{2}i} (Y_2^2 - Y_2^{-2})$

と球面調和関数で表し、 l_z を作用させると、(2-10 c)式より

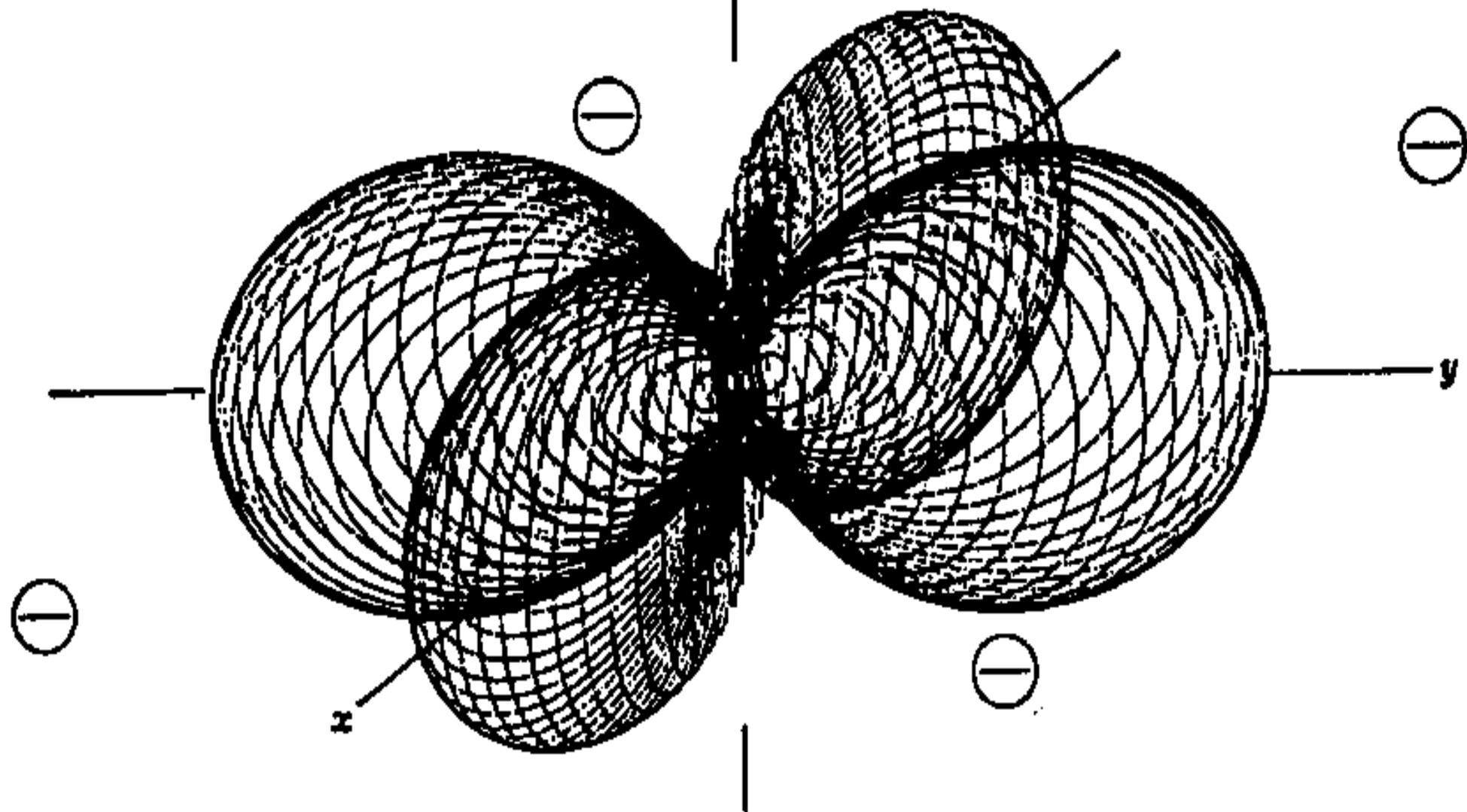
$$l_z d_{xy} = R(r) \frac{r^2}{\sqrt{2}i} l_z (Y_2^2 - Y_2^{-2}) = 2R(r) \frac{r^2}{\sqrt{2}i} (Y_2^2 + Y_2^{-2}) \neq d_{xy}$$

と d_{xy} 関数は l_z の固有状態でないことがわかる。平均値を計算すると

$$\begin{aligned} \langle l_z \rangle &= \int_0^\infty r^6 R^2(r) dr \cdot \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (Y_2^2 - Y_2^{-2})^* l_z (Y_2^2 - Y_2^{-2}) \sin \theta d\theta d\phi \\ &= 2 \int_0^\infty r^6 R^2(r) dr \cdot \iint (Y_2^{-2} - Y_2^2) (Y_2^2 + Y_2^{-2}) \sin \theta d\theta d\phi \end{aligned}$$

となり、球面調和関数の直交定理(2-11)より、 $\langle l_z \rangle = 0$ が得られる。

$$\Phi_2'(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{2\pi}}(e^{i2\varphi} + e^{-i2\varphi}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 2\varphi$$



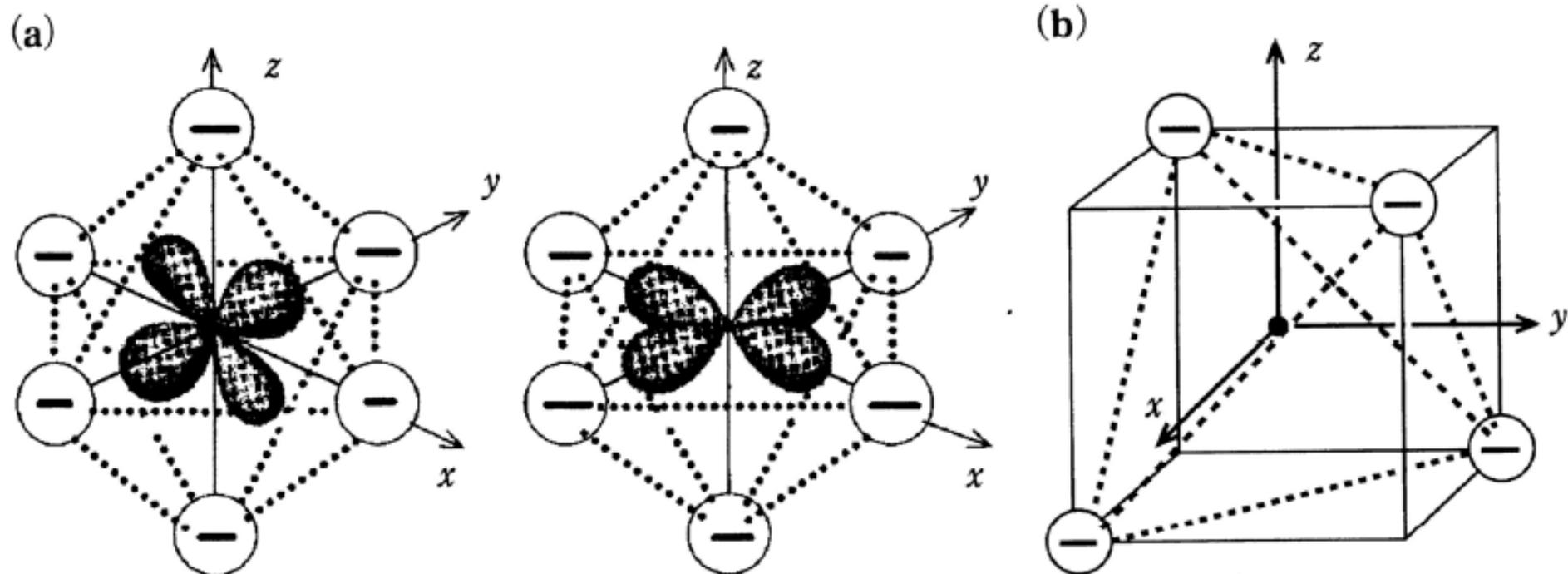
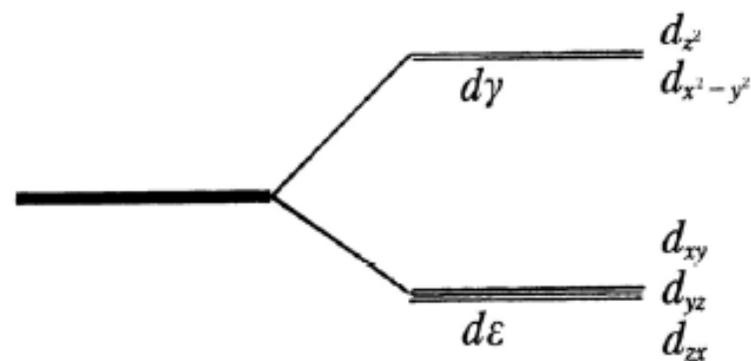


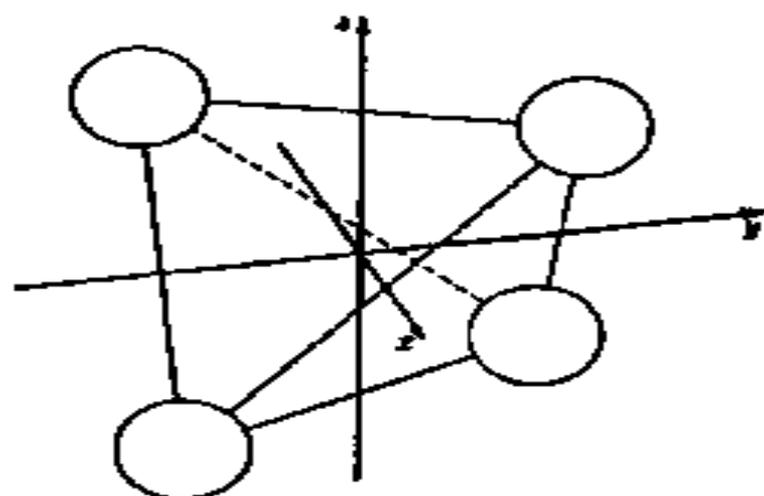
図 3-4 (a) 正 8 面体配置と d 軌道 (左は d_{zx} 軌道, 右は $d_{x^2-y^2}$ 軌道. $d_{x^2-y^2}$ 軌道は \ominus イオンの方向へ伸びているのでエネルギーが高い). (b) 4 面体配置 (● 中心イオンと \ominus イオンの位置のみを示す)



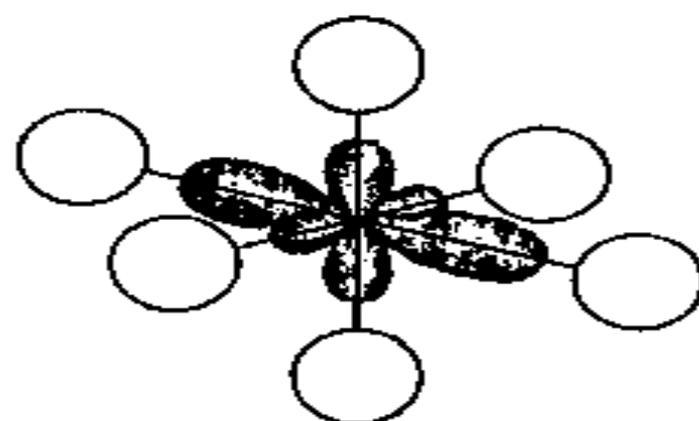
・正四面体的結晶場

正八面体的結晶場、正四面体的結晶場→立方対称

$$V_{tet} = A \left(x^2 + y^2 + z^2 - \frac{3}{5} r^2 \right)$$



正四面体的結晶場
この場合は d_z^2 軌道の方がエネルギーが低い。



斜方対称の下での d_f 軌道の混合。軸方向の電子雲ののび方が z 軸でそれぞれ異なる。

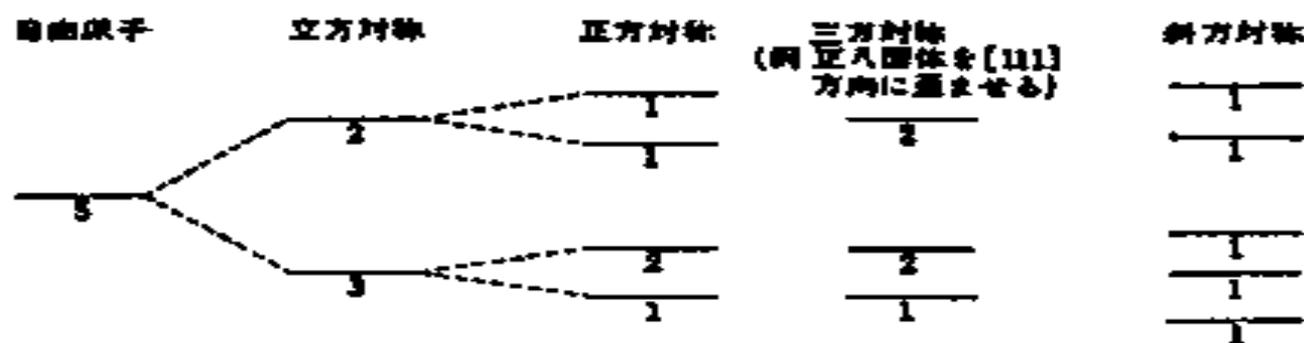


図 2-5 d 単位の分裂

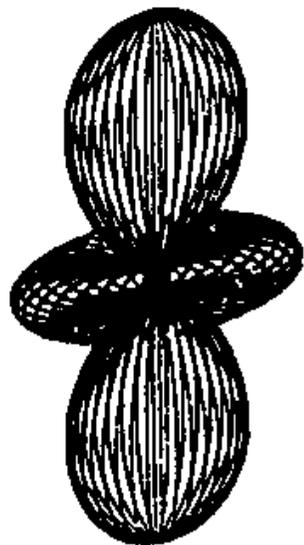
各単位の数字は軌道の縮退度を表わす。各単位のエネルギーの相対的な高低は結晶場の性質による。たとえば正八面体立方対称と正四面体立方対称では、 d_e と d_f のエネルギーの高低は入れかわる。

軌道角運動量の消失

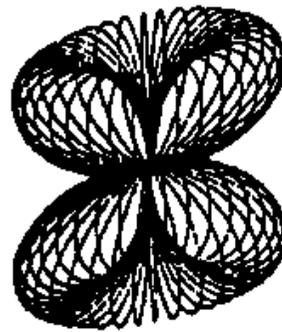
- 結晶場が十分に低対称
- 最低エネルギーの軌道状態は縮退がなくなる。
 - 波動関数は実関数で表される。
 - 軌道角運動量のこの状態に対しての期待値 = 0

$$l = (\hbar/i)[r \times \text{grad}]$$

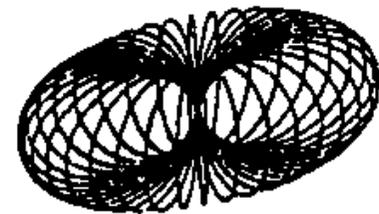
$$\begin{aligned} \langle L \rangle_{\Delta V} &= \int \psi L \psi d\tau = \int \psi^* L \psi^* d\tau \\ &= - \left\{ \int \psi L \psi d\tau \right\}^* = - \langle L \rangle_{\Delta V}^* \end{aligned}$$



d
 $m=0$



d
 $m=1$



d
 $m=2$

例として、 d_{xy} 関数を調べてみる。(3-16)式より、 $d_{xy} = R(r) \frac{r^2}{\sqrt{2}i} (Y_2^2 - Y_2^{-2})$

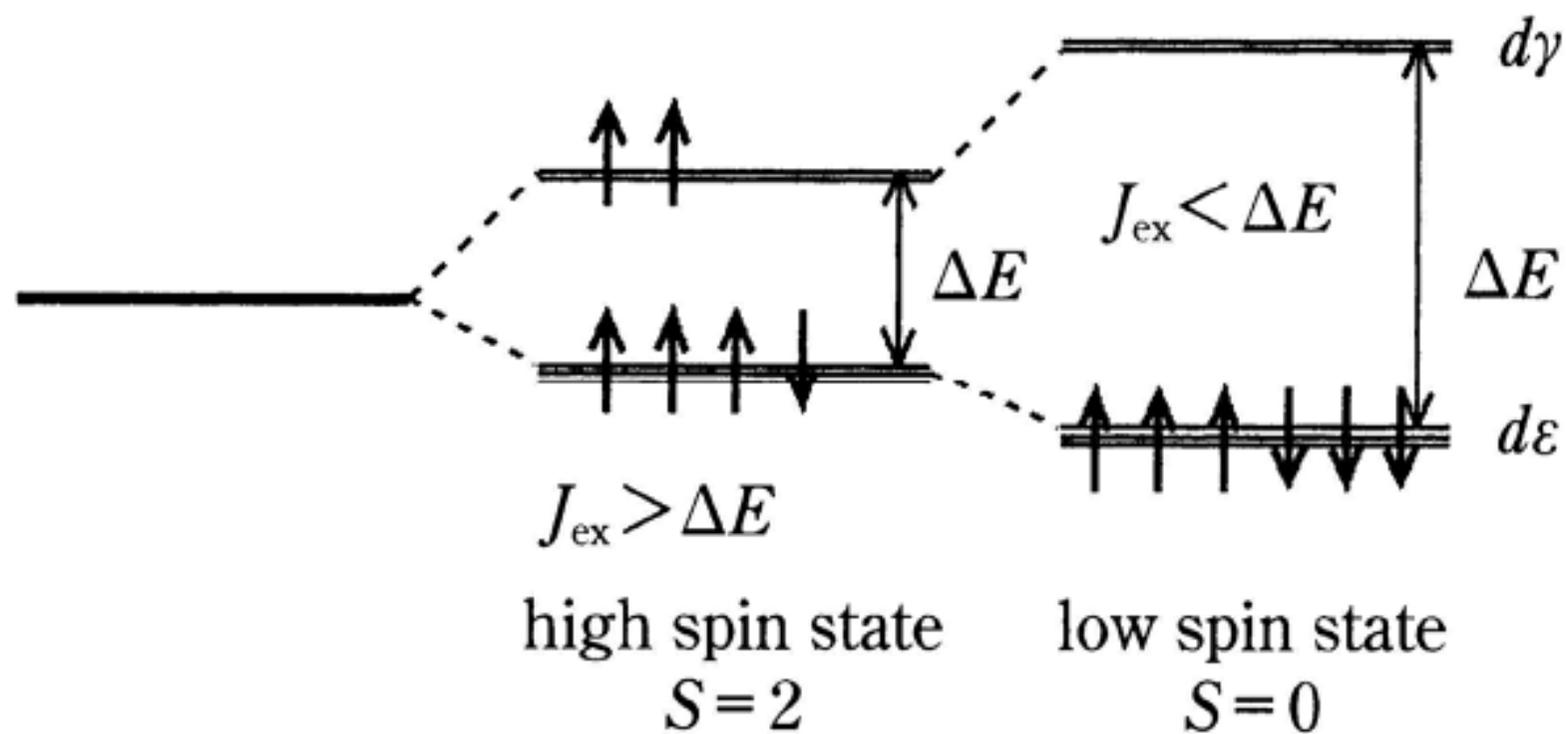
と球面調和関数で表し、 l_z を作用させると、(2-10 c)式より

$$l_z d_{xy} = R(r) \frac{r^2}{\sqrt{2}i} l_z (Y_2^2 - Y_2^{-2}) = 2R(r) \frac{r^2}{\sqrt{2}i} (Y_2^2 + Y_2^{-2}) \neq d_{xy}$$

と d_{xy} 関数は l_z の固有状態でないことがわかる。平均値を計算すると

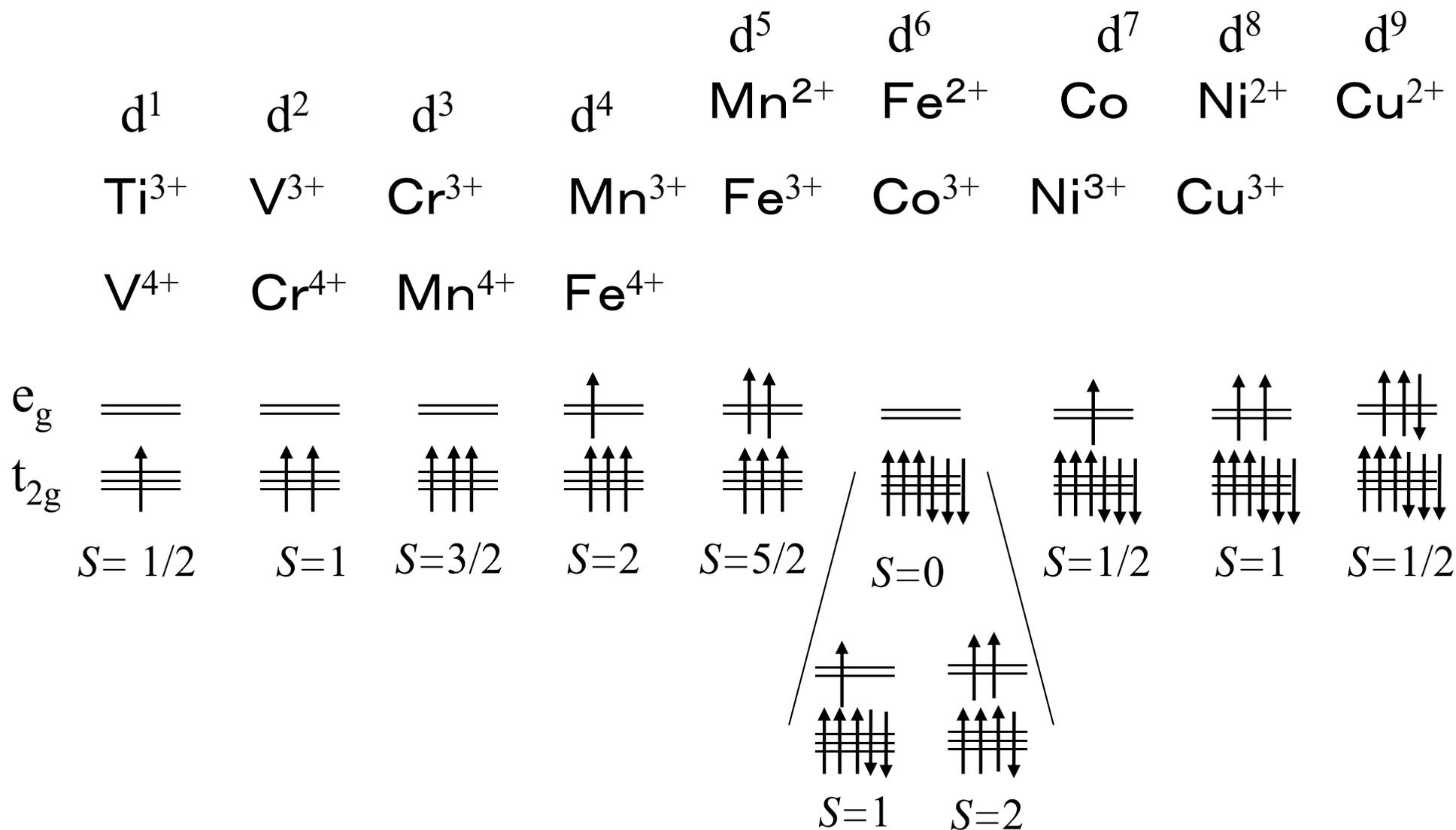
$$\begin{aligned} \langle l_z \rangle &= \int_0^\infty r^6 R^2(r) dr \cdot \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (Y_2^2 - Y_2^{-2})^* l_z (Y_2^2 - Y_2^{-2}) \sin \theta d\theta d\phi \\ &= 2 \int_0^\infty r^6 R^2(r) dr \cdot \iint (Y_2^{-2} - Y_2^2) (Y_2^2 + Y_2^{-2}) \sin \theta d\theta d\phi \end{aligned}$$

となり、球面調和関数の直交定理(2-11)より、 $\langle l_z \rangle = 0$ が得られる。



結晶場の大きさが異なる場合の Fe^{2+} の d 電子配置

Electron Configuration in Transition Metal Ions



Hunds' rule and Crystal Electric Field Effect

固有の磁気モーメントによる常磁性

Curieの法則

z 軸方向に磁場 H があるときの、固有の磁気モーメント（最低エネルギーの J 多重項）を考える。

$$\heartsuit E(J, M_J) = g_J \mu_B H M_J$$

温度 T でこの状態が実現している相対確率 $\sim \exp\{-E(J, M_J)/kT\}$

磁場 H での磁化

$$M(H, T) = \frac{N \left\{ \sum_{M_J=-J}^J (-g_J \mu_B M_J) \exp(-g_J \mu_B H M_J / kT) \right\}}{\left\{ \sum_{M_J=-J}^J \exp(-g_J \mu_B H M_J / kT) \right\}}$$

N : 原子数 (/mol)、 $k=k_B$: Boltzmann定数

磁場 $H \rightarrow 0$ での帯磁率 (Curieの法則)

$$\lim_{H \rightarrow 0} \chi(H, T) = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H} = \frac{C}{T}$$

$$C = N g_J^2 \mu_B^2 J(J+1) / 3k$$

C : Curie定数

有限磁場下での磁化は、以下のように与えられる。

$$M(H, T) = Ng_J \mu_B J B_J \left(\frac{Jg_J \mu_B H}{kT} \right)$$

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J}$$

$B_J(x)$: Brillouin関数

$x \rightarrow 0 : B_J(x) \rightarrow (J+1)x/3J^2 \quad H/T \rightarrow 0 : M \rightarrow (C/T)H$ (Curie則)

$x \rightarrow \infty : B_J(x) \rightarrow 1 \quad H/T \rightarrow \infty : M \rightarrow Ng_J \mu_B J$ (飽和磁化)

キュリー・ワイス則

二つの局在スピン \mathbf{S}_i と \mathbf{S}_j の間に

$$\mathcal{H}' = -2J_{ij}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (10.11)$$

という形の相互作用があるものとする。係数 J_{ij} が正ならば \mathbf{S}_i と \mathbf{S}_j が平行、負ならば反平行の状態がエネルギー的に安定である。このスピン系のエネルギーは外部磁場による項と併せて

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i, j \rangle} 2J_{ij}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g\mu_B\mathbf{H} \cdot \sum_i \mathbf{S}_i \quad (10.12)$$

と書かれる。ここで $\sum_{\langle i, j \rangle} \dots$ はスピンの対についての和を意味する。これを次のような近似で扱う。

今スピン \mathbf{S}_i に着目し、相互作用する相手のスピンをその平均の値で置き換えてしまう。さらに問題を単純にするため、ここでは最隣接 (nearest neighbor) の相互作用だけを残すことにする。このとき (10.12) 式は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{MF}} &= - \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \left(\sum_{\text{n.n.}} 2J \langle \mathbf{S}_j \rangle + g\mu_B \mathbf{H} \right) \\ &= -g\mu_B \sum_i \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{H} + \mathbf{H}_{\text{int}}) \quad \mathbf{H}_{\text{int}} = \frac{1}{g\mu_B} \sum_{\text{n.n.}} 2J \langle \mathbf{S}_j \rangle \end{aligned} \quad (10.13)$$

と書き直すことができる*. つまりここでは他のスピンの相互作用の効果が実効的な内部磁場 \mathbf{H}_{int} に押し込められた形になっている. このように多体相互作用を平均的な場で置き換える近似を平均場近似 (mean field approximation) あるいは分子場近似 (molecular field approximation) と呼ぶ.

J が正の場合, 発生する内部磁場は外からかけた磁場と同じ向きであり, その大きさは

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_{\text{int}} &= \frac{1}{g\mu_B} \sum_{\text{n.n.}} 2J \langle \mathbf{S}_j \rangle \\ &= \frac{2zJ}{Ng^2\mu_B^2} \mathbf{M} = \lambda \mathbf{M}\end{aligned}\tag{10.14}$$

によって磁化 \mathbf{M} と結びついている. ここで z は最隣接スピンの数である. このような近似を行うことによって, 外部磁場と内部磁場を合わせた有効磁場 $\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H} + \mathbf{H}_{\text{int}}$ の中の自由スピンの問題に帰着されたことになる. 磁化を与え

* (8.10) 式の全角運動量 J と (8.19) 式の交換相互作用 J を混同しないように.

る式は先の自由モーメントのときの (10.10) 式と同様に考えて,

$$M = Ng\mu_B S B_S \left(\frac{g\mu_B S (H + \lambda M)}{k_B T} \right) \quad (10.15)$$

となる。(10.10) 式との相違はブリルアン関数の引数に M 自身が入っていることである。

(10.15) 式で H, M がともに小さい場合を考えよう。このときブリルアン関数の性質, $B_S(x) \approx \frac{S+1}{S} \frac{x}{3}$ ($x \ll 1$) を使うと,

$$M = Ng\mu_B \frac{S(S+1)}{3} \frac{g\mu_B (H + \lambda M)}{k_B T} \quad (10.16)$$

$$M = \frac{C}{T} (H + \lambda M), \quad C = Ng^2 \mu_B^2 \frac{S(S+1)}{3k_B}$$

であるから、 $H \rightarrow 0$ の極限で

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H} = \frac{C}{T - T_c}, \quad T_c = \lambda C \quad (10.17)$$

となることがわかる。この帯磁率は $T \rightarrow T_c$ で発散的に増大する。 $T < T_c$ では図 10.6(b) のようにすべてのスピンの方向にそろった強磁性状態が出現する。

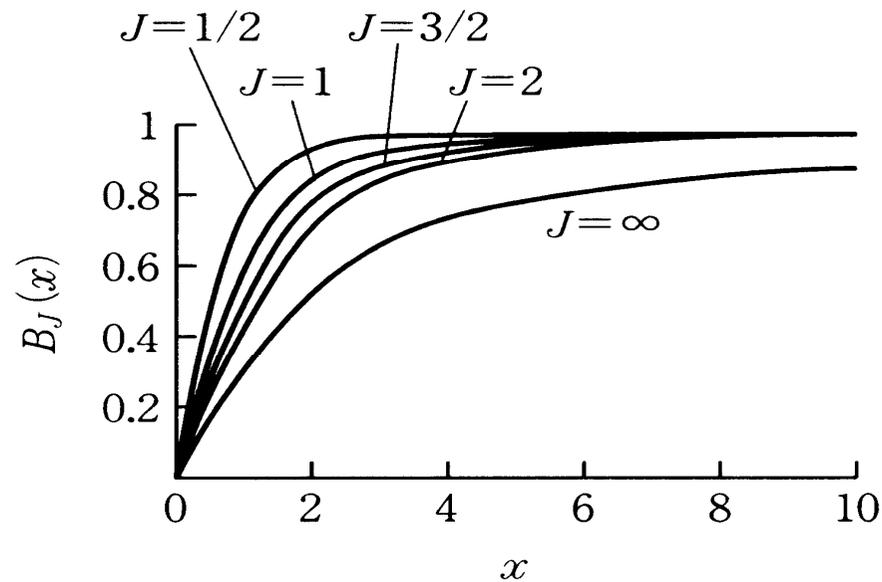


図 10.4 ブリルアン関数.

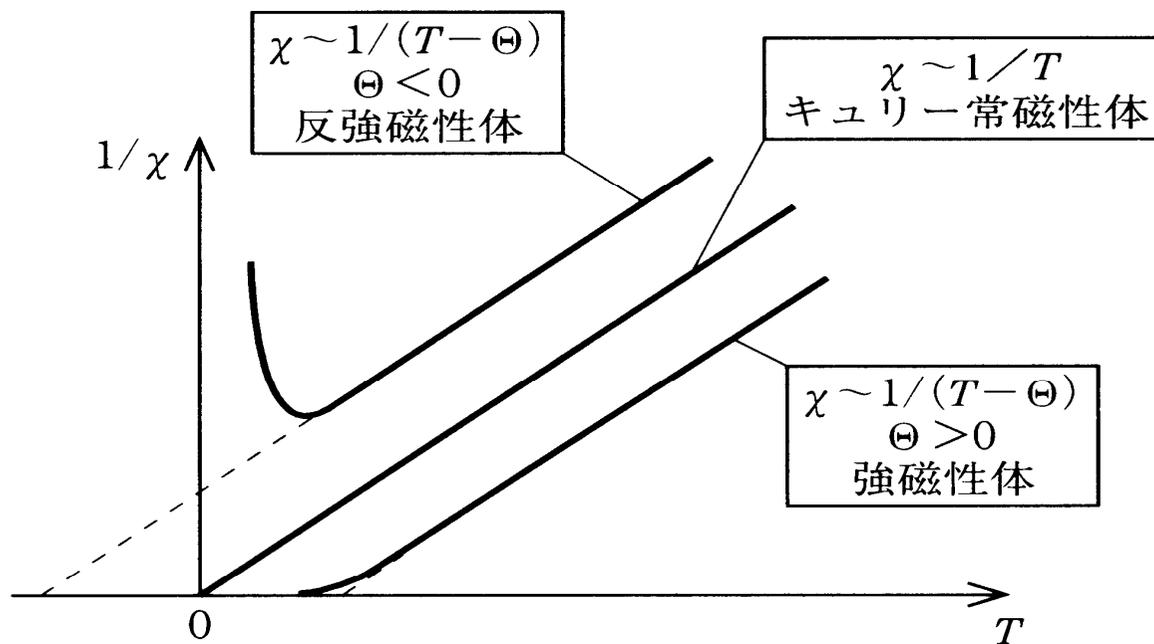


図 10.5 帯磁率の温度依存性の $(1/\chi \text{ vs. } T)$ -プロット.

最隣接スピン間の相互作用定数が負 ($J < 0$) である場合, 周囲のスピンによる内部磁場は外部磁場と逆向きである. したがって秩序状態としては図 10.6(c) のように互い違いのスピン配列が安定となる. これが反強磁性状態である. 反強磁性秩序状態への転移温度はネール (Néel) 温度 T_N と呼ばれる. $T > T_N$ の常磁性状態での帯磁率は

$$\chi(T) = \frac{C}{T + T_N} \quad (10.18)$$

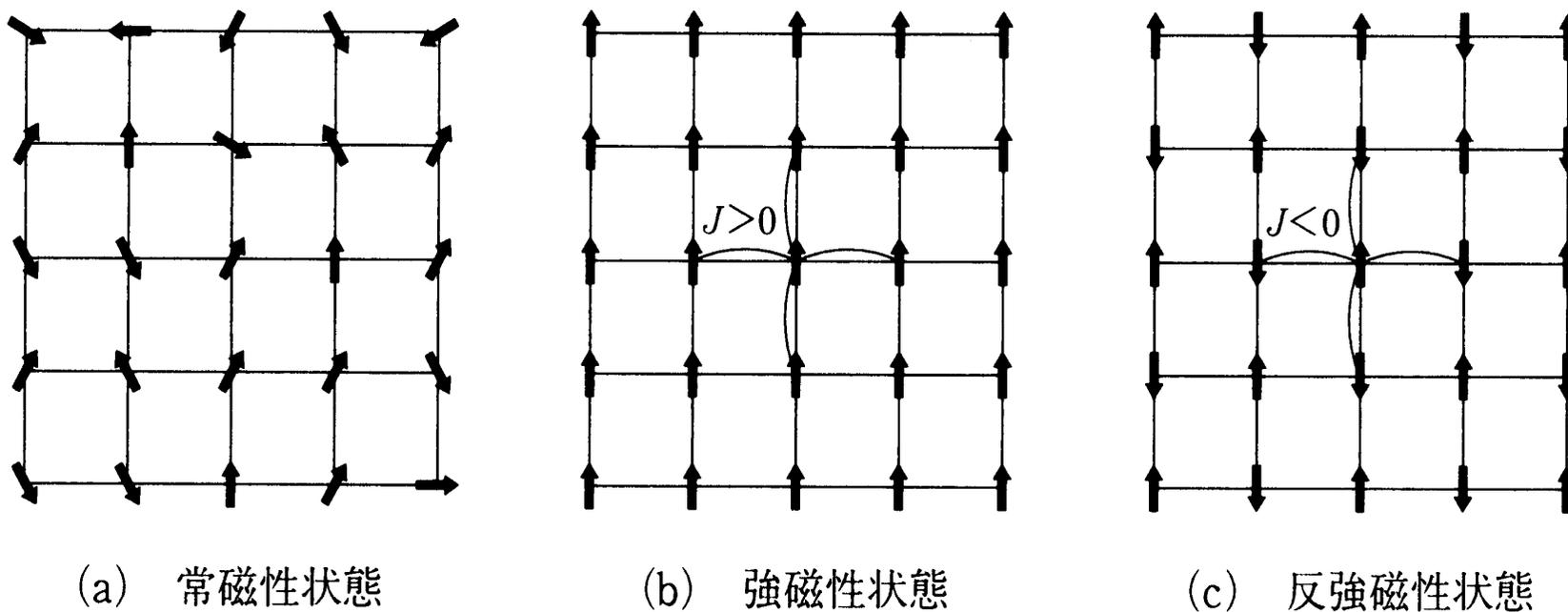


図 10.6 局在スピン系のスピン配列.

の形となる。

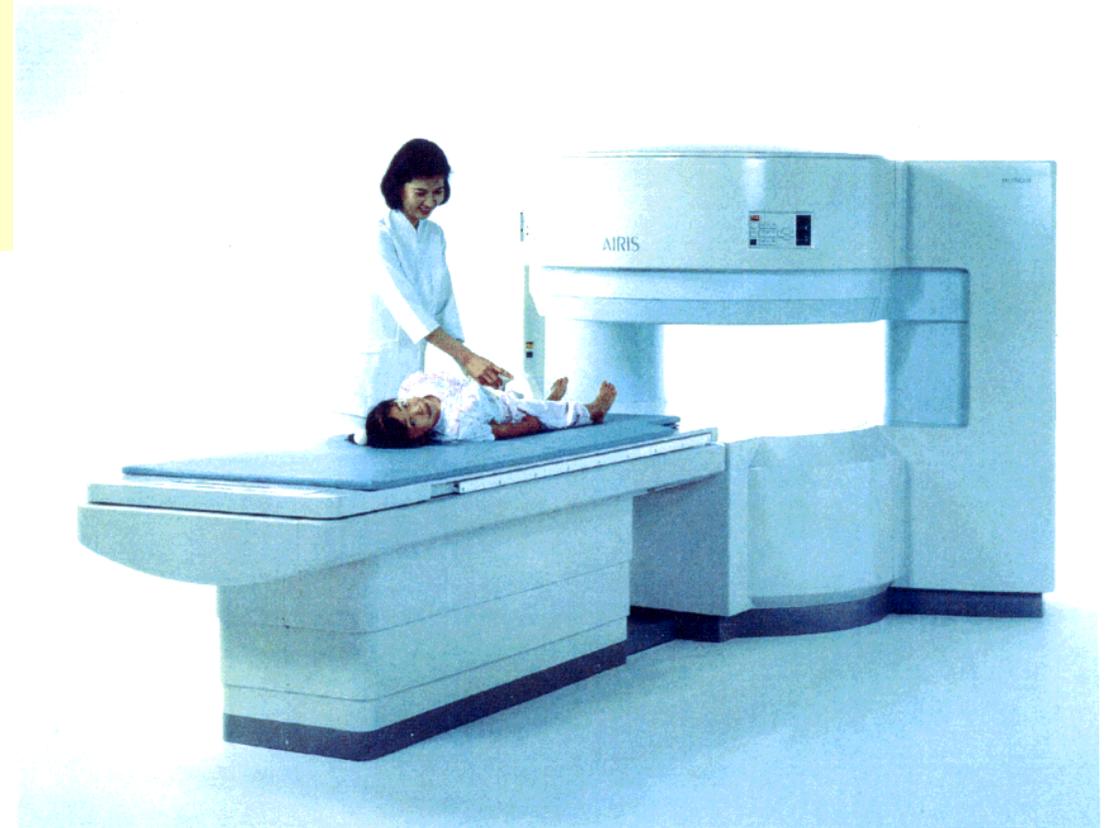
一般に局在モーメント系の常磁性状態の帯磁率は

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \Theta} \Rightarrow \frac{1}{\chi(T)} = \frac{1}{C}(T - \Theta) \quad (10.19)$$

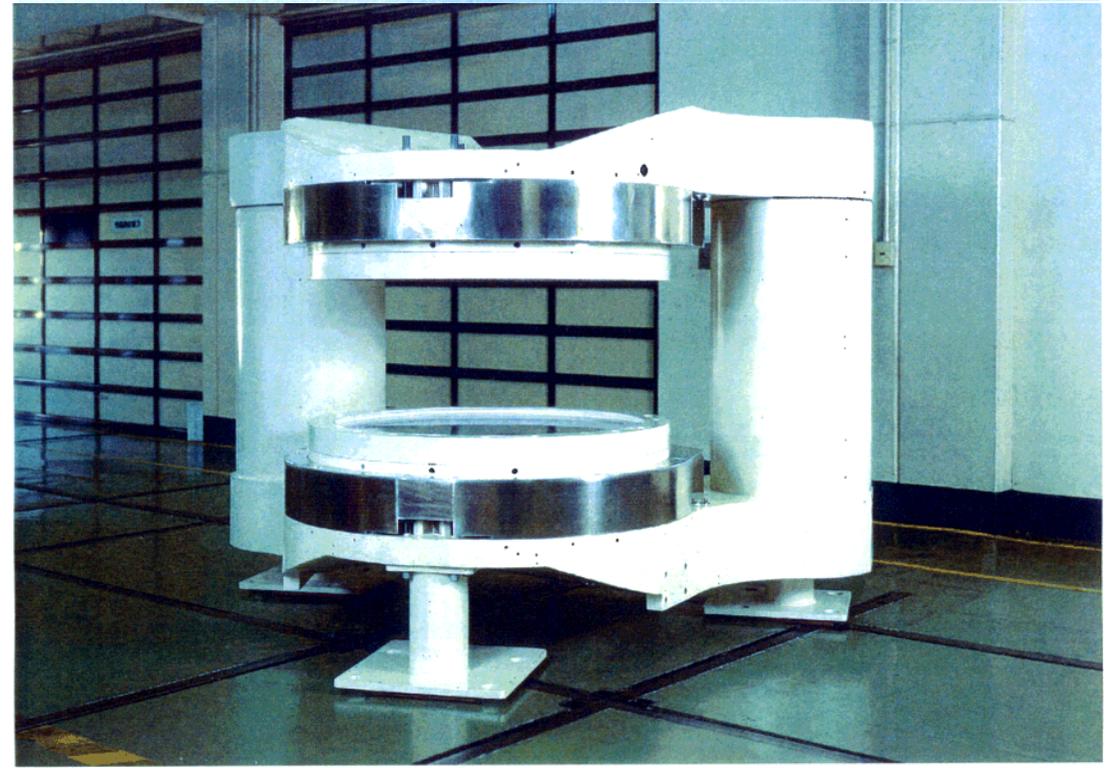
の形となる。(10.19) 式はキュリー・ワイスの法則、 Θ はワイス (Weiss) 温度と呼ばれる。図 10.6 に示したように、 $1/\chi$ を T に対してプロットしたものは直線となり、その温度軸の切片が Θ を与える。 $\Theta > 0$ であればモーメント間の相互作用は強磁性的、 $\Theta < 0$ であれば反強磁性的である。

磁気共鳴画像診断装置

Magnetic Resonance Imaging



Nd-Fe-B系永久磁石を
用いたMRI用磁石



レポート：8-1

磁性体の磁気転移温度を求める。

磁気転移温度 T_M 以下では、磁場がゼロ $H=0$ でも、磁化 M が発生することを用いて、(10.16) から磁気転移温度 T_M が

$$k_B T_M = 2zJS(S+1)/3$$

と表すことができることを示せ。 またその理由を述べよ。

レポート：8-2

$$d_{x^2-y^2} = R(r) \frac{r^2}{\sqrt{2}} (Y_2^2 + Y_2^{-2})$$

をd軌道とするととき、 $\langle d_{x^2-y^2} | l_z | d_{x^2-y^2} \rangle = 0$ となることを示せ。