



磁気物理の基礎

1. 原子の磁性と交換相互作用

Fundamental Physics of Magnetism

1. Origin of Atomic Moments and Exchange Interaction

藤井博信 広島大学総合科学部

H. Fujii, Faculty of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University

現代を担うエレクトロニクス、自動車および情報産業の分野において、磁性材料は、半導体材料とともに車の両輪にたとえられるように、なくてはならない基盤材料である。今後は、さらに高機能化を目指した材料開発に加えて、環境調和型、リサイクル可能な材料としてさらなる発展が期待されている。本講座では、磁気の実用研究を狙いとして研究を始めようとする技術者やこれから磁気物理の基礎の勉強を始めようとする大学院生を対象として、基礎磁性について、6回隔月連載の予定で講義する。磁気現象は、電子の運動に起源している以上、その性質を語るには、量子論を用いないわけにはいかない。量子力学の基礎的なところだけは自学自習していただかなくてはならない。また、読者に統一的な描像を与えるためには、詳細な記述はさけた方が良くと考えられる箇所がある。その際には、参考文献を充実させる形を取った。なお、講義を進めるに当たっては、物質の磁性として希土類鉄族化合物を想定している。つまり、希土類の磁性の担い手である4f電子は原子に局在した振舞を示す。一方、鉄族の3d電子は、遍歴的振舞を示す。したがって、この系においては局在・遍歴の両磁性の側面を余すところなく露呈し、興味深い磁気特性を示しているのである。本講座の内容は、以下のとおりである。

1. 原子の磁性と交換相互作用
2. 局在磁気モーメントの秩序磁性と相転移
3. 伝導電子の磁性と間接交換相互作用
4. 金属系の秩序磁性
5. 磁気異方性と磁歪
6. 磁性と伝導現象

第1,2章では、局在電子系の磁性について、第3,4章では、遍歴電子系の磁性について、さらに、第5,6章では、磁気に付随した現象を取り上げている。何分にも、話題が広範にわたるため、内容に粗密な箇所や不得意で要領をえないところが現れると思う。こうした点については、お許し願いたい。また、稿を進めるとともに内容を若干変更することもありうると思う。この点もあらかじめご了解いただきたい。

1. 原子の磁性と交換相互作用

原子は、よく知られているように、原子核と電子からなる。電子は、原子核の回りを回転（軌道運動）すると同時に、自分自身の回りを自転（スピン運動）している。電磁気学で学んだように、閉電流は磁気モーメントと等価（等価磁石板の定理）であるから、電子はそれ自身軌道とスピンによる磁気モーメントをもっている。これが磁石の源である。原子は複数の電子を含むので、電子同士が強め合ったり打ち消しあったりして原子が磁気モーメントをもつ場合も、もたない場合もある。もつ場合には、原子磁気モーメント（原子磁石）同士の間には磁気相互作用が働き、さまざまな磁性を示す。すなわち、それらの磁気モーメントがすべて一方向にそろった物質（強磁性体）や反平行にそろった物質（反強磁性体やフェリ磁性体）が存在する。これらは、原子磁気モーメント間に平行または反平行にしようとする力が働くためである。これらの相互作用は、古典物理学では理解できない大きな作用力であり、量子力学的な交換相互作用に起源することが明らかにされた。

ここでは、原子に局在した電子に立脚し、原子が示す磁性とそれらの間に働く交換相互作用について考えてみよう。この範囲の詳細な記述に関しては参考文献の中の教科書^{1)~11)}を参考頂きたい。

1.1 磁気モーメントの起源

電子は、自転（スピン）に由来する固有の角運動量 $\hbar s$ をもち、それに比例した磁気モーメント μ_s

$$\mu_s = -g \mu_B s \quad (1.1.1)$$

をもつ。ここで、 μ_B はボーア磁子数 (Bohr magneton) と呼ばれ

$$\mu_B \equiv e\hbar/2mc = 0.927 \times 10^{-20} \text{ emu} \quad (1.1.2)$$

で与えられる。 e, m, \hbar , および c は、それぞれ、電子の電荷、質量、プランク定数、および光速である。ただし、電子の電荷は $-e$ ($e > 0$) とする。また g (g -value) は、 $g = 2.0023$ で与えられる定数でほぼ2とみなせる。

このスピン磁気モーメントは、 $-e$ の電荷をもった電子が角運動量 $\hbar s$ で自転しているとき、その閉電流は、磁気

モーメントと等価であることを考えれば理解できる。しかし、スピン磁気モーメントの定量的な理解は、Dirac が確立した相対論的な量子論の知識が必要で、ここでは立ち入らないことにする。詳細は文献¹²⁾を参照ください。

外部磁場 \mathbf{H} を作用すると、スピン磁気モーメントによるエネルギーは

$$-\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{H} = g \mu_B \mathbf{s} \cdot \mathbf{H} \quad (1.1.3)$$

で与えられる。つまり、スピン角運動量子数が $1/2 \hbar$ の場合には磁場により縮退が解け、磁場と平行と反平行に向けた 2 準位 $\mu_B H$ と $-\mu_B H$ にエネルギー分裂する。

電子は、また $-e$ の電荷をもち、原子核のまわりを回っているの軌道角運動量をもっている。この軌道角運動量は一つの閉電流に相当するから、電磁気学に従うと、(電流の大きさ) \times (軌道の面積) = (軌道磁気モーメント) の関係が成り立つので、軌道磁気モーメントの大きさは、

$$\boldsymbol{\mu}_l = \frac{1}{c} \frac{ev}{2\pi r} \times \pi r^2 = -\frac{e}{c} \frac{1}{2} |\mathbf{r} \times \mathbf{v}| = -\frac{e}{2mc} |\mathbf{r} \times m\mathbf{v}| \quad (1.1.4)$$

とける。ここで、 r は軌道半径、 v は電子の速度である。また電流 $(ve/2\pi r)$ の前にある $1/c$ は、 e を esu 単位、 μ を emu 単位で表すガウス単位系を用いたためのものである。

磁場がない場合は、軌道運動による磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_l$ は、ベクトル

$$\boldsymbol{\mu}_l = -\frac{e}{2mc} [\mathbf{r} \times \mathbf{p}] = -\frac{e\hbar}{2mc} \mathbf{l} = -\mu_B \mathbf{l} \quad (1.1.5)$$

と書ける。ここで、 $\hbar \mathbf{l}$ は $[\mathbf{r} \times \mathbf{p}]$ で定義された軌道角運動量である。磁場がある場合には、 $m\mathbf{v}$ は運動量 \mathbf{p} に等しくなく、

$$m\mathbf{v} = \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (1.1.6)$$

の関係にある。ここで、 $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ は電子の位置でのベクトル・ポテンシャルであり、 $\text{rot } \mathbf{A} = \mathbf{H}$ の関係にある。ここでは

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [\mathbf{H} \times \mathbf{r}] \quad (1.1.7)$$

と置くと、

$$\boldsymbol{\mu}_l(\mathbf{H}) = -\mu_B \mathbf{l} - \frac{e^2}{4mc^2} \{r^2 \mathbf{H} - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{H}) \mathbf{r}\} \quad (1.1.8)$$

となる。この第 2 項は反磁性帯磁率 χ_d 、

$$\chi_d = -\frac{e^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle_{av} \quad (1.1.9)$$

を与えている。 $\langle r^2 \rangle_{av}$ は電子軌道半径の平均値である。

原子核もまた角運動量 \mathbf{I} をもつとき、次式のような核磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_N$ をもつ。

$$\boldsymbol{\mu}_N = g_N \mu_N \mathbf{I} \quad (1.1.10)$$

このとき、

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2Mc} = \frac{1}{1836} \mu_B \quad (1.1.11)$$

と表される。ここで μ_N は核磁子、 M はプロトンの質量である。しかしながら、 μ_N は電子のボーア粒子 μ_B に比べて約 $1/2000$ で、通常は原子核の磁気モーメントの寄与は無視してもよい。

1.2 自由原子の磁気モーメント

一般に、原子には複数個の電子が属しているが、個々の電子は、原子核の正電荷とほかの電子の電荷雲がつくる有効球対称ポテンシャルの中を運動していると解釈してよい。この場合の電子状態は、水素原子模型で求めた主量子数 n 、軌道量子数 l ($l=0, 1, 2, \dots, n-1$)、磁気量子数 m_l ($m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$)、スピン量子数 m_s ($m_s = 1/2, -1/2$) で指定されるエネルギー状態にあると考えて差し支えない。つまり、各原子軌道にはエネルギーの低い順にパウリの原理に従って、電子が占められる。例えば、バナジウム V(23) の電子状態は、電子配列 $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^3, 4s^2$ で与えられる。ここで、s, p, d は軌道量子数 l が、それぞれ、 $l=0, 1, 2$ に対応して名付けられている。また V では 3d 軌道よりも 4s 軌道の方がエネルギーが低くなっており、3d 軌道 ($l=2$) を満たす前に 4s 軌道を占めている点特徴的である。これは、遠心力の項 $\hbar^2 l(l+1)/2mr^2$ が、 l が大きいと固有エネルギーを高くし、波動関数を原子の中心方向に閉じこめる働きをするためである。V の例で解るように、3d-殻以外はすべて閉じた殻を形成し、全スピン角運動量 $\Sigma \mathbf{s}_i$ も、全軌道角運動量 $\Sigma \mathbf{l}_i$ も、それぞれの総和は零であり磁気モーメントに関与しない。したがって、不完全な 3d 殻のみがスピン角運動量および軌道角運動量を担っているのである。

今、一つの殻に n 個の電子が不完全に占められている場合を考えてみよう。 n 個の電子のうち、スピン s_i 、軌道 l_i とスピン s_j 、軌道 l_j の二電子の間には、(i) スピン-スピン相互作用、(ii) 軌道-軌道相互作用、および (iii) スピン-軌道相互作用が働いている。これらの相互作用のうちで、(i)、(ii) は、電子間のクーロン力とパウリの原理によって生じる。もしスピンの平行ならば、電子は、パウリの原理により異なった軌道を占め、両者はさほど接近することはない。しかし、もしスピンの反平行ならば、電子は同じ軌道に入り、両者は十分に接近する機会がある。その結果、スピンが平行よりも反平行の方がクーロンエネルギーを損ずると考えられる。したがって、同じ 3d 殻内では、クーロン相互作用エネルギー

$$\iint \varphi_i^* \varphi_j^* \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_i \varphi_j d\tau_i d\tau_j \quad (1.2.1)$$

は平行スピンの方が小さい。すなわち、原子の合成スピン $\mathbf{S} = \Sigma \mathbf{s}_i$ を最大にした方がエネルギー的に安定である。(ii) の軌道-軌道相互作用もまた、同じ殻内の n 個の電子の軌道角運動量 l_i が平行に結合し、 Σl_i を可能な限り大きな値をとる方がエネルギー的に安定である。これは、電子が向きをそろえて回れば、反対向きに回る場合より衝突が少な

く、クーロン反発力によるエネルギーの損失は小さい。つまり、軌道-軌道相互作用によって $L = \sum l_i$ 最大を満たす配列をとる。このように、不完全殻の基底状態を決めるには、「Hund の規則」と呼ばれる経験則

(1) 合成スピン S が最大であるようなスピン配列

$$S = \sum_{i=1}^n s_i \quad (1.2.2)$$

が最もエネルギーが低い。

(2) スピン S 最大の条件の下で、合成軌道角運動量の大きさ L が最大となるような軌道配置

$$L = \sum_{i=1}^n l_i \quad (1.2.3)$$

が最もエネルギーが低いという関係が成り立っている。これらの相互作用の結果、不完全殻をもった d- または f- 電子状態は多重項に分かれるが、各多重項 (L, S) は未だ $(2L+1)(2S+1)$ 重に縮退している。

さらに、 L と S の間には、(iii) のスピン-軌道相互作用が働いている。今、電子がスピン角運動量 s 、軌道角運動量 l をもって、電子核の回りをまわっているとしよう。電子に固定した座標軸からみれば、電荷をもった原子核が電子の回りをまわっていることになる。したがって、原子核 (Ze の電荷) の運動が電子の位置に磁場をつくり、その磁場とスピン磁気モーメントが相互作用する。これがスピン軌道相互作用の起源である。この相互作用は、自由原子状態では「Hund の規則」によって合成された S と L との相互作用として表現され、

$$\text{スピン軌道相互作用エネルギー} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (1.2.4)$$

で与えられる。ここで、 λ はスピン軌道相互作用定数と呼ばれ、不完全殻内の電子数が、完全に満たされたときの電子の数を N とするとき、(i) $n < N/2 = (2l+1)$ の less than half のとき、 $\lambda > 0$ となる、逆に、(ii) $n > N/2 = (2l+1)$ の more than half のとき、 $\lambda < 0$ となるのが容易に証明される。

したがって、不完全殻をもつ原子では、スピン軌道相互作用によって L と S が結合し、

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (1.2.5)$$

で与えられる全角運動量 J をもち、それが運動の定数と成る。全角運動量 J の固有値は、($J^2 = J(J+1)$) の J であり、 J の取り得る値は

$$J = |L-S|, |L-S+1|, \dots, L+S-1, L+S \quad (1.2.6)$$

で与えられ、 L と S で指定される縮退した $(2S+1)(2L+1)$ 個のエネルギー多重項は、スピン軌道相互作用によって J 多重項に分裂したことを示している。このようにして、不完全殻をもった自由原子の全角運動量 J 、スピン角運動量 S 、軌道角運動量 L が決定される。

磁性にとって重要な原子の磁気モーメントは、

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_s + \boldsymbol{\mu}_l = -\mu_B(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \quad (1.2.7)$$

で与えられる。 J は運動の定数で期待値 J が求まるが、磁

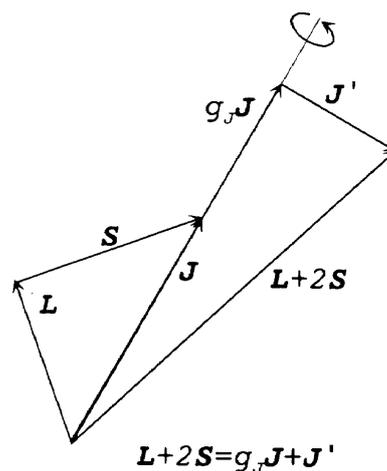


Fig. 1 Geometrical configuration of singular momentums S, L , and J .

気モーメント $-\mu_B(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$ は運動の定数ではない。したがって、Fig. 1 のように J の回りを歳差運動している。今、磁気モーメント $-\mu_B(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$ の J 方向成分を μ_J とすると、簡単な計算から^{5,9)}、

$$\mu_J = -g_J J \mu_B \quad (1.2.8)$$

で与えられる。ここで、 g_J は

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.2.9)$$

で与えられ、Lande の g -因子と呼ばれている。このようにして、時間に依存しない原子磁気モーメント μ_J が決定される。

このような不完全殻をもつ元素を遷移元素という。3d 鉄族遷移元素としては Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu が挙げられる。その他、4f 希土類遷移元素 Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, および 5f アクチノイド元素としては U, Np, Pu などが挙げられる。これらは自由原子そのものが磁気モーメント μ_J をもつので、これを原子磁石と呼んでもよい。

1.3 自由原子の常磁率

次に、原子磁気モーメント μ_J をもち、相互作用のない独立で自由な原子の集合を考え、そのときの自由原子の常磁性について考えてみよう。自由原子の磁気モーメント μ_J に磁場 \mathbf{H} を作用させたときのポテンシャルエネルギーは

$$U = -\boldsymbol{\mu}_J \cdot \mathbf{H} = g_J \mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{H} \quad (1.3.1)$$

で与えられる。量子論では磁場 \mathbf{H} を z -方向に作用すると J_z 多重項は縮退がとけ、 J_z の期待値 M は

$$M = J, J-1, \dots, -J+1, -J \quad (1.3.2)$$

に分裂する。このとき、相互作用エネルギーは

$$E_M = g_J \mu_B M H \quad (1.3.3)$$

で与えられる。この様子を Fig. 2 に示してある ($J=9/2$ の場合)。

各々の原子の間には相互作用がないと仮定すると、互いに独立であるので、各相互作用エネルギー分布はボルツマ

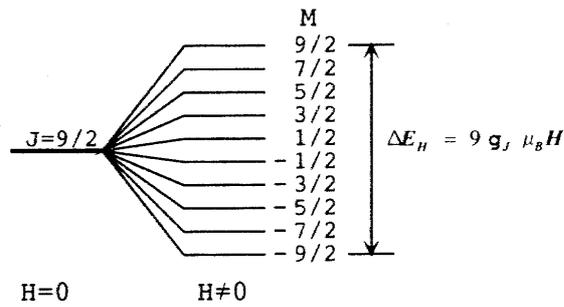


Fig. 2 Schematic representation of the magnetic splitting of the ground state multiplet ($J=9/2$) for Nd^{3+} .

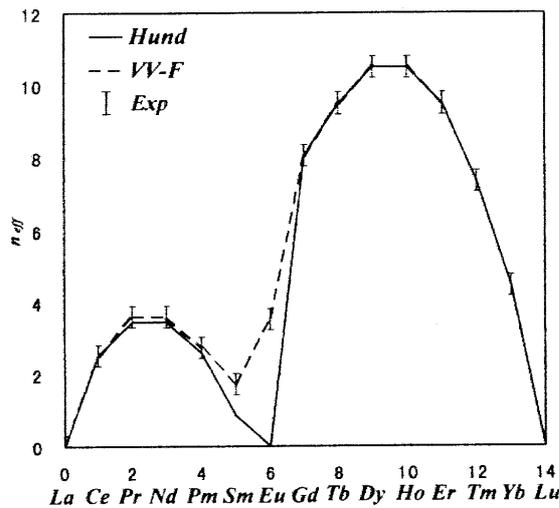


Fig. 3 Effective Bohr magneton numbers as a function of 4f-electron numbers for rare earth ions.

ン統計に従う。つまり、エネルギー E_M をもつ状態に原子を見いだす確率 P_i は、

$$P_i = \frac{\exp(-E_M/kT)}{\sum_{M=-J}^J \exp(-E_M/kT)} \quad (1.3.4)$$

で与えられる。したがって、磁場方向の μ_J の熱平均値は

$$\langle \mu_H \rangle = \frac{\sum_{M=-J}^J (-g_J \mu_B M) e^{-g_J \mu_B M H / kT}}{\sum_{M=-J}^J e^{-g_J \mu_B M H / kT}} \quad (1.3.5)$$

で与えられる。これを計算すると、 $g_J \mu_B M H \ll kT$ のとき、

$$\langle \mu_H \rangle = \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} H \quad (1.3.6)$$

が得られる。したがって、単位体積中の磁性原子の数を N とすると、帯磁率 χ は

$$\chi = \frac{N \langle \mu_H \rangle}{H} = \frac{N g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (1.3.7)$$

で表現できる。ここで、 C は

$$C = \frac{N g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k} \quad (1.3.8)$$

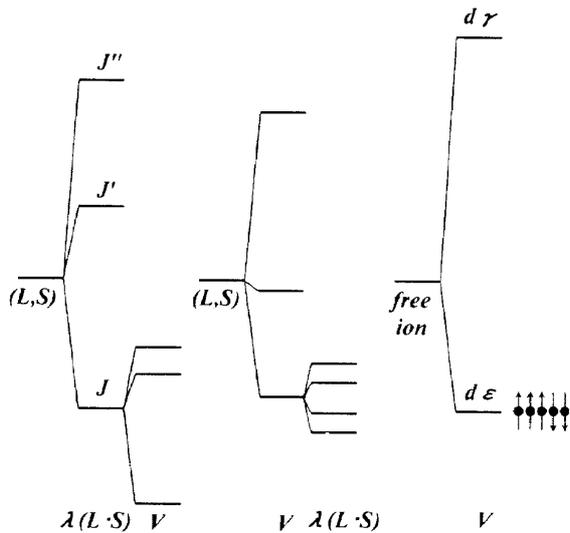
で定義され、これをキュリー定数と呼んでいる。

Table 1 Effective Bohr magneton numbers of some selected 3d-transition ions

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

実験では、4f 電子系である希土類酸化物 R_2O_3 の帯磁率が測定され、帯磁率の逆数を温度に対してプロットすると直線的な変化を示す。これをキュリーの法則と呼ぶ。その傾きから求めたキュリー定数を希土類 4f 電子数に対してプロットすると Fig. 3 のようになる。白丸が測定点で、実線が R^{3+} イオンを仮定して「Hund 則」より求めた有効ボーア磁子数 $n_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)}$ の値である。Sm, Eu を除くと、両者は極めてよい一致を示している。Eu, Sm における不一致は、 J -多重項間のエネルギー間隔が狭く、励起多重項の状態が混じってくることによって起る。この寄与は、Van Vleck-Frank によって理論づけされ、点線のように実測値を説明している¹³⁾。このように、4f 電子系では、結晶中においてもフントの規則によって L, S が決まり、次に、 $L-S$ 結合によって全角運動量 J が指定され、基底状態は記述される。

一方、3d 遷移元素を含んだ自由原子 ($KT^{3+}(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ などの孤立した 3d 遷移元素 T^{3+} イオンをもつ塩など) の帯磁率の測定から求めた有効ボーア磁子数が、Table 1 に計算値とともに示してある。第 3 列には J 多重項を基に計算した有効ボーア磁子数 n_{eff}^J 、第 4 列にはスピンのみを考慮して計算した磁子数 n_{eff}^S がプロットしてある。実測値はスピンのみから期待される n_{eff}^S とよく一致する。これは、3d 遷移元素が結晶中に入り球対称でない結晶場の中におかれると軌道角運動量が凍結され、 $L=0$ となっていることを示している。これは、磁性の担い手である 3d 電子が、結晶場を顕に受け、そのため、 (L, S) 多重項の縮退が解けその結果 L が凍結されたことを示している。つまり、3d 電子系では (L, S) 多重項が結晶場の影響を受けて縮退が解け、 L が凍結されるが、摂動として $L-S$ 結合が働いて、



(a)Weak CEF (b)Intermediate CEF (c)Strong CEF

Fig. 4 Schematic features of energy splittings of (L, S) multiplets in the case of (a) weak crystal electric field (CEF), (b) mediated CEF and strong CEF.

L が多少生き返ってくる。一方、4f-電子は、 $5s^25p^6$ の閉殻に囲まれているため、結晶場の影響は3d 電子に比べてはるかに小さい。つまり、4f-電子系では (L, S) 多重項が $L-S$ 結合を通して J 多重項に分裂し、それに摂動として結晶場が作用する。したがって、 L は生き残ったままになっているため、結晶場効果によって大きな結晶磁気異磁性が発生する。Fig. 4 に (L, S) 多重項のエネルギー分裂の様子を図示する。さらに、3d-電子系において、結晶場が例外的に大きいときには、フントの規則がくずれて、Fig. 4(c) のような分裂が起こる場合も存在する。これは、フントの規則に従う High Spin 状態と区別して、Low Spin 状態と呼ばれている。

1.4 直接交換相互作用

原子磁気モーメントの秩序状態は、原子磁気モーメント間に働く相互作用によって引き起こされる。その本質は、クーロン力とパウリの原理に起源する交換相互作用である。ここでは、さまざまな交換相互作用の内、最も基本的で重要な直接相互作用について考える。

電磁気学によると、 r_{12} 離れた二つの原子磁気モーメント μ_1, μ_2 間の相互作用は、

$$H_{dip.} = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r_{12}^3} - 3 \frac{(\mu_1 \cdot r_{12})(\mu_2 \cdot r_{12})}{r_{12}^5} \quad (1.4.1)$$

で与えられ、磁気双極子相互作用として知られている。この相互作用エネルギーは、 $r_{12} \sim 2 \text{ \AA}$, $\mu_1 \approx \mu_2 \approx 1\mu_B$ を与えて計算すると、1 K より小さい。通常、磁性体で観測される転移点 (相互作用の目安となるキュリー点 T_c やネール点 T_N) は $10^2 \sim 10^3 \text{ K}$ であり、1 K はあまりにも小さすぎる。これは古典電磁気学では説明できない謎であった。それに対

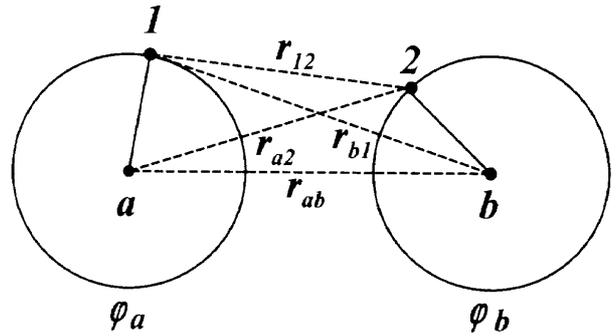


Fig. 5 Schematic representation of interparticle distances between nuclei a, b, and electrons 1 and 2 when hydrogen atoms come near.

して、1928年 Heisenberg は、原子磁気モーメント間に働く相互作用は量子力学によって記述される交換相互作用の導入によって説明できることを示唆した。つまり、原子の磁気スピン S_1, S_2 の間には、

$$-2JS_1 \cdot S_2 \quad (1.4.2)$$

で与えられる交換相互作用が存在することを示した。ここで、 J は、交換エネルギー定数である。 $J > 0$ のときには、 S_1 と S_2 は平行に結合し、磁気モーメントが一方向に並んだ強磁性が出現し、 $J < 0$ の場合にはスピン S_1 と S_2 は反平行に結合し、反強磁性の出現に導く。

ここでは、Heitler-London 近似と呼ばれている1個の電子をもつ同種の2原子が接近した水素分子様の原子対を例に、直接交換相互作用について考えてみよう^{6,9)}。今、Fig. 5 に示すように、両電子1, 2は、どちらかといえば、各原子核 a, b にそれぞれ局在しているものとする。

この系の波動関数は、 a に1の電子と b に2の電子を含む状態 $\phi(1,2) = \phi_a(1)\phi_b(2)$ と、1と2の電子を交換した状態 $\phi(2,1) = \phi_a(2)\phi_b(1)$ を用いて線形結合をとり、対称 (S) と反対称 (A) の波動関数は、それぞれ

$$\phi_S = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{ab}^2)}} (\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)) \quad (1.4.3)$$

$$\phi_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{ab}^2)}} (\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1))$$

で表現される。ここで、 S_{ab} は重なり積分で、

$$S_{ab} = \iint \phi_a^*(1)\phi_b(2)d\tau_1d\tau_2 \quad (1.4.4)$$

で与えられる。他方、この系のスピン関数は

$$\chi_S(1, 2) = \begin{Bmatrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ 1/\sqrt{2}(\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)) \\ \beta(1)\beta(2) \end{Bmatrix} \quad (1.4.5)$$

または

$$\chi_A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \}$$

で与えられる。ここで、 α と β はスピンが上向きと下向きのスピン状態を表している。電子はフェルミ粒子であることより、軌道とスピンをあわせた2電子系の全波動関数は

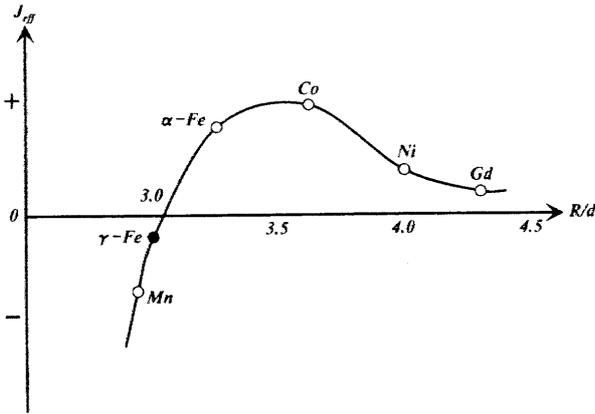


Fig. 6 Bethe-Slater curve.

反対称であることが要請される。つまり

$$\Psi \cdot (1,2) = \varphi_s(1,2)\chi_A(1,2) \quad S=0 \quad (1.4.6)$$

$$\Psi \cdot (1,2) = \varphi_A(1,2)\chi_S(1,2) \quad S=1$$

で与えられる。この系のハミルトンアンは

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - e^2 \left(\frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} \right) + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{ab}} \quad (1.4.7)$$

と書けるので、これからエネルギー固有値を計算すると

$$E_S = \iint \Psi^* \cdot (1,2) H \Psi \cdot (1,2) d\tau_1 d\tau_2 = 2E_H + \frac{U+J}{1+S_{ab}^2} \quad (1.4.8)$$

$$E_A = \iint \Psi^* \cdot (1,2) H \Psi \cdot (1,2) d\tau_1 d\tau_2 = 2E_H + \frac{U-J}{1-S_{ab}^2} \quad (1.4.9)$$

を得る。ここで、 E_H は孤立した水素原子のエネルギーである。 U と J はクーロンエネルギーおよび交換エネルギーであり、それぞれ、次式で与えられる。

$$U = \iint \varphi_a^*(1)\varphi_a^*(2)V_{12}\varphi_a(1)\varphi_b(2)d\tau_1d\tau_2 \quad (1.4.10)$$

$$J = \iint \varphi_a^*(2)\varphi_b^*(1)V_{12}\varphi_a(1)\varphi_b(2)d\tau_1d\tau_2 \quad (1.4.11)$$

このとき、 V_{12} は

$$V_{12} = -e^2 \left(\frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} \right) + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (1.4.12)$$

である。 E_A と E_S の差を求めると、平行スピンの反平行スピンの対のエネルギー差 E_{ex} を表す。つまり、

$$E_{ex} = E_A - E_S = \frac{2(US_{ab}^2 - J)}{1 - S_{ab}^4} \quad (1.4.13)$$

を得る。両原子の波動関数 φ_a と φ_b が直交する場合には、 $S_{ab}^2=0$ となり $E_{ex}=-2J<0$ (直交した波動関数に対して)であるから、 $E_A<E_S$ となり平行スピン状態が安定となる。しかし、一般には φ_a と φ_b は直交しない。a原子とb原子が近づいて R_{ab} が小さくなると、 S_{ab}^2 および S_{ab}^4 が大きくなり、 $E_{ex}>0$ となって反強磁性結合が安定化し、逆にa,b

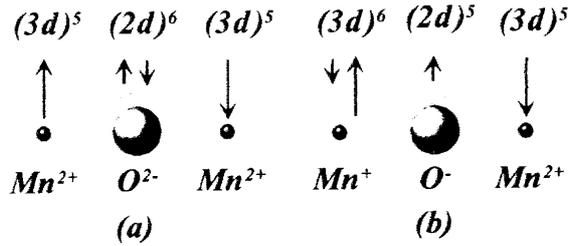


Fig. 7 Schematic figure for understanding super-exchange interaction mechanism in MnO.

原子が遠ざかると、 S_{ab}^2, S_{ab}^4 が小さくなって $E_{ex}<0$ となり、強磁性結合が安定化する。しかし、 J は R_{ab} の増加とともに減少する。そこで

$$J_{eff} = -\frac{1}{2}(E_A - E_S) = \frac{J - US_{ab}^2}{1 - S_{ab}^4} \quad (1.4.14)$$

と置くと、上述したように、 J_{eff} は原子間距離 R_{ab} に対してFig. 6のように変化することが期待される。

この曲線はBethe-Slater曲線⁶⁾と呼ばれており、定性的な議論に使用されてきた。しかし、Bethe-Slater曲線では説明できない事例が多く現れ、現在では、ユニバーサルな曲線とみなすことはできないものとなっている。

1.5 超交換相互作用

多くの酸化物や化合物中では、磁性原子同士間に非磁性原子が介在するため、磁性の担い手であるd-電子が直接重なり合うことがない。このため直接交換相互作用は働かないと考えてよい。しかし、実際には、高いキュリー点やネール点をもつ磁性体がイオン結晶や化合物の中に多く存在する。これは超交換相互作用が非磁性原子を介して、磁性原子間に働いていることによる。

この交換相互作用の機構をFig. 7のMnOを例にとって説明してみよう^{1),2)}。今、 $O^{2-}(2p^6)$ のp-電子の一つが励起されて、左隣の $Mn^{2+}(3d^5)$ のd軌道に入ることを考える。このとき、励起された電子は $Mn^{2+}(3d^5)$ の上向き全スピンとは逆方向に入らざるをえない。そうすると、 O^{2-} の1個の不对p-電子が上向きで残り、それが、右側の Mn^{2+} と相互作用をする。この相互作用は水素分子と同様に共有結合的で負である。したがって、Fig. 6(b)のように Mn^{2+} 同士は結果的に反平行結合する。この考えを定式化すると、直接交換相互作用と同様に、いわゆる、ハイゼンベルグ型 $-2J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ と表現され、このとき

$$J = b^2 J_{pd} \left(\frac{1}{E_d^2} - \frac{1}{E_p^2} \right) \quad (1.5.1)$$

で与えられる。ここで、 E_p と E_d は、それぞれ、p-電子のスピンド-電子のスピンの平行な場合と反平行な場合の励起エネルギーである。また b は O^{2-} のp軌道から Mn^{2+} のd軌道への電子の跳び移り積分であり、 J_{pd} は O^{2-} の残りのp-電子と Mn^{2+} のd-電子の間の交換積分である。水素分子の場合との類似性から、共有結合性が強いことから $J_{pd}<0$ と考えられるので、d軌道に5個以上の電子が占

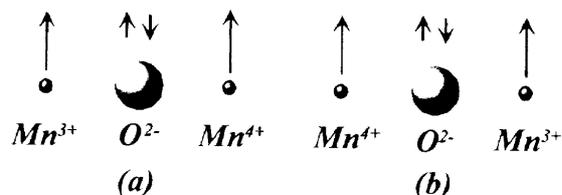


Fig. 8 Schematic figure for understanding double exchange interaction in (La, Ca)MnO₃.

めている場合 (more than half) では、 $J < 0$ となり O^{2-} をはさんだ d -電子スピンの結合は反平行が安定、つまり反強磁性が安定化される。 d -軌道を 5 以下の電子が占めている場合 (less than half) では $J > 0$ となり、 d -電子スピン間に強磁性的な相互作用が働くことになる。しかし、less than half においても反強磁性的な結合が一般的であるため、上記 Anderson の理論¹⁴⁾ は、不完全であった。その後、Anderson¹⁵⁾ は、自らの理論をより一般化し、この矛盾点を解決した。一方、Kanamori は、実在する結晶場中での 3d-電子のエネルギー順位の分裂やその 3d-波動関数の対称性を考慮すれば、less than half でも反強磁性的な相互作用が現れることを理論づけした¹⁶⁾。さらに、Goodenough と Kanamori は、それぞれ独立に、超交換相互作用を実在する物質に適用しやすい形に整理した¹⁷⁾。結果的には、強磁性的な相互作用を与える超交換相互作用が実現するのは極めてまれで、陰イオンを介しての結合が 180° 配置の場合は異種磁性イオン間のみ期待される。一方、90° 配置の場合には、同種イオンの系において、3d⁵ の場合を除いて強磁性的となることが示されている。いずれにしてもイオン結晶といわれる絶縁体において、励起状態を通しての多様な超交換相互作用が働いており、それらが折り合った形の磁気秩序状態が形成されているのである。超交換相互作用については、教科書^{1, 2, 6)} に詳しい記述がなされているので興味ある方は参照されると良い。

1.6 二重交換相互作用

ここでは、二つの同種イオンが異なる原子価状態にあるとき、一つの電子を交換することに起源する二重交換相互作用が存在する。これは最初 Zener¹⁸⁾ が提唱し、その後 Anderson と Hasegawa¹⁹⁾、de Gennes²⁰⁾ らによって定式化された。

具体的な実験例としては、それぞれ反強磁性体である LaMnO₃ と CaMnO₃ の混晶系 La_{1-x}Ca_xMn_{1-x}³⁺Mn_x⁴⁺O₃ において、 $0.2 < x < 0.4$ の領域で強磁性が出現し、同時に電気伝導度が著しく高くなることを発見したことが挙げられる²¹⁾。Zener は Mn³⁺ と Mn⁴⁺ が O²⁻ イオンをはさんで隣合うとき、Fig. 8(a), (b) に示すように、もし両者のスピンの同方向であれば、O²⁻ の右の + スピンの電子が右の + スピンの Mn⁴⁺ (3d³) に移り、さらに左の Mn³⁺ (3d⁴) の電子一つが O²⁻ にできた穴を埋める。このように、スピン反転を伴うことなく容易に電子が Mn³⁺ から Mn⁴⁺ に移るこ

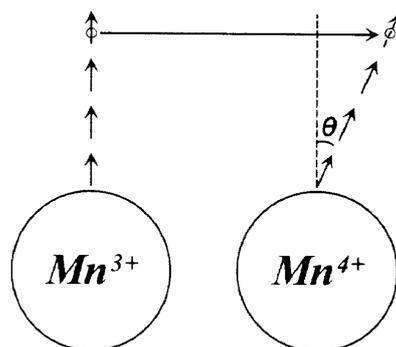


Fig. 9 Schematic figure for explaining double exchange interaction between Mn ions with an angle θ .

とができ、エネルギーが下がることを指摘した。もし Mn³⁺ と Mn⁴⁺ のスピンの逆方向であれば、電子は Hund の規則を破ることになり簡単に飛び移れない。

この事項は Mn³⁺、Mn⁴⁺ イオン間に強磁性的な相互作用をひき起こす。今、Fig. 9 のように Mn³⁺ と Mn⁴⁺ イオンのスピンの O²⁻ をはさんで角度 θ をなしているとする。ここで、一つの電子が Mn⁴⁺ へ移って Mn³⁺ になったとする。このとき、飛び移ってくる電子スピンは、Mn⁴⁺ のスピンと平行でなければならないと考える。このとき、相互作用エネルギー E_{dex} は

$$E_{\text{dex}} = -|b| \cos \frac{\theta}{2} \quad (1.6.1)$$

で与えられる。ここで、 b は跳び移り積分である。この相互作用は強磁性を安定にするものであるが、2重交換相互作用以外にさらに反強磁性的な超交換相互作用が働く場合には、全自由エネルギー

$$E = |J|S^2 \cos \theta - |b| \cos \frac{\theta}{2} \quad (1.6.3)$$

を最小にすることによって、 θ が決まる。つまり、 $\partial E / \partial \theta = 0$ より $|b| < 4|J|S^2$ であれば

$$\sin \frac{\theta}{2} = \frac{|b|}{4|J|S^2} \quad (1.6.4)$$

を満たす、スピンの角度配置した磁気構造 (らせん構造) が出現することになる。もし $|b| > 4|J|S^2$ であれば、 $\theta = 0$ を満たす強磁性が出現することになる。最近、二重交換相互作用の典型物質であるペロブスカイト型化合物 (La, Sr) MnO₃ が、キュリー点近傍で巨大磁気抵抗を示すことが発見され²²⁾、次世代 MR 素子として期待されている。いわゆる、歴史は繰り返されているのである。以上原子に局在したいわゆる原子磁気スピン間に働くさまざまな交換相互作用について述べてきた。これらは、いずれも、結晶中の二つの原子間の電子のやりとりで生じるハイゼンベルグ型の 2 体相互作用、つまり、スピン S_1 とスピン S_2 のスカラー積に比例する形 $-2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ で表現されている。

しかし、実在する低対称型物質の中には、異方的交換相

相互作用²³⁾

$$E_{\text{ex}}^{\text{2n}} = -2J(\alpha_1 S_1^x S_2^x + \alpha_2 S_1^y S_2^y + \alpha_3 S_1^z S_2^z) \quad (1.6.5)$$

$$E_{\text{ex}}^{\text{D-M}} = D \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2) \quad (1.6.6)$$

や Dzyaloshinsky-Moriya 型相互作用 (D-M 相互作用)²⁴⁾ が働いている場合もある。ここで、 D は一軸性結晶の軸方向を向いたベクトルである。このような相互作用が働く場合には、磁気モーメントが角度配置した複雑な磁気構造に導く。

さらに、高次の相互作用である多体交換相互作用が重要な働きをしている場合がある。つまり、双二次交換相互作用

$$E_{\text{ex}}^{\text{4b}} = -\frac{|b|^4}{U^3} (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)^2 \quad (1.6.7)$$

や、3 体交換相互作用

$$E_{\text{ex}}^{\text{3i}} = -2J_1(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_1) \quad (1.6.8)$$

や 4 体交換相互作用

$$E_{\text{ex}}^{\text{4}} = 4K_\alpha[(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)(\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4) + (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_4)(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) - (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3)(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_4)] \quad (1.6.9)$$

が働く場合なのである^{9,10)}。ここで、 b は d-電子の飛び移り積分、 U は、電子 1 個を d-殻電子につけ加えるに要するクーロンエネルギーである。 J_1 は三体相互作用定数で、常に正で強磁性的相互作用として働く。また、 K_α は 4 体交換相互作用定数で、記号 α は 4 個の原子環の経路の取り方の種類を表している。これらの相互作用は、電子の移動を示す $|b|$ が大きくなったときに現れる。これまでパイライト型化合物 MnSe_2 ²⁵⁾ や NiS_2 ²⁶⁾ の中での特異なスピン配列などが高次の相互作用が出現した事例として挙げられる。

希土類化合物系では、局在した原子磁気スピン間に伝導電子を仲介とした間接交換相互作用 (RKKY-相互作用) が働く。このことについては、特に第 3 章で詳しく述べることにする。この場合も、交換相互作用ハミルトニアンはハイゼンベルグの型で表現できるのである。最後、紙面の都合で、多少大ざっぱな記述になった。ここでは、さまざまな交換相互作用についての概念さえ捉えてもらえれば、筆者の意図は達せられたと言える。詳細は、文献²⁷⁾ に丁寧な記述がされているので参考にしていきたい。

参考文献

- 1) 永宮健夫, 久保亮五, 小幡行雄, 芳田 圭, 近角聡信: 物質の磁性, 物性物理学講座 6 (共立出版, 1958).
- 2) 金森順次郎: 磁性 (培風館, 1969).

- 3) 芳田 圭: 磁性 I, II (朝倉書店, 1972).
- 4) 近角聡信 他: 磁性体ハンドブック (朝倉書店, 1975).
- 5) 近角聡信: 強磁性体の物理 (上), (下) (裳華房, 1978).
- 6) 高橋 実, 渡辺 浩: 磁化機構・磁性化合物・磁性合金, 金属物性基礎講座 12 (丸善, 1982).
- 7) アンドレ, エルバン著 (宮原将平, 野呂純子訳): 磁性の理論 1, 2 (講談社, 1982).
- 8) 永宮健夫: 磁性の理論 (吉岡書店, 1987).
- 9) 溝口 正: 磁気と磁性 I, 応用物理学選書 (培風館, 1995).
- 10) 安達健五: 化合物磁性—局在スピン系—, 一遍歴電子系— (裳華房, 1996).
- 11) 福山秀敏, 山田耕作, 安藤恒也: 大学院物性 2—強相関系— (講談社, 1997).
- 12) 朝永振一郎: スピンはめぐる (中央公論社, 1974).
- 13) J. H. Van Vleck: Theory of Electrical and Magnetic Susceptibilities, p. 245 (Clarendon Press, Oxford, 1932), または、文献 9) の p. 116 を参照せよ.
- 14) P. W. Anderson: *Phys. Rev.*, **79**, 350 (1950).
- 15) P. W. Anderson: *Phys. Rev.*, **115**, 2 (1959).
- 16) J. Kanamori: *J. Phys. Chem. Solids*, **10**, 87 (1958).
- 17) P. W. Anderson: Magnetism I, ed. by G. T. Rado and H. Suhl, p. 25 (Academic Press, 1963).
- 18) C. Zener: *Phys. Rev.*, **82**, 403 (1951).
- 19) P. W. Anderson and H. Hasegawa: *Phys. Rev.*, **100**, 675 (1955).
- 20) P. G. de Gennes: *Phys. Rev.*, **118**, 141 (1960).
- 21) G. H. Janker and J. H. Van Santen: *Physica*, **16**, 337, 599 (1950); *ibid.*, **19**, 120 (1953).
- 22) K. Chahara *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2472 (1993); R. van Helmolt *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2331 (1993).
- 23) J. S. Smart: Magnetism III, ed. by G. T. Rado and H. Suhl, p. 63 (Academic Press, 1963).
- 24) E. I. Dzyaloshinsky: *J. Phys. Chem. Solids*, **4**, 241 (1958). T. Moriya: *Phys. Rev.*, **120**, 91 (1960).
- 25) J. M. Hastings and L. M. Coloss: *Phys. Rev.*, **B14**, 1955 (1976).
- 26) A. Yoshimori and H. Fukuda: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **46**, 1663 (1979).
- 27) 小口武彦: 磁性体の統計理論, 物理学選書 12 (裳華房, 1970).

(1997 年 12 月 17 日受理)



藤井博信 ふじい ひろのぶ

昭 16 生, 昭 38 広島大学理学部物理学科卒, 昭 43 同大学大学院理学研究科博士過程修了, 同年同大学教養部助手, 昭 49 同大学総合科学部助教授, 昭 61 同大学教授, 現在に至る。

専門 磁気物理, 強相関電子系, 水素貯蔵物質の物性 (理博)