

講義スケジュール(予定)

前半 磁性 (齊藤担当)

10/7, 10/21, 10/28, 11/18, 11/25
(全5回+レポート2回)

後半 河原林先生担当

12/2からの予定

前半講義内容(磁性物理)

1. 序論

磁性の基礎と応用、磁性研究の歴史、磁性元素、磁気モーメント

2. 原子の磁性

3. 磁氣的相互作用

4. さまざまな物質の磁性I、II

5. 磁気相転移と分子場理論

(＊講義の進行具合によっては変更があります)

参考書・引用文献

近角聰信 強磁性体の物理(上)(下) (物理学選書)裳華房1978 (3年生以上)

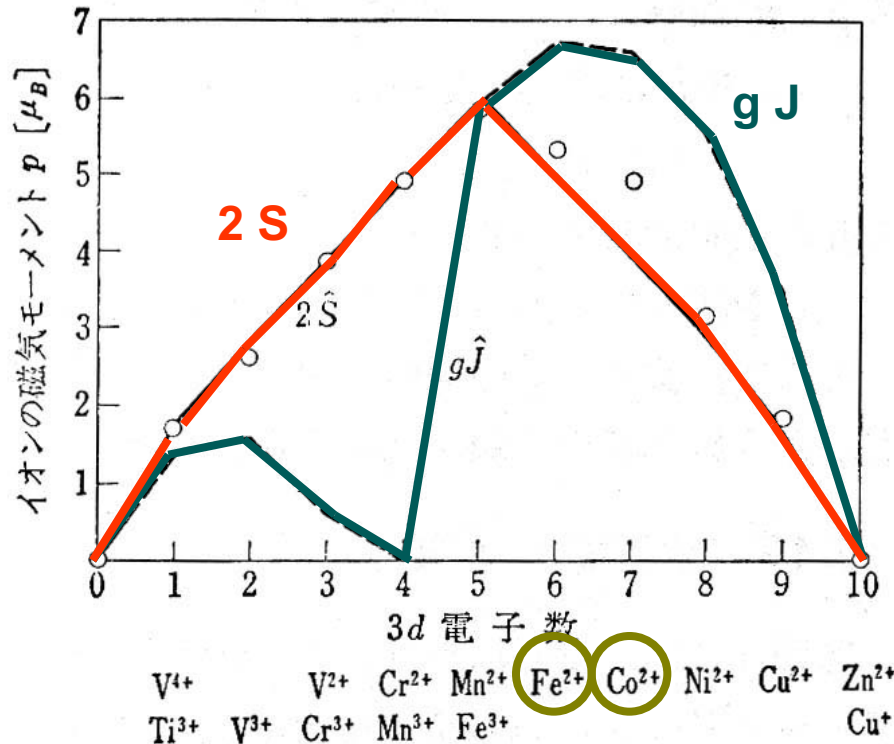
太田恵造 磁気工学の基礎I, II (共立全書)共立出版1973 (3年生以上)

ブランデル他(中村裕之 訳) 固体の磁性 内田老鶴圃 2015 (4年生レベル)

久保他 磁性I (朝倉物性物理シリーズ7) 朝倉書店 2008 (4年生～大学院レベル)

磁性原子の磁気モーメント(実験との比較)

遷移金属の磁気モーメントの計算と実験の比較

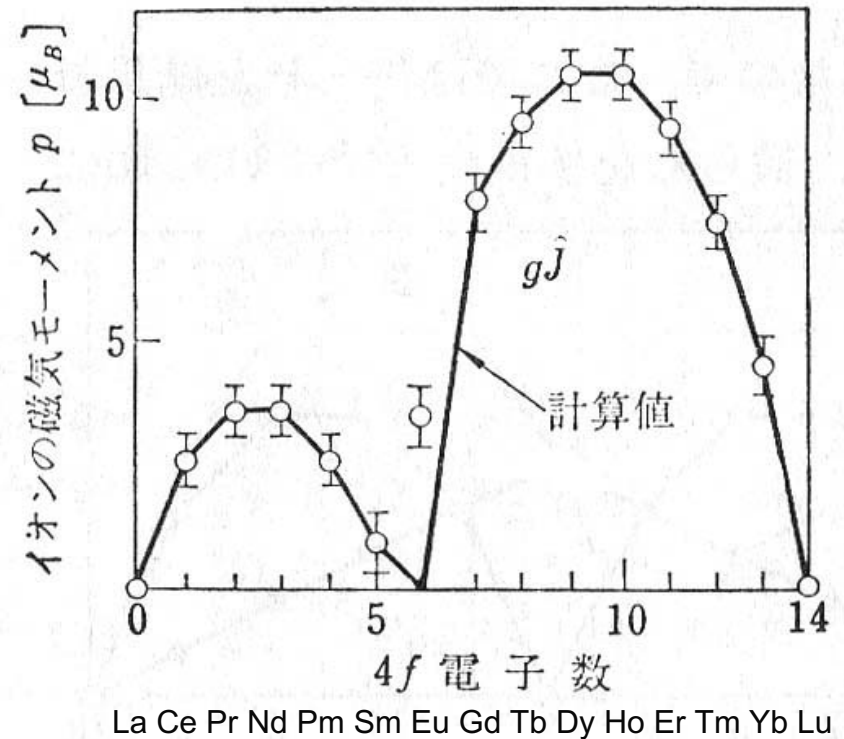


遷移金属イオンはフント則から計算した結果と実験と合わない。→**J**ではなく**Sのみ考えた結果に近い**。これを**軌道角運動量の消失(クエンチ)**という。

$$|m| = g\mu_B \hat{J} = \mu_B \underline{g\sqrt{J(J+1)}}$$

有効磁子数 p

希土類イオンの磁気モーメントの計算と実験の比較



希土類イオンはフント則から計算した結果と実験と良く合う(4f電子は孤立原子に近い状態にある)。

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

磁性元素

元素の周期表

元素の周期表

遷移金属 (transition metal)

遷移金属(3d軌道)は軌道角運動量が磁気モーメントに寄与しないように見える。これを軌道角運動量の消失(クエンチ)という。

希土類(4f 軌道)は一般に化合物や金属中でも孤立原子と同じように振る舞い、軌道角運動量もスピン角運動量も磁気モーメントに寄与する。

希土類
(rare)

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

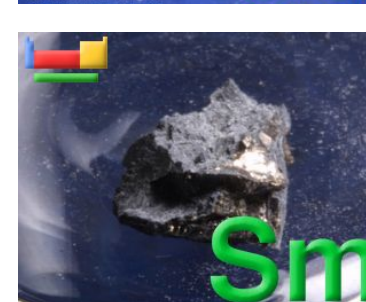
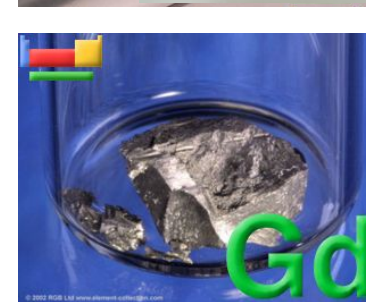
遷移金属 (transition metal)

遷移金属(3d軌道)は軌道角運動量が磁気モーメントに寄与しないように見える。これを軌道角運動量の消失(クエンチ)という。

希土類(4f軌道)は一般に化合物や金属中でも孤立原子と同じように振る舞い、軌道角運動量もスピン角運動量も磁気モーメントに寄与する。

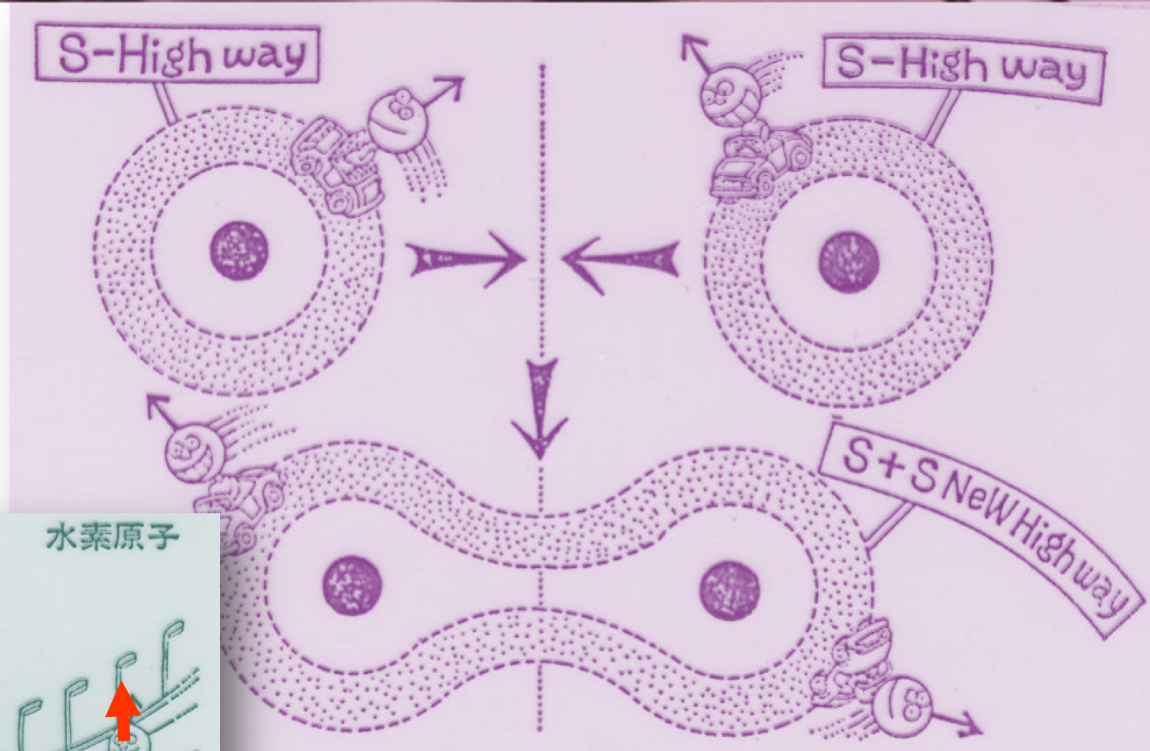
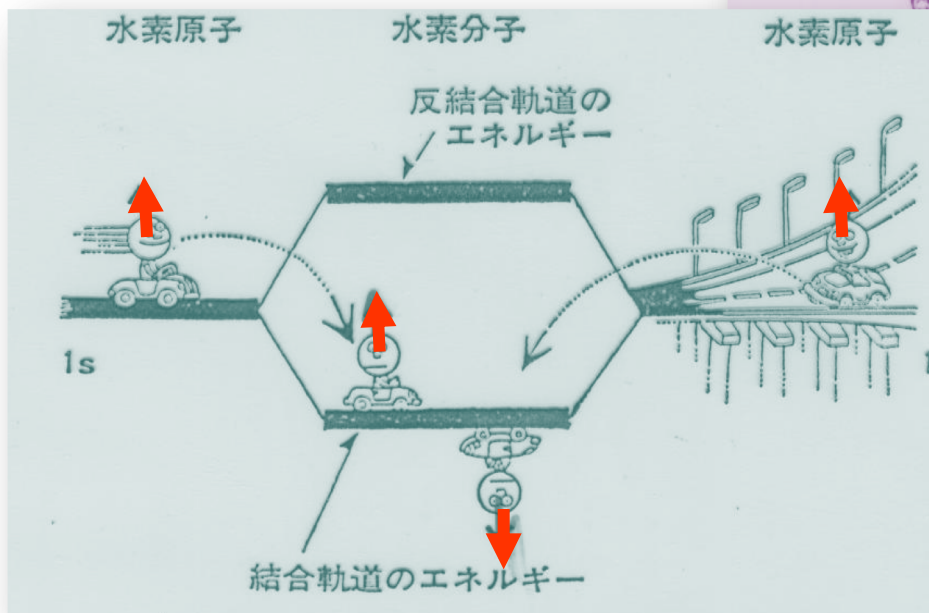
希土類
(rare earth)

赤: 単体が室温付近で強磁性を示す金属元素
青: 単体が何らかの磁気秩序を示す金属元素



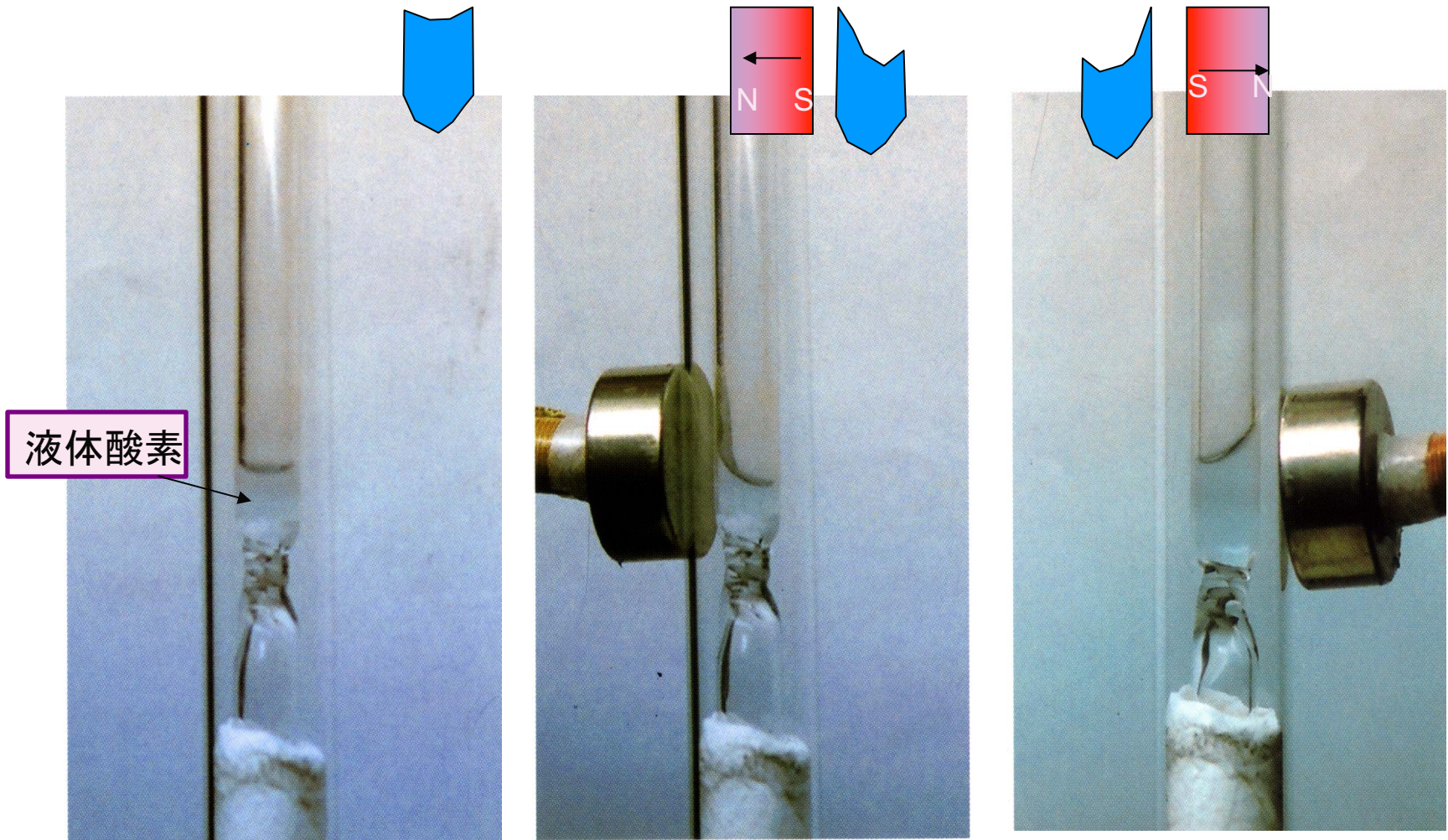
分子軌道と磁性

それぞれ無関係なスピンの向きを持っていた水素原子が結合して水素分子をつくると、結合軌道にPauliの原理に従って互いに逆向きにスピンが入る。これにより、磁気モーメントが打ち消されてしまう。



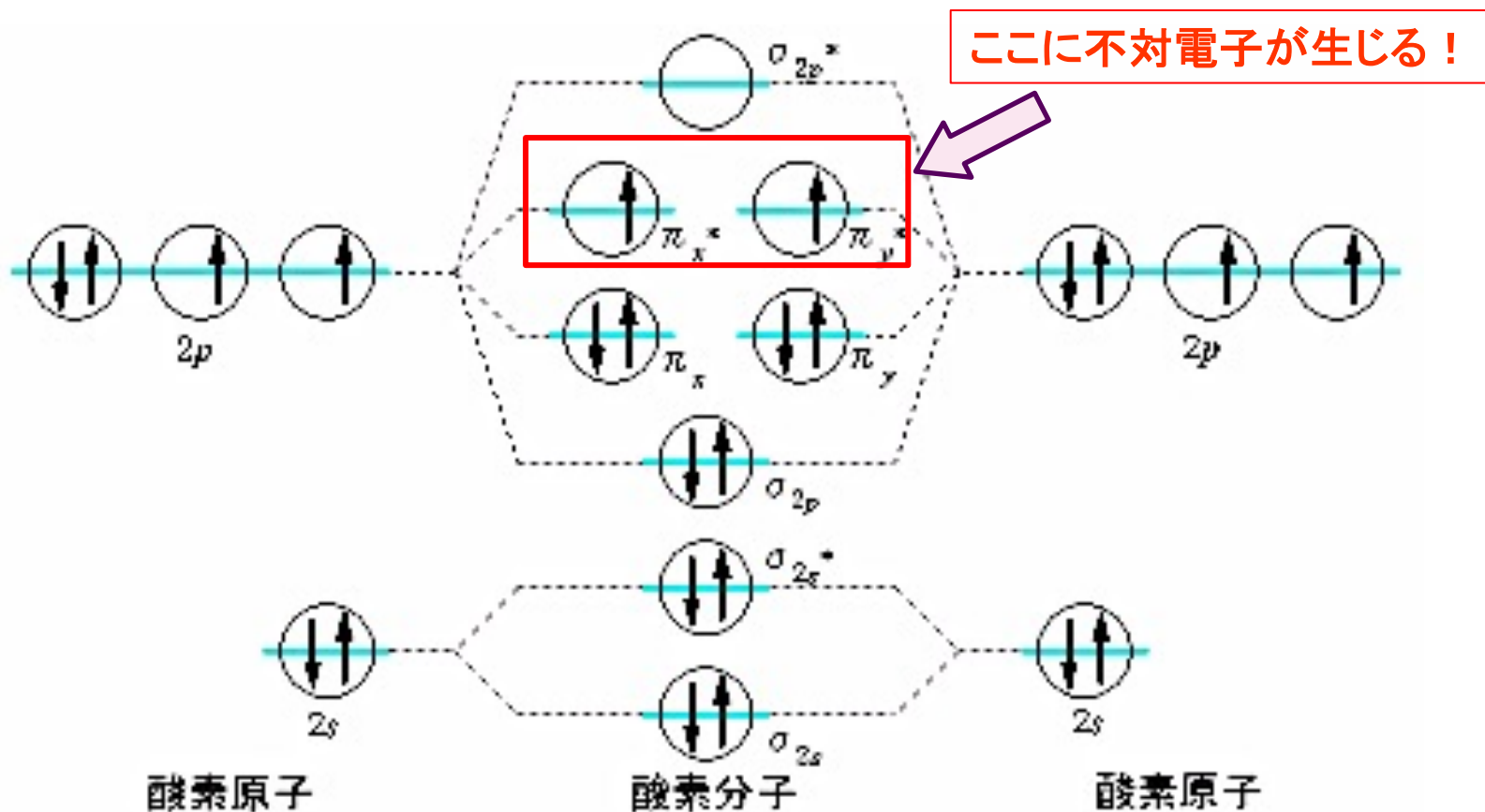
(図は永美ハルオ、伊達宗行 物性物理の世界 (講談社)より)

液体酸素の磁性(常磁性)

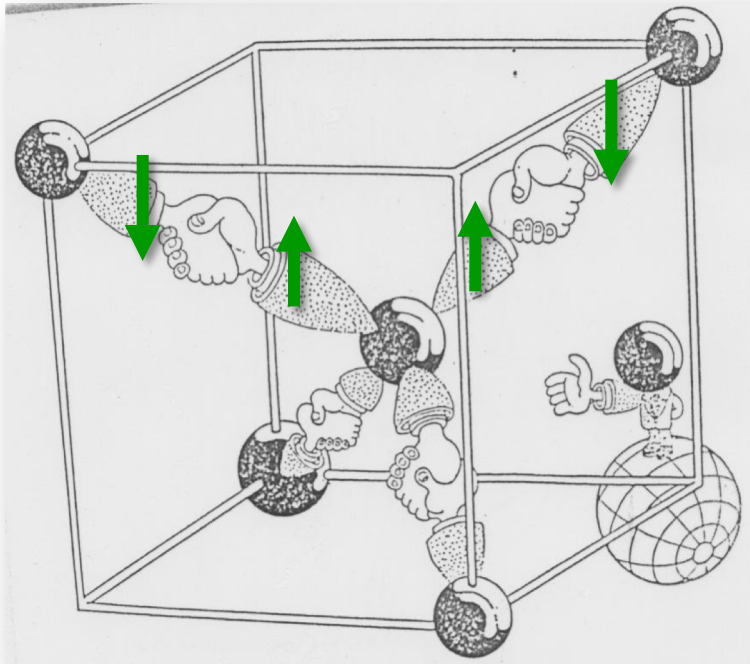


東大 小島憲道教授による

酸素の分子軌道

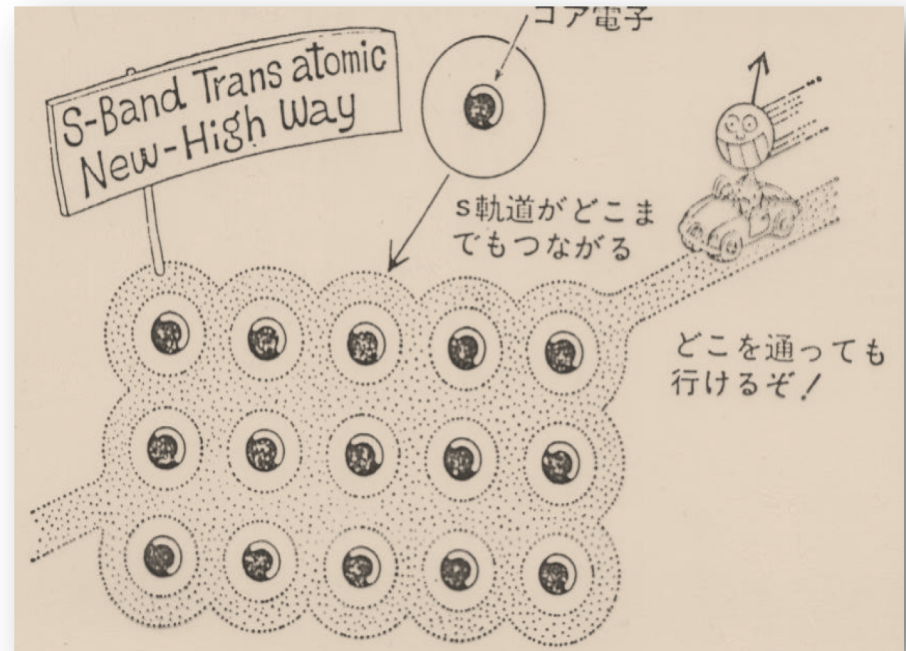


共有結合と金属結合



ダイヤモンド(C) の共有結合

共有結合の例: 有機物など。ただし、最近、すべて炭素だけから強磁性を作ることが試みられ、極低温ではあるが実現されている(**有機強磁性**)。このときは**ラジカル(不対電子)**が利用される。



金属結合(s軌道 → sバンド)

磁性は消える？

FeやCoは金属だが...

(磁性に関係するd軌道 → dバンドを形成)

磁性の(素朴な)分類

磁石に強くひきつけられたり、ほとんどひきつけられなかったり、逆に弱く反発するものもある。

(例)

Al, Pd, Pt

Fe, Co, Ni, Gd

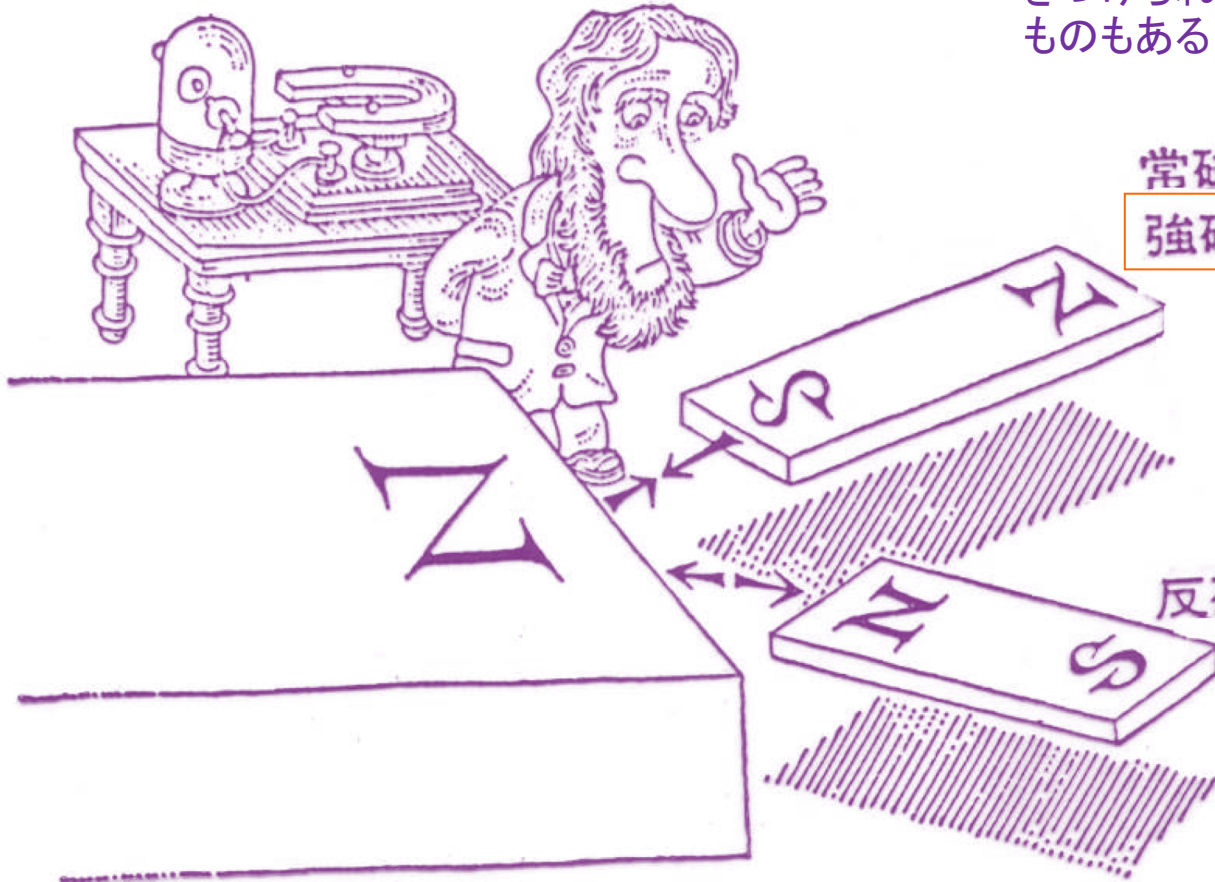
常磁性(弱い)
強磁性(強い)

ひきつけられる

反磁性(弱い)

反発する

Cu, Ag, Au,
He, Ne,
H₂O, SiO₂
など



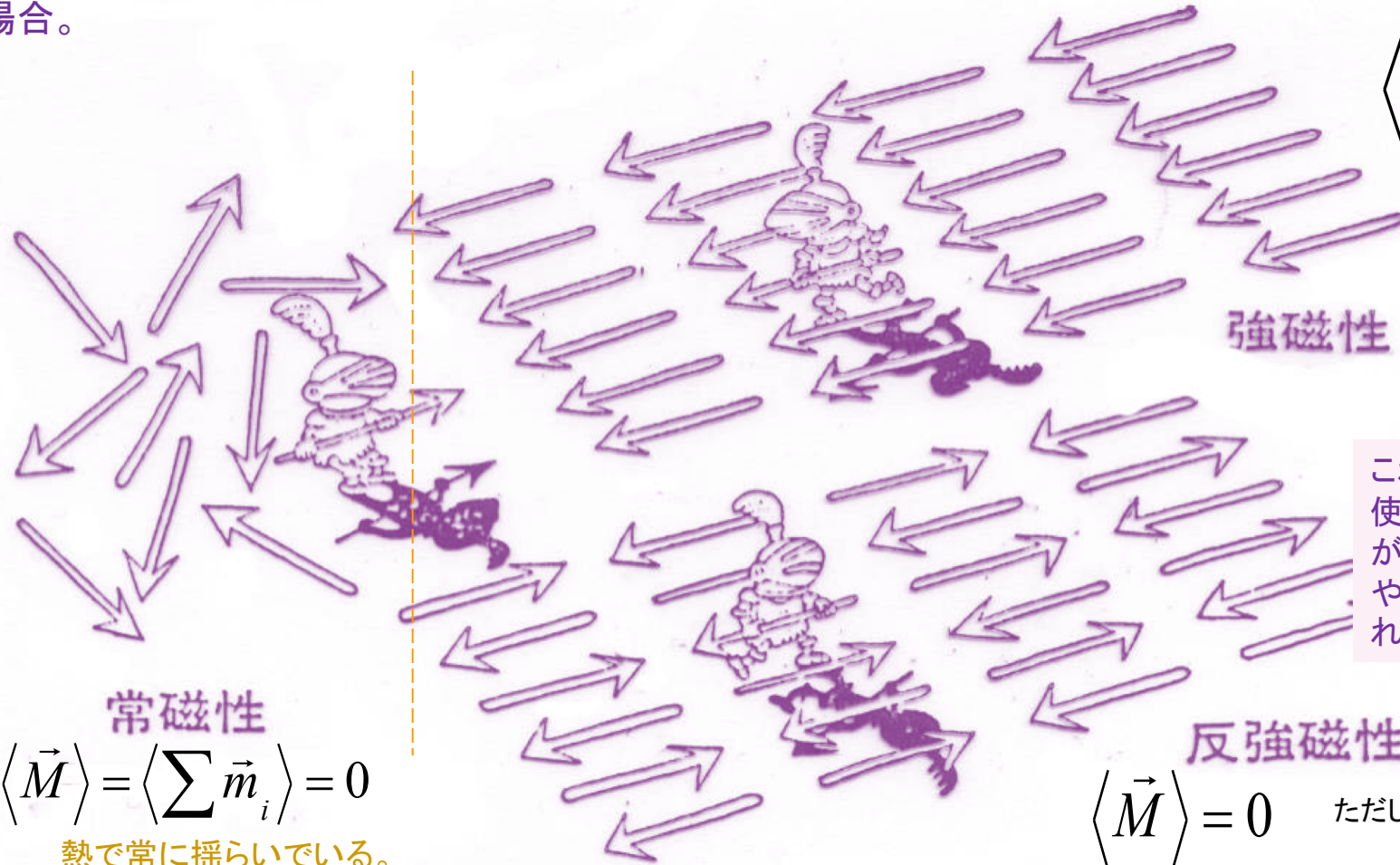
磁性体の中の磁気モーメントの状態(配列、熱擾乱)で決まる。

(図は永美ハルオ、伊達宗行 物性物理の世界より)

磁性の分類

磁気モーメントの間に相互作用が働かない場合。

磁気モーメントの間に相互作用(交換相互作用)が存在する場合。
(N極やS極の間に働く力(クーロン力)よりずっと大きい相互作用)

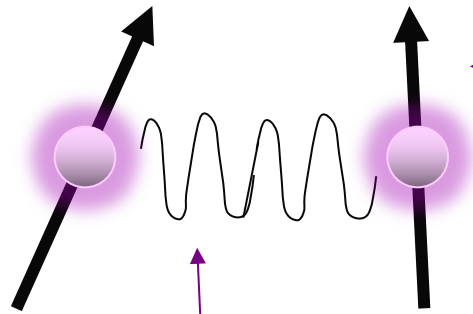


これまで実用的には使われてこなかったが、最近ではGMRやTMR素子に使われている。

(図は永美ハルオ、伊達宗行 物性物理の世界より)

ここで、磁性に重要な要素を3つ・・・

■

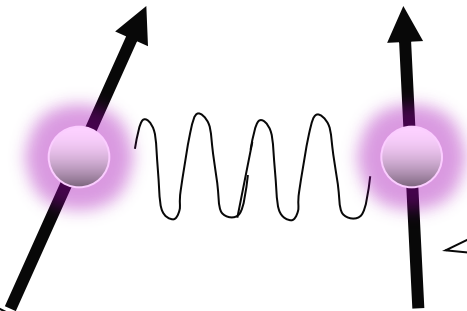


(1)磁気モーメント
(magnetic moment)

(2)相互作用
(interaction)

(3)異方性
(anisotropy)
= 磁気モーメントの
向きたい特別な方向ができる

磁気的相互作用



双極子-双極子相互作用
(dipole-dipole interaction)

古典的な静磁気的相互作用

$$U = \frac{1}{4\pi\mu_0 r^3} \left[(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2) - \frac{3}{r^2} (\mathbf{m}_1 \mathbf{r})(\mathbf{m}_2 \mathbf{r}) \right]$$

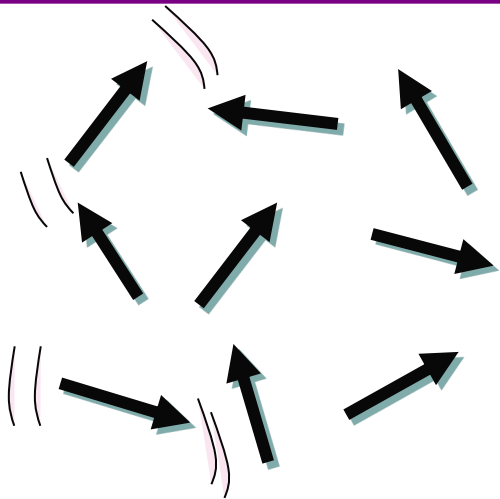
交換相互作用
(exchange interaction)
量子力学的な相互作用

$$U = -JS_1 \cdot S_2$$

常磁性

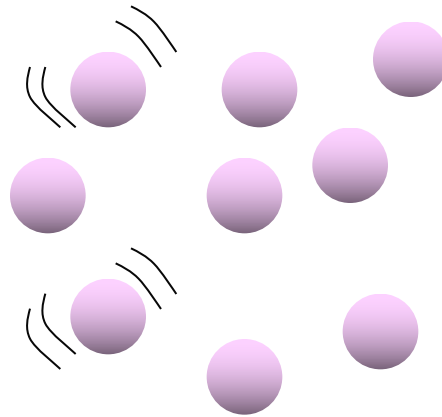
(相互作用なし: 磁性版の理想気体)

磁気モーメントが存在するだけでは磁気的な秩序は現れない。



磁気モーメント間に**相互作用がほとんど働かない**ような磁性体を常磁性体(paramagnet)といい、その磁性を常磁性(paramagnetism)という。

常磁性状態は**熱で常に磁気モーメントの方向が変化しており、絶対零度まで磁化はゼロである($M=0$)**。

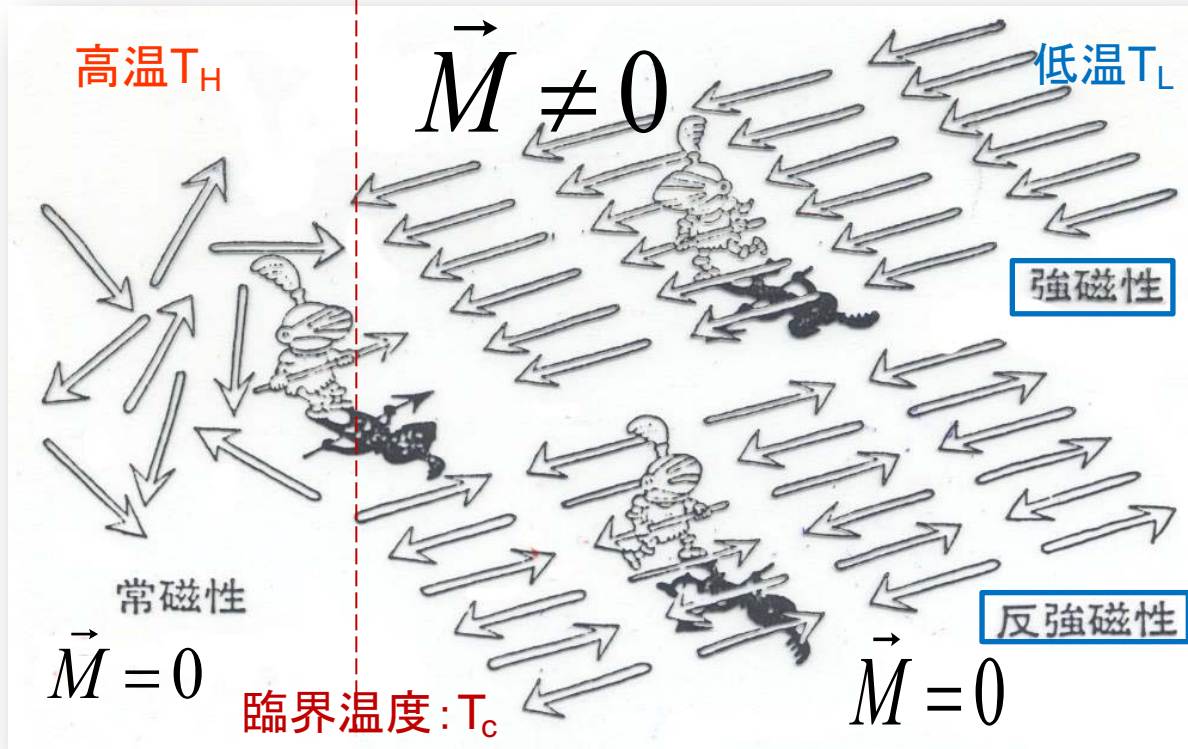


相互作用がほとんどない気体を理想気体と呼び、**絶対零度まで凝縮(液体や固体にならない)**しない。

磁気的な相互作用による磁気秩序

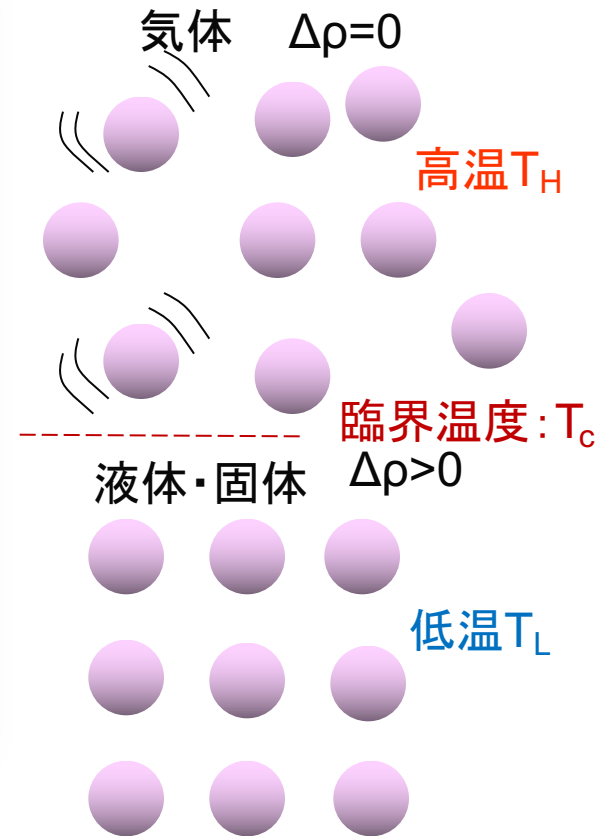
磁気モーメントの間に相互作用が存在→有限の温度で自発的に磁気秩序を持つ。

N極やS極の間に働く力(双極子-双極子相互作用)よりずっと大きい→ 交換相互作用。



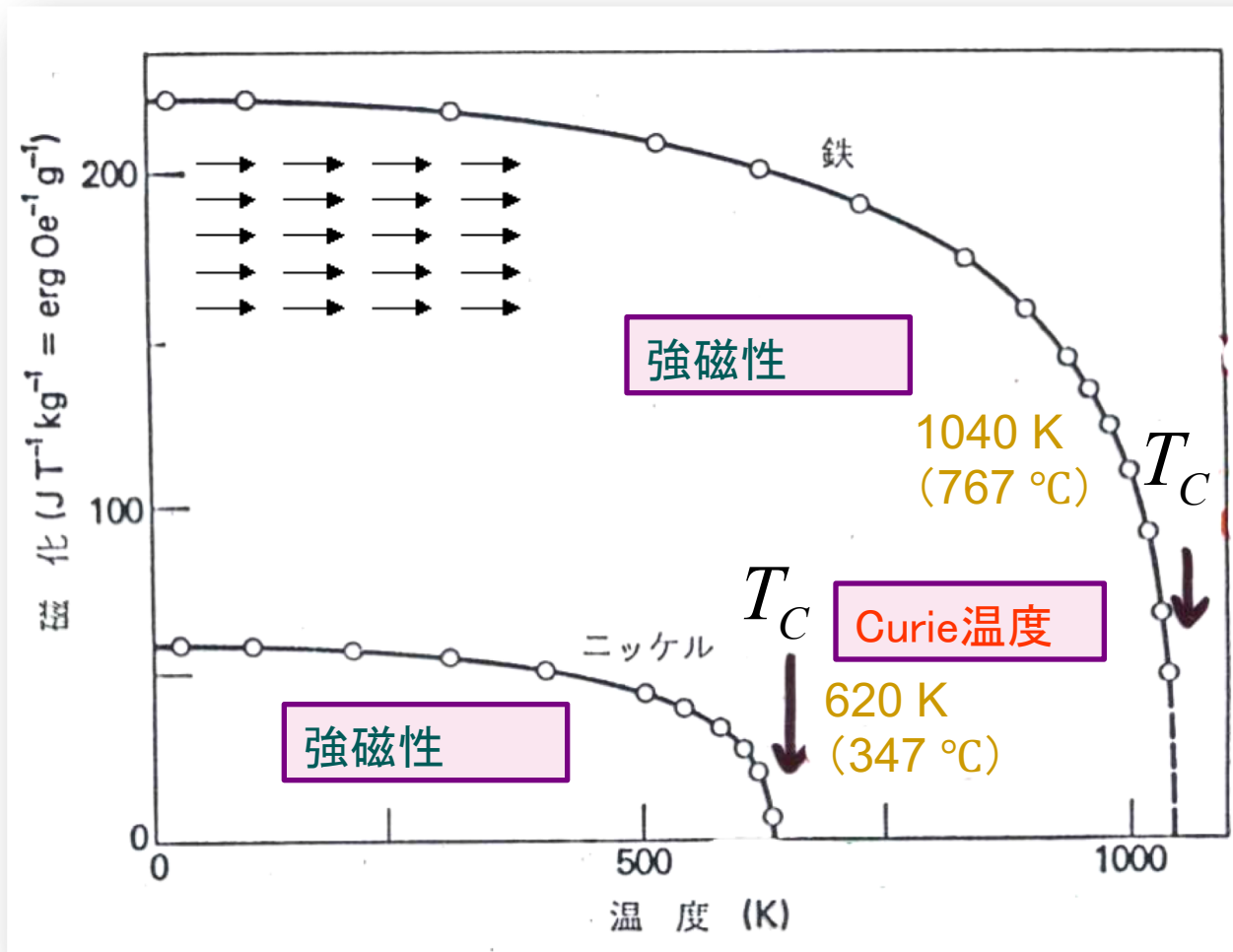
熱で常に揺らいでいる。

自発的にそろろう。



$$\Delta\rho = \rho(\text{その状態}) - \rho(\text{気体})$$

強磁性も温度を上げてゆくと熱に負ける

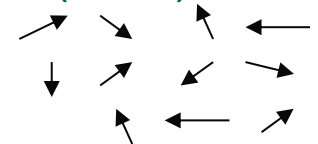


$$T \geq T_C$$

熱により強磁性の磁気秩序が壊され常磁性になる。

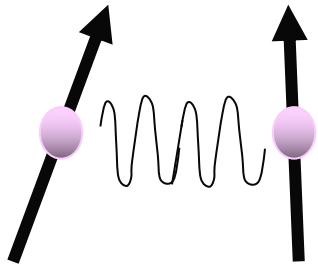
液体がある温度で気体になるのと同じである。

常磁性($T > T_C$)



常磁性 \longleftrightarrow 強磁性 の臨界温度を**キュリー(Curie)温度**と言う。

強磁性の原因は量子効果にある



強磁性に働く相互作用の大きさの見積もり

$$\approx k_B T_C = 1.38 \times 10^{-23} [\text{J/K}] \cdot 1000 [\text{K}] \approx 10^{-20} [\text{J}]$$

古典的なクーロン相互作用(双極子-双極子相互作用)

$$U = \frac{1}{4\pi\mu_0 r^3} \left[(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2) - \frac{3}{r^2} (\mathbf{m}_1 \mathbf{r})(\mathbf{m}_2 \mathbf{r}) \right] \approx \frac{\mu_B^2}{r^3} \approx 10^{-23} [\text{J}]$$

古典的なクーロン相互作用では説明
ができない。低温において補正項として
効いてくる。

交換相互作用

(exchange interaction)
量子力学的な相互作用

$$U = -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$$



Heisenberg



Heitler

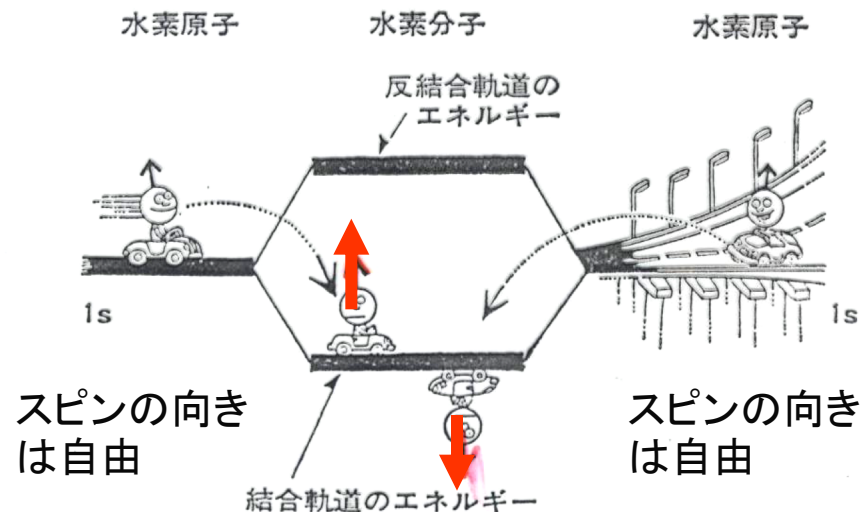


London

- Heitler, Londonの化学結合の理論(1927)
- Heisenbergの強磁性の理論(1928)

交換相互作用と波動関数の重なり積分

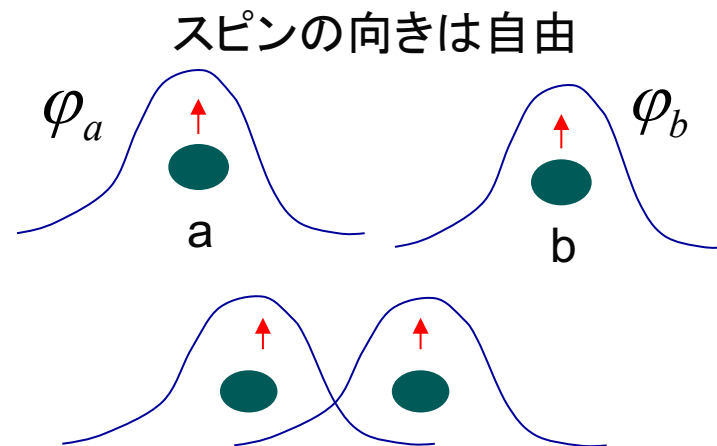
水素原子結合の理論と密接な関係



結合すると**スピンの向きに制限ができる**。(この場合は互いに反平行になりたがる。)

スピンの向きに注目して水素分子の結合を見直してみると、スピン間に何か相互作用が働いていると解釈できる。

交換相互作用の定数Jは、実際には実験より決める。



一般には波動関数の重なり具合で互いのスピンの向き(Jの符号)が決まる。

$$J_e = \int \phi_a^*(1) \phi_b^*(2) H \phi_a(2) \phi_b(1) d\tau$$

波動関数が重ならないときは、この**交換積分**はゼロとなる。

以下のクーロン積分と異なることに注意

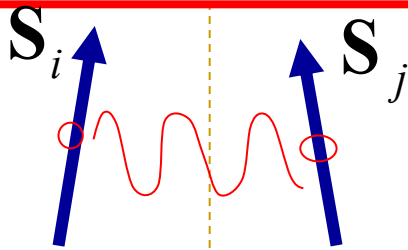
$$Q = \int \phi_a^*(1) \phi_b^*(2) H \phi_a(1) \phi_b(2) d\tau$$

磁性体の局在モデル

磁気モーメントの間に相互作用が存在(交換相互作用)→有限の温度で自発的に磁気秩序を持つ。

N極やS極の間に働く力(双極子-双極子相互作用)よりずっと大きい

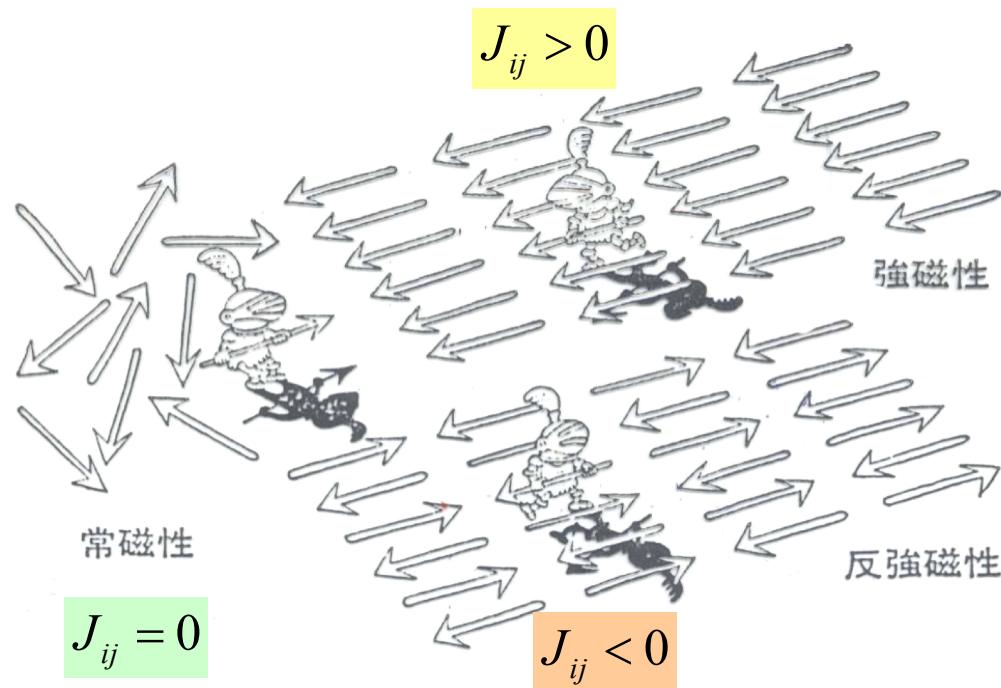
$$E = -J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$



系全体の交換相互エネルギー
→ すべてのスピン間の相互作用の和になる。

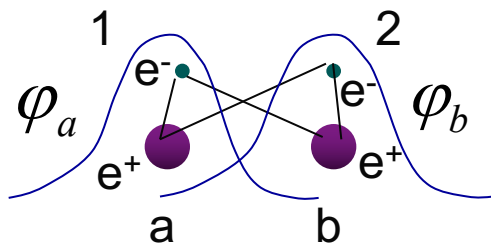
$$H_{\text{exchange}} = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

磁気モーメントに寄与する電子が原子の周りに局在していれば、これが磁性体のモデル(Heisenberg モデル)となる。



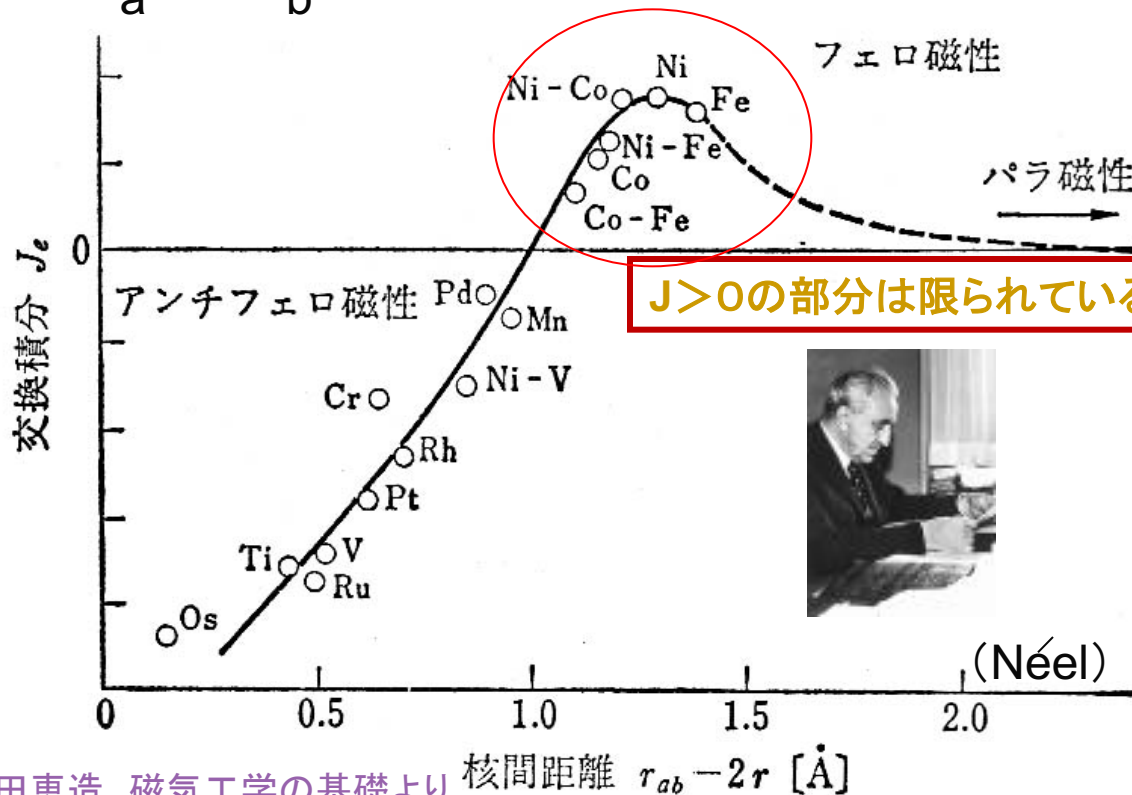
交換相互作用の符合で磁性体の磁気モーメントの配列が異なる。

交換積分の符号



$$J_e = \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) H \varphi_a(2) \varphi_b(1) d\tau$$

おおまかにいうと J_e の符号は、 r_{ab} 、 r_{12} (正)と r_{1b} 、 r_{2a} (負)に関する部分の大小関係で決まる。



r_{ab} ~ 結晶の構造に関係

r_{12} , r_{1b} , r_{2a} ~ 軌道の広がり方 ~ r

$$r_{ab} - 2r$$

をパラメータとして J の
大きさを実験値より推
定(Néel)

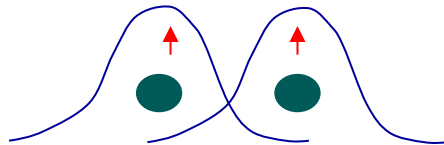
差が小さいと、交換積分に
負の寄与が大きくなる。



さまざまな交換相互作用

いろいろなタイプの磁性が出現する起源となる

直接交換相互作用(direct exchange interaction)



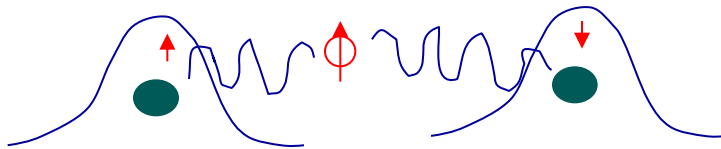
ψ の重なり方で J の符号や大きさが決まる。

(強磁性、反強磁性など)

間接交換相互作用(indirect exchange interaction)

・RKKY相互作用(RKKY exchange interaction)

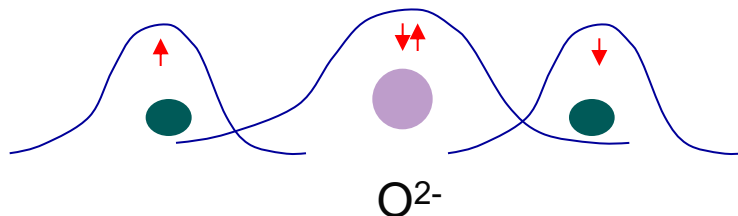
(伝導電子を媒介とする。 J の符号が距離で変化。希土類金属や希薄合金で見られる。)



(スピングラス、らせん磁性などの複雑な磁性)

超交換相互作用(super exchange interaction)

(酸素を介して生じるので、酸化物で見られる。基本的に $J < 0$ が多い)



(酸化物の反強磁性、フェリ磁性など)

磁化率(帯磁率)の測定

- ・ 磁化率(Magnetic Susceptibility)

$$M = \chi H$$

一定の磁場をかけたとき、その磁性体がどのくらい磁化しやすいかを表す量

(磁化率は、一般化された外力への応答)

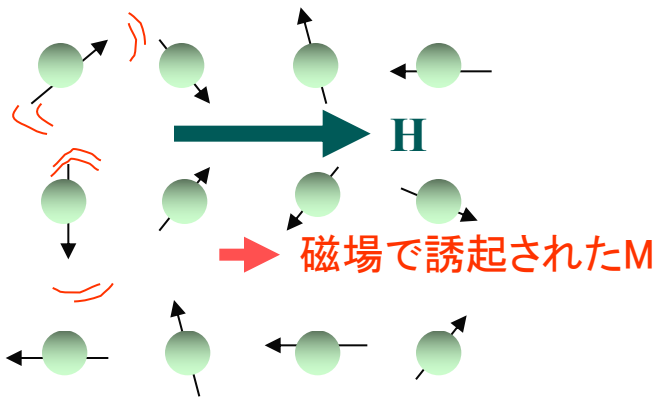
$$\chi \equiv \frac{M}{H}$$

直流磁化率 直流磁場中で磁化を測定する

交流磁化率 数Oe以下の弱い交流磁場の中で感度よく測定

常磁性の磁化率

常磁性



$$\chi \equiv \frac{M}{H}$$

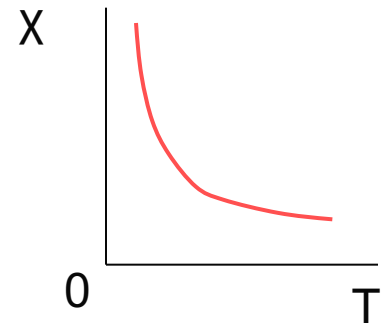
高温になるほど熱の擾乱に反して磁化させるのが難しくなる

→ 高温ほど磁化率は小さくなる。

磁場を印加しても温度が高いとその方向にそろいにくい

Curieの法則

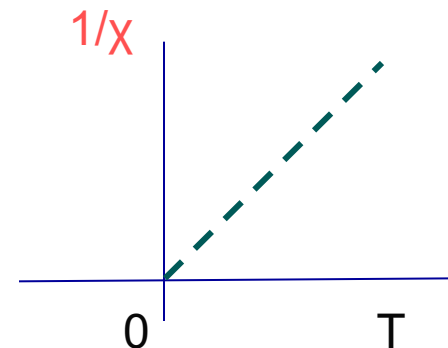
$$\chi = \frac{C}{T}$$



C: キュリ一定数 (Curie constant)

$$C = \frac{Np^2 \mu_B^2}{3kT} \quad |m| = g\mu_B \hat{J} = \mu_B g \sqrt{J(J+1)}$$

有効磁子数p



傾きからCが求まる→pが求まる

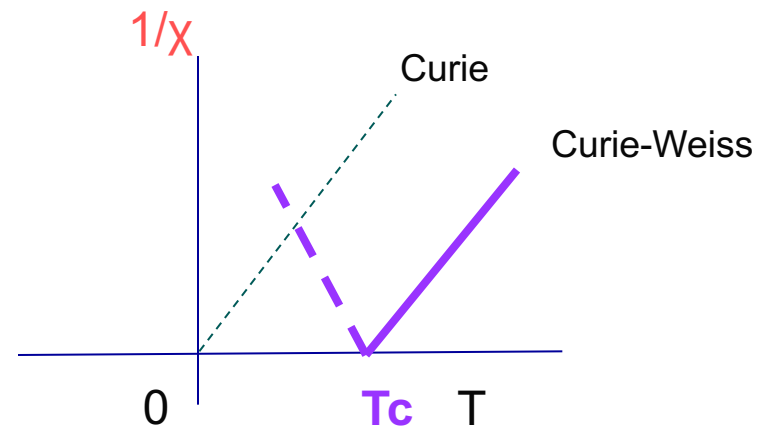
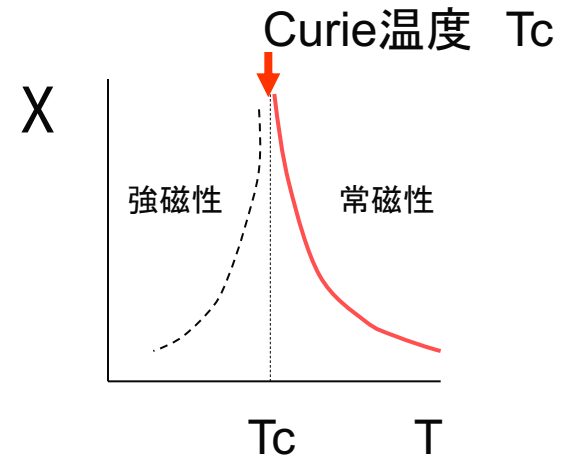
強磁性体(相互作用を持つ系)の磁化率

- ・ キュリー・ワイス(Curie-Weiss) の法則 ($T > T_c$)

$$\chi = \frac{C}{T - T_\theta} \quad (T_c \approx T_\theta > 0)$$

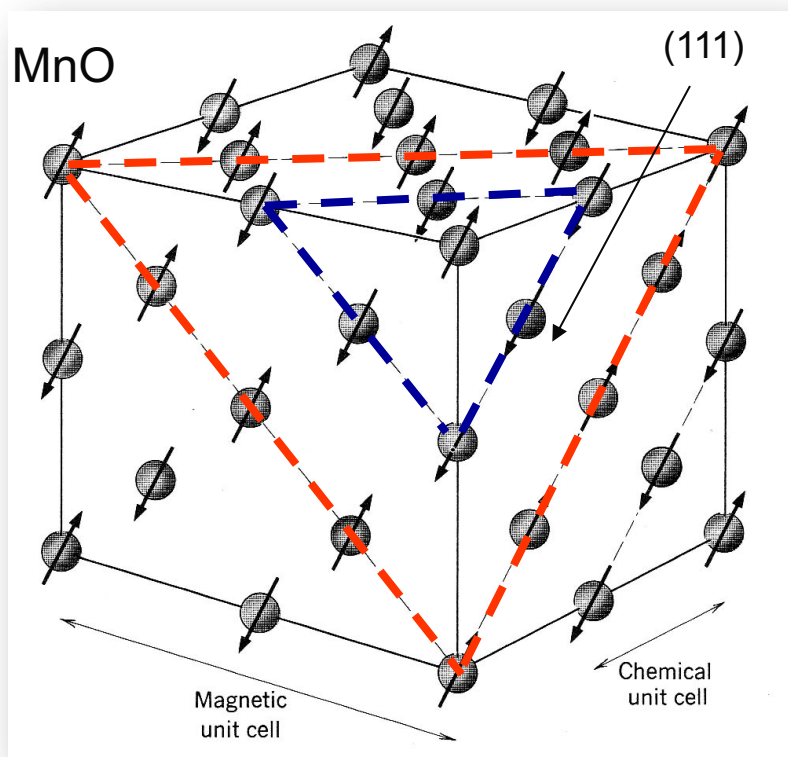
一般に、交流磁化率は転移温度でピークを示す。

(磁気モーメントのゆらぎが一番大きなところで磁化率(応答)も大きくなる→**磁気相転移**が起こる温度がわかる。)



反強磁性(antiferromagnetism)

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (J < 0)$$



Kittel 固体物理学より

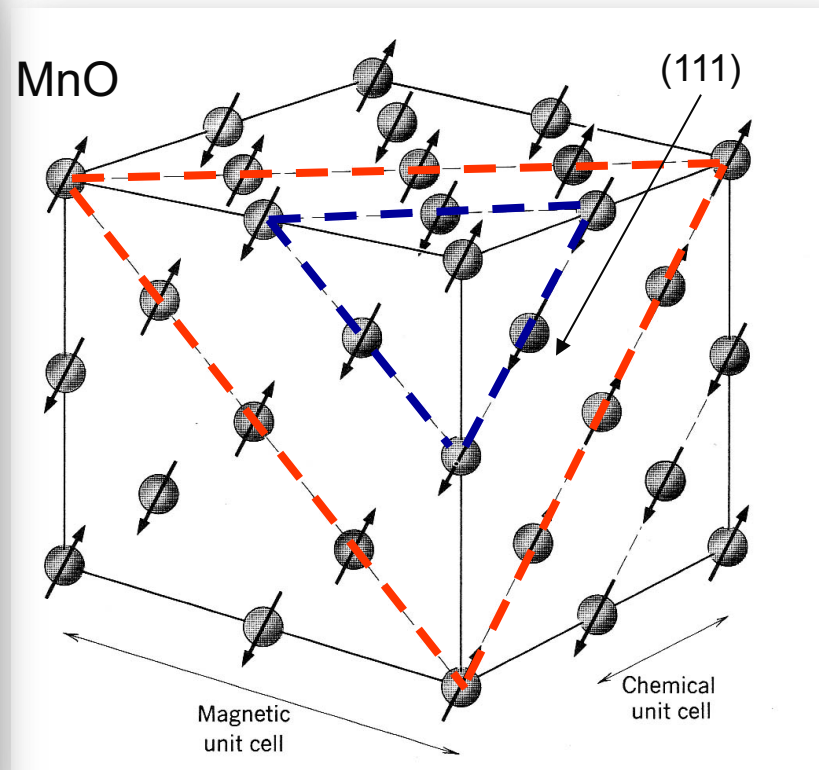
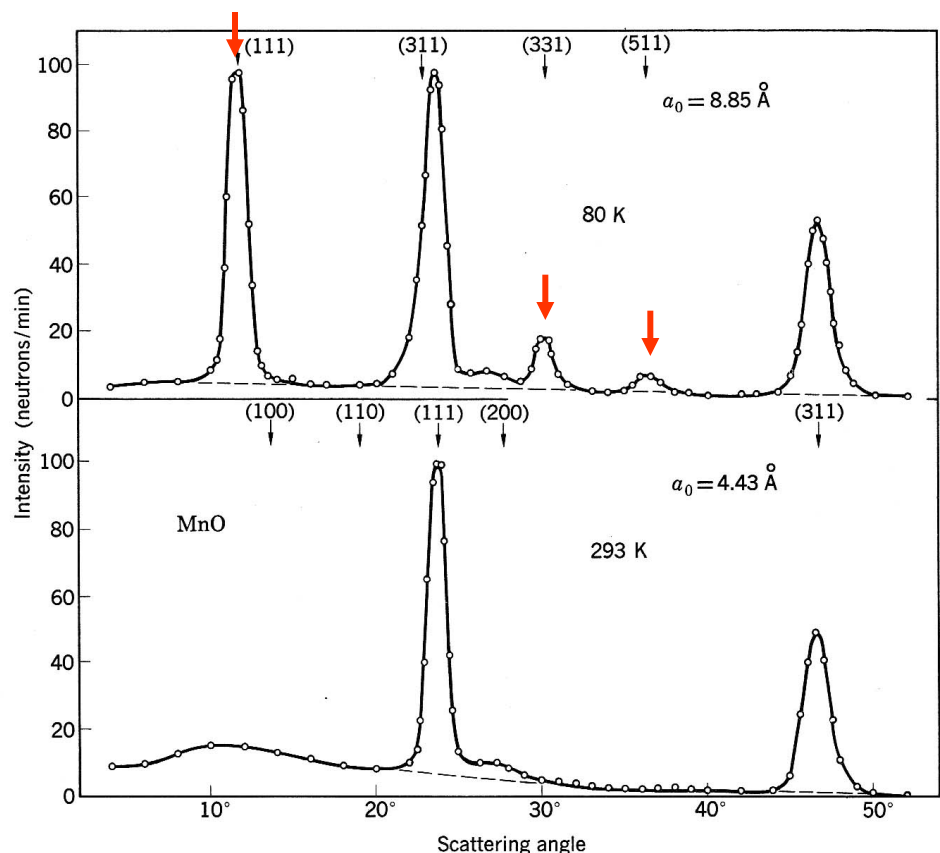
Neel温度
 θ_p は負になる

反強磁性体	$T_N(K)$	$\theta_p(K)$
MnO	116	-610
FeO	198	-570
CoO	292	-330
NiO	523	-3000
MnF ₂	67	-82
FeF ₂	79	-117
CoF ₂	~37	-52.7
NiF ₂	83	-115.6
Cr ₂ O ₃	307	-485
Fe ₂ O ₃	950	-2000

反強磁性体は酸化物に多い。(J<0の原因の多くが酸素を介した超交換相互作用にある。)

中性子線回折(MnOの磁気構造)

Neel温度より低温にすると反強磁性の磁気的な構造を反映したBragg反射が出現する。



Kittel 固体物理学より

中性子は電荷は無いが磁気モーメントを持つので磁性体内の磁気モーメントで散乱される→**磁気的な構造によるBragg反射が現れる。**

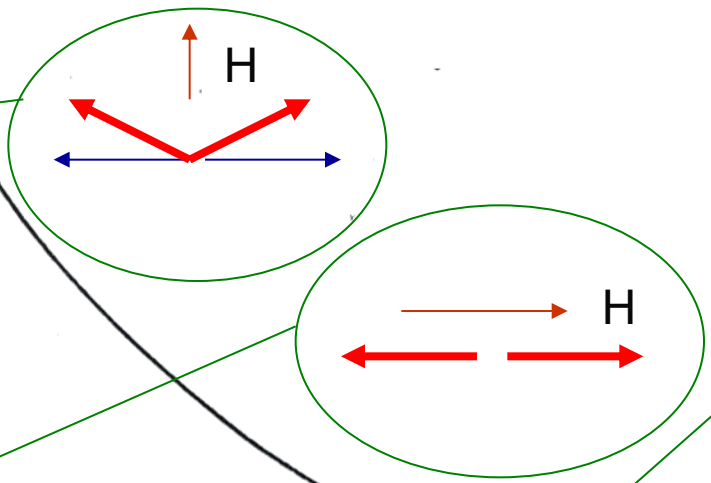
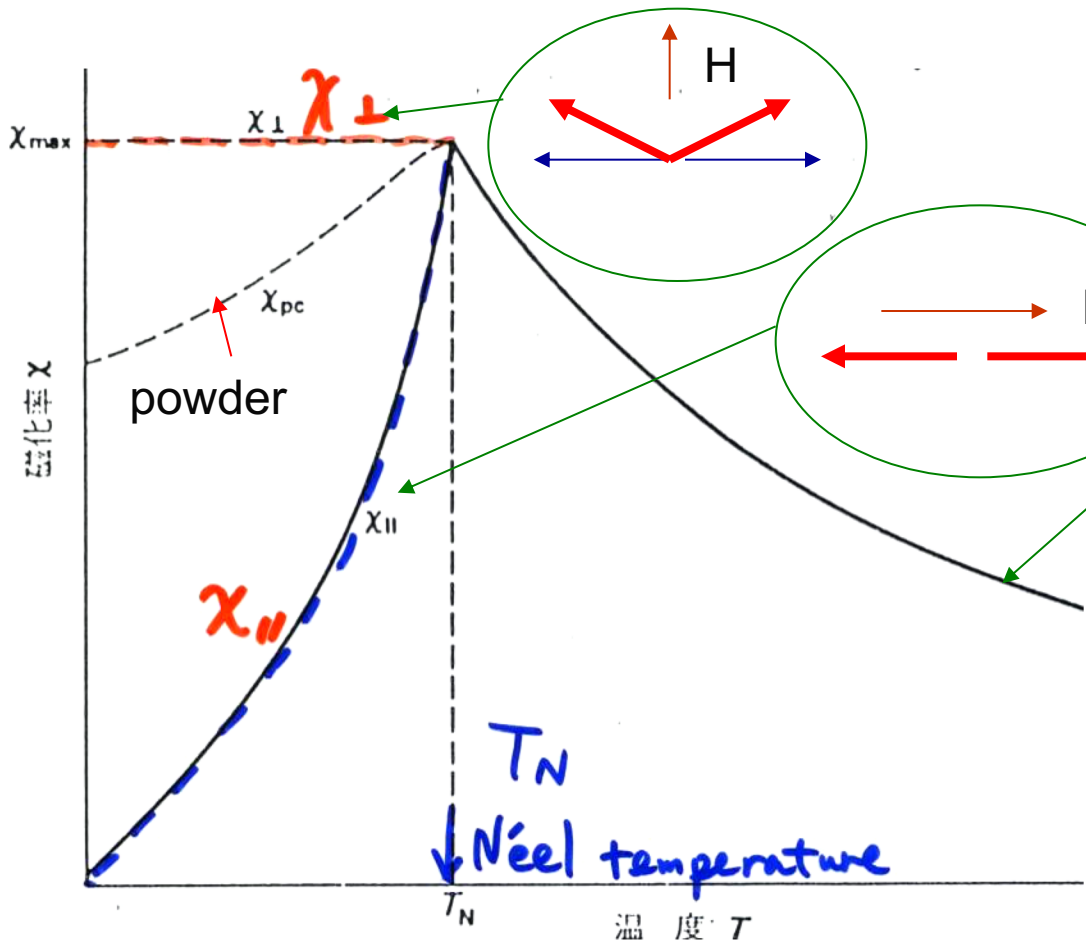


反強磁性体の磁化率

Neel温度 T_N でカスプになる。

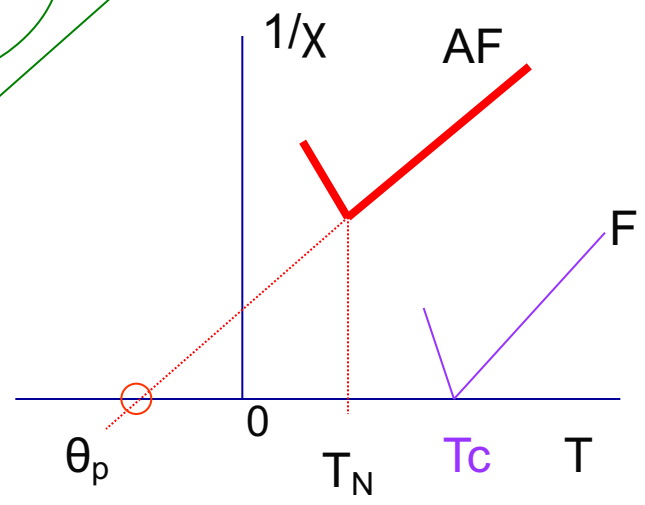
スピナーダーの方向に垂直に磁場をかけた場合と平行の場合で異なる温度変化をする。

$T > T_N$ で磁化率はCurie-Weiss則と同じ形になるが θ_p は負となる。(強磁性は正)



$T > T_N$ で

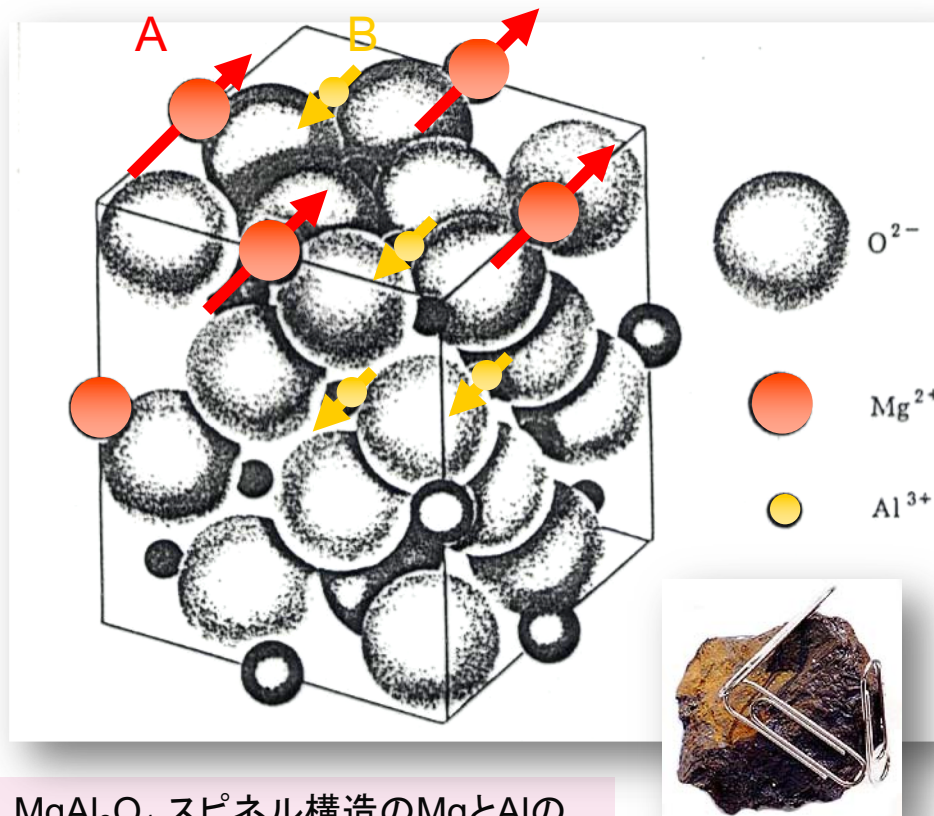
$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (\theta_p < 0)$$



フェリ磁性体(ferrimagnet)

$J < 0$ であるが**A副格子**と**B副格子**の磁気モーメントの大きさや磁性イオンの数が異なるような磁性体（更にCやD副格子などが存在する場合もある。）

差し引きゼロでない自発磁化が残る。このため強磁性と混同されやすい。

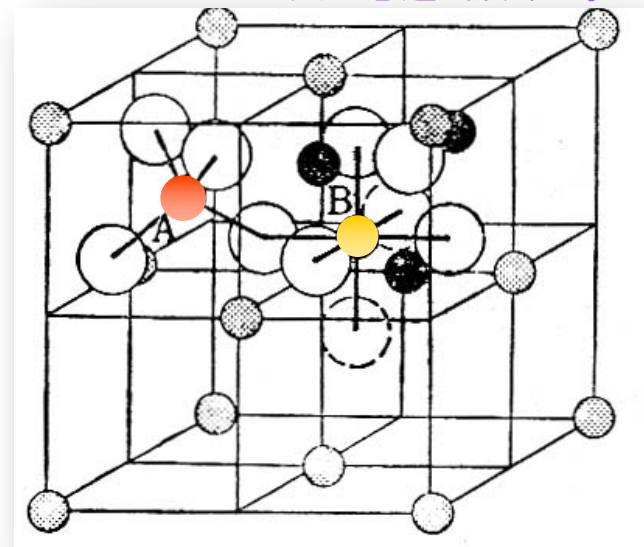


MgAl_2O_4 スピネル構造のMgとAlの位置にFeなどの磁性イオンが入ると**マグネタイト** Fe_3O_4 となる。

フェリ磁性体の例

フェライト、磁性ガーネット ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)、スピネル構造などの酸化物、希土類・遷移金属合金 (DyFe , TbFe などの金属間化合物、アモルファス合金)

太田恵造 磁気工学の基礎より

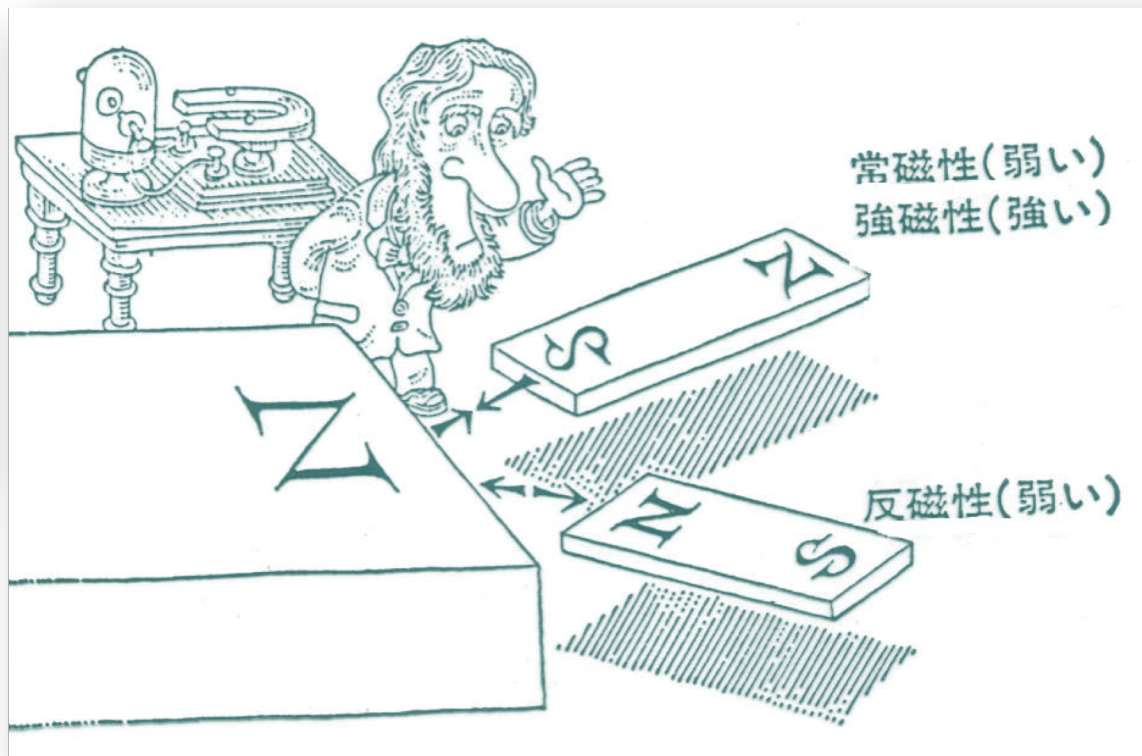


スピネル中の酸素**四面体**に囲まれたAサイトと**八面体**に囲まれたBサイト

反磁性



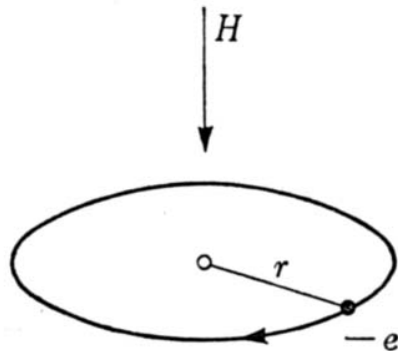
野菜は有機物。強力な磁石を近づけるとどうなるか？



磁性の素朴な分類。反磁性は磁性原子(磁気モーメント)の有無と関係なく、すべての物質に存在している。

(図は永美ハルオ、伊達宗行 物性物理の世界より)

反磁性(diamagnetism)



反磁性は磁性原子を含まないような物質で見られる弱い磁性で**磁化率は負**である。この原因はレンツの法則により外部磁場の変化を妨げる向きに電流(電子の流れ)が誘起されることにある。

$$\chi = -\frac{N\mu_0^2 e^2 Z}{6m} \frac{1}{a^2}$$

N: 単位体積あたりの原子数
Z: 各原子に含まれる電子数
a: 電子の軌道半径

種々の反磁性体の比磁化率(室温)

物質	$\bar{\chi}$ (CGS系の $4\pi\chi$ に等しい)
Cu	-9.7×10^{-6}
Ag	-25
Au	-35
Pb	-16
C(グラファイト)	-14
Al ₂ O ₃	-18
H ₂ O	-9.05
SiO ₂ (水晶)	-16.4
ベンゼン	-7.68
エチルアルコール	-7.23

近角: 強磁性体の物理より