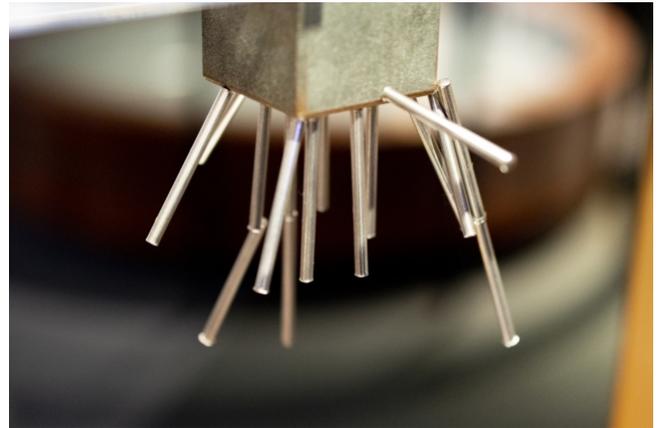


## 第1章

# 磁性を考える上での基本事項



磁場は電場あるいは重力場と並んで、遠隔力を生み出す「場」として身近なものである。物質は磁場に対して何らかの応答をし、また磁場の源ともなる。このような物質の性質を「磁性」と呼ぶ。我々にとって最も顕著な「磁性」は、永久磁石に代表される自発磁化ではないだろうか。一方、あらゆる物質は一定の磁性を持っている。我々は何を持って磁性と呼ぶのか、それは何によって来たるものなのか？半年間、この問題を考え、十分な答えが得られるわけではないが、とにかく考える糸口程度はつかめるように講義していきたい。

本章では磁性を考えていく上で最も基本になる事項にざっと目を通してみる。なお、講義においては、時間の都合上これらをスキップする可能性がある。

## 1.1 真空中および物質が存在する場合の電磁場

基礎的な電磁気学は、学部で学んでいると考え、略す。まず、物質の磁気的な性質について、現象論的に考える。

### 1.1.1 Maxwell 方程式と磁気モーメント

古典論においては、真空中の電磁場は次の Maxwell 方程式で記述される。

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (1.1a)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1.1b)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (1.1c)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \left( \mathbf{j} + \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right). \quad (1.1d)$$

単位系は MKSA (SI) を使用する (付録 1A). 記号の説明は不要であろうが, 念のため,  $\mathbf{B}$  は磁束密度 (magnetic flux) で, SI では [T](テスラ) を単位とする. あるいは, 磁束数 [Wb](ウェーバー) を考え, 単位面積 [m<sup>2</sup>] あたりの磁束数という事で, [T] は [Wb/m<sup>2</sup>] と同じである. 磁場 (magnetic field) 強度の単位は [A/m] というようになっていて, これで測られる量の記号には一般に  $\mathbf{H}$  が使用される. 真空中では  $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$  と, 真空の透磁率  $\mu_0$  (permeability of vacuum) を係数とする比例関係にある.  $\mu_0$  は MKSA 単位系では物理次元のある量であり, 従ってうるさく言えば  $\mathbf{B}$  と  $\mathbf{H}$  は物理的に異なる量ということになる. しかし, 係数である真空透磁率は,  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  [H/m] というユニバーサルなスカラー量であることから,  $\mathbf{H}$  ばかりでなく  $\mathbf{B}$  も慣用的に「磁場」という呼称で呼ばれることが多い.

式 (1.1c) において,  $\mathbf{E}$  と  $\mathbf{B}$  は, 係数を別としても対称な形にはなっていない. その原因は, (1.1a) 右辺の  $\rho$  (電荷密度), および (1.1d) 右辺の  $\mathbf{j}$  (電流密度) で, これらは, 電荷が単極子 (モノポール, monopole) として存在し得ることに由来している. 磁気単極子 (magnetic monopole) の存在は完全に否定されてはいないが, 確かな発見の報告は一件もなく, 現状は式 (1.1) のように, 存在しないものとして扱われている. 従って, 式 (1.1) の範囲では, 磁場を生み出すものは式 (1.1d) のように, 電場の時間変化と電流である. ところが, 後述するように電子や原子核はスピン角運動量を持ち, それによる磁気双極子 (magnetic dipole) モーメントを持っている. このため, これらの粒子の周辺には双極子磁場が生じている.

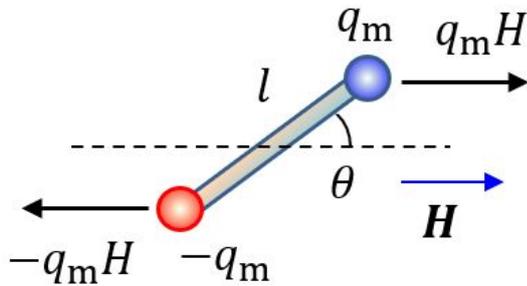


図 1.1 磁場中に置かれた磁気双極子にかかる偶力モーメント.

この双極子磁場は, 円電流を縮めた極限として考えることができる (1B.2). 一方, 電気双極子との対応から, 仮想的な磁荷を考え, 正負の同じ大きさの磁荷の距離を縮めた (磁荷  $\times$  距離一定条件) 極限として考えることもできる. 話が前後するが, そこで, 磁気モーメントを次のように定義しよう. 「磁荷」の MKSA 単位は, 電荷の単位 ([C]) = 電束の単位 (ガウスの法則による) であることにならない, 磁束の単位, [Wb] を使用する. (極限を取る前の) 双極子状態を考え, 正負の磁荷を  $\pm q_m$ , その距離を  $l$  とし, 一様な磁場  $H$  の中に角度  $\theta$  で置かれているとする (図 1.1). 磁荷には磁場から力  $q_m H$  が働くので, 双極子には偶力モーメント

$$L = -q_m l H \sin \theta = -(q_m l / \mu_0) B \sin \theta \quad (1.2)$$

が生じる. 積  $q_m l$  のみに依存する量は, 極限を取っても変わらない. そこで,

$$\mu \equiv q_m l / \mu_0 \quad (1.3)$$

のように書き,  $\mu$  を磁気モーメント (magnetic moment) と呼ぶ.

式 (1.2) の偶力モーメントは, 磁気双極子を  $\theta = 0$  の方向に回転するように働くので, 次のような静磁ポテンシャル  $\phi_m$  を導入して表すことができる.

$$\phi_m = -\mu B \cos \theta. \quad (1.4)$$

以上を一般化してベクトル表記を使用すると,

$$\mathbf{L} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}, \quad \phi_m = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (1.5)$$

となる.

### 1.1.2 双極子相互作用

座標原点に置いた磁気モーメントの向きを  $z$  軸方向に取り,  $(r, \theta, \varphi)$  の球座標 (図 1.2(a)) で考える. 素となった磁荷の作る放射状の磁場を考えるとわかるように,  $\varphi$  方向には磁場は生じない. 残る  $(r, \theta)$  方向の双極子磁束密度

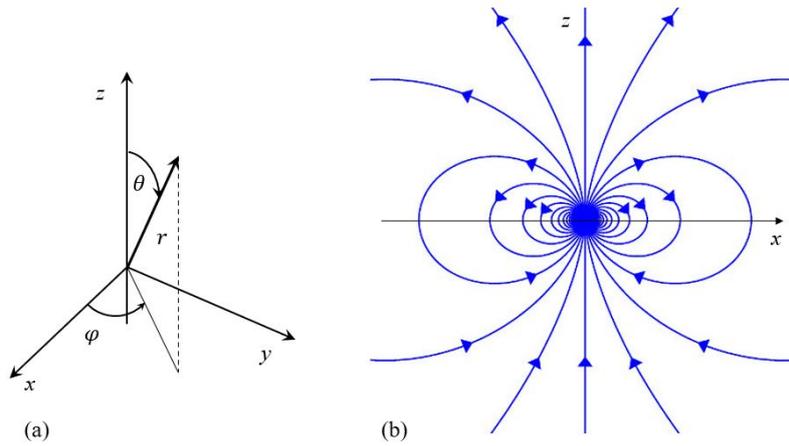


図 1.2 (a) 極座標  $(r, \theta, \varphi)$  の模式図. (b) 磁気双極子の磁力線模式図.

$(B_r, B_\theta)$  は、良く知られているように、

$$\left. \begin{aligned} B_r &= \frac{|\boldsymbol{\mu}|}{4\pi\mu_0} \frac{2\cos\theta}{r^3}, \\ B_\theta &= \frac{|\boldsymbol{\mu}|}{4\pi\mu_0} \frac{\sin\theta}{r^3} \end{aligned} \right\} \quad (1.6)$$

と、距離の 3 乗に反比例する。導出は、付録 1B1 を見よ。式 (1.6) の表す磁場ベクトルの接線をつないだ磁力線に相当するものを描くと、図 1.2(b) のようになる\*1。

次に、このような 2 つの磁気モーメント、 $\boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2$  を考える。図 1.3 のように、 $\boldsymbol{\mu}_1$  から  $\boldsymbol{\mu}_2$  へ向かうベクトルを  $\boldsymbol{r}$  とする。 $\boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2$  は互いの作る式 (1.6) の磁場の中で式 (1.4) のようなポテンシャルを形成する。2 つの磁気モーメントが全体として形成するポテンシャルは、

$$U = \frac{1}{4\pi\mu_0 r^3} \left\{ \boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \boldsymbol{r}) \right\} \quad (1.7)$$

である。導出は、付録 1B2 に示した。式 (1.7) によって表されるモーメント間の相互作用を、**双極子-双極子相互作用** (dipole-dipole interaction) と呼ぶ。式 (1.7) のポテンシャルで、 $|r|$  については分母分子でキャンセルされるため、係数の大きな第 2 項を (符号がマイナスであるため) 最大にするモーメント配置は、図 1.3(a) のようになり、これが安定配置である。図 1.3(b) の配置は不安定となる。このような、古典的双極子-双極子相互作用は、後述する量子力学的な交換相互作用に比べて一般にずっと小さいが、それでも現象によっては重要な役割を担うこともある。

複数の磁気モーメントについて、更に基本的な問題は、複数の磁気モーメントを遠くから見た時にどのように見えるか、である。問題がもし、双極子の場合と同様に磁気モーメント間の距離を近づけると同時にモーメントの大きさを大きくする、というものであれば、これは**多極子** (multipole) の問題となる。しかし、単に遠くから見る、というだけであれば、正負のチャージをまとめて遠方から見た際に、チャージ全体を加算して点チャージとして扱って良い

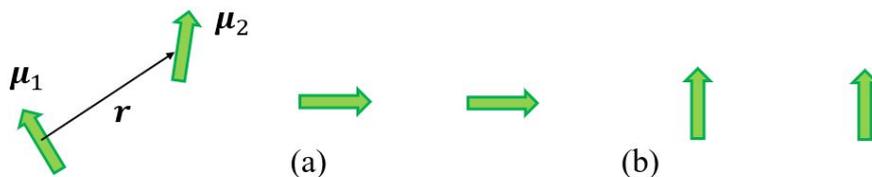


図 1.3 2 つの磁気双極子の古典的相互作用. (a) 安定配置 (b) 不安定配置

\*1 この図では、磁力線密度が磁場に比例することまでは考慮されていない。

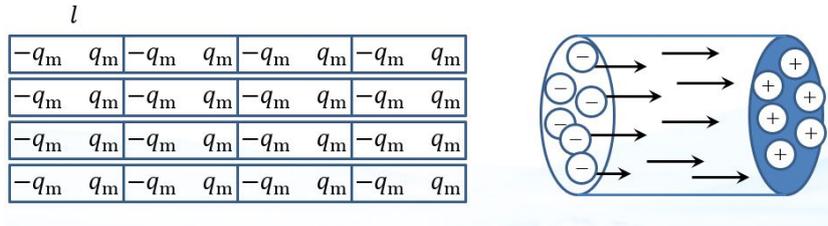


図 1.4 長さ  $l$  の小さな磁石の集合体としての物質の磁化のモデル.

のと同じく, Maxwell 方程式の線形性, 磁場の加算性から, 問題となる磁気モーメントを  $\{\mu_0, \mu_1, \dots\}$  とすると, 遠方から見てベクトル和の

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \quad (1.8)$$

が存在していると見ることができる.

### 1.1.3 物質の磁化

物質を磁場の中に置くと, 一般に磁気モーメントが誘起される. このことを, 物質が磁化された, という. 物質の誘起された磁気モーメント密度が一様である場合, 単位体積当たりの磁気モーメントを**磁化** (magnetization) あるいは**磁気分極** (magnetic polarization) と呼ぶ. 今, 磁化を  $\boldsymbol{M}$  と書き, 定義 (1.3) より, 物質内に誘起された磁気モーメントを大きさの揃った離散的なモーメント  $\boldsymbol{\mu} = q_m \boldsymbol{l} / \mu_0$  が単位体積当たり  $N$  個ある, という形で表したとすると,

$$\boldsymbol{M} = \sum_{\text{unitvol.}} \boldsymbol{\mu} = N q_m \boldsymbol{l} / \mu_0 \equiv \boldsymbol{\rho} \boldsymbol{l} / \mu_0 \quad (1.9)$$

と書ける.  $\boldsymbol{\rho} \equiv N q_m$  は磁荷密度のような量であるが, 図 1.4 のように, 長さ  $l = |\boldsymbol{l}|$  の小さな棒磁石が一方向に並んで物質を形成しているという簡単なモデルを考えると, 隣接するモーメントの磁荷は (距離がゼロであるため) 相殺して, 物質内部には有効磁荷は存在せず, 物質の端に磁荷が現れることになる.

今, 端面を磁気分極に対して垂直にとると, 端面に現れる磁荷の面密度は, この小さな棒磁石がつながった「棒」の面密度  $s$  に  $q_m$  を乗じたものである. 単位面積で厚さ  $l$  のスラブを考えると, 中に含まれる磁気モーメント数は厚さ方向には 1 であるから, ちょうど  $s$  となるが, 一方定義より  $Nl$  でもあるから,  $s = Nl$  である. 従って端面の磁荷の面密度  $\sigma$  は

$$\sigma = q_m s = q_m N l = \mu_0 |\boldsymbol{M}| \quad (1.10)$$

となり, 磁気分極は端面の磁荷の面密度に等しい.

以上で考えた, 物質に誘起される (外部磁場なしでも生じる自発磁化も存在する) 磁気モーメント, すなわち磁化によって物質周辺に磁場が発生する. これは, 遠方では (1.8) により, 物質端面の面積を  $S$ , 長さを  $L$  として,  $LS|\boldsymbol{I}| = V|\boldsymbol{M}|$  の磁気モーメントが存在する場合の磁場である. 従って, 物質外部で物質由来の磁場を測定することで  $\boldsymbol{M}$  を測定できる. 磁性, すなわち物質の磁気的性質の中でも最初に取り上げるべきは, (以上の素朴なモデルがどこまで使えるかは別として) このように**物質にどのような磁気モーメントが誘起されるか**, という問題である.

### 1.1.4 物質存在下での電磁場

磁気モーメントが円電流で表されたことから, 物質中の磁気モーメントの効果も電流として表すことができる. 図 1.5 のように, 物質中の座標を  $\boldsymbol{r}'$  にとり, 各モーメントの効果を合計して,

$$\begin{aligned} \boldsymbol{A} &= \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{\text{mat}} dv' \frac{\boldsymbol{M}' \times \boldsymbol{r}}{r^3} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \int_{\text{mat}} dv' \left( \boldsymbol{M}' \times \nabla' \frac{1}{r} \right) \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{\text{mat}} dv' \left( \boldsymbol{M}' \times \nabla' \frac{1}{r} \right) \end{aligned} \quad (1.11)$$

のように書くことができる。ここで、体積積分は物質の内部についてとり、 $M'$ などは、図のように、物質内部の座標  $(x', y', z')$  で表されていることを示す。(1.11)は更に部分積分を行うことで、

$$\mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{\text{mat}} dv' \frac{\nabla' \times \mathbf{M}'}{r} \quad (1.12)$$

と書けるので、

$$\mathbf{j}_M \equiv \nabla \times \mathbf{M} \quad (1.13)$$

とすると、 $\nabla \cdot \mathbf{j}_M = 0$ であるから、 $\mathbf{j}_M$ は電流の一種と見ることができる。

この磁気モーメントを代表する「等価電流」に、実際の電荷の流れである真電流  $\mathbf{j}$  も加えて、ベクトルポテンシャルは

$$\mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int dv' \frac{\mathbf{j}' + \mathbf{j}'_M}{r} \quad (1.14)$$

と表せる。そこで、

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int dv' \frac{(\mathbf{j}' + \mathbf{j}'_M) \times \mathbf{r}}{r^3} \quad (1.15)$$

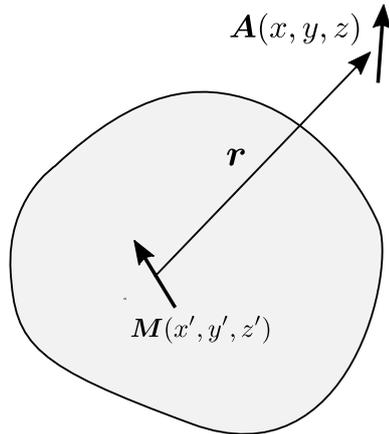
とすると、

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{j} + \mathbf{j}_M) = \mu_0\mathbf{j} + \mu_0\nabla \times \mathbf{M} \quad (1.16)$$

という関係が得られる。ここで、

$$\mathbf{H} \equiv \mathbf{B}/\mu_0 - \mathbf{M} \quad (1.17)$$

図 1.5 物質中の磁気モーメントが形成するベクトルポテンシャルと置く、



$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} \quad (1.18)$$

となって、 $\mathbf{H}$ は磁気モーメント等価電流にはよらない形になっている。

改めて、物質が存在する場合の電磁場を考える。電束密度  $\mathbf{D}$ 、また磁束密度  $\mathbf{B}$ は、電気分極を  $\mathbf{P}$ として、

$$\mathbf{D} = \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (1.19a)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (1.19b)$$

と書くことができる。電荷の場合は、分極電荷  $\rho_p$  以外に真電荷  $\rho_t$  が存在し、 $\rho_p = -\nabla \cdot \mathbf{P}$ であるから、

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_t \quad (1.20)$$

と、分極電荷の効果を  $\mathbf{D}$ に取り込んだことになっている。更に、 $\nabla \times \mathbf{H}$ を  $\mathbf{D}$ を使って表すと

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (1.21)$$

となり、(1.1d)と同型の式になって、磁化の効果が現れない。

### 1.1.5 M(B)-H 曲線

以上、磁場  $\mathbf{H}$ に対する物質の応答は磁化  $\mathbf{M}$ として現れる。 $\mathbf{M}$ が  $\mathbf{H}$ に比例する場合、

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H} \quad (1.22)$$

と書き、比例係数  $\chi$ を帯磁率 (magnetic susceptibility) という。

$$\mathbf{B} = (\chi + \mu_0)\mathbf{H} \equiv \mu\mathbf{H} \quad (1.23)$$

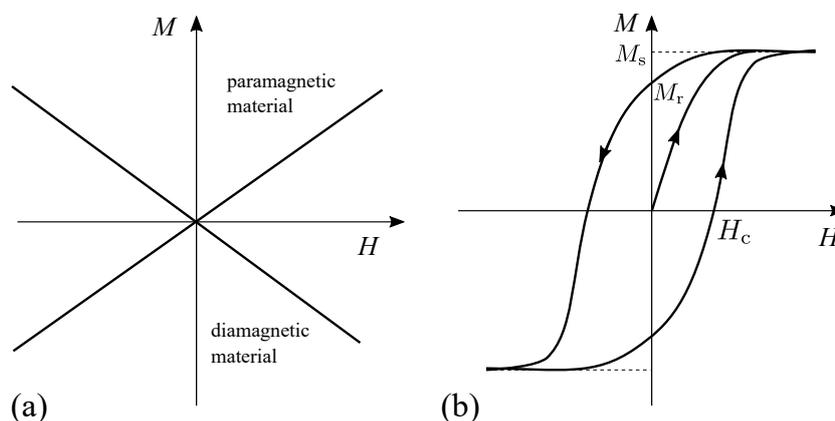


図 1.6 (a) 常磁性体, 反磁性体の MH 曲線を模式的に描いたもの. (b) 強磁性体の MH 曲線を模式的に描いたもの.  $H_c$ : 保持力 (coercive force),  $M_r$ : 残留磁化 (remanent magnetization),  $M_s$ : 飽和磁化 (saturation magnetization).

と書いて,  $\mu \equiv \chi + \mu_0$  を透磁率 (magnetic permeability) という.  $\bar{\mu} \equiv \mu/\mu_0 = \bar{\chi} + 1 = \chi/\mu_0 + 1$  を比透磁率という.

このように線形応答する物質の内,  $\chi > 0$  であるようなものを常磁性体 (paramagnetic material),  $\chi < 0$  であるようなものを反磁性体 (diamagnetic material) と呼ぶ. 更に, 強磁性体 (ferromagnetic material) のように式 (1.22) の比例関係が成立しない物質も多数存在し, 磁性の応用-磁気工学分野-においてはこれらは極めて重要である. こういう物質については, 磁場  $H$  に対して磁化  $M$  がどのように振舞うかを図示する, **M-H 曲線** で磁化の様子を表すことが多い. 図 1.6 はその模式図であり, 式 (1.22) の比例関係が成立する場合は (a) のように直線的な応答となる. 一方, (b) は強磁性体の例であり,  $H$  を上下に循環させると比例関係が成立しないばかりでなく, 磁場の上行下降で磁化が異なる値を取る, **履歴現象, ヒステリシス (hysteresis)** と呼ばれる現象が生じる. M-H 曲線ではなく, B-H 曲線を使用する場合もあるが, 等価である.

## 1.2 磁化測定

ここで, 実験でどのように磁化を測定するか, 磁性の内容理解で忙しくなってしまう前に少し紹介しておく. 更に, 測定上重要な反磁場の問題にも触れる.

### 1.2.1 磁化測定法

代表的な方法を紹介しておこう. 磁化測定には, (a) 磁化が周辺に作り出す磁場を測定する, (b) 磁化の変化を電磁誘導により電圧として測定する, の 2 種類がメジャーである. (a) の例として, 振動試料型磁力計 (vibrating sample magnetometer, VSM) や, SQUID (superconducting quantum interference device) 磁力計, (b) の例として, ピックアップコイル測定などがある.

(a1) **振動試料型磁力計**: VSM の測定原理模式図を, 図 1.7(a) に示した. 磁化を持つ物質を空間的に振動させると, 磁化によって生じる磁場は空間的に一様ではないので, 空間中の固定点で見ると時間に対して振動している. 試料近傍の空間固定点に検出コイルを配置すると, この磁場振動による電磁誘導が生じて交流電圧が生じる. VSM はこれを検出することで磁化を測定する.

実際に使用されている VSM では, 図でもごく簡単に書いてあるように, 逆向きと同じ数巻いた複数の検出コイルの中を, 小さく振動している試料をゆっくりと動かし, 反対向きに出る信号を利用してオフセットを取り除くようにしている.

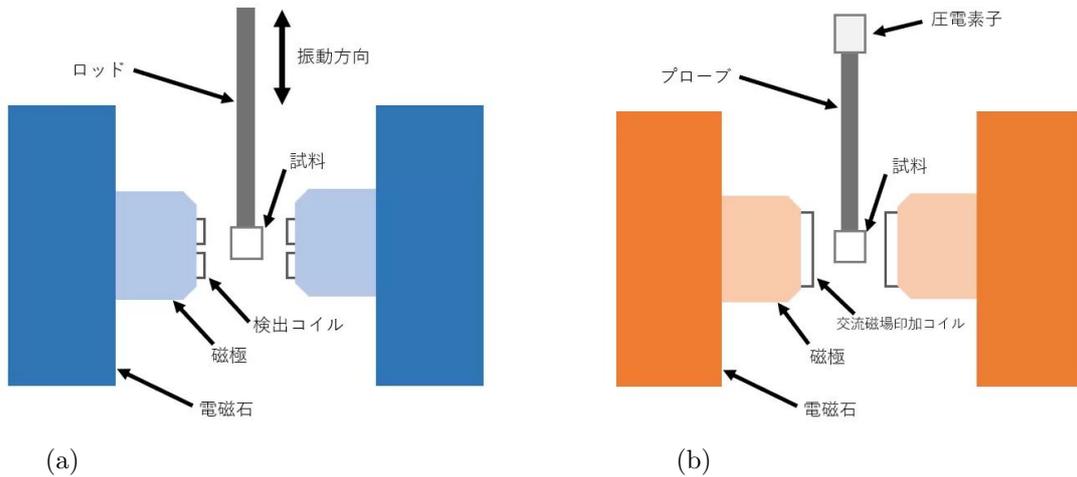


図 1.7 (a) VSM の測定原理模式図. (b) AGM の測定原理模式図. 東陽テクニカ サイト <https://www.toyo.co.jp/material/casestudy/detail/id=7003> より

(a2) **交代勾配型磁力計**: Alternating-gradient magnetometer (AGM) [1] は、磁気モーメントが磁場勾配中で力を受けることを利用し、図 1.7(b) のように、磁場勾配を付けるコイルに交流を流して勾配を振動させ、試料を支えるジグにかかる力の変化を検出する。力の検出は、原子間力顕微鏡 (AFM) などでお馴染みになった、レーザーとカンチレバーを用いる方法などによって極めて高感度になったため (図では piezo 素子を使用)、非常に高い感度が得られるようになった。

(a3) **SQUID 磁力計**: 超伝導体でできたリングは、これを貫く磁束を、量子磁束  $\Phi_0 \equiv h/2e \approx 2.07 \times 10^{-15}$  Wb 単位で量子化する。超伝導量子干渉素子 (superconducting quantum interference device, SQUID) は、リングの一部 (dc-SQUID の場合は 2 か所) を Josephson 接合で結合を弱くしたもので、超伝導臨界電流  $J_c$  を測定すると、図 1.8(a) に模式的に示したように、 $\Phi_0$  周期で大きく振動する。 $\Phi_0$  という単位も極めて小さいが、SQUID の出力は、図 1.8(a) のように非線形であるため、 $\Phi_0$  よりも何桁も小さな分解能で磁束を測定できる。

SQUID 自身は弱磁場中に置いておく必要があるため、実際の測定では、図 1.8(b) のように超伝導閉ループを用意し、一端に付けたコイルと SQUID を磁気結合する。試料は VSM などと同様、逆向きに巻いた超伝導コイル (図では  $-+ + -$  の巻き方) 中を移動させ、逆向き信号でオフセットを取り除き、線形にフィットすることで磁化を得る。試料をできるだけ帯磁率が小さく一様なもので保持することが重要である。試料は、ピックアップコイルの超伝導が壊れない磁場まで測定することができる。SQUID は非常に高感度であるため、環境電磁場の測定や、脳から漏れ出

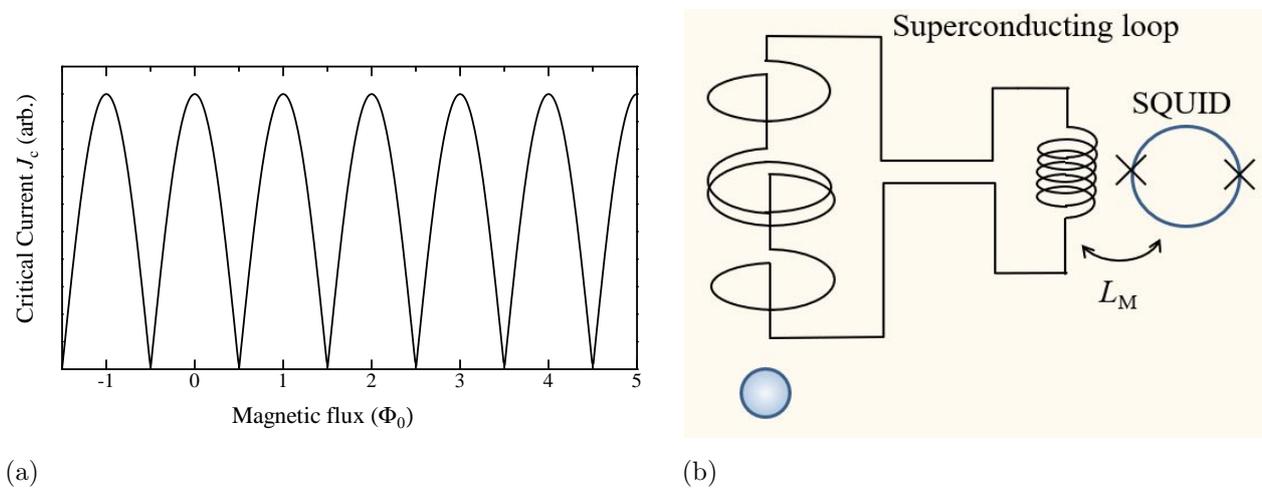


図 1.8 (a) SQUID 臨界電流の磁束応答模式図. (b) SQUID 磁力計 (帯磁率計) の超伝導回路図.

る微量の磁場測定などにも使用される (脳磁計).

(a4) **NV センター磁気計**: ダイヤモンド中の窒素不純物 (N) と格子欠陥 (vacancy, V) の複合欠陥は、バンドギャップ中に光吸収レベル等を持っており、マイクロ波を用いた電子スピン共鳴と光を用いた測定法を組み合わせることで、欠陥の非常に近傍の磁場を計測することができる。スピンを回転させるパルスの組み合わせなどによって SN 比を大きく高めることができ、用途によっては SQUID を置換するほどの感度を有するに至っている。

(b1) **ピックアップコイル**: コイル内部の透磁率によりコイルの応答が変化することを用いる。被測定物質にコイルを巻き、外部より交流磁場を印可すると、コイルには磁束変化量に依存する誘導電圧が生じる。その積分から磁束変化が測定でき、そこから帯磁率が得られる。

## 1.2.2 反磁場の影響

磁化測定の際に注意すべきこととして、反磁場の影響がある。これは、特に強磁性体の磁化などを測定する際に、形状依存性などとして現れる。磁荷のモデルで考えると、有限の大きさを持つ磁性体を磁場の中に入れて磁化するとき、試料両端に磁荷 (磁極) が現れ、これが試料内部に外部磁場と逆向きの磁場が生じる。これが、**反磁場** (demagnetizing field) である (図 1.9(a)). 反磁場  $H_d$  は、磁化  $M$  に比例し、

$$H_d = N \frac{M}{\mu_0} \quad (1.24)$$

と書いて、 $N$  を**反磁場係数** (demagnetizing factor) と呼ぶ。反磁場係数は試料の形状に依存し、針状の細長い試料であればほぼ 0 になり、太くて短い試料の場合は大きくなる。

最も簡単な、図 1.9(b) の板状試料について見ると、磁化  $M$  に対して、表面の磁荷密度は  $\pm M$  である。対称性から磁力線は面垂直方向となる。板の表裏両方を含む円柱に対して Gauss の法則を適用すると、円柱内の磁荷の合計はゼロなので、外部に磁束は出てこない。この状態で、図のように、一方の面を囲む単位面積底面の円柱に Gauss の法則を適用すると、

$$\int_{\text{surface}} H_n ds = H_d = \frac{M}{\mu_0}$$

より反磁場係数  $N = 1$  となる。この他、様々な形状に対して反磁場係数が計算されている。

大きな反磁場が存在すると、例えば、図 1.6(b) のようなヒステリシス M-H 曲線が反磁場により大きくシフトする。[2] に出ている例を紹介すると、パーマロイ (Fe と Ni の合金, Py と略記) は保磁力が  $2 \text{ A/m}$  ( $\approx 0.025 \text{ Oe}$ ) と極めて小さく、通常は非常に小さな磁場で飽和まで磁化してしまう。しかし、Py で球を作ったとすると、Py の飽和磁化は  $9.23 \times 10^5 \text{ A/m}$  程度であるから、球の反磁場係数  $1/3$  を用いると、反磁場は  $3.08 \times 10^5 \text{ A/m}$  ( $=3860 \text{ Oe}$ ) にな

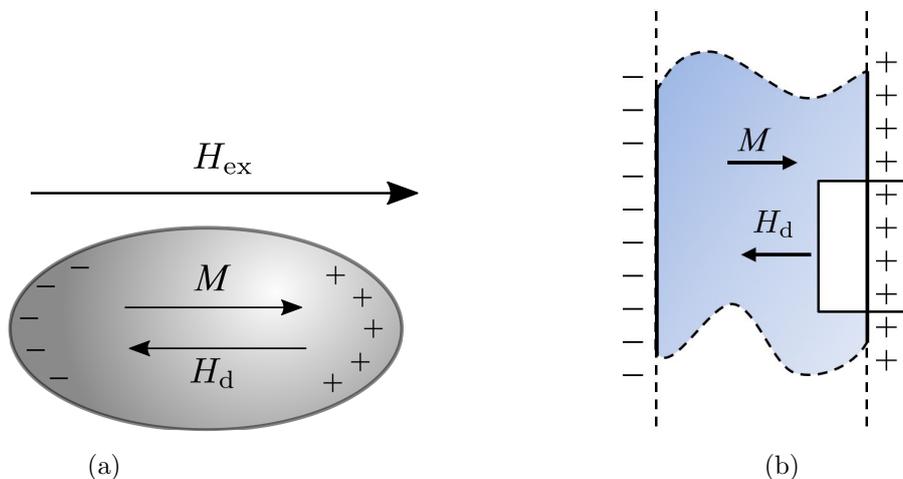


図 1.9 (a) 反磁場の概念図. (b) 板状試料の反磁場係数の計算.

る。すなわち、反磁場がない場合の10万倍ほどの磁場を印可しないと飽和磁化を得ることはできない。通常、M-H曲線として科学論文等にデータ提出する場合には、反磁場補正を行うか、「補正していない」旨の記述が必要になる。

## 1.3 古典磁性

磁性の物理的な中身の議論に進もう。磁性は、無論、まだ未知の部分が極めて多いものの、量子力学によって今日 of 理解が得られたので古典論では初歩的な理解も困難であった。この節では、そのことを見ておこう。ここで、「古典論」というのは、物質中には電荷  $-e$ 、質量  $m$  の古典的粒子である電子の集団が存在し、これが、物質内部の等価電流 (1.13) を生じている、とするものである。

### 1.3.1 常磁性モーメントの古典的取扱い

古典力学・統計で磁性を扱うやり方を突き詰める前に、物質中にすでに向きを変える自由度を持つ磁気モーメントが存在する、と仮定して考えてみる。物質は原子から構成されており、原子核周辺の電子が軌道運動により磁気モーメントを元々持っている、というモデルを考えることになる。

互いに独立な磁気モーメント  $\mu$  を持つ分子集団が、磁束密度  $\mathbf{B}$  の  $z$  軸方向磁場中にあるとする。モーメントの磁気エネルギーは、 $U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu B \cos \theta$  である。古典統計を考え、モーメント集団の  $z$  方向成分の平均は、立体角  $\Omega$  での積分を用いて

$$\begin{aligned} \langle \mu_z \rangle &= \int \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \mu_z d\Omega / \int \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) d\Omega \\ &= \int \exp\left(\frac{\mu B \cos \theta}{k_B T}\right) \mu \cos \theta d\Omega / \int \exp\left(\frac{\mu B \cos \theta}{k_B T}\right) d\Omega \\ &= k_B T \frac{\partial}{\partial B} \log \left[ 2\pi \int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu B \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta \right] \\ &= \mu \left[ \coth\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu B} \right] \end{aligned} \quad (1.25)$$

と得られる。これより、 $\mu B \ll k_B T$  という高温近似を行うと、

$$\frac{\langle \mu_z \rangle}{B} \sim \frac{\mu^2}{3k_B T}. \quad (1.26)$$

これは、帯磁率が温度に逆比例するキュリー則 (Curie law) を示している。

### 1.3.2 反磁性の古典論

$xy$  面内で、半径  $r$  の円に沿った電子を考える。円を  $\Gamma$ 、面積を  $S$  とし、Maxwell 方程式 (1.1b) の積分形

$$\oint_{\Gamma} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = -\frac{\partial}{\partial t} \int_S \mathbf{B} \cdot d\boldsymbol{\sigma} \quad (1.27)$$

を考える。これより、磁束密度  $B$  を変化させると、誘導起電力

$$2\pi r E = -\frac{\partial}{\partial t} (B\pi r^2) \quad \therefore E = -\frac{r}{2} \frac{dB}{dt} \quad (1.28)$$

が生じる。電子は接線方向に  $-eE$  で加速されるので、角運動量  $L$  は

$$\frac{dL}{dt} = r \times (-eE) = e \frac{r^2}{2} \frac{dB}{dt} \quad (1.29)$$

と時間変化し,  $0 \rightarrow B$  で生じる角運動量は  $L = e\frac{r^2}{2}B$  である. 円上を走る電子の速さ  $v$  も  $0$  から増加したとすると,  $v = L/mr$  である. 1B.2 のように, この円電流の磁気モーメントは, 円の面積  $\times$  電流であるから,

$$\mu = SJ = \pi r^2 \frac{ev}{2\pi r} = \pi r^2 \frac{L}{mr} \frac{e}{\pi r} = \frac{e}{2m} e \frac{r^2}{2} B \quad (1.30)$$

となる.  $r$  を原子核-電子の距離として, 平均  $\langle x^2 + y^2 \rangle_{\text{av}}$  で置き換えると,

$$\mu = -\frac{e^2}{4m} \langle x^2 + y^2 \rangle_{\text{av}} B. \quad (1.31)$$

### 1.3.3 古典磁性の破綻

以上, 古典力学でも一見もっともらしそうな結果が得られた. しかし, 以下, 簡単な議論により, これらは実は破綻していることを示す. 電磁場がない場合の一粒子ハミルトニアン,  $\mathcal{H} = \mathbf{p}^2/2m$  に対して, エネルギー  $\mathcal{E}$ , 運動量  $\mathbf{p}$  を

$$\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E} + e\phi, \quad \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + e\mathbf{A} \quad (1.32)$$

とすることで, 電磁場を導入する. すなわち,

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 - e\phi \quad (1.33)$$

とすれば良い. このことは, これを使って正準方程式を求めると,

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e[\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}]$$

となり, Loretz 力を再現することから正当化される.

対称ゲージ  $\mathbf{A} = (\mathbf{B} \times \mathbf{r})/2$  を取る. (1.33) は次のように計算される.

$$\mathcal{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{e}{2m} (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m} (\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2. \quad (1.34)$$

これより, この電子の運動によって生じる磁気双極子モーメント  $\mu_m$  は,

$$\mu_m = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{B}} = -\frac{e}{2m} (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) - \frac{e^2}{4m} (\mathbf{r} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{r})) \quad (1.35)$$

と計算される. ここで, 右辺第1項は, 角運動量  $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$  に比例することからわかるように, 電子が運動によって持っていた磁気双極子モーメントであり, **常磁性項**と呼ばれる. 一方, 第2項は磁束密度  $|\mathbf{B}|$  に比例しており, これは, 磁場がゼロから増加するにつれ, 誘導電場によって電子が加速され渦電流的な運動を行って磁場を打ち消そうとする働きによるものであることを示している. これは, **反磁性項**と呼ばれる.

$N$  個の電子系を考えると, ハミルトニアンは, 電子間相互作用を  $V$  と書いて,

$$\mathcal{H}_N = \sum_{n=1}^N \left[ \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_n + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_n))^2 - e\phi(\mathbf{r}_n) \right] + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (1.36)$$

温度  $T$  での分配関数  $Z$  を考えると,

$$Z = \prod_{n=1}^N \int \frac{d\mathbf{r}_n d\mathbf{p}_n}{h^3} e^{-\mathcal{H}/k_B T} \quad (1.37)$$

となる. 古典であるが, 古典統計でも状態数概念が必要なため, プランク定数  $h$  が現れている.

ここで,  $\boldsymbol{\pi}_n = \mathbf{p}_n + e\mathbf{A}(\mathbf{r})$  と書くと,

$$Z = \prod_{n=1}^N \int \frac{d\mathbf{r}_n d\boldsymbol{\pi}_n}{h^3} e^{-\mathcal{H}'/k_B T}, \quad (1.38)$$

$$\mathcal{H}' = \sum_{n=1}^N \left[ \frac{\boldsymbol{\pi}_n^2}{2m} - e\phi(\mathbf{r}_n) \right] + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

となり、 $\mathbf{A}$  が消えてしまっている。これより、磁気モーメントの統計平均を求めると、

$$\langle \mu_m \rangle = -\frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{B}} = \frac{1}{Nk_B T} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mathbf{B}} = \langle \mu_{\text{para}} \rangle + \langle \mu_{\text{dia}} \rangle = 0 \quad (1.39)$$

すなわち、古典電子描像に基づく古典統計の範囲では、常磁性項と反磁性項は相殺し、この系には磁性は現れないことになる。このことは、**Bohr-van Leeuwen の定理**と呼ばれる。

## 1.4 電子のスピンと磁気モーメント

量子論で磁性が生じる要因はいくつか存在するが、その1つが、量子論では電子がスピンを有し、スピン磁気モーメントを持っている、ということである。なぜ、電子という点電荷がスピンという内部構造を持ち、磁気モーメントを持つのか、という問いは、相対論的量子力学により明快に答えられる。これは、すでに学部において学んできているはずであるが、どういうことだったのか、そのロジックをざっと復習しておこう [3]。

### 1.4.1 Dirac 方程式

波動方程式形式の量子力学を考える。Schrödinger 方程式は非相対論的近似であり、Lorentz 変換に対して不変な形式を見つける必要がある。(1次元)Schrödinger 方程式は、Newton 力学のエネルギー-運動量関係  $E = p^2/2m$  において、

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad p \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (1.40)$$

という置換を施すことで得られる。更に、波動力学で用いられる波動関数は、確率振幅という意味を持つべきもので、時間について1階の微分方程式である必要がある [4]。

まず、相対論でのエネルギー-運動量関係式は、

$$E^2 = (pc)^2 + (mc^2)^2 \quad (1.41)$$

であった。これに置換 (1.40) を直接施すと、Klein-Gordon 方程式が得られるが、これは時間について2階であり、波動方程式条件を満たさない。結局、時間について1階で、かつ時間空間についての微分の次数が同じであるとするなら、空間微分も1階でなければならない。そこで、

$$E = \sum_{k=1,2,3} \alpha_k p_k c + \beta mc^2 \quad (1.42)$$

と書き、左辺を2乗して (1.41) が出てくるようにすることを考える。このためには、

$$\begin{cases} \alpha_k^2 = 1, & \beta^2 = 1, \end{cases} \quad (1.43a)$$

$$\begin{cases} \alpha_k \alpha_j + \alpha_j \alpha_k = 0 \quad (k \neq j), \end{cases} \quad (1.43b)$$

$$\begin{cases} \alpha_k \beta + \beta \alpha_k = 0 \end{cases} \quad (1.43c)$$

が条件である。これを満たすために、 $\alpha_k, \beta$  が行列であるとする、その次数は最低  $4 \times 4$  でなければならない。これに応じて、波動関数は4成分を持つことになる。4成分波動関数  $\psi = {}^t(\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4)$  ( ${}^t$  は転置) に対する方程式を書くと、次のようになる。

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[ -i\hbar c \sum_{k=x,y,z} \alpha_k \frac{\partial}{\partial x_k} + \beta mc^2 \right] \psi \quad (1.44a)$$

$$\equiv \mathcal{H}_D \psi, \quad \mathcal{H}_D = c\boldsymbol{\alpha} \mathbf{p} + mc^2 \beta. \quad (1.44b)$$

$\alpha_k, \beta$  の具体的な表現を求めるため、次の **Pauli 行列** を導入する。

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (1.45)$$

これらの行列の間には、次の関係が成立する。

$$\sigma_i \sigma_j = -\sigma_j \sigma_i = i\sigma_k, \quad \sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = I. \quad (1.46)$$

$(i, j, k)$  は  $(x, y, z)$  をサイクリックに入れ替える。以上より、次の具体的表現 (Pauli 表現) を得ることができる。

$$\alpha_k = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_k \\ \sigma_k & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}. \quad (1.47)$$

Pauli 表現はもちろん表現の1つで、ユニタリー変換により無数の表現が可能であるが、測定可能量の計算結果は当然すべて同じになる。ただし、最低4次元必要であることから、スピン自由度、粒子-反粒子 (アイソスピン) 自由度が空間的に点である電子-陽電子に存在することになる。これはスピン 1/2 の質量を持つ粒子に対応する方程式である。

## 1.4.2 スピン角運動量

中心力場がある場合を考え、

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_D + V(\mathbf{r}) \quad (1.48)$$

とする。軌道角運動量

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (1.49)$$

は、ハミルトニアン (1.48) と一般に交換せず、

$$[\mathbf{L}, \mathcal{H}] = i\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{p} \quad (1.50)$$

のようになる。 $\boldsymbol{\alpha}$  は  $\alpha_k$  を要素とするベクトルである。一方、Pauli 行列を

$$\sigma_k^{(4)} = \begin{pmatrix} \sigma_k & 0 \\ 0 & \sigma_k \end{pmatrix}$$

のように  $4 \times 4$  行列とし、 $\sigma_{x,y,z}^{(4)}$  を要素とするベクトルを  $\boldsymbol{\sigma}$  と書くと、

$$[\boldsymbol{\sigma}, \mathcal{H}] = -2i\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{p}/\hbar \quad (1.51)$$

であるから、全角運動量  $\mathbf{J}$  を

全角運動量

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma} \equiv \mathbf{L} + \mathbf{s} \quad (1.52)$$

と定義すれば、

$$[\mathbf{J}, \mathcal{H}] = 0 \quad (1.53)$$

となり、 $\mathbf{J}$  は運動の恒量となる。すなわち、 $\mathbf{s} \equiv (\hbar/2)\boldsymbol{\sigma}$  が角運動量の性格を持つオブザーバブルであることを示している。これが、**スピン角運動量**である。結局、電子は点であるにも関わらず、それ自身において角運動量を持ち、あたかも自転しているように見えることがわかった。

## 1.4.3 磁気モーメント

静電磁場が存在する場合の Dirac 方程式を考える。式 (1.32) と同様に、スカラー及びベクトルポテンシャルを導入し、

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = [c\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{p} + e\mathbf{A}) + \beta m - e\phi] \psi \quad (1.54)$$

となる。これを

$$\left[ \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + e\phi \right) - c \sum_{j=x,y,z} \alpha_j \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial r_j} + eA_j \right) - \beta mc^2 \right] \psi = 0 \quad (1.55)$$

と書く。これに左から演算子

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + e\phi + c \sum_{j=x,y,z} \alpha_j \left( -i\hbar\frac{\partial}{\partial r_j} + eA_j \right) + \beta mc^2 \quad (1.56)$$

を作用させ、 $\alpha_j$ ,  $\beta$  などの交換関係を使って多少計算すると、次が得られる。

$$\left[ \left( i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + e\phi \right)^2 - c^2(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 - m^2c^4 + ic\hbar e(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}) + i\hbar c^2 e(\alpha_x\alpha_y B_z + \alpha_y\alpha_z B_x + \alpha_z\alpha_x B_y) \right] \psi = 0. \quad (1.57)$$

ここで、

$$\alpha_x\alpha_y = i\sigma_z^{(4)}, \quad \alpha_y\alpha_z = i\sigma_x^{(4)}, \quad \alpha_z\alpha_x = i\sigma_y^{(4)} \quad (1.58)$$

であるから、(1.57) は、

$$\left[ \left( i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + e\phi \right)^2 - c^2(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 - m^2c^4 + ic\hbar e(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}) - \hbar c^2 e\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \right] \psi = 0 \quad (1.59)$$

となる。定常解を考え

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \exp(-iet/\hbar)\varphi(\mathbf{r}) \quad (1.60)$$

と置くと、

$$\left[ (\epsilon + e\phi)^2 - c^2(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 - m^2c^4 + ic\hbar e(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}) - \hbar c^2 e\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \right] \varphi = 0. \quad (1.61)$$

ここで、 $\phi = 0$ ,  $\mathbf{E} = 0$  としよう。非相対論近似、 $p \ll mc$ , したがって、 $\epsilon \approx mc^2$  より、 $\epsilon = mc^2 + \delta$  と置き、 $\delta/mc^2$  の2次以上の項を無視すると、

$$\left[ \frac{1}{2m}(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 + \frac{e\hbar}{2m}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \right] \varphi = \delta\varphi \quad (1.62)$$

となる\*2。ここで、

ボーア磁子

$$\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m} \approx 9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1} \quad (1.63)$$

とボーア磁子 (Bohr magneton) と呼ばれる量を定義すると、式 (1.62) で磁場に関係した項は

$$\frac{e\hbar}{2m}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} = \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} = \frac{2}{\hbar} \mu_B \mathbf{s} \cdot \mathbf{B} \quad (1.64)$$

となる。すなわち、電子はスピン角運動量  $\mathbf{s}$  に伴い、 $-2\mu_B \mathbf{s}/\hbar$  という磁気モーメントを持つことが示された。

## 付録 1A：電磁気の単位系

単位系は、科学や学問の枠すら超えて人間生活に極めて重要なものである。単位は通常、少数の基礎単位を何らかの方法で決め、他は普遍的物理法則を用いて決定する。当然、様々な取り方が可能である。特に電磁気の単位系は、対象とする現象すなわち考える問題によってそれぞれ都合の良いものが多数存在する。単位系はその専門家でなくても一家言ある方が多く、万人に対してこれ、と決めてしまうのは困難である。そのような中、実用性、論理整合性、歴史的な継続性を勘案して国際標準として定められているのが SI(Système International) 単位系 (国際単位系) であり、本講義でも極力これを使用するが、ここでごく簡単に主な電磁気の単位系の紹介をしておく。興味のある方は、詳しい文献 [5, 6, 7] を参照して欲しい。ただし、特に SI 単位系は毎年会議が開かれ、2019 年のように大きな変更があることもあって、最新の定義は web などを参照する必要がある。ここでは、CGS 静磁単位系 (electrostatic system of unit, esu)、MKSA 単位系 (SI 単位系) について簡単に述べておく。

\*2 この  $\varphi$  は 4 元の波動関数であり、本来は、4 元から非相対論近似により 2 元に落とす手続きが必要であるが、簡単のため略した。この結果は同じであるが、スピン軌道相互作用の導出にはこの手続きは不可欠である。

## 1A.1 CGS 静電単位系

Coulomb の法則を

$$F = k_q \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (1A.1)$$

と書く。CGS 静電単位系は  $k_q$  を無次元係数 1 において、これから、電荷を [L], [M], [T] により

$$[Q] = [M^{1/2} L^{3/2} T^{-1}]$$

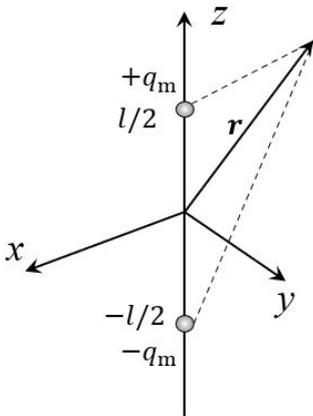
とする。距離 1 cm の同量電荷が 1 dyn の力を及ぼすとき、この電荷を 1 esu (CGS esu) とする。基本量は 3 つであり、Coulomb の法則に  $(4\pi)^{-1}$  が現れないこと (したがって、Maxwell 方程式に  $4\pi$  が現れる) から、3 元非有理化単位系に分類される。

## 1A.2 MKSA 単位系

少し前まで、電流を 4 番目の基本量として導入し、電流の単位を A (ampere) とし、1 A は真空中で 1 m 隔てておいた平行導線間に働く力が長さ 1 m あたり  $2 \times 10^{-7}$  N となるような電流と定められていた。しかし、2019 年の単位改訂により、4 番目の基本量は電荷、そしてこれは、電荷素量  $e$  を  $1.602176634 \times 10^{-19}$  C (coulomb) とすることで導入され、電流は、A·s から決められるようになった。基本量は 4 つで、 $k_q$  に  $(4\pi)^{-1}$  が現れることから、4 元有理化単位系に分類される。

## 付録 1B：双極子磁場と双極子相互作用

### 1B.1 磁気双極子の作る磁場



(1.1d) より、真電流と電場の時間変化がない状況では、磁場の回転  $\nabla \times \mathbf{B}$  が存在しないため、静電ポテンシャルに対応して空間座標  $\mathbf{r}$  に対するスカラー関数 静磁ポテンシャル (磁位)  $\phi_m$  を考えることができ、

$$\mathbf{H} = -\nabla \phi_m \quad (1B.1)$$

で磁場を与えるようにすることができる。図 1B.1 のように、 $\mathbf{p} \equiv (0, 0, l/2)$  に磁荷  $+q_m$ 、 $(0, 0, -l/2) = -\mathbf{p}$  に磁荷  $-q_m$  を置いた場合の静磁ポテンシャル  $\phi_m$  を考える。

$$\phi_m(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left( \frac{q_m}{|\mathbf{r} - \mathbf{p}|} - \frac{q_m}{|\mathbf{r} + \mathbf{p}|} \right). \quad (1B.2)$$

$l$  が  $|\mathbf{r}|$  に比して十分小さい ( $|\mathbf{r}| \gg l$ ) として、 $\phi_m$  の  $l$  によるべき展開を考え、1 次の項を取ると、

$$\phi_m(\mathbf{r}) = \frac{q_m}{4\pi\mu_0} \frac{lz}{r^3} = \frac{q_m l}{4\pi\mu_0} \frac{\cos \theta}{r^2}. \quad (1B.3)$$

図 1B.1 磁荷を考えた磁気双極子

最右項は極座標  $(r, \theta, \varphi)$  で書いたものである。

$\mathbf{l} = (0, 0, l)$  として、磁気モーメントを  $\boldsymbol{\mu} = q_m \mathbf{l} / \mu_0$  と書くと、この磁気双極子の作る磁場は

$$\mathbf{B} = -\frac{1}{4\pi\mu_0} \nabla \left( \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r}}{r^3} \right) \quad (1B.4)$$

と書くことができる。ここで、 $\nabla$  の極座標での表示

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r} \mathbf{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \mathbf{e}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mathbf{e}_\varphi \quad (1B.5)$$

を式 (1B.3) に適用すると,

$$B_r = \frac{|\boldsymbol{\mu}|}{4\pi\mu_0} \frac{2\cos\theta}{r^3}, \quad B_\theta = \frac{|\boldsymbol{\mu}|}{4\pi\mu_0} \frac{\sin\theta}{r^3} \quad (1B.6)$$

となって, 式 (1.6) が得られた.

## 1B.2 円電流の極限としての双極子磁場

本文では, 実際には存在しない「磁荷」という仮想的なものを主に考えて議論を進めた. 磁荷は, 現在までの実験から見る限り, 電荷のように単離できる単磁極は存在しない. そこで, 磁荷を概念としても使うべきではないとする立場もある. 一方, 例えばベクトルポテンシャルのように, 数学的便法として導入され間接的にしか観測できないものであっても物理概念として確立されているものがあり, 単磁極がなくても磁荷はきちんとした物理概念として認め, 積極的に使用すべきだ, とする立場もある [2].

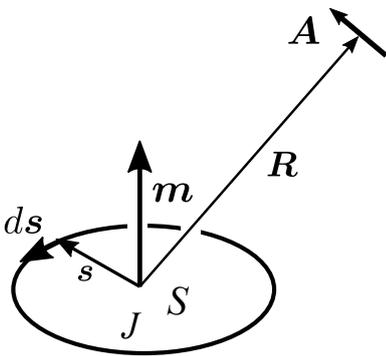


図 1B.2 円電流で磁気双極子を定義

また, Maxwell 方程式 (1.1) に見られる一種の電場-磁場の対称性をどう考えるか, という問題にも多少関係している. すなわち, いわゆる  $\mathbf{E}-\mathbf{B}$  対応,  $\mathbf{E}-\mathbf{H}$  対応の問題である. 前者では, 磁気はビオ-サバルの法則に基づき, 電流素片の作る磁場として導入され, 後者では磁荷がクーロンの法則によって作るものとして導入される. CGS 単位系の場合は, これら 2 つの間に差がないが, 面倒なことに MKSA 単位系の場合, 磁化の単位が変わってしまう. これは, 磁荷によって磁気双極子を導入する場合でも実は同じことで, 偶力モーメント (1.2) を考える際に, 電荷-電場の場合の  $\mathbf{E}$  に  $\mathbf{H}$  を対応させるか  $\mathbf{B}$  を対応させるかで, (1.3) に  $\mu_0$  がつくかどうかが変わる. この講義は電磁気学の構成法についてまでは立ち入らないが, 特に意識はしていないものの, この分類で呼ぶなら  $\mathbf{E}-\mathbf{B}$  対応による磁化の単位を採用していることになる.

さて, 図 1B.2 のような  $xy$  面内にある面積  $S$  を囲む円電流  $J$  を考える.

ベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  は,

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint \frac{\mathbf{j}}{r} dv = \frac{\mu_0 J}{4\pi} \oint \frac{d\mathbf{s}}{r} = \frac{\mu_0 J}{4\pi} \frac{1}{R} \oint \left\{ 1 + \frac{1}{R^2} (\mathbf{R} \cdot \mathbf{s}) + \dots \right\} \\ &\simeq \frac{\mu_0 J}{4\pi} \frac{1}{R^3} \oint (\mathbf{R} \cdot \mathbf{s}) d\mathbf{s} \end{aligned} \quad (1B.7)$$

である.

$d\mathbf{s}$  の内,  $s_x$  の積分成分は

$$\oint (\mathbf{R} \cdot \mathbf{s}) ds_x = \oint \sum_{i=x,y,z} R_i s_i ds_x = \sum_{i=y,z} R_i \oint s_i ds_x$$

となって,  $R_x s_x$  は落ちる.  $s_x$  軸上で被積分対象は軸上を往復し, 往復積分で相殺するためである. 一方,  $s_y ds_x, s_x ds_y$  については, 右図のように面積  $S$  に対して

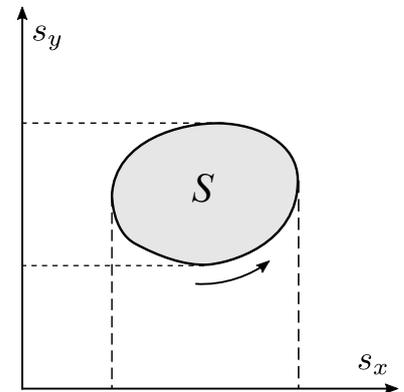
$$\oint s_y ds_x = - \oint s_x ds_y = -S$$

である. 以上から,

$$\oint (\mathbf{R} \cdot \mathbf{s}) d\mathbf{s} = - \oint (\mathbf{R} \cdot d\mathbf{s}) s$$

となるので, ベクトル演算公式より

$$\oint (\mathbf{R} \cdot \mathbf{s}) d\mathbf{s} = \frac{1}{2} \oint \{ (\mathbf{R} \cdot \mathbf{s}) d\mathbf{s} - (\mathbf{R} \cdot d\mathbf{s}) \mathbf{s} \} = \frac{1}{2} \oint (\mathbf{s} \times d\mathbf{s}) \times \mathbf{R} \quad (1B.8)$$



とすることができる。ここで、

$$\frac{1}{2} \oint \mathbf{s} \times d\mathbf{s}$$

は、ベクトル外積の定義より、円電流の面積を大きさとし、電流面に垂直なベクトルである。そこで、

$$\boldsymbol{\mu} = J \left( \frac{1}{2} \oint \mathbf{s} \times d\mathbf{s} \right) \quad (1B.9)$$

とベクトル  $\boldsymbol{\mu}$  を定義すると、

$$\mathbf{A} = \frac{\mu_0 \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{R}}{4\pi R^3} \quad (1B.10)$$

である。これを用いて、例えば、 $\mathbf{B}$  の  $x$  成分を計算すると、多少の計算の後、次が得られる。

$$B_x = \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left( \nabla \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r}}{r^3} \right)_x. \quad (1B.11)$$

以上より、円電流が作る磁場が

$$\mathbf{B} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \nabla \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r}}{r^3} \quad (1B.12)$$

となり、式 (1B.4) より、円電流が磁気双極子として扱えることがわかる。

### 1B.3 双極子相互作用

(工事中：来週までお待ちください)

## 参考文献

- [1] P. J. Flanders. An alternating-gradient magnetometer (invited). *Journal of Applied Physics*, Vol. 63, No. 8, pp. 3940–3945, April 1988.
- [2] 近角聡信. 強磁性体の物理 (上): 物質の磁性 (物理学選書 4). 裳華房, 単行本, 10 1978.
- [3] 朝永振一郎. スピンはめぐる一成熟期の量子力学 (自然選書). 中央公論社, 7 1974.
- [4] 西島和彦. 相対論的量子力学 (新物理学シリーズ 13). 培風館, 単行本, 4 1973.
- [5] 青野修. 電磁気学の単位系 (パリティ物理学コースクローズアップ). 丸善, 9 1990.
- [6] 高梨弘毅. 磁気工学入門 -磁気の初歩と単位の理解のために- (現代講座・磁気工学). 共立出版, 9 2008.
- [7] 和田純夫, 大上雅史, 根本和昭. 新・単位がわかると物理がわかる. ベレ出版, 12 2014.

## 講義ノート 磁性 第2回

2022年4月13日 勝本信吾 東京大学物性研究所 (理学系研究科物理学専攻)

### 1.4.4 スピン軌道相互作用

Dirac 方程式から導かれるもう1つの大切な事項が、**スピン軌道相互作用** (spin-orbit interaction, SOI) である。Dirac 方程式の解の4成分は、(粒子・反粒子自由度)×(スピン自由度)であることを述べた。ただし、Pauli 表現 (1.44b), (1.47) で、上2行はエネルギー正の解、下2行は負の解に  $p \ll mc$  の非相対論近似内ではほぼ対応しているが、 $p$  が大きくなるにつれて、シフトが生じて、上2行、下2行の間に混じりが生じる。例えば、 $z$  方向に進む  $z$  軸を量子化軸として上向きスピンをもつ自由 Dirac 粒子について考えると、

$$\tan 2\theta = \frac{p}{mc} \quad (1.65)$$

として、波動関数は、

$$\psi_{\uparrow} = e^{i(kz - \omega t)} \begin{pmatrix} \cos \theta \\ 0 \\ \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.66)$$

のように、負エネルギー成分が増えてくることがわかる。これを正エネルギーのスピンを有する粒子描像に繰り込んだ結果、SOI が補正として生じる。

時間変化を (1.60) のように指数関数部分に繰り込んだ定常解の方程式は

$$(c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 + V)\varphi = \epsilon\varphi \quad (1.67)$$

と書かれる。  $\sigma_j$  は式 (1.45) のパウリ行列、  $\boldsymbol{\alpha}$  は (1.47) の  $\alpha_k$  を要素とするベクトル、  $\beta$  は (1.47) で定義される。この形から、  $\varphi$  を、2成分の  $\varphi_A, \varphi_B$  に分けて  $\varphi = {}^t(\varphi_A \varphi_B)$  のように書くと、方程式 (1.67) を次のように分けて書くことができる。

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\varphi_B = c^{-1}(\delta - V)\varphi_A, \quad (1.68a)$$

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\varphi_A = c^{-1}(\delta - V + 2mc^2)\varphi_B. \quad (1.68b)$$

ただし、  $\delta = \epsilon - mc^2$ 、  $\boldsymbol{\sigma}$  はパウリ行列を並べたベクトルである。これら2式から見かけ上  $\varphi_B$  を消去すると

$$c^{-2}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}(\delta - V + 2mc^2)^{-1}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\varphi_A = (\delta - V)\varphi_A \quad (1.69)$$

となる。

今、電子の運動エネルギーは静止エネルギー  $mc^2$  に比べて十分に小さいとして次のように展開する。

$$c^2(\delta - V + 2mc^2)^{-1} \approx \frac{1}{2m} \left[ 1 - \frac{\delta - V}{2mc^2} + \dots \right]. \quad (1.70)$$

右辺第2項は電子の速度を  $v$  として  $(v/c)^2$  に相当し、この次数まで取る近似を行う。これを (1.69) へ入れることで  $\varphi_A$  の方程式が得られるが、規格化条件は  $\langle \varphi | \varphi \rangle = \langle \varphi_A | \varphi_A \rangle + \langle \varphi_B | \varphi_B \rangle = 1$  であり、(1.68) は  $\varphi_A$  について閉じた方程式ではないので、 $\varphi_B$  の混じり込みの分を考えておかなければならない。波動関数への1次の混じり込みは、規格化条件においては2次になるので、(1.70) では右辺第1項までを取る。  $\sigma_j$  と  $p_i$  が交換すること、  $\sigma_j^\dagger = \sigma_j$  を用い、また、次の恒等式

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) + i[\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b})]$$

を用い、磁場  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$  が存在する場合を考え、 $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + e\mathbf{A}$  という置換えを行うと、

$$\langle \varphi_B | \varphi_B \rangle = \langle \varphi_A | \left[ \frac{p^2 + e\hbar\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}}{4m^2c^2} \right] | \varphi_A \rangle = O\left(\frac{v^2}{c^2}\right)$$

である。従って、波動関数として、

$$\varphi_a = \left( 1 + \frac{p^2 + e\hbar\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}}{8m^2c^2} \right) \varphi_A \quad (1.71)$$

を考えれば、 $(v/c)^2$  のオーダーの近似としては十分である。式 (1.69) より、非相対論的近似 ( $(v/c)^2$  のオーダーまで取る) のパウリ方程式

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + V + \frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} - \frac{e\hbar\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \times \mathbf{E}}{4m^2c^2} - \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla \cdot \mathbf{E} - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{e\hbar p^2}{4m^3c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} - \frac{(e\hbar B)^2}{8m^3c^2} \right] \varphi_a = \delta\varphi_a \quad (1.72)$$

が得られる。 $\mathbf{E} = \nabla V/e$  は電場である。式 (1.72) の左辺で、第 3 項がゼーマンエネルギー、第 4 項がスピン軌道相互作用である。

スピン軌道相互作用の項で  $\mathbf{B}_{so} \equiv \mathbf{p} \times \mathbf{E}/2mc^2$  と置くと、第 4 項の関数形は第 3 項と同形になる。すなわち、スピン軌道相互作用はスピン自由度側から見ると、あたかも  $\mathbf{B}_{so}$  という磁場が働いているように見える。 $\mathbf{B}_{so}$  をスピン軌道有効磁場、と呼ぶことがある。

## 1.5 量子論による磁性

1.3.3 節では、古典論では磁性が説明できないことを示した。しかし、1.4 節においては、相対論と量子論を両立させる Dirac 理論において、電子が点電荷であるにも関わらず、スピン角運動量とそれに伴う磁気モーメントを持ち得ることを見た。量子論でどのように古典論の困難が回避されるかは、これからしばらく調べる問題であるが、手取り早くこのスピン角運動量がどのように磁性を生むのか、古典論のフレームワークにスピン角運動量を加えたモデルで簡単に見ておくことにしよう。

磁場  $\mathbf{B}$  中のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = \sum_n \left[ \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_n + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_n))^2 + U(\mathbf{r}_n) + g\mu_B \mathbf{s}_n \cdot \mathbf{B} \right] + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \quad (1.73)$$

で与えられる。原子核のポテンシャルを  $U(\mathbf{r}_n)$  と書いた。また、(1.52) では、 $\mathbf{s}$  に角運動量の次元を持たせて、 $(\hbar/2)\boldsymbol{\sigma}$  を  $\mathbf{s}$  としたが、通常のスピン定義に合わせて

$$\mathbf{s} : \frac{\hbar\boldsymbol{\sigma}}{2} \rightarrow \frac{\boldsymbol{\sigma}}{2} \quad (1.74)$$

と、 $\hbar$  の分だけ定義を変更している。和の中の 3 番目の項が、1.4 節で現れたゼーマン項で、 $g$  は **g 因子** (g-factor) と呼ばれ、式 (1.72) の範囲では、ちょうど 2 である。量子電磁力学の範囲では、電磁場の影響により 2 よりわずかに大きくなる。後述するように軌道角運動量も含めて  $g$  因子の形に書くことができ、これはランダウの  $g$  因子と呼ばれる。また、ここではスピン軌道相互作用は考慮していない。

以前と同様に、対称ゲージ  $\mathbf{A}(\mathbf{r}_n) = (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_n)/2$  を取ると、

$$\mathcal{H} = \sum_n \left[ \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} + U(\mathbf{r}_n) \right] + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \quad \mathcal{H}_0 \quad (1.75a)$$

$$+ \mu_B \sum_n (\mathbf{l}_n + g\mathbf{s}_n) \cdot \mathbf{B} \quad \mathcal{H}_1 \quad (1.75b)$$

$$+ \frac{e^2}{8m} \sum_n \{ r_n^2 B^2 - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{r}_n)^2 \} \quad \mathcal{H}_2 \quad (1.75c)$$

である。軌道角運動量もスピン同様に  $\hbar$  単位として

$$\hbar \mathbf{l}_n \equiv \mathbf{r}_n \times \mathbf{p}_n \quad (1.76)$$

としている。  $\mathcal{H}_0, \mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2$  は、  $B$  の次数 0, 1, 2 にそれぞれ対応している。

空間座標、運動量演算子間には交換関係

$$[r_{n\alpha}, p_{n\beta}] = r_{n\alpha} p_{n\beta} - p_{n\beta} r_{n\alpha} = i\hbar \delta_{\alpha\beta} \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \quad (1.77)$$

が成立する。また、式 (1.74) の再定義より

$$[s_{n\alpha}, s_{n\beta}] = i s_{n\gamma} \quad (\alpha, \beta, \gamma = x, y, z \text{ (cyclic)}) \quad (1.78)$$

である。軌道角運動量についても同様に、

$$[l_{n\alpha}, l_{n\beta}] = i l_{n\gamma} \quad (\alpha, \beta, \gamma = x, y, z \text{ (cyclic)}) \quad (1.79)$$

である。

磁気モーメントは、式 (1.35) と同様に求められる。

$$\begin{aligned} \mu &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{B}} = -\mu_B \sum_n (\mathbf{l}_n + g \mathbf{s}_n) - \frac{e^2}{4m} \sum_n \{r_n^2 \mathbf{B} - \mathbf{r}_n (\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{B})\} \\ &= -\mu_B \sum_n (\mathbf{l}_n + g \mathbf{s}_n) - \frac{e^2}{4m} \sum_n \{\mathbf{r}_n \times (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_n)\}. \end{aligned} \quad (1.80)$$

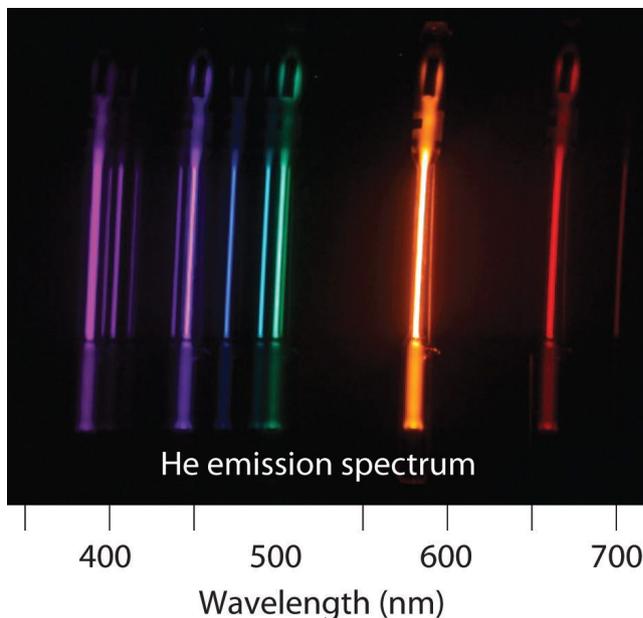
これと (1.35) を比べると、当然ながら、  $\mathbf{s}_n$  の分だけ余計な磁気モーメントが生じていることがわかる。

以上を単純に見ると、相対論的量子力学によりスピン角運動量と磁気モーメントが生じ、それが量子論における磁性の説明につながる、と思われるかもしれないが、無論そうではない。常磁性項、反磁性項ともに、軌道角運動量、粒子の空間分布に量子化が生じ、更に、粒子の統計性によって古典とは異なる分布が生じるため、様々な形で磁気モーメントが現れる。ここまで見たのは、これから磁性を考えていくための最低限の道具立てである。まずは、ここで述べた量子論の影響が特徴的に現れる原子やイオンの磁性について、章を改めてみることにしよう。

粒子のスピンについてももう少しコメントしておこう。これは、**核磁性**のことである。原子核を構成する主な粒子は陽子、中性子であるが、実験によりこれらは、スピン 1/2 の粒子であることがわかっている ([1] にはその歴史が上手に描かれている)。Dirac 方程式によって導入されたスピンであったが、陽子や中性子などの核子は電子とは異なるハドロンと呼ばれる粒子で、Dirac 粒子とは言えない。実際、  $g$  因子も Dirac 方程式が示す 2 とは大きく異なる。陽子は  $+e$  の電荷を持っているので、磁気モーメントを持つことが理解できる。一方、中性子はトータルな電荷は持たないが、磁気モーメントを有する。これは中性子の持つ内部構造—電荷分布—によるものである。以上のことから、磁気を使って様々なことを調べる膨大な分野が開かれてきた。代表は、今や命を守るための代表的な検査装置である磁気共鳴イメージング (magnetic resonance imaging, MRI) である。また、中性子の電荷を持たない特性を生かし、中性子回折 (neutron diffraction) は磁気構造を調べるための強力な手法として使用されている。

## 第2章

# 局在電子系の磁性



クーロンポテンシャルによる閉じ込め、すなわち水素原子スペクトルの問題は、初等量子力学の総仕上げであり、原子・分子分光学のスタートでもあるが、更に磁性物理学に取っても大事な出発点の1つである。磁性の基礎としての局在電子系の問題は、局在ポテンシャル中の多電子問題と捉えることもできる。ここから、どのようにして磁性が出てくるのか、が本章の主題である。

## 2.1 局在多電子問題

原子やイオンのような局在電子系の磁性について考えよう。これらが結晶中にある場合には、周辺の結晶の影響も考える必要がある。そこで、ハミルトニアンを

$$\mathcal{H}_L = \mathcal{H}_{L0} + \mathcal{H}_C + \mathcal{H}_{SOI} + \mathcal{H}_{CF} \quad (2.1)$$

と書いてみる。 $\mathcal{H}_{L0}$  は通常を中心力場ハミルトニアン、 $\mathcal{H}_C$  は電子間クーロン相互作用ハミルトニアン、 $\mathcal{H}_{SOI}$  はスピン軌道相互作用、そして、 $\mathcal{H}_{CF}$  は、周辺の結晶が作る結晶場 (crystal field) のハミルトニアンである。 $\mathcal{H}_{CF}$  の強さは状況に応じて様々であり、影響が大きい場合は、配位子 (ligand) の影響を考えて一電子問題を解きなすところから始める必要がある [2]。気体状態などではこの項は存在しない。

### 2.1.1 中心力場問題

$\mathcal{H}_{L0}$  は運動エネルギーと核の作る中心力場  $V_{sp}(r)$  のハミルトニアンで

$$\mathcal{H}_{L0} = \sum_j \left[ \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + V_{sp}(r_j) \right] \quad (2.2)$$

である。基本的に水素原子ポテンシャル中の電子問題と（含む形で）ほぼ同じであり、エネルギー固有状態は  $(n, l, m)$  : (主量子数, 方位量子数, 磁気量子数) で指定される。球座標  $(r, \theta, \varphi)$  表示での波動関数の具体形は,

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.3)$$

である。  $R_{nl}(r)$  は動径方向波動関数で、  $V_{\text{sp}}(r)$  が  $r^{-1}$  に比例するクーロンポテンシャルであれば,

$$R_{nl}(r) = b_{nl}\rho^l e^{-\rho/2} L_{n+l-1}^{2l+1}(\rho), \quad \rho \equiv \frac{2}{n} \frac{r}{a_0} \quad (2.4)$$

となる。  $b_{nl}$  は規格化定数、  $L_{n+l-1}^{2l+1}$  はラゲール陪多項式で  $n+l-(2l+1) = n-l-1$  次の多項式、  $a_0$  は長さの次元を持つ量で、水素原子問題ではボーア半径である。また、  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  は球面調和関数である [3]。固有エネルギーは水素原子ポテンシャルの場合は  $l$  について縮退しており、主量子数  $n$  の関数として

$$\epsilon_{nl} = -\frac{R_\infty}{n^2}, \quad R_\infty = \frac{me^4}{8\epsilon_0 h^3 c} \quad (2.5)$$

である。

ただし、このままでは、前章で見たスピン自由度が抜けている。そこで、多くの非相対論近似でやるように、この軌道自由度への直積としてスピン自由度  $\sigma$  を考えることにする。  $\mathcal{H}_{L0}$  を第 2 量子化形式で、

$$\mathcal{H}_{L0} = \sum_{nl} \epsilon_{nl} \sum_{m\sigma} a_{nlm\sigma}^\dagger a_{nlm\sigma} \quad (2.6)$$

と書く。

## 2.1.2 ラーモア歳差運動

量子化が軌道角運動量による磁気モーメントに与える影響を調べよう。原子番号  $Z$  の Coulomb ポテンシャル

$$V_{\text{sp}}(r_j) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_j} \quad (2.7)$$

を考える。全軌道角運動量  $\hbar\mathbf{L}$  を各軌道の角運動量の和として

$$\hbar\mathbf{L} = \hbar \sum_i \mathbf{l}_i \quad (2.8)$$

と書く。軌道の効果に集中するためスピン  $\mathbf{s}$  の項を落として、(1.75b) の項を

$$\mathcal{H}_1 = \mu_B \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} = \mu_B L_z B \quad (2.9)$$

とする。  $\mathbf{B}$  の向きを  $z$  軸に取った。  $L_z$  は

$$L_z = M : -L, -L+1, \dots, L-1, L$$

のように方向量子化されている。磁場中でのこの電子のエネルギーは、磁場ゼロの値を  $E_0$  として

$$E = E_0 + \mu_B M B \equiv E_0 + \hbar\omega_L M, \quad \omega_L \equiv \frac{\mu_B B}{\hbar} = \frac{eB}{2m} \text{ (Larmor frequency)} \quad (2.10)$$

である。

$z$  軸方向に印可した磁場  $\mathbf{B}$  中での  $\mathbf{L}$  の運動を調べる。  $\mathbf{L}$  の Heisenberg 運動方程式は、式 (1.75) のハミルトニアンを使って、

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{L}, \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2] \quad (2.11)$$

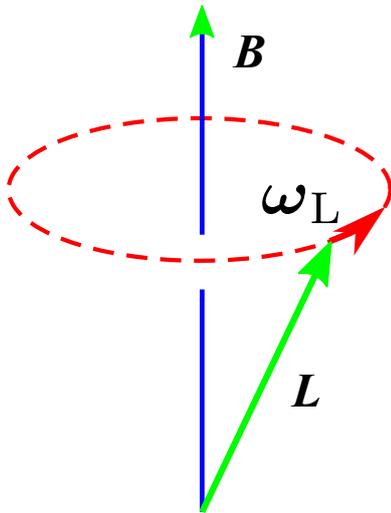


図 2.1 ラーモア歳差運動の模式図. 電子の角運動量ベクトル  $L$  が磁場  $B$  を軸として, 角振動数  $\omega_L$  で歳差回転運動をする.

である. ハミルトニアンの内,  $B$  の 0 次の項  $\mathcal{H}_0$  は, 今の問題では, 式 (2.2) の  $\mathcal{H}_{L0}$  である. また,  $B$  の 2 次以上の項は今は無視することにして  $\mathcal{H}_2$  を落とす. 磁場  $B$  の軸対称性, ポテンシャルの球対称性から  $L_z$  は保存量で全ハミルトニアンと交換する. 残る  $L_x, L_y$  については,

$$\frac{dL_x}{dt} = -\omega_L L_y, \quad \frac{dL_y}{dt} = \omega_L L_x \quad (2.12)$$

より,

$$L_x(t) = L_0 \cos(\omega_L t + \theta_0), \quad L_y(t) = L_0 \sin(\omega_L t + \theta_0) \quad (2.13)$$

となって,  $L_x, L_y$  は 2 次元平面内で角振動数  $\omega_L$  で円運動を行っており, 全体として図 2.1 のように **Larmor 歳差運動**と呼ばれる歳差運動を行っている.

これを更に一般的に述べたものが, **ラーモアの定理** (Larmor theorem) は [4] と呼ばれ, (i) 中心力ポテンシャルの静止, (ii) 磁場  $B$  の周りのポテンシャルの軸対称, (iii)  $B$  の 1 次までの現象, という条件下で, 磁場  $B$  中の電子系の運動は,  $B$  を軸とする角速度  $\omega_L$  の回転座標系から見た時  $B = 0$  の時の運動と同じに見える, と記述される. 以上は軌道角運動量の場合であったが, スピン角運動量の場合は, 磁気モーメント表式に  $g$  因子が付くため, ラーモア振動数も  $g$  因子が付く,

$$\omega_L = g \frac{eB}{2m} \approx \frac{eB}{m} \quad (2.14)$$

である. 更に核磁気モーメントなど, 様々な場合についても  $\omega_L$  という表記は使用され,  $B$  の係数を一般に  $\gamma$  と書き (すなわち,  $\omega_L = \gamma B$ ),  $\gamma$  を**磁気回転比** (gyromagnetic ratio) と呼ぶ. これらは, 磁気共鳴 (magnetic resonance) 実験の基礎となる. 磁気共鳴実験については, また後で触れる.

## 2.2 希ガス原子, 閉殻イオン芯の磁性

第 1 章冒頭で「磁性を身近に実感するのは永久磁石」ということを述べた. 比べると, 気体が磁性を持つ, というのは実感しにくいかもしれない. しかし, 孤立した原子・分子が磁性を持てば, その集団である気体も当然磁性を持つことになる. 気体の磁性が表舞台に現れる例として, 宇宙空間で星が形成される際, 重力と同様に星間磁場 ( $\sim 10^{-10}$  T) が磁性に働いて星間ガスの集積が起こる, と言われている<sup>\*1</sup>. 別の例として, レーザー冷却した原子気体の保持, 冷却が挙げられる. 磁気モーメントによるゼーマン分裂に磁場勾配によって空間分布を付けることで, 磁気モーメントを持つ原子を空間の一点付近に集めることができる (磁気トラップ). エネルギーの高い原子はトラップ

<sup>\*1</sup> ただし, 最近のアルマ望遠鏡での観測では, 磁場の効果は弱いのではないかと推測されている [5].

Z	Element	Susceptibility
2	He	$-1.9 \times 10^{-6}$
10	Ne	$-7.2 \times 10^{-6}$
18	Ar	$-19.4 \times 10^{-6}$
36	Kr	$-28 \times 10^{-6}$
54	Xe	$-43 \times 10^{-6}$

表 2.1 希ガス原子のモル帯磁率

の中心より遠い位置への分布が多くなり、この付近のゼーマン分裂に合ったエネルギーの電磁波 (ラジオ波) を照射することで、高エネルギー原子を選択的に蒸発させて冷却することができる (蒸発冷却)。

$(n, l)$  軌道状態だけが問題となる状況を考え、軌道角運動量  $\mathbf{L}$ 、スピン角運動量  $\mathbf{S}$ 、全角運動量  $\mathbf{J}$  は

$$\mathbf{L} = \sum_j \mathbf{l}_j = \sum_{\sigma} \sum_{mm'} \langle m | \mathbf{l} | m' \rangle_{nl} a_{m\sigma}^\dagger a_{m'\sigma}, \quad (2.15a)$$

$$\mathbf{S} = \sum_j \mathbf{s}_j = \sum_m \sum_{\sigma\sigma'} \left( \frac{\sigma}{2} \right)_{\sigma\sigma'} a_{m\sigma}^\dagger a_{m\sigma'}, \quad (2.15b)$$

$$\mathbf{J} = \sum_j \mathbf{j}_j = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (2.15c)$$

電子が閉殻構造である He, Ne, Ar など不活性気体 (希ガス) や  $\text{Ag}^+$  などのイオン芯は、軌道角運動量、スピン角運動量ともに電子同士で相殺し、 $L = S = 0$  である。すなわち、この場合は、常磁性項による磁気モーメントはゼロになる、というのが結論である。もちろん、これは重要な情報であり、このことから式 (1.80) の第 2 項の反磁性項が生き残ることになる。この項による磁気モーメントは

$$\mu_{\text{dia}} = -\frac{e^2}{4m} \sum_n [\mathbf{r}_n \times (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_n)] = -\frac{e}{2} \sum_n [\mathbf{r}_n \times (\boldsymbol{\omega}_L \times \mathbf{r}_n)] = -\frac{\mu_B}{\hbar} \sum_n [\mathbf{r}_n \times (m\mathbf{v}_n)] \quad (2.16)$$

である。 $\boldsymbol{\omega}_L$  は、式 (2.10) のラーモア周波数で  $B$  をベクトルにしたものである。式 (2.16) は、反磁性がラーモア歳差運動から出てくる運動量と座標ベクトルとの外積、すなわちラーモア歳差運動に起因する角運動量によって生じていることを示しており、このことからこれを **Larmor 反磁性** (Larmor diamagnetism) と呼ぶ。 $L = 0$  すなわちゼロ磁場では角運動量がない状態に磁場によって誘起される磁気モーメントについては、1.3.2 節において古典的に計算した。式 (2.16) を量子力学的に計算しても同じ結果が得られ、

$$\mu_d = -\frac{e^2}{4m} \langle x^2 + y^2 \rangle B = -\frac{e^2}{6m} \langle r^2 \rangle B \quad (2.17)$$

である。ここで、式 (2.4) の動径方向波動関数で  $\langle x^2 + y^2 \rangle = (2/3) \langle r^2 \rangle$  であることを用いた。原子番号  $Z$  であるような物質のモル帯磁率は、

$$\chi = -\frac{N_A Z e^2 \langle r^2 \rangle}{6m} \quad (2.18)$$

となる。これから、帯磁率測定によって原子 (イオン) 半径の見積もり値が与えられることになる [6]。表 2.1 の帯磁率の実験値と比較すると、

$$\langle r^2 \rangle \sim a_B^2 \quad (2.19)$$

となっていることがわかる。

## 2.3 磁性イオンの電子状態

次に希ガスではゼロになっていた常磁性項が現れる例を考える。強磁性その他、磁性が極めて大きな効果を現わすのは、不完全殻を持つ**磁性イオン**と呼ばれるイオンである。

### 2.3.1 基底多重項 – フントの規則 –

角運動量  $l$  の軌道は,  $z$  成分の固有値  $m$  が,  $m = -l, -l + 1, \dots, l$  の値を取り得, 更にスピン自由度も入れて,  $2(2l + 1)$  の状態を持っている. これに複数の電子を詰めた多体状態は, 式 (2.15) の  $L, S$  を使い,  $(L, S)$  と書くことができる.

これらは, 式 (2.1) の中で  $\mathcal{H}_{L0}$  のみの段階では縮退しているが, Coulomb 相互作用  $\mathcal{H}_C$  を考慮すると  $(L, S)$  状態に分裂が生じる. これらは, それぞれ  $(2L + 1)(2S + 1)$  重に縮退している. この状態を  $LS$  多重項と呼ぶ.

これらの内, どのような状態が基底状態となるのかを考察するため, Coulomb 相互作用を

$$\mathcal{H}_C = \frac{1}{2} \sum_{m_1, \dots, m_4} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \left\langle m_1 m_2 \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right| m_3 m_4 \right\rangle a_{m_1 \sigma_1}^\dagger a_{m_2 \sigma_2}^\dagger a_{m_3 \sigma_3} a_{m_4 \sigma_4} \quad (2.20)$$

と表す ( $l$  は標記から省略). ブラケットの項を座標表示で書くと

$$\left\langle m_1 m_2 \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right| m_3 m_4 \right\rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 u_{m_1}^*(\mathbf{r}_1) u_{m_2}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} u_{m_3}(\mathbf{r}_2) u_{m_4}(\mathbf{r}_1) \quad (2.21)$$

である.

この  $(m_1, \dots, m_4)$  の組み合わせは,  $d$  軌道であれば  $5^4 = 625$  個あり,  $f$  軌道は更に膨大になる. そこで, 特に大きな寄与の項を考える. 式 (2.21) から,  $m_1 = m_2 = m_3 = m_4$  が最も大きな寄与を与え,

$$\left\langle m_1 m_1 \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right| m_1 m_1 \right\rangle a_{m_1 \uparrow}^\dagger a_{m_1 \downarrow}^\dagger a_{m_1 \uparrow} a_{m_1 \downarrow} = U_0 \sum_m \hat{n}_{m \uparrow} \hat{n}_{m \downarrow} \quad (\hat{n}_{m \sigma} = a_{m \sigma}^\dagger a_{m \sigma}) \quad (2.22)$$

となる. 右辺でスピニング ( $\uparrow, \downarrow$ ) となっているのは, 式 (2.20) のスピンの項も考慮したフェルミ統計 (パウリ原理) のためである. 結局上式は, 同じ軌道に入った ( $\uparrow\downarrow$ ) 電子間の Coulomb 反発を表す.

次が,  $m_1 = m_4 \neq m_2 = m_3$  の場合で,

$$\frac{1}{2} \sum_{m_1 \neq m_2} U(m_1, m_2) \hat{n}_{m_1} \hat{n}_{m_2} \quad \left( \hat{n}_m = \sum_{\sigma} n_{m \sigma} \right) \quad (2.23)$$

である. これは, 別の軌道の電子間の Coulomb 反発を表す.

更にその次が  $m_1 = m_3 \neq m_2 = m_4$  の場合で,

$$\frac{1}{2} \sum_{m_1 \neq m_2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} J(m_1, m_2) a_{m_1 \sigma_1}^\dagger a_{m_2 \sigma_2}^\dagger a_{m_1 \sigma_2} a_{m_2 \sigma_1} = -\frac{1}{2} \sum_{m_1 \neq m_2} J(m_1, m_2) \left( \frac{1}{2} \hat{n}_{m_1} \hat{n}_{m_2} + 2\mathbf{s}_{m_1} \cdot \mathbf{s}_{m_2} \right) \quad (2.24)$$

Element	Configuration	Ion	Configuration	$L$	$S$
Sc	$3d^1 4s^2$				
Ti	$3d^2 4s^2$	Ti <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup>	$3d^1$	2	1/2
V	$3d^3 4s^2$	V <sup>3+</sup>	$3d^2$	3	1
Cr	$3d^5 4s^1$	Cr <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup>	$3d^3$	3	3/2
Mn	$3d^5 4s^2$	Mn <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup>	$3d^4$	2	2
Fe	$3d^6 4s^2$	Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	$3d^5$	0	5/2
Co	$3d^7 4s^2$	Co <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	$3d^6$	2	2
Ni	$3d^8 4s^2$	Co <sup>2+</sup>	$3d^7$	3	3/2
Cu	$3d^{10} 4s^1$	Ni <sup>2+</sup>	$3d^8$	3	1
Zn	$3d^{10} 4s^2$	Cu <sup>2+</sup>	$3d^9$	2	1/2

表 2.2 3d 遷移金属イオンの電子配置,  $L$  および  $S$ .

である。ここで、 $s_m$  は軌道  $m$  のスピン演算子で、すでに式 (2.15b) の中で定義しているが、改めて書くと

$$s_m = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \left( \frac{\sigma}{2} \right)_{\sigma_1 \sigma_2} a_{m\sigma_1}^\dagger a_{m\sigma_2} \quad (2.25)$$

である。式 (2.24) で、最後に  $2s_{m_1} \cdot s_{m_2}$  という項が現れ、不思議に思われるが、2 電子のスピン空間 ( $2 \times 2 = 4$  次元) において、左右両辺を  $4 \times 4$  行列で表してみると、同じになるため、このような表現が可能であることがわかる。

行列要素  $J(m_1, m_2)$  は**交換積分** (exchange integral) と呼ばれる。Coulomb ポテンシャルの Fourier 変換を使うと、

$$J(m_1, m_2) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 u_{m_1}^*(\mathbf{r}_1) u_{m_2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} u_{m_1}(\mathbf{r}_2) u_{m_2}^*(\mathbf{r}_2) \quad (2.26a)$$

$$= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 u_{m_1}^*(\mathbf{r}_1) u_{m_2} \left[ \int d\mathbf{q} \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \right] u_{m_1}(\mathbf{r}_2) u_{m_2}^*(\mathbf{r}_2) \quad (2.26b)$$

$$= \int d\mathbf{q} \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2} \left| \int d\mathbf{r}_1 u_{m_1}^*(\mathbf{r}_1) u_{m_2}(\mathbf{r}_1) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1} \right|^2 > 0 \quad (2.26c)$$

となって、 $J(m_1, m_2)$  が正であることがわかる。このことから、2つの軌道に入った電子のスピンは、クーロン相互作用により向きをそろえようとする力が働くことになる。これは、ごく単純には、同じ状態の電子はパウリ原理で相互を避けようとするため、結果としてクーロンエネルギーを下げることから生じるものである。

以上から、基底多重項は次の**フントの規則** (Hund rule) により決められることがわかる。

#### フントの規則

1.  $S$  を最大とする多重項
2.  $S$  最大の多重項が複数ある場合は、その中で最大の  $L$  を持つもの

表 2.2 の  $LS$  多重項はこのフントの規則により決めたものである。

## 付録 2A：第 2 量子化の方法

第 2 量子化は、物理専攻であれば学部の量子力学で学んでいるはずであるが、本講義には様々なところから入って来られた方もいらっしゃるので、ここで簡単にまとめておく。物理的な意味合いや、数学的な証明は、教科書を参照して欲しい。第 2 量子化の導入で評価の高い教科書は、[7, 8] など。また、[1] の解説なども良いとされている。

### 2A.1 生成消滅演算子

同種多粒子系を扱う際に一粒子の固有状態を  $(1, 2, \dots)$  として、多粒子系の状態を、 $j$  番目の固有状態を占有する粒子数  $n_j$  の組で表現する。

$$|n\rangle = |n_1, n_2, \dots\rangle. \quad (2A.1)$$

これを**数表示** (number representation) と呼ぶ。すべての状態が空である状態を真空と呼び  $|0\rangle$  で表す。ここで、 $j$  状態に粒子を 1 つ付け加える操作を行う演算子を考え、**生成演算子** (creation operator) と呼ぶ。これを  $a_j^\dagger$  と表すと、

$$a_j^\dagger |0\rangle = |1_j\rangle. \quad (2A.2)$$

$a_j^\dagger$  のエルミート共役演算子  $a_j$  は  $j$  状態の粒子数を 1 つ減らす。また、真空に作用させるとゼロになる。これを**消滅演算子** (annihilation operator) と呼ぶ。

以下は、同種粒子の統計性により扱いが別れる。これは、フェルミ粒子の統計性を考えれば明らかであり、1つの状態を 1 粒子だけが占有できるので、 $a_j^\dagger$  により  $j$  状態にどんどん粒子を増やすことはできないはずである。すなわ

ち,  $(a_j^\dagger)^2 = (a_j)^2 = 0$  である. また,  $a_j a_j^\dagger |0\rangle = |0\rangle$ ,  $a_j^\dagger a_j |1_j\rangle = |1_j\rangle$  である. 以上から, フェルミ粒子に対する生成消滅演算子は次の反交換関係を満たすことがわかる.

$$[a_i, a_j]_+ = [a_i^\dagger, a_j^\dagger]_+ = 0, \quad [a_i, a_j^\dagger]_+ = \delta_{ij}. \quad (2A.3)$$

ただし,  $[A, B]_+ = AB + BA$  である. また,  $\hat{n}_j \equiv a_j^\dagger a_j$  を状態  $|\mathbf{n}\rangle$  に作用させると,  $n_j = 0, 1$  の場合に分けて考えれば,

$$\hat{n}_j |\mathbf{n}\rangle = n_j |\mathbf{n}\rangle \quad (2A.4)$$

であるから,  $\hat{n}_j$  は状態  $j$  の占有数を固有値に持つ**粒子数演算子** (number operator) であることがわかる.

ボース粒子の場合, 生成消滅演算子を,  $b_j^\dagger$ ,  $b_j$  と表すと,  $b_j |0\rangle = 0$  については同じであるが, 反交換関係の代わりに次の交換関係が成り立つ.

$$[b_i, b_j] = [b_i^\dagger, b_j^\dagger] = 0, \quad [b_i, b_j^\dagger] = \delta_{ij}. \quad (2A.5)$$

粒子数演算子については同様である.

$$\hat{n}_j |\mathbf{n}\rangle = b_j^\dagger b_j |\mathbf{n}\rangle = n_j |\mathbf{n}\rangle. \quad (2A.6)$$

ここから更に, (少々規格化定数の計算が必要だが) 真空状態から状態  $|n_j\rangle$  を生成するには,

$$|n_j\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_j!}} (a_j^\dagger)^{n_j} |0\rangle \quad (2A.7)$$

とすれば良いことがわかる.

## 2A.2 演算子の表現

以上のように, 第2量子化法では粒子の統計性を生成消滅演算子の(反)交換関係で表現できるため, 例えばフェルミオンの統計性を反映したスレーター行列式表現のような形式に比べて一般に簡明である. このため, 多体問題ではもっぱら第2量子化の方法が使用される.

他粒子の演算子が, 一粒子の演算子の和で書けているとする. 座標表示で

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \sum_i f(\mathbf{r}_i) \quad (2A.8)$$

である時, フェルミオンであれば, スレーター行列を  $|\psi_{1,2,\dots}\rangle$  のように書いて

$$\langle \psi_{m_1, m_2, \dots} | \mathcal{F} | \psi_{n_1, n_2, \dots} \rangle = \sum_i \langle \psi_{m_1, m_2, \dots} | f(\mathbf{r}_i) | \psi_{n_1, n_2, \dots} \rangle \quad (2A.9)$$

のように大がかりな表現となる.

第2量子化法では,

$$F = \sum_{mn} \langle m | f | n \rangle a_m^\dagger a_n$$

$$\langle m | f | n \rangle = \int d\mathbf{r} \phi_m^*(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) \quad (2A.10)$$

と定義することで

$$\langle \psi_{m_1, m_2, \dots} | \mathcal{F} | \psi_{n_1, n_2, \dots} \rangle = \langle \mathbf{m} | F | \mathbf{n} \rangle \quad (2A.11)$$

と計算できる.  $|\mathbf{m}\rangle$  などは対応する状態の数表示である.

2粒子演算子  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  などについても, 例えば,

$$G = \frac{1}{2} \sum_{klmn} \langle kl | g | mn \rangle a_k^\dagger a_l^\dagger a_n a_m \quad (2A.12)$$

として, 同様に処理できる.

## 参考文献

---

- [1] 朝永振一郎. スピンはめぐるー成熟期の量子力学 (自然選書). 中央公論社, 7 1974.
- [2] 上村洸, 菅野暁, 田辺行人. 配位子場理論とその応用 (物理科学選書). 裳華房, 6 1969.
- [3] Walter Greiner. *Quantum Mechanics: An Introduction*. Springer, 2 2009.
- [4] Leon Brillouin. A theorem of larmor and its importance for electrons in magnetic fields. *Phys. Rev.*, Vol. 67, pp. 260–266, Apr 1945.
- [5] Patricio Sanhueza, Josep Miquel Girart, Marco Padovani, Daniele Galli, Charles L. H. Hull, Qizhou Zhang, Paulo Cortes, Ian W. Stephens, Manuel Fernández-López, James M. Jackson, Pau Frau, Patrick M. Koch, Benjamin Wu, Luis A. Zapata, Fernando Olguin, Xing Lu, Andrea Silva, Ya-Wen Tang, Takeshi Sakai, Andrés E. Guzmán, Ken'ichi Tatematsu, Fumitaka Nakamura, and Huei-Ru Vivien Chen. Gravity-driven magnetic field at  $\sim 1000$  au scales in high-mass star formation. *The Astrophysical Journal Letters*, Vol. 915, No. 1, p. L10, June 2021.
- [6] J. H. Van Vleck. *The Theory Of Electric And Magnetic Susceptibilities*. 08 2015.
- [7] Richard P. Feynman. *Statistical Mechanics: A Set Of Lectures (Frontiers in Physics)*. CRC Press, 8 2019.
- [8] L. D. Landau. *Quantum Mechanics (Non-Relativistic Theory) Course of Theoretical Physics , Volume 3, Third Edition*. Butterworth-Heinemann, 1 1981.

# 講義ノート 磁性 第3回

2022年4月20日 勝本信吾 東京大学物性研究所 (理学系研究科物理学専攻)

## 2.4 LS 結合

Hund の規則を説明するために Coulomb 相互作用を考慮した。固体中の局在電子系を表すハミルトニアン (2.1) を見ると、更に  $\mathcal{H}_{\text{SOI}}$ ,  $\mathcal{H}_{\text{CF}}$  がある。これらをいきなりすべて考慮することは困難であり、より影響の大きいものを先に考え、それをベースにして他を摂動として取り入れていくのが通常やり方である。まず、 $\mathcal{H}_{\text{CF}}$  に比べて  $\mathcal{H}_{\text{SOI}}$  の影響が強い場合を調べよう。この方法にも、(i) 多電子の LS 多重項を考え、 $\mathcal{H}_{\text{SOI}}$  によってこれらが更にどのように分裂するか調べる (LS 結合); (ii) スピン軌道相互作用を考えて1電子の状態を得た上で、ここから多電子の状態を構築する (j-j 結合); という、代表的な2つのアプローチを始め、様々なやり方が考えられる。図 2.2 に模式的に示したこれら (i), (ii) について、本節、次節でそれぞれ見て行こう。

### 2.4.1 1 電子スピン軌道相互作用

一度1電子のハミルトニアンに戻って、式 (1.72) の第3項スピン軌道相互作用 (SOI) の項を改めて書くと、

$$-\frac{e\hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{p}\times\mathbf{E}}{4m^2c^2} = -\frac{e^2\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}\cdot(\mathbf{p}\times\nabla V) = \frac{e^2\hbar}{2m^2c^2}\zeta(r)\mathbf{s}\cdot\mathbf{l} \equiv \xi(r)\mathbf{l}\cdot\mathbf{s} \quad (2.27)$$

となる。 $V(r)$  は球対称ポテンシャルで、座標原点を球対称中心位置に取って  $V(r)$  の形に書き、 $\nabla V = (\mathbf{r}/r)(dV(r)/dr) \equiv \zeta(r)\mathbf{r}$  とし、 $\mathbf{l} = \mathbf{r}\times\mathbf{p}$  を用いた。ポテンシャルをクーロンポテンシャル  $V(r) = -Ze^2/(4\pi\epsilon_0r)$  とすると、

$$\xi(r) = \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)r^3} \quad (2.28)$$

で、スピン軌道相互作用が原子番号  $Z$  の大きな原子の、 $r$  の小さな軌道、すなわち原子コアに近い軌道について、より重要であることがわかる。開殻構造を持つ原子・イオンの例として  $3d$  に開殻構造を持つ遷移金属、 $4f$  に持つランタノイドの例を挙げたが、この傾向を考えると、 $\mathcal{H}_{\text{SOI}}$  を先に考える扱いは表 2.2 に挙げた  $3d$  遷移金属に比べて、ランタノイドの方に適している。

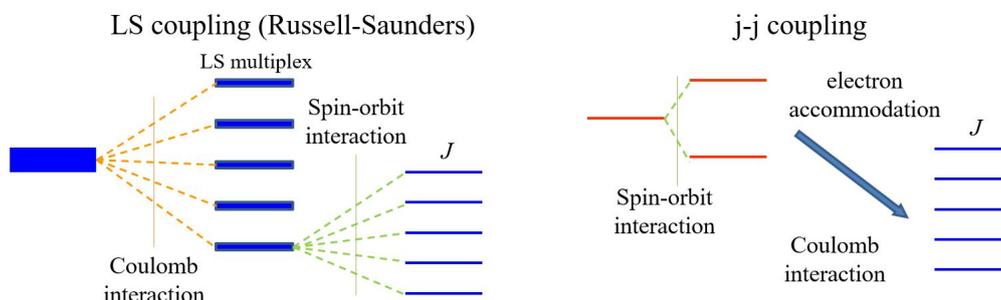


図 2.2 Coulomb 相互作用により LS 多重項に分裂し、スピン軌道相互作用が更に  $J$  を量子数とする準位に分裂させる様子を調べる LS 結合 (Russell-Saunders 結合) アプローチと、一電子状態としてスピン軌道相互作用を考慮した準位に電子を詰めて Coulomb 相互作用を調べる j-j 結合アプローチの模式図。

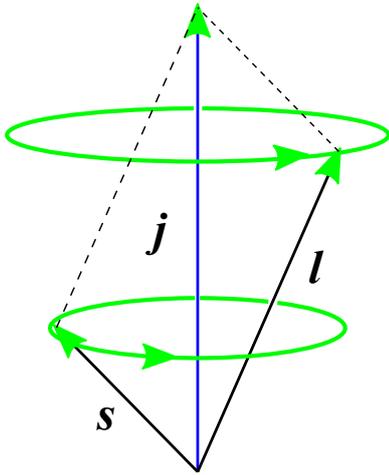


図 2.3  $j$  の周りに  $l, s$  が歳差運動する様子の模式図.

1 電子ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{so} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + \xi(r)\mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \quad (2.29)$$

となる.

(2.27) は,  $l, s$  とは交換せず, これらは運動の恒量ではなくなる. これは, (1.78), (1.79) の交換関係から明らかである. 一方, 例えば,

$$[\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}, \hat{l}_z] = i\hbar(-l_y s_x + l_x s_y), \quad [\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}, \hat{s}_z] = i\hbar(-l_x s_y + l_y s_x) = -[\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}, \hat{l}_z]$$

であることなどからわかるように, 全角運動量

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s} \quad (2.30)$$

は, (2.27) と交換し, 中心力ポテンシャルの  $\mathcal{H}_0$  とも当然交換するから, 運動の恒量である. また,  $\mathbf{j}$  は, 角運動量の交換関係 (1.78), (1.79) と同型の交換関係を満たすことから, 同様に方向量子化し, その固有関数は,  $|j, m\rangle$  ( $m = -j, -j+1, \dots, j$ ) と  $(j, m)$  で指定される.  $|j, m\rangle$  は,  $\mathcal{H}_0$  の固有関数の展開和として得られる.

一方,  $l^2, s^2$  はやはり交換関係から計算してみればわかるように,  $l \cdot s$  と交換し,  $\mathcal{H}$  と交換するのでこれらは恒量である.  $l \cdot s$  を

$$l \cdot s = (\mathbf{l} + \mathbf{s}) \cdot \mathbf{s} - s^2 = \mathbf{j} \cdot \mathbf{s} - s^2$$

などに変形すればわかるように, 恒量である  $\mathbf{j}$  に対して,  $s$  や  $l$  が式 (2.9) と同型の項を持っていることがわかる. すなわち, これは古典的なモデルでは, 図 2.3 のように,  $\mathbf{j}$  を軸として,  $l$  および  $s$  が (2.30) を満たしながら歳差運動している状況を表している. 歳差運動の速さ (角速度) が, スピン軌道相互作用の強さ  $\xi$  に比例する.

この時の  $l \cdot s$  の固有値は,

$$2l \cdot s = (\mathbf{l} + \mathbf{s})^2 - l^2 - s^2 = j^2 - l^2 - s^2 \quad (2.31)$$

より,

$$[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]/2 = \frac{1}{2} \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \quad (2.32)$$

である.

以上から, エネルギー固有値は

$$\epsilon_{nlj} = \epsilon_{nl} + \frac{\eta_{nl}}{2} \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \quad (2.33)$$

と書くことができる. ここで,  $\eta_{nl}$  は動径波動関数と  $\xi(r)$  の積分

$$\eta_{nl} = \int_0^\infty \xi(r) R_{nl}(r)^2 r^2 dr \quad (2.34)$$

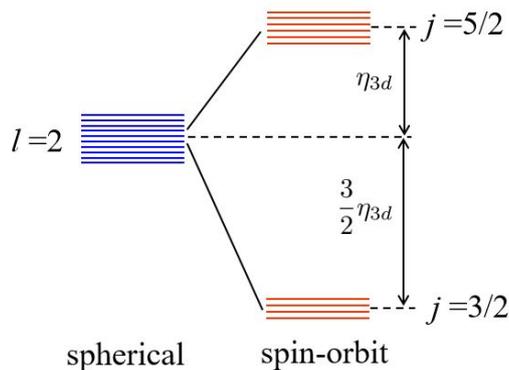


図 2.4 球対称ポテンシャル中の  $l = 2$  ( $3d$  電子) 状態  $(2l + 1)(2s + 1) = 10$  重に縮退がスピン軌道相互作用で分裂する様子の模式図.  $\eta_{3d}$  は, 式 (2.34) の  $3d$  軌道についての積分である.

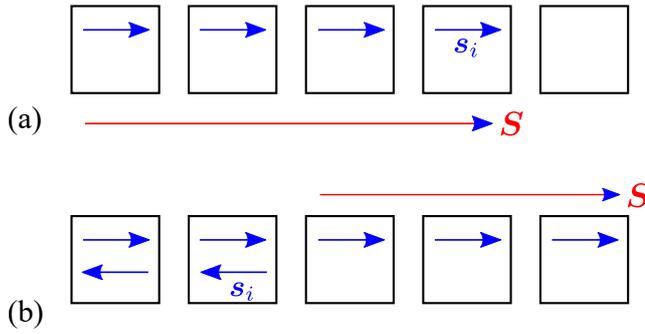


図 2.5 (a) 同じ角運動量子数を持つ縮退状態ヘフントの規則により電子を詰める様子. 電子数が軌道数より少ないか同じである場合. (b) 電子数が軌道数より多い場合. 上の列の矢印で表したスピンの和はゼロになる.

である.  $j$  の取り得る値は,  $|l \pm 1/2|$  である. これによって,  $(n, l)$  で指定されるエネルギー準位は 2 つに分裂する.  $3d$  軌道の場合について, 図 2.4 に示した,

## 2.4.2 多電子のスピン軌道相互作用

多電子問題に戻り,

$$\mathcal{H}_{\text{SOI}} = \sum_i \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \rightarrow \sum_i \xi_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \rightarrow \xi \sum_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (2.35)$$

とする. ここで,  $\xi(r_i) \rightarrow \xi_i$  としたのは, スピン軌道相互作用を評価する際, 動径依存部分については, (2.34) のように積分で平均を取ることになることから, 座標に関する平均 (期待値) で置き換えた ( $\xi(r_i) \rightarrow \langle \xi(r_i) \rangle_{r_i}$ ) ものである. 更に, 開殻構造内で考えれば, 軌道内平均は各軌道で同じものとし,  $i$  依存性も除いた. 前節では  $\mathcal{H}_C$  の効果を摂動として考え, クーロンポテンシャルの一電子問題で生じる膨大な縮退を LS 多重項に分解するものと捉え, どの LS 多重項が基底状態になるか, という議論からフントの規則を導いた. クーロン相互作用による分裂でできた LS 多重項  $(L, S)$  は, それでもまだ軌道角運動量自由度とスピン自由度のため  $(2L+1)(2S+1)$  重に縮退している.  $\mathcal{H}_{\text{SOI}}$  があると, 全軌道角運動量, 全スピンの演算子を  $\hat{L}, \hat{S}$  と書いたとして, 一電子問題の場合と同様, これらはハミルトニアンと交換せず, 運動の恒量ではなくなる. 運動の恒量として残るのは

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (2.36)$$

である.

孤立電子系を考える際, エネルギー準位構造は重要であるが, 磁性の議論には特に基底状態が重要となる. そこで, ここでは次のように考える.  $\mathcal{H}_C$  の導入段階で「基底状態」となる LS 多重項に対して, これが  $\mathcal{H}_{\text{SOI}}$  でどのように分裂するかを見る.  $2(2l+1)$  個の縮退状態に対して, 電子の個数  $n \leq (2l+1)$  の場合すべての電子を別の軌道に入れることができるので, フントの規則より基底状態はすべてスピンは平行である. 従って, 個々の電子スピンは

$$\mathbf{s}_i = \frac{1}{n} \mathbf{S} = \frac{1}{2S} \mathbf{S} \quad (n \leq 2l+1) \quad (2.37)$$

で  $i$  に依存しない. これを式 (2.38) に代入すると,

$$\mathcal{H}_{\text{SOI}} = \xi \sum_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i = \xi \left( \sum_i \mathbf{l}_i \right) \cdot \mathbf{s} = \frac{\xi}{2S} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \equiv \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (2.38)$$

とできることがわかる.

$n > 2l+1$  の場合, 図 2.5(b) に示したように,  $2l+1$  個までの電子スピンは  $\mathbf{S}$  に平行だが, 対応する軌道は,  $m_l$  のすべての値を取ることで, (2.38) で  $\mathbf{l}_i$  の和を取ると, 消える. スピン軌道相互作用に寄与するのは, 残る  $n - (2l+1)$  個のスピンが入った軌道で, これらのスピンは, 最初の  $2l+1$  個とは逆向き (反平行) であり, (2.37) の  $\mathbf{s}$  を使って  $-\mathbf{s}$  と書ける. 以上をまとめると,

$$\mathcal{H}_{\text{SOI}} = \xi \left[ \left( \sum_{i=1}^{2l+1} \mathbf{l}_i \right) \cdot \mathbf{s} - \left( \sum_{i=2l+2}^n \mathbf{l}_i \right) \cdot \mathbf{s} \right] = -\frac{\xi}{2S} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = -\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (2.39)$$

Elements (Lanthanoid)	Electronic	Electronic	Ground state				
	Configuration atom R	Configuration ion R <sup>3+</sup>	L	S	J	multiplex	g <sub>j</sub>
La	5d6s <sup>2</sup>		0	0	0	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	0
Ce	4f5d6s <sup>2</sup>	4f <sup>1</sup>	3	1/2	5/2	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	6/7
Pr	4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>2</sup>	5	1	4	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	4/5
Nd	4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>3</sup>	6	3/2	9/2	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	8/11
Pm	4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>4</sup>	6	2	4	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	1/5
Sm	4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>5</sup>	5	5/2	5/2	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	2/7
Eu	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>6</sup>	3	3	0	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	0
Gd	4f <sup>7</sup> 5d6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup>	0	7/2	7/2	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	2
Tb	4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>8</sup>	3	3	6	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	3/2
Dy	4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>9</sup>	5	5/2	15/2	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	4/3
Ho	4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>10</sup>	6	2	8	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	5/4
Er	4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>11</sup>	6	3/2	15/2	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	6/5
Tm	4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>12</sup>	5	1	6	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	7/6
Yb	4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>13</sup>	3	1/2	7/2	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	8/7
Lu	4f <sup>14</sup> 5d6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup>	0	0	0	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	0

表 2.3 ランタノイドイオンの電子配置とイオンの基底多重項。基底多重項は、左の  $(L, S, J)$  と情報は同じであるが、分光学記号を示した。分光学記号は、 $(L, S, J)$  で指定される多電子状態を  $^{2S+1}L_J$  で表すもので、 $2S+1$ ,  $J$  は数字,  $L$  は  $0, 1, 2, 3, \dots$  を記号  $S, P, D, F, \dots$  で示す。

と表すことができる\*1.

フントの規則によって決めた基底状態では、スピン軌道相互作用を、 $(L, S, J)$  を使って1電子と同じ形に書けることがわかったので、LS多重項の  $(2L+1)(2S+1)$  重の縮退は、やはり1電子の場合と同様に、 $J$  の値に応じて分裂する。 $J$  の取り得る値は、定義より

$$J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S \quad (2.40)$$

である。スピン軌道相互作用によりこれらに応じて分裂が生じる。 $L \cdot S$  の値は、(2.31), (2.32) と同様に、

$$L \cdot S = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2) = \frac{1}{2}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (2.41)$$

であるから、(2.38), (2.38) より、分裂した項の中で、 $n \leq 2l+1$  の場合、 $J = |L - S|$  の項が基底状態、 $n > 2l+1$  の場合は、 $J = L + S$  が基底状態となる。

以上を、ランタノイドについて適用して得られた基底多重項状態を表 2.3 に示した。結晶中にこれらの原子が存在している場合、局在電子系としては、外殻の  $5d$ ,  $6s$  が結晶内に放出され、イオンとして存在していることが多い。この場合でも、Xe と同じ閉殻構造を持つ  $5s$ ,  $5p$  電子に対して、開いた殻を持つ  $4f$  電子は内側に存在しており、比較的孤立電子系の近似が良く成立する [2]。前述のように、スピン軌道相互作用が強く、LS 結合のアプローチが比較的良い近似であるが、更に実験との一致を求めると、 $\mathcal{H}_{CF}$  の考慮が必要になる [3]。

$(L, S)$  多重項から生じた  $J, M$  を量子指数とする固有関数は、

$$|J, M\rangle = \sum_{M_l M_s} \langle L, M_l; S, M_s | J, M \rangle |L, M_l; S, M_s\rangle \quad (2.42)$$

と形式的に書くことができる。ここで、 $\langle L, M_l; S, M_s | J, M \rangle$  はクレブッシュ-ゴルダン (Clebsch-Gordan, or Wigner) 係数である。

\*1 なお、これは、Stevens の等価演算子法 (operator equivalent) として、より一般的な計算簡略化法の1つとしてみることができる [1]。

ここまで、第2量子化の「行列要素を粒子統計と独立に計算して評価する」方法を前提に行列要素を考えてきたが、これまでの結果を使って  $(n, l)$  軌道の  $\mathcal{H}_{\text{SOI}}$  の第2量子化表示を示しておく、

$$\mathcal{H}_{\text{SOI}} = \sum_{mm'\sigma\sigma'} \lambda_{nl}(m\sigma, m'\sigma') a_{m\sigma}^\dagger a_{m'\sigma'}, \quad (2.43a)$$

$$\lambda_{nl}(m\sigma, m'\sigma') \equiv \frac{Z_{\text{eff}} e^2 \hbar^2 \langle r^3 \rangle}{2m^2 c^2 (4\pi\epsilon_0)} \langle m | \mathbf{l} | m' \rangle_{nl} \cdot \left( \frac{\boldsymbol{\sigma}}{2} \right)_{\sigma\sigma'} \quad (2.43b)$$

である。ここでは、中心力ポテンシャルとして、最外殻以外の電子による遮蔽効果を有効原子番号  $Z_{\text{eff}}$  という形にすることで考慮し、 $V(r) = -Z_{\text{eff}} e^2 / (4\pi\epsilon_0 r)$  としている。

## 2.5 j-j 結合

前節冒頭で述べたように、j-j 結合の方法では、図 2.2 のようにスピン軌道相互作用を考慮した一電子状態からスタートする。2.3.1 節で考えたフントの規則と同様な考察から、Coulomb 相互作用を考慮した基底状態は、量子数  $J$  を最大にするような電子配置によって得られる。

ここでは、 $(4f)^2$  の  $\text{Pr}^{3+}$  の例を見てみる。f 電子は  $l = 3$  で、 $j = 3 \pm 1/2 = 5/2, 7/2$  となり、 $j = 5/2$  が基底状態である。J が最大となる配置は、 $j = 5/2, 3/2$  により  $J_{\text{max}} = 4$  である。J の値については、当然 LS の場合 (表 2.3 と一致する。この状態は、

$$|J, M\rangle = |4, +4\rangle = a_{+5/2}^\dagger a_{+3/2}^\dagger |0\rangle \quad (2.44)$$

として得ることができる。ここに使った  $j = 5/2$  の  $j_z = m$  状態を生成する演算子  $a_{j_z}^\dagger$  は、(2.42) より、

$$a_{j_z}^\dagger = \sum_{m,s} \langle 3, m; 1/2, s | 5/2, j_z \rangle a_{ms}^\dagger = \sqrt{\frac{7+2j_z}{14}} a_{j_z+1/2\downarrow}^\dagger - \sqrt{\frac{7-2j_z}{14}} a_{j_z-\uparrow}^\dagger \quad (2.45)$$

のように、 $(l = 3, m, s)$  状態の生成演算子  $a_{ms}^\dagger$  で表される。

j-j 結合と LS 結合では、近似の違いにより基底状態も異なるが、大きな差とは言えないという研究がある [4]。注意すべきことは、次節で見るように、LS 結合では、g 因子のために  $\boldsymbol{\mu} = \mu_B (\mathbf{L} + g\mathbf{S})$  と表される常磁性磁気モーメントと  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  が平行ではなく、したがって、 $\boldsymbol{\mu}$  は  $\mathbf{J}$  の周りを歳差運動し、その平均として比例係数が得られるのに対して、j-j 結合では、 $\boldsymbol{\mu}$  は、各電子の磁気モーメントの和として与えられるので、g 因子は個別電子の g 因子と同じになる。すなわち、LS 結合の時の議論の  $l$  を  $j$  で置き換え、 $n \leq 2j + 1$  の時、 $(2j + 1)/2(j + 1)$ 、 $n > 2j + 1$  の時、 $(2j + 1)/2J$  となる。

## 2.6 磁性イオンによる常磁性

3d 電子が開殻構造の磁性イオンにおいては、 $\mathcal{H}_{\text{CF}}$  が重要になることを述べたが、その理論的な検討に進む前に、常磁性を示す物質について上記の LS 結合理論を使い、実験と比較してどこまで説明が可能か見てみよう。

### 2.6.1 自由局在モーメントとキュリー則

LS 結合のアプローチで、磁性イオンが結晶中でどのような状態 (基底状態) を取るかを考える道具立てを得た。そこで、これらが、互いに影響を及ぼし合わない自由な磁気モーメントとして存在している場合の磁化の振舞いを見よう。

磁場の1次のハミルトニアンは (1.75b) より、

$$\mathcal{H}_1 = \mu_B (\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} \quad (2.46)$$

であるが、LS結合の基底多重項では、 $\mathbf{J}$ が角運動量子数であり、諸々の効果を  $g_j$  という因子の形にまとめて、主要項は

$$\mathcal{H}_1 = g_j \mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{B} \quad (2.47)$$

と書けるはずである。これら2つを比較して  $g_J \mathbf{J} = \mathbf{L} + g_S \mathbf{S}$ 、また、 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  であるから、

ランダウの  $g$  因子

$$g_J = \frac{1+g}{2} - \frac{g-1}{2} \frac{L(L+1) - S(S+1)}{J(J+1)} \quad (2.48)$$

となる。この  $g_J$  を **ランダウの  $g$  因子** (Landé g-factor) という。表 2.3 にランタノイドについて記されている。先にも記したように、LS結合で得られた基底状態の空間での表現であることには注意する必要がある。

磁気モーメント  $-g_j \mu_B \mathbf{J}$  の期待値は、磁場の方向を  $z$  にとり

$$M = \langle -g_j \mu_B J_z \rangle = -\frac{\text{Tr}[g_j \mu_B J_z \exp(-g_j \mu_B J_z B / k_B T)]}{\text{Tr}[\exp(-g_j \mu_B J_z B / k_B T)]} = k_B T \frac{\partial}{\partial B} \log \left[ \text{Tr} \left( \exp \frac{-g_j \mu_B J_z B}{k_B T} \right) \right] \quad (2.49)$$

と書ける。分配関数は、

$$\text{Tr} \left( \exp \frac{-g_j \mu_B J_z B}{k_B T} \right) = \frac{\sinh \left[ \frac{1}{2k_B T} g_j \mu_B \left( J + \frac{1}{2} \right) B \right]}{\sinh(g_j \mu_B B / 2k_B T)} \quad (2.50)$$

と計算される。

以上から、(イオン1個あたり)磁化  $M$  は

$$M = g_J \mu_B J B_J \left( \frac{g_J \mu_B J B}{k_B T} \right) \quad (2.51)$$

と求められる。ここで、 $B_J(x)$  は **ブリュアン関数** (Brillouin function) と呼ばれ、

ブリュアン関数

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J} \quad (2.52)$$

で定義される。図 2.6 に概形を示した。

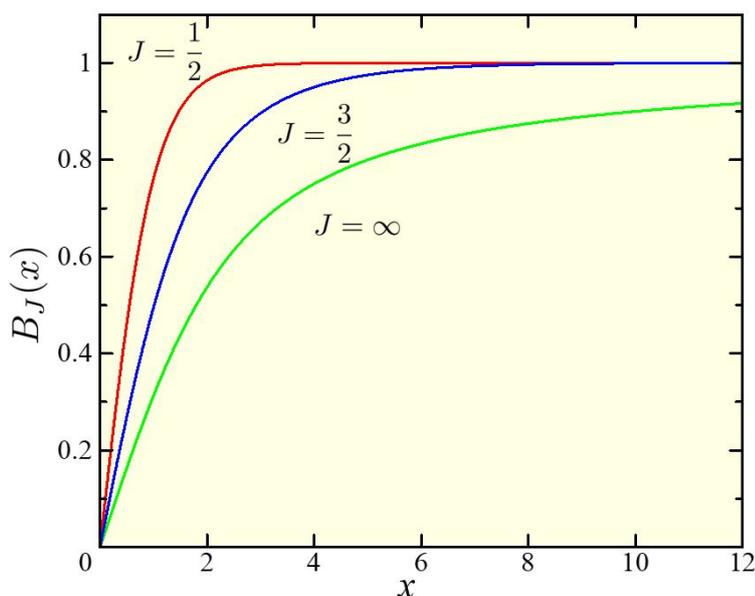


図 2.6 ブリュアン関数 (2.52) を  $J = 1/2, 3/2, \infty$  の場合についてプロットしたもの。

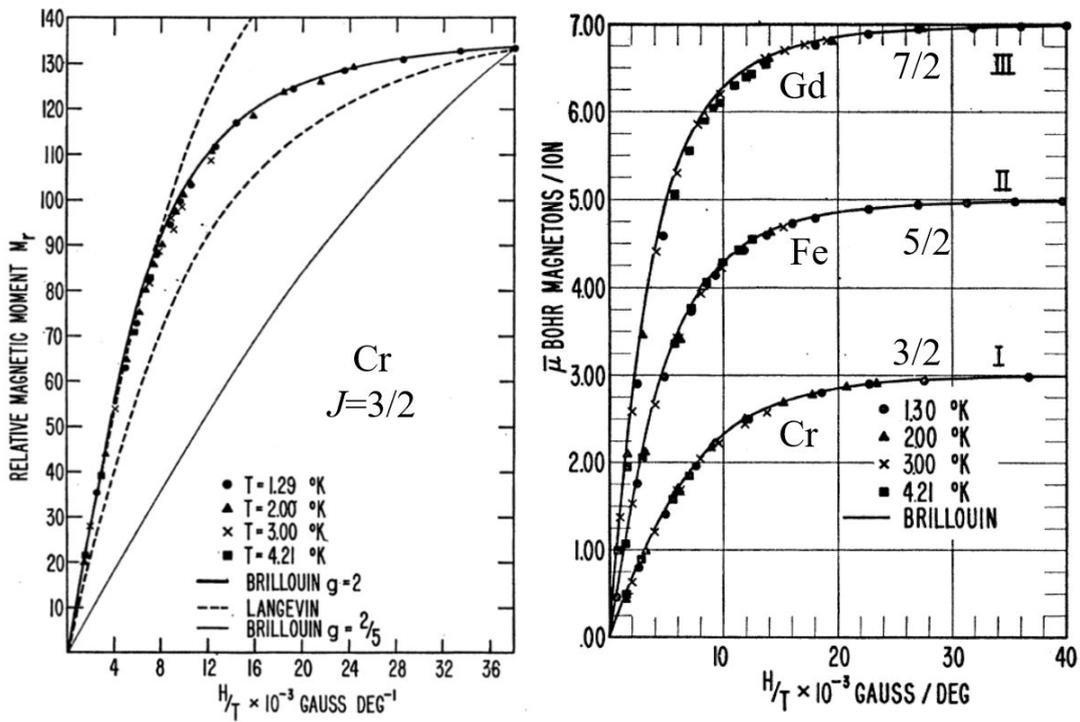


図 2.7 様々な磁性イオンを持つミュウバン結晶中に試料の帯磁率の温度・磁場依存性を調べ、ブリュアン関数によるフィットの様子を調べた実験結果. 左: Cr ( $J = 3/2$ ) の場合. Langevin とあるのはランジュバン関数で、ブリュアン関数で  $J = \infty$  の場合に相当する. 右: Cr ( $J = 3/2$ ), Fe ( $J = 5/2$ ), Gd ( $J = 7/2$ ) について同様な実験を行ったもの. [5] より.

$x \ll 1$  の場合,  $B_J(x) \sim (J+1)x/3J$  であるから,

$$\chi = \frac{dM}{dB} = (gJ\mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3k_B T} \quad (2.53)$$

となり, これは, 古典の場合でも得られたキュリー則 (Curie law) である.

## 2.6.2 実験結果との比較：磁化曲線

図 2.7 に有名な実験結果を示した. 様々な  $J$  が期待される磁性イオンのミュウバン (硫酸塩) の帯磁率を調べて, ブリュアン関数でのフィットを試みたもので, ブリュアン関数によるフィットは成功している. また, 期待される  $J$  の変化に対して, 組織的に応答している.

## 2.6.3 有効ボーア磁子数

帯磁率測定から可能な理論のテストとして, 式 (2.53) のキュリー則から, 温度に対する反比例定数  $C$  を求め, これから有効ボーア磁子数  $p$  を出して比較するというものが考えられる. 式 (2.53) で

$$p = g_j \sqrt{J(J+1)} \quad (2.54)$$

と置くと,

$$p = \sqrt{3k_B C / \mu_B} \quad (2.55)$$

のはずである.

表 2.4, 表 2.5 は,  $3d$  遷移金属イオンと,  $4f$  ランタノイドイオンについて, キュリー則測定結果から有効ボーア磁子数を求め, LS 結合の値 (2.54), また, スピンのみによる値を比較したものである.

Configuration	ion	$p$ (exp.)	$g_J[J(J+1)]^{1/2}$	$2[S(S+1)]^{1/2}$	
$3d^1$	$^2D_{3/2}$	V <sup>4+</sup>	1.8	1.55	1.73
$3d^2$	$^3F_2$	V <sup>3+</sup>	2.8	1.63	2.83
$3d^3$	$^4F_{3/2}$	V <sup>2+</sup>	3.8	0.77	3.87
		Cr <sup>3+</sup>	3.7	0.77	3.87
		Mn <sup>4+</sup>	4.0	0.77	3.87
$3d^4$	$^5D_0$	Cr <sup>2+</sup>	4.8	0	4.90
		Mn <sup>3+</sup>	5.0	0	4.90
$3d^5$	$^6S_{5/2}$	Mn <sup>2+</sup>	5.9	5.92	5.92
		Fe <sup>3+</sup>	5.9	5.92	5.92
$3d^6$	$^5D_4$	Fe <sup>2+</sup>	5.4	6.7	4.90
$3d^7$	$^4F_{9/2}$	Co <sup>2+</sup>	4.8	6.63	3.87
$3d^8$	$^3F_4$	Ni <sup>2+</sup>	3.2	5.59	2.83
$3d^9$	$^2D_{5/2}$	Cu <sup>2+</sup>	1.9	3.55	1.73

表 2.4 3d 遷移金属イオンに関して、実験によって求めた有効ボーア磁子数  $p$  (式 (2.55)) と、LS 結合の値 (2.54)、また、スピンのみによる値を比較したものの。データは、[6], [1] より。

Configuration	ion	$p$ (exp.)	$g_J[J(J+1)]^{1/2}$	$2[S(S+1)]^{1/2}$	
$4f^1$	$^2F_{5/2}$	Ce <sup>3+</sup>	2.5	2.54	2.56
$4f^2$	$^3H_4$	Pr <sup>3+</sup>	3.6	3.58	3.62
$4f^3$	$^4I_{9/2}$	Nd <sup>3+</sup>	3.8	3.62	3.68
$4f^5$	$^6H_{5/2}$	Sm <sup>3+</sup>	1.5	0.84	1.53
$4f^6$	$^7F_0$	Eu <sup>3+</sup>	3.6	0.00	3.40
$4f^7$	$^8S_{7/2}$	Gd <sup>3+</sup>	7.9	7.94	7.94
$4f^8$	$^7F_0$	Tb <sup>3+</sup>	9.7	9.72	9.7
$4f^9$	$^6H_{15/2}$	Dy <sup>3+</sup>	10.5	10.65	10.6
$4f^{10}$	$^5I_8$	Ho <sup>3+</sup>	10.5	10.61	10.6
$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	Er <sup>3+</sup>	9.4	9.58	9.6
$4f^{12}$	$^3H_6$	Tm <sup>3+</sup>	7.2	7.56	7.6
$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	Yb <sup>3+</sup>	4.5	4.54	4.5

表 2.5 4f ランタノイドイオンに関して、実験によって求めた有効ボーア磁子数  $p$  (式 (2.55)) と、LS 結合の値 (2.54)、また、スピンのみによる値を比較したものの。データは、[6], [1] より。

表 2.5 のランタノイドの場合は  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  を除けば、LS 結合から求めた  $g_J\sqrt{J(J+1)}$  によって比較的良く説明される。一方、3d 遷移金属では、 $g_J\sqrt{J(J+1)}$  とはかなり違い、むしろ  $2\sqrt{S(S+1)}$  に近い。あたかも、 $L=0$  のように見えることから、この現象を軌道角運動量の凍結と呼ぶ。3d 電子系では、LS 結合アプローチとの差は大きく、j-j 結合でも説明は困難である。

以上は、これまで述べてきたように、4f 電子系は殻が開いているにも関わらず比較的原子構造の内部にあり、周囲の影響が少なく、孤立電子系の近似が比較的良く成立するためと考えられる。従い、3d 電子系で LS 結合アプローチが成立しないのは、繰り返しになるが、 $\mathcal{H}_{\text{CF}}$  の影響のためと考えられる。そこで、次に、結晶場の影響を最初から取り入れることを考える。

## 2.7 結晶場中の磁性イオン

磁性を持つ絶縁体の多くの中では磁性原子は陽イオンとして存在している。そして、周囲を陰イオンが取り囲む形をしている。図 2.8(a) に挙げたのは、 $\text{K}_2\text{NiF}_4$  で、Ni イオンの周囲を F イオンが 8 面体構造で取り囲んでいる。このような囲み方を 8 面体配位と言う。図 2.8(c) に模式図を示した。ここに示したように、周囲を取り囲むイオンなど

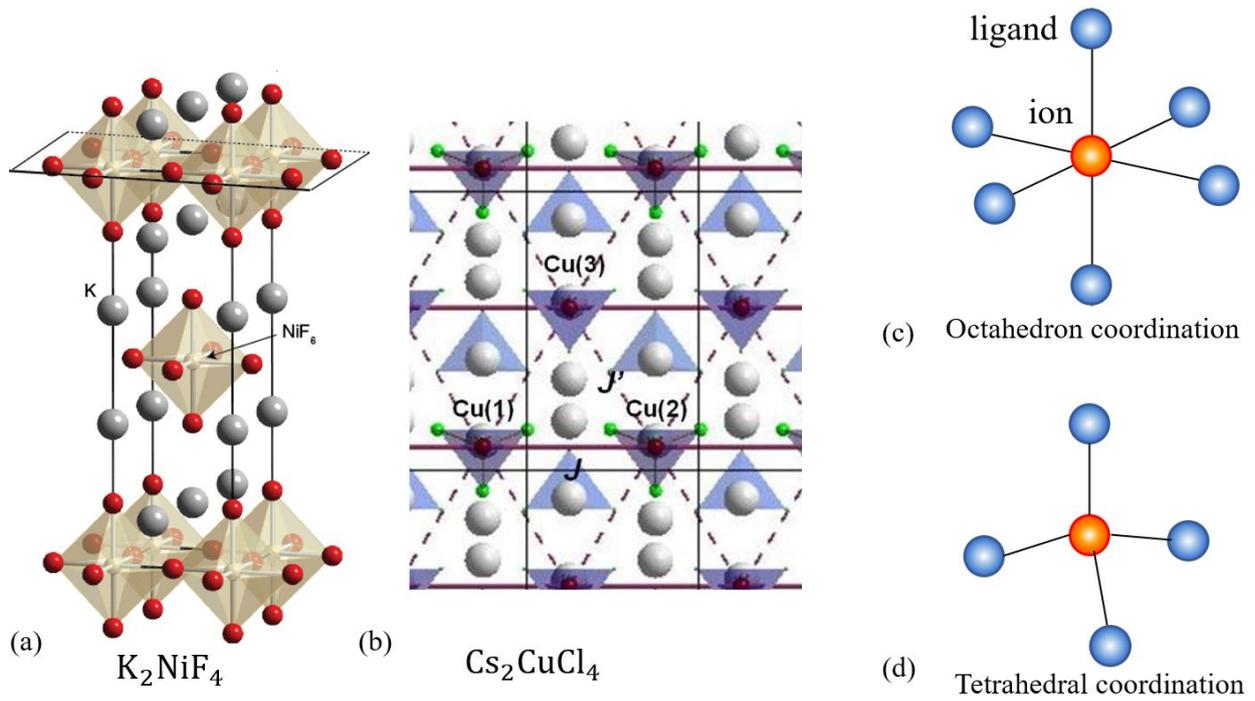


図 2.8 (a) Ni イオンの周囲に 8 面体配位構造を持つ  $K_2NiF_4$  の結晶構造. (b) Cu イオンの周囲に 4 面体配位構造を持つ  $Cs_2CuCl_4$  の結晶構造. (c) 8 面体配位の模式図. (d) 4 面体配位の模式図.

の構造を配位子 (ligand) と呼ぶ. 一方, (b) は,  $Cs_2CuCl_4$  の例で, これは, (d) に示したような 4 面体配位を持っている. この 2 つが代表的な配位の仕方である.

### 2.7.1 8 面体配位による準位分裂

図 2.8(c) の 8 面体配位について, 極力簡単に考えよう. 考えるイオンは原点にあり, 配位イオンは,  $(\pm R, 0, 0)$ ,  $(0, \pm R, 0)$ ,  $(0, 0, \pm R)$  にあるとする. これらのベクトルを  $\mathbf{R}_i = (R, \theta_i, \varphi_i)$  と書くと配位子のつくるポテンシャルは

$$v_c(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} = \sum_i \frac{Z e^2}{\sqrt{r^2 + R^2 - 2Rr \cos \omega_i}} \quad (2.56)$$

と書ける. ここで, クーロンポテンシャルの形を見やすくするため, CGS-esu 単位系を取った. また,  $(\theta_i, \varphi_i)$  は,  $i = 1 \sim 6$  を

$$(\pi/2, 0), (\pi/2, \pi/2), (0, 0), (\pi/2, \pi), (\pi/2, 3\pi/2), (\pi, 0) \quad (2.57)$$

と選ぶ.

$3d$  電子の核からの平均距離は,  $R$  に比べて小さいとして,  $v_c$  を  $r/R$  について展開する.

$$v_c(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{Z e^2}{R} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{r}{R}\right)^k P_k(\cos \omega_i). \quad (2.58)$$

$P_k(\cos \omega_i)$  はルジャンドル関数で,

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} [(x^2 - 1)^n] \quad (2.59)$$

と定義することができる. これが,

$$\frac{1}{\sqrt{1 - 2xt + t^2}} = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x) t^n \quad (2.60)$$

という展開係数になっていることは明らかであろう。更に、球面調和関数  $Y_{km}(\theta, \varphi)$  の公式より、

$$P_k(\cos \omega_i) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^k Y_{km}(\theta, \varphi) Y_{km}^*(\theta_i, \varphi_i) \quad (2.61)$$

と表される。  $\omega_i$  が  $\mathbf{r}$  の関数であることに注意しよう。このため、一個目の  $Y_{km}$  の引数には  $i$  はついていない。

$$T_{km} \equiv \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \frac{Ze^2}{R^{k+1}} \sum_i Y_{km}(\theta_i, \varphi_i), \quad C_{km} \equiv \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{km}(\theta, \varphi) \quad (2.62)$$

と定義すると、

$$v_c(\mathbf{r}) \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k r^k T_{km} C_{km}(\theta, \varphi) \quad (2.63)$$

と書ける。(2.57) の配置から、  $T_{km}$  は、  $m$  が奇数で 0、それ以外は

$$T_{k0} = \sqrt{\frac{2}{2k+1}} \frac{Ze^2}{R^{k+1}} \left[ \Theta_{k0}(0) + 4\Theta_{k0}\left(\frac{\pi}{2}\right) + \Theta_{k0}(\pi) \right], \quad (2.64a)$$

$$T_{km} = \sqrt{\frac{8}{2k+1}} \frac{Ze^2}{R^{k+1}} \Theta_{km}\left(\frac{\pi}{2}\right) \left(1 + \cos \frac{m\pi}{2}\right) \quad (m: \text{偶数}) \quad (2.64b)$$

と書ける。ただし、  $\Theta(\theta)_{km}$  は

$$Y_{km}(\theta, \varphi) = \Theta_{km}(\theta) e^{im\varphi} \quad (2.65)$$

のように分離した関数である。更にこれから  $k$  が奇数の場合も  $T_{km} = 0$  である。

以上から、  $k$  の 4 次の範囲で

$$v_c(\mathbf{r}) = \frac{6Ze^2}{R} + \frac{2}{5} Der^4 \left[ C_{40}(\theta, \varphi) + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_{44}(\theta, \varphi) + C_{4-4}(\theta, \varphi)) \right]. \quad (2.66)$$

ただし、

$$D = \frac{35Ze}{4R^5} \quad (2.67)$$

である。(2.66) で、エネルギーシフトの項を除いた部分を  $v_cb(\mathbf{r})$  とすると、直交座標に戻すと

$$v_{cb}(\mathbf{r}) = eD \left( x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \quad (2.68)$$

である。

## 付録 3A：孤立電子系と点群

### 3A.1 群の定義

集合  $A$  の任意の要素間に演算  $*$  が定義され、次の性質を満たす時、  $A$  は  $*$  に関して群をなす、と言い、要素を元とも呼ぶ。

1.  $\forall a_1, a_2 \in A \{a_1 * a_2 \in A\}$  (演算に関して閉じている).
2.  $\forall a_1, a_2, a_3 \in A \{(a_1 * a_2) * a_3 = a_1 * (a_2 * a_3)\}$  (結合則).
3.  $\exists E \in A \{\forall a_1 \in A \{a_1 E = E a_1 = a_1\}\}$  (単位元の存在).
4.  $\exists a_1^{-1} \in A \{\forall a_1 \in A \{a_1 a_1^{-1} = a_1^{-1} a_1 = E\}\}$  (逆元の存在).

群  $A$  の元  $a_i, a_j$  が, やはり  $A$  の元  $a$  を用いて  $a_i = aa_j a^{-1}$  と書けるとき,  $a_i, a_j$  は共役である, と言い, 群は一般に共役な元の集合である類に分類される.

群元  $a_i$  に対して正方行列  $D(a_i)$  を対応させ, 演算  $a * b = c$  を  $D(a)D(b) = D(c)$  という行列の積に写像されるような対応を取ることが可能である. この時,  $D(a_i)$  を群  $A$  の表現と言う. 表現は一般に無数に存在するが, 正則行列  $S$  によって  $D'(a_i) = S^{-1}D(a_i)S$  と変換される時,  $D'(a_i)$  は  $D(a_i)$  に同値な表現 (元間の演算結果が全く同じ) と言う. 更に,

$$\forall a_i : D'(a_i) = \begin{pmatrix} D^{(1)}(a_i) & 0 \\ 0 & D^{(2)}(a_i) \end{pmatrix}$$

のように書ける時,  $D, D'$  は  $D^{(1)}, D^{(2)}$  の直和であると言い,  $D(D') = D^{(1)} \oplus D^{(2)}$  と記す. 以上をまとめて「 $D$  は  $S$  による同値変換により  $D^{(1)}$  と  $D^{(2)}$  に簡約される」と表現する. それ以上の簡約ができない表現を既約表現と言う. 元  $a$  の表現は, 表現基底  $|\chi_i\rangle$  を使って  $D_{ij}(a) = \langle \chi_i | a | \chi_j \rangle$  と書くことができ, 同値変換の行列  $S$  は基底の変換行列と考えることができる.  $a$  を演算子と見れば, 基底  $|\chi_i\rangle$  による行列表現は,  $a$  の  $\chi$ -表示である.

### 3A.2 点群の対称操作

空間中のある一点の周りの対称操作の集合を点群 (point group) という.

- $E$  : 恒等操作
- $C_n$  : 角度  $2\pi/n$  の回転
- $C'_2$  : 主回転軸に垂直な 2 回軸のまわりの  $180^\circ$  回転を  $C'_2$  または  $U_2$  と書き, 覆転 (Umklappung) と呼ぶ.
- $I$  : 空間反転 ( $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ )
- $\sigma$  : 鏡映
- $IC_n$  : 回反.  $2\pi/n$  の回転後, 空間反転.
- $S_n$  : 回映.  $2\pi/n$  の回転後, 鏡映.

(以降, 次回に続く)

## 付録 3B : Clebsch-Gordan 係数

角運動量の合成は, 初等量子力学で学んでいるはずであるが, 一応簡単に復習しておこう. 古典力学でももちろん, 加算的物理量は合成系では足し合せを行う. 角運動量はベクトルとして和をとればよかった. 量子力学でも全角運動量は各角運動量演算子の和の演算子をつくることで得られる. しかし, 角運動量の場合, 方向量子化のため全角運動量の固有関数や固有値は一般にもとのそれらの和にはならない.

### 3B.1 一般論

独立な角運動量  $\hat{j}_1, \hat{j}_2$ , それぞれの 2 乗と  $z$  成分 ( $\hat{j}_1^2, \hat{j}_2^2$  など) の同時固有状態  $|j_1^2, m_1\rangle, |j_2^2, m_2\rangle$  を考え, これらの合成系の波動関数を

$$\psi = |j_1^2, m_1\rangle |j_2^2, m_2\rangle \quad (3B.1)$$

とつくってみる. 複合系の全角運動量  $\hat{J}$  は

$$\hat{J} = \hat{j}_1 + \hat{j}_2 \quad (3B.2)$$

である. しかし, 式 (3B.1) の  $\psi$  は明らかに例えば  $\hat{J}^2$  の固有関数ではない.  $\hat{j}_1, \hat{j}_2$  の独立性 (したがって交換する), 角運動量の一般論から  $[\hat{J}^2, \hat{J}_z], [\hat{j}_1^2, \hat{j}_2^2]$  も明らかにゼロであり, さらに次の交換関係が示される.

$$[\hat{J}^2, \hat{j}_\alpha^2] = [\hat{J}_z, \hat{j}_\alpha^2] = 0 \quad (3B.3)$$

そこで、式 (3B.1) から基底変換によって  $\hat{J}^2$ ,  $\hat{J}_z$ ,  $\hat{j}_1^2$ ,  $\hat{j}_2^2$  の同時固有状態  $|J^2, M, j_1^2, j_2^2\rangle$  をつくることを考え、基底変換を

$$|J^2, M, j_1^2, j_2^2\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{JM} |j_1^2, m_1\rangle |j_2^2, m_2\rangle \quad (3B.4)$$

と書こう。  $C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{JM}$  をクレプシュ-ゴルダン (Clebsch-Gordan) 係数とよぶ。

### 3B.2 2スピンの合成

$C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{JM}$  には一般的な求め方があるが、他書に譲り、ここでは最も簡単な  $j_1 = j_2 = 1/2$ 、すなわち二つのスピン自由度の場合に求めてみる。二つのスピン演算子を  $\hat{s}_i$  ( $i = 1, 2$ ) とし、全スピン演算子を

$$\hat{S} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2 \quad (3B.5)$$

と書くと、 $\hat{s}_1$  と  $\hat{s}_2$  は交換するから

$$\hat{S}^2 = \hat{s}_1^2 + 2\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 + \hat{s}_2^2, \quad \hat{S}_z = \hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z} \quad (3B.6)$$

である。まず、 $\hat{S}_z$  について

$$\hat{S}_z \begin{pmatrix} |\uparrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle & |\uparrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle \\ |\downarrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle & |\downarrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |\uparrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle & 0 \\ 0 & -|\downarrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle \end{pmatrix} \quad (3B.7)$$

であるから、 $\hat{S}_z$  の固有値は、 $\pm 1, 0$  (二重縮退) である。これより、 $S$  の「大きさ」 $S$  は  $0, 1$  である (前節の書き方では、 $0, \sqrt{2}$ )。次に、一般にスピン  $1/2$  の演算子  $\hat{s}$  について

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 = \frac{3}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3B.8)$$

なので、 $\hat{S}^2$  の内、 $\hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2$  は  $3/2$  である。残る  $\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2$  は次のように計算される。簡潔のため  $|\uparrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle$  などと記す。

$$\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle & |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle & |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle & -|\uparrow\downarrow\rangle + 2|\downarrow\uparrow\rangle \\ 2|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle & |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix}$$

$|\uparrow\downarrow\rangle$  と  $|\downarrow\uparrow\rangle$  が固有状態ではないので、この部分だけ変換して対角化する。

$$\chi_{\pm} \equiv |\uparrow\downarrow\rangle \pm |\downarrow\uparrow\rangle \quad (3B.9)$$

とすればよく、

$$\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 \chi_+ = (1/4)\chi_+, \quad \hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 \chi_- = (3/4)\chi_- \quad (3B.10)$$

と固有状態であることが確かめられる。

以上より、 $\hat{S}^2$  の固有値は  $0, 2$ 、固有関数系は

$$\begin{aligned} |1, -1\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle, & |1, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), & |1, 1\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle, \\ |0, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \end{aligned} \quad (3B.11)$$

となる。ここでは、 $S(S+1)$  ではなく、 $S$  を指数に用いた。 $S = 1$  の状態をスピン三重項 (トリプレット) 状態、 $0$  の状態を一重項 (シングレット) 状態とよぶ。結局式 (3B.4) のクレプシュ-ゴルダン係数として以下が得られた。

$$\begin{aligned} C_{1/2, 1/2, 1/2, 1/2}^{11} &= C_{1/2, -1/2, 1/2, -1/2}^{1-1} = 1, \\ C_{1/2, 1/2, 1/2, -1/2}^{10} &= C_{1/2, -1/2, 1/2, 1/2}^{10} = C_{1/2, 1/2, 1/2, -1/2}^{00} = 1/\sqrt{2}, \\ C_{1/2, -1/2, 1/2, 1/2}^{00} &= -1/\sqrt{2}. \end{aligned}$$

## 参考文献

---

- [1] 上村洸, 菅野暁, 田辺行人. 配位子場理論とその応用 (物理科学選書). 裳華房, 6 1969.
- [2] 上田和夫, 大貫惇睦. 重い電子系の物理 (物理学選書). 裳華房, 10 1998.
- [3] J. H. Van Vleck. *The Theory Of Electric And Magnetic Susceptibilities*. 08 2015.
- [4] Takashi Hotta. Microscopic approach to magnetism and superconductivity of f-electron systems with filled skutterudite structure. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 74, No. 4, pp. 1275–1288, 2005.
- [5] Warren E. Henry. Spin paramagnetism of  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ , and  $\text{Gd}^{+++}$  at liquid helium temperatures and in strong magnetic fields. *Phys. Rev.*, Vol. 88, pp. 559–562, Nov 1952.
- [6] Figgis. *Introduction to Ligand Fields*. Krieger Pub Co, 6 1966.

# 講義ノート 磁性 第4回

2022年4月27日 勝本信吾 東京大学物性研究所(理学系研究科物理学専攻)

8 面体配位の配位子場の議論を続けよう。再掲，ポテンシャルの直交座標表示から始める。

$$v_{cb}(\mathbf{r}) = eD \left( x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \quad (2.68)$$

であった。これを，式(2.1)の  $\mathcal{H}_{CF}$  として， $\mathcal{H}_C$ ， $\mathcal{H}_{SOI}$  より先に考える。まず，中心力ポテンシャルに式(2.68)のポテンシャルを加えたポテンシャル中の1電子問題を考える。元来開殻の3d電子について議論していたので，1電子状態としては3d軌道波動関数を基底として張られる空間のみを考察対象にする。なお，s軌道やp軌道については，(2.68)のポテンシャルの対称性から縮退軌道に対する影響は(例えば， $p_x$ ， $p_y$ ， $p_z$  を考えればわかるように)同じになるため，縮退を解くなどの影響を与えることはない。

一旦，一般の主量子数  $n \geq 3$  について考えることにし， $l = 2$  のd電子波動関数， $\phi_{nlm}$ :  $(n, l, m) = (n, 2, m = 2, 1, 0, -1, -2)$  でこのポテンシャルを対角化するには，正攻法では固有方程式を考え，永年方程式から固有値と固有ベクトルを求める [1]。しかしここでは，簡単な考察から対角化する関数系を求めてみる [2]。d波動関数は動径部分は各主量子数  $n$  ごとに共通であり，球面調和関数部分は

$$Y_{20}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (2.69a)$$

$$Y_{2\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi}, \quad (2.69b)$$

$$Y_{2\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} \quad (2.69c)$$

である。その方向依存性は， $r^2$  を乗じて考えれば， $r \cos \theta = z$ ， $r \sin \theta \cos \varphi = x$ ， $r \sin \theta \sin \varphi = y$  より， $(x, y, z)$  については，2次式で与えられる。ポテンシャル(2.68)の非球対称部分は， $(x, y, z)$  について独立に偶関数で与えられているから， $(x, y, z)$  の各変数について1次，項としてはこれらの積により2次，の角度依存性を持たば，この関数系については対角成分のみ存在する。考え得るのは， $yz$ ， $zx$ ， $xy$  の3種類である。残る2次式は  $x^2$ ， $y^2$ ， $z^2$  である。 $x^4 + y^4 + z^4$  の行列要素に非対角要素がないようにするには， $(x^2, y^2, z^2)$  の間の差をとることが考えられ，独立なものとして， $x^2 - z^2$ ， $y^2 - z^2$  が考えられる。これらはしかし，そのままでは直交していないため，和と差を取り直交させると， $3z^2 - r^2$ ， $x^2 - y^2$  が得られる。

実際，このような方向依存性は，式(2.69)の1次結合を取り，

$$\phi_\xi = \frac{i}{\sqrt{2}} (\phi_{n21} + \phi_{n2-1}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2} R_{n2}(r), \quad (2.70a)$$

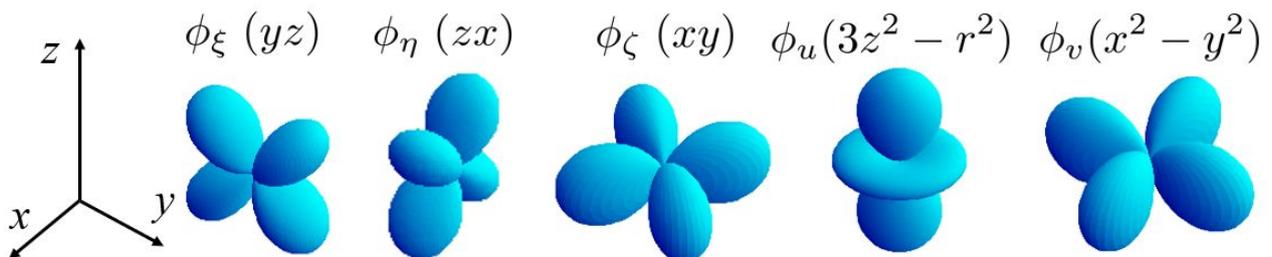


図 2.9 正八面体配位子場中の d 電子固有状態 (式(2.70)) の (波動関数絶対値)=(定数) 表面を陰影で表した図。

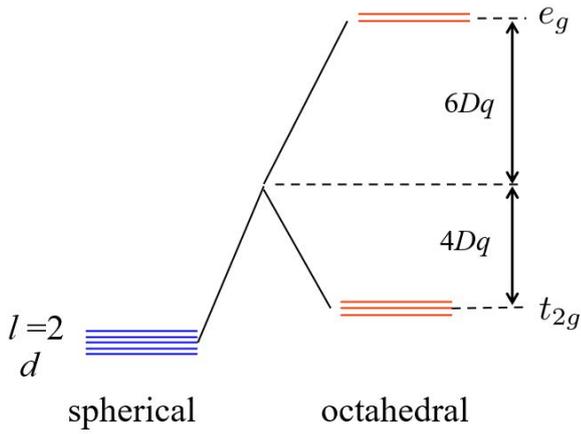


図 2.10 正八面体配位子場による  $d$  電子の準位分裂の様子.  $D$  は式 (2.67),  $q$  は式 (2.71) で定義されている. また, 定数項によるエネルギーの様な上昇も描かれている.

$$\phi_\eta = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{n21} - \phi_{n2-1}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{zx}{r^2} R_{n2}(r), \quad (2.70b)$$

$$\phi_\zeta = -\frac{i}{\sqrt{2}}(\phi_{n22} - \phi_{n2-2}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2} R_{n2}(r) \quad (2.70c)$$

また,

$$\phi_u = \phi_{320} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2} R_{n2}(r), \quad (2.70d)$$

$$\phi_v = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{322} + \phi_{32-2}) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2} R_{n2}(r) \quad (2.70e)$$

とすることで得られる. 以上で対角化することができた. これらの波動関数を, (波動関数角度依存部分絶対値)=(定数) で表される表面を, 陰影表現で表したものを図 2.9 に示した.

ここで,  $n = 3$  の  $3d$  電子に特化し,

$$q = \frac{2e}{105} \langle r^4 \rangle = \frac{2e}{105} \int |R_{32}(r)|^2 r^4 (r^2 dr) \quad (2.71)$$

と置くと, 波動関数  $\phi_\xi$ ,  $\phi_\eta$ ,  $\phi_\zeta$  の 3 つ, また  $\phi_u$ ,  $\phi_v$  の 2 つに対してそれぞれ

$$\epsilon_1 = -4Dq, \quad \epsilon_2 = 6Dq \quad (2.72)$$

というエネルギー固有値が得られる.  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  の状態は, それぞれ対応する点群の表現を使って  $T_{2g}$ ,  $E_g$  と呼ばれる. また, それぞれの 1 電子軌道状態を  $t_{2g}$  軌道あるいは  $d_e$  軌道,  $e_g$  軌道あるいは  $d_\gamma$  軌道と呼ぶ. 以上の軌道分裂の様子を図 2.10 に描いている.  $t_{2g}$  と  $e_g$  のエネルギー差は, ごく大まかには図 2.9 の波動関数形状から説明することができる. すなわち,  $t_{2g}$  の 3 つの軌道は,  $(x, y, z)$  のいずれかがゼロであれば振幅ゼロになることから, 形状的に配位子を避けるように伸びており, クーロンエネルギーを下げる形状となっているのに対し,  $e_g$  軌道は配位子の方向に伸びているためクーロン反発の影響でエネルギーが上がっている.

また, この軌道状態から, 例えば,  $\langle \phi_\zeta | l_z | \phi_\zeta \rangle$  を取ってみると,  $\phi_{322}$  の項から  $+2$ ,  $\phi_{32-2}$  の項から,  $-2$  が出て相殺してゼロになる. 同様に,  $\langle l^2 \rangle = 0$  である. これは, 線形結合を取る際に, 常に軌道角運動量の和がゼロとなるような形になっているため, ストップしている正八面体ポテンシャルに対して静止した定在波を生じさせるためにこのような組み合わせになっている. このことは, 一電子軌道の段階で, 表 2.4 の「軌道角運動量が消失したように見える」という軌道角運動量凍結現象を説明する.

## 2.7.2 多電子状態, 様々な基底状態

以上で  $3d$  電子系について周囲の陰イオンが正 8 面体配位での結晶場の効果を考慮した. 実際の磁性イオン状態を考えるには, これら  $t_{2g}$ ,  $e_g$  軌道にフントの規則を考慮しながら電子を詰めていく. ただしこの時, 結晶場の効果が

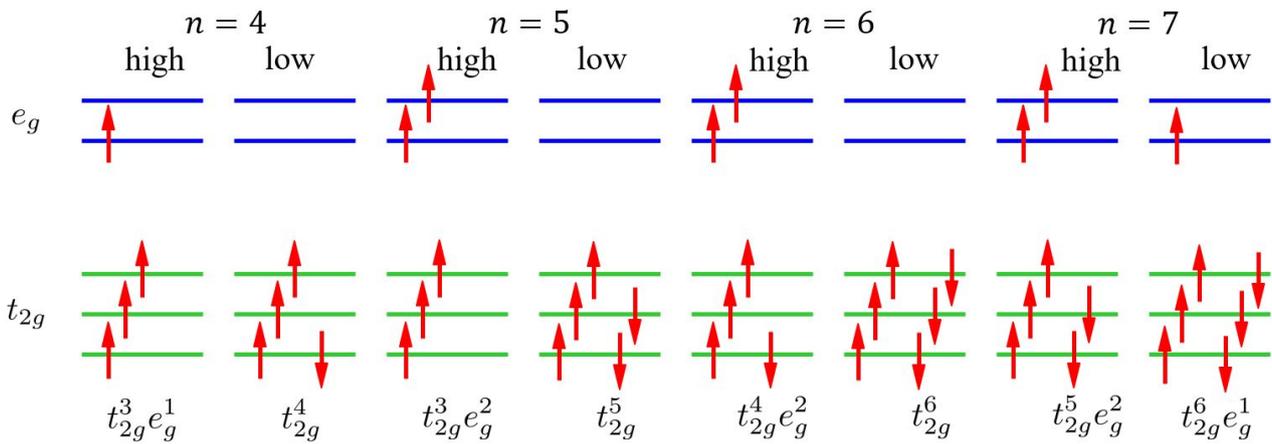


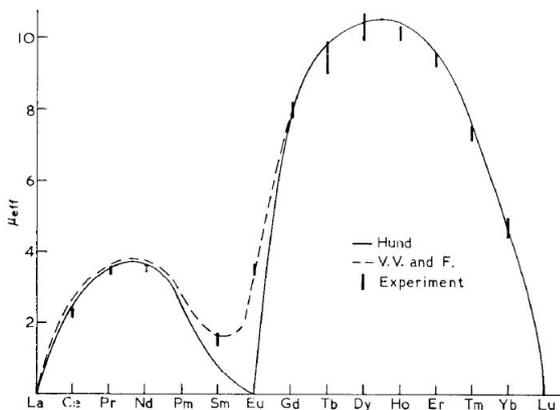
図 2.11  $t_{2g}$ ,  $e_g$  軌道に電子を詰める 2 つの方法. 電子数  $n = 4$  以上で高スピン状態と低スピン状態の 2 種類が存在する.

大きく、フントの規則を生じさせていたクーロン反発効果を凌いだ場合、全スピン  $S$  を下げても軌道エネルギーを下げるように  $e_g \uparrow$  状態ではなく  $t_{2g} \downarrow$  状態に入る電子配置が低エネルギーになる可能性がある. このような多電子状態を低スピン状態という.

図 2.11 に高低の両スピン状態が生じうる電子数  $n = 4 \sim 7$  のスピン配置を示した.  $n = 8, 9$  では,  $t_{2g}$  はいずれにしても充填されており状態は 1 種類である. このような高低スピン状態が劇的な効果を生む例がヘモグロビン中の鉄イオン  $\text{Fe}^{2+}$  である. この鉄イオンには, ポルフィリンの 4 個の窒素原子と, グロビン蛋白質ポリペプチド鎖末端のイミダゾール窒素が配位し, 正八面体配位ではないが, ベースとして  $t_{2g}$ ,  $e_g$  軌道で考え, 酸素が付いていない 5 配位の状態では, 高スピン状態 ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ) であるが, 酸素分子が配位すると,  $t_{2g}-e_g$  間の分裂  $10Dq$  が大きくなり, 低スピン状態 ( $t_{2g}^6$ ) となる.

$t_{2g}$  あるいは  $e_g$  の基底状態には, まだ 3 重ないし 2 重の縮退が残っている. 正八面体構造が上下方向に伸びた正方対称構造に変化した場合, これらの縮退は解けて基底状態のエネルギーは低下する. このため, 例えば基底状態に 1 個だけ電子があるような場合, 歪みエネルギーが上昇しても全体のエネルギーを下げるため, 格子を歪めて対称性が下がる現象がある. これをヤーン・テラー効果 (Jahn-Teller effect) と呼び,  $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  塩などにおいて観測されている. あるいは, 単に静的に歪むのではなく, 格子振動と結合して平均としてエネルギーを下げる動的ヤーン・テラー効果なども観測されている.

### 2.7.3 Van Vleck 常磁性



以上,  $3d$  遷移金属元素と  $4f$  ランタノイドのイオン性結晶 (錯体塩などの絶縁体) の常磁性について, 前者は配位子場 (結晶場) の項を考えることで, 後者は LS 結合 (ないし j-j 結合) によりスピン軌道相互作用を考慮することでかなり理解できることを見てきた. ただし, 後者において宿題があり,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  については, 表 2.5 に見るように, 理論と実験に大きな食い違いがあった. これは, Van Vleck によって理論的に解明され, Van Vleck 常磁性と呼ばれている. 左図は, Van Vleck の Nobel lecture[3] より掲載しているもので, 単純な理論では明瞭にずれていた結果が定量的に説明できている.

$\text{Eu}^{3+}$  の場合これをしてみる. 電子配置は  $4f^6$  で, 電子個数は  $2l + 1 = 7$  よりも少なく, 式 (2.38) によって  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  の係数は正で  $\mathbf{L}$  と  $\mathbf{S}$  は逆向きに結合している. 基底状

態は ${}^7F_0$ で $J=0$ である。これに対して励起状態では、 $J=1, 2, \dots, 6$ が可能である。式(2.38),(2.41)より、

$$\mathcal{H}_{\text{SOI}} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)] \quad (2.73)$$

である。 $L, S$ が同じで $J$ が異なる、LS多重項の分裂幅は、

$$\Delta E_{LS} = E_{LS}(J) - E_{LS}(J-1) = \lambda J \quad (2.74)$$

となり、 $J=0$ の基底状態と $J=1$ の基底状態の差は $\lambda$ で200~300 Kとかなり小さい。このため、低温でも外部磁場がかかると、 $\mathcal{H}_{\text{SOI}}$ を摂動項として、 $J=1$ の状態が混じり、モーメントが誘起される。

## 2.8 対称性と状態の縮退

以上は、中心力+正八面体ポテンシャル中の $d$ 電子という、やや限定された条件下で通用する考え方に従い問題を解いてみた。より一般には正面から摂動論を展開するが、その際に、系の対称性について考察しておくのは非常に有効である[4]。系の対称性は**対称操作**(symmetry operation)により規定される。対称操作は、何らかの自由度空間において一定の変換を行う操作である。座標空間において、回転、並進、鏡映などを行うものがこれに相当する。ある対称操作に対して系が不変である場合、系はその操作に対する対称性を持つ、と言う。そして、系が持つ対称性の集合により「系の対称性」が規定される。以下、対称性と状態の縮退を一定程度組織的に調べるための処方箋について簡単に述べる。

### 2.8.1 点群の対称操作と表現

以上の抽象表現に対し、具体的には**群**(group)を使って議論される。付録3Aにおいて、対称操作は群をなすこと、群の元(要素)には行列を対応させることができ、これを**表現行列**と呼ぶことを述べた。系の対称性は対応する群によって規定・分類される。孤立系に対応する対称群は**点群**(point group)と呼ばれることは付録3Aで述べた。特に結晶においては、離散的並進対称性(単位胞が並んでいる)の制限から、可能な点群は結晶点群と呼ばれ、表2.6に示した32種類に限られる。

やや数学寄りになってしまうが、将来結晶を扱ったり、マルチフェロイクスなど対称性に敏感な物性を扱う上で避けて通れないものであるため、対称操作の群の扱いを急ぎ足で見ておこう。対称操作の群の扱いで困るのは、様々な概念に皆似たような記号を用いて紛らわしい上に、使用する人の流儀によって記号が異なって更に紛らわしくなっていることである。少し以前はSchönfliesとMullikenの記号を使うことが多く、講師が慣れていることもありここではこちらを使用させてもらうが、最近は国際規格を使うことも増えている。残念ながらこの辺を美しく整理してお伝えすることは講師の能うところではない。

関数系 $\mathcal{A}_\varphi = \{\varphi_1, \varphi_2, \dots\}$ を考え、これが、対称操作 $R$ によって、 $\mathcal{A}'_\varphi = \{\varphi'_1, \varphi'_2, \dots\}$ 変換されたとして、 $\mathcal{A}' = \mathcal{A}$ 、すなわち、 $\mathcal{A}$ が変換 $R$ に対して閉じていた場合、 $\mathcal{A}$ は $R$ の表現基底とすることができ、表現行列は、

$$D_{ij}(R) = \langle \varphi_i | R | \varphi_j \rangle \quad (2.75)$$

で与えられる。ここで、行列 $D(R)$ が基底のユニタリー変換行列 $S$ によって更にブロック対角化

$$SD(R)S^{-1} = \begin{pmatrix} D_1(R) & & 0 \\ & D_2(R) & \\ 0 & & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.76)$$

できるような場合、 $D(R)$ は**可約**である、と言い、 $D(R)$ は $D_1(R), D_2(R), \dots$ の**直和**

$$D(R) = D_1(R) \oplus D_2(R) \oplus \dots \quad (2.77)$$

system	Schönflies symbol	Hermann-Mauguin symbol		examples
		full	abbreviated	
triclinic	$C_1$	1	1	$Al_2SiO_5$
	$C_i, (S_2)$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	
monoclinic	$C_{1h}, (S_1)$	$m$	$m$	$KNO_2$
	$C_2$	2	2	
	$C_{2h}$	$2/m$	$2/m$	
orthorhombic	$C_{2v}$	$2mm$	$mm$	I, Ga
	$D_2, (V)$	222	222	
	$D_{2h}, (V_h)$	$2/m2/m2/m$	$mmm$	
tetragonal	$C_4$	4	4	$CaWO_4$
	$S_4$	4	4	
	$C_{4h}$	$4/m$	$4/m$	
	$D_{2d}, (V_d)$	$\bar{4}2m$	$\bar{4}2m$	
	$C_{4v}$	$4mm$	$4mm$	
	$D_4$	422	42	
	$D_{4h}$	$4/m2/m2/m$	$4/mmm$	
rhombohedral	$C_3$	3	3	$AsI_3$
	$C_3, (S_6)$	3	3	$FeTiO_3$
	$C_{3v}$	$3m$	$3m$	
	$D_3$	32	32	Se
	$D_{3d}$	$32/m$	$3m$	Bi, As, Sb, $Al_2O_3$
hexagonal	$C_{3h}, (S_3)$	6	6	$ZnO, NiAs$ $CeF_3$ Mg, Zn, graphite
	$C_6$	6	6	
	$C_{6h}$	$6/m$	$6/m$	
	$D_{3h}$	$62m$	$62m$	
	$C_{6v}$	$6mm$	$6mm$	
	$D_6$	622	62	
	$D_{6h}$	$6/m2/m2/m$	$6/mmm$	
cubic	$T$	23	23	$NaClO_3$
	$T_h$	$2/m3$	$m3$	$FeS_2$
	$T_d$	$43m$	$43m$	ZnS
	$O$	432	43	$\beta-Mn$
	$O_h$	$4/m32/m$	$m3m$	NaCl, diamond, Cu
icosahedral	$C_5$	5	5	$C_{80}$ $C_{70}$ $C_{60}$
	$C_{5i}, (S_{10})$	10	10	
	$C_{5v}$	$5m$	$5m$	
	$C_{5h}, S_5$	5	5	
	$D_5$	52	52	
	$D_{5d}$	$52/m$	$5/m$	
	$D_{5h}$	$10\bar{2}/m$	$10\bar{2}/m$	
	$I$	532	532	
$I_h$				

表 2.6 32 種類の結晶点群について、結晶学的分類 (system), Schönflies の記号, Hermann-Mauguin の記号, 物質例を記したものを文献 [5] より。

	Symmetry operation	Rotation axis	Number of operation
$E$	Identical transformation		1
$C_4$	$\pi/2$ rotation around 4-fold axis	$x, y, z$	3
$C_2 = C_4^2$	$\pi$ rotation around 4-fold axis	$x, y, z$	3
$C_4^3$	$3\pi/2$ rotation around 4-fold axis	$x, y, z$	3
$C_2$	$\pi$ rotation around 2-fold axis	(0,1,1), (1,0,1), (1,1,0) (0,1,-1), (-1,0,1), (1,-1,0)	6
$C_3$	$2\pi/3$ rotation around 3-fold axis	(1,1,1), (1,1,-1), (1,-1,1), (-1,1,1)	4
$C_3^2$	$4\pi/3$ rotation around 3-fold axis	(1,1,1), (1,1,-1), (1,-1,1), (-1,1,1)	4

表 2.7 正八面体群 ( $O$  群) の対称操作

として書ける。一方、このようなブロック対角化がこれ以上できないような表現については、既約である、という。可約な表現を既約表現の直和で表すことを、簡約する、という。

既約、可約の判定は、ブロック対角化であるため単純な対角化条件では判定できない。指標 (character) を使って既約表現の直和に直す方法が良く採られる。指標は、表現行列の跡 (対角要素の和) であり、ユニタリー変換で不変であるから、基底を交換してブロック対角化されたとすると、元の表現行列の指標は、簡約された既約表現の指標の和になっている。これより、簡約の形を推定し実際そのように簡約できることを示せばよい。

表 2.7 に、これまで見てきた正八面体の対称性を持つ系を不変に保つ対称操作を示した。この対称操作は、正八面体群と呼ばれ、 $O$  という記号が使われる。表 2.6 のように、立方対称 (cubic) グループに属している。これまで見てきた磁性イオンに対する正八面体配位の錯体系は、空間反転対称性も持っており、本来は空間反転操作も加えて  $O_h$  を考えるべきであるが、まずは回転のみの  $O$  群を考える。ここにある通り、回転操作に限定すれば、群  $O$  は、この表にある 24 個の対称操作を要素として持つ。

次に、これらの対称操作について、表現を考えよう。表現基底としてすぐに思いつくのは、中心力ポテンシャルの球対称な系の固有関数で、角運動量  $l$  を量子数として持つ、 $s, p, d, f$  などの軌道関数である。そこで、これらによる表現を、角運動量  $l$  に対して  $\Gamma_l$  のように書き、 $\Gamma_{l=0} \sim \Gamma_{l=5}$  について、各対称操作に対する指標を示したのが表 2.8 の上の欄である。しかし、これらは一般に既約表現ではない。既約表現の記号は、次のように付けられている。 $A, E, T$  は、それぞれ、表現行列の次元数が 1, 2, 3 の表現に対して使われる。添え字の数字は、 $O$  群をスタートとして、適当に順番に付けられている。表で、下の欄に示したのが、 $O$  群の既約表現で、 $A_1, A_2, E, T_1, T_2$  の 5 つである。これらの指標を見比べることで、 $\Gamma_{l=0} \sim \Gamma_{l=5}$  について、 $l=0, 1$  については、 $\Gamma_l$  が既約表現 (後述するように、これが  $s$  軌道、 $p$  軌道に正八面体ポテンシャルが影響しなかった理由ともいえる)、 $l \geq 2$  については、表の

	$O$	$E$	$8C_3$	$3C_2 = 3C_4^2$	$6C_2'$	$6C_4$
$\Gamma_{l=0}$	$A_1$	1	1	1	1	1
$\Gamma_{l=1}$	$T_1$	3	0	-1	-1	1
$\Gamma_{l=2}$	$E + T_2$	5	-1	1	1	-1
$\Gamma_{l=3}$	$A_2 + T_1 + T_2$	7	1	-1	-1	-1
$\Gamma_{l=4}$	$A_1 + E + T_1 + T_2$	9	0	1	1	1
$\Gamma_{l=5}$	$E + 2T_1 + T_2$	11	-1	-1	-1	1
$\Gamma_1$	$A_1$	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	$A_2$	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_{12}$	$E$	2	-1	2	0	0
$\Gamma'_{15}$	$T_1$	3	0	-1	-1	1
$\Gamma'_{25}$	$T_2$	3	0	-1	1	-1

表 2.8  $O$  群の対称操作 (最上欄)、表現と指標。上側の欄は、角運動量基底を使った表現で、下側の欄は、既約表現。

ように簡約される。  $d$  軌道の分裂を考えた際、状態を  $T_{2g}$ ,  $E_g$  と添え字  $g$  を付けていたが、これは、本来は  $O_h$  群を考えるべきで、対称操作に空間反転  $i$  が付け加わり、対称操作は  $i$  との直積になって、 $i$  の回数が偶数 (gerade, g), 奇数 (ungerade, u) で既約表現にもこれがついて偶数の  $g$  がついているものである。

## 2.8.2 対称操作と固有値の縮退

このような対称操作のひとつを  $R$  と書き、関数  $\varphi$  は

$$\varphi' = R\varphi \quad (2.78)$$

のように変換するとする。演算子  $\mathcal{O}$  の  $R$  による変換  $\mathcal{O}'$  は、変換された関数  $R\varphi$  に作用させると、変換前の演算結果に  $R$  を作用させたものであるべきであるから、

$$\mathcal{O}'R\varphi = R\mathcal{O}\varphi = R\mathcal{O}R^{-1}R\varphi$$

すなわち、 $R$  によって  $\mathcal{O}$  は  $R\mathcal{O}R^{-1}$  と変換される。今、ハミルトニアン  $\mathcal{H}$  が対称操作  $R$  に対して不変であるとすると、

$$R\mathcal{H}R^{-1} = \mathcal{H}, \quad \therefore [R, \mathcal{H}] = 0. \quad (2.79)$$

$\phi$  が  $\mathcal{H}$  の固有値  $E$  の固有関数、すなわち、 $\mathcal{H}\phi = E\phi$  とすると、

$$\mathcal{H}R\phi = R\mathcal{H}R^{-1}R\phi = RE\phi = ER\phi \quad (2.80)$$

であるから、 $\phi$  を変換した  $R\phi$  は  $\phi$  と同じ固有値  $E$  に属する固有関数である。

$R$  に対して不変な  $\mathcal{H}$  の固有エネルギー  $E$  の  $d$  重に縮退した固有関数系が  $\{\phi_i\}$  であるとして、 $R$  と  $\{\phi_i\}$  の関係を調べてみる。

$$D_{ij}(R) = \langle \phi_i | R | \phi_j \rangle \quad (2.81)$$

とすると、 $D(R)$  はこの空間での  $R$  の表現行列になっている。すなわち、

$$R\phi_\nu = \sum_{\mu=1}^d D_{\mu\nu}(R)\phi_\mu \quad (2.82)$$

である。ここで、 $D(R)$  は、既約 (irreducible) でなければならない。もし、例えば、

$$D(R) = D_1(R) \oplus D_2(R) = \begin{pmatrix} D_1(R) & 0 \\ 0 & D_2(R) \end{pmatrix}$$

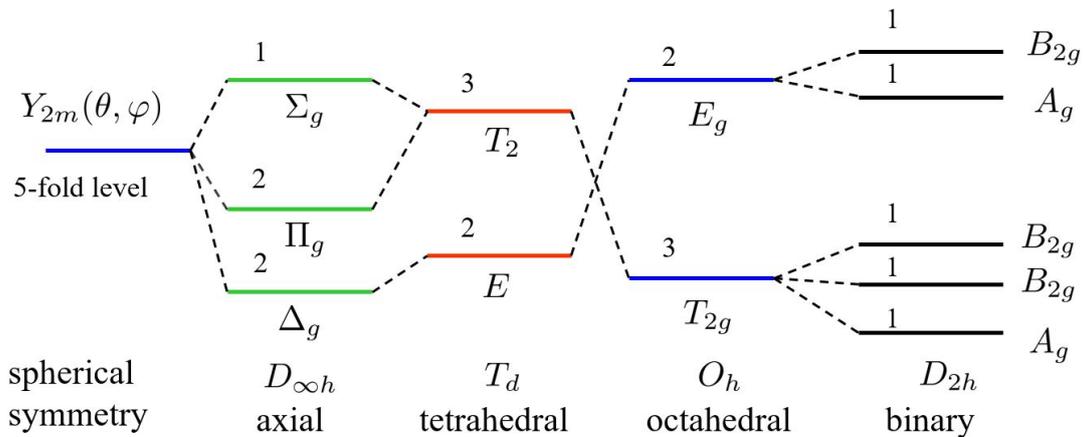


図 2.12 指標解析から得られた、様々な対称性 (結晶点群で表示) の結晶中で  $l=2$  の 5 重縮退軌道がどのように分裂するかを示した図。準位に付けた数字は縮退度を表す。[5] より。

のように  $D_1(R)$ ,  $D_2(R)$  に簡約されたとする。簡約のための変換行列を使って、表現基底を  $\{\phi_i\} \rightarrow \{\chi_i\}$  のように変換すると、 $\{\phi_i\}$  は、 $D_1(R)$ ,  $D_2(R)$  にそれぞれ属する  $\{\phi_i^{(1)}\}$ ,  $\{\phi_i^{(2)}\}$  に分けることができることになる。これら 2 グループの間には系の対称性により等価性が保証されるという関係性がなく、縮退があるとすれば**偶然縮退**と称されるものであることになる。

以上から、群論(というより研究者が積み上げた既約表現指標テーブル)を用いて、系の対称性を変化させた場合にどのような準位に分裂するかを知ることができる。更にここでは省略したが、表現基底を用いて波動関数の形状もわかるので、分裂準位がエネルギー軸上でどのように並ぶかも推定できる。このようにして得られた、様々な対称性の配位子場ポテンシャル中で、 $d$  軌道がどのように準位分裂をするかを図 2.12 に描いた。

## 2.9 局在スピンに関する実験と応用

静帯磁率(磁気モーメント)の測定結果と結晶構造から、大きな局在磁気モーメントを持つ磁性原子・イオンについて調べてきた。ここでは少し異なる手法-磁性にとって極めて重要な実験手段である磁気共鳴について、基本的な事柄を述べる。磁気モーメント密度の高い常磁性塩の応用として、磁気冷凍について簡単に触れる。

### 2.9.1 磁気共鳴

2.1.2 節で、静磁場中で傾いた磁気モーメントがラーモア歳差運動を行うことについて述べた。外部からこの歳差運動に同期した振動磁場を加えることで共鳴を生じさせ、それによって磁気モーメント自身に関する様々な情報ばかりでなく、磁気モーメントが置かれた環境に関する情報を得る手法が**磁気共鳴**(magnetic resonance, MR)である。その学問的・社会的重要性は今更言及する必要はないであろう。ここでは、磁気共鳴の基礎とこれまで見てきた常磁性塩等の情報を得るのに使用する例を見てみる。

ここでは、孤立系電子の全角運動量を  $\mathbf{J}$  とし、 $z$  方向静磁場  $\mathbf{B}_0$  中の Zeeman 項を式 (2.47) と同じく

$$\mathcal{H}_1 = g_J \mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (2.47)$$

と書く。Heisenberg 運動方程式

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [g_J \mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{B}_0, \mathbf{J}] \quad (2.83)$$

に対し、交換関係

$$J_y J_z - J_z J_y = iJ_x, \quad J_z J_x - J_x J_z = iJ_y, \quad J_x J_y - J_y J_x = iJ_z \quad (2.84)$$

を適用すると、

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \frac{g_J \mu_B}{\hbar} \mathbf{B}_0 \times \mathbf{J} \quad (2.85)$$

である。これが、ラーモア振動数

$$\omega_L = g_J \frac{eB_0}{2m} \quad (2.86)$$

の歳差運動を表していることはすでに見た通りである。そこで、 $\omega_L$  で回転する回転座標系からこのスピンの運動を見ると、歳差運動はキャンセルされ、スピンは静止しているように見える。すなわちこの座標系では、 $z$  方向静磁場の効果が消えてゼロ磁場状態であるように見える。

ここに、静磁場  $\mathbf{B}_0$  に垂直に振動磁場  $\mathbf{B}(t) = \mathbf{B}_1 \cos(\omega t)$  を印可する。振動磁場は、回転磁場の重ね合わせで

$$\mathbf{B}(t) = \frac{\mathbf{B}_1}{2} [\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)] \quad (2.87)$$

と書くことができる。今、 $\omega \approx \omega_L$  に取ると、回転系から見て  $\omega$  の回転磁場はほとんど止まっているように見え、 $-\omega$  の回転磁場は  $2\omega$  で回っているように見える。後者の効果は高速で回転することによって無くなっていると考え、後者を無

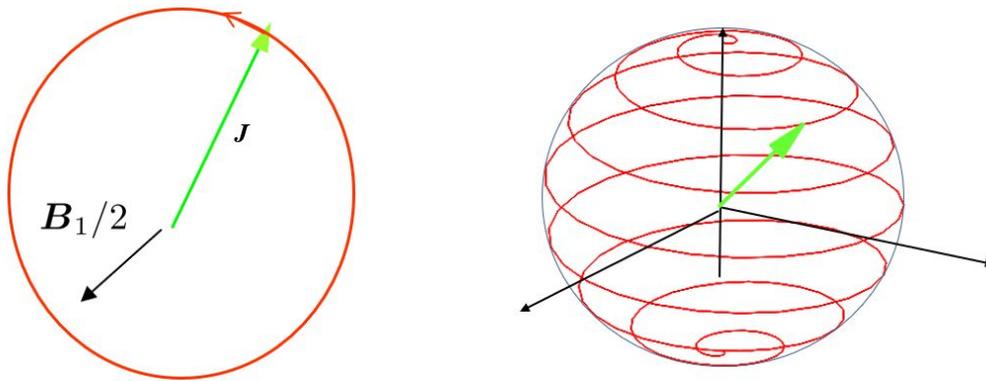


図 2.13 左：回転系に乗って見た角運動量  $\mathbf{J}$  の動き。  $B_1/2$  の周りに歳差運動する。 右：静止系から見た場合の模式図。 実際の条件では、  $z$  軸周りの回転は極めて速い。

視する (回転波近似)。 以上の近似により回転系では、  $B_1/2$  の大きさの静磁場が  $xy$  面に印可された状態になり、今度はスピンは、この磁場の周りに、周波数

$$\omega_1 = gJ \frac{eB_1}{4m} \quad (2.88)$$

で歳差運動することになる。これが**磁気共鳴** (magnetic resonance) 現象である。

図 2.13 に概念図を示した。右図のように、静止系からはスパイラルを描いているように見えるが、実際には軸周りの回転は極めて速い。また、倒れていく途中で何らかの形で緩和が生じる。この緩和によって電磁場にロスが生じることを使って吸収線を得るのが最も普通の電子スピン共鳴法である。

## 参考文献

- [1] 上村洸, 菅野暁, 田辺行人. 配位子場理論とその応用 (物理科学選書). 裳華房, 6 1969.
- [2] 上田和夫. 磁性入門 (物性科学入門シリーズ). 裳華房, 単行本, 9 2011.
- [3] J. H. Van Vleck. Quantum mechanics: The key to understanding magnetism. *Science*, Vol. 201, No. 4351, pp. 113–120, July 1978.
- [4] 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝. 応用群論 [増補版]: 群表現と物理学. 裳華房, 10 1980.
- [5] Mildred S. S. Dresselhaus. *Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter*. Springer, 10 2010.

# 講義ノート 磁性 第5回

2022年5月11日 勝本信吾 東京大学物性研究所 (理学系研究科物理学専攻)

磁気共鳴について、前回は、「回転座標に乗って見る」という概念を導入した。その際はすべて Heisenberg 描像で演算子の時間変化として角運動量の運動を考えた。結果は、式 (2.83) のように古典的な磁気モーメントを考えて運動方程式を立てたものと同じになる。そこで、以下では、簡単のため、系のマクロな磁気モーメント  $\mathbf{M}$  に対する古典的な運動方程式に現象論的にエネルギー緩和を取り入れたものを扱う [1]。

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}]_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (2.89a)$$

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}]_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2}. \quad (2.89b)$$

$T_1, T_2$  はそれぞれ、縦、横緩和時間、あるいはエネルギー、位相緩和時間などと呼ばれる。 $\mathbf{H}$  を用いているのは、 $\mathbf{M}$  の存在による混乱を避けるため、磁気回転比の式 (2.14) のところの定義から、次元が合うように変更するが、 $\mathbf{B}$  を用いても本来は問題ない。磁場は、 $z$  軸方向の  $\mathbf{H}_0$  と、 $xy$  面内の角振動数  $(-)\omega$  の回転磁場  $\mathbf{H}_1/2$  を考え、

$$\mathbf{H} = \left( \frac{H_1}{2} \cos \omega t, -\frac{H_1}{2} \sin \omega t, H_0 \right) \quad (2.90)$$

とする。角運動量からモーメントを計算する際に負号が付いた (式 (1.80)) ことを考え、時計回りとした。従って運動方程式は、

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma[M_y H_0 + M_z \frac{H_1}{2} \sin \omega t] - \frac{M_x}{T_2}, \quad (2.91a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma[M_z \frac{H_1}{2} \cos \omega t - M_x H_0] - \frac{M_y}{T_2}, \quad (2.91b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma[-M_x H_1 \sin \omega t - M_y \frac{H_1}{2} \cos \omega t] + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.91c)$$

となる。

そこで、 $z$  軸の周りに時計回りに  $\omega$  で回転する座標系  $(x', y', z')$  ( $z' = z$ ) を考えると、

$$M_{x'} = M_x \cos \omega t - M_y \sin \omega t, \quad (2.92a)$$

$$M_{y'} = M_x \sin \omega t + M_y \cos \omega t \quad (2.92b)$$

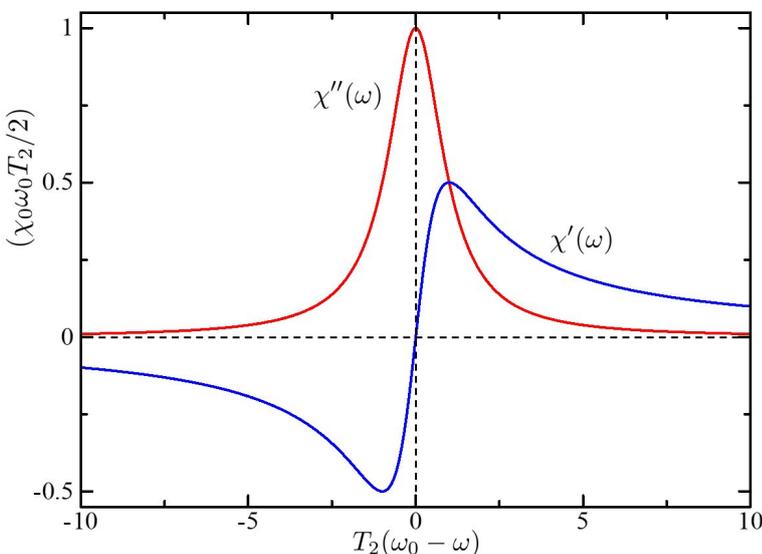


図 2.14 緩和がある場合の磁気共鳴による複素帯磁率の実部 ( $\chi'(\omega)$ , 青線) と虚部 ( $\chi''(\omega)$ , 赤線). 式 (2.96) をプロットしたもの。

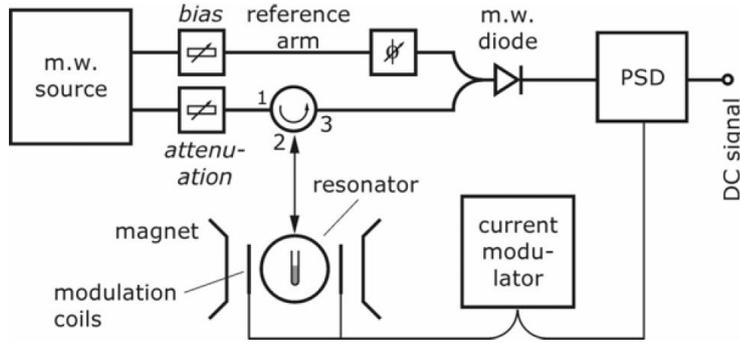


図 2.15 一般的な常磁性共鳴 (電子スピン共鳴) 実験のセットアップ. 1, 2, 3 と書かれた円の記号は、マイクロ波のサーキュレーター. 1 よりマイクロ波を入力し、試料を含む共鳴器から反射して戻って来たマイクロ波を 3 へ伝送する. PSD は位相敏感検波器. [2] より

である. 式 (2.92) により, 式 (2.91) を  $(M_{x'}, M_{y'}, M_z)$  についての運動方程式とし, 条件

$$\begin{aligned} \frac{dM_{x'}}{dt} = \frac{dM_{y'}}{dt} &= 0 \quad (\text{定常状態}), \\ M_z &\simeq M_0 = \chi_0 H_0 \quad (z \text{ 軸に近い状態}) \end{aligned} \quad (2.93)$$

を課すと, 次のような解が得られる.

$$M_{x'} = \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2 H_1 / 2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 (H_1 / 2)^2 T_1 T_2} \quad (2.94a)$$

$$M_{y'} = \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{H_1 / 2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 (H_1 / 2)^2 T_1 T_2}. \quad (2.94b)$$

$\omega_0$  は, 式 (2.86) のラーモア周波数  $\omega_L$  で  $B = \mu_0 H_0$  としたものである. これは,  $\mathbf{H}_1$  周りの歳差運動により磁気モーメントを倒そうとする傾向に対して緩和の効果が大きく,  $z$  軸周りのわずかな傾きで定常になっている状態である. 静止系からは,

$$M_x = \chi'(\omega) H_1 \cos \omega t + \chi''(\omega) H_1 \sin \omega t, \quad (2.95a)$$

$$M_y = -\chi'(\omega) H_1 \sin \omega t + \chi''(\omega) H_1 \cos \omega t \quad (2.95b)$$

である. ただし,  $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$  として

$$\chi'(\omega) = \frac{\chi_0 \omega_0}{2} T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}, \quad (2.96a)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{\chi_0 \omega_0}{2} T_2 \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (2.96b)$$

はそれぞれ帯磁率の実部と虚部,  $\chi = \chi' - i\chi''$  である. これらを  $\omega_0 - \omega$  に対してプロットすると, 図 2.14 のようになる.

実際の実験では, コイル  $L$  とキャパシタ  $C$  で構成された共鳴器のコイル中や, 空洞共鳴器中の磁場振幅が大きな箇所に試料を置き, 共鳴曲線の変化を調べる. 共鳴系のエネルギー散逸が増大すると, 共鳴曲線幅が広くなりピーク値が下がる\*1. 図 2.15 に良く使用される実験セットアップの例を示した. 共鳴器に入ったマイクロ波は導波管を通して試料を含む共鳴器に入って反射され, サーキュレーターによって干渉回路を通して検波器へ送られ, 最後は位相敏感検波器 (phase sensitive detector, PSD) を通して直流信号となる. 検出用の共鳴器の共鳴周波数変更は特にマイクロ波の場合面倒であるため, 多くの場合は固定し, マイクロ波周波数もピーク位置に固定する. 代わりに外部磁場を変化させて式 (2.86) により試料のラーモア周波数  $\omega_L$ , すなわち式 (2.96) の  $\omega_0$  を変化させて, 共鳴点の通過により共鳴曲線を得る. 係数にも  $\omega_0$  があるため, 磁場掃引によってこちらも変化するが, 1 次の緩やかな変化であるのに対して, 図 2.14 に示した共鳴点付近の線形は急峻であり, 通常その歪みは問題とはならない. 式 (2.96) の内, エ

\*1 このことは, 例えば計算用のモデルとして LC 回路中に抵抗を挿入することで代表させれば,  $R$  を変化させてインピーダンス対周波数曲線を描いてみるとわかる.

エネルギー散逸を生ずるのは (2.96b) の虚部の方であり、図 2.14 の赤線で示したような変化 (共鳴器の共鳴ピーク高さを見ていた場合はこれを上下逆さにしたもの) が得られる。

図 2.15 では、外部磁場に変調磁場を加えるためのコイルが描かれている。実際、100 kHz 程度の中低周波変調が加えられ、PSD を使用することで信号対雑音比を改善させることが多く行われる。このようにして得られる信号は、変調磁場の振幅を適当に小さく取ることによって式 (2.96b) の微分形となる。

## 2.9.2 電子角運動量共鳴の超微細構造

磁気共鳴の中でも、電子スピン共鳴 (electron spin resonance, ESR) あるいは電子常磁性共鳴 (electron paramagnetic resonance, EPR) は、スピン当りの磁気モーメントが大きく感度の高い手法である。原子内電子波動関数は原子核近傍にも振幅が存在するので、(核スピンを持った核種の場合) 核スピン  $\mathbf{I}$  と電子総角運動量  $\mathbf{J}$  との間に (本講義では後述する) 交換相互作用が生じ、超微細相互作用 (hyperfine interaction) と呼ばれる、

$$\mathcal{H}_{\text{HF}} = A \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} \quad (2.97)$$

が働く。  $A$  は相互作用の強さを表すパラメーターである。これが、スピン軌道相互作用、式 (2.38), (2.39) と同型であることから、合成角運動量  $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}$  について、 $\mathcal{H}$ ,  $F^2$ ,  $F_z$  の同時固有状態を  $|F, M_F\rangle$  とおいて、式 (2.41) と同様に、

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} |F, M_F\rangle = A \frac{F^2 - I^2 - J^2}{2} |F, M_F\rangle = A \frac{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)}{2} |F, M_F\rangle \quad (2.98)$$

である。

「超微細」相互作用と呼ばれる所以は、 $\mathcal{H}_{\text{SOI}}$  によって LS 多重項などが  $J$  の値により微細構造に分裂したものが、 $F$  に伴い、式 (2.97) によって更に微細な構造に分裂する要因となっていることである。磁気共鳴実験に深入りしている余裕はないので、具体的に核スピンによってどのような構造が生じるかまでは議論しないが、これが、様々な研究領域に広く深い情報を与えていることは、例えば “Hyperfine Interactions” という学術誌が長く出版を続けていることを見ても理解されるところである\*2。

## 2.9.3 常磁性塩の常磁性共鳴

本章で見てきた 3d 遷移金属イオンや 4f ランタノイドイオンを磁性ソースとして持つ常磁性塩は、磁性不純物濃度にもよるが、磁気モーメントの密度が高く、かつ絶縁体であるため表皮効果がなく高周波振動磁場も物質内部へ入りやすいことから、磁気共鳴の素材として格好の物質である。

ここで、実際の EPR データを見る例を紹介したい。EPR は高感度であるばかりでなく高分解能な情報を与え、現実の物質の EPR を考えるには、当然近似の精度を高める必要がある。3d 遷移金属の場合は、強い配位子場の近似で、軌道角運動量の寄与が消えるということを議論した。4f ランタノイドでは逆にスピン軌道相互作用を配位子場に優先した。しかし、これらは第一近似であり、前者においては、スピン軌道相互作用を考慮する必要があり、後者では結晶場による準位分裂を考慮する必要もある。超微細相互作用の解析は時間の都合で略すが、結晶場を取り入れた状態でスピン軌道相互作用と Zeeman 効果によってスピン状態がどのように分裂するかについては考えておきたい。このために良く使用される有効スピンハミルトニアン (effective spin Hamiltonian) の概念を導入しよう。これは、配位子場を含むポテンシャルを対角化する軌道状態が求まっているとして、考える関数空間をそこに限定し、スピン軌道相互作用と Zeeman 効果を摂動として扱うことを前提に、見かけ上軌道を含まず、本来の Hamiltonian と同じ結果を与える「Hamiltonian」を考えよう、というものである [3]。

配位子場ポテンシャルを含む無摂動 Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{orb}} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{CF}}$  を対角化する固有軌道関数系  $\{\varphi_0, \varphi_1, \dots\}$  を考え、ケット表示を  $|n\rangle_o$  とする。エネルギー固有値を、 ${}_o\langle n | \mathcal{H}_{\text{orb}} | n' \rangle_o = E_n \delta_{nn'}$  のように書く。また、考える基底の全スピンを  $S$  として、そのスピン関数を  $\{\phi_{-2S}, \phi_{-2S+1}, \dots, \phi_{2S}\}$ 、ケット表示を  $|m\rangle_s$  とする。

\*2 <https://www.springer.com/journal/10751>

スピン軌道相互作用と Zeeman 効果による摂動ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}' = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \mu_B (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) \cdot \mathbf{H} \quad (2.99)$$

である。電子の  $g$  因子を  $g_e$  と書いた。波動関数を

$$\Psi = \sum_{nm} a_{nm} \varphi_n \phi_m = \sum_{nm} a_{nm} |n\rangle_o |m\rangle_s \quad (2.100)$$

のように展開する。全ハミルトニアン  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{orb}} + \mathcal{H}'$  の固有方程式を

$$\mathcal{H}\Psi = (\mathcal{H}_{\text{orb}} + \mathcal{H}')\Psi = E\Psi \quad (2.101)$$

と書く。ここで、例えば、 ${}_o\langle l|\mathcal{H}'|n\rangle_o$  のように書くと、これは軌道部分についてのみの積分であり、スピン部分の演算子が残る演算子である点に注意する。その上で、軌道部分についてのみ、エネルギーの 2 次摂動表式について積分をしたものを、スピンハミルトニアンとする。無摂動状態が縮退していた場合は、摂動論の処方に従い基底を変更するが、混乱はないと思うので、 $|n\rangle_o$  などの表記はそのまま使用する。また、その際、摂動行列要素は、基底状態  $|0\rangle_o$  との間のものでのみ考える。以上より、

$$\tilde{\mathcal{H}} = {}_o\langle 0|\mathcal{H}'|0\rangle_o + \sum_{n \neq 0} \frac{{}_o\langle 0|\mathcal{H}'|n\rangle_o {}_o\langle n|\mathcal{H}'|0\rangle_o}{E_0 - E_n} \quad (2.102)$$

を得る<sup>\*3</sup>。

配位子場を考慮したことで、一般に軌道角運動量はクエンチし、 ${}_o\langle 0|\mathbf{L}|0\rangle_o = 0$  であるから、

$${}_o\langle 0|\mathcal{H}'|0\rangle_o = g_e \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} \quad (2.103)$$

である。同様に、

$${}_o\langle 0|\mathcal{H}'|n\rangle_o = {}_o\langle 0|\mathbf{L}|n\rangle_o \cdot (\lambda \mathbf{S} + \mu_B \mathbf{H}) \quad (2.104)$$

であるから、

$$\tilde{\mathcal{H}} = g_e \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} - (\lambda \mathbf{S} + \mu_B \mathbf{H}) \Lambda (\lambda \mathbf{S} + \mu_B \mathbf{H}) \quad (2.105)$$

が得られる。 $\Lambda$  は

$$\Lambda_{ij} = \sum_{n \neq 0} \frac{{}_o\langle 0|L_i|n\rangle_o {}_o\langle n|L_j|0\rangle_o}{E_n - E_0} \quad (i, j = x, y, z) \quad (2.106)$$

で与えられるテンソルである。これを必ずしもゼロではない、として残した点が近似を進めた部分であり、固有エネルギーの異なる状態に一定時間存在して基底状態に戻る、というプロセスの寄与を考慮した結果スピン軌道相互作用の影響が現れた、と見ることができる。また、同じであるが、元々軌道状態の軌道角運動量期待値がゼロであるのは、そのように角運動量正負の状態が重ね合わせられているからであり、 $n$  の異なる状態では和の取り方が異なるため、有限になる、と見することもできる。式 (2.105) を展開して

$$\tilde{\mathcal{H}} = \mu_B \mathbf{S} g_e (\mathbf{1} - \lambda \Lambda) \mathbf{H} - \lambda^2 \mathbf{S} \Lambda \mathbf{S} - \mu_B^2 \mathbf{H} \Lambda \mathbf{H} \quad (2.107)$$

である。第一項は、

$$\tilde{\mathbf{g}} = g_e (\mathbf{1} - \lambda \Lambda) \quad (2.108)$$

とすると、形式的に Zeeman 項となる。すなわち、 $g$  因子を (2.108) のようにテンソル形式に拡張したものと見ることができる。第二項は、テンソルの主軸を  $x, y, z$  に取って

$$-\lambda^2 \mathbf{S} \Lambda \mathbf{S} = D \left[ S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (2.109)$$

<sup>\*3</sup> この扱いには不満足な方もいられると思う。丁寧な説明は、[4] に tutorial review がある。また、日本語では、[5] に射影演算子形式を用いた理論的のがっちりした取り扱いが示されている。

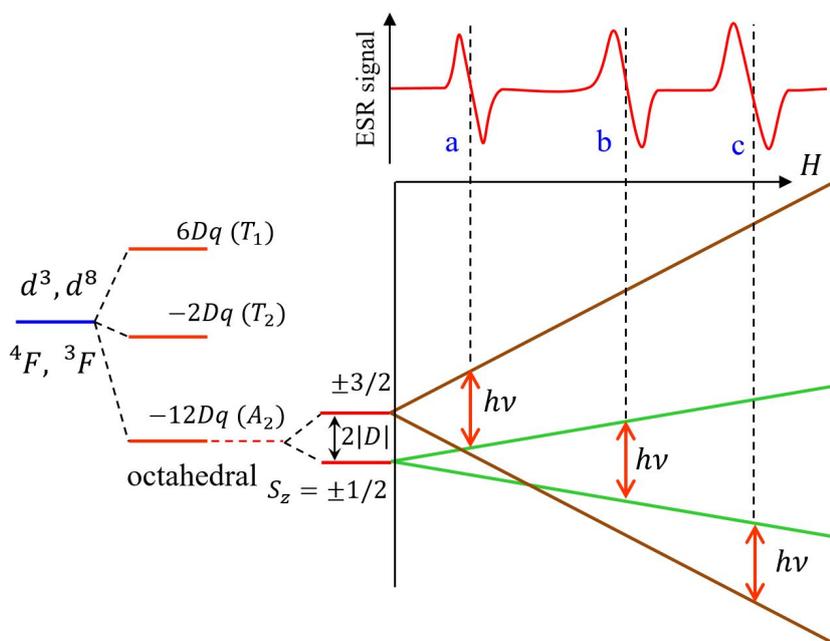


図 2.16 弱い結晶場の近似で考えた  $\text{Cr}^{3+}(3d^3, S=3/2)$  の準位分裂と磁場による Zeeman 分裂.  $E=0$  を仮定した. ESR signal の模式図は, マイクロ波の周波数  $\nu$  を図中の  $h\nu$  で示されたエネルギーになるように取った場合に期待される 3 本の吸収線について描いたもの.

の形に整理できる.  $D, E$  は,  $\lambda^2$  に比例し,  $\Lambda$  から求まる係数で, それぞれ正方対称, 斜方対称係数などと呼ばれている<sup>\*4</sup>. 第三項は磁場誘起の軌道磁気モーメントの効果で前二項より通常小さく準位分裂にも寄与しないので通常は落とす. 以上から,

$$\tilde{H} = \mu_B \mathbf{S} \tilde{g} \mathbf{H} + D \left[ S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E(S_x^2 - S_y^2). \quad (2.110)$$

ごく簡単な例として,  $\tilde{g}$  は等方的,  $E=0, S=3/2$  の場合を考える. EPR に応答するスピン準位は,  $S_z = \pm 1/2, \pm 3/2$  の 4 つで,  $H=0$  では,  $|S_z|$  が  $1/2, 3/2$  で 2 つの準位に縮退している. この間隔は (2.110) より  $2|D|$  になる. 図 2.16 にそのような例を示した.  $(3d)^3$  のような電子配置を持った LS 多重項を考え, 付録 5A で簡単に述べた弱い結晶場の近似を使うと, 正八面体ポテンシャルによって基底状態は  $S=3/2$  の  $A_2$  状態となる. これは, ちょうど上

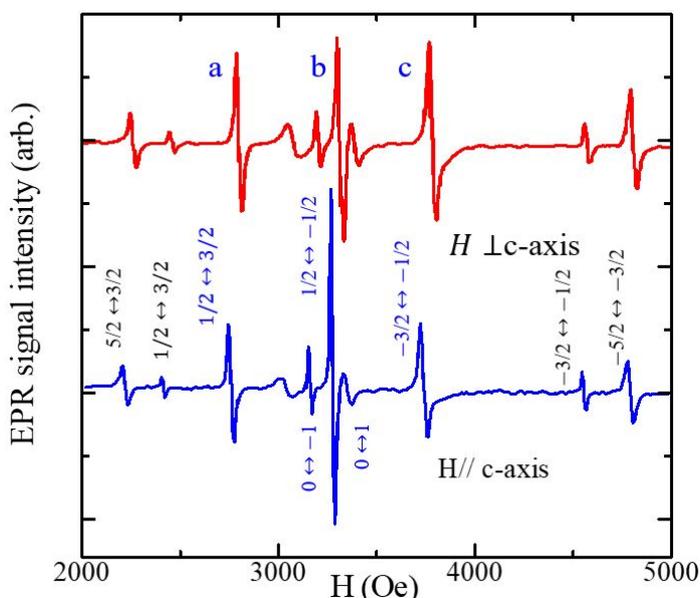


図 2.17  $\text{BaTiO}_3$  に 1% の  $\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$  を不純物添加 (ドーピング) した試料の EPR スペクトル. 青線, 赤線は, それぞれ結晶の  $c$ -軸に平行な静磁場, および垂直な静磁場を加えた場合のデータで, 見やすくするためにオフセットを加えている. a, b, c とアサインされたピーク (微分されているため分散形になっている) は図 2.16 の a, b, c に対応する. マイクロ波は X-band (9-10 GHz) で正確には示されていない. 青字は,  $\text{Cr}^{3+}$  の  $S=3/2$  および  $\text{Cr}$  が 2 個付くことで生じた  $S=1$  の遷移, 黒字は  $\text{Fe}^{3+}$  の  $S=5/2$  の遷移. [6] より.

<sup>\*4</sup>  $D$  や  $E$  など, 全く同じ記号を異なるパラメーターに何度も利用し, 極めて紛らわしい. これらは業界用語, ジャーゴンとして多くの論文に共通して使用され, 1 つのダイアグラムや表の中に異なる意味で共存していることも珍しくない. 面倒な概念を簡単な記号で表さざるを得ない分野であり, 致し方ない面もある. 読者は文脈で判断するしかない.

Ion	Crystal	g	$ D $ (cm <sup>-1</sup> )	$ E $ (cm <sup>-1</sup> )
Fe <sup>3+</sup>	BaTiO <sub>3</sub>	2.000	0.022	0.0079
	another report	2.003	0.0987	
Cr <sup>3+</sup>	BaTiO <sub>3</sub>	1.975	0.046	0.0055
	h-BaTiO <sub>3</sub>	H1 $g_z=$	1.9797	0.105
		H1 $g_{x,y}=$	1.9857	
	H2 $g_z=$	1.9736	0.3220	
H2 $g_{x,y}=$		1.9756		

表 2.9 図 2.17 の EPR 吸収線から得られた, BaTiO<sub>3</sub> 中に 1% ドープした Fe<sup>3+</sup> および Cr<sup>3+</sup> イオンの  $g$ ,  $|D|$ ,  $|E|$  の値をまとめたもの。

で考えた状態であり, 磁場を加えると上記 4 つのスピンの状態に図のように分裂する.  $h\nu$  が図中の赤い矢印の長さになる周波数  $\nu$  の振動磁場を印可すると, 温度が十分に高く, どの状態も占有確率があるとすれば, a, b, c とラベル付けした位置に吸収線が現れることになる。

実際の系で, Cr<sup>3+</sup> ( $d^3$ ,  $^4F$ ) は比較的これに近い状態になることが多い. 図 2.17 は一例で, 誘電体としてポピュラーな BaTiO<sub>3</sub> の立方体型結晶に, 1% と, 多量の Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> をドープした試料の EPR 吸収線である. 図 2.16 の a, b, c に相当する 3 つのメインピークが生じている [6]. 磁場の向きを変えても変化はなく,  $\tilde{g}$  は等方的であるが, ピーク位置から  $E$  が有限であるとされている. ドープされた Cr<sup>3+</sup> は対称性が下がった正方格子 (tetragonal) 状態にあるものと考えられる. なお,  $S = 1$  状態の吸収ピークは, Cr の 2 量体によるものとされている. 得られたパラメーターは表 2.9 にまとめられている。

また, BaTiO<sub>3</sub> には六方晶 (hexiagonal) の結晶相 (h-BaTiO<sub>3</sub>) も存在し, この場合は, 同じ Cr<sup>3+</sup> 不純物でも吸収線の様相は全く異なる. しかし, この場合も, 表 2.9 にあるように, 異方的な  $\tilde{g}$  を考えたスピンハミルトニアン (2.110) によって説明され [7], 表中のパラメーターが得られている。

### 2.9.4 磁気冷凍

磁気冷凍は, 室温から超低温まで, 磁気モーメント系 (作業物質) を選ぶことで広い温度域で冷却能を発揮できる冷却方法である. 常磁性塩を使った磁気冷凍 (magnetic refrigeration) が極低温環境発生法の主役であったのは, 1960 年代頃までであり, その後は, 1 K 以下の領域は希釈冷凍機が主に使用されるようになった. 一方, 数 mK 以下の領域では, ポメラニク冷却なども使用されたが, 主力は核スピンを使った磁気冷凍である核断熱消磁法 (adiabatic demagnetization of nuclear spins) であった. 超低温以外の領域でも磁気冷凍は一部の用途には使用されており, 冷却剤は常磁性塩ではなくスピン間相互作用により相転移を伴う物質を使い, 比較的高温でも大きな冷却能を出そうとす

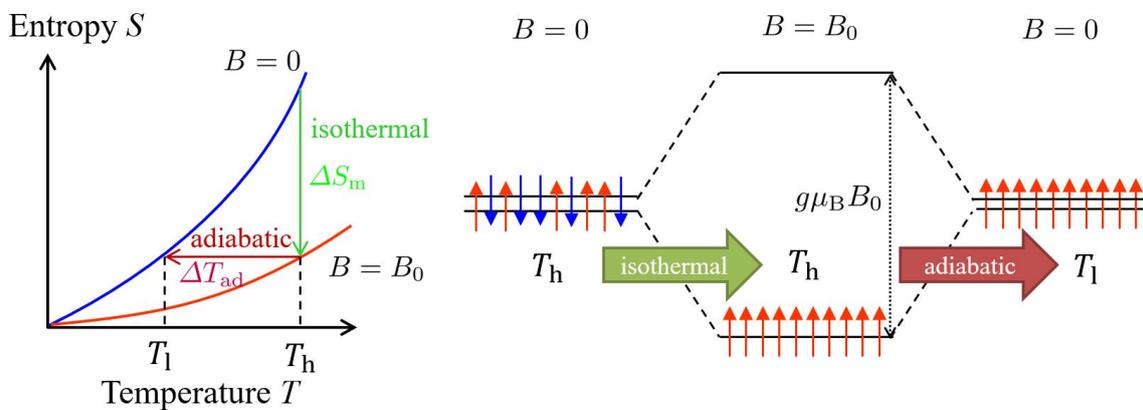


図 2.18 磁気冷凍の概念図. 左: 磁気系のゼロ磁場と有限磁場下での温度対エントロピーの模式図. 緑矢印が最初の等温磁場印可過程. 茶色矢印が続く断熱消磁過程. 右: 磁気系を単純な 2 準位スピン系として, 等温磁場印可と断熱消磁でのスピン分布の変化を模式的に描いたもの。

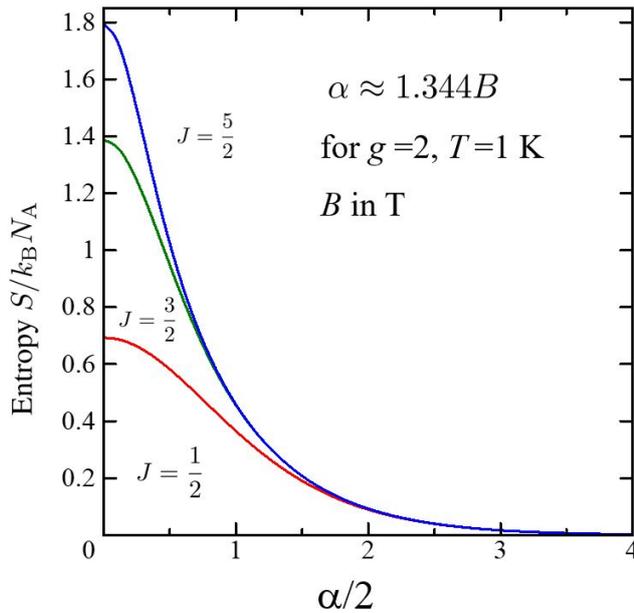


図 2.19 式 (2.113) のエントロピーを  $\alpha$  の関数として、 $J = 1/2, 3/2, 5/2$  についてそれぞれ計算したものを。

る試みが多く行われている。近年、その是非はともかく、水素を液化して運搬する可能性が探索され、冷却のために磁気冷凍を使用する開発研究も行われている [8]。

磁気冷凍の原理は簡単であり、自由なスピン系 (磁気系) はゼロ磁場で向きがばらばらでエントロピーが最大であるが、等温状態にして磁場を印可していくと、Zeeman 分裂によって向きが磁場方向にそろふ。これによってエントロピーは減少する。すなわち、外部に熱が排出される。その後、断熱状態として磁場を下げていくと、熱の出入りがないためエントロピーは一定である。スピン分布で言うと、基底状態と励起状態間のエネルギー差が小さくなっているにも関わらず、励起状態の分布が増えないので、この分布に対応する温度は下がる。このスピン系を熱作業物質として被冷却物質に熱接触させると、スピン系が被冷却物質からエントロピーを獲得し、吸熱することになる。以上の冷却過程をまとめたものを図 2.18 に示した。

全角運動量  $J$  の常磁性イオン系のエントロピー  $S$  は、ゼロ磁場では 1 mol あたり  $S = k_B N_A \ln(2J + 1)$  である。温度  $T_i$  で等温的に磁束密度  $B$  の磁場を印可することに伴うエントロピー変化を  $\Delta S(B, T_i)$  と書くと、断熱消磁 (adiabatic demagnetization) によって到達する温度を  $T_f$  と書いて、

$$\Delta S(B, T_i) = S(0, T_i) - S(B, T_i) = \int_{T_f}^{T_i} \frac{C_m}{T} dT, \quad C_m = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{B=0} \quad (2.111)$$

である。  $C_m$  はゼロ磁場での系の比熱である。

この系の磁化  $M$  およびエントロピー  $S$  は式 (1.25) と同様に、次のように計算される。

$$M = N_A g \mu_B \left[ \frac{2J+1}{2} \coth \left( \frac{2J+1}{2} \alpha \right) - \frac{1}{2} \coth \frac{\alpha}{2} \right], \quad \alpha \equiv \frac{g \mu_B B}{k_B T}, \quad (2.112)$$

$$\frac{S}{N_A k_B} = \frac{\alpha}{2} \coth \frac{\alpha}{2} - \frac{2J+1}{2} \alpha \coth \left[ \frac{2J+1}{2} \alpha \right] + \ln \left[ \frac{\sinh[(2J+1)\alpha/2]}{\sinh \alpha/2} \right]. \quad (2.113)$$

これを、 $J = 1/2, 3/2, 5/2$  の場合について図 2.19 に描いた。  $\alpha$  は、 $g = 2$ 、 $T = 1 \text{ K}$  とすると、 $B$  の単位を T として  $\alpha \approx 1.344 B$  であるから、自由なスピン系であれば、 $T = 1 \text{ K}$ 、で  $B = 2 \text{ T}$  程度の印加で、エントロピーの大半を除去できる。

常磁性塩の場合は、以上のように、格子振動など他の自由度がクエンチするような低温でもスピン系が比較的大きなエントロピーを維持しているため、低温をベースにして極低温を得るために使用されることが多かった。しかし、例えば、磁場によって相転移を発生させることができる物質を作業物質に選べば、高い温度でも磁場によって大きなエントロピー減少が得られる可能性がある。これは、Maxwell の関係式

$$\left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B \quad (2.114)$$

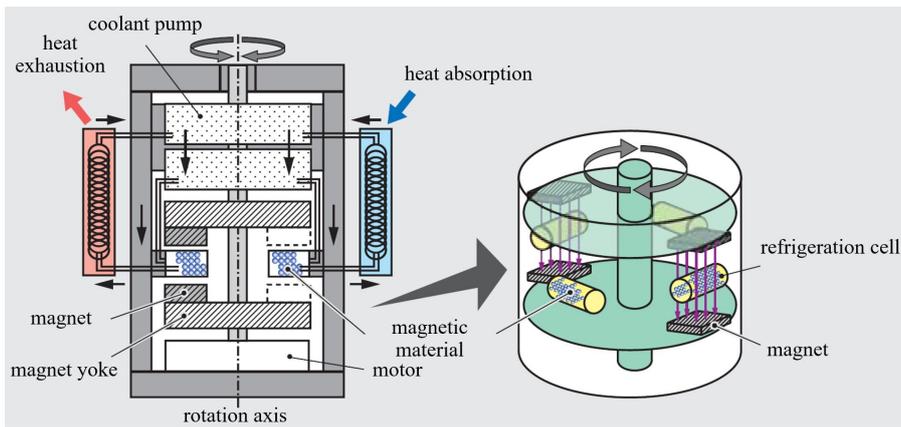


図 2.20 能動的蓄冷型磁気冷凍 (Active Magnetic Refrigeration) の模式図. 齊藤明子 東芝レビュー Vol.62, 78 (2007) より.

より、エントロピーの磁場変化は、磁化の温度微分に比例していることから理解される。

室温付近で冷却能を持つ磁気冷凍作業物質として良く使用されるのが、289 K のキュリー温度 (強磁性転移温度, 強磁性は次々章以降の課題) を持つ Gd である。室温付近での実用化を目指して、更に作業物質や、方式の研究開発が進められている。熱流入が常時生じている環境での使用を考え、連続的な冷却を行う方式が、図 2.20 に示した、能動的蓄冷型磁気冷凍 (Active Magnetic Refrigeration, AMR) で、磁場の印加と消磁には永久磁石を回転テーブルに設置し、作業物質を固定した冷却室を挟んで通過させることによって行う。冷却室に冷媒を通すことで連続的に冷却を行うことができる。

作業物質としては、強磁性体をナノ粒子化して分散させた巨大磁気モーメント物質や、後述するパウリ常磁性から磁場によって遍歴電子強磁性に一次相転移 (メタ磁性転移) する現象が生じる金属間化合物など、様々な提案検証が行われている。機会があれば、講義でも紹介したい。すでに一部社会実装、商業化も行われている。

## 第3章

# 伝導電子の磁性



グラファイトの磁気浮上

<https://sci-toys.com/scitoys/scitoys/magnets/pyrolytic-graphite.html>

前章では、主に磁性イオンを含む絶縁体の常磁性について見てきた。電子スピン間の相互作用によって相転移が生じて現れる磁性については次章以降に調べていくが、ここでは、金属の伝導電子が示すそれ以外の磁性について簡単に見ておこう。

### 3.1 パウリ常磁性

#### 3.1.1 伝導電子の状態

結晶中の電子状態は、離散的空間並進対称性により、エネルギー軸上ではエネルギーギャップで隔てられたエネルギーバンドで記述される。電子はフェルミ粒子でフェルミ統計に従い、系の粒子数とエネルギーバンドにより決まるフェルミ準位が存在する。ブロッホ関数で記述される軌道状態は、ゼロ磁場下では上下スピン状態が縮退している。金属では、フェルミ準位がエネルギーバンドの中に存在し(伝導帯)、フェルミエネルギー  $E_F$  は通常、当該バンドの下端から測ったフェルミ準位位置を指す。金属では、室温では  $E_F \gg k_B T$  であり、分布はフェルミ縮退している。

実際の金属では、 $k$  空間内で異なるバンドが重なるなど、複雑な様相を呈していることも多いが、物理的な本質を調べるための理論的なモデルとしてここでは、 $k$  空間の中心に1つだけ単一有効質量で記述されるバンドが存在する、というものを採用する。更に、電子間のクーロン相互作用は必ず存在するものであるが、ここでは、相互作用しない電子系のモデルを考える。このようなモデルが実際の金属の電子系の振舞いを良く説明できることは、ランダウのフェルミ流体論 (Fermi liquid theory) によって裏付けられている [9, 10]。

#### 3.1.2 電子系のスピンによる磁気応答

まず、電子のスピンによる磁気応答を見るため、自由な電子系に Zeeman 項だけを付け加えた Hamiltonian を、第2量子化を用いて、

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} E_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} g \mu_B B \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sigma c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (3.1)$$

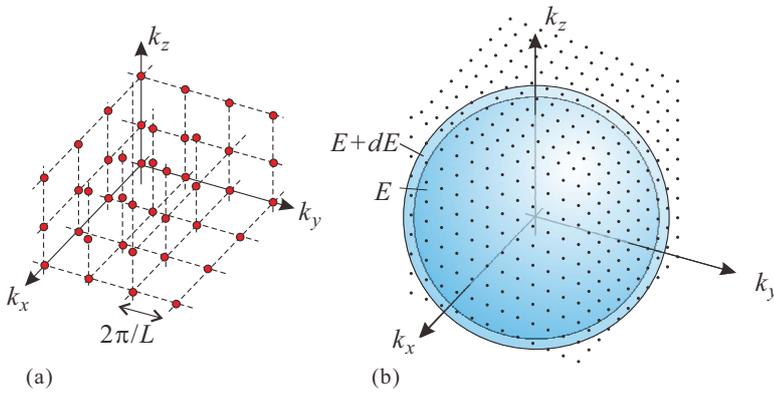


図 3.1 (a) 1 辺  $L$  の立方体周期境界条件に対して、自由電子の波数が取り得る点を赤い点で表した。(b) 状態密度を得るため、エネルギーが  $E$  と  $E + dE$  の間の球殻中にある  $\mathbf{k}$  可能点 (式 (3.2)) の数を数える。

と書く。  $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$  は、波数  $\mathbf{k}$ 、スピン  $\sigma$ 、ただし、 $\uparrow, \downarrow$  に対しそれぞれ  $\sigma = \pm 1$ 、の電子生成演算子で、第 1 項が運動エネルギー、第 2 項が Zeeman エネルギーである。

波数ベクトル  $\mathbf{k}$  は、1 辺が  $L$  の立方体中での周期境界条件を取り、辺に沿って  $kL = 2n\pi$  ( $n$ : integer) などより、

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) \quad (n_x, n_y, n_z : \text{integers}) \quad (3.2)$$

とすることができる。この波数が取り得る値を、波数空間内の点として表したのが図 3.1(a) である。点密度は  $(L/2\pi)^3$  である。単位体積当たり、また一方のスピン方向についてのエネルギー状態密度を  $\rho(E)$  とする。強磁性体などでは、 $\rho$  はスピンの向きに依存するが、常磁性体で時間反転対称性のある系では、共通である。3 次元の自由電子系では、有効質量を  $m$  とし、 $E_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$  であるから、 $E_{\mathbf{k}}$  が一定値  $E$  となる波数は、波数空間内では、半径  $k_E = \sqrt{2mE}/\hbar$  の球面上にある (3.2) の点である。 $\rho(E)$  を計算するには、図 3.1(b) のように、 $E$  と  $E + dE$  の球殻内にある点数を勘定して  $dE$  で割ればよい。よって、次が得られる。

$$\rho(E) = \frac{1}{L^3} \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 4\pi k_E^2 \frac{dk_E}{dE} = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\frac{mE}{2}}. \quad (3.3)$$

磁気モーメントの期待値は

$$-\frac{g\mu_B}{2} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sigma \langle c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = \frac{g\mu_B}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left[ f\left(E_{\mathbf{k}} - \frac{g\mu_B B}{2}\right) - f\left(E_{\mathbf{k}} + \frac{g\mu_B B}{2}\right) \right] \quad (3.4)$$

である。ここで、

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1} \quad (3.5)$$

は  $\mu$  を化学ポテンシャルとするフェルミ分布関数である。これより、磁化  $M$  は

$$M = \frac{g\mu_B}{2} \int_0^\infty dE \rho(E) \left[ f\left(E_{\mathbf{k}} - \frac{g\mu_B B}{2}\right) - f\left(E_{\mathbf{k}} + \frac{g\mu_B B}{2}\right) \right] \quad (3.6)$$

となる。 $\mu$  は、電子数密度を  $N_e$  とし、

$$N_e = \int_0^\infty dE \rho(E) \left[ f\left(E_{\mathbf{k}} - \frac{g\mu_B B}{2}\right) + f\left(E_{\mathbf{k}} + \frac{g\mu_B B}{2}\right) \right] \quad (3.7)$$

であるが、これによって決まる  $\mu$  が、3.1.1 節で述べたフェルミエネルギー  $E_F$  である。

以上より、 $T = 0$  での伝導電子のスピン帯磁率は

パウリ常磁性帯磁率

$$\chi_{\text{Pauli}} = \left( \frac{g\mu_B}{2} \right)^2 [2\rho(E_F)] \quad (3.8)$$

のように求められる。以上のように、フェルミ縮退した自由電子系のスピン帯磁率は、フェルミ準位状態密度に比例する一定値となる。これをパウリ常磁性 (Pauli paramagnetism) と呼ぶ。更に一般のバンド構造においても、フェルミ液体として扱える場合にはこれが成立する。

## 3.2 ランダウ反磁性

古典的な荷電粒子系が磁性を持ちえないことは、Bohr-van Leeuwen の定理として紹介した。実際の荷電粒子系においては、局所ポテンシャルでの軌道量子化やスピンがない場合においても量子化により磁性が現れる。これを見ておこう。

### 3.2.1 ランダウ量子化

ランダウ量子化は、磁場の下にある自由荷電粒子系に普遍的にみられる現象で、特に2次元系では量子ホール効果と呼ばれる著しい効果を生む。これについては、別の講義(例えば講師の半導体講義ノート)等で見えていただくことにして、ここではこれが軌道磁性に与える影響を調べる。今度は、軌道運動を直接取り扱う必要があるため、Hamiltonian を

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_i (\mathbf{p}_i + e\mathbf{A})^2 \quad (3.9)$$

とし、ランダウゲージ  $\mathbf{A} = (0, Bx, 0)$  によって、 $z$  方向に磁場  $B$  が印可された状態を考える。ここでは  $m$  は電子質量とする。一電子の Schrödinger 方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \left( \frac{\partial}{\partial y} - i\frac{eB}{\hbar}x \right)^2 \right] \psi = E\psi \quad (3.10)$$

となる。ここで、(3.10) の左辺演算子部分に座標が直接現れているのは  $x$  のみであることに着目し、 $y, z$  の両方向には平面波的な波動関数、 $\psi = \exp[i(k_y y + k_z z)]u(x)$  と置いてみると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{d^2 u}{dx^2} + \left( k_y - \frac{eB}{\hbar}x \right)^2 u \right] = \left( E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) u \quad (3.11)$$

である。これは、

$$x_c = \hbar k_y / eB \quad (3.12)$$

を中心とした調和振動子の方程式の形になっている。

調和振動子の振動数  $\omega_c$  は、

$$\frac{m\omega_c^2}{2} = \frac{(eB)^2}{2m} \quad \therefore \omega_c = \frac{eB}{m} \quad (3.13)$$

である。これをサイクロトロン振動数 (cyclotron frequency) と呼ぶ。エネルギー固有値は、

$$E(n, k_z) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + (2n+1)\mu_B B \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.14)$$

のように、磁場が印可されている  $z$  方向には自由電子のようであるが、 $xy$  方向には離散的に量子化されている。これをランダウ量子化 (Landau quantization) と呼ぶ。特に (3.14) の  $n$  で指定される調和振動子エネルギー準位を、ランダウ準位と呼ぶ。

一様なはずだった  $xy$  面内の波動関数が極めて異方性の強いものになり、違和感を感じるかもしれないが、ランダウゲージを使って解きやすい形で解いたためにこのようになったもので、例えば対称ゲージを使えば  $x, y$  両方に局在し対称な固有波動関数を得ることもできる。これらは、 $n$  に対して縮退しており、線形結合を取ることで、空間分布が非常に異なる固有波動関数を得ることができる。ランダウ量子化は、古典からのアプローチではサイクロトロン運動が空間局在を通して離散量子化したと見ることができ、サイクロトロン運動の中心座標の自由度が残っているため、縮退度が極めて大きく、線形結合によって様々な外見の固有関数が得られるものである。

### 3.2.2 軌道反磁性

ランダウゲージで Schrödinger 方程式を解いて得られた,  $\exp[i(k_y y + k_z z)]u(x)$  の型の波動関数について, やはり 1 辺  $L$  の立方体での規格化を考える.  $z$  方向は自由電子の場合と同じで,  $k_z = (2\pi/L)n_z$  ( $n_z = 0, \pm 1, \dots$ ),  $E_z = \hbar^2 k_z^2/2m$  より,  $z$  方向の運動エネルギー  $E_z$  以下の可能な  $k_z$  の数は,  $2L\sqrt{2mE_z}/h$  である.  $y$  方向も形式的には平面波であるから, 周期境界条件により

$$k_y = \frac{2\pi}{L}n_y \quad (n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (3.15)$$

である. 一方,  $k_y$  は  $x$  方向の調和振動の中心  $x_c$  と (3.12) のように比例関係にあるので,  $x_c$  が  $[-L/2, L/2]$  にあるとすると,

$$-\frac{L}{2} \leq \frac{\hbar}{eB}k_y = \frac{\hbar}{eB} \frac{2\pi}{L}n_y \leq \frac{L}{2} \quad \therefore |n_y| \leq \frac{eBL^2}{4\pi\hbar}$$

である. すなわち,  $xy$  面内の 1 つの Landau 準位の縮重度は  $eBL^2/h$  である.

以上から, 全エネルギーが  $E$  以下の状態数  $\Omega(E)$  は,

$$\Omega(E) = \frac{L^3}{h^2} \sqrt{8meB} \sum_{n=0}^{n_{\max}} \sqrt{E - (2n+1)\mu_B B} \quad (3.16)$$

となる. ただし,

$$n_{\max} = \text{int} \left( \frac{E - \mu_B B}{2} \right) \quad (3.17)$$

である. 状態密度は  $d\Omega/dE$  であるから, この電子系の自由エネルギーはスピン自由度 2 を考慮して

$$F = N\mu - 2k_B T \int \frac{d\Omega}{dE} \ln\{1 + \exp[-(E - \mu)/k_B T]\} dE \quad (3.18)$$

である. 積分の部分を次のように部分積分する.

$$\begin{aligned} \int \frac{d\Omega}{dE} \ln\{1 + \exp[-(E - \mu)/k_B T]\} dE &= - \int \Omega(E) \left( -\frac{1}{k_B T} \right) \frac{\exp[-(E - \mu)/k_B T]}{1 + \exp[-(E - \mu)/k_B T]} dE \\ &= \frac{1}{k_B T} \int \left[ \int \Omega(E) dE \right] \frac{d}{dE} \frac{1}{1 + \exp[(E - \mu)/k_B T]} dE \\ &= \frac{1}{k_B T} \frac{2\sqrt{8m}}{3} \frac{eBL^3}{h^2} \int \sum_{n=0}^{n_{\max}} [E - (2n+1)\mu_B B]^{3/2} \frac{d}{dE} \frac{1}{1 + \exp[(E - \mu)/k_B T]} dE. \end{aligned}$$

$\mu_B$  の定義  $e\hbar/2m$  を使用すると, 次のように計算できる.

$$F = N_e \mu - A \int \phi(E) \frac{d}{dE} \frac{1}{1 + \exp[(E - \mu)/k_B T]} dE, \quad (3.19a)$$

ただし,

$$A = \frac{16L^3}{3\pi^2 \hbar^3} m^{3/2} (\mu_B B)^{5/2}, \quad (3.19b)$$

$$\phi(E) = \sum_{n=0}^{n_{\max}} \left[ \frac{E}{2\mu_B B} - \left( n + \frac{1}{2} \right) \right]^{3/2} \quad (3.19c)$$

である.  $B \rightarrow 0$  で,

$$F = N_e E_F - A \phi(E_F) \quad (3.20)$$

となる.

ここで,  $x \gg 1$  の漸近形

$$\sum_{n=0}^{n_{\max}} \left[ x - \left( n + \frac{1}{2} \right) \right]^{3/2} \approx \frac{2}{5} x^{5/2} - \frac{1}{16} x^{1/2} + \dots \quad (3.21)$$

を使用する. これは,  $q_x(y) = (x - y)^{3/2}$  に対してオイラーの和公式を使用して

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{n_0} q_x(n + 1/2) &\approx \int_0^{n_0+1} dy q_x(y) - \frac{1}{24} [q'_x(n_0 + 1) - q'_x(0)] \\ &\approx \frac{2}{5} x^{5/2} - \frac{1}{16} x^{1/2} \end{aligned}$$

から得られる. 従って, 漸近展開

$$\phi(E) = \frac{2}{5} \left( \frac{E}{2\mu_B B} \right)^{5/2} + \frac{1}{16} \left( \frac{E}{2\mu_B B} \right)^{1/2} + \dots \quad (3.22)$$

が得られ, 自由エネルギーは

$$F = \text{const.} - \frac{L^3}{3} \rho(E_F) (\mu_B B)^2 + \dots \quad (3.23)$$

となり, 自由な電子の単位体積当たりの反磁性帯磁率が

ランダウ反磁性帯磁率

$$\chi_{\text{Landau}} = -\frac{2}{3} \rho(E_F) \mu_B^2 \quad (3.24)$$

と得られた. これをランダウ反磁性 (Landau diamagnetism) と呼ぶ.

これはパウリ常磁性とは符号が逆で大きさは 1/3 であるから, 全体の帯磁率は次のようになる.

$$\chi = \chi_{\text{Pauli}} + \chi_{\text{Landau}} = \frac{4}{3} \rho(E_F) \mu_B^2. \quad (3.25)$$

## 付録 5A : 弱い結晶場の近似

講義の本編では, 3d 遷移金属イオンを扱う際に, 強い結晶場 (配位子場) の近似, すなわち, 結晶場中の 3d 電子の一電子状態を考え, これに電子を充填して多電子状態を考えた. これに対して, 4f ランタノイドイオンを扱ったのと同様に LS 多重項をまず仮定し, この多電子状態が結晶場中でどのように分裂するかを点群を用いて考える手法もある. これを弱い結晶場の近似と呼んでいる. 図 5A.1 に  $d^n$  状態が正八面体ポテンシャル中に置かれた場合の準位分裂を示した.

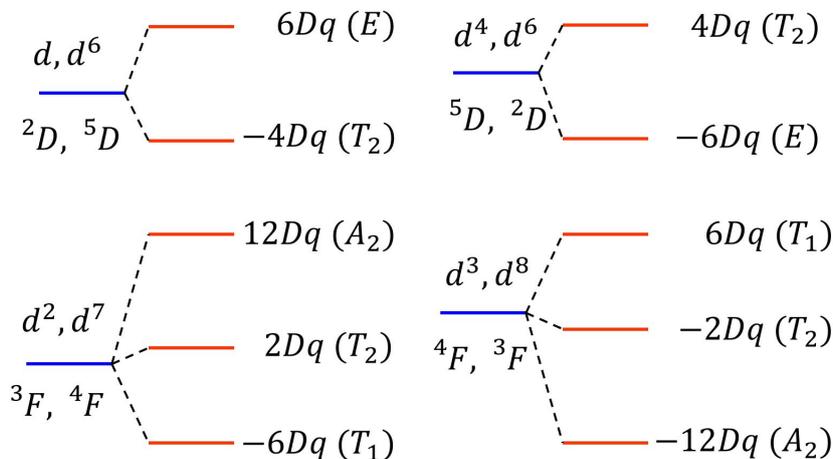


図 5A.1 弱い結晶場の近似において,  $d^n$  状態が正八面体配位の結晶場によって分裂する様子を示したもの.

## 参考文献

- [1] C.P. スリクター. 磁気共鳴の原理. シュプリンガー・フェアラーク東京, 7 1998.
- [2] Marcus A. Hemminga and Lawrence Berliner. *ESR Spectroscopy in Membrane Biophysics (Biological Magnetic Resonance Book 27) (English Edition)*. Springer, 8 2007.
- [3] M. H. L. Pryce. *Proc. Phys. Soc.*, Vol. A63, p. 25, 1950.
- [4] Mohammad Mostafanejad. Basics of the spin hamiltonian formalism. *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 114, No. 22, pp. 1495–1512, June 2014.
- [5] 上村 洸, 菅野 暁, 田辺 行人. 配位子場理論とその応用 (物理科学選書). 裳華房, 6 1969.
- [6] Sundar R. Bairavarasu, Matthew E. Edwards, Medury D. Sastry, Tatiana Kukhtareva, Holger M. Jaenisch, Rastgo H. Hawrami, Dimitrios Lianos, and Manmohan D. Aggarwal. Photo-EPR studies of photorefractive batio<sub>3</sub> heavily doped with cr<sup>3+</sup>: evidence of photo-induced dissociation of cr<sup>3+</sup> dimers. In Ruyan Guo, Shizhuo S. Yin, and Francis T. S. Yu, editors, *Photonic Fiber and Crystal Devices: Advances in Materials and Innovations in Device Applications*. SPIE, September 2007.
- [7] R Böttcher, E Erdem, H T Langhammer, T Müller, and H-P Abicht. Incorporation of chromium into hexagonal barium titanate: an electron paramagnetic resonance study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 17, No. 17, pp. 2763–2774, April 2005.
- [8] Koji Kamiya, Koichi Matsumoto, Takenori Numazawa, Shinji Masuyama, Hiroyuki Takeya, Akiko T. Saito, Naoya Kumazawa, Kazumi Futatsuka, Keigo Matsunaga, Tsuyoshi Shirai, Suguru Takada, and Teruhito Iida. Active magnetic regenerative refrigeration using superconducting solenoid for hydrogen liquefaction. *Applied Physics Express*, Vol. 15, No. 5, p. 053001, January 2022.
- [9] L. D. Landau. The theory of a fermi liquid. *Sov. Phys. JETP*, Vol. 3, pp. 920–925, 1957.
- [10] Piers Coleman. *Introduction to Many-Body Physics*. Cambridge University Press, 11 2015.

# 講義ノート 磁性 第6回

2022年5月18日 勝本信吾 東京大学物性研究所(理学系研究科物理学専攻)

## 3.2.3 de Haas-van Alphen 効果

ランダウ軌道反磁性を導いた際には、磁場は弱く、 $E_F$  に対してランダウ準位間隔  $\hbar\omega_c$  は狭いという漸近形の近似を用いた。磁場が強くと、 $\hbar\omega_c$  が  $E_F$  に比べてそれほど圧倒的に小さくはない程度まで大きくなると<sup>\*1</sup>、ランダウ量子化の影響が磁化にも劇的な影響を及ぼす。これが、de Haas-van Alphen 効果と呼ばれている磁化の振動である。軌道反磁性は、Pauli 常磁性とは異なり、固体中では特にフェルミ面付近のバンド構造の影響を強く受ける。このため、前副節の最後に示した Pauli 常磁性と Landau 反磁性の関係も固体中では成立しない。また、この反磁性磁化振動を用いてフェルミ面構造を実験的に究明することも行われる。

式(3.19)をもう一度次のように書く。

$$\frac{F}{n_e} = \mu - \frac{\hbar\omega_c}{E_F^{3/2}} \int_0^\infty dE \sum_{n=0} \left[ E - \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c \right]^{3/2} \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right). \quad (3.26)$$

$n_e = N_e/L^3$  である。また、 $\mu_B$  と  $\omega_c$  の定義により、( $m$  を共通に取る場合には)  $2\mu_B B = \hbar\omega_c$  であることを使用した。(3.26)の中で、 $n$  の和は、 $(\dots)$  内が正であるところまで取るが、一方フェルミ分布関数のエネルギー微分  $-\partial f/\partial E$  は、 $T \rightarrow 0$  では、フェルミ準位位置のデルタ関数になるので、ランダウ準位  $(n + 1/2)\hbar\omega_c$  が  $E_F$  に一致するところで、磁場に対して大きな変化を生じることがわかる。この効果による、磁場に対する磁化の振動現象を、**de Haas-van Alphen 効果** (de Haas-van Alphen effect, dHvA effect) と呼ぶ。

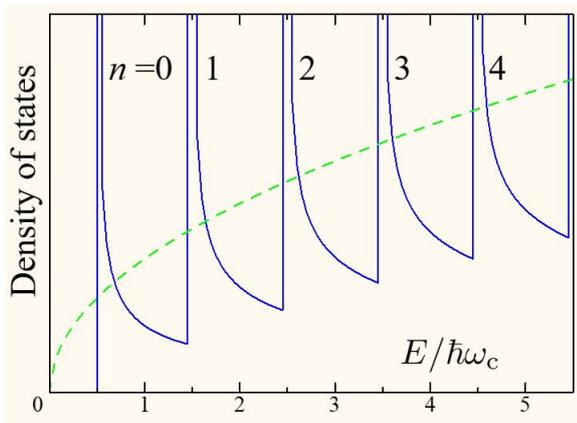


図 3.2 ランダウ量子化状態の状態密度模式図

この時の(スピンあたり)エネルギー状態密度は、1次元系の状態密度が

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \rho_{1d}(E) = \frac{1}{L} \frac{L}{2\pi} \left( \frac{\hbar^2 k}{m} \right)^{-1} = \frac{1}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}}$$

であるから、

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{m}{2}} \sum_{n=0} \frac{1}{\sqrt{(E - (n + 1/2)\hbar\omega_c)}} \quad (3.27)$$

である。 $n$  の和は、 $E > (n + 1/2)\hbar\omega_c$  の範囲で取る。 $E/\hbar\omega_c$  に対して、(3.27)をプロットすると、図 3.2 のように、やはり、 $E = (n + 1/2)\hbar\omega_c$  のところで発散する状態密度が得られる。磁場を増加させていくと図 3.27 のプロットでは、分母の  $\hbar\omega_c$  の増大により、 $E_F$  の位置が下がっていき、発散位置を通過する際に電子のランダウ準位への再配置が生じて磁化のような熱力学関数に急激な変化が生じることがわかる。

以上の説明では、この振動から  $k$ -空間の情報が得られることはわかりにくい。付録 6B にこの点が理解しやすいと思われる dHvA 効果の導出を示した。また、講義では、タリウム系高温超伝導体の例を紹介する [1]。

以上を説明する。この振動から  $k$ -空間の情報が得られることはわかりにくい。付録 6B にこの点が理解しやすいと思われる dHvA 効果の導出を示した。また、講義では、タリウム系高温超伝導体の例を紹介する [1]。

<sup>\*1</sup> 微妙な言い方だが、付録 6B でもそのように扱っているが、通常の金属の場合、一般的な実験施設の「強磁場」で  $\hbar\omega_c \sim E_F$  になることはまずなく、漸近形ではないが、 $\hbar\omega_c \ll E_F$  の条件は使用している。

### 3.3 グラファイト系の軌道反磁性

以上見たのは自由電子系の磁場応答である。パウリの常磁性については、固体中のバンド電子でも同じ結果が出ることは状態密度の図を描いてみれば、状態密度の異常を通して大きな常磁性帯磁率が生じる可能性はあるものの、同じ表式が適用できると推察される。

一方、軌道反磁性の方はバンドの影響を強く受ける。ランダウ反磁性の条件であった弱磁場極限でも実は難しい問題であり、線形応答理論(久保公式など)を用いた理論形式 [2] や具体例の計算などについても、長い間不断の研究が続けられてきた。最近でもグラフェンなどへの応用を念頭に、理論的手法の開発に関する報文が精力的に発表されている [3, 4, 5]。ここでは、著しい例としてグラフェン、グラファイトの軌道反磁性について簡単に紹介する。グラファイトが軌道反磁性としては大変大きな帯磁率を持っていることは、本章冒頭でも述べたが、これはその特異なバンド構造に由来する。

#### 3.3.1 グラフェンの軌道反磁性

鉛筆の芯などに使用されて身近な物質であるグラファイト(黒鉛)(graphite)は、炭素の単元素結晶としては熱力学的に最も安定と言われ、図 3.3 のように、平面六角格子が積層された構造をしている。この一つのシートがグラフェン(graphene)と呼ばれており、グラファイトから剥離したり、気相成長法で成長、あるいはシリコンカーバイド(SiC)を加熱するなど、様々な方法で単層グラフェンが作られている。

グラフェンは、面内が共有結合で強靱であり、2次元面上での原子の凹凸がないため、軌道的には2次元系と考えることができる。また、付録 6C に示したように、ちょうど(純粋なグラフェンの場合) $E_F$  付近の有効質量はゼロになり、純粋なグラフェンの場合丁度  $E_F$  にディラック点と呼ばれる測度ゼロの点が生じることが特徴である。グラフェンの帯磁率は、非常に古くから計算され、最も単純なモデルでは [6]、

$$\chi(E_F) = -\frac{g_v g_s e^2}{6\pi} \left(\frac{e}{c}\right)^2 \delta(E_F) \quad (3.28)$$

と計算されている。 $g_v = 2$  は、軌道縮退度( $k$ 空間で、 $K, K'$ 点)、 $g_s = 2$  はスピン縮退度、 $c$  は光速である。 $E_F$  はディラック点から測っており、(3.28) は、 $E_F$  がディラック点にある時無限大、それ以外ではゼロ、という変わった帯磁率を与えている。

これは、ごく粗くは次のように解釈できるであろう。 $k$ -空間でディラック点以外の領域にいる電子が磁場の下でサイクロトロン運動をしているとして、磁場を変化させたとすると、式(1.28)に従い、磁場変化によって生じた電場による力が電子に働く。電子がこれによって仕事をされ、エネルギーが上昇する。通常は、 $|k|$  の上昇により電子の加速が生じて、反磁性が現れる、というのが 1.3.2 節で見たことであった。今の場合、 $|k|$  が増加しても、 $dE/hdk$  は一定で加速されないため、反磁性電流は増加せず、反磁性は現れない。一方、ディラック点の上では、分散直線が折

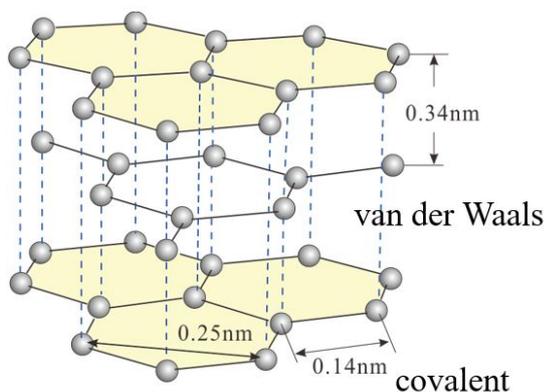


図 3.3 グラファイトの結晶構造模式図。共有結合による平面六角格子(グラフェン)が半格子定数分シフトして、主に van der Waals 力で結合した構造をしている。AB 積層と呼ばれ、1 原子層飛ばしで同じ格子が現れる。

れ曲がらなければならない。このため、ディラック点上では速度がゼロで、 $|k|$  が無限小だけ増加すれば、突然有限の反磁性電流が現れる。このため、ディラック点上では帯磁率が発散する。

講義では、このような機構による異常なグラフェンの軌道反磁性を捉えた、とする実験について紹介する。

### 3.3.2 多層グラフェンの軌道反磁性

グラファイトが何故、磁気浮揚 (magnetic levitation) をする程強い反磁性を示すのか、あるいは、その反磁性が光に応答するのか、など、実験的には比較的簡単で劇的な効果も、意外に良くわかっていない部分が多い。実験との良い一致を得るためには、磁場の不均一性を考慮した現実的なモデルで考える必要があると言われている [7]。

磁場の空間分布を考えるため、 $xy$  面内の 2 次元系に印可された  $z$  方向磁場のフーリエ展開  $B(\mathbf{r}) = B(q) \cos qx$  を考える。  $B(\mathbf{r})$  に対して生じる応答電流分布は一般に  $j_y(\mathbf{r}) = j_y(q) \sin qx$  の形になる [8]。この 2 次元電流から、磁化  $m(\mathbf{r})$  の  $q$  成分は

$$j_y = -c \frac{\partial m}{\partial x} \rightarrow m(\mathbf{r}) = m(q) \cos qx \quad m(q) = -\frac{j_y(q)}{cq}$$

と求められる。帯磁率  $\chi(q)$  は  $m(q)/B(q)$  で定義される。  $B(\mathbf{r}) = B(q) \cos qx$  に対するグラフェンの応答電流は

$$j_y(\mathbf{r}) = -\frac{g_v g_s e^2 v}{16\hbar c} B(q) \sin qx \quad (3.29)$$

となり、この応答電流による反磁性誘導磁場は、アンペールの法則により

$$B_{\text{ind}}(\mathbf{r}) = -\alpha_g B(\mathbf{r}), \quad \alpha_g = \frac{2\pi g_v g_s e^2 v}{16\hbar c^2} \approx 4 \times 10^{-5} \quad (3.30)$$

となる。これは、空間分布波数  $q$  によらない結果になった。すなわち、どのような空間分布磁場であっても、その  $-\alpha_g$  倍の誘導磁場を生じ、重ね合わせの定理により、磁場に対してはすべて  $-\alpha_g$  倍の誘導磁場が生じることがわかる。

このことより、図 3.4 のように、磁場のソースを便宜的に  $z > 0$  にある磁荷  $q_m$  に取ると、グラフェンによって磁場の遮蔽が生じ、 $z < 0$  からは、 $-\alpha_g q_m$  の鏡像磁荷があって、これによる磁場がもとの磁場に加わっているように見える。  $z > 0$  でも同じで、 $\alpha_g q_m$  の鏡像磁荷があるとして計算した磁場が誘導磁場として現れる。図 3.4 では便宜的に磁荷として表した磁性源が、一般にグラフェンから受ける反発力は、図 3.4(c) の鏡像磁性源によって計算される。

永久磁石をグラフェンに近づける状況を考える。永久磁石を半径  $a$  の半無限円柱とし、端面磁荷密度を  $\sigma_m$  とする。端面をグラフェン位置まで下げて、両者の距離  $d = 0$  とすると、磁石の受ける単位面積当たりの力は、 $2\pi\alpha_g\sigma_m^2$  である。ネオジウム磁石では、 $\sigma_m$  は、1 T 程度になるから、この力は  $1 \text{ cm}^2$  あたり 0.16 g と見積もられ、単原子層でも大変大きな力が生じる。

これを通常の 2 次元金属と比較すると、帯磁率は有効質量を  $m^*$  として、長波長領域で一定値  $\chi_0 = -e^2/(24\pi m^* c^2)$  を取る。GaAs の 2 次元電子系  $m^* = 0.067m_0$  からの反発力  $f_c$  をグラフェンからの反発力  $f_g$  と比較すると、 $f_g/f_c \approx a/(0.01 \text{ nm})$  となる。磁石の径は cm オーダーのマクロなものなので、9 桁程度も大きな反発力があることがわかる。

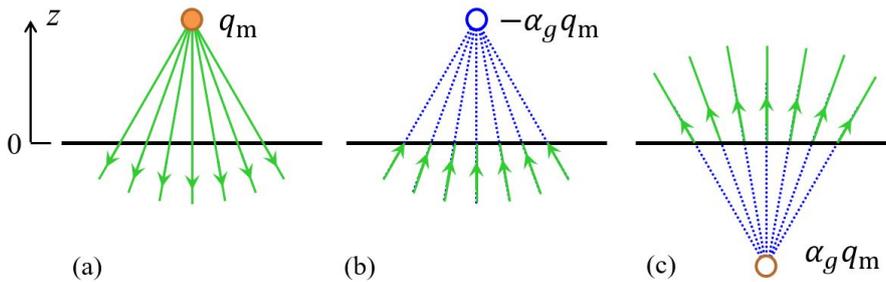


図 3.4 グラフェンによる鏡像磁荷。  $z = 0$  の黒線がグラフェン。(a) 点磁荷による磁場。(b)  $z < 0$ 、(c)  $z > 0$  の誘導磁場。 [8] より。

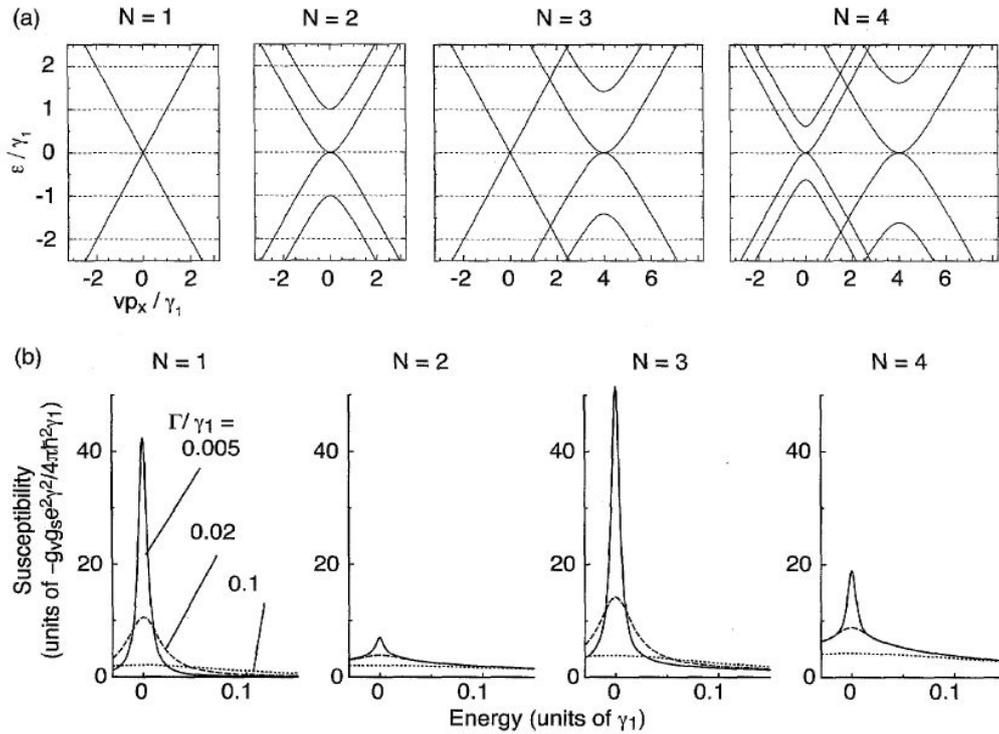


図 3.5 1層から4層までの多層グラフェンの (a) バンド構造と, (b) 軌道反磁性磁化率  $\chi(E_F)$ .  $\gamma_1$  は層間結合の強さ,  $\Gamma$  は不純物によるエネルギーの揺らぎ幅である. [8, 9] より.

単原子層グラフェンを複数層積み上げた, 多層グラフェンについて考えてみる [8]. 逆に, 薄膜グラファイトと考えることもできる. 図 3.3 のように, AB スタックしており, 相間の結合は弱く, 結合エネルギーは 0.4 eV 程度である. また, 2層以上の構造については, AB スタックの繰り返しと見ることができ, 物理量の計算は2層グラフェンの物理量計算に帰着させることができる. 単層グラフェンでは, K と K' の両方でギャップレスの線形分散となったが, 2層グラフェンにおいても, 1組はゼロギャップで接しており, ただし, 有効質量は有限, もう1組は層間結合によってギャップが開く.  $N = 2M$  層グラフェンでは, 2層型バンドが  $M$  個,  $N = 2M + 1$  では, これに単層型バンドが1個加わる.

図 3.5 に単層から4層グラフェンについて, このようなバンド構造と, 軌道反磁性帯磁率の計算結果を示した.  $N$  が奇数になるたびに, ディラック点を持つバンドが現れ, 反磁性に大きな寄与があるが,  $N$  偶数では有限有効質量のためこれは小さくなる. しかし, 層数が増えることで数的効果により反磁性帯磁率は増加する. 結局このような効果によって磁気浮揚に見られるような巨大な反磁性効果がグラファイトで見られているものと考えられる.

## 第4章

# スピン間相互作用



喧嘩ゴマ

<https://www.youtube.com/watch?v=2WaU7NDOHLQ>

我々は、物質の中で磁気双極子として働く「実体」を探し、量子論ではスピン、軌道が様々な形で磁気双極子、すなわち磁気モーメントを生み出していることを見出した。これらはしかし、磁場を印可して初めて向きを揃えてマクロなモーメントを生じるものであり、等温過程で磁場を下げると一般的にモーメントは消失する。マイクロなモーメント-スピンと呼ぼう-がゼロ磁場でも揃っているということは、磁気冷凍のところでも見たように、エントロピーが著しく下がっており、これを補償するだけ内部エネルギーの下がりが必要ならぬ。言い換えれば、スピンの揃うことでエネルギーを下げる相互作用が存在するはずである。その可能性を考えていこう\*2。

### 4.1 交換相互作用

第1章で、古典的な相互作用、すなわち、2つの磁気双極子  $\mu_1, \mu_2$  (以降、マイクロな磁気モーメントは簡潔のため、「スピン」と呼ぶことにしよう) を考え、一方のスピンが作る磁場により、他方が影響を受けるという形の相互作用を見た。これは、双極子間を結ぶベクトルを  $r_{12}$  と書いて、

$$U(\mu_1, \mu_2, r_{12}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r_{12}^3} - 3 \frac{(\mu_1 \cdot r_{12})(\mu_2 \cdot r_{12})}{r_{12}^5} \right] \quad (4.1)$$

と表されるのであった\*3。これら2つのスピンの安定配置が、一直線に向きを揃えたものであることは、磁石だと考えての直感からもすぐに理解される。しかし、定量的には、 $\mu_{1,2}$  の大きさが、5 Bohr 磁子程度あり、間隔も1格子定数、200 pm 程度と思いきり接近していたとしても  $U$  は 2 K 程度であり、到底室温より高温でも強磁性を保つ磁性体の状態を説明することはできない。

これに対して、量子力学では、特有の効果を通して遥かに強い相互作用が生じ得ることを示したのが Heisenberg である [10]。Heisenberg の主張した直接交換相互作用については、更なる理論検証がなされ、現実の物質の強磁性の説明は素朴な直接交換相互作用では困難であることが明らかになっている。しかし、交換相互作用の基本的な考え方は現在の理解においても使用されている。まずは、この直接交換相互作用を導入しよう。

\*2 「これで強磁性が解明される」と強く期待されてしまうと困るので、そう簡単には行かない、ということはお断りしておこう。

\*3 式 (1.7) は、E-H 対応の表式であったため、SI 単位系に直して E-B 対応とした。

### 4.1.1 Heitler-London 近似

水素原子が2個結合してできる水素分子の基底状態は、結合軌道に電子が $\uparrow, \downarrow$ ペアとして収容され、スピンの消えて軌道による反磁性が生じる(分子軌道近似, molecular orbital, MO). しかし、今、仮に水素原子間の距離が遠かった場合、結合軌道反結合軌道を考えるより、それぞれの原子の軌道、 $\varphi_a, \varphi_b$ を考え、これらが統計性を保って多体波動関数を構成する近似(Heitler-London 近似)も考えられる。この近似による2個の電子についての波動関数は、Slater 行列式

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \varphi_a(\mathbf{r}_1)\chi_a(s_1) & \varphi_b(\mathbf{r}_1)\chi_b(s_1) \\ \varphi_a(\mathbf{r}_2)\chi_a(s_2) & \varphi_b(\mathbf{r}_2)\chi_b(s_2) \end{vmatrix} \quad (4.2)$$

で与えられる。 $N$ は規格因子、 $(\mathbf{r}_i, s_i)$ は $i$ 番目電子の空間・スピン座標である。ここでは、 $s_i$ はスピンの $z$ 成分に対応し $\pm 1/2$ の2つの値を取り得る。 $\chi(s)$ が、

$$\chi(1/2) = 1, \quad \chi(-1/2) = 0 \quad (4.3)$$

の時、これはスピンの $+z$ を向いた状態であり、これを $\alpha(s)$ と書こう。一方 $-z$ を向いた状態 $\beta(s)$ は

$$\chi(1/2) = 0, \quad \chi(-1/2) = 1 \quad (4.4)$$

と与えられる。

$$\Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_1, s_1) = 0, \quad \Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2, s_2; \mathbf{r}_1, s_1) \quad (4.5)$$

と、Pauliの排他律が満たされている。

$\Psi$ はスピン状態について2つの引数 $(\chi_a, \chi_b)$ があるので、 $(\alpha, \beta)$ のどちらかを取らせることで、 $\{\Psi_{\alpha\alpha}, \Psi_{\alpha\beta}, \Psi_{\beta\alpha}, \Psi_{\beta\beta}\}$ の4つの状態を考えることができる。これらを基底として、相互作用 Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{int}}$ を考えよう。行列要素は、例えば、 $\langle \alpha\alpha | \mathcal{H}_{\text{int}} | \alpha\alpha \rangle$ の対角要素について、4項のうち2項が生き残り、

$$\begin{aligned} \langle \alpha\alpha | \mathcal{H}_{\text{int}} | \alpha\alpha \rangle &= \sum_{s_1, s_2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Psi_{\alpha\alpha}^* \mathcal{H}_{\text{int}} \Psi_{\alpha\alpha} \\ &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_a^*(\mathbf{r}_1)\varphi_b^*(\mathbf{r}_2) \mathcal{H}_{\text{int}} \varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2) - \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_a^*(\mathbf{r}_1)\varphi_b^*(\mathbf{r}_2) \mathcal{H}_{\text{int}} \varphi_b(\mathbf{r}_1)\varphi_a(\mathbf{r}_2) \end{aligned} \quad (4.6)$$

のようになる。 $N=2$ 、 $\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = 0$ とした。(4.6)の第2項は、電子を交換した状態との間の行列要素と考えることができ、**交換積分**(exchange integral)と呼ばれるもので、(2.26)で見た $J(m_1, m_2)$ と本質的に同じものである。第2章においては、これよりフントの規則を導いたのであったが、これから見る Heisenberg の交換相互作用も基本的には同じものである。ここでは、この第2項を $J_{ab}$ 、第1項を $K_{ab}$ と書こう。4×4の行列要素は次のようになる。

	$\alpha\alpha$	$\alpha\beta$	$\beta\alpha$	$\beta\beta$	
$\alpha\alpha$	$K_{ab} - J_{ab}$	0	0	0	
$\alpha\beta$	0	$K_{ab}$	$-J_{ab}$	0	(4.7)
$\beta\alpha$	0	$-J_{ab}$	$K_{ab}$	0	
$\beta\beta$	0	0	0	$K_{ab} - J_{ab}$	

これは、容易に対角化でき、

$$\left. \begin{array}{l} \Psi_{\alpha\alpha} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{\alpha\beta} + \Psi_{\beta\alpha}) \\ \Psi_{\beta\beta} \end{array} \right\} (s_1 + s_2 = 1), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{\alpha\beta} - \Psi_{\beta\alpha}) (s_1 + s_2 = 0) \quad (4.8)$$

の4状態が固有状態である。 $s_1 + s_2 = 1$ の3状態は**スピン三重項**(spin triplet)、 $s_1 + s_2 = 0$ の1状態は**スピン一重項**(spin singlet)と呼ばれる。前者の固有エネルギーは、 $K_{ab} - J_{ab}$ 、後者は $K_{ab} + J_{ab}$ となる。このように、スピ

ン状態によってエネルギーに差を生じる。  $J_{ab} > 0$  であれば、スピン平行状態のエネルギーが低くスピンは同じ向き(強磁性的)を向こうとし、  $J_{ab} < 0$  であれば、逆に反平行になる(反強磁性的)とする。これを、交換積分によってスピン間に相互作用が生じていると見て、**交換相互作用 (exchange interaction)** と呼ぶ。  $J_{ab}$  という軌道状態の積分によって現れた項が、電子の満たすべき対称性の要請によってスピン間に相互作用を生じたことになる。

そこで、第2章の EPR 実験解析のために導入したスピン・ハミルトニアンと類似の、スピン演算子で書かれた有効 Hamiltonian を探す。まず、状態  $a, b$  のスピンにそれぞれ作用するスピン演算子  $\mathbf{s}_a, \mathbf{s}_b$  を導入する ( $s_1, s_2$  とは意味が異なるので注意)。これらは交換するので、

$$2\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b = (\mathbf{s}_a + \mathbf{s}_b)^2 - \mathbf{s}_a^2 - \mathbf{s}_b^2 = \mathbf{S}^2 - \mathbf{s}_a^2 - \mathbf{s}_b^2 \quad (4.9)$$

である。ここで、

$$\langle \uparrow\uparrow | \mathbf{S}^2 | \uparrow\uparrow \rangle = S(S+1) = 2, \quad \mathbf{S}^2 | \uparrow\downarrow \rangle = 0, \quad (4.10)$$

$$\mathbf{s}_a^2 = \mathbf{s}_b^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) = \frac{3}{4} \quad (4.11)$$

であることを使い、演算子  $(1 + 4\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b)/2$  を計算してみると、

$$\langle \uparrow\uparrow \rangle \rightarrow 2\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b = 2 - 2 \times \frac{3}{4} = \frac{1}{2} \implies \frac{1}{2}(1 + 4\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b) = +1,$$

$$\langle \uparrow\downarrow \rangle \rightarrow 2\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b = 2 - 2 \times \frac{3}{4} = -\frac{1}{2} \implies \frac{1}{2}(1 + 4\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b) = -1$$

となることから、有効 Hamiltonian として

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = K_{ab} - \frac{1}{2} J_{ab} (1 + 4\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b) \quad (4.12)$$

と書けることがわかる。

以上、2原子分子に関して考えたことを更に一般に  $i$  で指定される一般のスピン  $\mathbf{S}_i$  間の相互作用があると考え、スピン関与部分だけ形式的に取り出すことで、

ハイゼンベルク ハミルトニアン

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (4.13)$$

が得られる。  $\langle i,j \rangle$  はこの相互作用を持つスピンの対を指定する指数である。スピン間相互作用を起因とする様々な現象を取り扱う上で大切な基礎の1つとなるものである。

交換積分については、特に Coulomb 斥力を扱う場合、

$$J_{ab} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_a^*(\mathbf{r}_1) \varphi_b^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_b(\mathbf{r}_1) \varphi_a(\mathbf{r}_2) \quad (4.14)$$

が常に正であることは、式(2.26)と同様に示すことができる。また、  $J_{ab}$  は見積もり方によっては 0.1 eV に達することもあり、室温で強磁性が生じることも一応説明可能である。以上、Heitler-London 近似では Coulomb 斥力によりスピン間に強い強磁性的な相互作用が働くことがわかった。これを**直接交換相互作用 (direct exchange interaction)** という。

ただし、2原子の問題に関しては、Heitler-London 近似に対して、分子軌道法を使うと、やはり Heisenberg Hamiltonian 形式の相互作用を導けるものの、  $J$  の符号は負、すなわち反強磁性的な相互作用になる。これは、一般的な Schrödinger 方程式において、基底状態に縮退はなく、波動関数に節がないという一般的な定理によって理解される [11]。このため、軌道部分の波動関数は対称であり、従ってスピンは反対称になる。

## 4.1.2 電子移動による交換相互作用

Heitler-London 近似に改良を加える方法として、電子が一方の原子に 2 個入っているような配置も状態として考慮する、というものがある。(4.2) の波動関数に対して、

$$\Psi' = \frac{1}{\sqrt{N'}} \begin{vmatrix} \varphi_a(\mathbf{r}_1)\chi_a(s_1) & \varphi_a(\mathbf{r}_1)\chi'_a(s_1) \\ \varphi_a(\mathbf{r}_2)\chi_a(s_2) & \varphi_a(\mathbf{r}_2)\chi'_a(s_2) \end{vmatrix} \quad (4.15)$$

が少し重畳される。\$\Psi \to \Psi'\$ の遷移は、電子が \$\varphi\_b\chi\_b \to \varphi\_a\chi'\_a\$ と遷移していることを意味する。従って、このような重畳が起こるためには、\$\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi' \rangle \neq 0\$ でなければならない。このためには、Pauli の排他律により、\$\chi\_a\$ と \$\chi\_b\$ とは互いに逆向きのスピんでなければならない。すなわち、\$\mathbf{s}\_a\$ と \$\mathbf{s}\_b\$ とが反平行であれば、この飛び移りによって 2 次摂動によってエネルギーは

$$W_{ab} = -\frac{1}{\Delta E} |\langle \Psi' | \mathcal{H} | \Psi \rangle|^2 \quad (4.16)$$

だけ下がる。平行であれば、この下がりはない。従って、この部分は形式的に

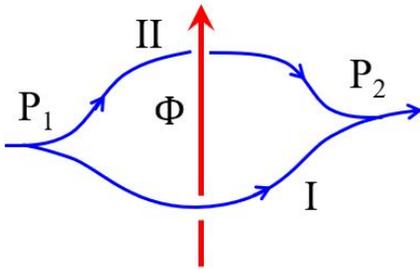
$$\frac{1}{2}(1 - 4\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b)W_{ab} \quad (4.17)$$

のように (4.12) と同じになる。これらを合わせて、

$$\mathcal{H}'_{\text{int}} = \frac{1}{2}(-J_{ab} + W_{ab}) - 2(J_{ab} + W_{ab})\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b \quad (4.18)$$

となる。\$W\_{ab}\$ は負であるから、\$J\_{ab} + W\_{ab} < 0\$ となれば、相互作用は反強磁性的となる。やはり、Heitler-London 近似では、強磁性側に見積もってしまうことがわかる。

## 付録 6A : Aharonov-Bohm 位相と Landau 準位縮退度



Landau 準位の縮退度 (面積当たりの状態数) について、講師が使っている直観的に記憶する方法を紹介しておこう。無論、各人がやりやすいように覚えれば良いので、これは一例に過ぎない。磁場が存在する場合、運動量 \$\hbar\mathbf{k}\$ を

$$\hbar\mathbf{k} \rightarrow \hbar\mathbf{k} + e\mathbf{A} = \hbar\left(\mathbf{k} + \frac{e}{\hbar}\mathbf{A}\right)$$

のように変更する。これに従い、平面波 \$\exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}]\$ が空間の点 \$P\_1\$ から点 \$P\_2\$ に伝播する際の位相変化 \$\theta\$ は

$$\theta_{12} = \int_{P_1}^{P_2} \left(\mathbf{k} + \frac{e}{\hbar}\mathbf{A}\right) \cdot d\mathbf{r}_{(I)} = \int_{P_1}^{P_2} \mathbf{k} \cdot d\mathbf{r}_{(I)} + \frac{e}{\hbar} \int_{P_1}^{P_2} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r}_{(I)} = \theta_{12}^{(k)} + \theta_{12}^{(A)} \quad (6A.1)$$

である。I と付けたのは、図で I の経路を通ることを意味する。右辺第 1 項は、通常の運動学的位相、第 2 項が磁場の影響を表すもので、**Aharonov-Bohm 位相** (Aharonov-Bohm (AB) phase) である。

経路 II では、運動学的位相は、行路差によって経路 I とは変化する。AB 位相はどうか、ということこれも変化する。このことは、点 \$P\_2\$ で図のように抜けていくのではなく、\$P\_2 \to P\_1\$ と経路 II を逆行する経路を考えることで理解される。すなわち、

$$\Delta\theta_{\text{AB}} = \frac{e}{\hbar} \left[ \int_{P_1}^{P_2} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r}_{(I)} + \int_{P_2}^{P_1} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r}_{(II)} \right] = \frac{e}{\hbar} \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} = \frac{e}{\hbar} \int_S \text{rot} \mathbf{A} \cdot d\boldsymbol{\sigma} = 2\pi \frac{\Phi}{\phi_0}, \quad \phi_0 = \frac{h}{e} \quad (6A.2)$$

となる。ここで、\$\phi\_0\$ は、**磁束量子** (flux quantum) と呼ばれる量で、\$e\$ に対する \$h\$ の比という極めて覚えやすい形をしている。物理的な意味は、この磁束を取り囲むループ上を電子が 1 周伝播するとちょうど \$2\pi\$ だけの AB 位相がつく、というものである。丁度ループでの量子化条件に一致している点も記憶しやすいポイントである。

磁束密度  $B$  の磁場が印可されている 2 次元系の状態数は、単位面積当たりの磁束 (すなわち  $B$ ) をこの量子磁束で測った量となる。すなわち

$$N(B) = \frac{B}{h/e} = \frac{eB}{h} = \frac{eBm}{hm} = \frac{m}{\hbar^2}(\hbar\omega_c) = \frac{m}{2\pi\hbar^2}(\hbar\omega_c) \quad (6A.3)$$

であるから、1 ランダウ準位当たりの状態数  $eB/h$  と、2 次元系の状態密度  $m/2\pi\hbar^2$  の両方を大変わり易い形で覚えることができる (・・・と講師は思うが・・・)。

## 付録 6B : dHvA 効果での $k$ -スライスの寄与

dHvA 効果の原理はもちろん 1 つであるが、説明の仕方は様々である。本文のように、状態密度で見ると、 $k$ -空間の情報が含まれていることが見えにくい。そこで、以下、文献 [12] のやり方でもう一度、説明してみよう。ここでも、バンド構造は考えず、自由電子的な等方的有効質量の電子で考える。 $z$  方向は自由、 $xy$  ではランダウ量子化、も同じ (式 (3.14)) である。そこで、この系を  $E_F$  から  $z$  方向の運動エネルギーを除いた

$$E'_F \equiv E_F - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \quad (6B.1)$$

をフェルミエネルギーとして持つランダウ量子化した 2 次元電子系が集まってできたもの、と考える。 $k$ -空間では、各  $k_z$  にこのような仮想的 2 次元系が対応している。

そこで、ある  $k_z$  に対して、 $k$ -空間で厚さ  $\delta k_z$  の板状の領域を考える。この領域 ( $k$ -板と呼ぶ) の状態密度は、付録 6A で述べたことも使い、更に  $B$  で割って「磁束密度あたり」という量 ( $\xi$ ) にすると、

$$\xi = \frac{1}{L} \frac{L}{2\pi} \delta k_z \frac{eB}{h} \frac{1}{B} = \frac{e}{4\pi^2 \hbar} \delta k_z \left( = \frac{\delta k_z}{2\pi} \frac{1}{\phi_0} \right) \quad (6B.2)$$

と書くことができる。不思議な量だが、括弧内に講師の「解釈」のようなものがわかるような式を書いておいた。 $\phi_0 \equiv h/e$  は付録 6A で導入した**磁束量子 (flux quantum)** である。絶対零度では、 $(q + 1/2)\hbar\omega_c \leq E'_F$  を満たす整数  $q$  に対応するランダウ準位が占有されている。これを満たす最大の整数を  $q_{\max}$  と書くと、充填されたランダウ準位数は  $q_{\max} + 1$  であるから、この  $k$ -板に属する電子の数は、実空間の単位面積当たり

$$n_e(k_z) = (q_{\max} + 1)\xi B \quad (6B.3)$$

である。

$B$  を増大させていくと、 $n_e$  は、(6B.3) により線形に増加するが、

$$q_{\max} + \frac{1}{2} = \frac{E'_F}{\hbar\omega_c} = \frac{mE'_F}{\hbar e} \frac{1}{B} \quad (6B.4)$$

を  $B$  が超えると  $q_{\max}$  の値が 1 つ減り、不連続に減少する。すなわち、 $n_e(k_z)$  は、 $1/B$  に対して周期的に振動し、その振幅 (条件 (6B.4) での下落幅) は  $\xi B$  のように、 $B$  に対して線形に増加するが、振動の中心値は磁場を印加する前の  $k$ -板内の仮想的 2 次元電子系の電子濃度 ( $n_{e0}$  とする) である。この様子を図 6B.1 に示した。この図に示したように、ランダウ準位 1 つについて、ゼロ磁場での電子状態を単位面積当たり  $eB/h$  個ずつ (付録 6A) 割り当てた、と見ることができる。振動中、 $n_e(B) = n_{e0}$  と、電子濃度が中心値に一致する磁場では、 $(q_{\max} + 1)(eB/h)$  が  $n_{e0}$  と一致している。この時の  $q_{\max} + 1$  を  $\nu$ 、磁場の値を  $B_\nu$  と書くと、

$$B_\nu = \frac{1}{\xi} \frac{n_{e0}}{\nu} = \frac{2\pi}{\delta k_z} \phi_0 \frac{n_{e0}}{\nu} \quad (\nu = 1, 2, \dots) \quad (6B.5)$$

である。また、 $q_{\max}$  の値が一定値を取る、この  $B_\nu$  を含む磁場領域の境界値は

$$B_{\nu\pm} = \frac{mE'_F}{\hbar e} \frac{1}{\nu \pm 1/2} \quad (6B.6)$$

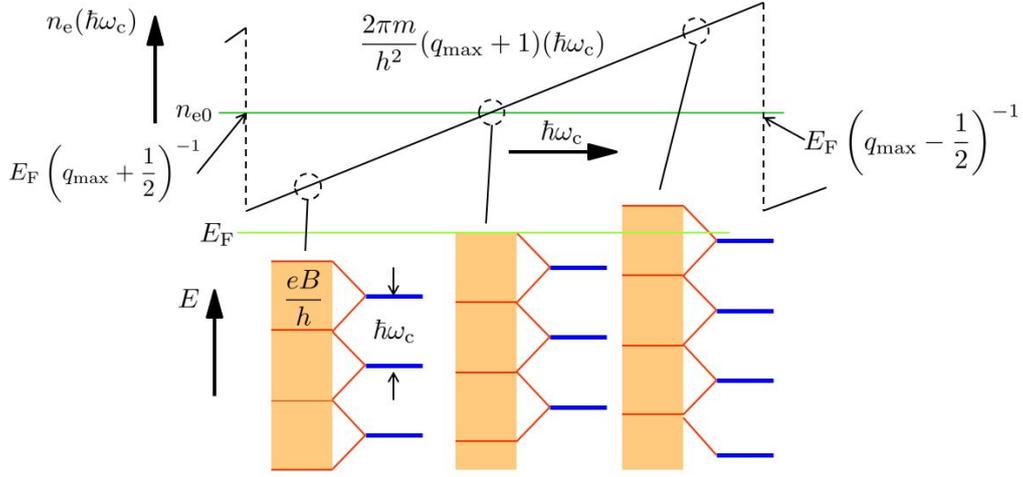


図 6B.1 磁場と共にランダウ単位間隔  $\hbar\omega_c$  が増加し、疑似 2次元系の電子濃度が線形増加と、 $q_{\max}$  が減少する点で下落する様子の模式図。下の図は、元の 2次元系の連続準位で占有されている部分をオレンジで、ランダウ準位を青線で示したもの。

となる。この  $B_\nu$  に対する  $k$ -板内電子のエネルギー  $U_{\nu 0}$  は

$$U_{\nu 0} = \xi B_\nu \hbar\omega_c \sum_{q=0}^{\nu-1} \left( q + \frac{1}{2} \right) + n_e \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} = \frac{\xi B_\nu \hbar\omega_{c\nu}}{2} \nu^2 + n_e \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$$

$$= \frac{\hbar\omega_{c\nu}}{2\xi B_\nu} n_{e0}^2 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} n_{e0} = \frac{h^2}{2m\delta k_z} n_{e0}^2 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} n_{e0} \quad (6B.7)$$

と表せる。これは、磁場に依存せず、 $E_F$  以下のゼロ磁場の  $k$ -板内電子エネルギーを足し上げたものと同じであるが、磁場の区間  $[B_{\nu+}, B_{\nu-}]$  においても  $n_e$  に対する表式と考えることができる。そこで、

$$U = \frac{h^2}{2m\delta k_z} n_e^2 + n_e \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + (n_{e0} - n_e) E'_F \quad (6B.8)$$

という量を考える。右辺の最初の 2 項は上記の (6B.7) の拡張で  $k$ -板内電子エネルギーであるが、第 3 項で、 $n_e$  の変化により、 $E'_F$  のところで  $k$ -板外へ流出/板内へ流入してきたエネルギーを考慮している。この項のために、式 (6B.6) の磁場で  $n_e$  のジャンプが生じて、 $U$  は連続になる。今、 $E'_F$  を

$$E'_F = \hbar\omega_{c\nu} \nu = \hbar \frac{eB_\nu}{m} \frac{2\pi}{\delta k_z} \frac{\hbar n_{e0}}{e B_\nu} = \frac{h^2}{m} \frac{n_{e0}}{\delta k_z} \quad (6B.9)$$

と書いておくと、 $U$  の変化分は

$$\delta U = U - U_{\nu 0} = \frac{h^2}{2m\delta k_z} (n_e^2 - n_{e0}^2) + E'_F (n_{e0} - n_e) = \frac{h^2}{2m\delta k_z} (n_e - n_{e0})^2 \quad (6B.10)$$

となり、常にゼロ以上である。

この  $k$ -板部分の電子による磁化は、

$$\delta M = -\frac{\partial U}{\partial B} = -\frac{h^2}{m\delta k_z} (n_e - n_{e0}) \frac{dn_e}{dB} \quad (6B.11)$$

である。 $dn_e/dB$  は、式 (6B.3) より、

$$\frac{dn_e}{dB} = \nu \xi \simeq \frac{E'_F}{\hbar\omega_c} \xi = \quad (6B.12)$$

であるから、 $k$ -板の磁化への寄与は、

$$\delta M \simeq -\frac{E'_F}{B} (n_e - n_{e0}) \quad (6B.13)$$

と求められる。分母の  $B$  が線形に上昇するのに対して、 $n_e - n_{e0}$  は激しく振動するため、これが磁化率の振動となる、というこれまでの直観的結果と同じである。

系全体の磁化の様子を見るためには、式 (6B.13) の寄与を、 $k_z$  全体に対して足し上げる必要がある。このためにまず、 $\delta M$  を次のように  $B^{-1}$  軸に対してフーリエ展開する。

$$\delta M = \delta k_z \sum_{p=1}^{\infty} A_p \sin px, \quad x = 2\pi \frac{E'_F}{\hbar\omega_c}. \quad (6B.14)$$

$-\pi < x\pi$  に対して、数学公式

$$x = e \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n} \sin nx \quad (6B.15)$$

を用いて、

$$\delta M = -\frac{1}{2\pi} \xi E'_F x = \frac{1}{\pi} E'_F \sum_p (-1)^p \frac{\sin px}{p} \quad (6B.16)$$

とすることができるので、展開係数を

$$A_p = \frac{1}{p\pi} E'_F (-1)^p \frac{\xi}{\delta k_z} = (-1)^p \frac{e E'_F}{4p\pi^3} \quad (6B.17)$$

と求めることができる。以上から  $k_z$  についての和は、積分

$$M = \frac{e}{4\pi^3} \sum_p \frac{(-1)^p}{p} \int_{-k_F}^{k_F} dk_z \cdot E'_F \sin \left[ \frac{p\pi}{\hbar\omega_c} \left( E_F - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) \right] \quad (6B.18)$$

の形に書くことができる。

ここで、強磁場ではあるものの、以前  $\hbar\omega_c \ll E_F$  の条件は満たされているとすれば、(6B.18) の被積分関数の内、 $E'_F$  は区間  $[-k_F, k_F]$  で  $k_z = 0$  に頂点を持つパラボラとして変化するのに対して、サイン関数部分は  $k_z$  に対して激しく正負に振動するため、 $k_z = 0$  付近を除く領域の積分は消えてしまう。したがって積分中サイン関数の外にある  $E'_F$  は  $E_F$  で置き換える事ができる。更に公式

$$\int_0^{\infty} \cos \frac{\pi}{2} x^2 dx = \int_0^{\infty} \sin \frac{\pi}{2} x^2 dx = \frac{1}{2} \quad (6B.19)$$

を使って、(6B.18) の積分部分は

$$E_F \left( \frac{\hbar\omega_c m}{2p} \right)^{1/2} \sin \left( \frac{2\pi p E_F}{\hbar\omega_c} - \frac{\pi}{4} \right) \quad (6B.20)$$

と計算される。これより、磁化を

$$M = \frac{E_F e^{3/2} (\hbar B)^{1/2}}{4\pi^3} \sum_p \frac{(-1)^p}{p^{3/2}} \sin \left( p \frac{2\pi E_F}{\hbar\omega_c} - \frac{\pi}{4} \right) \quad (6B.21)$$

と書くことができる。

以上は、球状のフェルミ面 (等方有効質量) を持つ金属についての de Haas-van Alphen 効果であったが、ここで、 $E'_F$  を一般のフェルミ面の場合に拡張する。一般の場合でも、球面の場合の赤道付近と同様、フェルミ面の位置の  $k_z$  に対する変化が緩くなった付近が大きな寄与をする。従って、dHvA 振動を測定しながら磁場の角度を変え、振動周期や振幅の解析をすることで、フェルミ面の情報を詳細に取ることができる。

## 付録 6C：グラフェンの電子状態

単層グラフェンの結晶は、図 6C.1(a) のように、炭素原子が六角格子を組んだ単純な構造をしている。図に示した菱形が単位胞で、単位格子ベクトルおよび逆格子ベクトルは、

$$\mathbf{a}_1 = \begin{pmatrix} \sqrt{3}a/2 \\ a/2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ a \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_1 = \begin{pmatrix} 4\pi/\sqrt{3}a \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_2 = \begin{pmatrix} -2\pi/\sqrt{3}a \\ 2\pi/a \end{pmatrix} \quad (6C.1)$$

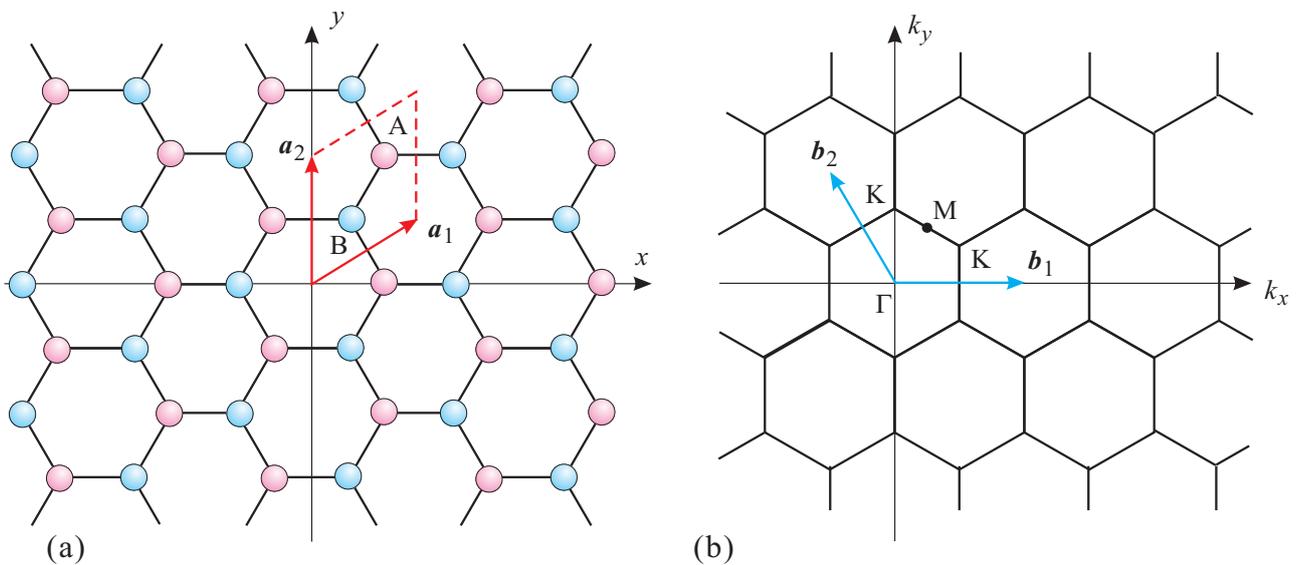


図 6C.1 (a) グラフェンの 2次元結晶構造. 炭素原子が蜂の巣的な六角格子構造を組んでいる. A 位置と B 位置の 2種類の面心平方格子を重ねたものと見こともできる. (b)(a) の逆格子.  $a_1, a_2$  に対応する逆格子ベクトルは  $b_1, b_2$  である. 第一ブリルアンゾーンの中心を  $\Gamma$  点, 対称性の良い点としては, 図に示した K 点, M 点がある.

と書くことができる.

以下, 最も簡単な近似の下, グラフェンの電子状態を計算してみる. 大変粗い近似であるから, 実験と比べるような精度はないが, 真性グラフェンにおいて, フェルミ準位位置にディラック点があることが結晶構造から結論されることは理解できる. C 原子は IV 族で, 最外殻電子は  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  に詰めることになるが, 結晶構造からもわかるように, これらは 1 次結合を作ることで,  $sp^2$  混成の  $\sigma$  電子と  $\pi$  電子に別れ,  $\sigma$  電子は共有結合を作って六角格子を形成しており, そのエネルギー帯は低い位置にある. 従って, フェルミ準位付近で問題となるのは  $\pi$  電子の方である. そこで, 六角格子上の  $\pi$  電子系について Schrödinger 方程式を考える.

これを

$$\psi = \mathcal{H}\psi \tag{6C.2}$$

とし, 図 6C.1(a) のように, 格子上的サイトを A サイトと B サイトとに分け, 強束縛近似で考える. すなわち,

$$\psi = \zeta_A \psi_A + \zeta_B \psi_B, \tag{6C.3}$$

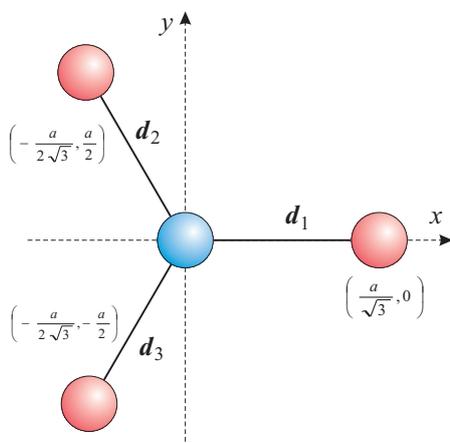


図 6C.2 3つの炭素原子最近接間結合を表すベクトル.

$$\psi_A = \sum_{j \in A} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (6C.4a)$$

$$\psi_B = \sum_{j \in B} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j). \quad (6C.4b)$$

$\phi(\mathbf{r})$  は  $\pi$  電子の原子波動関数,  $\mathbf{r}_j$  は格子位置である. ここで各部分格子波動関数間のハミルトニアン行列要素を

$$H_{AA} = \langle \psi_A | \mathcal{H} | \psi_A \rangle, \quad H_{BB} = \langle \psi_B | \mathcal{H} | \psi_B \rangle, \quad H_{AB} = H_{BA}^* = \langle \psi_A | \mathcal{H} | \psi_B \rangle, \quad (6C.5)$$

とする. また, 系内の原子数を  $2N$ , すなわち

$$\langle \psi_A | \psi_A \rangle = \langle \psi_B | \psi_B \rangle = N \quad (6C.6)$$

とする. 強束縛近似で  $\langle \psi_A | \psi_B \rangle = 0$  とすると, 式 (6C.3) を (6C.2) に代入してトリビアルでない ( $\zeta_A, \zeta_B$ ) が存在する条件から, 永年方程式

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - NE & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} - NE \end{vmatrix} = 0 \quad (6C.7)$$

が得られ, 結局

$$E = (2N)^{-1} \left( H_{AA} + H_{BB} \pm \sqrt{(H_{AA} - H_{BB})^2 + 4|H_{AB}|^2} \right) \equiv h_{AA} \pm |h_{AB}|. \quad (6C.8)$$

ただし, 対称性より,  $H_{AA} = H_{BB}$  であることを用い, また,  $(2N)^{-1}$  で原子あたりにした量を小文字で表した.

$$H_{AB} = \sum_{l \in A, j \in B} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l)] \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) | \mathcal{H} | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \rangle_r. \quad (6C.9)$$

ここで更に,  $\mathcal{H}$  の行列要素は最近接波動関数にしかない, と近似する. 計算するための中心原子を図 6C.1(a) の A と書かれた原子にとると, A から最近接原子 1, 2, 3 までの 3 つのベクトルを  $\mathbf{d}_i (i = 1, 2, 3)$  とすると, 図から明らかのように,

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1 = \frac{k_x a}{\sqrt{3}}, \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2 = \left( -\frac{k_x}{2\sqrt{3}} + \frac{k_y}{2} \right) a, \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3 = \left( -\frac{k_x}{2\sqrt{3}} - \frac{k_y}{2} \right) a \quad (6C.10)$$

である ( $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ ). また,  $\langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) | \mathcal{H} | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \rangle_r$  の項については, 対称性から全て等しく, これを  $\xi$  と置く. 結局結晶構造から残りの共鳴積分はこの繰り返しであるから,

$$h_{AB} = \left( \sum_{j=1}^3 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_j) \right) \xi. \quad (6C.11)$$

である.

式 (6C.10), (6C.11) を式 (6C.8) へ代入することで, 次のエネルギー表式が得られる.

$$E = h_{AA} \pm \xi \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}. \quad (6C.12)$$

第 2 項が隣接原子共鳴積分による摂動項であるが, 逆格子空間で  $\mathbf{K}$  点と呼ばれる

$$(k_x, k_y) = \left( 0, \pm \frac{4\pi}{3a} \right), \quad \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \pm \frac{2\pi}{3a} \right), \quad \left( -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \pm \frac{2\pi}{3a} \right) \quad (6C.13)$$

でゼロとなることがわかる.  $k_y = 4\pi/3a$  とすると,  $k_x = 0$  ( $\mathbf{K}$  点の 1 つ) の周りで (6C.12) は

$$E \left( k_x, \frac{4\pi}{3a} \right) \approx h_{AA} + \frac{\sqrt{3}\xi a}{2} |k_x| \quad (6C.14)$$

と表される. すなわち,  $\mathbf{K}$  点では上側のバンドは下側にリニアな尖った形になっている. 下側も同様であるから, 結局,  $\mathbf{K}$  点では図 6C.3 のようにディラック点と呼ばれる, エネルギーギャップと有効質量がないバンド構造が生じる.

式 (6C.12) 自身は, 1 次元結晶の強束縛近似で余弦バンドが現れるのと同様で余り現実的なものではないが, 上の議論で  $\mathbf{K}$  点にディラック点が現れた理由を考えると, 式 (6C.11) で  $2\pi$  を 3 等分する方向に等しい共鳴積分が存在することが挙げられ, このことは, 近似の精度を上げて同じ対称性が成立するため, 同じようにバンド構造に現れる. すなわち,  $\mathbf{K}$  点は現実的にディラック点と考えて良い.

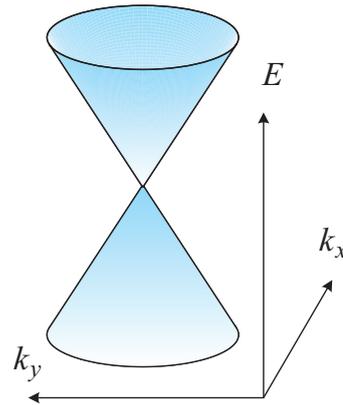
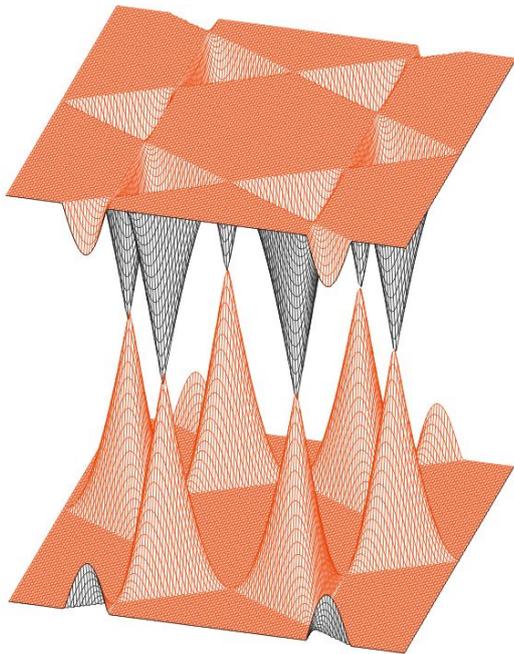


図 6C.3 左図：グラフェンのエネルギーバンド表式 (6C.12) をプロットし、 $K$  点にコーンの頂点が一致した、ディラック点が見られる様子を示したもの。上図：ディラック・コーンを模式的に描いた。

## 参考文献

- [1] P M C Rourke, A F Bangura, T M Benseman, M Matusiak, J R Cooper, A Carrington, and N E Hussey. A detailed de haas-van alphen effect study of the overdoped cuprate  $\text{tl}_2\text{ba}_2\text{cuo}_{6+\delta}$ . *New Journal of Physics*, Vol. 12, No. 10, p. 105009, October 2010.
- [2] Hidetoshi Fukuyama. Theory of orbital magnetism of bloch electrons: Coulomb interactions. *Progress of Theoretical Physics*, Vol. 45, No. 3, pp. 704–729, March 1971.
- [3] Masao Ogata and Hidetoshi Fukuyama. Orbital magnetism of bloch electrons i. general formula. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 84, No. 12, p. 124708, December 2015.
- [4] Masao Ogata. Orbital magnetism of bloch electrons: II. application to single-band models and corrections to landau–peierls susceptibility. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 85, No. 6, p. 064709, June 2016.
- [5] Masao Ogata. Orbital magnetism of bloch electrons: III. application to graphene. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 85, No. 10, p. 104708, October 2016.
- [6] J. W. McClure. Diamagnetism of graphite. *Phys. Rev.*, Vol. 104, pp. 666–671, Nov 1956.
- [7] Bogdan Semenko and Pablo Esquinazi. Diamagnetism of bulk graphite revised. *Magnetochemistry*, Vol. 4, No. 4, p. 52, November 2018.
- [8] 越野幹人. グラフェンにおける巨大な軌道反磁性 (最近の研究から). *日本物理学会誌*, Vol. 65, No. 1, pp. 21–25, 2010.
- [9] Mikito Koshino and Tsuneya Ando. Orbital diamagnetism in multilayer graphenes: Systematic study with the effective mass approximation. *Phys. Rev. B*, Vol. 76, p. 085425, Aug 2007.
- [10] W. Heisenberg. Mehrkörperproblem und resonanz in der quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, Vol. 38, No. 6-7, pp. 411–426, June 1926.
- [11] L D Landau and E. M. Lifshitz. *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory (English Edition)*. Butterworth-Heinemann, 12 1981.
- [12] Charles Kittel. *Quantum Theory of Solids 2E Rev P*. WILEY, 3 1987.

# 講義ノート 磁性 第7回

2022年5月25日 勝本信吾 東京大学物性研究所(理学系研究科物理学専攻)

前回, Heitler-London 近似では強磁性相互作用(直接交換相互作用)が現れるものの, 電子のホッピングを加えて近似を上げると反強磁性相互作用成分が生じることを述べた. この電子移動による交換相互作用は, **運動交換相互作用**(kinetic exchange interaction)と呼ばれ, 多くの場合反強磁性相互作用を与えるが, 常にそうか, というと必ずしもそうではない\*<sup>1</sup>. また, 2原子モデルではスピン間相互作用は反強磁性的になることも述べた\*<sup>2</sup>. これまでの数値計算などの結果からは, 直接交換相互作用が単純に強磁性を発現する例はない, とされている. しかし, 直接交換相互作用の「概念」はHL近似から得られ, 何らかの「交換相互作用」が働くと考えて, Heisenberg Hamiltonian(Heisenberg 模型)を導入した. このように, 一見自由度が入れ替わり不思議な思いをさせられるが, これは付録7Aに述べた量子エンタングルメントを介した演算子の入れ替えと考えることができる. 数学的な扱いだけでなく, 実験的な応用でも量子エンタングルメントの大変大きな効果を使用できることを同付録で示している.

## 4.1.3 ハバード模型

電子移動による反強磁性的交換相互作用モデルの構造部分は, 次のような簡略モデルで見ることができる. 2つのサイト( $i, j$ )があるとし, その電子状態を  $|n; m\rangle$  と書く(サイト状態の間を ; で区切った). 2つのサイトの間のホッピングを考え, ホッピングを表す演算子を  $t(a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + \text{h.c.})$  と書く. Pauli 排他律により,  $|n; m\rangle = |\sigma; -\sigma\rangle$  を初期状態として, 中間状態として一方のサイトに2個の電子が寄った状態  $|0; \sigma, -\sigma\rangle$  を介してのホッピング  $|\sigma; -\sigma\rangle \rightarrow |0; \sigma, -\sigma\rangle \rightarrow |\sigma; -\sigma\rangle$  あるいは  $|\sigma; \sigma\rangle$  が可能である. この中間状態でのエネルギー増加を  $U$  と書く.

$$U = E(|0; \sigma, -\sigma\rangle) - E(|\sigma; -\sigma\rangle). \quad (4.19)$$

と, ホッピングの2次摂動によるエネルギー減少は, スピン反平行の場合のみ生じて, 大きさは  $|t|^2/U$  程度である.

以上の簡単なモデルは, **ハバード模型**(Hubbard model)と呼ばれるものである. すなわち, 隣接サイトに  $t$  で表されるホッピング振幅(定数)があり, 1つのサイトに2電子が入ると,  $U$  で表されるクーロン反発(定数)が生じる. 今は2サイトの最も簡単なものである. 磁性を考える上で大切なモデルの一つであることから, ここで導入しておく.

$n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma}$  として, ハミルトニアンで表すと,

$$\mathcal{H} = t \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} (a_{1\sigma}^\dagger a_{2\sigma} + a_{2\sigma}^\dagger a_{1\sigma}) + U(n_{1\uparrow}n_{1\downarrow} + n_{2\uparrow}n_{2\downarrow}). \quad (4.20)$$

電子数  $n_e = 2$  とすると, 系の取り得る状態は,

$$|\uparrow\downarrow; 0\rangle, |0; \uparrow\downarrow\rangle, |\uparrow; \uparrow\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow; \downarrow\rangle + |\downarrow; \uparrow\rangle), |\downarrow; \downarrow\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow; \downarrow\rangle - |\downarrow; \uparrow\rangle) \quad (4.21)$$

の6つである.

各サイトスピン演算子, 全スピン演算子, 全電子数演算子, を

$$s_i = \sum_{\sigma\sigma'} a_{i\sigma}^\dagger \left(\frac{\sigma}{2}\right)_{\sigma\sigma'} a_{i\sigma'}, \quad S = \sum_{i=1,2} s_i, \quad N = \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma} \quad (4.22)$$

\*<sup>1</sup> 次に見る超交換相互作用なども運動交換相互作用の一種であるが, 強磁性相互作用となる場合もある [1, 2].

\*<sup>2</sup> そうだとすると, フントの規則についてはどうなのか? という疑問が湧くと思う. これはかなり以前から指摘された自然な疑問で, 物理化学の教科書の多くは「フントの規則は厳密な証明のできない経験則」としている. 大規模数値計算では, パウリ排他律の効果より核ポテンシャルエネルギーの遮蔽を阻害する効果が大い, など様々なことがわかっている [3, 4] が, 更なる研究を要する分野である.

No.	$S$	$S_z$	$E$	Eigenstate
1	0	0	$U$	$\frac{1}{\sqrt{2}}( \uparrow\downarrow; 0\rangle -  0; \uparrow\downarrow\rangle)$
2			$\left(1 + \frac{1}{a}\right) \frac{U}{2}$	$\frac{\sqrt{1+a}}{2}( \uparrow\downarrow; 0\rangle +  0; \uparrow\downarrow\rangle) + \sqrt{\frac{1-a}{2}} 0, 0\rangle$
3			$\left(1 - \frac{1}{a}\right) \frac{U}{2}$	$\sqrt{\frac{1+a}{2}} 0, 0\rangle - \frac{\sqrt{1-a}}{2}( \uparrow\downarrow; 0\rangle +  0; \uparrow\downarrow\rangle)$
4	1	+1	0	$ 1, +1\rangle$
5		0		$ 1, 0\rangle$
6		-1		$ 1, -1\rangle$

表 4.1 2 電子 2 サイトハバード模型 eq. (4.20) の固有エネルギー.  $a^{-2} = 1 + (4t/U)^2$  と定義した.

で定義すると、これらは  $\mathcal{H}$  と交換し、 $S^2$ ,  $S_z$ ,  $N$  で固有状態を指数付けできる.  $N = 2$  の場合について、(4.21) の 6 状態から作る固有状態について、 $a^{-2} = 1 + (4t/U)^2$  と書いて、固有エネルギーを求めた結果が、表 4.1 である. ホッピングに比してクーロン斥力が大きい  $t/U \ll 1$  の場合、この表より、直接交換相互作用と同様の計算によって有効スピンハミルトニアンが

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = -J \left( \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 - \frac{1}{4} \right), \quad J = -\frac{4t^2}{U} \quad (4.23)$$

と得られ、やはり反強磁性的相互作用が得られる.

## 4.2 超交換相互作用

磁性体の中には、次章の磁性絶縁体などもそうであるが、磁性イオンの間に閉殻構造を持つ陰イオンが存在していることがしばしばある. 図 4.1(a) の結晶構造は、ペロブスカイト型の  $\text{KFeF}_3$  で、ネール温度 (後出) 173 K の反強磁性体である.  $\text{Fe}^{2+}$  の間に  $\text{F}^{-1}$  が挟まった構造をしている. このような場合にも、磁性イオンのスピン間に相互作用が働く機構が古くから考えられており、**超交換相互作用** (superexchange interaction) と呼ばれている. その名の通り、基本的には交換相互作用であるが、出発点で陰イオンにスピンがないため、陰イオンにまずスピンを生じさせてからスピン間の相互作用を入れるため、2 次摂動効果となる.

モデルとして考えられているのは、図 4.1(b) のように、陰イオンから電子が一部磁性イオンに移動し、結果として陰イオンにもスピンが現れ、このスピンと反対側の磁性イオンとの間に交換相互作用が生じる、というものである. 陰イオンの非摂動状態はスピンに対して対称であるが、磁性イオンに対するホッピングは磁性イオンのスピンに対する非対称性を反映して非対称になる. このため、陰イオン上に現れる (ホッピング) 摂動によるスピンの向きは磁性イオンのスピンの向きに依存する. こうして現れた陰イオン上のスピンがもう一方の磁性イオンと交換相互作用を行えば、結果として磁性イオン間に交換相互作用が生じることになる. 以上が、非磁性の陰イオンを介して磁性イオン

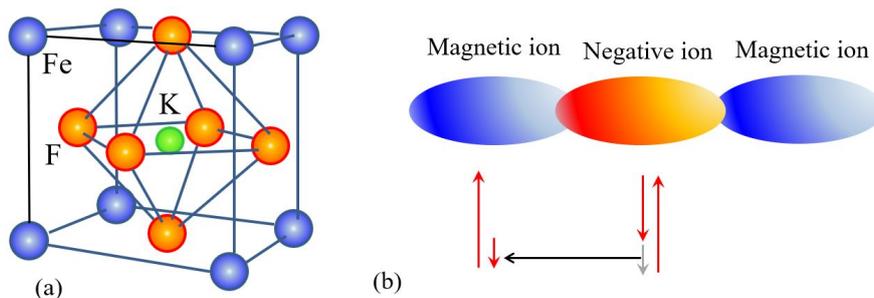


図 4.1 (a) ペロブスカイト構造を持つ反強磁性体  $\text{KFeF}_3$  の結晶構造. (b) 超交換相互作用の模式図.

間に相互作用を生じる機構であり、1つ非磁性サイトを介していることを示すために超交換相互作用と呼ばれている [5].

### 4.2.1 条件による変化

超交換相互作用は、電子のサイト間ホッピングが元になっているため、反強磁性的になりそうに思われるが、3 サイトの問題であるため、そう簡単ではなく<sup>\*3</sup>、磁性イオン-陰イオン-磁性イオンの結合角によって強磁性結合、反強磁性結合が変わる。これを半経験則としてまとめたものを **Goodenough-金森則** という。

今、陰イオンを介して相互作用を行う  $d$  軌道の組み合わせ  $(i, j)$  を考え、相互作用を

$$-\sum_{i,j} 2J_{\text{eff}}(i,j) \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad (4.24)$$

とする。ここで、簡単に、それぞれの磁性イオン上ではフントの規則が成立しており、合成スピン  $\mathbf{S}_1 = \sum_i \mathbf{s}_{1i}$ ,  $\mathbf{S}_2 = \sum_j \mathbf{s}_{2j}$  が最大の状態が実現しているとする。すると、各イオン上の開殻電子数を  $n$  として  $\mathbf{s}_i = \mathbf{S}/n$  とでき、結局相互作用は

$$-2J_{12} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (4.25)$$

の形に書けることになる。この  $J_{12}$  の大きさと符号に関する経験則が Goodenough-金森則である [6, 7] が、これについては金森自身の表現を記しておく、( $J_{12}$  を計算することの困難を述べた後)「 $J_{12}$  の大きさと符号については、しかしかなり漠然とした形での規則があって、理論的にもそれを説明することができるし、また実験値ともよくあっている。 [8]」

例えば、図 4.2(a) のように、2 個の磁性イオンとその間の陰イオンとが一直線になっている時には、同種の磁性イオン間の相互作用は  $J < 0$  で反強磁性的である。しかし、もし一方の  $d$  電子数が 5 以上 (半分を超える)、他方が 5 以下 (半分以下) の場合には  $J > 0$  で強磁性的となる。

図 4.2(b) のように、陰イオンのところで並びが  $90^\circ$  に折れ曲がる構造である場合は、(a) とは傾向が逆になり、同種イオンの場合は  $d^5$  の場合を除いて強磁性的になる。但し、様々な例外や場合分けがあり、詳細は金森の論文 [7] や、レビュー論文 [5] を参照のこと。

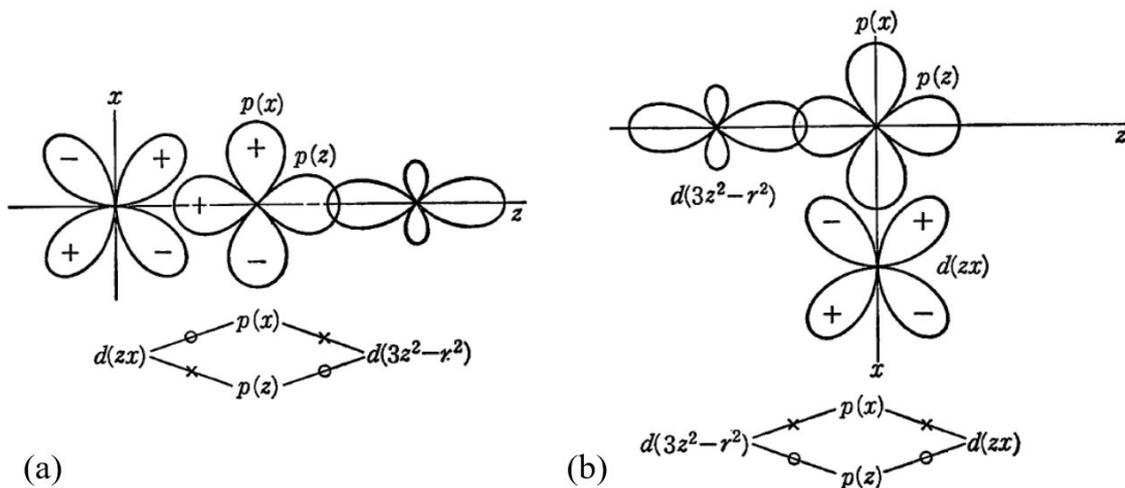


図 4.2 超交換相互作用に関する Goodenough-金森則を説明する例。(a) 磁性イオンと陰イオンが一直線に並ぶ ( $180^\circ$ ) 例。(b) 陰イオンのところで結合が  $90^\circ$  に折れ曲がる例。+、- は軌道の符号 (位相)。軌道図の下に描いた軌道間を結ぶ線は電子のホッピングを表し、○×はホッピングの可否を表す。 [8] より。

<sup>\*3</sup> 逆に 2 つの相互作用が反強磁性的なら合成相互作用は強磁性的になっても良い。

## 4.3 s-d 交換相互作用

超交換相互作用は、結晶が絶縁的で伝導電子が存在しない状況を考えていた。逆に、結晶が金属で、磁性イオン周辺に多数の伝導電子が存在して局在スピンの相互作用する場合を考える。これは、例えば、少量の Fe や Mn など非磁性の金属に不純物として混入した場合に起きる状況である。

### 4.3.1 局在モーメント周辺の伝導電子

磁性不純物原子の全スピン演算子を  $\mathbf{S}$ 、伝導電子のスピン演算子を  $\mathbf{s}$  とし、前者による後者の  $|\mathbf{k}, \sigma\rangle \rightarrow |\mathbf{k}', \sigma'\rangle$  という散乱要素を

$$\mathcal{H}_{\text{scatt}} = -2J_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \mathbf{S} \cdot \mathbf{s} \quad (4.26)$$

と表す。ここで、 $2\pi/k$  が散乱中心の半径よりも十分長いという長波長近似で、 $J_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = J$  (const.) とする。これはすなわち、不純物位置での  $\delta$ -関数型 (点接触) 相互作用を考えていることになり、上記は不純物位置を原点  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$  に取って、

$$\mathcal{H}_{\text{scatt}} = -2J\delta(\mathbf{r}) \mathbf{S} \cdot \mathbf{s} \quad (4.27)$$

と近似される。このような相互作用について、伝導電子を  $s$ 、局在磁性イオンを  $d$  のように代表させて、**sd 交換相互作用** (sd exchange interaction) と呼ぶ。これが生み出す多体効果については、また後で述べる予定である。式 (4.27) は、伝導電子スピンから見ると、原点で  $\mathbf{S}$  の向いた方向に  $\delta$ -関数的な有効磁場  $2J\mathbf{S}\delta(\mathbf{r})/(g_e\mu_B)$  があるように見える。これをフーリエ変換して

$$\mathbf{B}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \frac{2J\delta(\mathbf{r})}{g_e\mu_B} \cdot \mathbf{S} = \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3\sqrt{V}} \mathbf{B}_q e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.28)$$

とする。伝導電子の磁化を  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$  として、波数空間帯磁率  $\chi(\mathbf{q})$  を

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \int \chi(\mathbf{q}) \mathbf{B}_q \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3\sqrt{V}} \quad (4.29)$$

で定義する。

簡単のため、自由電子で考えることにする。平面波状態に対して式 (4.27) を摂動として扱い、

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \pm \frac{JS}{V} \int \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{E(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - E(\mathbf{k})} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3\sqrt{V}}. \quad (4.30)$$

複号  $\pm$  は、 $\mathbf{S}$  と  $\mathbf{s}$  の内積の符号を反映したものである。これより、

$$\mathbf{m}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{g_e\mu_B}{2} (\varphi_{\mathbf{k}-}^* \varphi_{\mathbf{k}-} - \varphi_{\mathbf{k}+}^* \varphi_{\mathbf{k}+}) = -\frac{g_e\mu_B JS}{V^2} \int \left( \frac{1}{E(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - E(\mathbf{k})} + \frac{1}{E(\mathbf{k}-\mathbf{q}) - E(\mathbf{k})} \right) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \quad (4.31)$$

であるから、これを  $\mathbf{k}$  について足し上げたものと式 (4.28), (4.28) より、

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{q}) &= \frac{g_e^2\mu_B^2}{2V} \int_{\mathbf{k} \leq k_F} \left( \frac{1}{E(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - E(\mathbf{k})} + \frac{1}{E(\mathbf{k}-\mathbf{q}) - E(\mathbf{k})} \right) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\ &= \frac{3N}{8} \frac{(g_e\mu_B)^2}{E_F} \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4qk_F} \log \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right) \end{aligned} \quad (4.32)$$

が得られた。ここで、最後の  $(\dots)$  のところは、 $x = q/2k_F$  とすると、

$$f(x) = 1 + \frac{1-x^2}{2x} \log \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \quad (4.33)$$

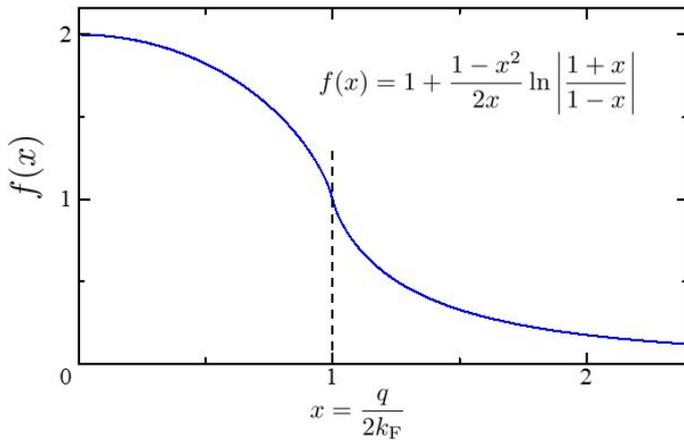


図 4.3 式 (4.33) の  $f(x)$  をプロットしたものである。偶関数なので  $x > 0$  についてのプロット。

のように書かれる<sup>\*4</sup>。関数概形を図 4.3 に示した。

式 (4.32) の  $\chi q$  から、式 (4.29) によって  $m(r)$  を計算するため、積分

$$\begin{aligned} F(r) &= \frac{1}{2\pi} \int dq e^{iq \cdot r} f\left(\frac{q}{2k_F}\right) = \frac{2}{r} \int_0^\infty q \sin(qr) f\left(\frac{q}{2k_F}\right) dq \\ &= \frac{1}{r} \int_{-\infty}^\infty q \sin(qr) f\left(\frac{q}{2k_F}\right) dq \end{aligned} \quad (4.34)$$

を計算する必要がある。部分積分を適用すると、 $df/dx$  が図 4.3 のように  $x = 1$  で発散することから、主値積分を取り、

$$\int_{-\infty}^\infty \frac{\sin[2k_F r(1 \pm x)]}{1 \pm x} dx = \pi, \quad \int_{-\infty}^\infty \frac{\cos[2k_F r(1 \pm x)]}{1 \pm x} dx = 0 \quad (4.35)$$

も使用することで、

$$F(r) = -16\pi k_F^3 \frac{2k_F r \cos(2k_F r) - \sin(2k_F r)}{(2k_F r)^4} \quad (4.36)$$

と求めることができる。これより、局所磁化  $m(r)$  が、

$$m(r) = -\frac{3}{32\pi^2} \frac{N g_e \mu_B F(r) J}{E_F} S_z \quad (4.37)$$

と求まる。ただし、原点の  $S$  の方向を  $z$  として、その期待値  $S_z$  を使用した。

### 4.3.2 RKKY 相互作用

式 (4.37) の中で、 $r$  への依存性を表す (4.36) の右側  $r$  依存部分を図 4.4 にプロットした。磁性不純物イオンから遠ざかるにつれて振動しながら減衰していく様子がわかる。

減衰してしまわない距離に別の磁性イオンが存在したとすると、伝導電子はこちらとも sd 交換相互作用を行うから、結果として 2 つの磁性イオンスピ間に交換相互作用が生じる。これを **RKKY 相互作用**<sup>\*5</sup> と呼ぶ。この相互作用は、磁性イオンスピンを結ぶベクトルを  $\mathbf{R}$  とすると、

$$-\int m(r) \mathbf{B}_{\text{eff}}(r - \mathbf{R}) dr = \frac{3N}{16\pi^2} \frac{J^2}{E_F} F(R) S_{1z} S_{2z} \quad (4.38)$$

と見積もることができる。磁性イオンスピンを  $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$  とした。また、原点のこの表式は、期待値である  $m(r)$  を使用しているため  $z$  方向の期待値の積となっているが、交換相互作用であるから、量子力学的計算をするための演算子として、 $S_{1z} S_{2z}$  を  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  で置き換えて、RKKY 相互作用ハミルトニアンとすることもできる。

<sup>\*4</sup> フェルミ分布関数と紛らわしい (関数形状まで似ている) が、記号払底のところへ業界記法なので致し方ない。

<sup>\*5</sup> Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida の頭文字を取ったもの [9, 10, 11]。

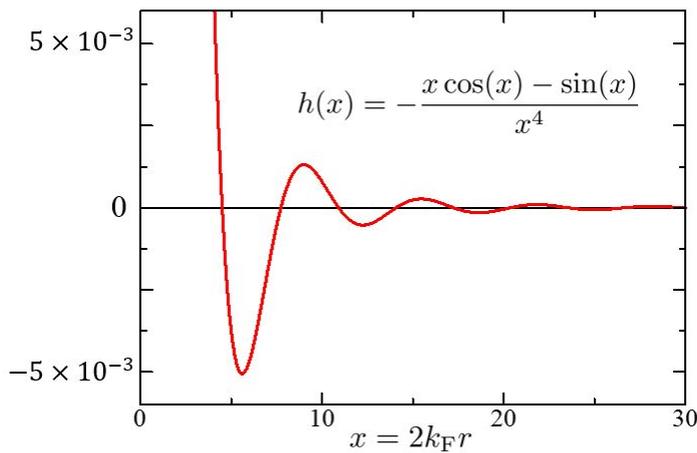


図 4.4 式 (4.36) の中の特に  $r$  依存部分の  $-(x \cos x - \sin x)x^4$  ( $x = 2k_F r$ ) をプロットしたもの. 振動しながらゼロに収束する.

式 (4.38) のように, RKKY 相互作用は,  $(2k_F)^{-1}$  程度の周期で振動しながら,  $R^{-3}$  程度で小さくなる. ただし, イオン間の距離が近く, 図 4.4 で原点近くであれば, sd 交換相互作用の符号が何であっても, RKKY 相互作用はこれが 2 回働いたため, 強磁性的になる. これにより, de Gennes は不純物濃度が高い場合に系全体が強磁性を示す可能性を指摘している [12] が, 現実にそのような系があり得るのか, 実際に実現しているのか, などについてはまだ十分に理解されていない状況である.

## 4.4 二重交換相互作用

Mn ペロブスカイト型化合物磁性体の強磁性を説明するために Zener により [13] 導入されたのが, **二重交換相互作用 (double exchange interaction)** である. 具体的物質としては例えば,  $\text{LaMnO}_3$  で, この物質そのものは絶縁性の超交換相互作用による反強磁性体である. ところが, La の一部を Ca で置換した  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0.2 < x < 0.4$ ) は, 金属的な伝導性を示すようになるとともに, 強磁性体に転移する.

この系を図 4.5 のようにモデル化する.  $3d$  電子は, 正八面体ポテンシャルにより  $t_{2g}$  軌道と  $e_g$  軌道に分裂している.  $t_{2g}$  軌道はエネルギーが低く局在性が強い一方,  $e_g$  軌道は比較的広がっているため, 隣接する酸素の  $2s, 2p$  軌道と一定程度混成してバンドを作っている.  $\text{LaMnO}_3$  では, Mn は  $3+$  であり,  $e_g$  軌道に 1 個ずつ電子が入った高スピン状態になっている. バンドが形成されているにもかかわらず絶縁体であるのは, 隣接  $e_g$  軌道にホッピングしようとする (反強磁性によりスピンは逆向きでトンネル可能) と, サイト上でのクーロン反発  $U$  があるためである. これは, 4.1.3 節のハバード模型に近い状況であり, このように電子相関によって生じる絶縁体を **モット絶縁体 (Mott insulator)** と呼ぶ.

La( $3+$ ) の一部を Ca( $2+$ ) で置換すると Mn の一部電子が Ca に移動することで,  $\text{Mn}^{4+}$  のサイトが生じる.  $\text{Mn}^{4+}$  では, 図のように  $e_g$  サイトが空になっており (半導体物理の用語を使用して, 「正孔をドーピングした」のような表現をすることもある), 酸素原子を介して電子が移動でき, 絶縁体を形成していた電子相関が破れて金属的な伝導性を示す. この金属状態では,  $e_g$  電子が隣接 Mn イオンに移動した場合のエネルギーは, イオン内でのフントの規則を考え

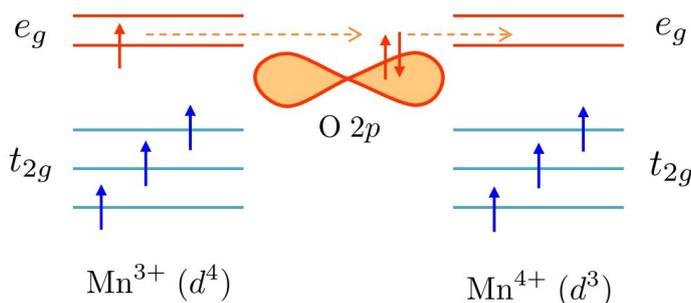


図 4.5 二重交換相互作用の模式図.

ると,  $t_{2g}$  電子スピンの2つのイオン間でそろっていた方が低く, トンネル確率が高い方が  $e_g$  電子の運動エネルギーが下がり, 全体としてもエネルギーが下がる. これにより強磁性が発現する.

以上の定性的説明からわかるように, 一種の運動交換相互作用と見ることもできる. ここまで, 超交換相互作用, RKKY 相互作用, 二重交換相互作用の3つを見てきた. これらの「見た目」は随分と異なっているように見えるが, 考えてみると, 本質的な違いがあるのかどうか難しいところである. ○○相互作用というのも, 固体中の様々な環境に応じて現れる様々なスピンの複雑な振舞いを何とか簡潔に理解したい, と考える人間の要求・分類によるものであり, より基本的な物理法則とはレベルの異なるものである. 相互作用の分類にこだわるのはあまり意義のある考え方ではない. 特にスピンの場合, 相互作用は付録 7A に述べたようなエンタングルメントの魔法によるものであり, 量子計算などでもそうであるように, 魔法が解けてしまう場合もあることも忘れてはならない.

## 4.5 異方性交換相互作用

実際の結晶中電子はバンド構造など複雑であることが多く, 空間異方性を持っている. この軌道の異方性は, スピン軌道相互作用を通してスピンの異方性に反映される. 交換相互作用を考える際も, 一般には異方性を考慮する必要がある. そこで, サイト  $i, j$  間の交換相互作用をテンソル  $J_{ij}$  の形で書き, スピン系のハミルトニアンを

$$\mathcal{H} = \sum_j \mathcal{H}_A(\mathbf{S}_j) - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} {}^t \mathbf{S}_i \mathbf{J}_{ij} \mathbf{S}_j \quad (4.39)$$

とする.  ${}^t \mathbf{a}$  は  $\mathbf{a}$  の転置である. サイト (イオン) の異方性エネルギーを  $\mathcal{H}_A$  と書いた. テンソルの「足」を  $J_{ij}^{\mu\nu}$  のように書き,  $(\mu, \nu)$  について対称部分・反対称部分に分け, それぞれを,

$$J^{\mu\nu} = \frac{1}{2} [(J^{\mu\nu} + J^{\nu\mu}) + (J^{\mu\nu} - J^{\nu\mu})] \equiv K^{\mu\nu} + \sum_{\xi=x,y,z} \epsilon_{\mu\nu\xi} D^\xi \quad (4.40)$$

と定義する.  $\epsilon_{\mu\nu\xi}$  は完全反対称テンソル (Levi-Civita 記号) である. サイトの  $(i, j)$  は略した. 右辺第2項, 反対称部分に相当する式 (4.39) の部分は

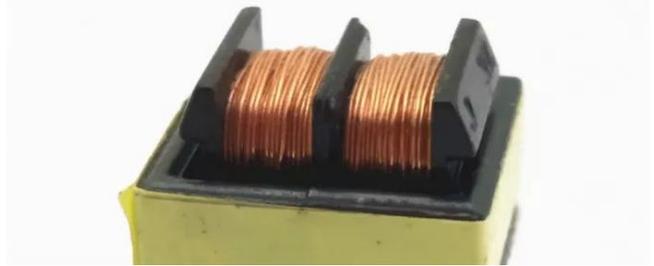
$$\mathcal{H}_{ij}^{(\text{DM})} = {}^t \mathbf{S}_i \left\{ \sum_{\xi} \epsilon_{\mu\nu\xi} D_{ij}^\xi \right\} \mathbf{S}_j = \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (4.41)$$

と表せる.  $\mathbf{D}_{ij} = -\mathbf{D}_{ji}$  であり, この反対称交換相互作用  $\mathcal{H}_{ij}^{(\text{DM})}$  を **Dzyaloshinskii-守谷 (DM) 相互作用** [14, 15] と呼ぶ.

DM 相互作用は, 反強磁性体, 弱強磁性体の磁気異方性の議論に重要である他, 近年は, 薄膜間の磁氣的相互作用などスピントロニクス分野でも大変重要なものになっている.

## 第5章

# 磁性絶縁体の理論



フェライトコア トランス

磁性体の中には、**フェライト** (ferrite,  $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $A=\text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn, \dots}$ ) を代表格とする多くの絶縁体が存在する。これらは、特に高周波用途には渦電流、表皮効果が生じないため金属磁性体に比して圧倒的に有利であり、高周波技術には非常に大きな貢献をしている。また、錆などの劣化が少ない事から、黒板・ホワイトボードなどで使っているマグネットや切って使えるマグネットシートなどもフェライトを主に使用している\*<sup>6</sup>。

前章では、スピン間の相互作用の表現としてハイゼンベルク模型を導入した。ハイゼンベルク模型は、本質的に多体効果である磁性を取り扱うには、人間にわかりやすい模型の一つである。絶縁体においては、局在スピン間に超交換相互作用が働き、本質的なところではハイゼンベルク模型に近い状態が実現している可能性がある。この模型にどのような現象が起こるのか見て行こう。

## 5.1 分子場理論

多体効果の処理の中で最も基本的な平均場近似を考える。これは、磁性分野では、**分子場近似** (molecular field approximation) と呼ばれることもある。

### 5.1.1 強磁性ハイゼンベルク模型

式 (4.13) のハイゼンベルク模型に磁束密度  $\mathbf{B}$  の磁場が印可された状態

$$\mathcal{H} = -2J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \mu \sum_i \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_i \quad (5.1)$$

を考える。  $\langle i,j \rangle$  としては、最近接サイト間で和を取る、とする。  $J > 0$  で強磁性的、  $\mu$  も正とする。 サイト  $i$  に対する平均場近似を行い、周囲のスピンを平均値で置換する。

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}(i) = -2J \sum_{\delta} \langle \mathbf{S}_{i+\delta} \rangle \cdot \mathbf{S}_i - \mu \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_i = -\mu \mathbf{B}_{\text{eff}} \cdot \mathbf{S}_i. \quad (5.2)$$

$\delta$  は最近接について取る。 (5.2) の実効磁場  $\mathbf{B}_{\text{eff}}$  は、分子場とも呼ばれ、

$$\mu \mathbf{B}_{\text{eff}} = 2J \sum_{\delta} \langle \mathbf{S}_{i+\delta} \rangle + \mu \mathbf{B} \quad (5.3)$$

\*<sup>6</sup> かなり以前は磁気テープも主にフェライトであった。

である。

ここで、(2.51) 式のイオン 1 個あたりの磁化  $M$  の表式を使い、今の表記に合わせて (特に  $J$  が紛らわしいため)  $gJ\mu_B \rightarrow \mu$ ,  $J \rightarrow S$ , ブリュアン関数  $B_J \rightarrow B_S$  とすると、

$$M = \mu S B_S \left[ \frac{\mu S}{k_B T} \left( B + \frac{2\alpha_z J}{\mu^2} M \right) \right] \quad (5.4)$$

である。  $\alpha_z$  は最近接サイト数で、  $\mathbf{B}$  の向きを  $z$  軸方向に取った。式 (5.4) は  $M$  に対して方程式の形になっており、一種の無撞着 (self-consistent) 方程式である。

ブリュアン関数  $B_S$  は、  $\coth$  を展開することで、展開形

$$B_S(x) = \frac{S+1}{3S} x - \frac{1}{90} \frac{[(S+1)^2 + S^2](S+1)}{S^3} x^3 + \dots \quad (5.5)$$

を用いて、式 (5.4) をべき展開すると

$$\left( 1 - \frac{2\alpha_z J}{\mu^2} \chi_0 \right) M + \frac{1}{90} [(S+1)^2 + S^2] \frac{1}{(k_B T)^3} \left( \frac{2\alpha_z J}{\mu^2} \right)^2 M^3 = \chi_0 B \quad (5.6)$$

という形になる。  $\chi_0 = \mu^2 S(S+1)/3k_B T$  は、(2.53) 式のキュリー則を表している。

$B = 0$  に対して、(5.6) が  $M = 0$  以外の解を持ち得れば、この系に強磁性状態が存在できることになる。その条件は、(5.6) 左辺の  $M$  1 次項の係数がゼロになることである、これより、強磁性転移温度 (キュリー温度 (Curie temperature))  $T_C$  が、

$$k_B T_C = \frac{2}{3} S(S+1) \alpha_z J \quad (5.7)$$

として求められる。  $T > T_C$  での帯磁率は、式 (5.6) より、やはり 1 次の項を拾って

$$\chi = \chi_0 \left( 1 - \frac{2\alpha_z J}{\mu^2} \chi_0 \right)^{-1} = \mu^2 \frac{S(S+1)}{3k_B(T - T_C)} \quad (5.8)$$

となり、  $(T - T_C)^{-1}$  と発散する。この振舞いはキュリー-ワイス則 (Curie-Weiss law) と呼ばれる。

## 付録 7A：量子もつれと量子ドット実験

磁気を介したスピン間相互作用は大変弱いものであったにも関わらず、軌道との関係が生じることで強いスピン間相互作用が生じることを見た。このことから、スピン・ハミルトニアンと呼ばれるモデルを導入してきた。このように、量子論においては、異なる自由度についての相互作用モデルであるはずのものが、ある条件下において操作対象とする自由度を入れ替えることが許されることがある。これは、量子情報分野で量子もつれ (quantum entanglement) と呼ばれている概念によるものである。

### 7A.1 量子もつれと有効ハミルトニアン

良くご存知の概念だと思うので、ごく簡単に紹介する。今、直交基底  $\{|1\rangle, |2\rangle\}$  と  $\{|p\rangle, |q\rangle\}$  とで張られる 2 つの系を考える。それぞれの系の状態を表す波動関数を  $|\psi\rangle = a_1 |1\rangle + a_2 |2\rangle$ ,  $|\phi\rangle = a_p |p\rangle + a_q |q\rangle$  とする。これら 2 つ

の系が全く無関係であれば、この2つの系を合わせた合成系は(もちろん、何も関係がなくても合成系を考えることができる)、

$$|\Psi_n\rangle = |\psi\rangle \otimes |\phi\rangle = a_1 a_p |1\rangle |p\rangle + a_1 a_q |1\rangle |q\rangle + a_2 a_p |2\rangle |p\rangle + a_2 a_q |2\rangle |q\rangle \quad (7A.1)$$

のように、常に2つの波動関数の直積で表される。一方、何等かの要因により合成系波動関数が

$$|\xi\rangle = (|1\rangle |p\rangle + |2\rangle |q\rangle) / \sqrt{2} \quad (7A.2)$$

のように書かれる状態となったとする。このような状態において、 $|\psi\rangle$  に対して観測を行い、例えば1であると決定したとすると、 $|\phi\rangle$  系については観測もせず、この2つの系の間に相互作用もない場合であっても、 $|\phi\rangle$  の状態は、 $p$  に決定してしまう。この時、 $|\psi\rangle$  と  $|\phi\rangle$  はもつれている(エンタングルしている)(entangled)と言う。このことを明瞭に指摘したのが有名な EPR 論文 [16] である [17]。特に式 (7A.2) の状態は、最大エンタングル状態と呼ばれ、一方の系についての操作と他方についての操作が不可分である。

さて、今、更に何らかの原因により、

$$|\zeta\rangle = (|1\rangle |q\rangle + |2\rangle |p\rangle) / \sqrt{2} \quad (7A.3)$$

として、考えている系において基底空間が  $\{|\xi\rangle, |\zeta\rangle\}$  に限定されたとする。 $\{|1\rangle, |2\rangle\}$  系で働くハミルトニアン

$$\mathcal{H}_n = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} \quad (7A.4)$$

を考えると、

$$\langle \xi | \mathcal{H}_n | \xi \rangle = h_{11} + h_{22}, \quad \langle \xi | \mathcal{H}_n | \zeta \rangle = h_{12} + h_{21}, \quad \langle \zeta | \mathcal{H}_n | \zeta \rangle = h_{11} + h_{22} \quad (7A.5)$$

である。従って、 $\{|p\rangle, |q\rangle\}$  系で働き、結果として  $\mathcal{H}_n$  と全く同じ行列

$$\mathcal{H}_a = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} \quad (7A.6)$$

を与えるハミルトニアン  $\mathcal{H}_a$  があったとすると、基底空間  $\{|\xi\rangle, |\zeta\rangle\}$  においては、 $\mathcal{H}_n$  と  $\mathcal{H}_a$  は全く同じ結果を与える。

以上のように、「有効ハミルトニアン」という概念は、考える基底空間が2つの系あるいは2つの自由度がエンタングルした状態に限定されたため、「演算子」として一見全く異なる働きをしながら、全く等価なものである、ということが出来る。このように、量子物理学では、明示的に意識しなくても様々なところで量子もつれの概念が使用されている。

## 7A.2 量子もつれと観測

量子もつれは、理論のためだけの道具ではなく、実験にも縦横に活用され、EPR のパラドックスがあり得ない思考実験などではなかったことを裏付けている。

磁場中でのスピンのラーモア歳差運動を捉える実験として、常磁性共鳴実験を紹介した。この時は、共鳴時にスピン系が電磁波のエネルギーを吸収して共鳴器の Q が下がる効果を使用していた。マクロな共鳴器の特性に変化を与えるため、通常のマイクロ波による実験では、最低でも  $10^{10}$  個程度のスピンが必要と考えられる [18]。これは、双極子であるスピンが発生する磁場を検出する、いわば式 (4.1) で表される相互作用を使用しているため、信号は極めて微弱であり1個のスピンからの検出は絶望的である。

「測定とは何か」を考えてみると、被測定自由度を、人間が直接判別できる自由度にエンタングルさせることである。被測定系として、 $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ 、人間が判別できる自由度系を  $\{|A\rangle, |B\rangle\}$  とすると、最大エンタングル状態

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\rangle |A\rangle + |\downarrow\rangle |B\rangle] \quad (7A.7)$$

を作り出すことが測定であり、 $\{|A\rangle, |B\rangle\}$  は実は積分が完了している状態であるから、この  $\Psi$  ができた時点で測定は完了したことになる\*7。

であれば、スピンの例では、磁気モーメントを通してフォトンとエンタングルさせるのではなく、もっと自由度を積分してより強い効果を得られる自由度とエンタングルできれば、感度を桁違いに上げられる可能性がある。

### 7A.3 2種類のブロッケード

このための道具立てが、クーロンとパウリの2種類のブロッケードである。後者は前者を基礎に、やはりエンタングルを使って電流の阻害を起こす。

以下、講義ではきちんと説明する予定。以下は工事中のため、次回のノートにフルで掲載予定。

## 参考文献

- [1] Høgni Weihe and Hans U. Güdel. Quantitative interpretation of the goodenough-kanamori rules: a critical analysis. *Inorganic Chemistry*, Vol. 36, No. 17, pp. 3632–3639, August 1997.
- [2] Zhishuo Huang, Dan Liu, Akseli Mansikkamäki, Veaceslav Vieru, Naoya Iwahara, and Liviu F. Chibotaru. Ferromagnetic kinetic exchange interaction in magnetic insulators. *Phys. Rev. Research*, Vol. 2, p. 033430, Sep 2020.
- [3] 本郷研太, 小山田隆行, 川添良幸, 安原洋. フント則の起源は何か?(最近の研究から). 日本物理学会誌, Vol. 60, No. 10, pp. 799–803, 2005.
- [4] 佐甲徳栄. ヘリウム様原子におけるフントの第一規則の起源 (解説). 日本物理学会誌, Vol. 68, No. 6, pp. 358–365, 2013.
- [5] Jacques Curély. The microscopic mechanisms involved in superexchange. *Magnetochemistry*, Vol. 8, No. 1, p. 6, December 2021.
- [6] John B. Goodenough. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites  $[La, m(II)]MnO_3$ . *Phys. Rev.*, Vol. 100, pp. 564–573, Oct 1955.
- [7] Junjiro Kanamori. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 10, No. 2-3, pp. 87–98, July 1959.
- [8] 金森順次郎. 磁性 (新物理学シリーズ 7). 培風館, 1969.
- [9] M. A. Ruderman and C. Kittel. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Phys. Rev.*, Vol. 96, pp. 99–102, Oct 1954.
- [10] Tadao Kasuya. A theory of metallic ferro- and antiferromagnetism on zener's model. *Progress of Theoretical Physics*, Vol. 16, No. 1, pp. 45–57, July 1956.
- [11] Kei Yosida. Magnetic properties of cu-mn alloys. *Phys. Rev.*, Vol. 106, pp. 893–898, Jun 1957.
- [12] P.G. De Gennes. Polarisation de charge (ou de spin) au voisinage d'une impureté dans un alliage. *Journal de Physique et le Radium*, Vol. 23, No. 10, pp. 630–636, 1962.
- [13] Clarence Zener. Interaction between the  $d$ -shells in the transition metals. ii. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Phys. Rev.*, Vol. 82, pp. 403–405, May 1951.
- [14] Igor Dzyaloshinsky. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. *Journal of physics and chemistry of solids*, Vol. 4, No. 4, pp. 241–255, 1958.
- [15] Tôru Moriya. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Physical review*, Vol. 120, No. 1, p. 91, 1960.

\*7 これは、Schrödinger の猫で言えば、ふたを開ける前から猫は死んでいるか生きてるか決まっている、という立場である。

- [16] A. Einstein, B. Podolsky, and N. Rosen. Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete? *Phys. Rev.*, Vol. 47, pp. 777–780, May 1935.
- [17] Giuliano Benenti, Giulio Casati, Davide Rossini, and Giuliano Strini. *Principles of Quantum Computation and Information: A Comprehensive Textbook*. World Scientific Publishing Company, 1 2019.
- [18] Patrick Bertrand. *Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy: Fundamentals*. Springer, 2 2020.

# 講義ノート 磁性 第8回

2022年6月1日 勝本信吾 東京大学物性研究所 (理学系研究科物理学専攻)

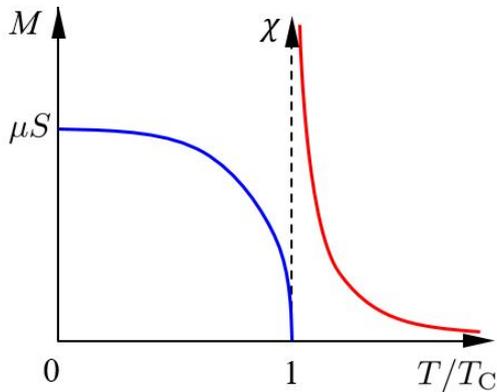


図 5.1 分子場近似により得られた,  $T > T_C$  での帯磁率  $\chi$ ,  $T < T_C$  での自発磁化  $M$  の振舞いを模式的に描いた.

前回より, 磁性絶縁体のモデルとして, ハイゼンベルク模型を考えている. 平均場 (分子場) を導入し, ブリュアン関数の展開 (式 (5.6)) により得られた方程式からキュリー-ワイス則

$$\chi = \frac{\mu^2 S(S+1)}{k_B} \frac{1}{T - T_C} \quad (5.8)$$

を導くことができた.  $T < T_C$  では,  $B = 0$  に対して,  $M \neq 0$  の解が存在し,  $T_C$  近傍では, 展開式 (5.6) で  $M^3$  の項まで拾って,

$$M = \mu \sqrt{\frac{10}{3}} \frac{S(S+1)}{\sqrt{(S+1)^2 + S^2}} \sqrt{1 - \frac{T}{T_C}} \quad (5.9)$$

が得られる.

$T \ll T_C$  では, 逆にブリュアン関数の  $x \gg 1$  に対する近似

$$B_S(x) \sim 1 - \frac{1}{S} \exp\left(-\frac{x}{S}\right) + \left[\frac{2S+1}{S} \exp\left(-\frac{2S+1}{S}x\right)\right] \quad (5.10)$$

の最初の 2 項から,

$$M = \mu \left[ S - \exp\left(-\frac{3}{S+1} \frac{T_C}{T}\right) \right] \quad (5.11)$$

となり,  $T \rightarrow 0$  で完全な磁化  $\mu S$  に漸近する. 平均場近似での,  $\chi$  と  $M$  の温度依存性を, 図 5.1 に模式的にまとめた.

## 5.2 強磁性相転移の現象論: GL 理論

以上の簡単な扱いの中に, 強磁性相転移の協力現象 (cooperative phenomena) としての特性が現れている. 例えば, 式 (5.8) では,  $T \approx T_C$  で

$$\chi \propto \frac{1}{1 - (T_C/T)} = 1 + \frac{T_C}{T} + \left(\frac{T_C}{T}\right)^2 + \left(\frac{T_C}{T}\right)^3 + \dots$$

であり, 隣接サイトが作る有効磁場によって,  $T_C/T$  だけ余分に偏極が生じ, 隣接サイトにも同様に余分な偏極が生じてこれが更に余分な偏極を生む, という無限の循環が生じる.  $T = T_C$  で収束半径に達したところで自発磁化が生じる. このように簡単な模型ではあるが, 一応, 実体的な強磁性発現機構を考えたものであることがわかる.

そこで, 相転移の極めて一般的な性質からの議論を眺めて, 平均場近似で見たこととどのように対応しているか考えてみよう.

### 5.2.1 自由エネルギー

ここで取り上げるのは, 相転移の Ginzburg-Landau (GL) 理論である [1, 2]. 超伝導転移および超伝導を現象論的に理解するために導入されたが, 広範囲の相転移現象に適用可能であり, その後の臨界現象研究に大きな影響を与えた [3, 4]. これは, 自由エネルギーを, 磁化のように転移点で有限値を取るようなパラメーターの関数として考え, 熱

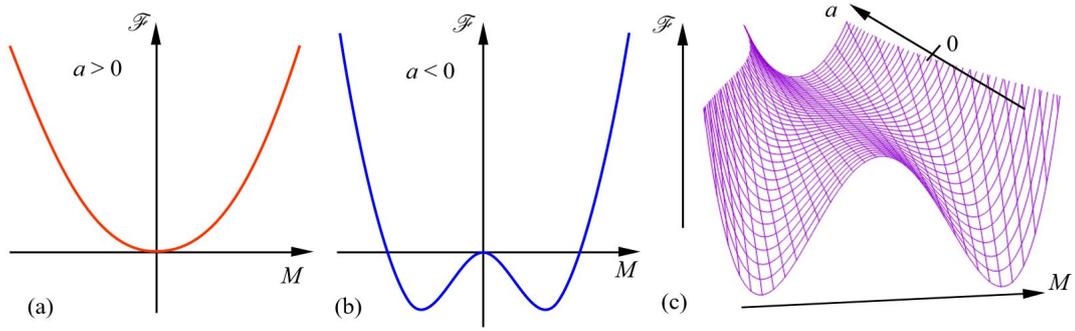


図 5.2 GL 理論で，自由エネルギー  $\mathcal{F}$  の  $M$  によるべき展開式 (5.14) の概形. (a)  $a \geq 0$  の場合. (b)  $a < 0$  の場合. (c)  $a$  を連続的に変化させ， $\mathcal{F}$  をワイヤフレームでプロットしたもの.

平衡状態では，自由エネルギーが最小値を取り，これを与えるパラメーター (磁化) が実際に現れるとする．1 スピンあたりの自由エネルギーを  $\mathcal{F}$  として，これが，磁化  $M$  の関数  $\mathcal{F}(M)$  としてどのように表されるかが問題である．

対称性を考慮するため，式 (5.1) のハミルトニアンで，対称性を低下させている磁場をゼロとする．この状態で，すべてのサイトのスピンを反転させる一種の対称操作を行う．

$$\forall i \quad \mathbf{S}_i \rightarrow -\mathbf{S}_i.$$

この操作に対して， $\mathbf{B} = 0$  のハミルトニアン (5.1) は明らかに不変である．従って， $\mathcal{F}$  も不変である．一方，

$$\mathbf{M} = \langle \mathbf{S}_i \rangle \rightarrow \langle -\mathbf{S}_i \rangle = -\mathbf{M} \quad (5.12)$$

であり，パラメーター  $M$  は符号が反転する．以上より，

$$\mathcal{F}(M) = \mathcal{F}(-M), \quad (5.13)$$

すなわち， $\mathcal{F}$  は  $M$  の偶関数である． $M$  の小さなところで  $\mathcal{F}$  をべき展開すると，4 次の項まで取って，

$$\mathcal{F}(M) = \mathcal{F}_0 + aM^2 + bM^4 \quad (5.14)$$

とすることができる．

式 (5.14) で，有限  $M$  に  $\mathcal{F}$  の安定点を持つために， $b > 0$  である．この時， $a \geq 0$  であれば，図 5.2(a) のように  $\mathcal{F}$  の安定点は常に  $M = 0$  である． $a < 0$  の場合，図 5.2(b) のように  $M$  が有限の位置に  $M = 0$  よりも自由エネルギーが下がって安定な点が生じる．安定点を得るための方程式は，

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial M} = 0 = 2aM + 4bM^3 = 2M(2bM^2 + a) \quad (5.15)$$

である．これは，式 (5.6) と同型，すなわち同じものを表しており，磁気状態方程式とも呼ばれる．図 5.2 のように，(a)  $a \geq 0$  では常磁性であり，(b)  $a < 0$  で強磁性が現れる． $a$  は  $\mathcal{F}(M)$  を決めるパラメーターであり， $M$  についての相転移点でゼロを通過する一方，特異な振舞いはしないはずである．従って， $a$  は転移に有効なパラメーターである，温度，圧力などの熱力学的パラメーターに対して，転移点周辺ではべき指数の最低次，1 次で変化する．このように， $a$  が連続的に変化した場合に， $\mathcal{F}(M)$  が連続的に変化し，転移点  $a = 0$  で  $\mathcal{F}$  の安定点が  $M = 0$  以外に現れる様子を，図 5.2(c) に示した．転移のパラメーターとして温度  $T$  を考えると， $a$  について「転移点でゼロを通過して  $T$  の 1 次」の表現として  $a = k(T_C - T)/T_C$  とすると，式 (5.15) の有限解  $M_0$  は

$$M_0 = \sqrt{-\frac{a}{2b}} = \sqrt{\frac{k(T_C - T)}{2bT_C}} \quad (5.16)$$

と得られる．

以上の理論では， $\mathcal{F}$  が転移点で連続であったから，強磁性転移として転移点で潜熱のない，2 次の相転移を考えていることになる．

## 5.2.2 自発的対称性の破れ

$T \leq T_C$  では、熱力学的な安定解は  $\mathcal{F}(M_0)$  である。この状態では、 $\langle M \rangle = M_0$  あるいは  $-M_0$  で、第1回の講義で見た、強磁性体の**自発磁化**が現れている\*1。式(5.14)の展開を得た際には、 $\forall i: \mathbf{S}_i \rightarrow -\mathbf{S}_i$  という対称操作に対して、ハミルトニアン(5.1)が対称であることから、パラメーター  $M$  に対する自由エネルギーの対称性(5.13)を導いた。 $T < T_C$  では、 $M = 0$  は不安定解となり、安定解の  $\pm M_0$  のどちらかが実現する。(5.13)によって、対称操作を行っても自由エネルギーは変化しないものの、 $M$  が状態を規定するパラメーターとなったため、今度は対称操作に対して状態が変化する。このように、系(ハミルトニアン)の対称性は保たれたまま実現する状態の対称性が破れる現象を**自発的対称性の破れ**(spontaneous symmetry breaking)と呼ぶ。これは、南部陽一郎によって、超伝導のBCS理論(およびBogoliubov理論)と質量のない粒子が質量を獲得する機構とのアナロジーとして導入され[5, 6, 7]、広範囲の物理現象に適用され、現在でも研究が進められている、物理学の基本概念の一つである。南部自身の一般向け解説書を始め、多くの解説が書かれている[8, 9, 10, 11]。

自発磁化  $M_0$  が生じた状態は、スピンの揃った方向を向いて等方的であった系に、スピンの揃うことによって異方性が生じている、と見ることができ、対称性が破れている。一方、スピンの揃うことで秩序が発生している。このことから、 $M_0$  のように、転移点で現れて秩序を代表するパラメーターを**秩序パラメーター**(order parameter)という。

## 5.3 臨界指数

自発磁化  $M_0$  が生じた状態での  $T$  の関数としての  $\mathcal{F}$  は、

$$\mathcal{F}(T) = \mathcal{F}_0 + aM_0^2 + bM_0^4 = \mathcal{F}_0 - \frac{a^2}{4b} = \mathcal{F}_0 - \frac{k^2(T_C - T)^2}{4bT_C^2} \quad (5.17)$$

と書かれる。

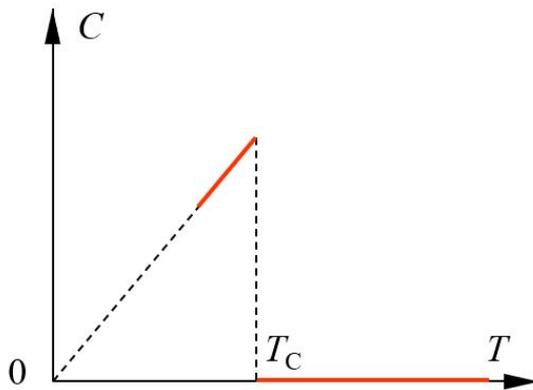
これより、比熱  $C$  は、 $T \leq T_C$  で

$$C = -T \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2} = \frac{k^2 T}{2bT_C^2} \quad (5.18)$$

である。一方、 $T \geq T_C$  では、 $M_0 = 0$  で、 $\mathcal{F}(T) = \mathcal{F}_0$  であるから、 $C = 0$  である。したがって、比熱には  $T = T_C$  で

$$\Delta C = \frac{k^2}{2bT_C} \quad (5.19)$$

だけの「飛び」が生ずることになる。この様子を左図に模式的に描いている。



以上の磁場  $B = 0$  状態に対して、有限磁場が印可された場合は、最も低次の近似ではハミルトニアン(5.1)で外部磁場の項を磁化  $M$  に対して  $-BM$  とすることが考えられる。すなわち、

$$\mathcal{F}(M) = \mathcal{F}_0 + aM^2 + bM^4 - BM \quad (5.20)$$

と1次の項を加える。すると、

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial M} = 0 = 2aM + 4bM^3 - B \quad (5.21)$$

で、転移点直上  $T = T_C$  では  $a = 0$  より  $M^3 \propto B$  である。

\*1 ただし、やはり講義で紹介したように、実験ではゼロ磁場でキュリー温度上から冷却していくと、マクロな自発磁化はそのままでは生じない。これは、磁性体内に磁区が形成され、磁束は内部の磁気回路を通して外部に漏れないようになっているからである。

以上見てきた、磁化  $M$ 、帯磁率  $\chi$ 、比熱  $C$  について、それぞれ、次のような形に書ける。

$$M \propto \begin{cases} B^{1/\delta} & (T = T_C), \\ (T_C - T)^\beta & (T < T_C), \end{cases} \quad (5.22a)$$

$$\chi \propto \begin{cases} (T - T_C)^{-\gamma} & (T > T_C), \\ (T_C - T)^{-\gamma'} & (T < T_C), \end{cases} \quad (5.22b)$$

$$C \propto \begin{cases} (T - T_C)^{-\alpha} & (T > T_C), \\ (T_C - T)^{-\alpha'} & (T < T_C). \end{cases} \quad (5.22c)$$

上の温度あるいは磁場のように、その変化によって系に相転移をもたらす有効な (relevant) パラメーターの臨界値からのずれを考え、転移点上で発散あるいはゼロを示すような量が「ずれ」に対してどう変化するかを示すべき指数を**臨界指数** (critical exponent) と呼ぶ。特に今考えている 2 次の相転移で有効な概念である。上記の  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  などの記号は特に磁性の相転移で習慣的に使用されているものである。ここで、(5.22c) の比熱については、「飛び」の異常があるが、 $T < T_C$ 、 $T_C < T$  においては、 $T - T_C$  に対して定数項が主要項であり、 $\alpha = \alpha' = 0$  である。

上記臨界指数は、一般に模型の対称性や近似によって変化する。一方、パラメーター等で変化することはない。このことを臨界指数が**普遍性** (universality) を持つ、と表現する。更に、様々な臨界指数について、同じ値の組を持っているかどうかで、(近似も含む) 理論模型をクラス分けすることができる。このクラス (**普遍性クラス** (universality class)) 分けは、GL 理論の導入の際に見たように、対称性によって決まっていることも多いが、その他、空間次元や相互作用のレンジなど、一般性の高い性質によって決まっている。次に示すのは、平均場近似において得られた臨界指数の値である。

Critical exponent	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
Mean field approximation	0	1/2	1	3

次に、折角普遍性クラスの話までしたが、平均場近似しか見ていないので、他の理論模型についても少し見ておくことにしよう。

## 5.4 磁性体の理論模型

磁性体の理論模型は、統計物理学の格好の舞台である。以上では、磁性絶縁体の模型としてハイゼンベルク模型を考えていた。ハイゼンベルク模型では、スピン変数は 3 成分  $\mathbf{S}_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$  で考えていたが、これを 2 成分  $\mathbf{S}_i = (S_i^x, S_i^y)$  としたものを **XY 模型**、1 成分の積の形にしたものを **イジング模型** (Ising model) と呼ぶ。ハイゼンベルク模型、XY 模型においては、スピン自由度が連続であるが、イジング模型では 2 値に離散化されている。

### 5.4.1 XY 模型

スピンの 2 次元面内にあるため、適当な統一基準による各サイト ( $i$  サイトとする) のスピンの角度  $\phi_i$  を割り振ると、サイト  $i$ 、サイト  $j$  にある 2 つのスピンのなす角度は  $\phi_i - \phi_j$  である。従って、XY 模型のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \cos(\phi_i - \phi_j) \quad (5.23)$$

と書くことができる。特に、2 次元 (連続) スピン系では、Mermin-Wagner の定理によりスピン系が長距離秩序を持つことはないが、2 次元 XY 模型においては、秩序パラメーターが指数関数ではなく距離のべきで減衰する準長距離秩序が生じる、Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) 転移が生じる [12]。これは、低温相ではスピンの渦状構造がその巻き方でペア (渦対) を作って局在するのに対して、温度上昇と共に渦対密度が上昇し、渦対同士による遮蔽によって、最も遠距離の渦対の解離が生じることで起こる相転移である。2 次元の融解転移という捉え方もできる。

何らかの理由により、スピンの強い異方性を持ち、2次元的に閉じ込められているような場合、実際にこのような状況もあり得る可能性があるが、よりありふれたセットアップで(5.23)のハミルトニアンに近い状態が実現している可能性が高いのが、超伝導の Josephson 接合ネットワークである [13]。これは、島状超伝導体を2次元的に並べて Josephson 接合で結合したもので、リソグラフィで作ったり、グラニュー超伝導膜で自然に形成されたりする。各島状超伝導体(やはり  $i$  とする)の超伝導秩序パラメーターの「位相」\*2を  $\phi_i$  と書くと、Josephson エネルギーの和は(5.23)の形になる。また、上に述べたような2次元の渦は、超流動渦糸としてフィルムフロー効果で薄く伸びた超流動膜にも生じるため、このような系でも(XY 模型とはやや離れるが)同様なことが生じる可能性がある。

実際に、BKT 転移で予言されていた様々な異常の、これらの系での実験的確認が多く報告されている。

## 5.4.2 イジング模型

「アイシング」模型と発音する人も多いイジング模型 (Ising model) の名は、近接相互作用の場合にこの模型の解を示した Ernst Ising に由来する [14]。ハミルトニアンで、

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (5.24)$$

と表現される。ここで、 $i, j$  などとしたのは、格子点サイトの指数で、 $S_i$  は、サイト  $i$  の Ising スピンで、 $\pm 1$  の値を取る。第2項では、 $\mu B$  を簡単に  $h$  とした。

磁性体模型の代名詞とも言えるもので、モデルの簡潔さもさることながら、1次元の Ising の場合もそうであったが、2次元 Ising 模型は Onsager により外部磁場のない場合の厳密解が求められ [15]、相転移が存在することが示され、様々な物理の探求のための基礎になっていることは大変大きなことである。

このような模型の臨界指数について、次の表にまとめた [16]。小数点を使って書かれたものは、モンテカルロ法によって計算機で求められた値である。

Model (Universality class)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
2D Ising	0	1/8	7/4	15
3D Ising	0.115	0.324	1.239	4.82
3D XY	-0.01	0.34	1.32	4.9
3D Heisenberg	-0.11	0.36	1.39	4.9
Mean field approximation	0	1/2	1	3

## 5.5 反強磁性ハイゼンベルク模型

次に、Heisenberg 模型

$$\mathcal{H} = -2J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \mu \sum_i \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_i \quad (5.1)$$

で、反強磁性な場合  $J < 0$  を考えよう。系を2次元正方格子とし、最近接の相互作用のみを考える。系が反強磁性の秩序状態にある場合、図 5.3 にあるように、2次元正方格子 Heisenberg 模型の古典基底状態は、最近接サイト同士が反平行スピンをもつ Néel 秩序状態と呼ばれる状態である。

全体の結晶格子を A, B 部分格子に分けて、それぞれの格子内ではスピンの揃った状態を考える。強磁性 Heisenberg 模型を扱った際は、等方空間に方向性を持たせるため、外部磁場を印可する方法を取った\*3。反強磁性でも同様なことをするが、今度は図 5.3 右のように、サイトで向きが交代する磁場を用意する必要がある [17]。いずれにしても、

\*2 これは、ゲージ不変でなく、オブザーバブルではないが、ハミルトニアンに現れる「位相差」はゲージ不変でオブザーバブルであるためこれを考えることが許される。

\*3 秩序の出現の「種」を入れておかないと、系が不安定解を取り続ける。

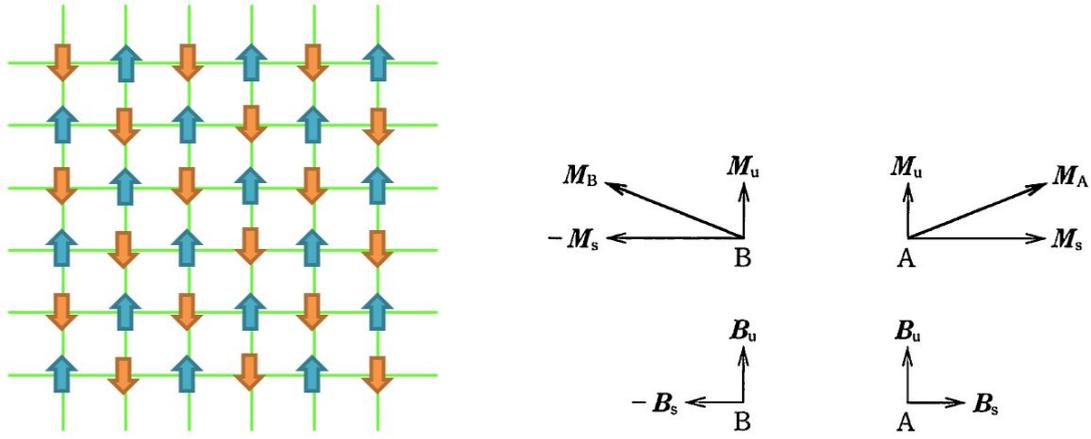


図 5.3 左：2次元正方格子の Néel 反強磁性秩序. 右は反強磁性秩序付近にスピンを設置するための「種磁場」の模式図. [17] より.

これは秩序状態でゼロにしてしまう. スタート時点では, 外部磁場に対して安定配置を取り, 各サイトのモーメントは, 図 5.3 右のように, 外部磁場に対してほぼ垂直から若干外部磁場方向に傾いた状態である.

外部の一定磁場を  $B_u$ , サイト交代磁場を  $\pm B_s$  とし, それぞれの格子サイト磁場を

$$\left. \begin{aligned} B_A &= B_u + B_s \\ B_B &= B_u - B_s \end{aligned} \right\} \quad (5.25)$$

と書いて, 分子場近似の有効ハミルトニアンを

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}(i) = -2J \sum_{\delta} \langle \mathbf{S}_{i+\delta} \rangle \cdot \mathbf{S}_i - \mu \mathbf{B}_A \cdot \mathbf{S}_i \quad (i \in A) \quad (5.26a)$$

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}(j) = -2J \sum_{\delta} \langle \mathbf{S}_{j+\delta} \rangle \cdot \mathbf{S}_j - \mu \mathbf{B}_B \cdot \mathbf{S}_j \quad (j \in B) \quad (5.26b)$$

とする. それぞれのサイトの磁気モーメントの平均値は

$$\left. \begin{aligned} M_A &= \mu \langle \mathbf{S}_i \rangle = M_u + M_s \\ M_B &= \mu \langle \mathbf{S}_j \rangle = M_u - M_s \end{aligned} \right\} \quad (5.27)$$

となる. ブリュアン関数をベクトルで,

$$\vec{B}_S(\mathbf{x}) = B_S(x) \frac{\mathbf{x}}{x} \quad (5.28)$$

のように定義し, 無撞着方程式を次のように書く\*4.

$$M_u + M_s = \mu S \vec{B}_S \left\{ \frac{\mu S}{k_B T} \left[ B_u + B_s + \frac{2\alpha_z J}{\mu^2} (M_u - M_s) \right] \right\}. \quad (5.29)$$

$T > T_N$  では,  $\vec{B}_S(\mathbf{x}) \sim (S+1)\mathbf{x}/3S$  を用いて

$$M_u + M_s = \chi_0 \left[ B_u + B_s + \frac{2\alpha_z J}{\mu^2} (M_u - M_s) \right] \quad (5.30)$$

と書ける.  $\chi_0$  の定義は式 (5.6) と同じである.

以上より, 一様帯磁率  $\chi_u$ , 交代帯磁率  $\chi_s$  がそれぞれ

$$\chi_u = \lim_{B_u \rightarrow 0} \frac{M_u}{B_u} = \chi_0 \left( 1 - \frac{2\alpha_z J}{\mu^2} \chi_0 \right)^{-1} \quad (5.31a)$$

$$\chi_s = \lim_{B_s \rightarrow 0} \frac{M_s}{B_s} = \chi_0 \left( 1 + \frac{2\alpha_z J}{\mu^2} \chi_0 \right)^{-1} \quad (5.31b)$$

\*4 この場合は,  $\alpha_z = 4$ .

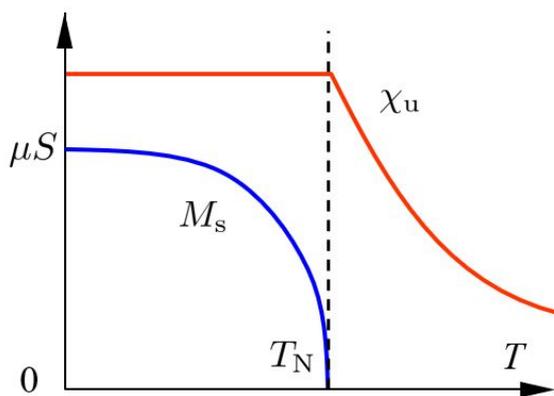


図 5.4 反強磁性ハイゼンベルク模型の分子場近似による帯磁率と内部交代磁化の温度依存性模式図。

のように求められる。  $J < 0$  であるから、  $\chi_u$  は発散しない。一方、  $\chi_s$  は、 **Néel 温度**

$$k_B T_N = \frac{2}{3} S(S+1) \alpha_z |J| \quad (5.32)$$

で発散する。従って、  $B_s \rightarrow 0$  に対して、 **交代自発磁化  $M_s$**  が生じる。

自発  $M_s$  の周りの展開より

$$M_u + M_s = \mu S \left[ \vec{B}_s \left( \frac{\mu S}{k_B T} \frac{-2\alpha_z J}{\mu^2} M_s \right) + \frac{d}{dM_s} B_s \left( \frac{\mu S}{k_B T} \frac{-2\alpha_z J}{\mu^2} M_s \right) \left( -M_u - \frac{\mu^2}{2\alpha_z J} B_u \right) \right]. \quad (5.33)$$

右辺第 1 項より  $M_s$  についての自己無撞着方程式

$$M_s = \mu S B_s \left( \frac{\mu S}{k_B T} \frac{-2\alpha_z J}{\mu^2} M_s \right) \quad (5.34)$$

が得られる。両辺を  $M_s$  で微分すると、

$$1 = \mu S \frac{d}{dM_s} B_s \left( \frac{\mu S}{k_B T} \frac{-2\alpha_z J}{\mu^2} M_s \right)$$

であるから、式 (5.33) 右辺第 2 項より

$$M_u = -M_u - \frac{\mu^2}{2\alpha_z J} B_u \quad (5.35)$$

が得られ、  $M_u = -\mu^2 B_u / 4\alpha_z J$  より、

$$\chi_u = \lim_{B_u \rightarrow 0} \frac{M_u}{B_u} = -\frac{\mu^2}{-4\alpha_z J} \quad (5.36)$$

以上の状況を図 5.4 に示した。

## 参考文献

- [1] V.L. Ginzburg and L.D. Landau. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, Vol. 20, p. 1064, 1950.
- [2] Vitaly L. Ginzburg. On superconductivity and superfluidity (what i have and have not managed to do), as well as on the 'physical minimum' at the beginning of the 21st century. *ChemPhysChem*, Vol. 5, No. 7, pp. 930–945, July 2004.
- [3] Shang-keng Ma. *Modern Theory Of Critical Phenomena (Advanced Books Classics)*. Routledge, 5 2018.
- [4] 西森秀稔. 相転移・臨界現象の統計物理学 新物理学シリーズ. 培風館, 11 2005.
- [5] Yoichiro Nambu. Quasi-particles and gauge invariance in the theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, Vol. 117, pp. 648–663, Feb 1960.

- [6] Y. Nambu and G. Jona-Lasinio. Dynamical model of elementary particles based on an analogy with superconductivity. i. *Phys. Rev.*, Vol. 122, pp. 345–358, Apr 1961.
- [7] Y. Nambu and G. Jona-Lasinio. Dynamical model of elementary particles based on an analogy with superconductivity. ii. *Phys. Rev.*, Vol. 124, pp. 246–254, Oct 1961.
- [8] 南部陽一郎. クォーク第2版: 素粒子物理はどこまで進んできたか (ブルーバックス). 講談社, 2 1998.
- [9] 南部陽一郎. 素粒子論研究 (わが研究の思い出) (〈特集〉日本物理学会のあゆみ). 日本物理学会誌, Vol. 32, No. 10, pp. 773–778, 1977.
- [10] Y. Nambu. *Broken Symmetry: Selected Papers of Y. Nambu (World Scientific Series in 20th Century Physics)*. World Scientific Pub Co Inc, 10 1995.
- [11] PHILIP W. ANDERSON. *BASIC NOTIONS OF CONDENSED MATTER PHYSIC*. TAYLOR & FRANCIS, 2 2019.
- [12] V N Ryzhov, E E Tareyeva, Yu D Fomin, and E N Tsiok. Berezinskii – kosterlitz – thouless transition and two-dimensional melting. *Physics-Uspeski*, Vol. 60, No. 9, pp. 857–885, September 2017.
- [13] Shingo Katsumoto. Single-electron tunneling and phase transitions in granular films. *Journal of Low Temperature Physics*, Vol. 98, No. 5-6, pp. 287–349, March 1995.
- [14] Ernst Ising. Beitrag zur theorie des ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, Vol. 31, No. 1, pp. 253–258, February 1925.
- [15] Lars Onsager. Crystal statistics. i. a two-dimensional model with an order-disorder transition. *Phys. Rev.*, Vol. 65, pp. 117–149, Feb 1944.
- [16] H W J Blöte, E Luijten, and J R Heringa. Ising universality in three dimensions: a monte carlo study. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, Vol. 28, No. 22, pp. 6289–6313, nov 1995.
- [17] 上田和夫. 磁性入門 (物性科学入門シリーズ). 裳華房, 単行本, 9 2011.

# 講義ノート 磁性 第9回

2022年6月8日 勝本信吾 東京大学物性研究所 (理学系研究科物理学専攻)

前回、話としては反強磁性ハイゼンベルクモデルの平均場近似の途中まで、ノートはフェリ磁性の途中になっていた。多少 notation などを変更したいので、フェリ磁性の項は最初から書き直しとする。また、反強磁性については、外部の一樣磁場が内部自発磁化に垂直な場合のみを扱っていたので、平行な場合の扱いも付け加えたい。ちょうど話が切れたところであるので、ノートも反強磁性の途中から再開する。

## 5.5.1 平行帯磁率

次に、外部磁場が内部の部分格子自発磁化に平行および反平行 (一方に平行だと他方に反平行) の場合の帯磁率を考える。Heisenberg モデルには方向性がなく、外部磁場に対して常に最低エネルギー状態を維持すると考えると、必ず垂直状態に回転してしまうことになるが、実際の物質には結晶方位に伴って磁気異方性が存在し、平行方向の外部磁場状態もあり得る。そこで、外部磁場が平行方向の場合を考える。A, B それぞれの部分格子での有効磁場を

$$B_{\text{eff}}(A) = B + B_{\text{sub}}(A), \quad (5.37a)$$

$$B_{\text{eff}}(B) = B + B_{\text{sub}}(B) \quad (5.37b)$$

と書く。ベクトルは平行ないし反平行であることからベクトル記号を略している。これまでと全く同様に、

$$\begin{aligned} \langle M_A \rangle &= \mu S \mathcal{B}_S \left[ \frac{\mu S}{k_B T} \left( B + \frac{2\alpha_z J}{\mu^2} \langle M_B \rangle \right) \right], \\ \langle M_B \rangle &= \mu S \mathcal{B}_S \left[ \frac{\mu S}{k_B T} \left( B + \frac{2\alpha_z J}{\mu^2} \langle M_A \rangle \right) \right] \end{aligned} \quad (5.38)$$

という連立方程式を解いて\*1,

$$\chi_{\parallel} = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{M_A + M_B}{B} \quad (5.39)$$

より平行帯磁率が得られる。

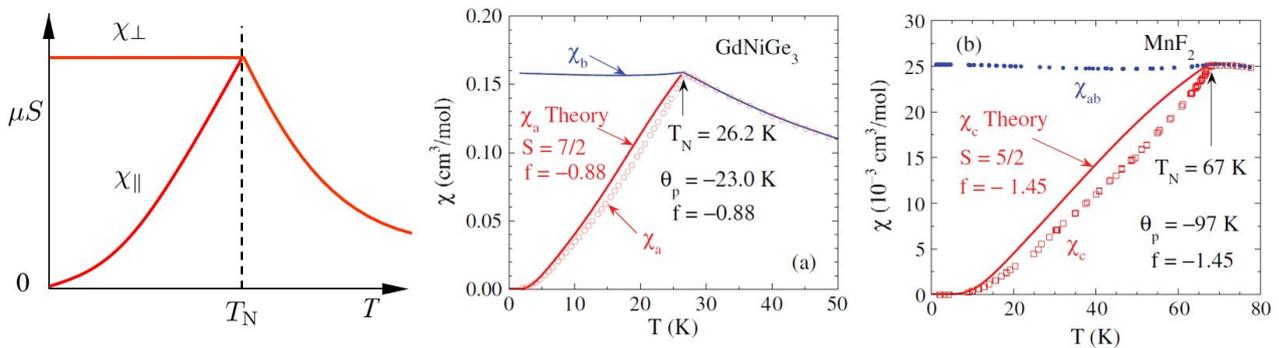


図 5.1 左: 反強磁性ハイゼンベルクモデルの分子場近似で得られた、帯磁率の温度依存性概形図。スピン配向に対して垂直な磁場に対する帯磁率  $\chi_{\perp}$  と平行な磁場に対する帯磁率  $\chi_{\parallel}$ 。(a)  $\text{GdNiGe}_3$  の帯磁率実測データ。(b)  $\text{MnF}_2$ 。[1] より。

\*1 強磁性自発磁化も同様であるが、超越方程式であるため、数値計算で値が得られる。

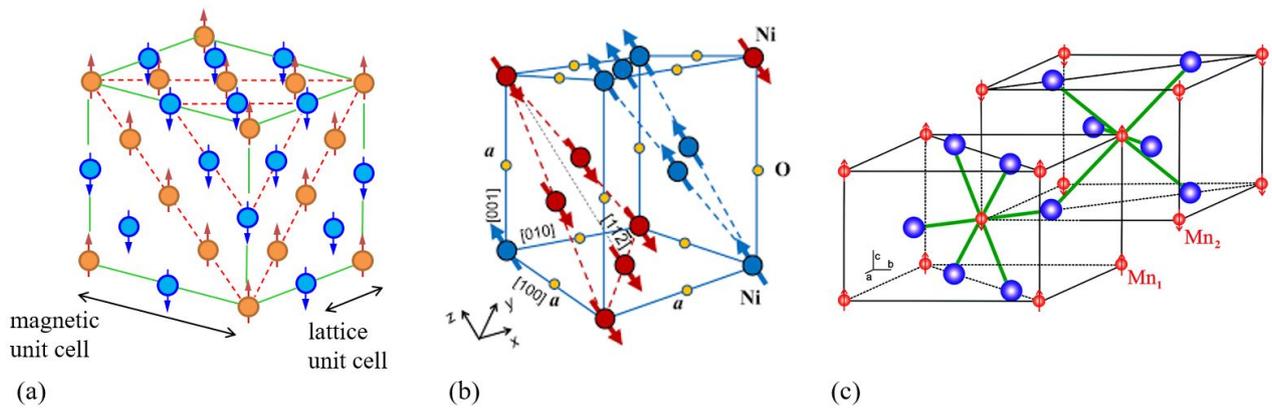


図 5.2 金属酸化物、フッ化物反強磁性体のスピンの配置の様子。(a), (b) は磁性イオンの位置とスピン配向の様子, (c) は F 原子まで含めて描いている。(a) MnO. [2] より. 赤い点線で示したのは、部分格子スピン整列シート。(b) NiO. [3] より。(c) MnF<sub>2</sub>. [4] より.

$T \rightarrow 0$  では、(5.38) より、強磁性の場合同様、 $M_A = -M_B = \mu S$  であるから、 $\chi_{\parallel} \rightarrow 0$  となる。一方、 $T = T_N$  では  $\chi_{\parallel} = \chi_{\perp}$  である。従って、全体の概形を描くと図 5.1 左図のように、 $T_N$  以下で大きな異方性が現れることになる。これはもちろん、元来の Heisenberg 模型では物理的に存在しなかった特性で、微小であっても異方性を考慮し、副格子自発磁化に垂直な外部磁場という概念を考えたためである。実際の反強磁性体でも実際にこのような特性が測定されており、図 5.1(a), (b) は、反強磁性 Heisenberg 模型に近い状態が実現していると言われている GdNiGe<sub>3</sub> と、MnF<sub>2</sub> の例である。

### 5.5.2 実際の反強磁性絶縁体

以上、2次元の Heisenberg 模型という非常に簡単な模型で反強磁性体の帯磁率などを議論してきた。超交換相互作用のところでも述べたように、磁性金属の酸化物やフッ化物など、絶縁体の多くは磁性を持ち、反強磁性体となるものが多い。図 5.2 に反強磁性絶縁体のスピンの配置の例を示した。現実の 3次元系の場合でも、陰イオンを挟んではいるが、磁性イオンとしては隣接サイト同士でスピンが反転している。図にも示したように、スピンの向きが揃った 2次元的なシートを考えることができることが多く、この場合は、スピンが反転したシートを積層したものとして、捉えることもできる。

反強磁性秩序状態では、格子が離散的空間並進対称性を持つことによる格子の単位胞 (unit cell) に対して、これよりも長い単位でのスピン秩序周期構造が生じている。スピン超格子構造と呼ぶ場合もある。これに対して、格子単位胞よりも大きなスピンまで含めた繰り返しの単位として**磁気単位胞 (magnetic unit cell)** を考えることもある。図 5.2(a) には、これら 2種類の単位胞の一辺の長さを示している。

(5.31a) の  $\chi_u$  は、 $J < 0$  のために発散しなかったが、Curie 則とは異なる

$$\chi_u \propto \frac{1}{T + \theta} \quad (5.40)$$

という温度依存性を示している。この  $\theta$  を**ワイス温度 (Weiss temperature)** と呼ぶことがある。

表 5.1 に代表的な反強磁性体のネール温度とワイス温度をまとめた。(5.31,32) からは 0 K に対して両温度は対称に出るはずであるが、もちろん、異方性のない簡単な模型と現実では大きく異なる結果となっている。しかし、両者の大小傾向を見るとある程度の相関があることはわかる。

Material	Lattice-type of magnetic ions	Néel temperature (K)	Weiss temperature (K)
MnO	fcc	116	610
MnS	fcc	160	528
MnTe	hexagonal	307	690
MnF <sub>2</sub>	bct	67	82
FeF <sub>2</sub>	bct	79	117
FeCl <sub>2</sub>	hexagonal	24	48
FeO	fcc	198	570
CoCl <sub>2</sub>	hexagonal	25	38
CoO	fcc	291	330
NiCl <sub>2</sub>	hexagonal	50	62
NiO	fcc	525	~ 2000
Cr	fcc	308	

表 5.1 代表的反強磁性体のネール温度とワイス温度.

### 5.5.3 スピントロップ転移とメタ磁性

帯磁率  $\chi$  の磁性体に磁場を印可して行った時、磁化による磁性体のエネルギーは

$$E_m = - \int_0^B \frac{M(B')}{\mu_0} dB' - \chi \int_0^B \frac{B'}{\mu_0} dB' = - \frac{\chi}{2\mu_0^2} B^2 \quad (5.41)$$

である。  $T < T_N$  では、図 5.1 に示したように、  $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$  であるから、副格子磁化が磁場と垂直になった方がエネルギーは低くなる。「平行帯磁率」の冒頭で述べたように、最初に磁場を副格子磁化方向に印可して増大させていくと、上記エネルギー差が磁気異方性エネルギー  $K$  より大きくなると、副格子磁化は磁場と垂直方向に回転する転移が起こる。これを**スピントロップ転移** (spin flop transition) と呼ぶ。この時の臨界磁場は

$$\frac{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}{2\mu_0^2} B_c^2 = K \quad (5.42)$$

より、

$$B_c = \mu_0 \sqrt{\frac{2K}{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}} \quad (5.43)$$

である。この転移が生じると、図 5.3(a) に示したように、磁場に対して傾いたスピン状態が実現する。この傾きが磁場方向に倒れる過程では磁化は外部磁場に比例して増加し、磁場方向に完全に倒れると飽和が生じる。

通常の系では、この臨界磁場は大きく、通常の実験室ではなかなか到達できないが、近年ナノ磁性体や分子磁性体などで、それほど高くない磁場でもスピントロップ転移が生じる例が報告されている。図 5.3(b) はそのような例で、高分子  $\{[\text{Mn}_2(\text{bpdo})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$  が整列した結晶で、  $T_N=15$  K と低い温度に Néel 点を持ち、1.8 K では 0.6 T 程度で明瞭なスピントロップ転移を示している。

以上の反強磁性 Heisenberg 模型に関する考察では、交換相互作用は最近接スピン間のみを考慮していた。すなわち、副格子間相互作用のみ考慮し、副格子内ではスピン間の直接の相互作用はない、とした。しかし、実際には超交換相互作用によって副格子スピン間に強磁性的相互作用が生じている可能性もある。反強磁性的副格子「間」相互作用が、強磁性的副格子「内」相互作用よりもやや強く反強磁性が生じているような場合、磁場を印可していくと、ある磁場で全体が強磁性的に整列した方がエネルギーが低くなるため、強磁性となり、磁化がゼロから急激に大きな値を示し、飽和磁化に到達する現象が生じる。これを**メタ磁性** (meta magnetism) と呼ぶ [6]。例を図 5.3(c) に示した。メタ磁性転移磁場が、温度に対して変化する物質の場合、転移磁場近くに磁場を固定しておく、温度に対して

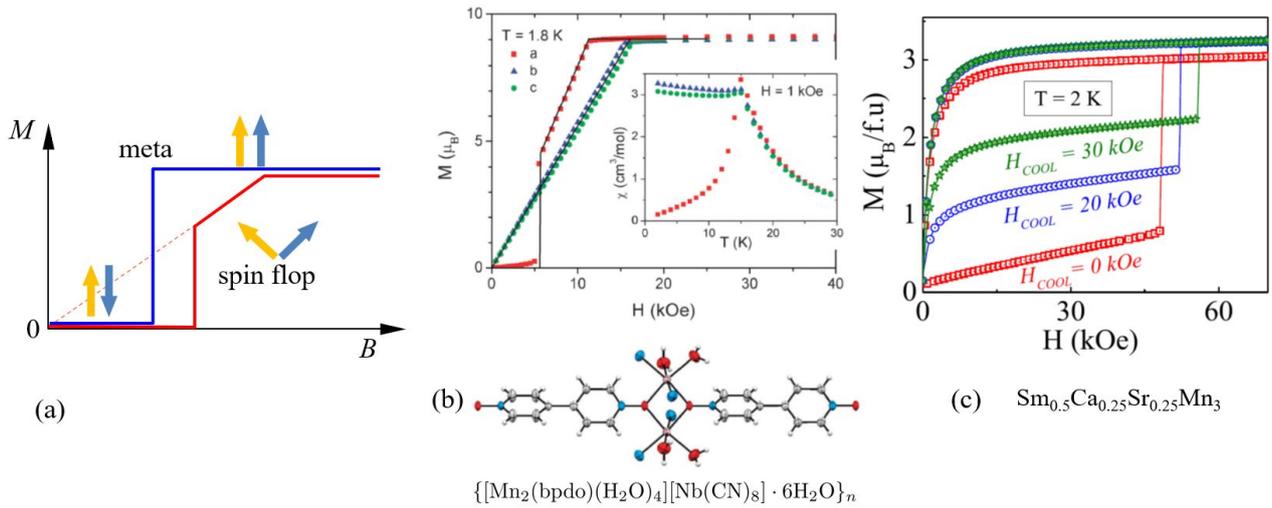
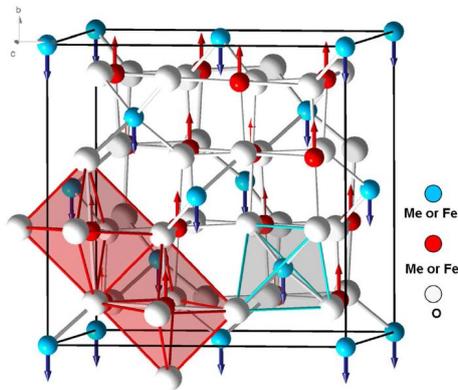


図 5.3 (a) スピントップ転移 (赤線), メタ磁性 (青線) の概念図. (b) 分子反強磁性体  $\{[\text{Mn}_2(\text{bpdo})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$  に生じたスピントップ転移. 挿入図は低磁場 (0.1 T) での帯磁率測定結果.  $T_N=15$  K 程度の反強磁性体で,  $a$  軸方向がスピン容易軸方向であることがわかる. [5] より. 下の図は, 分子構造図で, 向かって上方が  $b$ , 左方が  $c$ , 紙面手前向きが  $a$  の各軸. (c) メタ磁性転移の例. モット絶縁体  $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  [6] より.

もメタ磁性転移を生じ, この場合,  $(\partial M/\partial T)_B$  は大変大きくなる. これは, (2.114) より, 磁気冷凍にとっては大変有利な状況である. これを利用しての高効率磁気冷凍の研究開発が行われている ([7] はらせん磁性からの例).

## 5.6 フェリ磁性

本章の主題である磁性絶縁体の中で「強磁性」を示す物質の代表は, 冒頭で述べたフェライトである.



### 5.6.1 フェライトの磁性

フェライトの強磁性は, 強磁性ハイゼンベルク模型のようにすべてのスピンの方向を揃えて揃うようなものではなく, 反強磁性のスピンの打ち消しあいに不平衡があり, 結果として磁性体外部から見て有限な自発磁化が生じているもので, **フェリ磁性** (ferrimagnetism) とフェライト (ferrite,  $\text{AFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{A}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \dots$ ) の名前を取って呼ばれている.

スピネル型と呼ばれる結晶形のフェライトでは, 単位胞に  $\text{Fe}^{3+}$  が 16 個,  $\text{M}^{2+}$  が 8 個,  $\text{O}^{2-}$  が 32 個存在する. 磁気構造は多くの場合は,  $\text{Fe}$  のスピンは反強磁性的な相互作用のために相殺し,  $\text{M}^{2+}$  のスピンが生き残ってフェリ磁性を示していると考えられている. これに基づいての各フェライトの磁気モーメントの期待値と実験値を示す. かなり良い一致を示していることがわかる.

Materials	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	$\text{FeFe}_2\text{O}_4$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	$\text{CuFe}_2\text{O}_4$
Moment (Theory)	$5\mu_B$	$4\mu_B$	$3\mu_B$	$2\mu_B$	$1\mu_B$
Moment (Exp.)	5.0	4.2	3.3	2.3	1.3
$T_N$ (K)	783	848	793	863	728

フェライトの磁性のやや詳細な議論は、日本語であれば [8] に、英語では [9, 10] などを、また、フェライト磁性の応用については、[11, 12] などを参照のこと。フェライトは応用上極めて重要で、M の種類や結晶形、試料形状などにより多彩な磁性を示すことから、現在でも研究は極めて盛んであり、ここ数年に限っても各個別フェライトのレビュー論文を沢山見つけることができる。

### 5.6.2 フェリ磁性の分子場近似

ここでも、ハイゼンベルク模型を基礎に、反強磁性と同様に 2 つの副格子 A, B を考え、これらに不均等を与えた分子場近似を適用する。

$$B_A = \alpha M_A + (-\gamma)(-M_B) = \alpha M_A + \gamma M_B, \quad (5.44a)$$

$$B_B = \gamma M_A + \beta M_B. \quad (5.44b)$$

ここでは、副格子間の交換相互作用だけでなく、副格子内の相互作用も考慮し、 $\alpha, \beta$  を変えることで不均等を考慮している。副格子間相互作用は  $\gamma$  で共通である。

### 5.6.3 ネール温度以下の磁化

分子場近似 (5.44) より、各副格子の磁化  $M_A, M_B$  についての無撞着方程式を連立方程式の形で、

$$M_A = \mu S_A \mathcal{B}_{S_A} \left[ \frac{\mu S_A}{k_B T} (\alpha M_A + \gamma M_B) \right], \quad (5.45a)$$

$$M_B = \mu S_B \mathcal{B}_{S_B} \left[ \frac{\mu S_B}{k_B T} (\gamma M_A + \beta M_B) \right]. \quad (5.45b)$$

と書く。ブリュアン関数を  $\mathcal{B}_S(x)$  のように書いた。また、 $\mu = g\mu_B$  は、 $g$  因子が副格子で異なることを考えると区別する必要があるが、簡単のため共通とした。

$M_A, M_B$  を計算し、トータルの磁化  $M = M_A - M_B$  を求めるには、式 (5.45) を反復法などにより数値計算することが行われる。

この時、 $S_A, S_B$  および  $\alpha, \beta$  の違いによってネール温度以下の磁化が複雑な様相を呈することがある。図 5.4 にその例として、補償型フェリ磁性を挙げてある。図 5.4(a) では、A 副格子の方が最低温磁化が大きい ( $S_A > S_B$ ) 一方、B 副格子の方が副格子内相互作用が強く ( $\beta < \alpha$ )、ネール温度  $T_N$  以下での磁化  $M_B$  の温度低下に対する立ち上がり早い。このため、 $T_N$  より下の一定の温度領域では、 $M_B > M_A$  で、破線で示したように  $M_A - M_B$  は負になるが、 $M$  が有限であれば磁場に対してスピン平行配置の方が安定であるから、緑線で描いたような磁化が測定される。

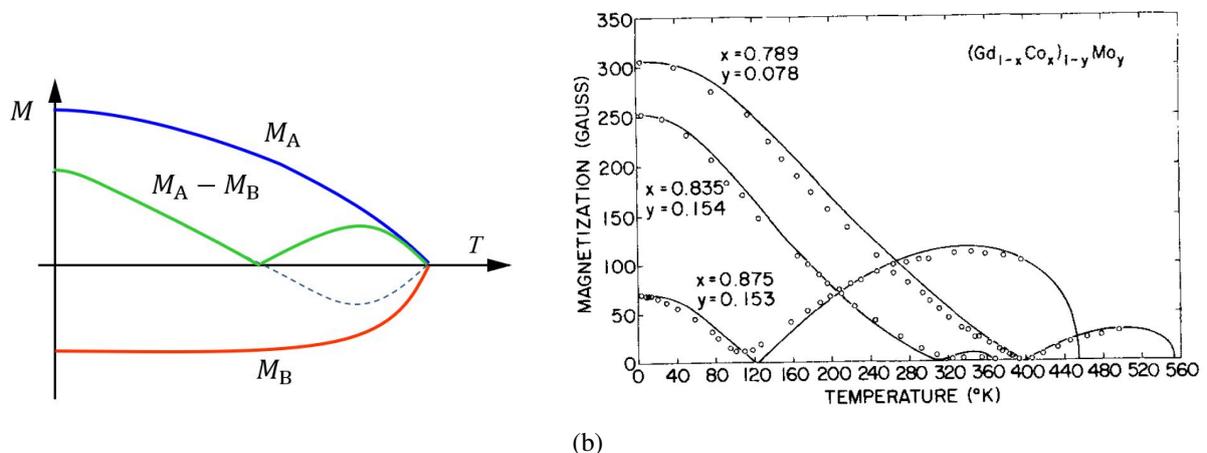


図 5.4 (a) 補償型フェリ磁性の概念図. (b) Gd-Co-Mn アモルファス合金薄膜の磁化に現れた補償型フェリ磁性. [13] より.

る。温度低下と共に  $M_A$  は増大し、 $M_A = M_B$  となる点で磁化は一旦消失するが、更に温度が低下して  $M_A > M_B$  となると再度現れる。全体として緑線で表したような変わった温度依存性になる。図 5.4(b) に Gd-Co-Mo のアモルファス合金薄膜に現れたそのような温度依存性の例を示した [13]。「完全補償型」と呼ばれる例では、相互作用の強さには差があるものの、最低温での副格子磁気モーメントが同じであるため、最低温では反強磁性となり磁化が消失する [14]。

## 5.7 らせん磁性

反強磁性的相互作用をするスピン系は必ずしも少数の磁気副格子に分離可能ではない。また、前節でも少し考えたように最近接相互作用以外の遠隔相互作用も実際の系では働いている。そのような相互作用が特徴的に現れた磁性として、**らせん磁性** (helimagnetism) を、Heisenberg 模型で考えてみる。これは、安定配置スピン方向が回転しており、これまで見てきた平行/反平行 (collinear) 配列とはかなり様相が異なる。反強磁性の時は反強磁性基底状態 (Néel 秩序場外) を与えて、そこから分子場近似を行った。今度は、基底秩序状態探しも少し見てみよう [15]。

### 5.7.1 古典 Heisenberg 模型

今度は、交換相互作用ポテンシャル  $J$  はサイトの組み合わせ  $(i, j)$  によるものとし、各サイトのスピンには、サイトに依存する磁場  $\mathbf{B}_i$  が働いているとする。

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \mu \sum_i \mathbf{B}_i \cdot \mathbf{S}_i. \quad (5.46)$$

ただし、当面は、 $\mathbf{B}_i = \mathbf{0}$  とする。また、最初は、スピンの安定配置としてヘリカル配置があることを見るために、スピンを古典的に扱う、古典 Heisenberg モデルで考える。

秩序状態を探すため、秩序状態で、

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \rangle \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) \quad (5.47)$$

と Fourier 展開する。

$$|\langle \mathbf{S}_i \rangle|^2 = S^2 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}'} \rangle \exp(i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_i) \quad (5.48)$$

である。更に、Hamiltonian の期待値は

$$\langle \mathcal{H} \rangle = - \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} \langle \mathbf{S}_i \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle = - \sum_{\mathbf{q}} J_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{-\mathbf{q}} \rangle \quad (5.49)$$

と書くことができる。ここで、

$$J_{\mathbf{q}} = \sum_j J_{ij} \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \quad (5.50)$$

は相互作用の Fourier 展開である。

式 (5.48) の両辺の添え字  $i$  についての和を取ると、右辺は

$$\frac{1}{N} \sum_i \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}'} \rangle \exp(i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_i) = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}'} \rangle \delta_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'}$$

であるから、

$$NS^2 = \sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{-\mathbf{q}} \rangle \quad (5.51)$$

である。これは、以下で古典解状態を探す際に満たすべき条件である。

Heisenberg 模型では,  $J_{ij} = J_{ji}$  がかつ実数であるから  $J_q$  は  $\mathbf{q}$  に対して偶関数である.  $J_q$  が有限値で最大値を取る (有限距離での繰り返し構造を持っている) と仮定し, 最大値を与える波数ベクトルを  $\pm\mathbf{Q}$  とする. 逆格子ベクトルを  $\mathbf{K}$  とし,  $\mathbf{Q} = \mathbf{K} - \mathbf{Q}$  となっているような場合は反強磁性の古典的スピン配向を表しており, 現在の考慮対象外である. そこで, 大胆ではあるが, 条件 (5.51) の下で,

$$\langle \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \rangle \neq 0, \quad \langle \mathbf{S}_{-\mathbf{Q}} \rangle \neq 0, \quad (\text{others}) = 0 \quad (5.52)$$

とする.

この時, (5.48) を書き下ろすと次のようになる.

$$NS^2 = \langle \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \rangle \exp(2i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i) + \langle \mathbf{S}_{-\mathbf{Q}} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{-\mathbf{Q}} \rangle \exp(-2i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i) + 2 \langle \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{-\mathbf{Q}} \rangle. \quad (5.53)$$

条件 (5.51) の右辺和は  $\mathbf{q} = \pm\mathbf{Q}$  について取るので, 今の場合  $2 \langle \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{-\mathbf{Q}} \rangle$  であり, 上記 (5.53) の丁度第 3 項にあたっている. これより,

$$\langle \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \rangle = \langle \mathbf{S}_{-\mathbf{Q}} \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_{-\mathbf{Q}} \rangle = 0 \quad (5.54)$$

となる. この条件は, 例えば,  $\langle \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \rangle$  については,

$$\text{Re}[\langle \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \rangle] = \mathbf{a}, \quad \text{Im}[\langle \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \rangle] = \mathbf{b} \mapsto |\mathbf{a}|^2 - |\mathbf{b}|^2 = 0, \quad \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = 0, \quad (5.55)$$

すなわち, 実部, 虚部ベクトルの大きさが同じで互いに直交していることが条件である. そこで,  $\mathbf{u}, \mathbf{v}$  を直交する単位ベクトルとして,

$$\langle \mathbf{S}_{\mathbf{Q}} \rangle = \frac{\sqrt{N}}{2} S(\mathbf{u} - i\mathbf{v}) \quad (5.56)$$

と書け, これより基底状態のスピン期待値

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle = S[\mathbf{u} \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i) + \mathbf{v} \sin(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i)] \quad (5.57)$$

が得られる.

このスピン配置は, 左図のように,  $\mathbf{Q}$  の方向に進むにつれ, スピンが  $(\mathbf{u}, \mathbf{v})$  で張られる面内で回転していく構造になっており, ヘリカルスピン構造 (helical spin structure) と呼ばれている. 実際の物質では結晶異方性の影響を受けるが, 理論的な Heisenberg 模型は等方的なので,  $(\mathbf{u}, \mathbf{v})$  面は任意に取ることができる.

## 5.7.2 分子場近似

ここで, 分子場近似のために, 式 (5.46) で, 各サイトに磁場

$$\mathbf{B}_i = B_q[\mathbf{u} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) + \mathbf{v} \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i)] \quad (5.58)$$

を考え, スピンの期待値も同様に,

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle = m_q[\mathbf{u} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) + \mathbf{v} \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i)] \quad (5.59)$$

であるとする.

以上から, 分子場近似に従って, サイト  $i$  の有効 Hamiltonian を

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}(i) = -(2m_q J_q + \mu B_q)[\mathbf{u} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) + \mathbf{v} \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i)] \cdot \mathbf{S}_i \quad (5.60)$$

と書くことができる. 自己無撞着方程式が,

$$m_q = SB_S \left[ \frac{S}{k_B T} (2m_q J_q + \mu B_q) \right] \quad (5.61)$$

と得られる。これは、形式的に強磁性の場合と同じである。「ヘリカル磁化」を  $\mu m_q$  のように定義すると、常磁性状態での「ヘリカル帯磁率」が

$$\chi_q = \lim_{B_q \rightarrow 0} \frac{\mu m_q}{B_q} = \chi_0 \left( 1 - \frac{2J_q}{\mu^2} \chi_0 \right)^{-1} \quad (5.62)$$

と得られる。また、ヘリカル秩序が現れる温度  $T_Q$  は次で与えられる。

$$k_B T_Q = \frac{2}{3} S(S+1) J_Q. \quad (5.63)$$

### 5.7.3 らせん磁性の観察，スキルミオン励起

以上は、Heisenberg 模型に基づき、らせん磁性を考えた。現実の物質では、NiBr<sub>2</sub> や  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> などがこれに近い状況であると考えられている。その他、多くの材料でらせん磁性が発見されているが、Ho などでは、RKKY 相互作用がらせん磁性発現の原因と考えられ、更には Dzyaloshinsky-守谷 (DM) 相互作用など、強磁性同様秩序発現に関しては様々な要因が考えられている。

ここでは Lorentz 顕微鏡を使ったらせん磁性関係の実空間観察について、すこし見てみよう。スピン配向構造を調べるのに強力な手法として、中性子回折実験がある。実際、らせん磁性が考えられた動機の一つが  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> などの中性子スペクトルの異常であった。中性子は回折が主であり周期構造の検出には強力である一方、局所的な実空間像を得ることは困難である。これに対して、局所構造を捉えることが可能な手法の一つが Lorentz 透過顕微鏡法である<sup>\*2</sup>。

図 5.5 に Lorentz 顕微鏡の原理を示している。電子線が試料を通過する際に、散乱ではなく Lorentz 力で軌道が変化することを使用する。通過後に通過した電子をスクリーン上に結像させるが、その際、フォーカスを完全に取ると、軌道変化を補償して Lorentz 力によるコントラストが出なくなってしまう。そこで、図 5.5 の右の 2 つのように、焦点位置とスクリーン位置をややずらせることで、電子線が曲げられたことによるコントラストを出す。

図 5.6 に、Lorentz 顕微鏡を使って観察したらせん磁性の例を示した。試料は、反転対称性のない  $\epsilon$ -FeSi (B20 型) 構造を持つ Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Si である。反転対称性がないため、バンド構造からスピン軌道相互作用のための電場と類似の

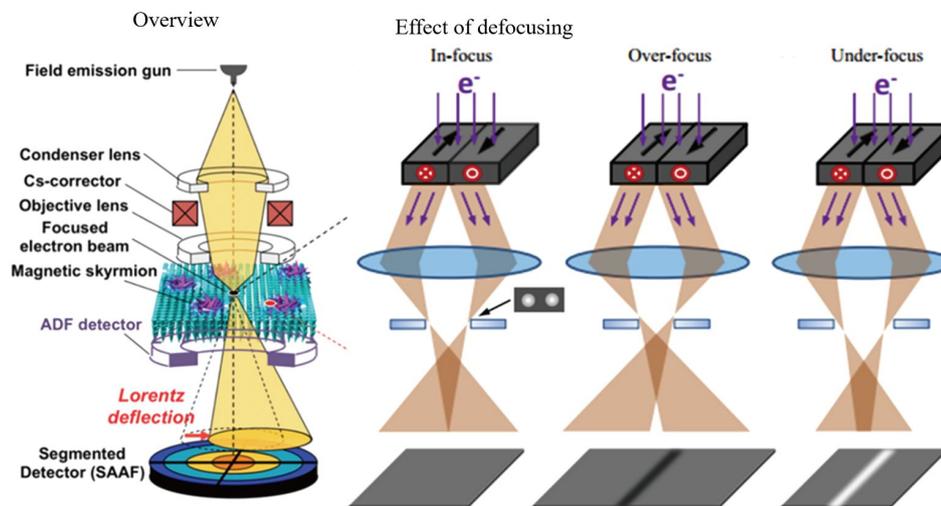


図 5.5 左: Lorentz 顕微鏡の全体像。加速した電子線を電子線レンズで絞って試料に照射、透過させる。透過後に広がったものを電子線レンズでスクリーン上に結像する。右の 3 枚: 試料が内部磁場を持っている場合。Lorentz 力で電子線が曲げられる。右左: 焦点が取れている場合。曲げられた効果は巻き戻ってコントラストを生じない。右中: スクリーンを焦点より遠くすると、「戻しすぎ」による Lorentz 力のコントラストが出る。右右: (右中) の逆でやはりコントラストが出る。Li-cong et al. Ch. Phys. B **27**, 066802 ('18) より

<sup>\*2</sup> この他、磁性体粉を使う伝統的な方法、Kerr 回転を使う micro MOKE、原子間力顕微鏡と同様に力を検出する磁気力顕微鏡など多数の手法が存在する。

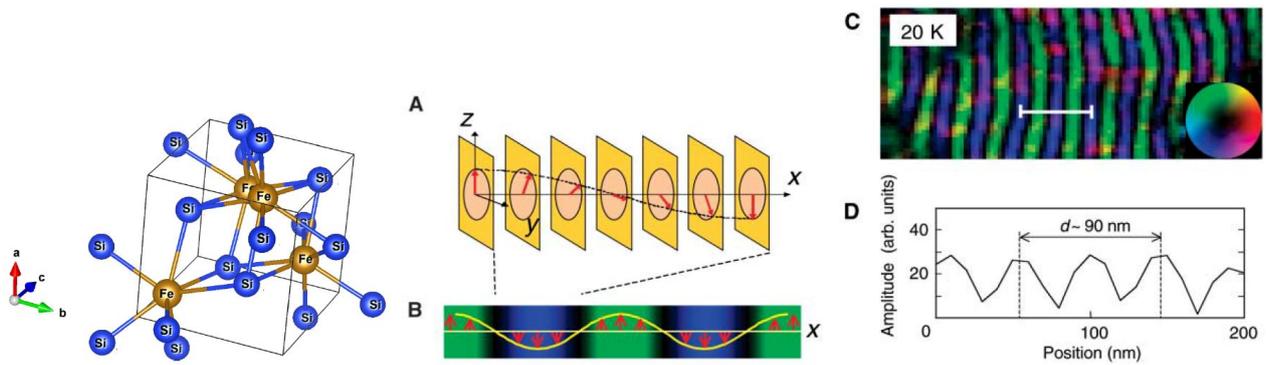


図 5.6 左：立方晶系で反転対称性がない  $\epsilon$ -FeSi (B20 型) 構造. A: ヘリカルスピン整列の模式図. B:A のスピン整列を横から見て、Lorentz 顕微鏡で観察した場合に期待されるコントラストの模式図. C:  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ , 20 K の状態で現れているらせん磁性の実空間像 (断面像) を Lorentz 顕微鏡で捉えたもの. D: C のデータからスピン回転を単純プロットに直したもの. [16] より.

項が生じており、このためスピン軌道相互作用が実際に強くなって Dzyaloshinsky-守谷 (DM) 相互作用によりらせん磁性が生じる。

らせんスピン秩序構造を横から見ると、図 5.6A, B に見るように、磁化が横向きに空間的に波打っているように見えるため、実際に Lorentz 顕微鏡で Fresnel 配置でコントラストを出してみると、図 5.6C のように筋状のコントラストが現れる。

更に、スキルミオン励起を Lorentz 顕微鏡で捉えた結果を図 5.7 に示した。これは、 $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  という物質で得られたもので、図 5.7A に示すように、やはり結晶に反転対称性がなく、DM 相互作用により、低温低磁場では図 5.7 左の相図に示すように、らせん磁性相が存在する。このらせん磁性相も C, F に示すように、Lorentz 顕微鏡によりストライプ像として検出されている。磁場を増大させていくと、D, G, E に示すようなスキルミオン励起が現れ、周

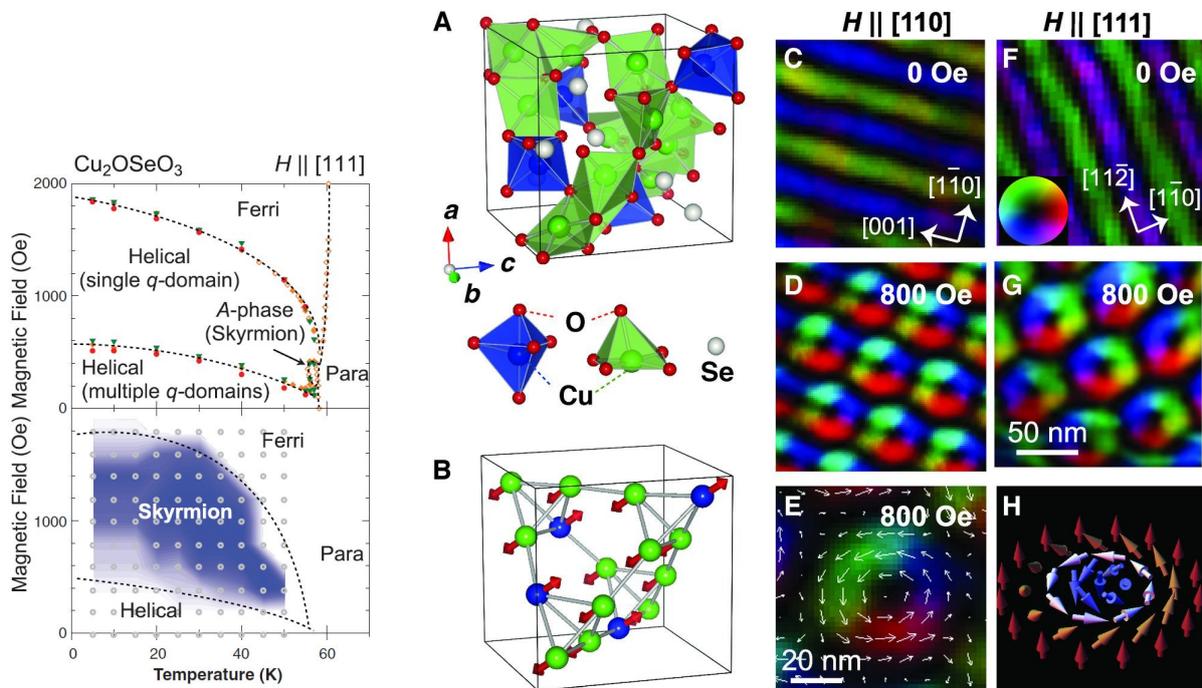


図 5.7 左： $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  について実験で得られた相図。低磁場低温ではヘリ磁性であるが磁場と共にスキルミオンが励起された相が現れ、最後はフェリ磁性に転移する。右：A： $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  の単位胞構造. B：フェリ磁性相での Cu のスピン配置を示したもの. C～G Lorentz 顕微鏡像。低磁場ではらせん磁性によるストライプ、やや高磁場でスキルミオン像が現れている。H はスキルミオンの模式図. [17] より.

期的に並んでいる様子が観察された。更に磁場を増大させると、 $\mathbf{B}$  にスピン配向図で示したようなフェリ磁性相に転移する。

## 5.8 スピン波

強磁性転移その他の自発磁化の発生を伴う相転移は、自発的対称性の破れの一例であると述べたが、これらの転移は同時にスピン波と呼ばれる励起状態の発生を伴っている。これについて見ておくことにしよう。

### 5.8.1 強磁性スピン波

強磁性 Heisenberg 模型 (5.1) において、演算子  $\mathbf{S}_i$  の時間変化に Heisenberg 運動方程式を適用すると、

$$\hbar \frac{d\mathbf{S}_i}{dt} = \frac{1}{i} [\mathbf{S}_i, \mathcal{H}] = -2J \sum_{\delta} \mathbf{S}_{i+\delta} \times \mathbf{S}_i - \mu \mathbf{B} \times \mathbf{S}_i \quad (5.64)$$

である。 $\delta$  は  $i$  の最近接で取る。この計算は、交換関係  $[S^\alpha, S^\beta] = iS^\gamma$ ,  $(\alpha, \beta, \gamma) = (x, y, z; \text{cyclic})$  を使って、例えば、

$$[S_i^x, S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z] = [S_i^x, S_i^y S_j^y] + [S_i^x, S_i^z S_j^z] = i(S_i^z S_j^y - S_i^y S_j^z) = i(\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_i)_x$$

などから確認することができる。

式 (5.64) は、ちょうど隣接サイトからの相互作用を有効磁場に加えて、磁場の周囲に歳差運動を起させる運動方程式の形をしている。そこで、何らかの歳差運動のようなものが隣接サイトで生じれば、交換相互作用を通してこれが歳差運動の連鎖として伝播する波動になることが予想される。しかし、もちろん、波動を考えるためには「平均」場よりは近似を上げる必要がある。

そこで、Fourier 変換

$$\mathbf{S}_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \mathbf{S}_i \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i), \quad J_q = \sum_{\delta} J \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+\delta})] \quad (5.65)$$

を考え、逆 Fourier 変換を (5.64) へ代入することで、(5.64) を

$$\hbar \frac{d\mathbf{S}_q}{dt} = -\frac{2}{\sqrt{N}} \sum_{q'} J_{q'} \mathbf{S}_{q'} \times \mathbf{S}_{q-q'} - \mu \mathbf{B} \times \mathbf{S}_q \quad (5.66)$$

と Fourier 変換する。すなわち、それぞれが歳差運動をしている状態を、「波動」という形で取り扱おう、ということである。磁場  $\mathbf{B}$  の方向を  $z$  軸にとると、強磁性状態では、 $\langle \mathbf{S}_0 \rangle = \sqrt{N} S \mathbf{e}_z$  が圧倒的に大きな期待値を持っている。そこで、(5.66) の右辺第 1 項で  $\langle \mathbf{S}_0 \rangle$  の項のみを残して後を無視すると、

$$\hbar \frac{d\mathbf{S}_q}{dt} = -[2(J_0 - J_q)S + \mu B] \mathbf{e}_z \times \mathbf{S}_q \quad (5.67)$$

である。各成分は

$$\begin{cases} \hbar \frac{dS_{qx}}{dt} = [2(J_0 - J_q)S + \mu B] S_{qy}, \\ \hbar \frac{dS_{qy}}{dt} = -[2(J_0 - J_q)S + \mu B] S_{qx}, \\ \hbar \frac{dS_{qz}}{dt} = 0 \end{cases} \quad (5.68)$$

である。この方程式の形からやはり歳差運動が波動として伝わっていくものであることが、この近似でも保たれていることがわかる。

$$S_{qx} + iS_{qy} \propto \exp[-i\epsilon_q t / \hbar] \quad (5.69)$$

と置くと、(5.68) と比較して、この歳差運動のエネルギー  $\epsilon_q$  は

$$\epsilon_q = 2(J_0 - J_q)S + \mu B \quad (5.70)$$

である。

## 5.8.2 Holstein-Primakoff 変換

次に、この波動を量子化することを考える。スピン演算子  $S$  について、 $S_z$  の固有値  $m$  で指定される固有関数を  $|m\rangle$  と書く。  $m = -S, -S+1, \dots, S-1, S$  である。この時、昇降演算子  $S_{\pm} = S_x \pm S_y$  について

$$\left. \begin{aligned} S_+ |m\rangle &= \sqrt{S(S+1) - m(m+1)} |m+1\rangle \\ S_- |m\rangle &= \sqrt{S(S+1) - m(m-1)} |m-1\rangle \end{aligned} \right\} \quad (5.71)$$

である。

スピン演算子をボソンの生成消滅演算子  $a^\dagger$ ,  $a$  で表すことを考える。  $S_z = S$  の状態  $|S\rangle$  がこのボソンの真空状態、  $S_z$  がここから  $n$  だけ小さい  $|S-n\rangle$  がボソン  $n$  個の状態と考える。すなわち、

$$a |S\rangle = 0, \quad |S-n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |S\rangle. \quad (5.72)$$

以上から、  $\hat{n} = a^\dagger a$  と書いて、

$$\left. \begin{aligned} S_z &= S - \hat{n}, \\ S_+ &= \sqrt{2S - \hat{n}} a, \\ S_- &= a^\dagger \sqrt{2S - \hat{n}} \end{aligned} \right\} \quad (5.73)$$

とすることができる。これを Holstein-Primakoff 変換と呼ぶ。

## 付録 9A：磁性の種類

〇〇磁性のような名前は色々あるが、余り「磁性の種類」というのが問題になることはない。例えばマクロな現象として「強磁性」があるのは確かであるが、スピン配置で見るとすべてが同じ方向を向こうとする強磁性ばかりではなく、フェリ磁性や傾角反強磁性など、様々なものがあり、準安定配置まで考慮すると無数と言って良く、分類することに重要な意味があるわけでもない。ここでは、例えば磁性の専門家と話をする上で「〇〇磁性って何？」のように聞き返さなくても済む程度のつもりで各磁性を簡単に紹介する。

### 9A.1 常磁性

これまで、局在スピンによる常磁性と遍歴電子スピンによる常磁性(パウリ常磁性)を見てきた。パウリ常磁性は、局在スピンによる常磁性に比べて一般に帯磁率が小さく、他の効果で見えなくなってしまうことが多いため、単なる帯磁率測定だけでなく様々な他の方法を組み合わせて測定されることがほとんどである。

有限個のスピンが秩序状態を形成(スピנקラスタ、磁気ポーラロンなどと呼ばれる場合もある)するものの、物質全体にわたって秩序を形成するには至らず、モーメントの非常に大きな常磁性を示す場合があり、超常磁性(superparamagnetism)と呼ばれる。帯磁率の振舞いは、反強磁性やスピングラスと類似していて区別が難しい場合もある。

## 9A.2 反磁性

金属のランダウ反磁性で見たように、反磁性は通常電子の軌道運動から生じる。特異なバンド構造などに起因して、大きな反磁性が生じることは、グラファイトの例で紹介した。水も大きな反磁性を持っているため、非常に大きな磁場の中では水を含む様々なものが磁気浮遊を生じる。やや特殊な例としては、超伝導体の完全反磁性 (マイスナー効果) がある。

## 9A.3 強磁性

本節冒頭で述べたように「強磁性」と言っても色々な定義があり得る。金属のように遍歴電子が存在し、そのスピンの不均衡になって自発磁化を生ずる場合を指すことが多い。また、フェリ磁性についても「強磁性」と呼ぶ場合を多く見かける。

## 9A.4 反強磁性

すでに見たように、磁気副格子内でスピンの向きが揃っているが、副格子のモーメントが互いに反転しているために全体としては自発磁化を持たないように見える (帯磁率が発散しない) ものを反強磁性と呼ぶ。

## 9A.5 フェリ磁性

反強磁性同様、隣接モーメントは反転する構造であるものの、モーメントの大きさや同じ向きを持つ磁性副格子の数が異なるため、正味のモーメントを生じ、全体として自発磁化が生じる時、フェリ磁性と呼ぶ。フェライトやガーネットなど、酸化物強磁性体と呼ばれるものの多くはこのタイプである。

## 9A.6 傾角反強磁性

反強磁性的ではあるが、磁気副格子のモーメントが完全に反転しておらず、傾いて (canted) いるために自発磁化が生じる。やはりフェライトの一部など。一般に磁石としては弱い (弱強磁性)。

## 9A.7 らせん磁性

磁気モーメントが空間的にらせん状に並んでおり、全体としては自発磁化が生じていない。一方、らせんの巻く向きに応じて「カイラリティ」が生じており、様々な現象を引き起こす。「スキルミオン」と呼ばれるトポロジカル励起構造が生まれたり、スキルミオンが格子を組むことが見いだされるなど、この十数年において、急に注目度が上がっている磁性である。

## 9A.8 スピン密度波

スピン密度と向きが空間的に波状に分布する状態をスピン密度波状態。全体として反強磁性的になって磁化が生じない場合、フェリ磁性的になって磁化を生じる場合がある。

## 9A.9 スピングラス

局在磁気モーメントが空間的にランダムに存在し、モーメント間の相互作用もランダムであったとすると、原子がランダムに凝集したガラス状態 (アモルファス状態) と同様に、モーメントの空間回転自由度がランダムな向きに凍結された状態が生じ得る。これをスピングラス状態と呼んでいる。磁性原子を不純物として混入した希薄磁性合金などで見られる。強磁性、反強磁性などでは自由エネルギーの安定な状態が少数しか存在しないが、スピングラスでは、非常に多くの準安定点が存在する。これらの準安定点から、「量子アニーリング」によって真の基底状態へ緩和する現象と、一種の最適化問題との数学的な類似に着目して構築されたのが西森量子アニーリング理論であり、現在の量子アニーリングコンピューティングの基礎となっている [18]。

帯磁率の振舞いは、反強磁性体と似ている点が多く、磁場中冷却を行うとスピングラス転移点より低温側で温度依存性が弱くなり、ゼロ磁場冷却では零度近傍では帯磁率がなくなり、温度上昇と共に帯磁率も上昇し転移点で磁場中冷却の値に合流する。

## 参考文献

- [1] D. C. Johnston. Magnetic susceptibility of collinear and noncollinear heisenberg antiferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 109, p. 077201, Aug 2012.
- [2] W. L. Roth. Magnetic structures of mno, feo, coo, and nio. *Phys. Rev.*, Vol. 110, pp. 1333–1341, Jun 1958.
- [3] Sergio M. Rezende, Antonio Azevedo, and Roberto L. Rodríguez-Suárez. Introduction to antiferromagnetic magnons. *Journal of Applied Physics*, Vol. 126, No. 15, p. 151101, October 2019.
- [4] Z. Yamani, Z. Tun, and D. H. Ryan. Neutron scattering study of the classical antiferromagnet  $\text{MnF}_2$ : a perfect hands-on neutron scattering teaching course. Special issue on neutron scattering in canada. *Canadian Journal of Physics*, Vol. 88, No. 10, pp. 771–797, October 2010.
- [5] Dawid Pinkowicz, Michał Rams, Wojciech Nitek, Bernard Czarnecki, and Barbara Sieklucka. Evidence for magnetic anisotropy of  $[\text{NbIV}(\text{CN})_8]^{4-}$  in a pillared-layered  $\text{mn}_2\text{nb}$  framework showing spin-flop transition. *Chemical Communications*, Vol. 48, No. 67, p. 8323, 2012.
- [6] Sanjib Banik, Kalipada Das, Tapas Paramanik, Niranjana Prasad Lalla, Biswarup Satpati, Kalpataru Pradhan, and Indranil Das. Huge magnetoresistance and ultrasharp metamagnetic transition in polycrystalline  $\text{sm}_{0.5}\text{ca}_{0.25}\text{sr}_{0.25}\text{mno}_3$ . *NPG Asia Materials*, Vol. 10, No. 9, pp. 923–930, September 2018.
- [7] Noriki Terada and Hiroaki Mamiya. High-efficiency magnetic refrigeration using holmium. *Nature Communications*, Vol. 12, No. 1, February 2021.
- [8] 近角聡信. 強磁性体の物理 (上): 物質の磁性 (物理学選書 4). 裳華房, 単行本, 10 1978.
- [9] A Broese van Groenou, P.F Bongers, and A.L Stuyts. Magnetism, microstructure and crystal chemistry of spinel ferrites. *Materials Science and Engineering*, Vol. 3, No. 6, pp. 317–392, February 1969.
- [10] Chemistry310 at Penn State University. Chemistry libretxts; 8.7: Spinel, perovskite, and rutile structures, 2021. [https://chem.libretxts.org/Bookshelves/Inorganic\\_Chemistry/Book%3A\\_Introduction\\_to\\_Inorganic\\_Chemistry\\_%28Wikibook%29/08%3A\\_Ionic\\_and\\_Covalent\\_Solids\\_-\\_Structures/8.07%3A\\_Spinel\\_Perovskite\\_and\\_Rutile\\_Structures](https://chem.libretxts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book%3A_Introduction_to_Inorganic_Chemistry_%28Wikibook%29/08%3A_Ionic_and_Covalent_Solids_-_Structures/8.07%3A_Spinel_Perovskite_and_Rutile_Structures) also [https://en.wikibooks.org/wiki/Introduction\\_to\\_Inorganic\\_Chemistry/Ionic\\_and\\_Covalent\\_Solids\\_-\\_Structures#\\_8.6\\_Spinel,\\_perovskite,\\_and\\_rutile\\_structures](https://en.wikibooks.org/wiki/Introduction_to_Inorganic_Chemistry/Ionic_and_Covalent_Solids_-_Structures#_8.6_Spinel,_perovskite,_and_rutile_structures).
- [11] 電気学会マグネティックス技術委員会 (編). 磁気工学の基礎と応用. コロナ社, 10 2013.
- [12] Alex Goldman. *Modern Ferrite Technology*. Van Nostrand Reinhold, 12 1990.

- [13] R. Hasegawa, B. E. Argyle, and L-J. Tao. Temperature dependence of magnetization in amorphous gd-co-mo films. In *AIP Conference Proceedings*, Vol. 24, p. 110. AIP, 1975.
- [14] Rolf Stinshoff, Ajaya K. Nayak, Gerhard H. Fecher, Benjamin Balke, Siham Ouardi, Yurii Skourski, Tetsuya Nakamura, and Claudia Felser. Completely compensated ferrimagnetism and sublattice spin crossing in the half-metallic heusler compound  $\text{mn}_{1.5}\text{fe}_{0.5}\text{Al}$ . *Phys. Rev. B*, Vol. 95, p. 060410, Feb 2017.
- [15] Akio Yoshimori. A new type of antiferromagnetic structure in the rutile type crystal. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 14, No. 6, pp. 807–821, June 1959.
- [16] Masaya Uchida, Yoshinori Onose, Yoshio Matsui, and Yoshinori Tokura. Real-space observation of helical spin order. *Science*, Vol. 311, No. 5759, pp. 359–361, January 2006.
- [17] S. Seki, X. Z. Yu, S. Ishiwata, and Y. Tokura. Observation of skyrmions in a multiferroic material. *Science*, Vol. 336, No. 6078, pp. 198–201, April 2012.
- [18] 西森秀稔, 大関真之. 量子アニーリングの基礎 (基本法則から読み解く物理学最前線 18). 共立出版, 5 2018.

# 講義ノート 磁性 第10回

2022年6月15日 勝本信吾 東京大学物性研究所 (理学系研究科物理学専攻)

前回, Holstein-Primakoff 変換まで話を進めた. どのようなアプローチでスピン波を扱っているのか, 若干説明不足だったかもしれないので, 付録 10A で若干加筆した.

Holstein-Primakoff 変換のような不思議なものを導入する必要は, 今相手にしている量 (スピン) が, 電子の位置など古典力学で正準座標とみなされるような量とは異なるため, 場の量子論の一般論がそのまま適用できないことから生じている. このような量子化の問題点は, 色々指摘されており [1], 特に, 式 (5.72) で本来  $n$  は  $2S$  までしか存在しないはずであるが, この式の形では,  $2S$  を超えて定義することが可能になる点が問題とされている. この時, 拡張された関数空間と, 本来の物理関数空間との間には行列要素が存在しないことが証明されている [2]. ただし, これはすべてを正確に扱った場合であり, 近似を行うとその限りではないので, やはり注意は必要である.  $n$  の小さなところで扱う場合は数学的な問題はない.

Holstein-Primakoff 法を Heisenberg 模型に適用すると, ボソン集合化はされるものの, 式 (5.73) の非線形項の影響によってボソン間に相互作用が生じる. これを調和振動子の和に近似するには, 相互作用を無視するように, 以下のように近似する. 式 (5.73) を展開して

$$\left. \begin{aligned} \hat{S}_{j+} &= \sqrt{2S} \left( 1 - \frac{a_j^\dagger a_j}{4S} + \dots \right) a_j, \\ \hat{S}_{j-} &= \sqrt{2S} a_j^\dagger \left( 1 - \frac{a_j^\dagger a_j}{4S} + \dots \right) \end{aligned} \right\} \quad (5.74)$$

として, Heisenberg 模型に代入し,

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \{ \hat{S}_{iz} \hat{S}_{jz} + (\hat{S}_{i+} \hat{S}_{j-} + \hat{S}_{i-} \hat{S}_{j+}) / 2 \} \\ &= -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \left[ S^2 - S(\hat{n}_i + \hat{n}_j) + S(a_i^\dagger a_j + a_j^\dagger a_i) + \hat{n}_i \hat{n}_j - \frac{1}{4} a_i^\dagger a_j^\dagger a_j a_i - \frac{1}{4} a_j^\dagger a_j^\dagger a_j a_i + \dots \right]. \end{aligned} \quad (5.75)$$

となる.  $\hat{n}_i = a_i^\dagger a_i$  である. ここで,  $a_i, a_i^\dagger$  の 2 次までを取り, 4 次以上の項を省略する.

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} [S^2 - S(\hat{n}_i + \hat{n}_j) + S(a_i^\dagger a_j + a_j^\dagger a_i)] \quad (5.76)$$

これは,  $S$  が入った項のみ捨てる近似でもある.

$a_j^\dagger, a_j$  の Fourier 変換  $a_q^\dagger, a_q$  を

$$\left. \begin{aligned} a_q &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j a_j \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}), \\ a_q^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j a_j^\dagger \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \end{aligned} \right\} \quad (5.77)$$

で定義し, 上記 Hamiltonian に代入すると,

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S^2 + 2 \sum_{\mathbf{q}} [J_0 - J_{\mathbf{q}}] S a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}} \\ &= E_0 + \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}} \end{aligned} \quad (5.78)$$

となって, 相互作用のないスピン波の集合として書けている. 高次の項を順次取り込むことで, 相互作用を低次から考えていくこともできる. このようにボソンとして量子化したスピン波を **マグノン (magnon)** と呼ぶ.

### 5.8.3 マグノンと低温の諸量

式 (5.76) の近似で見たように、独立なマグノン近似はマグノン間の相互作用を無視したことに相当する。従って、温度が高く多数のマグノンが励起されている状態では、近似が悪くなる。そこで、低温領域での物理量に対するマグノンの寄与を考える。磁化は、磁場を  $z$  向きに取っているので、

$$M = \mu \left\langle \sum_i S_{iz} \right\rangle = \mu SN - \mu \sum_i \langle a_i^\dagger a_i \rangle = \mu SN - \mu \sum_{\mathbf{q}} n(\epsilon_{\mathbf{q}}) \quad (5.79)$$

である。ここで、

$$n(\epsilon) = \left( \exp \frac{\epsilon}{k_B T} - 1 \right)^{-1} \quad (5.80)$$

は、ボース分布関数である。式 (5.78) より、 $\hbar\epsilon_{\mathbf{q}} = 2S(J_0 - J_{\mathbf{q}})$  である。交換相互作用が最近接のみに働き、その大きさが  $J$  であるとする。最近接サイト間距離を  $a$  とし、正方格子で考えることにして、考えている  $q$  ベクトルの方向を格子方向にとると、

$$\hbar\epsilon_{\mathbf{q}} = 2S(J_0 - J_{\mathbf{q}}) = 2SJ \{ 2 - [\exp(iqa) + \exp(-iqa)] \} \simeq 2SJ \left[ 2 - 2 \left( 1 - \frac{(qa)^2}{2} \right) \right] = 2SJ(qa)^2 \quad (5.81)$$

である。以上より、ボース分布関数の低温漸近形を使って

$$M = \mu N \left[ S - \zeta \left( \frac{3}{2} \right) \left( \frac{k_B T}{8\pi JS} \right)^{3/2} \right] \quad (5.82)$$

と書くことができる。ここで、 $\zeta(x)$  はリーマンの  $\zeta$ -関数で、 $\zeta(3/2) \approx 2.61$  である。

次に、低温比熱を考える。内部エネルギーは、やはり低温漸近形と分散関係により

$$U = E_0 + \sum_{\mathbf{q}} n(\epsilon_{\mathbf{q}}) = E_0 + 12\pi JSN \zeta \left( \frac{5}{2} \right) \left( \frac{k_B T}{8\pi JS} \right)^{5/2}. \quad (5.83)$$

これより、比熱は

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{15}{4} N k_B \zeta \left( \frac{5}{2} \right) \left( \frac{k_B T}{8\pi JS} \right)^{3/2} \quad (5.84)$$

と求められる。

### 5.8.4 反強磁性スピン波

次に反強磁性について同様に考える。5.5 節と同様に、反平行秩序状態を持つ A, B 副格子を考える。各副格子内では強磁性的であると考えれば、A 副格子内では式 (5.73) の Holstein-Primakoff 変換が使えると期待される。A 副格子を伝わるマグノンがあったとして、B 副格子も当然これに影響され、 $z$  軸周りの歳差運動が伝わると思われる。しかし、B 副格子に関しては、有効磁場の向きが逆であるから、本来の歳差運動の回転方向は逆であり、結局 2 種類のマグノンが相互作用をする形になっていると考えられる。

そこで、B 副格子では、別種の boson を考えることにし、こちらについては、A 副格子と逆向きが基底状態であるから、サイト  $j$  の boson の生成消滅演算子を  $b_j^\dagger$ ,  $b_j$  と置き、真空状態としては  $|0\rangle_B = |-S\rangle$  を考えるべきである。従って B 副格子のサイト  $j$  ( $j \in B$ ) について

$$\left. \begin{aligned} S_{jz} &= -S + b_j^\dagger b_j, \\ S_{j+} &= b_j^\dagger \sqrt{2S - b_j^\dagger b_j}, \\ S_{j-} &= \sqrt{2S - b_j^\dagger b_j} b_j \end{aligned} \right\} \quad (5.85)$$

という変換を行う。

強磁性の場合と同様に、(5.73) と (5.85) を反強磁性 Heisenberg 模型に代入して boson 演算子の 2 次までで落とす近似を行うと、

$$\mathcal{H} = -\alpha_z |J| N S^2 + 2|J| S \sum_{\langle i,j \rangle} (a_i^\dagger a_i + b_j^\dagger b_j + a_i b_j + a_i^\dagger b_j^\dagger), \quad (5.86)$$

ただし、 $i \in A$ ,  $j \in B$  である。  $a_i, b_j$  の Fourier 変換を

$$\left. \begin{aligned} a_i &= \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i), \\ b_j &= \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \end{aligned} \right\} \quad (5.87)$$

と書き、Hamiltonian を

$$\mathcal{H} = -\alpha_z |J| N S^2 + 2\alpha_z |J| S \sum_{\mathbf{q}} [a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} + \gamma(\mathbf{q})(a_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}}^\dagger + a_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}})] \quad (5.88)$$

と変換する。ただし、 $\gamma(\mathbf{q})$  は

$$\gamma(\mathbf{q}) = \alpha_z^{-1} \sum_{\rho} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho}) \quad (5.89)$$

と定義され、 $\boldsymbol{\rho}$  は 1 つのスピンの相互作用をするスピンとを結ぶベクトルである。

この Hamiltonian の対角化のために次の Bogoliubov 変換と呼ばれる変換  $(a_{\mathbf{q}}, b_{\mathbf{q}}) \rightarrow (\alpha_{\mathbf{q}}, \beta_{\mathbf{q}})$  を導入する。

$$\left. \begin{aligned} a_{\mathbf{q}} &= \cosh \theta_{\mathbf{q}} \alpha_{\mathbf{q}} - \sinh \theta_{\mathbf{q}} \beta_{\mathbf{q}}^\dagger, \\ b_{\mathbf{q}} &= \cosh \theta_{\mathbf{q}} \beta_{\mathbf{q}} - \sinh \theta_{\mathbf{q}} \alpha_{\mathbf{q}}^\dagger. \end{aligned} \right\} \quad (5.90)$$

$(\alpha_{\mathbf{q}}, \beta_{\mathbf{q}})$  は次の boson 交換関係を満たしている。

$$[\alpha_{\mathbf{q}}, \alpha_{\mathbf{q}}^\dagger] = 1, \quad [\beta_{\mathbf{q}}, \beta_{\mathbf{q}}^\dagger] = 1, \quad [\alpha_{\mathbf{q}}, \beta_{\mathbf{q}}] = [\alpha_{\mathbf{q}}^\dagger, \beta_{\mathbf{q}}^\dagger] = 0. \quad (5.91)$$

Hamiltonian を書いてみると、

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = -\alpha_z |J| N S^2 + 2\alpha_z |J| S \sum_{\mathbf{q}} [ & (\cosh 2\theta_{\mathbf{q}} - \gamma(\mathbf{q}) \sinh \theta_{\mathbf{q}})(\alpha_{\mathbf{q}}^\dagger \alpha_{\mathbf{q}} + \beta_{\mathbf{q}}^\dagger \beta_{\mathbf{q}} + 1) \\ & - 1 - (\sinh 2\theta_{\mathbf{q}} - \gamma(\mathbf{q}) \cosh 2\theta_{\mathbf{q}})(\alpha_{\mathbf{q}} \beta_{\mathbf{q}} + \alpha_{\mathbf{q}}^\dagger \beta_{\mathbf{q}}^\dagger) ] \end{aligned} \quad (5.92)$$

であるから、最後の非対角項が消えるためには

$$\sinh 2\theta_{\mathbf{q}} / \cosh 2\theta_{\mathbf{q}} = \tanh 2\theta_{\mathbf{q}} = \gamma(\mathbf{q}) \quad (5.93)$$

と  $\theta_{\mathbf{q}}$  を選べばよい。こうして、対角化 Hamiltonian

$$\mathcal{H} = -\alpha_z |J| N S^2 + 2\alpha_z |J| S \sum_{\mathbf{q}} [(\sqrt{1 - \gamma(\mathbf{q})^2} - 1) + \sqrt{1 - \gamma(\mathbf{q})^2}(\alpha_{\mathbf{q}}^\dagger \alpha_{\mathbf{q}} + \beta_{\mathbf{q}}^\dagger \beta_{\mathbf{q}})] \quad (5.94)$$

が得られる。

式 (5.94) で演算子のついていない最初の 2 項は基底状態のエネルギーで、第 1 項は最初からある Néel 秩序状態のエネルギー、これに対して対角化で出てきた第 2 項は、マグノンのゼロ点振動の寄与と解釈することも可能である。すなわち、古典的な Néel 秩序状態は、強磁性の場合と異なり量子力学的な基底状態ではなく、反強磁性相互作用を通して  $S_{jz} = S, S-1, \dots, -S$  という状態間に混じりが生じて、この摂動のためにエネルギーが下がる。この分、副格子磁化すなわち、サイトあたりのスピンの期待値が基底状態ではフルの  $S$  から若干縮んでいる (エネルギーの低下はこのため、とも言える)。その「縮み具合」は

$$\langle S_{jz} \rangle = S - \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{q}} \sinh \theta_{\mathbf{q}} = S - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \gamma(\mathbf{q})^2}} - 1 \right) \quad (5.95)$$

である。下の表に、やや進んだ近似により計算されたスピンの「縮み」( $\langle S_{jz} \rangle = S - \Delta$ で定義される  $\Delta$ )、およびエネルギーの変化 ( $E_0 = N|J|\alpha_z S(S + \epsilon)$ で定義される  $\epsilon$ )を、簡単な格子形について計算した結果 ([3])を示す。

Lattice	Square	Simple Cubic	Body Centered Cubic
$\Delta$	0.917	0.078	0.0593
$\epsilon$	$0.158+0.0062S^{-1}$	$0.097+0.0024S^{-1}$	$0.073+0.0013S^{-1}$

式 (5.94) の最後の 2 項が表している反強磁性マグノンのは、A, B 副格子の同等性を反映して、縮退している。その分散関係は

$$\epsilon_q = 2\alpha_z |J| S \sqrt{1 - \gamma(\mathbf{q})^2} \quad (5.96)$$

である。単位胞幅  $a$  の単純立方格子について式 (5.89) により  $\gamma(\mathbf{q})$  を計算すると、長波長極限で

$$\epsilon_q = 2\sqrt{2}\alpha_z |J| Saq \quad (5.97)$$

となり、線形の分散関係を持っている。

実験にかかりやすい量として、比熱を考えよう。強磁性の場合と同様、内部エネルギーを考えると、最低エネルギー状態を与える最初の 2 項を  $E_0$  として、単純立方格子の場合、

$$U = E_0 + \frac{\pi^2}{15} N \left( \frac{k_B T}{2\sqrt{2}\alpha_z |J| S} \right)^3 k_B T \quad (5.98)$$

と求められる。これから得られる比熱、また 1 次元、2 次元の場合などについて、次の表にまとめられている [3]。

Lattice	1D Chain	2D Square Lattice	3D Simple Cubic
$\frac{E_0}{\alpha_z  J  N S^2}$	$1+0.363S^{-1}$	$1+0.158S^{-1}$	$1+0.097S^{-1}$
$\frac{C}{Nk_B}$	$\frac{2\pi}{3} \left( \frac{k_B T}{2\alpha_z  J  S} \right)$	$\frac{14.42}{\pi} \left( \frac{k_B T}{2\alpha_z  J  S} \right)^2$	$4\sqrt{3} \frac{\pi^2}{5} \left( \frac{k_B T}{2\alpha_z  J  S} \right)^3$
$\Delta S$	Diverge	0.197	0.078

マグノンを考えるのは、低温からの熱揺らぎの効果を正確に扱うことが第一義であった。特に反強磁性体の場合、現実の物質でも理論模型に近いものが存在し、その性質を簡単な模型で説明できるかどうかが大変な問題である。図 5.8 に有機反強磁性体  $\kappa$ -(BETS) $_2$ FeBr $_4$  (BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene) の結晶構造と比熱を示した

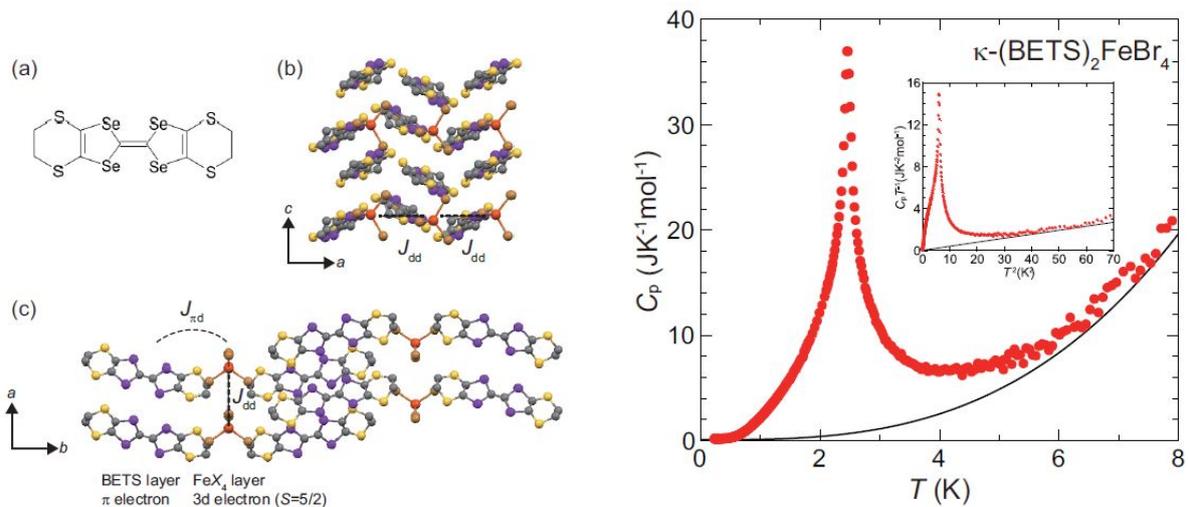


図 5.8  $\kappa$ -(BETS) $_2$ FeX $_4$  の結晶構造と低温比熱。左：(a) BETS の分子構造。(b)  $b$  軸方向から見た結晶の様子。BETS 分子が交互に傾いて並んでいる。(c)  $c$  軸から見た結晶の様子。右：X=Br の試料の低温磁気比熱。高温の振舞いからフィットした、フォノンの  $T^3$  の寄与を黒線で示している。挿入図は、縦軸を  $C_p T^{-1}$ 、横軸を  $T^2$  でプロットしたもの [4]。

[4]. この物質は、本来は本章の主題である磁性絶縁体ではなく、伝導は金属的で、低温では、 $T_N = 2.47$  K で反強磁性体となり、更に 1.1 K で超伝導に転移する。左図の結晶構造にあるように、比較的小さな分子が並んだ構造をとっており、 $ab$  面内は  $\pi$  結合で比較的電子が広がっており、これが  $c$  軸方向に積層されている。反強磁性を担うのは、Fe の  $S = 5/2$  の  $3d$  スピンであり、ただし、相互作用は、 $d$  同士の  $J_{dd}$  と、 $\pi$  を介する  $J_{\pi d}$  があるとされる。

図 5.8 の右図が比熱の測定結果であり、 $T_N$  で非常にシャープな立ち上がりが見られる。これは、5.3 節の図で示した  $T_C$  での「飛び」に対応する。挿入図は  $T^2$  に対して  $C_p/T$  をプロットしたものである。通常の金属の持つ温度に比例する電子比熱 ( $\propto T$ )、温度の 3 乗に比例する格子比熱 ( $\propto T^3$ ) の和で、 $C_m = AT + BT^3$  と書けたとすると、このプロットでは、 $C_m/T = A + BT^2$  となり、この寄与は直線で表される。高温側でフィットした結果から、電子の寄与が大変小さいことがわかる。 $T_N$  より低温側では、 $T^2$  的に変化しているように見える。というのは、超伝導による寄与は無視できる状態で、上記プロットに若干の「上に凸」カーブが見られるためである。これは一応、上記の表の 2 次元と定性的には一致しているように思われる。ただし、この論文では、特に高温側は反強磁性 1 次元鎖の理論に合っている、としている。

### 5.8.5 南部-Goldstone の定理とスピン波

Heisenberg 模型において、強磁性転移を説明した際に、自発的対称性の破れの概念の説明を行った。典型的な連続な相転移においては、何らかの対称性が破れ、それと同時に何らかの秩序が生じる、

南部-Goldstone の定理は次のようにまとめられる。

#### 南部-Goldstone の定理

物理系の対称性が自発的に破れると、長波長極限でエネルギー (ギャップ) がゼロとなる励起が存在する。

「質量ゼロの励起」と表現される場合もある。上記メッセージと同じと考えれば、静止エネルギー  $E = mc^2$  でギャップレスにより  $E = 0$ 、したがって  $m = 0$  ということになる。

このことは、強磁性転移では直観的な理解が可能である。5.2 節の現象論では図 5.2(a)→(b) のように、自由エネルギー  $\mathcal{F}(M)$  に 2 つの極小が現れて自発的対称性の破れが生じることを説明した。ところが、例えば 2 次元 Heisenberg 模型は等方的であるから、仮に  $\mathbf{M} = (M_x, M_y) = (M_0, 0)$  に最初いたとしても、 $(M_0 \cos \theta, M_0 \sin \theta)$  状態は、図 5.9 右パネルに示したように  $\theta$  によらず同じ自由エネルギー状態、ゼロエネルギーで状態間を遷移できる。黄色い線で示したこのような運動が、南部-Goldstone (NG) モードである。これは、マクロな磁化全体が回転しており、長波長極限の運動とみることができる。

本節で、スピン波 (マグノン) を導入した際、各サイトのスピンの歳差運動周波数は内部磁場で決まっていたが、マグノンはこれら歳差運動の位相差によって波数が決まるため、長波長極限を取ることができ、長波長極限では位相差

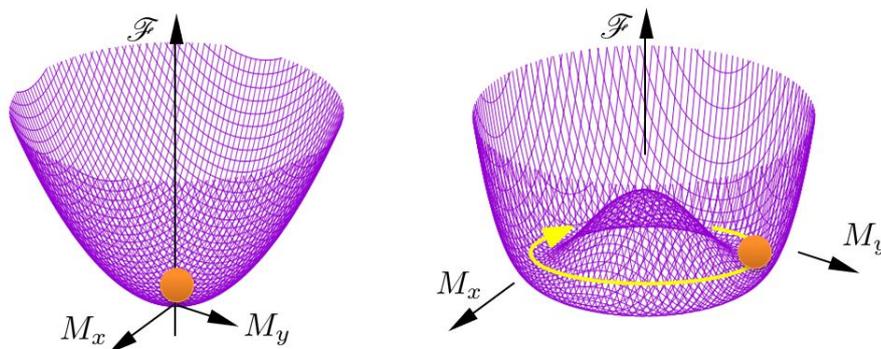


図 5.9 左：回転対称性を持った系の状態。マクロな磁化 ( $(M_x, M_y)$  平面) がゼロの状態が自由エネルギー  $\mathcal{F}$  が最低状態。右：自発的対称性の破れが発生し、秩序パラメーター (マクロな磁化) が生じた状態。  $\mathcal{F}$  を最低にする状態が連続的に現れ、エネルギーなしに遷移できる (南部-Goldstone モード)。

はゼロでスピンはすべて向きをそろえて歳差運動を行っている状態である。すなわち、図 5.9 右パネルのような、縮退基底状態をつなぐ南部-Goldstone モードであるということが出来る。強磁性マグノンの場合、分散関係は式 (5.81) のように波数  $q$  の 2 乗に比例する。一方、反強磁性マグノンでは、式 (5.96) のように波数に比例している。後者のようなものを type-A、前者のようなものを type-B の NG モードと呼ぶことがある。一方、Nielsen-Chadha[5] は、 $\hbar\omega \propto k^{2n+1}$  の場合を type-I、 $\hbar\omega \propto k^{2n}$  の場合を type-II と呼んでいる。

以上は、素粒子の質量の獲得に関して超伝導 BCS 理論をモデルにした南部陽一郎の考えに端を発したものであることはすでに述べた。ここから素粒子の標準理論が大発展を遂げることは皆の知る通りである。また、物性理論においても Anderson に “Basic notions” の中でも中心的なコンセプトとして紹介されるほど大切なものとなった [6]。それでも、NG モードの基礎的な部分で十分に理解されていない問題が沢山あり、最近になっても重要な発見があるのは誠に驚くべきことである。一例としては、素朴な NG 定理においては、破れた対称性の数  $N_{BS}$  と NG モードの数  $N_{NG}$  が等しくなる ( $N_{BS} = N_{NG}$ ) はずであるが、極めて簡単な例でも成立していない場合が沢山ある。例えば、3 次元の強磁性転移の場合でも、2 軸の回転対称性を破っているので  $N_{BS} = 2$  であるが、単純強磁性マグノンの NG モードは 1 種類で、 $N_{NG} = 1$  である。これについては、Nielsen らによる先駆的な仕事 [5] など下敷きに、渡辺・村山 [7]、および日高 [8] により 2012 年に満足すべき解答が得られた。これは、NG 定理の一般化と呼べるもので、ごく簡単に言うと、type-I と type-II の NG モードの数をそれぞれ  $N_I$ 、 $N_{II}$  とすると、

$$N_I + 2N_{II} = N_{BS}$$

である。詳細は、レビュー論文 [9] などを参照のこと。

## 5.9 マグノンに関連した実験

前節で見たように、マグノンは基底状態からの励起で、磁性体の有限温度でのマクロな諸量を考えるために考案された素励起である。しかし、最近では、マグノンの波動や波束、粒子的な側面を調べたり、本来スピン波近似が良くないとされていた密度の高い非線形領域でソリトン励起を調べたり、ボース-アインシュタイン凝縮を考える、といった、元来の近似を超えた領域での物理学が大きな広がりを見せるようになった。「マグノニクス」という言葉まで誕生し、量子情報処理に使用することが真剣に検討されている [10]。レビューも [11] など沢山出ており、成書も相当数見つけることができる [12]。

ここでは、古いながらも現状の基礎になっている実験を中心に簡単に紹介しておく。

### 5.9.1 中性子散乱によるマグノン分散関係の測定

中性子散乱は、古くから微視的な磁気構造の測定手段として使用され、現在でも原子分解能を持つ確かな実験手法として最も強力なものであると言って差し支えない。特に、マグノンの分散測定に関しては、非弾性散乱が使用された。

原子の持つ電子の磁気モーメント  $\mu_e$  と中性子の磁気モーメント間の相互作用を

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = -\mu_e \cdot B_n \quad (5.99)$$

と書く。ここで、

$$B_n = \text{rot} \left( \mu_n \times \frac{\mathbf{r}}{r^3} \right) \quad (5.100)$$

は、中性子の磁気モーメント  $\mu_n$  がつくる磁場で、 $\mathbf{r}$  は電子と中性子を結ぶベクトルである。中性子がこのような相互作用によって

$$\hbar\mathbf{k} \longrightarrow \hbar(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \quad (5.101)$$

のように散乱されたとする。この時のエネルギー変化は

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2M} (-2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} + q^2) \quad (5.102)$$

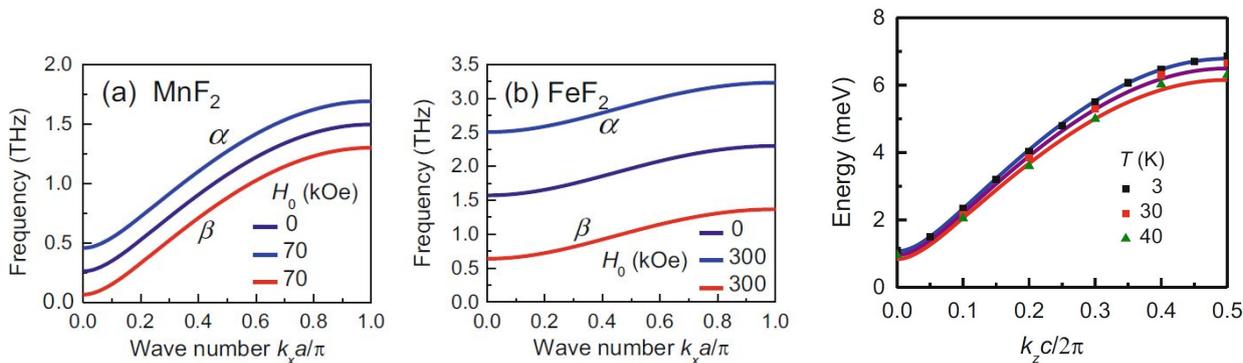


図 5.10 (a), (b)  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$  の (異方性磁場を取り入れた) 計算による, マグノンの分散特性. [12] より. 右パネル: 中性子非弾性散乱の飛行時間法で測定した  $\text{MnF}_2$  のマグノンの分散特性. [13] より.

である. ごく単純には, 適当なエネルギーの中性子を照射し, 散乱された中性子のエネルギー (運動量) と角度とを測定することでこの 2 つによって一定の情報が得られる. これが ( $\Delta E \neq 0$  の場合) 中性子の **非弾性散乱** 実験である. 一方, 式 (5.102) において,  $\Delta E = 0$  の弾性散乱の場合は, 中性子の波動としての性質, 回折が重要になる.

マグノンの分散特性を調べるのに使用されるのは, 非弾性散乱法であり, 上記, (5.101) と (5.102) の情報を得るために, 飛行時間 (time-of-flight, TOF) 法が良く使用される. 図 5.10 は, TOF 法を用いて  $\text{MnF}_2$  のマグノン分散関係を調べたもの [13] で, 左の (a) の異方性磁場を取り入れた分子場近似の計算と良い一致を示している.

## 5.9.2 マグノンのボース-アインシュタイン凝縮

マグノンを生成消滅演算子を使って導入した過程を思い出すと,  $S_z = S$  の  $|S\rangle$  状態を真空  $|0\rangle_F$  とし (添え字の F は Fock 空間を表すものとして付けてみた),  $n$  だけ減った状態  $|S-n\rangle$  を  $|n\rangle_F$  とした. 既に述べたように, 定義から  $n$  がマイナスの状態は存在しないが, 単純に生成演算子を演算することでプラス側には  $n$  は無制限に増加する. しかし, 現実には,  $S_z$  は,  $-S$  までしか取ることができない.  $n = 2S$  を超えた関数空間とは近似なしの正確な理論であれば遷移行列要素がなく, 問題は生じない. このことは, 強磁性マグノンの生成消滅演算子はボソンの交換関係を示してはいても, 「ひとつの状態が無限に粒子を収容できる」というボソンの統計的な性質がキーになる現象においては, これが本当に生じるかどうかは問題である. この意味で, マグノンの統計は完全なボース統計ではなくパラ統計と呼ばれるものである [14].

ボース統計に特徴的に現れる現象の代表が **ボース・アインシュタイン凝縮 (Bose-Einstein Condensation, BEC)** である. これについては, 付録 10B に簡単に紹介した. ヘリウムの超流動, レーザー冷却された原子気体の BEC がその代表である. これらについても, 粒子間に相互作用は存在するので, 付録に示した単純 BEC とは全く同じではない. また, フェルミオンが緩く結合した対が凝縮する超伝導なども類似現象である. マグノンも, パラ統計ではあるかもしれないが, 「ハードコアを持つボソン」として考え, BEC の類似現象が起こる可能性がないわけではない. ただ, 例えば, 磁化の計算 (5.79) などを見てもわかる通り, 熱平衡状態では素励起の場合温度低下と共に粒子数も減ってしまい, 最も単純な BEC の条件である, (平均ド・ブロイ波長)=(平均粒子間距離) (式 (10B.3)) を満たすのは一般に困難である. そこで, マイクロ波を使って特異的にマグノンを大量に励起し, マグノン系の温度だけが下がった非平衡系での BEC を観測する実験が行われている [15]. このように励起されたマグノン系による光のブリュアン散乱を調べ, その線幅が異常に狭くなる現象を調べている.

それが熱平衡状態で観測された, という例を紹介しよう [16, 17]. 上記のような事情で, ベースとなる磁性体もかなり特殊なものである.  $\text{TiCuCl}_3$  という化学式で表される化合物で, 磁性イオンが 2 個ずつ一種の対 (ダイマー) になって反強磁性的に結合している. この対の状態は, 付録 3B で見たように, シングレット  $|0, 0\rangle$  とトリプレット ( $|1, -1\rangle, |1, 0\rangle, |1, 1\rangle$ ) があり, 反強磁性結合によりシングレットが基底状態で励起状態との間にはエネルギーギャップ (スピンギャップ) がある. 磁場により,  $|1, 1\rangle$  のエネルギーが下がって, 磁場誘起転移が生じ, 磁性が発生する.

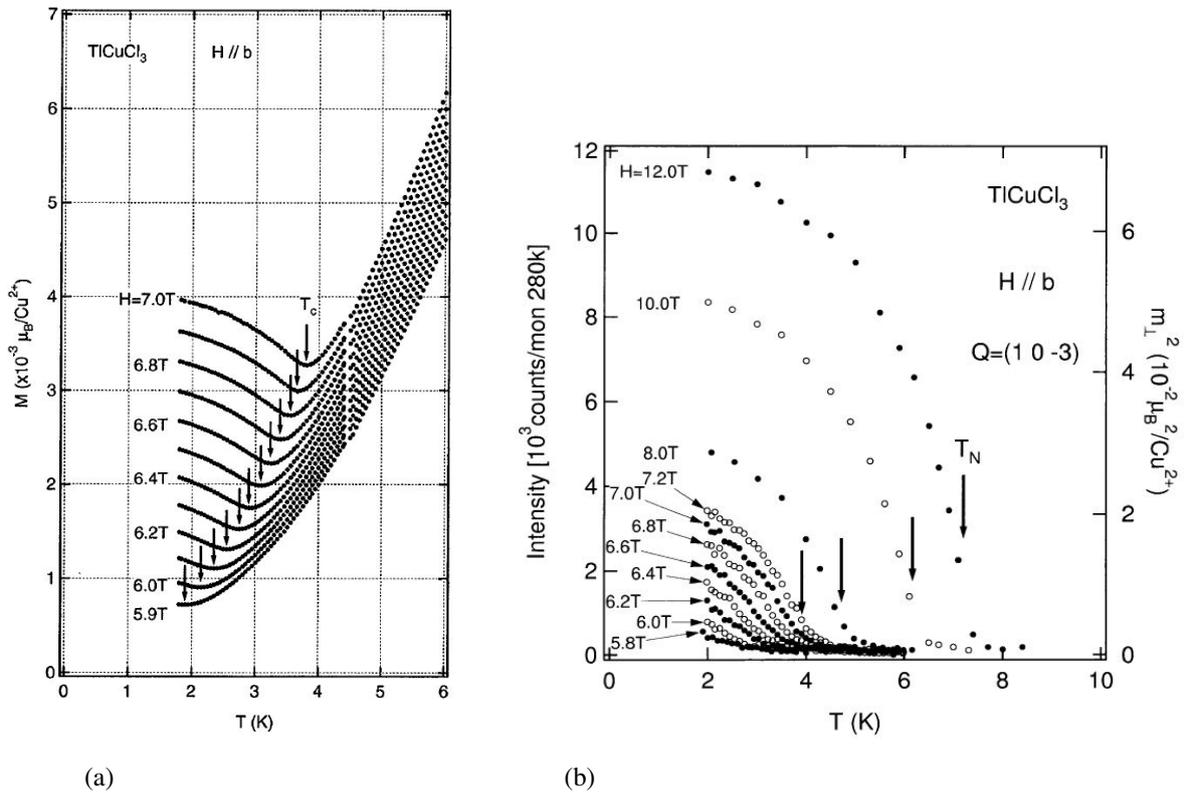


図 5.11  $\text{TiCuCl}_3$  で磁場中で調べられた、(a) 帯磁率の温度変化 [16], (b) 中性子回折での、ブラッグ反射  $(1, 0, -3)$  の強度の温度変化 [17]. 右軸に示したように、1 サイトあたりの磁気モーメントの垂直成分の 2 乗に比例する.

この系では、この  $|0, 0\rangle$  と  $|1, 1\rangle$  のエネルギーが接近した時、 $|1, 1\rangle$  状態が隣接するダイマー状態に伝播していく励起状態がマグノンである. この例で明瞭にわかるように、マグノンの伝播はスピン角運動量の伝播でもあり、スピン角運動量の流れ—スピン流 (spin current) をもたらすものである.

このような系で、マグノンの BEC を考慮しない場合の磁化の振舞いは、高温域を良く説明する理論が作られており [18], ダイマーの反強磁性秩序状態への横方向磁化は、磁場誘起相転移後に温度に対して変化しないことを予言している. が、実験では、図 5.11(a) のように、低温に向かって一旦減少した磁化が、相転移点付近で反転し増加している. マグノン BEC 理論では、 $|0, 0\rangle$  と  $|1, 1\rangle$  の混在系に秩序が生じて横方向磁化が生じるために低温へ向かって増大する、として実験を説明できる [16]. 更に図 5.11(b) のように、中性子回折を使い、実際にそのような秩序が生じていることが確認された [17]. 以上から、やや特殊ではあるが、マグノンの BEC が観測できた、とされている.

## 付録 10A：スピンの集団運動

強磁性状態は、スピン全体の方向が揃っていて、原子が格子を組んで自由度数が大幅に減少して極端には重心運動に束ねられてしまうと同様、そのダイナミクスを集団運動として記述することが可能である. 一方、格子には格子振動があるのと同様、基底状態からの励起として、やはり一種の集団運動が考えられ、フォノンのようにそれを更に量子化することが考えられる.

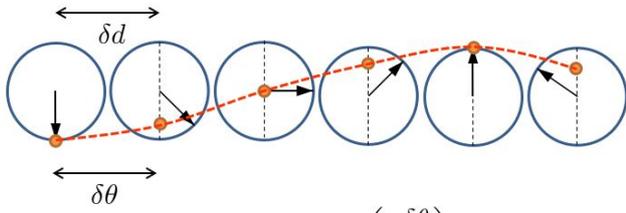


図 10A.1 各スピン間で歳差運動の位相が  $\delta$  だけ異なっている場合の模式図.

## 10A.1 磁化の集団運動

全磁化

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i \quad (10A.1)$$

に対して, Heisenberg 運動方程式

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial t} = [\mathbf{S}, \mathcal{H}] \quad (10A.2)$$

を考えると, これは式 (2.11) と形式的に同じであり, ラーモア歳差運動を表している. 全磁化ベクトルについて, EPR の項で見たような共鳴実験を行うことができ, **強磁性共鳴** (ferromagnetic resonance, FMR) と呼ばれている. FMR からは, 強磁性やスピン波などに関する様々な情報を得ることができる.

次に, スピンの歳差運動の位相が, 少しずつシフトしているものを考えよう. 上の全磁化の運動は, この運動の長波長極限と考えることもできる. 強磁性磁化と外部磁場の向きを  $z$  に取り,

$$S_{ix} = A \cos(\omega_0 t + \theta_i), \quad S_{iy} = A \sin(\omega_0 t + \theta_i) \quad (10A.3)$$

として,  $\theta_i$  が  $i$  に対してシフトしていく状況を考える. これを扱う際に, 複素数とした方が便利である. その上で, Fourier 変換, 逆変換

$$S_{qx} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j S_{jz} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j), \quad S_{jx} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} S_{qx} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (10A.4)$$

を導入する.

Heisenberg Hamiltonian  $\mathcal{H} = -2J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j$  に (10A.2) を使用することで, 次が得られる.

$$i\hbar \frac{\partial S_{qx}}{\partial t} = \frac{4i}{\sqrt{N}} J \sum_{\langle i,j \rangle} S_{iy} S_{jz} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) \{1 - \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)]\} \quad (10A.5a)$$

$$i\hbar \frac{\partial S_{qy}}{\partial t} = -\frac{4i}{\sqrt{N}} J \sum_{\langle i,j \rangle} S_{ix} S_{jz} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) \{1 - \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)]\}. \quad (10A.5b)$$

$J$  の Fourier 変換を

$$J_{\mathbf{q}} = \sum_j J \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \quad (10A.6)$$

とする. 上記で相互作用は  $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  にのみ依存するとして,  $i$  は適当に取り,  $j$  についての和を考えればよい. 更に, 上では最近接相互作用のみ考えていたので, 最近接の和のみ取ることになる. ここで, スピンの  $z$  軸からの傾きが小さいとして, 上の 2 式で  $S_{jz}$  を  $S$  とする. すると,

$$\hbar \frac{\partial S_{qx}}{\partial t} = 2[J_0 - J_{\mathbf{q}}] S S_{qy}, \quad (10A.7a)$$

$$\hbar \frac{\partial S_{qy}}{\partial t} = -2[J_0 - J_{\mathbf{q}}] S S_{qx}. \quad (10A.7b)$$

これはもちろん, 式 (5.68) (の  $B = 0$  としたもの) に他ならない.

## 付録 10B：ボース・アインシュタイン凝縮

Bose-Einstein Condensation (BEC)<sup>\*1</sup>: 自由度間の相互作用によらない相転移 (量子統計力学的相転移) と呼ばれている。

相互作用による相転移は直感的にわかり易い面があるが、相転移は必ずしも相互作用を要するものではなく、様々な要因のせめぎ合いによって「相」の変化が起こることがある。その代表が BEC である。

ボース系の場合、粒子間の力に相当する相互作用は存在しないにもかかわらず、その統計的な性質から同じ状態にできるだけ多数の同種粒子が入ろう、とする傾向が生じる。2粒子の場合について考えてみよう。2粒子系の場合波動方程式の解を  $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  とすると、系の波動関数  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  は

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + \psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)] \quad (10B.1)$$

と対称化される。したがって、 $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  が得られる確率は

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 = \frac{1}{2} [|\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 + |\psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)|^2 + \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)^* \psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) + \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)^*] \quad (10B.2)$$

となって、 $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_2$  という条件に対して、後半の2つの干渉項が強調する効果を持つことがわかる。低温で  $\lambda \sim l$  となったとき、結局この傾向を満足するためには  $k = 0$  の状態に粒子が入り込む必要があることから BEC が発生する。

$$E_k = \frac{p^2}{2M} = k_B T : \text{Bose 統計}$$

$$\begin{aligned} \Delta p &\sim \sqrt{M k_B T} \\ \therefore \lambda &= \frac{h}{\Delta p} \sim \frac{h}{\sqrt{M k_B T}} \end{aligned} \quad (10B.3)$$

すなわち、温度が下がると系を代表するドブロイ (de Brogli) 波長は  $\sqrt{T}$  に反比例して長くなる。波動関数の空間的なオーバーラップが大きくなると、同種粒子はお互いに区別がつかなくなり、全系の波動関数は粒子の交換に対して対称 (Boson) になる。結果、ある温度を境として、位相空間  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  内での凝縮が起こる。これが BEC である。

### 10B.1 理想気体のボース・アインシュタイン凝縮

spin 0 の理想 Bose 気体を考える。Bose 分布

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)\beta} - 1} \quad (\beta \equiv (k_B T)^{-1}) \quad (10B.4)$$

で、 $\mu = 0$  を次のように定義しよう。 $T = 0$  では (10B.4) より基底状態にすべての粒子が落ち込む。そこで、

$$\mu(T = 0) = 0 \quad (10B.5)$$

とする。有限温度では、系の粒子数を  $N$  とすると、

$$N = \sum_i f(\epsilon_i)$$

であるから、

$$N \rightarrow \int f(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon \quad (?)$$

<sup>\*1</sup> BEC という略記は、Bose-Einstein Condensation と Bose-Einstein Condensate (ボース・アインシュタイン凝縮体) の両方に使われる。紛らわしいようだが、使ってみるとそれ程混乱することはない。

としたいところである。この時、基底状態の粒子数  $N_0$  は

$$N_0 = \frac{1}{e^{-\mu\beta} - 1} \sim \frac{1}{-\mu\beta} = -\frac{k_B T}{\mu} \rightarrow \mu \sim -\frac{k_B T}{N_0} \quad (10B.6)$$

となるはずである。この線に沿って計算すると、3次元理想気体では、

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{より} \quad \mathcal{D}(\epsilon) = \frac{m^{3/2} V}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \sqrt{\epsilon} \quad (10B.7)$$

であるから、

$$N = \frac{V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{(\epsilon-\mu)\beta} - 1} d\epsilon = \frac{(m k_B T)^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} V \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^{x-\alpha} - 1} dx \quad (10B.8)$$

である。ただし、 $x \equiv \epsilon\beta$ ,  $\alpha \equiv \mu\beta$  とした。ここで、定積分の部分を  $I(\alpha)$  と書くことにすると、 $I$  は

$$I(0) = \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \sim 2.6 \quad (10B.9)$$

で、 $\alpha < 0$  に対して、 $\alpha$  の絶対値が大きくなると減少する関数である。したがって、 $T \rightarrow 0$  で (10B.8) の  $N$  のとり得る最大値はどんどん小さくなってしまい、数え落としているものがあるのは明らかである。もちろん、これが基底状態に落ち込むマクロな粒子数である。

(10B.8) から

$$I(\alpha) = \frac{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}}{(m k_B T)^{3/2}} \frac{N}{V}$$

であるから、これが、(10B.9) を超える低温で異常（基底状態の粒子数増加）が起こる。この臨界温度  $T_c$  は

$$T < T_c \equiv \frac{2\pi \hbar^2}{m k_B} \left[ \frac{N}{\zeta(3/2)V} \right]^{2/3} \quad (10B.10)$$

と見積もられる。

ここで、 $l \equiv (V/N)^{1/3}$  は粒子間の平均距離であるから、(10B.10) は数係数を無視すると、

$$l = \frac{h}{\zeta(3/2) \sqrt{2\pi m k_B T_c}} \sim \lambda(T = T_c) \quad (10B.11)$$

である。すなわち、Bose-Einstein 凝縮は、平均の de Broglie 波長が粒子の平均間隔程度になった時に起こることがわかる。

$T_c$  以下では、基底状態の粒子数  $N_0$  を入れて

$$N = \frac{V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{(\epsilon-\mu)\beta} - 1} d\epsilon + N_0 \quad (10B.12)$$

とする。(10B.6) より、 $T < T_c$  では  $N_0$  がマクロな数となるため  $\mu = 0$  である。したがって、

$$N_0 = N - \frac{V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\epsilon\beta} - 1} d\epsilon = N \left[ 1 - \frac{V}{N} \frac{(m k_B T)^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} I(0) \right] = N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] \quad (10B.13)$$

ちょうど、強磁性転移で転移点以下で自発磁化が急速に有限の値を獲得するのと同じである。

$T < T_c$  で系の全エネルギーを計算する。

$$E = \frac{V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\beta\epsilon} - 1} d\epsilon \quad (10B.14)$$

$$\text{ここで } T < T_c \text{ では } \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \text{ より}$$

$$E = \frac{3}{2} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2} V (k_B T)^{5/2} \quad (10B.15)$$

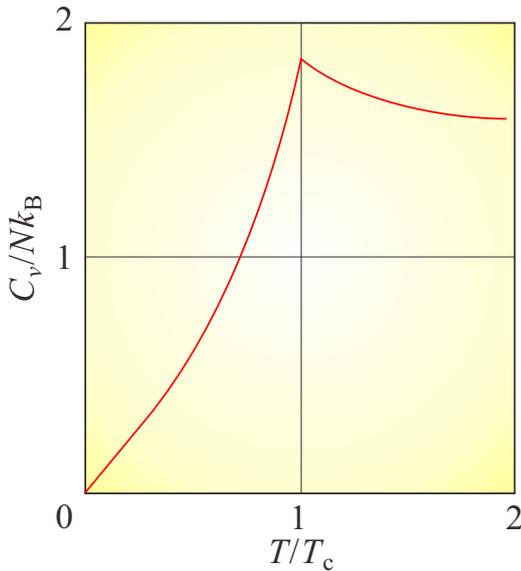


図 10B.1 理想ボース気体の定積比熱の温度依存性.  $T_c$  はボース・アインシュタイン凝縮の転移温度.

これより、定積熱容量は

$$C_v = \frac{15}{4} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} V k_B^{5/2} T^{3/2} \quad (10B.16)$$

となる.

$C_v$  は  $T_c$  でカuspを示し、これが相転移であることを示している.

## 10B.2 ボース誘導

すでに、??節で2粒子について述べたことと本質的に同じであるが、BEC やレーザー発振などで、あたかも「駆動力」のような役割を果たしているボース誘導 (bosonic stimulation) について、 $N$  粒子について見ておこう. ボース粒子系で、1 粒子状態  $\varphi_{\text{ini}}$  にある粒子が摂動を受けて別の 1 粒子状態  $\varphi_{\text{fin}}$  に遷移する過程を考える.  $\varphi_{\text{fin}}$  がすでに  $N$  個の粒子で占有されている場合、遷移確率は  $\varphi_{\text{fin}}$  がまったく空の場合に比べてどうなるか、が問題である. 始状態を

$$\psi_+^{(i)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1}) = \frac{1}{\sqrt{(N+1)N! \prod_l n_l!}} \prod_{m=1}^N \hat{R}_{m,N+1} \det^{(+)}\{\varphi_i(\mathbf{r}_j)\} \varphi_{\text{ini}}(\mathbf{r}_{N+1}) \quad (10B.17)$$

と表す.  $\det^{(+)}$  は、行列式の各項の符号をすべて + にしたもので、パーマネントと呼ばれる. 終状態  $\psi_+^{(f)}$  は  $\varphi_{\text{ini}}$  を  $\varphi_{\text{fin}}$  と交換することで得られる. 摂動ハミルトニアン  $\hat{H}_1$  の行列要素を  $\langle \varphi_{\text{fin}} | \hat{H}_1 | \varphi_{\text{ini}} \rangle = a$  とする.

$\varphi_i (i \leq N)$  が  $\varphi_{\text{fin}}$  と直交しているとする.  $\langle \psi_+^{(f)} | \hat{H}_1 | \psi_+^{(i)} \rangle$  の中で、ゼロでない、 $a$  を与える項は  $(N+1)N! \prod_l n_l!$  個である. これは、規格化定数分母の 2 乗と同じで、結局  $\langle \psi_+^{(f)} | \hat{H}_1 | \psi_+^{(i)} \rangle = a$  となる.

一方、 $\varphi_i (i \leq N)$  がすべて  $\varphi_{\text{fin}}$  であるとする.

$$\psi_+^{(i)} = \frac{1}{\sqrt{(N+1)}} \prod_{m=1}^N \hat{R}_{m,N+1} \varphi_{\text{fin}}(\mathbf{r}_1) \cdots \varphi_{\text{fin}}(\mathbf{r}_N) \varphi_{\text{ini}}(\mathbf{r}_{N+1}) \quad (10B.18)$$

と書ける.  $\det^{(+)}$  の  $N!$  個の項がすべて  $\varphi_{\text{fin}}(\mathbf{r}_1) \cdots \varphi_{\text{fin}}(\mathbf{r}_N)$  となり、規格化定数分母の  $N!$  と割り切れている. これに対して終状態は

$$\psi_+^{(f)} = \varphi_{\text{fin}}(\mathbf{r}_1) \cdots \varphi_{\text{fin}}(\mathbf{r}_N) \varphi_{\text{fin}}(\mathbf{r}_{N+1}) \quad (10B.19)$$

であるから、 $\langle \varphi_{\text{fin}} | \hat{H}_1 | \varphi_{\text{ini}} \rangle = a\sqrt{N+1}$  となり、フェルミの黄金則より、遷移確率は  $N+1$  倍であることが示された.

## 参考文献

- [1] 高橋康. 物性研究者のための場の量子論 1 (新物理学シリーズ 16). 培風館, 10 1974.
- [2] Silvia Viola Kusminskiy. *Quantum Magnetism, Spin Waves, and Optical Cavities (SpringerBriefs in Physics)*. Springer, 2 2019.
- [3] Ryogo Kubo. The spin-wave theory of antiferromagnetics. *Phys. Rev.*, Vol. 87, pp. 568–580, Aug 1952.
- [4] Shuhei Fukuoka, Satoshi Yamashita, Yasuhiro Nakazawa, Takashi Yamamoto, Hideki Fujiwara, Takashi Shirahata, and Kazuko Takahashi. Thermodynamic properties of antiferromagnetic ordered states of  $\pi - d$  interacting systems of  $\kappa - (\text{BETS})_2\text{FeX}_4$  ( $x = \text{Br}, \text{Cl}$ ). *Phys. Rev. B*, Vol. 93, p. 245136, Jun 2016.
- [5] H.B. Nielsen and S. Chadha. On how to count goldstone bosons. *Nuclear Physics B*, Vol. 105, No. 3, pp. 445–453, March 1976.
- [6] PHILIP W. ANDERSON. *BASIC NOTIONS OF CONDENSED MATTER PHYSIC*. TAYLOR & FRANCIS, 2 2019.
- [7] Haruki Watanabe and Hitoshi Murayama. Unified description of nambu-goldstone bosons without lorentz invariance. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 108, p. 251602, Jun 2012.
- [8] Yoshimasa Hidaka. Counting rule for nambu-goldstone modes in nonrelativistic systems. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 110, p. 091601, Feb 2013.
- [9] Yoshimasa Hidaka and Yuki Minami. Spontaneous symmetry breaking and nambu-goldstone modes in open classical and quantum systems. *Progress of Theoretical and Experimental Physics*, Vol. 2020, No. 3, March 2020.
- [10] H.Y. Yuan, Yunshan Cao, Akashdeep Kamra, Rembert A. Duine, and Peng Yan. Quantum magnonics: When magnon spintronics meets quantum information science. *Physics Reports*, Vol. 965, pp. 1–74, June 2022.
- [11] Philipp Pirro, Vitaliy I. Vasyuchka, Alexander A. Serga, and Burkard Hillebrands. Advances in coherent magnonics. *Nature Reviews Materials*, Vol. 6, No. 12, pp. 1114–1135, July 2021.
- [12] Sergio M. Rezende. *Fundamentals of Magnonics (Lecture Notes in Physics)*. Springer, 8 2020.
- [13] G. G. Low, A. Okazaki, R. W. H. Stevenson, and K. C. Turberfield. A measurement of spin-wave dispersion in  $\text{MnF}_2$  at 4.2 k. *Journal of Applied Physics*, Vol. 35, No. 3, pp. 998–999, March 1964.
- [14] 高橋康. 物性研究者のための場の量子論 2 (新物理学シリーズ 17). 培風館, 4 1976.
- [15] S. O. Demokritov, V. E. Demidov, O. Dzyapko, G. A. Melkov, A. A. Serga, B. Hillebrands, and A. N. Slavin. Bose-einstein condensation of quasi-equilibrium magnons at room temperature under pumping. *Nature*, Vol. 443, No. 7110, pp. 430–433, September 2006.
- [16] T. Nikuni, M. Oshikawa, A. Oosawa, and H. Tanaka. Bose-einstein condensation of dilute magnons in  $\text{tlcucl}_3$ . *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 84, pp. 5868–5871, Jun 2000.
- [17] Hidekazu Tanaka, Akira Oosawa, Tetsuya Kato, Hidehiro Uekusa, Yuji Ohashi, Kazuhisa Kakurai, and Andreas Hoser. Observation of field-induced transverse néel ordering in the spin gap system  $\text{TiCuCl}_3$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 70, No. 4, pp. 939–942, April 2001.
- [18] Masashi Tachiki and Takemi Yamada. Spin ordering and thermodynamical properties in spin-pair systems under magnetic fields. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, Vol. 46, pp. 291–309, 1970.

# 講義ノート 磁性 第11回

2022年6月22日 勝本信吾 東京大学物性研究所 (理学系研究科物理学専攻)

前回、やや特殊な物質<sup>\*1</sup>での熱平衡状態のマグノン BEC について紹介した。その際にちょっと触れた、準平衡状態での BEC 実験についても見ておこう。

手法としては、図 5.11 の左パネルのように、YIG 薄膜にマイクロ波パルスを印可し、パラメトリック励起を通して低エネルギーのマグノン ( $\sim 100$  mK) を特異的に励起する [1]。マイクロ波 (光子) は運動量が極めて小さく、1 個のマグノンを励起するのは困難であるが、挿入図のように、正負でほぼ同じ大きさの運動量を持つマグノン 2 個の励起は可能である。従って印可したマイクロ波のエネルギーの半分程度のエネルギーのマグノンが励起される。マグノンの密度とエネルギー分布は、レーザーのブリュアン散乱分光を用いて調べる。図 5.11 の右パネルがその結果で、励起マイクロ波のパワーを 4 W から 5.9 W に上昇すると、マイクロ波パルスを切った後のマグノンの数が急激に増え、エネルギー分布の幅が狭くなっていることがわかる。(d) にエネルギー分解能を上げて測定した結果が示され、極めて狭い分布が実現していることがわかる。これをもって、BEC を観測した、としている。

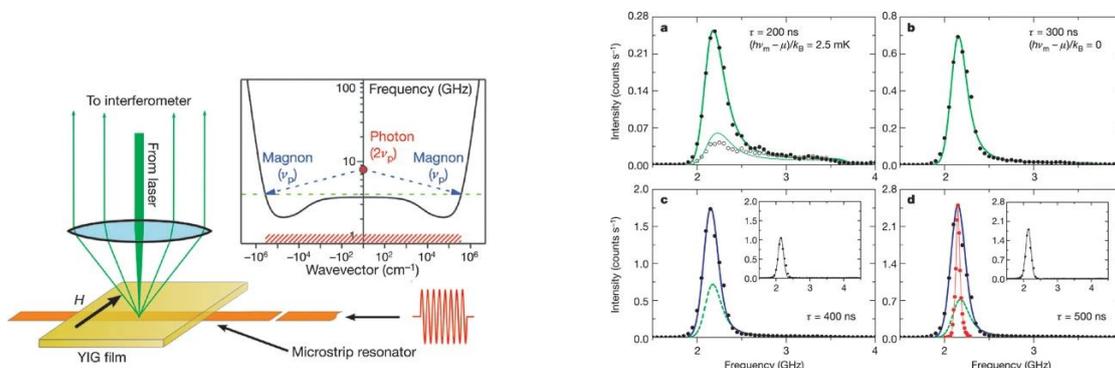


図 5.11 左：準平衡状態でマグノンの BEC を観測する実験のセットアップ。ストリップラインを通してマイクロ波を印可し、挿入図に示したパラメトリック過程を用いて低エネルギーマグノンを大量に励起する。ブリュアン散乱を通してマグノンの分布を調べるためのレーザー光を印可する。右：マイクロ波パルスを印可後のマグノンの分布をブリュアン散乱スペクトルで調べたもの。パルス後の待機時間による分布の変化。黒丸は励起マイクロ波のパワー 5.9 W、白抜き丸は 4 W の場合である。

## 5.9.3 強磁性 (反強磁性) 共鳴

付録 10A.1 でも述べた通り、**強磁性共鳴** (ferromagnetic resonance, FMR) は、マクロな磁化がラーモア歳差運動をすることによる共鳴吸収である。マグノンの長波長極限と考えることもできる。このような磁気秩序のある系での共鳴現象では、第 1 回の講義で問題にしたような、実験状況を反映した反磁場などの効果を考える必要がある。そこで、系の自由エネルギー  $\mathcal{F}$  を

$$\mathcal{F} = \sum_{\langle i,j \rangle} \lambda_{ij} \mathbf{M}_i \cdot \mathbf{M}_j - \sum_{i,j} \mathbf{M}_i \mathbf{K}_{i,j} \mathbf{M}_j - \sum_i \mathbf{M}_i \cdot \left( \mathbf{H} - \mathbf{N} \sum_j \mathbf{M}_j \right), \quad (5.103a)$$

$$= -\lambda M^2 + \mathbf{M} \cdot \mathbf{K} \mathbf{M} - \mathbf{M} \cdot (\mathbf{H} - \mathbf{N} \mathbf{M}) \quad (5.103b)$$

<sup>\*1</sup> ダイマー磁性自身は比較的良くあるものであるが、スピギャップが閉じる臨界磁場が高いことが多く、実験が難しいことが多い。

と書きおろす。外部磁場  $\mathbf{H}$  は、本講義では通常実験で専ら使用する  $\mathbf{B}$  を使っているが、ここは磁性体中であることから、混乱を避けるため  $\mathbf{H}$  を使用している。(5.103a) は、一般のサイト依存磁化の場合、(5.103b) は強磁性秩序が生じて、マクロ磁化で全体が代表できる場合である。(5.103a) 右辺第一項は、交換相互作用による項、第二項は磁気異方性による項、第三項がゼーマンエネルギー項である。ただし、強磁性体の場合磁性体内部の磁場には、1.2.2 節で見たように試料形状に依存して大きな反磁場が生じる可能性がある。これが、 $\mathbf{N}$ (テンソル) の項である。以上より、 $\mathbf{M}$  に働く ( $\mathbf{H}$  以外の) 有効磁場は

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \lambda \mathbf{M} - (\mathbf{K} + \mathbf{N})\mathbf{M} \quad (5.104)$$

である。この内、 $\lambda \mathbf{M}$  は常に  $\mathbf{M}$  に平行で、運動方程式に入れても結局影響がないため、最初から落とす。以上から、運動方程式が磁気回転比を  $\gamma$  として、

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\mathbf{M}}{dt} = \mathbf{M} \times (\mathbf{H} - \mathbf{K}\mathbf{M} - \mathbf{N}\mathbf{M}) \quad (5.105)$$

と得られる。一般に大変面倒な形になるが、試料形状に例えば楕円体のように「主軸」のような回転対称軸があり、結晶の磁化容易軸と同一方向に取り、更に磁場を  $z$  軸にとると、共鳴振動数  $\omega$  は

$$\omega = \gamma \sqrt{(H + (K_x - K_z + N_x - N_z)M)(H + (K_y - K_z + N_y - N_z)M)} \quad (5.106)$$

と得られる。

反強磁性・フェリ磁性の場合も同様なマクロ磁化のラーモア歳差運動の共鳴現象が生じる。これを扱うには、各磁気副格子の磁化  $\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2$  について\*2、同様に共鳴条件を考える。 $\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2$  に対する有効磁場  $\mathbf{H}_{\text{eff}1}, \mathbf{H}_{\text{eff}2}$  は、

$$\mathbf{H}_{\text{eff}1} = -\lambda \mathbf{M}_2 + \mathbf{K}_{11}\mathbf{M}_1 + \mathbf{K}_{12}\mathbf{M}_2 + \mathbf{N}(\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2) \quad (5.107a)$$

$$\mathbf{H}_{\text{eff}2} = -\lambda \mathbf{M}_1 + \mathbf{K}_{21}\mathbf{M}_1 + \mathbf{K}_{22}\mathbf{M}_2 + \mathbf{N}(\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2) \quad (5.107b)$$

となる。

反強磁性の場合、 $\mathbf{M}_1 = -\mathbf{M}_2$  とすれば、(5.107) の 2 式の右辺最終項は消え、また、異方性テンソルは

$$\mathbf{K}_{11} = \mathbf{K}_{22}, \quad \mathbf{K}_{12} = \mathbf{K}_{21} \quad (5.108)$$

である。異方性エネルギー  $\mathcal{F}_A$  が、一軸性であるとする、その主軸と  $\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2$  のなす角を  $\theta_1, \theta_2$  として、

$$\mathcal{F}_A = -\frac{K_1}{2}(\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2). \quad (5.109)$$

また、異方性テンソルは、主軸方向を  $z$  として、

$$K_{zz} = -\frac{K_1}{|\mathbf{M}_1|}, \quad (\text{others}) = 0 \quad (5.110)$$

である。共鳴条件は、次で与えられる [2].

$$\frac{\omega_{\pm}}{\gamma} = \sqrt{2\lambda K_1 + (K_1/|\mathbf{M}_1|)^2} \pm H, \quad H \leq H_c, \quad (5.111a)$$

$$\frac{\omega_{\pm}}{\gamma} = \sqrt{B^2 - 2\lambda K_1} \quad H > H_c. \quad (5.111b)$$

ここで、 $H_c = \sqrt{2\lambda K_1}$  は、スピントロップ転移の臨界磁場である。異方性磁場  $K_1/|\mathbf{M}_1|$  が交換相互作用磁場  $\lambda|\mathbf{M}_1|$  に対して無視できれば、

$$\frac{\omega_{\pm}}{\gamma} = \sqrt{2\lambda K_1} \pm H, \quad H \leq H_c \quad (5.112)$$

と書ける。フェリ磁性の場合、反強磁性のような簡単化がないため、結果は複雑になる。必要な方は、[3, 4] を参照の事。

\*2 これまでと書法を同じにするには、 $\mathbf{M}_A, \mathbf{M}_B$  とすべきであるが、添え字が見にくくなるため、以下しばらく 1, 2 を使用する。

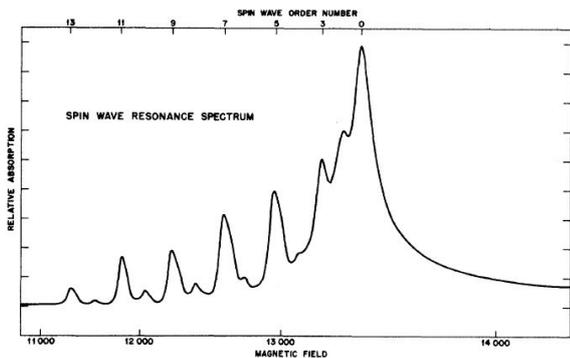


図 5.12 膜厚 560 nm のパーマロイ薄膜で観測された、スピン波共鳴 (Walker モード). 横軸は磁場 (単位は Oe). 縦軸は、8.89 GHz のマイクロ波吸収強度. この実験では、境界条件により、式 (5.114) で、 $n=7$  から 13 の奇数モードが観測されている (それより高磁場にも吸収線はあるが、良く合わないせいかカウントされていない. [5] より).

## 5.9.4 スピン波共鳴

以上は、試料全体の磁化の歳差運動、長波長極限での共鳴であった. 試料が薄膜構造で、一方向に非常に薄くなっている場合、波長がやや短くなったところで、薄膜方向に定在波が立つことが考えられる. 定在波化によってマグノンのスペクトルは、閉じ込め方向については離散化する. このような領域のマグノンモードは **Walker モード**とも呼ばれている<sup>\*3</sup>. 5.8.2, 5.8.3 節で考えた最も単純なスピン波の分散関係 (5.81) より、

$$\omega_k = \gamma H + \frac{2SJ}{\hbar} (ka)^2 \quad (5.113)$$

である. 磁気回転比  $\gamma$  は  $H$  に合わせて適宜定義変更する.

今、表面に強い磁気異方性があるためそのみスピンが固定されている (共鳴周波数が高い) とすると、表面がマグノンの節になるという境界条件から、膜厚を  $L$  とすると、

$$k = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (5.114)$$

という離散的なモードが現れる [6]. 薄膜で、異方性の軸が垂直に向いているような、比較的単純な場合は、膜厚を変化させて離散モードを調べることで、様々な情報を得ることができる. これを **スピン波共鳴** (spin wave resonance), **マグノン共鳴** (magnon resonance) などと称する. スペクトルの一例を図 5.12 に示す. 発案・発見当時としては、交換相互作用係数  $J$  を直接求める方法として盛んに使用された.

近年のナノサイズ磁性体においては、閉じ込めの次元や形状も様々になり、磁気異方性などの影響もあって解析は難しく、数値計算に頼らざるを得ない場合もある [7].

強磁性関係の共鳴におけるマクロ磁化の歳差運動は、マグノンが一つの状態に凝縮しているものと見ることができ、ボソンだから可能な状態である、ということもできる. もちろん、ボソン系が自発的にゲージ対称性を破って凝縮する BEC とは、現象としては全く異なる. 一方、本来多自由度であったものが、その生成過程はともあれ一つの量子状態を多数が占めるようになり、全体としては古典的な波動のように振舞うという点では、類似状態と言って差し支えない. これは、例えば、我々が日常的に通信に利用している電磁波とも同じである. これらの電磁波は古典波動として全く差し支えないものの、量子力学的に見れば、多数の光子が一つの量子状態を占め、(光子数不定の) コヒーレント状態になっているものと見ることができ. このことは、古くから量子力学の紹介書などで指摘されてきた [8]. 従って、このように凝縮したマグノンが室温でも非平衡な手法で作られ、干渉効果などを生じても、それ自身は特に驚くには足りない. 一方、マクロ磁化のトンネル現象や、フォトンなどとの量子的な結合 (量子もつれ) など、マグノンを舞台にした量子現象も生じる. これらの現象を調べる際には、一体何を見ているのか、良く考える必要がある.

講義では、ボソン凝縮による古典波動の実験などを紹介する.

<sup>\*3</sup> 波動方程式が Walker 方程式 (Walker は人名) の形になるため.

## 5.10 繰り込み群と相転移のスケーリング論

マグノンの項に思わぬ時間を使ったが、相転移の一般的な話に戻ろう。磁性は、相転移において大変重要な概念であるスケーリングを直観的に理解するにも格好の課題である。

物理学全体にとって大きなテーマである繰り込み群については、膨大な数のレビュー論文、書籍が発行されているが、この問題に関心を持つ人が読むべきものとして、何とんでもこの分野のバイブル的レビュー [9] を挙げておかなければならない。この論文の題目にもあるように、繰り込み群理論が展開される元来の動機は希薄磁性合金で発見された近藤効果、そして近藤の理論から提起された近藤問題（これも物理学全体にとって大きなテーマである）である。そのような意味でも、磁性とは密接に関わる概念である。教科書としては、基礎的な部分については [10, 11]、専門とされる場合には [12] \*4 をお勧めする。ネットの解説では [13] が丁寧でわかりやすい。講義では、超ダイジェスト版でお届けする。

### 5.10.1 相関関数

このために大切な概念が、相関関数である。これまで理論的に考えてきた磁性相転移では、磁化は空間的に一様で、揺らぎとして考えたマグノンも空間的な振幅は一様であった。しかし、実際には、Ising 模型数値計算の動画で見たように、温度を低下させていくと、スピン配列が局所的に発生し（スピנקラスタ）、そのサイズは転移点に接近するにつれて次第に成長する。これを空間的なゆらぎとして Fourier 空間で考えれば、揺らぎの特徵的波長が大きくなり、転移点で発散するような振舞いをするはずである。

これを以下のように取り扱おう。局所磁化  $m$  が全空間で一様ではなく、 $m(\mathbf{r})$  のように緩やかに変化してるとし、 $m$  を局所的な**秩序変数** (order parameter) と考える。この時、5.2.1 節と同じ議論により、空間座標  $\mathbf{r}$  近傍での体積当たりの自由エネルギー  $f$  は、

$$f(m(\mathbf{r}), \nabla m(\mathbf{r})) = f_0 + \frac{a}{2}m^2 + \frac{b}{4}m^4 + c|\nabla m|^2 - hm \quad (5.115)$$

のように書かれる。右辺で引数の  $\mathbf{r}$  は記入省略した。局所磁場を  $h$  とした。自由エネルギー  $\mathcal{F}$  は汎関数表現を使って

$$\mathcal{F}\{m(\mathbf{r})\} = \int_V d\mathbf{r}' f(m(\mathbf{r}'), \nabla' m(\mathbf{r}')) \quad (5.116)$$

と表される。系の分配関数  $Z$  は

$$Z = \int \mathcal{D}m(\mathbf{r}) \exp \left[ -\frac{\mathcal{F}\{m(\mathbf{r})\}}{k_B T} \right] \quad (5.117)$$

と書かれる。ここで、 $\mathcal{D}m(\mathbf{r})$  は、汎関数積分と呼ばれるもので、あらゆる  $m(\mathbf{r})$  について和を取ることを意味する。Feynman の経路積分でお馴染みの考え方である [14, 15]。磁化分布  $m(\mathbf{r})$  が実現する確率は、

$$p\{m(\mathbf{r})\} = \frac{1}{Z} \exp \left[ -\frac{\mathcal{F}\{m(\mathbf{r})\}}{k_B T} \right] \quad (5.118)$$

であるから、物理量  $A$  の統計的平均値は

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int \mathcal{D}m(\mathbf{r}) A \exp \left[ -\frac{\mathcal{F}\{m(\mathbf{r})\}}{k_B T} \right] \quad (5.119)$$

で与えられる。

ここで、式 (5.16) と同様に、式 (5.115) の  $a$ 、 $b$  の温度依存性を

$$a = \alpha(T - T_C) \quad (\alpha > 0), \quad b = \text{const.} (> 0) \quad (5.120)$$

\*4 特に問題を解くこと。講師の素粒子論の友人はこれをすべて解いていた。講師も多少挑戦したが、中々歯が立たない。

と仮定する。また、 $c$  も一定と仮定する。秩序変数のゆらぎの相関関数 (correlation function) を

$$g(\mathbf{r}) = \langle (m(0) - \langle m(0) \rangle)(m(\mathbf{r}) - \langle m(\mathbf{r}) \rangle) \rangle = \langle m(0)m(\mathbf{r}) \rangle - \langle m(0) \rangle \langle m(\mathbf{r}) \rangle \quad (5.121)$$

と書く。  $T > T_C$  では第 2 項はゼロである。  $m(\mathbf{r})$  の Fourier 表示を

$$m(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} m_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (5.122)$$

とする ( $V$  は系の体積) と、  $m(\mathbf{r})$  が実数であることから、  $m_{-\mathbf{k}} = m_{\mathbf{k}}^*$  でなければならない。  $\langle m(0)m(\mathbf{r}) \rangle$  中で  $\exp(\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  の項が

$$(m_{\mathbf{k}} + m_{-\mathbf{k}})(m_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + m_{-\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}) = 2|m_{\mathbf{k}}|^2 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + 2|m_{-\mathbf{k}}|^2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

と書けること、また系が並進対称であること、から、次のように書ける。

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \langle |m_{\mathbf{k}}|^2 \rangle \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (5.123)$$

この時、

$$\mathcal{F} = V f_0 + \sum_{\mathbf{k}} |m_{\mathbf{k}}|^2 \left( \frac{a}{2} + ck^2 \right) + \frac{b}{4V} \sum_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 = \mathbf{0}} m_{\mathbf{k}_1} m_{\mathbf{k}_2} m_{\mathbf{k}_3} m_{\mathbf{k}_4} \quad (5.124)$$

である。ゼロ磁場極限で  $h \rightarrow 0$  とした。  $T > T_C$  で、(5.124) の最後の 4 次の項を無視する。重み付け関数 (5.118) は、(5.124) の第一項の定数項を除き、第二項を考えるとガウス分布

$$\frac{1}{Z} \exp \left[ -\frac{2}{k_B T} \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{a}{2} + ck^2 \right) (m_{\mathbf{k}}^{(r)})^2 + m_{\mathbf{k}}^{(i)2} \right] \quad (5.125)$$

となる。最後の括弧内は  $|m_{\mathbf{k}}|^2$  の項を、実部、虚部に分けて

$$\text{Re}[m_{\mathbf{k}}] = m_{\mathbf{k}}^{(r)}, \quad \text{Im}[m_{\mathbf{k}}] = m_{\mathbf{k}}^{(i)}$$

と書いた。  $\sum'_{\mathbf{k}}$  となっているのは、独立な  $\mathbf{k}$  について和を取ることを表していて、(5.124) の和の中でこのようなものは全体の半分となるため、係数 2 をつけた。以上から

$$\langle |m_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{a + 2ck^2} \quad (5.126)$$

である。これを (5.123) に代入し、

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{k_B T}{a + 2ck^2} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = k_B T \int_0^\infty \frac{e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{2ck^2 + a} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} = \frac{k_B T}{8\pi d} \frac{\exp(-r/\xi)}{r}, \quad \xi = \sqrt{\frac{2c}{a}} \quad (5.127)$$

が得られる。これは、  $T > T_C$  で、相関が距離と共に指数関数減衰することを示している。(5.127) の  $\xi$  を相関距離 (correlation length) と呼ぶ。これに、(5.120) の温度依存性を考えると、相関距離は  $T_C$  近傍で  $(T - T_C)^{1/2}$  となり、  $T_C$  で発散し、  $g(r) \propto r^{-1}$  で減衰する形になる。

$T < T_C$  では秩序状態が現れ、式 (5.121) で表されるゆらぎの相関関数と、第 1 項のみ取った

$$\tilde{g}(\mathbf{r}) = \langle m(0)m(\mathbf{r}) \rangle \quad (5.128)$$

が一致しなくなり、  $\tilde{g}(\mathbf{r})$  は  $r \rightarrow \infty$  で有限になる。これが、長距離秩序 (long range order) の出現を示す、とされている [16]。一方、ゆらぎの相関関数  $g(\mathbf{r})$  は、  $r \rightarrow \infty$  でゼロになる。

## 5.10.2 スケーリング関係式

臨界指数については、すでに、5.3 節において紹介した。スケーリング関係式を導入するにあたって、もう一度「お決まり」のノーテーションを見ておこう。有効パラメーター (温度) を  $t \equiv (T - T_C)/T_C$ 、外場 (磁場) を  $h$  とする。臨界領域での振舞いは、

$$\begin{aligned} \text{Specific heat : } & C \sim |t|^{-\alpha}, \\ \text{Magnetization (order parameter) : } & m \sim |t|^\beta \quad (t < 0) \\ & m \sim h^{1/\delta} \quad (t = 0), \\ \text{Susceptibility : } & \chi \sim |t|^{-\gamma}, \\ \text{Correlation length : } & \xi \sim |t|^{-\nu} \end{aligned}$$

のように表される。このように、 $t = 0$ 、 $h = 0$  の臨界点で異常な振舞いが見られるが、これは、前副節で見た通り、系が臨界点に近づくとつれて、相関距離が長くなる、すなわち、短距離秩序を有する「クラスター」のサイズが大きくなることに由来している。ゆらぎの相関関数 (5.121) は、一般に系の次元を  $d$  として、

$$g(r) \sim \frac{\exp(-r/\xi)}{r^{d-2+\eta}} \quad (5.129)$$

と表される。 $\eta$  も臨界指数の一種で、(5.127)(GL 理論) では  $\eta = 0$  である。以上の臨界指数について、GL 理論では、

$$\alpha = 0, \quad \beta = 1/2, \quad \gamma = 1, \quad \delta = 3, \quad \nu = 1/2, \quad \eta = 0 \quad (5.130)$$

が得られる。GL 理論は、現象論的な近似理論であり、すでに見たように、臨界指数は実際には模型の詳細に依存して変化する。

さて、これら臨界指数の間には次の関係式が成立する。

$$\gamma = (2 - \eta)\nu, \quad (5.131a)$$

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad (5.131b)$$

$$\beta + \gamma = \beta\delta. \quad (5.131c)$$

特に、(5.131b)、(5.131c) はスケーリング関係式 (scaling relation) と呼ばれ、スケーリング仮説 (scaling ansatz) によって示すことができる。これは、転移の有効パラメーターとして、 $t$  と  $h$  があつたが、実際には臨界点付近での系の振舞いが唯一のパラメーター  $h/|t|^\Delta$  で決まる、というものである。 $\Delta$  はギャップ指数 (gap exponent) と呼ばれている。

自由エネルギー密度の異常部分  $f_s$  が臨界点近くで、関数  $f_\pm(x)$  を使って

$$f_s \sim |t|^{2-\alpha} f_\pm \left( \frac{h}{|t|^\Delta} \right) \quad (5.132)$$

と書けるとする。 $f_\pm$  の複号は、 $T \gtrless T_C$  に対応する。 $|t|^{2-\alpha}$  が付いているのは、比熱の指数を合わせるためである。この時、

$$m(h=0) \sim -\frac{\partial f_s}{\partial h} \sim |t|^{2-\alpha-\Delta} f'_\pm(0) \sim |t|^\beta \quad (t < 0) \quad (5.133)$$

$$\chi \sim -\frac{\partial^2 f_s}{\partial h^2} \sim |t|^{2-\alpha-2\Delta} f''_\pm(0) \sim |t|^{-\gamma} \quad (5.134)$$

であるから、

$$\beta = 2 - \alpha - \Delta \quad (5.135)$$

$$-\gamma = 2 - \alpha - 2\Delta \quad (5.136)$$

より、

$$\Delta = \beta + \gamma \quad (5.137)$$

を消去することで、スケーリング関係式 (5.131b) が得られる。

$t = 0$  での磁化の振舞いを見るため、(5.133) で、 $h \neq 0$  の場合に  $t \rightarrow 0$  の極限を調べようとする、 $f'_\pm$  の引数  $h/t^\Delta$  が無限大になる。そこで、その漸近形を

$$f'_\pm(x) \sim x^{\lambda_\pm} \quad (x \rightarrow \infty) \quad (5.138)$$

と仮定しよう。上記スケーリング関係式により式 (5.133) は

$$m \sim |t|^\beta f'_\pm \left( \frac{h}{|t|^\Delta} \right) \sim \frac{h^{\lambda_\pm}}{|t|^{\Delta\lambda_\pm - \beta}} \quad (5.139)$$

であるから、 $t \rightarrow 0$  で  $m$  が有限になるためには、

$$\lambda_\pm = \frac{\beta}{\Delta} = \frac{\beta}{\beta + \gamma} \quad (5.140)$$

である。この関係式と、臨界指数の関係式  $m \sim h^{1/\delta}$  より、

$$\delta = \frac{\beta + \gamma}{\beta} \quad (5.141)$$

で、(5.131c) が示された。更に、空間次元の  $d$  も加えた

$$2 - \alpha = d\nu \quad (5.142)$$

も成立し、ハイパースケーリング関係式 (hyperscaling relation) と呼ばれている。

### 5.10.3 繰り込み群

臨界点に接近すると、ゆらぎの相関長  $\xi$  がどんどん長くなる。この相関長の中では秩序のようなものが成長している。  $\xi$  より短い距離  $x$  を取ると ( $1 < x \ll \xi$ )、距離  $x$  の中では系は一樣と考えられる。そこで、距離  $x$  内で物理量を平均し、 $x$  を新しい距離の単位 (1) とする (粗視化, coarse graining)。この操作に伴い、相関長は  $\xi/x$  となって、短くなり、臨界点より「離れた」状態のように見える。系のパラメーターは、同様にこの操作によって様々に変更を受ける。この操作を、スケール因子  $x$  の繰り込み変換 (renormalization transform) と呼ぶ。

このような変換を  $\mathcal{R}(x)$  と表すと、例えば、Hamiltonian  $\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}'$  の変換は、

$$\mathcal{H}' = \mathcal{R}(x)\mathcal{H} \quad (5.143)$$

のように書くことができる。スケール因子  $x$  の変換に続けて  $x'$  の変換を行うことは、スケール因子  $xx'$  の変換を行うことである。すなわち

$$\mathcal{R}(x')\mathcal{R}(x) = \mathcal{R}(x'x) \quad (5.144)$$

である。このように繰り込み変換は結合則を満たし、半群をなしているため、繰り込み群 (renormalization group) と呼ばれている。粗視化したものを逆に変換する逆変換が一般に存在しないため、「群」ではなく「半群」(semigroup) である。

図 5.13(a) の 2 次元正方格子 Ising 模型の例では、スピンを 4 つずつ平均化して

$$s_q = \frac{1}{4} \sum_i s_{qi} \quad (5.145)$$

という新しい格子 (図 5.13(b)) を考えている。スケール因子は  $\sqrt{4} = 2$  である。平均化により、スピンは、 $\pm 1$  以外の値を取り得るようになり、Ising 模型ではなくなる。また、相互作用のレンジも変更されてしまう。このように、繰り込み変換により、系は複数パラメーターによって指定される「系の空間」の中を流れていく。繰り込み変換により一般に不変なのは、秩序変数の対称性と空間の次元であり、「系の空間」はこれらにより特徴づけられる。

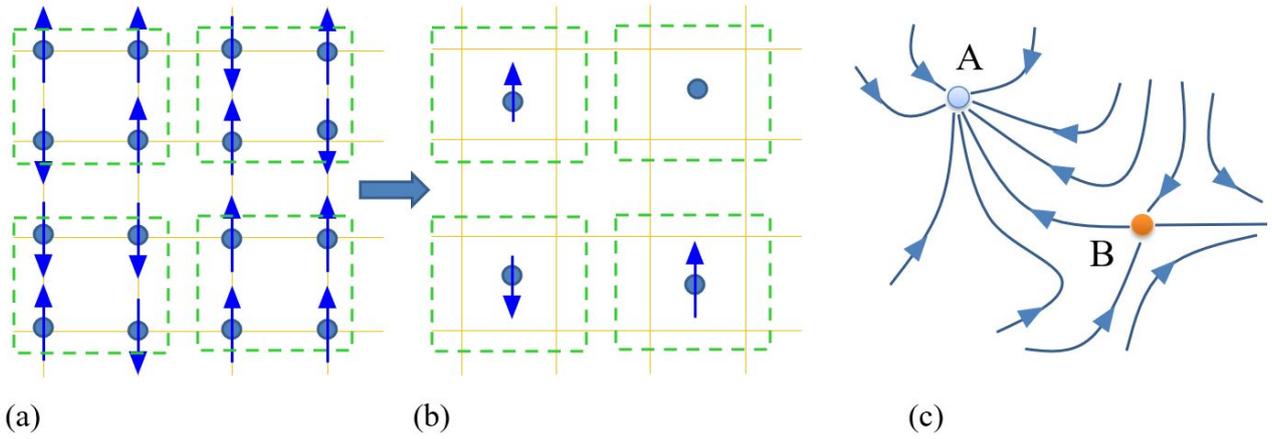


図 5.13 (a) 2次元正方格子 Ising 模型の模式図. (b) (a) で 4 つのスピンを平均化して 1 個のスピンの繰り込み変換の模式図. (c) 繰り込みの流れの模式図. A は安定固定点, B は不安定固定点.

スケール因子を連続変数とすると、「系の空間」中の遷移は連続的になる．繰り込み変換により系が連続的に遷移する様子を模式的に描いた例が、図 5.13(c) である．繰り込みの**流れ図** (flow diagram) と呼ばれる．繰り込み変換によって粗視化されることにより、変換のスタート時に臨界温度より高温にあった系は完全無秩序系に、低温にあった系は完全秩序系に遷移する．完全秩序系/無秩序系は、繰り込み変換に対して不変であり、図 5.13(c) にも示したような流れ図で動かない固定点になる．これらは安定固定点と呼ばれ、図 5.13(c) で A と表記したように、フローの線が集まる形になる．一方、臨界点でもゆらぎの相関長が発散するため、繰り込み変換を行っても変化しない固定点である．しかし、パラメーターが臨界点からわずかにずれてもフローは離れていくため、不安定固定点と呼ばれる．図 5.13(c) で B がそのような例である．

#### 5.10.4 スケーリング仮説の導出

転移の有効パラメーターとして、これまで通り、 $t$  (温度),  $h$  (磁場) を取る．スケール因子  $x$  の繰り込み変換は、

$$t' = g_1^{(x)}(t, h) \tag{5.146a}$$

$$h' = g_2^{(x)}(t, h) \tag{5.146b}$$

と表される．これらを、固定点 (臨界点)  $t = h = 0$  の周りで

$$\begin{aligned} t' &\simeq \Lambda_{11}(x)t + \Lambda_{21}(x)h, \\ h' &\simeq \Lambda_{21}(x)t + \Lambda_{22}(x)h \end{aligned} \tag{5.147}$$

としてみる． $t$  は秩序変数の符号によらないが、 $h$  は秩序変数の符号反転で反転するので、 $t$  と  $h$  は線形の範囲では結合しない．すなわち、 $\Lambda_{12}(x) = \Lambda_{21}(x) = 0$  である．従って、(5.144) の結合則より、

$$(\Lambda_{11}(x))^n = \Lambda_{11}(x^n), \quad (\Lambda_{22}(x))^n = \Lambda_{22}(x^n) \tag{5.148}$$

である．これが、任意の  $x (> 1)$ ,  $n$  (自然数) に対して成立しなければならない．従って、 $\Lambda_{11}(x)$ ,  $\Lambda_{22}(x)$  は、 $x$  のべき関数である．

$$\Lambda_{11}(x) = x^{\lambda_1}, \quad \Lambda_{22}(x) = x^{\lambda_2}. \tag{5.149}$$

今、スタート時点で  $(t, h)$  というパラメーターを持つ系にスケール因子  $x$  の繰り込み変換を  $n$  回繰り返し、結果の系の温度が  $t_0 = x^{n\lambda_1}t$  で臨界点から十分離れているとする．ゆらぎの相関長は

$$\frac{\xi(t)}{\xi(t_0)} = x^n = \left(\frac{t}{t_0}\right)^{-1/\lambda_1} \tag{5.150}$$

であるから、相関長の臨界指数  $\xi \sim |t|^{-\nu}$  より、 $\nu = \lambda_1^{-1}$  である。

一方、 $d$ 次元では、繰り込み変換により自由エネルギー密度  $f(t, h)$  は  $x^d$  倍になる。従って、

$$x^{nd} f(t, h) = f(x^{n\lambda_1} t, x^{n\lambda_2} h) = f(t_0, (t/t_0)^{-\lambda_2/\lambda_1} h). \quad (5.151)$$

$t_0$  を定数とおけば、適当な関数  $f_{\pm}(x)$  を用いて、

$$f(t, h) = t^{d/\lambda_1} f_{\pm}(t^{-\lambda_2/\lambda_1} h) = t^{d\nu} f_{\pm}\left(\frac{h}{t^{\Delta}}\right) \quad \Delta = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}. \quad (5.152)$$

これにより、スケーリング仮説が示された。

## 第6章

# 遍歴電子系の磁性

---



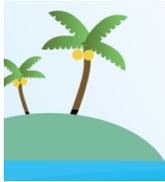
鉄やコバルト，ニッケルなど，比較的ありふれた金属の強磁性の発生機構は，これまで見てきたものとは大きく異なると考えられている。

## 参考文献

---

- [1] Evgeny Y. Tsymbal and Žutić Igor, editors. *Spintronics Handbook, Second Edition: Spin Transport and Magnetism: Volume One: Metallic Spintronics (Spintronics Handbook: Spin Transport and Magnetism Book 1) (English Edition)*. CRC Press, 5 2019.
- [2] T. Nagamiya, K. Yosida, and R. Kubo. Antiferromagnetism. *Advances in Physics*, Vol. 4, No. 13, pp. 1–112, January 1955. Over 100 pages review.
- [3] Roald K. Wangsness. Magnetic resonance in ferrimagnetics. *Phys. Rev.*, Vol. 93, pp. 68–71, Jan 1954.
- [4] Roald K. Wangsness. Ferrimagnetic resonance and some related effects. *American Journal of Physics*, Vol. 24, No. 2, pp. 60–66, February 1956.
- [5] M. H. Seavey and P. E. Tannenwald. Direct observation of spin-wave resonance. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 1, pp. 168–169, Sep 1958.
- [6] C. Kittel and Conyers Herring. Effect of exchange interaction on ferromagnetic microwave resonance absorption. *Phys. Rev.*, Vol. 77, pp. 725–726, Mar 1950.
- [7] Sergej O. Demokritov, editor. *Spin Wave Confinement: Propagating Waves, Second Edition (English Edition)*. Jenny Stanford Publishing, 9 2017.
- [8] 中嶋貞雄. 量子的世界 新版 UP 選書. 東京大学出版会, 2 1975.

- [9] Kenneth G. Wilson. The renormalization group: Critical phenomena and the kondo problem. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 47, pp. 773–840, Oct 1975.
- [10] 西森秀稔. 相転移・臨界現象の統計物理学 新物理学シリーズ. 培風館, 11 2005.
- [11] Hidetoshi Nishimori and Gerardo Ortiz. *Elements of Phase Transitions and Critical Phenomena (Oxford Graduate Texts) (English Edition)*. OUP Oxford, 12 2010.
- [12] Daniel J. Amit and Victor Martin-mayor. *Field Theory, the Renormalization Group, And Critical Phenomena: Graphs To Computers*. World Scientific Pub Co Inc, 6 2005.
- [13] 大谷聡. 統計力学 i –臨界現象と繰り込み群–, 2022. <http://aries.phys.cst.nihon-u.ac.jp/~ohya/stat-mech/main.pdf>.
- [14] Richard P. Feynman, Albert R. Hibbs, and Daniel F. Styer. *Quantum Mechanics and Path Integrals: Emended Edition (Dover Books on Physics)*. Dover Publications, 7 2010.
- [15] Richard P. Feynman. *Statistical Mechanics: A Set Of Lectures (Frontiers in Physics)*. CRC Press, 3 1998.
- [16] Tohru Koma and Hal Tasaki. Symmetry breaking and finite-size effects in quantum many-body systems. *Journal of Statistical Physics*, Vol. 76, No. 3-4, pp. 745–803, August 1994.



## 第6章

# 遍歴電子系の磁性



絶縁体においては、格子点位置に局在したスピンのような、様々なスピン間相互作用を通して磁性を発現する、という描像が比較的良好に成立すると期待される。これに対して、鉄やコバルト、ニッケルなど、比較的ありふれた金属の強磁性の発生機構は、これとは大きく異なると考えられている。すなわち、結晶中を常に移動している電子(遍歴電子)が、電子相関の効果によりその一部がスピンをそろえ、このために磁性が生じると考えられる。

第3章で見たように、常磁性で電子相関の効果が Landau の Fermi 液体論で扱える範囲であれば [1], 実験とも比較し得る簡明な理論が存在する。一方、強磁性が生じるような強い電子相関が存在する場合は、理論は大変に面倒になり、このようなタイプの磁性を、実験と比べ得るレベルで理論模型に生じさせるのは非常に難しいことである。その辺りの難しさも含めて、現在、どこまで理解が進んでいるのか、何が問題になっているのか、について残る3回で見ていきたい。

### 6.1 電子気体の Hartree-Fock 近似

電子気体模型で強磁性を発現させることの困難を簡単に見ておこう。電子間相関の最も簡単な近似である(と言ってもそう簡単ではない) Hartree-Fock 近似で調べてみることにする。

#### 6.1.1 Hartree-Fock 近似

まず、固体物理等の講義ですすでにお馴染みとは思いますが、一応 **Hartree-Fock (HF)** 近似の原理をおさらいしておこう(実際には内容は使用しない)。

$N$  粒子系を考え、各粒子がそれぞれ一粒子波動関数

$$\varphi_{k_1}, \varphi_{k_2}, \dots, \varphi_{k_N} \quad (6.1)$$

状態を取っていたとする。この  $N$  粒子の多体状態は、同種 Fermi 粒子系に対する統計性を満たす Slater 行列式

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(x_1) & \cdots & \varphi_{k_N}(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{k_1}(x_N) & \cdots & \varphi_{k_N}(x_N) \end{vmatrix} \quad (6.2)$$

で表される。  $x_i$  は、1 粒子自由度をすべて含む一般座標である。そこで、HF 近似では、Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N h(x_j) + \sum_{\langle i,j \rangle} v(x_i, x_j) \quad (6.3)$$

( $h$  は 1 粒子 Hamiltonian,  $v$  は 2 粒子間相互作用) に対して、

$$\mathcal{W} = (\Phi, \mathcal{H}\Phi) \quad (6.4)$$

を計算し、変分法により  $\mathcal{W}$  を最小にする  $\{\varphi_{k_j}\}$  を見つける、という方法を取る。

ここで、 $\varphi_{k_j}$  についてケット表記  $|k_j\rangle$  を使うこととし、規格直交化されている、すなわち

$$\langle k_i | k_j \rangle = \delta_{ij} \quad (6.5)$$

とする。

$$\mathcal{W} = \sum_{j=1}^N \langle k_j | h | k_j \rangle + \sum_{\langle i,j \rangle} [\langle k_i k_j | v | k_i k_j \rangle - \langle k_i k_j | v | k_j k_i \rangle]. \quad (6.6)$$

相互作用を表す右辺第 2 項中の第 1 項は、2 粒子がそのまま相互作用をしているのに対し、第 2 項中の第 2 項は、2 粒子が入れ替わって相互作用をしている。この第 1 項を直接積分、第 2 項を交換積分 (交換相互作用) と呼ぶ。以下、拘束条件 (6.5) の下で、(6.6) の系のエネルギーを最小にするため、Lagrange の未定乗数法を考える。すなわち、

$$\mathcal{W} - \sum_{\langle i,j \rangle} \lambda_{ij} \langle k_i | k_j \rangle \quad (6.7)$$

という量を考え、これの  $\{\varphi_{k_j}^*\}$  についての変分がゼロ、という条件を考える。これは、

$$h\varphi_{k_j} + \sum_{i=1}^N [\langle k_i | v | k_i \rangle \varphi_{k_j} - \langle k_i | v | k_j \rangle \varphi_{k_i}] = \sum_{i=1}^N \lambda_{ij} \varphi_{k_i} \quad (6.8)$$

である。ここで、1 体の密度行列

$$\rho(x, x') = \sum_{i=1}^N \varphi_{k_i}^*(x) \varphi_{k_i}(x') \quad (6.9)$$

を定義し、これを用いて更に、

$$v_{\text{eff}}(x) = \int dx' v(x, x') \rho(x', x'), \quad A(x) \varphi(x) = \int dx' v(x, x') \varphi(x') \rho(x', x) \quad (6.10)$$

と  $v_{\text{eff}}$  と  $A$  を定義すると、式 (6.8) は、

$$[h(x) + v_{\text{eff}}(x) - A(x)] \varphi_{k_j}(x) = \sum_{i=1}^N \lambda_{ij} \varphi_{k_i}(x) \quad (6.11)$$

と書くことができる。

式 (6.11) で、左辺 [...] の部分は、演算を施す関数側の  $k_j$  の選択には依存しない Hermite 演算子で固有関数は互いに直交している。そこで、 $\varphi_{k_j}$  を固有関数に取り、

$$[h(x) + v_{\text{eff}}(x) - A(x)]\varphi_{k_j}(x) = \epsilon_{k_j}\varphi_{k_j}(x) \quad (6.12)$$

として、 $\{\epsilon_{k_j}\}$  の低い方からの解  $N$  個を取ってスレーター行列式を作れば HF 近似の基底状態になる。ただし、[...] 部分も  $\{\epsilon_{k_j}\}$  に依存しているから、(6.12) は自己無撞着に解かなければならない。式 (6.12) を **Hartree-Fock 方程式** と呼ぶ。これは、Heisenberg 模型の分子場近似などで出てきた自己無撞着方程式と同じものである。具体的にどのように計算を進めるのか、更に HF 近似を超えて (高次項を考える) 近似を進めるにはどうするか、などについては、多体問題の教科書等を参照のこと [2, 3, 4].

## 6.1.2 ジェリウム模型と強磁性

ここでは、格子のポテンシャルをプラス電荷を帯びた一様な背景で近似する**ジェリウム模型**を採用し、その元にいる自由電子系を考える。電子間相互作用がない場合の基底状態はフェルミ球が詰まった状態

$$|\Psi\rangle = \prod_{E(\mathbf{k},\sigma) \leq E_F} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger |0\rangle \quad (6.13)$$

である。電子間相互作用がある場合の Hamiltonian を

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\sigma,\sigma',\mathbf{q} \neq 0} v_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (6.14)$$

とする。  $V$  は系の体積、 $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$ 、 $v_{\mathbf{q}} = 4\pi e^2 / q^2$  である。フェルミエネルギー  $E_F$  より、フェルミ波数  $k_F$  が決まり、これから、電子間の平均距離をボーア半径  $a_B$  で測ったパラメーター

$$r_s \equiv \frac{1}{a_B} \left[ \frac{3}{4\pi(k_F^3/3\pi^2)} \right]^{1/3} \quad (6.15)$$

がジェリウム模型で系を決めるパラメーターである。

ジェリウム模型では、系が並進対称性を有しているため、平面波が HF 方程式 (6.12) の自己無撞着解になっており、HF 近似は平面波から多体状態を作ってエネルギーを最小化する問題になる。1 電子あたりの運動エネルギーは、

$$\epsilon_{\text{ke}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}s} \epsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}s} = \frac{2V}{N} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} n_{\mathbf{k}} = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2 k_F^2}{m} = \frac{2.21}{r_s^2} \text{Ry} \quad (6.16)$$

である。  $\text{Ry} = \hbar^2 / 2ma_B^2 = 13.6 \text{ eV}$  はリュードベリ (Rydberg) で水素原子の束縛エネルギーを 1 とするエネルギー単位。

直接積分にあたる Hartree 項は、ジェリウムモデルの場合は電荷中性条件によって、消えている。交換エネルギーはクーロン相互作用の中で、粒子を交換した相互作用の期待値であるから 1 電子当たり

$$\epsilon_{\text{ex}} = -\frac{1}{2NV} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q} \neq 0,s} v_{\mathbf{q}} \langle \psi | c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},s} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},s}^\dagger c_{\mathbf{k}s} c_{\mathbf{k}s} | \psi \rangle = \frac{1}{2NV} \sum_{\mathbf{k}s} v_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} n_{\mathbf{k}} \quad (6.17)$$

である。和を  $\mathbf{q}$  の積分として計算すると

$$\epsilon_{\text{ex}} = -\frac{3e^2}{4} \frac{k_F}{\pi} = -\frac{0.92}{r_s} \text{Ry} \quad (6.18)$$

であるから、

$$\epsilon_{\text{hf}} = \left( \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.92}{r_s} \right) \text{Ry} \quad (6.19)$$

である。

式 (6.16) より、電子系全体の単位体積当たりの運動エネルギーは

$$E_{\text{ke}} = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2 k_{\text{F}}^2}{m} \frac{4\pi}{3} \left( \frac{k_{\text{F}}}{2\pi} \right)^3 = \frac{\hbar^2 k_{\text{F}}^5}{20\pi^2 m} \quad (6.20)$$

である。up/down 各スピン状態のフェルミ波数、電子数を  $(k_{\text{F}\uparrow}, n_{\uparrow})$ ,  $(k_{\text{F}\downarrow}, n_{\downarrow})$  とすると、

$$E_{\text{ke}}(p) = \frac{\hbar^2}{20\pi^2 m} (k_{\text{F}\uparrow}^5 + k_{\text{F}\downarrow}^5) = \frac{3(6\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{10m} (n_{\uparrow}^{5/3} + n_{\downarrow}^{5/3}) = \frac{3(6\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{10m} [p^{5/3} - (1-p)^{5/3}] n_0^{5/3}, \quad (6.21)$$

$$E_{\text{ex}}(p) = -\frac{3e^2}{4} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1/3} (n_{\uparrow}^{4/3} + n_{\downarrow}^{4/3}) = -\frac{3e^2}{4} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1/3} [p^{4/3} - (1-p)^{4/3}] n_0^{4/3} \quad (6.22)$$

である。ここで、偏極  $0.5 \leq p \leq 1$  を、 $n_{\uparrow} = pn_0$ ,  $n_{\downarrow} = (1-p)n_0$  と定義しており、 $p = 1$  が完全偏極、 $p = 0.5$  が完全無偏極の場合である。そこで、

$$\Delta E = [E_{\text{ke}}(1) + E_{\text{ex}}(1)] - [E_{\text{ke}}(0.5) + E_{\text{ex}}(0.5)] \quad (6.23)$$

として、 $\Delta E < 0$  となれば、スピン偏極した強磁性状態が基底状態である。この条件は、上記から計算することができ、式 (6.15) の平均距離パラメーターでは、

$$r_s > 5.4531 \quad (6.24)$$

のように求められる。ところが、通常の金属では、 $r_s \sim 5$  であり、これでは多くの金属が強磁性となり、明らかに現実とは合わない。

### 6.1.3 電子相関

以上の結果は、平行スピン電子の相互退避効果を過剰評価しているか、反平行スピン電子のクーロン反発を過大評価しているかのいずれかによると考えられ、後者の可能性が高い。すなわち、反平行スピン電子であっても、遍歴電子は空間を自由に動けるため、互いを避け合うように運動するはずで、その場合には、クーロンエネルギーは大きく下がるはずである。すなわち、ジェリウム模型では、HF(平均場) 近似の反平行スピン解は近似が不十分であり、高次の効果を取り入れるか、別の近似を考える必要がある。また、平均場近似によるエネルギーと、真のエネルギーとの差で、**相関エネルギー** (correlation energy) を定義する。

相関エネルギーの評価には様々な方法があるが、図 6.1 に示したのは、拡散モンテカルロ法という数値計算法によるフェルミ電子気体の基底状態の相図に相当するものである。赤いラインがスピン偏極気体であり、青い破線で示した偏極していない気体よりもエネルギーが下がったところで、強磁性が発現する。しかし、図を見てもわかるように、今度は強磁性発現の  $r_s$  が 70 付近と、非常に希薄でないと強磁性にはならない。90 付近では、電子が格子を組んで動かなくなる Wigner 結晶と呼ばれる状態になることになっており、相関エネルギーを正しく評価すると、逆に高濃度の電子系である鉄やニッケルなどの一般的金属磁性体の強磁性を全く説明できないことになる。

## 6.2 Hubbard 模型の HF 近似

ジェリウム模型では、平均場近似はもちろん、相関エネルギーを正確に評価しても到底現実を説明できないことが明らかである。前章で見た磁性絶縁体の中で、二重交換相互作用においては、サイト間を飛び移る電子がいて、局在スピンの間に強磁性的な相互作用を発生させていた。3d 遷移金属ではやや事情は異なると考えられるものの、局在飛び移りの共存が金属において比較的实验に近い条件で強磁性を発生しうる、ということは、大きなヒントになる。そこで、4.1.3 節で導入した Hubbard 模型を考えることにする。

## 6.2.1 多サイト Hubbard 模型

4.1.3 節で導入した(この時は2サイトであったが)Hubbard 模型(金森-Hubbard 模型と呼ばれることもある)は、絶縁体から金属、強磁性体、そして超伝導体まで記述できる、極めて簡潔な理論模型として期待されており、長年広く使われている。すでに見たように、Hubbard 模型では、Coulomb 相互作用の長距離部分を無視し、2つの電子が同一サイトに来た際に反発エネルギーを感じる、とする(オンサイト相互作用)。一方、サイト  $i$  と  $j$  の間を行列表素  $t_{ij}$  で遷移する。一般のサイト数についての Hamiltonian は

Hubbard Hamiltonian (1)

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j,s} t_{ij} c_{is}^\dagger c_{js} + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \quad (6.25)$$

のように書けることになる。  $s$  はスピンを表す。  $c_{is}$  はフェルミオンの交換関係

$$\{c_{is}^\dagger, c_{is'}\} = \delta_{ij} \delta_{ss'} \quad (6.26)$$

を満たす。

ここで、サイト間ホッピングを表している第1項について、サイトの消滅演算子  $c_{is}$  およびホッピング遷移行列表素  $t_{ij}$  を次のように Fourier 展開表示してみる。

$$c_{is} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{k}} a_{\mathbf{k}s}, \quad t_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}. \quad (6.27)$$

$\mathbf{R}_i$  はサイト  $i$  の空間座標である。これらを (6.25) の右辺第1項に代入すると、

$$\sum_{\langle i,j \rangle, s} t_{ij} c_{is}^\dagger c_{js} = \sum_{i,j,s} \frac{2}{N^2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} \epsilon_{\mathbf{k}_1} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{R}_i} a_{\mathbf{k}_2 s}^\dagger e^{i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{R}_j} a_{\mathbf{k}_3 s} = \sum_{\mathbf{k}, s} \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s} \quad (6.28)$$

であるから、飛び移りの第1項は、強束縛近と同じで広がった電子を表していると見ることができる。これにより、(6.25) は、次のように表すこともできる。

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}, s} \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s} + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}. \quad (6.29)$$

Hubbard 模型は、多体問題の研究に広く使われているが、実際の物質にこのような近似を使用することが比較的簡明な形で正当化される例は、今考えたい、3d 遷移金属系の磁性体が代表例である。4s 電子と 3d 電子がバンド内に共存し、3d 電子が(おそらく)磁性を担っており、波動関数は結晶全体に広がっている(遍歴電子)ものの、原子位置

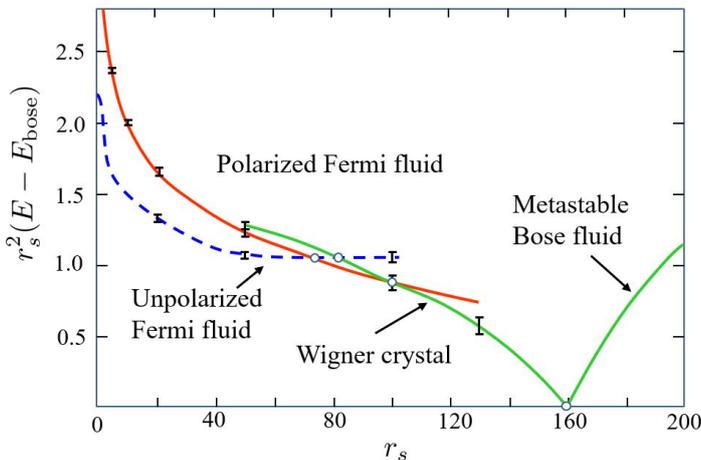


図 6.1 拡散モンテカルロ法による電子ガスの相図。エネルギーはボソン系のエネルギーを基準(0)としている。赤い線が最も下に来た領域が強磁性となる。[5] より。

の存在確率が高く、局在性が強い。一方、4s 電子は遍歴性が強く、3d 電子間の Coulomb 相互作用を遮蔽する効果を持っている。これにより、Coulomb 相互作用をオンサイトの近距離相互作用に限ったことが一定程度正当化される。

## 6.2.2 HF 近似

Hubbard 模型の場合の HF(平均場, 分子場) 近似を考える。当然ながら、電子ガスの場合と同じ問題があるが、Hubbard 模型にすることでどのような変化があるかを調べる。強磁性転移の評価のためには、サイトあたりの磁化、電子数

$$m = \langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle, \quad n = \langle n_{\uparrow} \rangle + \langle n_{\downarrow} \rangle \quad (6.30)$$

を考え、 $m = 0$  の状態と  $m \neq 0$  の状態とでエネルギー期待値を比べる。磁化については、 $g = 2$  とし、 $\mu_B$  を単位とした。

Hubbard 模型 (6.25) の HF 近似は、第 2 項の相互作用項について

$$\begin{aligned} U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} &= U \sum_i [\langle \hat{n}_{\uparrow} \rangle \hat{n}_{i\downarrow} + \langle \hat{n}_{\downarrow} \rangle \hat{n}_{i\uparrow} - \langle \hat{n}_{\uparrow} \rangle \langle \hat{n}_{\downarrow} \rangle + (\hat{n}_{i\uparrow} - \langle n_{\uparrow} \rangle)(\hat{n}_{i\downarrow} - \langle n_{\downarrow} \rangle)] \\ &\simeq U \sum_i (\langle \hat{n}_{\uparrow} \rangle \hat{n}_{i\downarrow} + \langle \hat{n}_{\downarrow} \rangle \hat{n}_{i\uparrow}) - NU \langle n_{\uparrow} \rangle \langle n_{\downarrow} \rangle \end{aligned} \quad (6.31)$$

$$\text{Take average} \rightarrow = \frac{NU}{4}(n^2 - m^2) \quad (6.32)$$

となる。すなわち、平均の前の式では、ゆらぎの 2 次項  $(\hat{n}_{i\uparrow} - \langle n_{\uparrow} \rangle)(\hat{n}_{i\downarrow} - \langle n_{\downarrow} \rangle)$  を無視する近似を行った。この近似により、 $\uparrow$  電子から見ると、 $\downarrow$  電子は平均として、逆に  $\downarrow$  電子からは  $\uparrow$  電子は平均として見えるようになっている。最後の式に示したのは、固有状態で取ることを前提にした期待値である。

式 (6.31) を、(6.27), (6.28) の Fourier 変換を用いて、 $\hat{n}_{\mathbf{k}s}$  を演算子とする Hamiltonian に書き換えると、

$$\mathcal{H}_{\text{HF}} = \sum_{\mathbf{k},s} (\epsilon_{\mathbf{k}} + U \langle n_{-s} \rangle) n_{\mathbf{k}s} - NU \langle n_{\uparrow} \rangle \langle n_{\downarrow} \rangle \quad (6.33)$$

と書くことができる。ここで、スピン  $\uparrow, \downarrow$  に対して、 $s = \pm 1$  として、関係式

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{2}(n + sm) \quad (6.34)$$

を使うと、 $\sum_{\mathbf{k},s} \hat{n}_{\mathbf{k}s} \rightarrow N(\langle n_{\uparrow} \rangle + \langle n_{\downarrow} \rangle)$  などの平均化を行って、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{HF}} &= \sum_{\mathbf{k},s} \left( \epsilon_{\mathbf{k}} - \frac{sUm}{2} \right) \hat{n}_{\mathbf{k}s} + \frac{NU}{4}(n^2 + m^2) \\ &\equiv \sum_{\mathbf{k},s} \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}s} \hat{n}_{\mathbf{k}s} + \frac{NU}{4}(n^2 + m^2) \end{aligned} \quad (6.35)$$

と書き直せる。すなわち、磁化  $m$  が生じることにより 1 電子エネルギーは、 $\Delta\mu = (-s)Um/2$  だけシフトする。スピンの向きによりシフト方向は反対になる。このバンドに電子を共通の化学ポテンシャル  $\mu$  まで詰めると、全エネルギーは

$$\begin{aligned} E &= \sum_{\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}s} \leq \mu} \left( \epsilon_{\mathbf{k}} - \frac{sUm}{2} \right) + \frac{NU}{4}(n^2 + m^2) \\ &= \sum_{\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}s} \leq \mu} \epsilon_{\mathbf{k}} + \frac{NU}{4}(n^2 - m^2) \end{aligned} \quad (6.36)$$

である。

一方、 $\Delta\mu$  のスピンによる差により、 $\uparrow, \downarrow$  の電子数に差が生じるが、これが  $m$  に一致しなければならない。これが、平均場に現れる自己無撞着条件である。簡単のため、 $E_F$  付近の状態密度  $\mathcal{D}(E_F)$  は一定であるとする。すると、

$$m = 2\mathcal{D}(E_F)\Delta\mu = \mathcal{D}(E_F)Um \quad (6.37)$$

であるから,  $m \neq 0$  であるとする,

$$U\mathcal{D}(E_F) = 1 \quad (6.38)$$

が, ゼロでない  $m$  が生じる境界である.

電子ガスの場合と同様な評価をすると, 磁化することで増加する運動エネルギーは, 上記の条件を使うと,

$$\mathcal{D}(E_F)(\Delta\mu)^2 = \frac{m^2}{4\mathcal{D}(E_F)} \quad (6.39)$$

となる. 式 (6.36) のように,  $m$  が生じたことによる斥力エネルギーの減少分は,  $-NUm^2/4$  であり, これらの増減を加えると,

$$\Delta E = \frac{N}{4} \left[ \frac{m^2}{\mathcal{D}(E_F)} - Um^2 \right] \quad (6.40)$$

である.  $\Delta E < 0$  の条件は,

$$U\mathcal{D}(E_F) \geq 1 \quad (6.41)$$

で, (6.38) の境界とも一致する. これは **ストーナー条件 (Stoner condition)** と呼ばれる.

ごく大まかには, バンドの幅を  $E_w$  として  $\mathcal{D}(E_F) \sim E_w^{-1}$  であるから, Stoner 条件は, クーロン相互作用の幅  $U$  がバンド幅  $E_w$  よりも大きい時に強磁性となることを意味している. HF 近似であるため, 電子ガスの場合と同様, 強磁性状態の安定性を過大評価している問題がある.

### 6.2.3 帯磁率

その問題の前に, HF 近似での帯磁率を見てみよう. 磁化  $M$  を

$$M = \frac{g\mu_B}{2} \sum_i [\langle n_{i\uparrow} \rangle - \langle n_{i\downarrow} \rangle] = \frac{g\mu_B}{2} \sum_i n_{i-} \quad (6.42)$$

と表す. 1原子当りの帯磁率  $\chi$  は

$$\chi = \frac{M}{NB} = \frac{g\mu_B}{2} \frac{n_-}{B} \quad (6.43)$$

である. 磁場と磁化の相互作用 (Zeeman) エネルギーは  $-MB$  であるから,  $n_-$  が小さなところで, 磁場中の電子のエネルギーは

$$E_B = E(0) + E_2 n_-^2 - N \frac{g\mu_B}{2} B n_- \quad (6.44)$$

である. ここで,

$$E_2 = \frac{1}{2} \frac{d^2(\Delta E)}{dn_-^2} \quad (6.45)$$

で,  $\Delta E$  は, (6.40) の  $\Delta E$  に相当する量である.

常磁性状態では, GL 理論で,  $M$  の 2 次の係数  $a$  が正であったことを思い出すと,  $E_2$  は正であるから,  $E_B$  を最小とする  $n_-$  を求めて帯磁率を得ることができる. すなわち,

$$\chi = \frac{(g\mu_B)^2 N}{4E_2} \quad (6.46)$$

である. HF 近似の (6.40) から  $E_2$  を出すと,

$$\chi = \left( \frac{g\mu_B}{2} \right)^2 \frac{\mathcal{D}(E_F)}{1 - U\mathcal{D}(E_F)} = \frac{\chi_{\text{Pauli(a)}}}{1 - U\mathcal{D}(E_F)} \quad (6.47)$$

と求められる.  $\chi_{\text{Pauli(a)}}$  は, 式 (3.8) のパウリ常磁性帯磁率を原子当りにしたものである.

HF 近似では, 系が Stoner 条件を満たさないと常磁性に止まるが, 式 (6.47) のように, 常磁性帯磁率は Pauli 常磁性に対して  $[1 - U\mathcal{D}(E_F)]^{-1}$  の因子だけ増強される. これを **Stoner 因子** という.

ここで Fermi 縮退が強い場合の化学ポテンシャルの温度による展開公式

$$\mu = \mu_0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{6} \frac{d \log \mathcal{D}(\mu_0)}{d \log \mu_0} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right] \quad (6.48)$$

より、温度による化学ポテンシャルの変化  $\delta\mu$  を

$$\delta\mu = -\frac{\pi^2 \mathcal{D}'_F}{6 \mathcal{D}_F} (k_B T)^2 \quad (6.49)$$

と書く。ただし、式の簡潔のため、 $d\mathcal{D}(E)/dE|_{E=E_F}$  を  $\mathcal{D}'_F$  などとしている。これを (6.37) の  $\Delta\mu$  に補正として加えるには、もう一度エネルギーで微分する必要がある。以上から、

$$A = \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{(\mathcal{D}'_F)^2}{\mathcal{D}_F} - \mathcal{D}''_F \right) \quad (6.50)$$

として、帯磁率の温度依存性を

$$\chi = \left( \frac{g\mu_B}{2} \right)^2 \frac{\mathcal{D}(E_F)}{1 - U\mathcal{D}(E_F) + UA(k_B T)^2} \quad (6.51)$$

と書く。分母がゼロになる  $T$  が  $T_C$  であり、これを使って、

$$\chi = \frac{C}{T^2 - T_C^2} \quad (6.52)$$

の形になる。これは、通常、 $3d$  遷移強磁性金属においても測定される、Curie-Weiss 則とは一致しない。このように、HF 近似は、次々節で見るような定量的な問題以外にも、問題があることがわかった。

## 6.3 $3d$ 遷移金属の強磁性

その「説明できていない強磁性」というのはどのようなものなのか、実際にどのような物理的な舞台で「スピンのそろう」様子を理論的に再現しようとしているのか、ここで、見ておくことにしよう。下の表に、問題となる3つの元素強磁性金属について、バルクの性質をまとめている [6].

	structure /density ( $\text{kgm}^{-3}$ )	lattice parameters (pm)	$T_C$ (K)	$M_S$ ( $\text{MAm}^{-1}$ )	$K_1$ ( $\text{kJm}^{-3}$ )	$\lambda_S$ ( $10^{-6}$ )	$\alpha$	$P$ (%)
Fe	bcc 7874	287	1044	1.71	48	-7	1.6	45
Co	hcp 8836	251 407 (fcc)	1388	1.45	530	-62	8.0	42
Ni	fcc 8902	352	628	0.49	-5	-34		44

表 6.1 Fe, Co, Ni の強磁性関連の性質。  $K_1$  は異方性エネルギー密度、 $\lambda_S$  はスピン拡散長。  $\alpha$  は減衰因子。  $P$  はスピン偏極率。  $P$  は 4.2 K で Andreev 反射を用いて測定。 それ以外は室温での測定値。 [6] より。

### 6.3.1 Slater-Pauling 曲線

上に述べたように、 $3d$  遷移金属の元素金属で強磁性を示すのは、Fe, Co, Ni の3つで、これらの平均価電子数は、8, 9, 10 である。しかし、他の  $3d$  遷移金属と合金化させたり、Heusler 合金と呼ばれる IV 族を含む合金などにするこことで、価電子数 6 と少しから、10.5 位までの金属強磁性体を合成することができる。この時に価電子数に対して飽

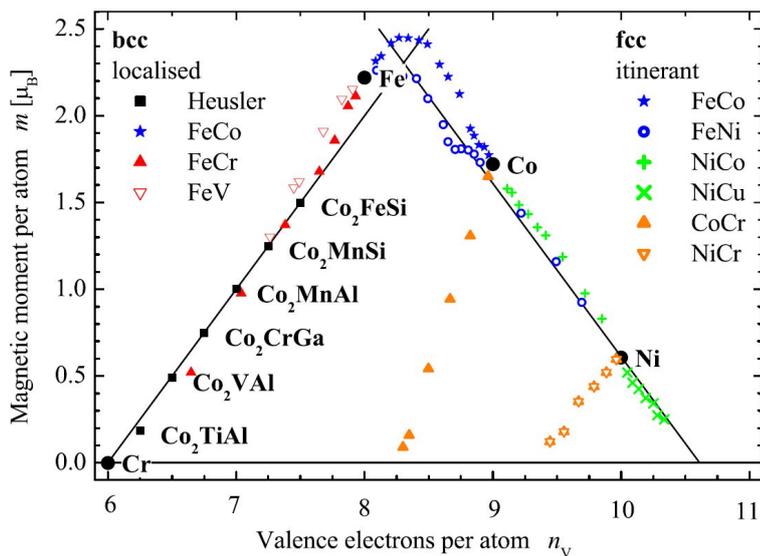


図 6.2 1 原子当りの平均価電子数 (横軸) に対して, 1 原子当りの平均自発磁気モーメント (単位  $\mu_B$ ) を様々な 3d 遷移金属 (元素金属, 合金) についてプロットしたもの. [7] より. 価電子数 6 が Cr, 11 が Cu に対応する.

和磁化から求められる 1 原子当りの自発磁気モーメントをプロットすると, 図 6.2 のように, 規則的に並ぶ. 細かく枝分かれした部分を除くと, Fe を頂点とする三角形の頂点的形状をしており, 斜辺の傾きは 1 になっている. この曲線を **Slater-Pauling 曲線** (Slater-Pauling's curve) と呼ぶ.

図 6.2 で特に Fe より左側に並んでいる合金類は主に Heusler 合金であるが, Heusler 合金については,

$$m \text{ magnetization per atom in unit of } \mu_B = Z - 24 \quad (6.53)$$

という関係が成り立つことが報告されている [8]. 式 (6.53) のような関係を **Slater-Pauling 則** (Slater-Pauling law) と呼ぶ.

### 6.3.2 Ni のスピンバンド構造

このような関係は, 電子構造の開殻に存在する 3d 電子のスピン数が影響していると考えられる. ただし, 現在問題にしているのはバンドを形成している遍歴電子である. そこで, これを説明するのに, 良く使用されるのが数値的に計算されたバンド構造である. スピンに依存したバンド構造でないという意味がないので, 何らかの形で電子間相互作用を取り入れる必要があるが, ほとんどは, HF 近似によるものである. それでも, Slater-Pauling 則の定性的な説明等は, 以下の通り可能である.

ニッケル (Ni) は fcc 構造を持ち,  $T_C$  は元素強磁性体の 3 つの中では低い方である. 図 6.3(a) は, APW 法 (付録 12A) で計算したスピン依存状態密度 [9] である. 幅広く, 低い状態密度で広がっているのが, 4s 電子が形成している 4s バンドであり, 逆に幅が狭く, 所々で高いピーク構造を示しているのが 3d バンドである. 一方のスピンサブバンドに 4s バンド, 3d バンドは原子当り, それぞれ 1 個, 5 個の電子が収容できる. 4s バンドの底は, 3d バンドよりも低くなっている. 図 6.3(a) の  $E_F$  位置より, 全価電子 10 個の内, 4s バンドに 0.6 個, 3d $\uparrow$  バンド (図で上側, メジャー spin サブバンド) に 5 個, 3d $\downarrow$  バンドに 5.4 個の電子が入る. 全体として, 0.6 個の電子分のスピンの残り,  $0.6\mu_B$  の自発磁気モーメントが生じることが説明される. このように, 4s バンドと 3d バンドが共存して電子のやり取りが起こることで非整数の自発磁気モーメントが可能になる.

ここで, Ni-Cu 合金を見ると, Cu の混合比が 60% 付近で自発磁化が消失する. Cu は Ni より価電子が 1 個多い 11 個を有しており, この余分な 1 個が 3d $\downarrow$  バンドの「空隙」にあたる 0.6 個分を埋めてゆく. 丁度 60% で空隙がすべて埋められるため, 自発磁化が消失する. また, 以上から, Slater-Pauling 曲線で傾きが 1 になる理由も明らかである.

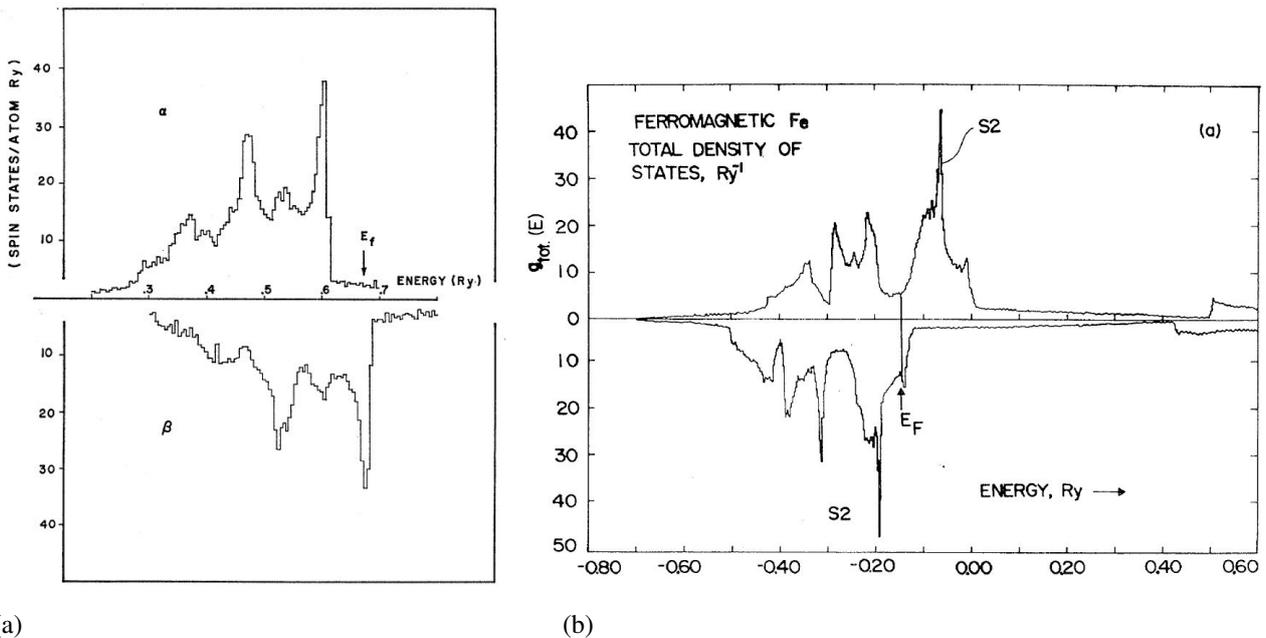


図 6.3 APW 法により計算した, (a) Ni, (b) Fe のスピン依存状態密度. (a) は [9] より. (b) は [10] より.

### 6.3.3 Fe のスピンバンド構造

図 6.3(b) がやはり APW 法で計算された bcc Fe のスピン依存状態密度である. 状態密度形状は Ni に類似しているが,  $E_F$  位置が大きく異なっている. 総価電子数は 8 で,  $4s$  バンドに 0.8 個の電子が入っている. 残る 7.2 個の内, 4.7 個がメジャースピンバンド (図で下側), 2.5 個がマイナースピンバンドに入り,  $2.2\mu_B$  の自発磁気モーメントが生じている. メジャースピンサブバンドに 5 個フルに入ってしまう理由は, 図 6.3(b) から一定の説明ができる.  $E_F$  がメジャースピンの  $3d$  バンドより高い位置にあった Ni に対して, Fe の場合は, マイナースピンサブバンドの「谷」の部分に当たっている. このような場合にはマイナースピンサブバンドの電子数を変更しようとする, バンドに対する  $E_F$  の相対位置が大きく変更されるため,  $E_F$  位置を固定してみると, バンド全体では大きなエネルギー変更を余儀なくされる. そのために状態密度の谷付近に  $E_F$  が来ると, 電子数の変化に対して, 可能であれば逆のスピンサブバンドの電子数が変化し, 谷にあたったバンドはそこに  $E_F$  がロックされる現象が生じる. このためにマイナースピンサブバンドの空隙 (ホール) が増えにくくなり, メジャースピンバンドにホールが残っていると説明される.

電子数を増やす Co との合金の磁気モーメントを見ることでこの仮説を検証できる. すなわち, Co 濃度が低い状況では, 増加電子はメジャースピンバンドを埋め, Co 濃度と共に自発磁気モーメントは増加する. が, メジャースピンバンドが完全に埋まる 30% ( $5 - 4.7 = 0.3$ ) で, 増加電子が今度はマイナースピンバンドのホールを埋める方向に働き, 減少に転じる. 電子数を減らす Cr との合金によってモーメント減っていくのも同様の理由からである.

## 付録 12A : バンド計算法の一例 (APW)

HF 近似を超える数値計算はまだ困難が大きく, 実際 Slater-Pauling 則の説明に使用されているのも HF 近似によるものが多い. それでも, バンド計算は電子相関効果を考える上での基礎になることも多いので, ここで計算法の一種

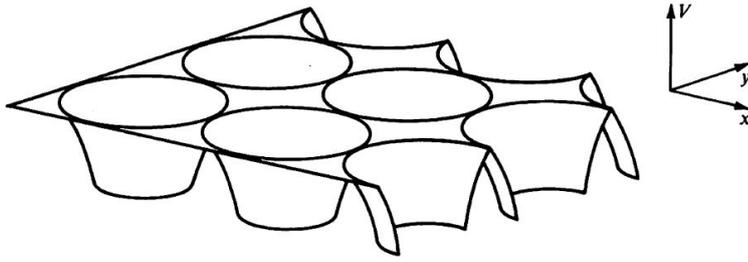


図 12A.1 Muffin-tin ポテンシャルの模式図. [13] より.

を簡単に見ておく. なお, ここで見る APW (augmented plane wave) 法は, Kohn-Sham 方程式と呼ばれるものを解く手法の一種であり\*, 詳しくは [11, 12] などを参照のこと.

ポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  中の固有波動関数  $\phi(\mathbf{r})$  を定義する Schrödinger 方程式

$$\mathcal{H}\phi(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (12A.1)$$

を考える. このポテンシャルとして, マフィンティン (Muffin-tin) ポテンシャルと呼ばれるもの考える. すなわち, 隣接原子との距離の半分より短い半径  $r_c$  を考え

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V_a(r) \text{ (spherical)} & (r < r_c) \\ V_o (= V_a(r_c): \text{const.}) & (r \geq r_c) \end{cases} \quad (12A.2)$$

とする (図 12A.1).

$V(\mathbf{r})$  として式 (6.6) の直接積分に相当する, Hartree ポテンシャル

$$V_d(\mathbf{r}) = \sum_i \langle \phi_i(\mathbf{r}') | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_i(\mathbf{r}') \rangle, \quad (12A.3)$$

また, 交換積分に相当する交換ポテンシャル

$$V_{\text{ex}\uparrow} = -3e^2 \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho_{\uparrow}(\mathbf{r})^{1/3} \quad (12A.4)$$

を使用する. これは局所スピン密度関数近似によるものである. 上記の, Hartree, 交換, 両ポテンシャルは, 式 (12A.1) を解いて得られる固有関数系を使用して得られるため, 全体として, 自己無撞着方程式の形になっている.

実際には変分法を使って計算を進める. この時, 変分関数として,

$$\Phi_{\text{vr}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{lm} R_l(r) Y_l^m(\theta, \varphi) & r < r_c, \\ \sum_{n=0}^N B_n \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n) \cdot \mathbf{r}] & r > r_c \end{cases} \quad (12A.5)$$

とする. すなわち, マフィンカップの中では孤立原子と同型関数, 外では平面波の重ね合わせで考える.  $\mathbf{K}_n$  は逆格子ベクトルである.

波数  $k$  を固定し, この条件で,  $r = r_c$  での  $\Phi$  の接続の境界条件の下で  $\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle$  を最小化する変分を取る. 実際には,  $\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle$  が極値を取るように係数  $\{B_n\}$  を定める.  $N$  は無限には取れないので, 適当な有限値の範囲で計算を行う. 得られた  $\Phi$  を使い, ポテンシャルを再計算し, 収束するまで続ける. これを  $k$  を変えるごとに行うことで, 6.3 節で見たような, 状態密度などを得ることができる.

## 付録 12B : MateriApps

MateriApps (<https://ma.issp.u-tokyo.ac.jp/>) は, 物性研究所 CMS その他の協力で運営している物質科学シミュレーションのポータルサイトであり, 多くの関連アプリケーションの情報やダウンロードリンクをそろえている.

\*1 APW 法は, Kohn-Sham 方程式よりも前から存在したが, 現在ではこのような位置づけで良いものと思われる.



中でも、Quantum Espresso (<https://www.quantum-espresso.org/>) は、基底状態計算、DFT 計算、量子輸送などの広範囲の計算を行う窓口的なアプリケーションであり、PC 上でも走らせることができるのが特徴である。

## 参考文献

- [1] A. A. Abrikosov. *Fundamentals of the Theory of Metals*. Dover Publications, 10 2017.
- [2] Alexander L. Fetter and John Dirk Walecka. *Quantum Theory of Many-Particle Systems (Dover Books on Physics)*. Dover Publications, 6 2003.
- [3] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, and I. E. Dzyaloshinski. *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics (Dover Books on Physics)*. Dover Publications, 10 1975.
- [4] Henrik Bruus and Karsten Flensberg. *Many-body Quantum Theory In Condensed Matter Physics: An Introduction (Oxford Graduate Texts)*. Oxford Univ Pr, 11 2004.
- [5] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 45, pp. 566–569, Aug 1980.
- [6] J. M. D. Coey. Materials for spin electronics. In *Lecture Notes in Physics*, pp. 277–297. Springer Berlin Heidelberg.
- [7] Benjamin Balke, Sabine Wurmehl, Gerhard H Fecher, Claudia Felser, and Jürgen Kübler. Rational design of new materials for spintronics:  $\text{Co}_2\text{Fez}$  ( $z=\text{al, ga, si, ge}$ ). *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 9, No. 1, p. 014102, January 2008.
- [8] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Slater-pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-heusler alloys. *Phys. Rev. B*, Vol. 66, p. 174429, Nov 2002.
- [9] John W. D. Connolly. Energy bands in ferromagnetic nickel. *Phys. Rev.*, Vol. 159, pp. 415–426, Jul 1967.
- [10] Rastko Maglic. Van hove singularity in the iron density of states. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 31, pp. 546–548, Aug 1973.
- [11] 和子望月, 直鈴木. 固体の電子状態と磁性. 大学教育出版, 7 2003.
- [12] Jorge Kohanoff. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules*. Cambridge University Press, June 2006.
- [13] Walter A. Harrison. *Solid State Theory (Dover Books on Physics) (English Edition)*. Dover Publications, 4 2012.

# 講義ノート 磁性 第13回

2022年7月6日 勝本信吾 東京大学物性研究所(理学系研究科物理学専攻)

前回, Hubbard 模型の HF 近似で Stoner 条件が導かれ, これが満たされると,  $\uparrow$ バンドと $\downarrow$ バンドとの間にエネルギー差が生じることを見た. この描像・近似では, Slater-Pauling 曲線を説明するなどの実験に対する一定の理解が可能になった. 一方, 定量的・定性的にも, 近似の原理的問題として存在していることも見てきた. これに対して, 少なくとも基底状態においては満足すべき結果を与えたのが自己無撞着なスピンゆらぎ理論である. 今週はその解説に入っていきたいが, そのための準備(いずれも, 統計物理や固体物理で見た話だとは思うが, 一応)から話を始める.

## 6.4 動的帯磁率

これまで, 静磁場に対する応答を主に考えてきたが, 振動する外場に対する応答を考えることにする. このような場合は, 線形応答理論を使う必要がある.

### 6.4.1 線形応答

外場部分を記述するハミルトニアンを  $\mathcal{H}_{\text{ext}}(t)$  とし, 全ハミルトニアンを  $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{ext}}(t)$  と表す. 前節で定義した式(6.9)密度行列  $\rho$  に対して, 時間依存を考えるとオブザーバブルとは符号が異なり,

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{ext}}(t), \rho(t)] \quad (6.54)$$

である. 変数は時間のみ示している. 初期状態の時間を  $t = -\infty$  とし, 初期条件を  $\mathcal{H}_0$  の熱平衡状態

$$\rho(-\infty) = \rho_{\text{eq}} = \frac{1}{Z_0} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_0}{k_B T}\right). \quad (6.55)$$

に取る.  $Z_0 = \text{Tr}[\exp(-\mathcal{H}_0/k_B T)]$  は無摂動系の分配関数.

この時, 付録 13A に示したように, 密度行列は, 次の積分方程式を満たす.

$$\rho(t) = \rho_{\text{eq}} + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' [U_0(t-t') \mathcal{H}_{\text{ext}}(t') U_0^{-1}(t-t'), U_0(t-t') \rho(t') U_0^{-1}(t-t')] \quad (6.56)$$

$$= \rho_{\text{eq}} + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' U_0(t-t') [\mathcal{H}_{\text{ext}}(t'), \rho(t')] U_0^{-1}(t-t'). \quad (6.57)$$

ただし, 式(13A.1)にも示したが,

$$U_0(t) \equiv \exp\left(\frac{\mathcal{H}_0}{i\hbar} t\right) \quad (6.58)$$

である. 式(6.57)の右辺交換関係式は,  $\rho_{\text{eq}}$  に加えての外場に対する応答部分であり, 最低次が1次から始まる.  $\mathcal{H}_{\text{ext}}$  も同様に時間依存部分であり定数項はないはずである. 従って, 外場に対する線形(1次)応答を考える上では, 式(6.57)の右辺で交換関係の中の  $\rho(t')$  は時間によらない  $\rho_{\text{eq}}$  で置換して良い.  $\rho_{\text{eq}}$  は, 無摂動 Hamiltonian  $\mathcal{H}_0$  の固有状態で作っていて可換であるから,

$$\rho(t) \simeq \rho_{\text{eq}} + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' [U_0(t-t') \mathcal{H}_{\text{ext}}(t') U_0^{-1}(t-t'), \rho_{\text{eq}}] \quad (6.59)$$

とできる.

外場の Hamiltonian が

$$\mathcal{H}_{\text{ext}}(t) = -PF(t) \quad (6.60)$$

と書けるとする。  $F(t)$  は場の強さを表す量であり、  $P$  はそれに対応する演算子である。この密度行列を使って一般の物理量  $Q$  の期待値を  $\text{Tr}\{\rho(t)Q\}$  により求める [1, 2].

$$\langle Q(t) \rangle = \text{Tr}\{\rho(t)Q\} = \langle Q_{\text{eq}} \rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \langle [P, Q(t-t')] \rangle F(t'). \quad (6.61)$$

ここで、  $\langle Q_{\text{eq}} \rangle$ 、  $Q(t)$  はそれぞれ、

$$\langle Q_{\text{eq}} \rangle = \text{Tr}\{\rho_{\text{eq}}Q\}, \quad Q(t) = U_0(t)^{-1}QU_0(t) \quad (6.62)$$

と定義している。式 (6.61) からわかるように、  $\langle [P, Q(t-t')] \rangle$  という期待値は純虚数である。

振動数  $\omega$  の外場

$$F(t) = F_0 \cos(\omega t) = \text{Re}[F_0 e^{-i\omega t}] \quad (6.63)$$

を考え、感受率  $\chi(\omega)$  を

$$\Delta Q(t) = \langle Q(t) \rangle - \langle Q_{\text{eq}} \rangle = \text{Re}[\chi(\omega)F_0 e^{-i\omega t}] \quad (6.64)$$

と定義すると、

$$\Delta Q(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \langle [P, Q(t-t')] \rangle \text{Re}[F_0 e^{-i\omega t'}] \quad (6.65)$$

であるから、(6.64) と (6.65) の右辺を等しいと置く。(6.64) 右辺は、次のようになる。

$$\text{Re}[\chi(\omega)F_0 e^{-i\omega t}] = \frac{F_0}{2} [\chi^*(\omega)e^{i\omega t} + \chi(\omega)e^{-i\omega t}]. \quad (6.66)$$

一方、(6.65) の方も同様に、

$$\frac{F_0}{2i\hbar} \left\{ \left[ \int_0^{\infty} d\tau \langle [P, Q(\tau)] \rangle e^{-i\omega\tau} \right] e^{i\omega t} + \left[ \int_0^{\infty} d\tau \langle [P, Q(\tau)] \rangle e^{i\omega\tau} \right] e^{-i\omega t} \right\} \quad (6.67)$$

であるから ( $\tau = t - t'$ )、  $\langle [P, Q(\tau)] \rangle$  が純虚数であったことを思い出すと、2式を比較して、次が得られる。

久保公式

$$\chi_{QP}(\omega) = \frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} \langle [Q(\tau), P] \rangle e^{i\omega\tau} d\tau \quad (6.68)$$

と書くことができる。  $P \rightarrow Q$  という応答関係を表す添え字を加えている。(6.68) は、久保公式 (Kubo formula) と呼ばれる線形応答の係数に関する一連の数学表現の一種である [3]。これは、Nyquist などによって創始された線形応答理論の一定の到達点を示すもので、非常に広範囲の現象に適用されて多くの成果を挙げ、今後も永く使用されるものと思われる。一方、線形応答には、他にも様々な一般的定式化があり、問題に応じて使い分けられている [2].

## 6.4.2 揺動散逸定理

式 (6.68) は、(時間)→(振動数) の Fourier 変換の形式になっており、一方、式 (6.60) の外場に対する物理量  $Q$  の応答であり、時間  $\tau$  軸上で  $\langle [Q(\tau), P] \rangle$  という相関関数で感受率として伝達される\*1、のように見ることができる。そこで、(時間の変数記号を  $\tau \rightarrow t$  に戻し)

$$G_{QP}^{\pm}(t) = \mp \frac{i}{\hbar} \theta(\pm t) \langle [Q(t), P] \rangle \quad (6.69)$$

\*1 Green 関数は、George Green(1793-1841) の発明であり、電磁気などで導入したように、微分方程式を解くために多く使用され、例えば空間の一点での何らかの原因によって他の点にどのような影響が及ぶかを示す、ようなものである。その後、様々な形式で使用されるうち、ここで見たような相関関数一般においても Green 関数という名称が使われるようになった。なお、[4] によれば、Green's function というネーミングはおかしく、Green function と呼ぶべき、とのことである。

で、物理量  $P, Q$  に対する Green 関数を定義する。ただし、

$$\theta(t) = \begin{cases} 1 & (t \geq 0) \\ 0 & (t < 0) \end{cases} \quad (6.70)$$

は Heaviside 関数である。  $G_{QP}^+(t)$  を遅延グリーン関数 (retarded Green's function),  $G_{QP}^-(t)$  を先進 Green 関数 (advanced Green's function) と呼ぶ。式 (6.68) は、  $G_{QP}^+(t)$  の Fourier 変換と見ることができ、

$$\chi_{QP}(\omega) = -G_{QP}^+(\omega) = -\mathcal{F}_\omega\{G_{QP}^+(t)\} \quad (6.71)$$

のように書ける。  $\mathcal{F}_\omega\{\dots\}$  は、  $\dots$  の Fourier 変換である。

摂動と応答の相関関数を Fourier 変換した量  $S_{QP}$  (動的構造因子とも呼ぶ) を

$$S_{QP}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle Q(t), P \rangle e^{i\omega t} \quad (6.72)$$

と定義する。この時、次を示すことができる (付録 13B)。

$$S_{QP}(\omega) = \frac{i}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} [G_{QP}^+(\omega) - G_{QP}^-(\omega)]. \quad (6.73)$$

ただし、  $\beta \equiv (k_B T)^{-1}$  である。式 (6.73) の左辺は相関関数の Fourier 変換であり、右辺は、線形応答の感受率である。このように相関関数と線形応答係数との比例関係を示すものを一般に**揺動散逸定理** (fluctuation dissipation theorem) と呼ぶ。もちろん、ゆらぎと散逸は異なる物理量でありこれらが等しくなる、というわけではなく、ゆらぎをエネルギー散逸を表すパラメーターである線形応答係数を使って表すことができる、ということである。

$\{|n\rangle\}$  を、  $\mathcal{H}$  の固有状態による完全系とすると、

$$G_{QP}^+(\omega) = \sum_{n,m} \langle n|Q|m\rangle \langle m|P|n\rangle \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{E_n - E_m + \hbar\omega + i\eta} \quad (6.74)$$

### 6.4.3 乱雑位相近似 (RPA)

外場を具体的に外部磁場として、

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}(\mathbf{q}, \omega) e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}, \quad (6.75)$$

また、系として Hubbard 模型

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j,s} t_{ij} c_{is}^\dagger c_{js} + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \quad (6.25)$$

を考える。局所的な磁化密度は、  $-g\mu_B$  を単位とすると、

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\alpha,\beta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) c_{i\alpha}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta} c_{i\beta} \quad (6.76)$$

と書くことができる。  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  は、Pauli 行列を要素とするベクトルである。従って、今の場合の外場を含む Hamiltonian(6.60) に相当するのは、

$$\mathcal{H}_{\text{ext}}(t) = g\mu_B \int \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = g\mu_B \mathbf{S}_{-\mathbf{q}} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{q}, \omega) e^{-i\omega t} \quad (6.77)$$

である。ここで、磁化の Fourier- $\mathbf{q}$  成分  $S_{\mathbf{q}}$  については、次のように定義されている。

$$\left. \begin{aligned} S_{\mathbf{q}+} &= S_{\mathbf{q}x} + iS_{\mathbf{q}y} = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}, \\ S_{\mathbf{q}-} &= S_{\mathbf{q}x} - iS_{\mathbf{q}y} = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}, \\ S_{\mathbf{q}z} &= (1/2) \sum_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow} - a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}). \end{aligned} \right\} \quad (6.78)$$

式 (6.77) と式 (6.60) を比較して、 $P$  に相当するのは  $g\mu_B \mathbf{S}_{-\mathbf{q}}$  である。一方、応答も磁化であり、線形応答であるから、 $g\mu_B \mathbf{S}_{\mathbf{q}}$  である。従って、動的帯磁率の  $z$  成分は

$$\chi_{zz}(\mathbf{q}, \omega) = (g\mu_B)^2 \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt \langle [S_{\mathbf{q}z}(t), S_{-\mathbf{q}z}] \rangle e^{i\omega t} \quad (6.79)$$

と書くことができる。同様に、横成分は、相関関数を取った場合に残る応答成分を考えると、

$$\chi_{+-}(\mathbf{q}, \omega) = (g\mu_B)^2 \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt \langle [S_{\mathbf{q}+}, S_{-\mathbf{q}-}] \rangle e^{i\omega t}. \quad (6.80)$$

である。

$\chi_{+1}(\mathbf{q}, \omega)$  を次のように求める。式 (6.78) の  $S_{\mathbf{q}+}(t)$  の表式で、 $\mathbf{k}$  の項を取り出し、これに対する Green 関数

$$G_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^+(t) = -i\theta(t) \langle [a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}(t), S_{-\mathbf{q}-}] \rangle \quad (6.81)$$

を考える。以下、遅延の  $+$  を略す。この Green 関数の時間微分 (運動方程式) は、

$$i\hbar \frac{\partial G_{\mathbf{k}\mathbf{q}}}{\partial t} = -i\theta(t) \langle [e^{i\mathcal{H}t/\hbar} [a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}, \mathcal{H}] e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}, S_{-\mathbf{q}-}] \rangle + \delta(t) \hbar \langle [a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}(t), S_{-\mathbf{q}-}] \rangle \quad (6.82)$$

と書くことができる。Hubbard Hamiltonian を、一粒子運動エネルギー項  $\mathcal{H}_k$  と、オンサイト相互作用の項  $\mathcal{H}_{\text{int}}$  に分け、右辺の交換関係をそれぞれ次のように計算する。

$$\begin{aligned} [a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}, S_{-\mathbf{q}-}] &= \sum_{\mathbf{k}'} [a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}, a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\uparrow}] \\ &= a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} - a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}, \end{aligned} \quad (6.83a)$$

$$[a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}, \mathcal{H}_k] = (\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}) a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}, \quad (6.83b)$$

$$\begin{aligned} [a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}, \mathcal{H}_{\text{int}}] &= (U/N) \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{p}} [a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}, a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{p}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}_2\downarrow} a_{\mathbf{k}_1\uparrow}] \\ &= -(U/N) \left[ \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{p}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{p}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{p}\downarrow} a_{\mathbf{k}_1\uparrow} + \sum_{\mathbf{k}_2, \mathbf{p}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{p}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}_2\downarrow} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \right]. \end{aligned} \quad (6.83c)$$

ここで、相互作用の項 (6.83c) に生成消滅演算子の 2+2 の項があり、ここに平均場近似を用いる。すなわち、 $[\dots]$  内を

$$\begin{aligned} - \sum_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{p}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{p}\downarrow} \langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle + \sum_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \langle a_{\mathbf{k}_1\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}_1\uparrow} \rangle \\ - \sum_{\mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \langle a_{\mathbf{k}_2\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}_2\downarrow} \rangle + \sum_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{p}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{p}\downarrow} \langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \rangle \end{aligned} \quad (6.84)$$

のように近似する。このような動的なものに対する平均場近似を一般に**乱雑位相近似** (Random Phase Approximation, **RPA**) と呼ぶ。これは、乱雑な位相因子を持つ量は平均によって消える、という近似と考えることができる。

式 (6.84) で、第 2 項、第 3 項は、 $\uparrow$  の平均と  $\downarrow$  の平均の差を取っており、常磁性状態においては相殺するので、RPA における Green 関数時間微分 (6.81) は、

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial G_{\mathbf{k}\mathbf{q}}}{\partial t} &= (\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}) G_{\mathbf{k}\mathbf{q}}(t) \\ &\quad - (U/N) (\langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle - \langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \rangle) \sum_{\mathbf{p}} G_{(\mathbf{k}+\mathbf{p})\mathbf{q}}(t) \\ &\quad + (\langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle - \langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \rangle) \delta(t) \end{aligned} \quad (6.85)$$

となり、両辺を Fourier 変換すると、

$$G_{\mathbf{k}\mathbf{q}}(\omega) = \frac{f_{\mathbf{k}\uparrow} - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}}{\hbar\omega + \epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \left[ 1 - \frac{U}{N} \sum_{\mathbf{p}} G_{\mathbf{p}\mathbf{q}}(\omega) \right] \quad (6.86)$$

である。ここで、 $f_{\mathbf{k}s} = \langle a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s} \rangle$  はフェルミ分布関数である。この両辺を  $\mathbf{k}$  について和を取ることで、

$$\chi_{+-}(\mathbf{q}, \omega) = N(g\mu_B)^2 \frac{2\chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)}{1 - 2U\chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)} \quad (6.87)$$

と求められる。ただし、

$$\chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}+q\downarrow} - f_{\mathbf{k}\uparrow}}{\hbar\omega + \epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+q}} \quad (6.88)$$

は相互作用のない系に対するサイトあたりの帯磁率を  $(g\mu_B)^2$  で規格化したものである。

上を計算するため、次の計算を行う。ただし、見やすくするため、 $\hbar \rightarrow 1$ 、更に波数をフェルミ波数  $k_F$  をユニットに、エネルギーを  $\epsilon_F$  をユニットにして計算する。3次元のヤコビアンを使い、

$$\begin{aligned} \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}}}{\omega + \epsilon_{\mathbf{k}-q} - \epsilon_{\mathbf{k}}} &= \frac{1}{2} \rho(\epsilon_F) \int_0^1 k^2 dk \int_{-1}^1 \frac{d(\cos\theta)}{\omega + q^2 - 2kq \cos\theta} \\ &= \frac{1}{2} \rho(\epsilon_F) \int_0^1 k^2 dk \frac{1}{2kq} \log \frac{\omega + q^2 + 2kq}{\omega + q^2 - 2kq} \end{aligned} \quad (6.89)$$

である。公式

$$\int x \log(ax + b) dx = \frac{1}{2} \left[ x^2 - \left( \frac{b}{a} \right)^2 \right] \log(ax + b) - \frac{x^2}{4} + \frac{b}{2a} x$$

を用いて、

$$\begin{aligned} \chi^{(0)}(q, \omega) &= \frac{\rho(\epsilon_F)}{2} \frac{1}{2q} \left\{ \frac{1}{2} \left[ 1 - \left( \frac{\omega + q^2}{2q} \right)^2 \right] \log \frac{\omega + q^2 + 2q}{\omega + q^2 - 2q} + \frac{\omega + q^2}{2q} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left[ 1 - \left( \frac{-\omega + q^2}{2q} \right)^2 \right] \log \frac{-\omega + q^2 - 2q}{\omega + q^2 + 2q} + \frac{-\omega + q^2}{2q} \right\} \end{aligned} \quad (6.90)$$

と計算できる。

(6.90) で  $\log$  の引数が負になり、帯磁率に **damping** が生じる場合を考えると、その境界は、

$$\omega = \pm(q^2 \pm 2q) \quad (6.91)$$

で与えられる (Kohn 異常境界)。これらを  $q - \omega$  平面に描くと、図 6.4 のようになり、上半平面を I~IV の 4 つの領域に分ける。領域 I, IV は虚部が 0 である。III では、虚部は、

$$\text{Im}[\chi^{(0)}(q, \omega)] = \frac{\rho(\epsilon_F)}{2} \frac{\pi}{4} \frac{\omega}{q} \quad (6.92)$$

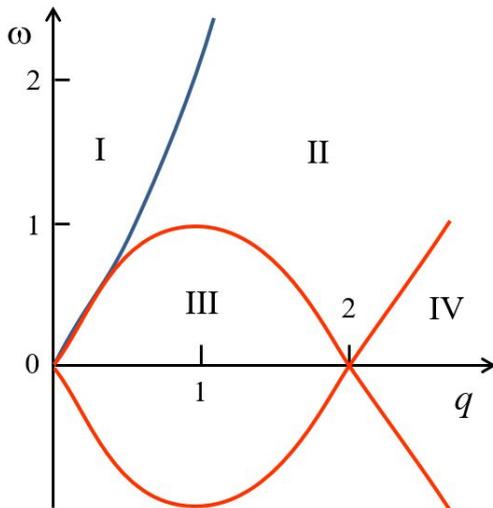


図 6.4 式 (6.91) によって表される、Kohn 異常の境界線とそれによって区切られる 4 種類の領域

$\text{Re}[\chi^{(0)}(q, 0)]$

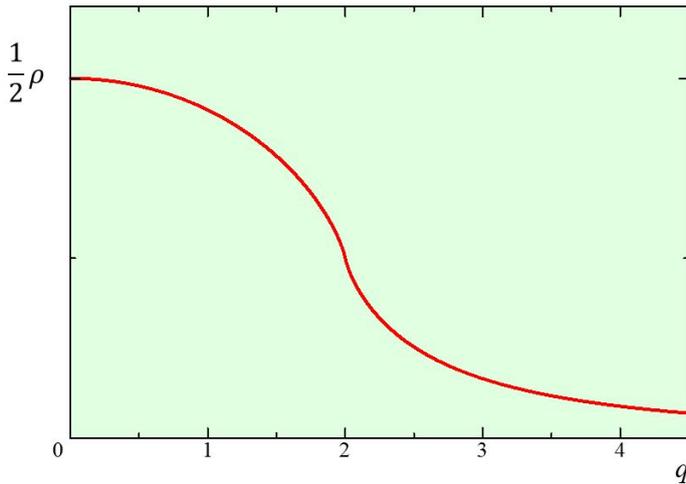


図 6.5 式 (6.93) の  $\chi^{(0)}(q, 0)$  の実部をプロットしたもの.  $q = 2$  で微分が発散する.

となり, 実部は  $\omega = 0$  では,

$$\text{Re}[\chi^{(0)}(q, 0)] = \frac{\rho(\epsilon_F)}{2} \frac{1}{2q} \left\{ \left(1 - \frac{q^2}{4}\right) \log \left| \frac{2+q}{2-q} \right| + q \right\} \quad (6.93)$$

となる. これをプロットすると, 図 6.5 のようになる. Kohn 異常境界の  $q = 2(k_F)$  のところで, 微分が発散する異常があることがわかる.

さて, (6.87) より, Hubbard 模型の動的帯磁率に対する RPA では, 上記のように相互作用のない系に対する  $\chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)$  を求め, 最大値を取る波数を  $\mathbf{q}_{\max}$  とすると,

$$U\chi^{(0)}(\mathbf{q}_{\max}, 0) \geq \frac{1}{2} \quad (6.94)$$

の場合に磁気秩序が生じる.  $\mathbf{q}_{\max} = 0$  の場合は, 図 6.5 のように,  $\chi^{(0)}(\mathbf{q}_{\max}) \rightarrow \rho(\epsilon_F)/2$  であるから, 当然ながら Stoner 条件に一致する. 一方,  $\mathbf{q}_{\max} \neq 0$  の場合は, 有限波数の磁気秩序が自発的に生じておりこれは, スピン密度波 (spin density wave, SDW) に相当する.

## 6.5 自己無撞着スピンゆらぎ理論

以上見てきたように, Hubbard 模型を基礎にした平均場 (HF 近似) 理論は, 原理的にも実験との比較でも色々と問題がある. 一方, Slater-Pauling 曲線を説明するなど, パラメーターの「調整」は入っているかもしれないが, 意外に実験事実を説明したりする. 研究のトレンドを一概に論じるのは無理であるが, 1つの見方として, HF 近似を一旦横において, 模型を単純化したり極限的な場合などを考えて, 相関効果をより強く取り入れた理論を純粋に数理科学的な問題として考える, という方向と, HF 近似を改良することで困難を解決できないか, という方向が考えられる. 前者からは多くの数理科学的に興味深い結果が得られ, 逆にこれらに近い系を実験で実現しようという動きもある. 一方, 後者の方向で大きな成功を収めたのが自己無撞着 (self-consistent renormalization, SCR) スピンゆらぎ理論である [5].

残る 1 回で数理科学的な方向を見ておくのは困難であるため, ここでは, SCR 理論を簡単に説明して講義を終えたいと思う. 数理科学的方向の解説や強相関系全般の教科書などもこの四半世紀の間, 多数出版されている [6, 7, 8, 9] ので, 興味のある方はそちらをご参照いただきたい.

(以下, 最終週へ)

## 付録 13A：積分方程式の計算

$\rho$  の相互作用表示  $\rho_I$  を

$$\rho(t) = e^{\mathcal{H}_0 t / (i\hbar)} \rho_I(t) e^{-\mathcal{H}_0 t / (i\hbar)} = U_0(t) \rho_I(t) U_0^{-1}(t), \quad U_0(t) \equiv \exp\left(\frac{\mathcal{H}_0}{i\hbar} t\right) \quad (13A.1)$$

と置く．  $\rho_I = U_0^{-1} \rho U_0$ ,  $[\mathcal{H}_0, U_0] = 0$  である． また,

$$\frac{\partial U_0}{\partial t} = \frac{\mathcal{H}_0}{i\hbar} U_0 = \frac{1}{i\hbar} U_0 \mathcal{H}_0, \quad \frac{\partial U_0^{-1}}{\partial t} = -\frac{\mathcal{H}_0}{i\hbar} U_0^{-1} = -\frac{1}{i\hbar} U_0^{-1} \mathcal{H}_0, \quad U_0^{-1}(t) = U_0(-t)$$

である． これより,  $\rho_I(t)$  の運動方程式は, (6.54) を用いて

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \rho_I}{\partial t} &= i\hbar \left( \frac{\partial U_0^{-1}}{\partial t} \rho U_0 + U_0^{-1} \frac{\partial \rho}{\partial t} U_0 + U_0^{-1} \rho \frac{\partial U_0}{\partial t} \right) \\ &= i\hbar \left( -\frac{\mathcal{H}_0}{i\hbar} U_0^{-1} \rho U_0 + \frac{1}{i\hbar} U_0^{-1} [\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{ext}}, \rho] U_0 + U_0^{-1} \rho \frac{\mathcal{H}_0}{i\hbar} U_0 \right) \\ &= U_0^{-1} (\mathcal{H}_{\text{ext}} \rho - \rho \mathcal{H}_{\text{ext}}) U_0 \\ &= [U_0^{-1} \mathcal{H}_{\text{ext}} U_0, \rho_I] \end{aligned} \quad (13A.2)$$

である．

$t = -\infty$  で  $\rho = \rho_{\text{eq}}$ ,  $\mathcal{H}_{\text{ext}} = 0$  という条件から, 式 (13A.2) の両辺を  $(-\infty, t]$  で積分すると,

$$\rho_I(t) - \rho_I(-\infty) = -\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' [U_0^{-1}(t') \mathcal{H}_{\text{ext}} U_0(t'), \rho_I(t')]. \quad (13A.3)$$

以上より,

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \rho(-\infty) + \frac{1}{i\hbar} U_0(t) \left\{ \int_{-\infty}^t dt' [U_0^{-1}(t') \mathcal{H}_{\text{ext}} U_0(t'), U_0^{-1}(t') \rho(t') U_0(t')] \right\} U_0^{-1}(t) \\ &= \rho_{\text{eq}} + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' U_0(t-t') [\mathcal{H}_{\text{ext}}(t'), \rho(t')] U_0^{-1}(t-t'), \end{aligned} \quad (13A.4)$$

すなわち, (6.57) が示された．

## 付録 13B：揺動散逸定理

$$\mathcal{S}_{QP}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle Q(t), P \rangle e^{i\omega t}$$

に対して,  $Q$  と  $P$  の順番を入れ替えた形を

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \langle PQ(t) \rangle e^{i\omega t} = \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{1}{Z} \text{Tr} \{ e^{-\beta \mathcal{H}} P e^{i\mathcal{H}t/\hbar} Q e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} \} e^{i\omega t} \quad (13B.1)$$

と置く． ここで, 一般に演算子  $A, B, C$  に対して  $\text{Tr}\{ABC\}$  が

$$\text{Tr}\{ABC\} = \text{Tr}\{CAB\} = \text{Tr}\{BCA\} \quad (13B.2)$$

を満たすことを使うと,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle PQ(t) \rangle e^{i\omega t} &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{1}{Z} \text{Tr} \{ e^{i\mathcal{H}t/\hbar} Q e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} e^{-\beta \mathcal{H}} P \} e^{i\omega t} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{1}{Z} \text{Tr} \{ e^{-\beta \mathcal{H}} e^{(i/\hbar)\mathcal{H}(t-i\beta\hbar)} Q e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}(t-i\beta\hbar)} P \} e^{i\omega(t-i\beta\hbar)} e^{-\beta\hbar\omega} \\ &= e^{-\beta\hbar\omega} \mathcal{S}_{QP}(\omega) \end{aligned} \quad (13B.3)$$

である。すなわち,

$$S_{QP}(\omega) = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle [Q(t), P] \rangle e^{i\omega t} = \frac{i}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} [G_{QP}^+(\omega) - G_{QP}^-(\omega)] \quad (13B.4)$$

が得られた。

## 参考文献

- [1] 川畑有郷. 電子相関 (パリティ物理学コース クローズアップ). 丸善, 3 1992.
- [2] Giuseppe De Nittis. *Linear Response Theory: An Analytic-Algebraic Approach (SpringerBriefs in Mathematical Physics)*. Springer, 6 2017.
- [3] Ryogo Kubo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 12, No. 6, pp. 570–586, June 1957.
- [4] Philip Phillips. *Advanced Solid State Physics (English Edition)*. Cambridge University Press, 3 2012.
- [5] Tôru Moriya. Theory of itinerant electron magnetism. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 100, No. 1-3, pp. 261–271, November 1991.
- [6] 青木秀夫, 草部浩一. 強磁性 (多体電子論). 東京大学出版会, 12 1998.
- [7] Adolfo Avella and Ferdinando Mancini, editors. *Strongly Correlated Systems: Theoretical Methods (Springer Series in Solid-State Sciences)*. Springer, 1 2014.
- [8] 勝藤拓郎. 基礎から学ぶ強相関電子系 – 量子力学から固体物理、場の量子論まで (物質・材料テキストシリーズ). 内田老鶴圃, 6 2017.
- [9] Daniel P. Arovas, Erez Berg, Steven A. Kivelson, and Srinivas Raghu. The hubbard model. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, Vol. 13, No. 1, pp. 239–274, March 2022.

# 講義ノート 磁性 第14回

2022年7月13日 勝本信吾 東京大学物性研究所(理学系研究科物理学専攻)

前回、ようやくその「とぼ口」にたどり着いた自己無撞着 (self-consistent renormalization, SCR) スピンゆらぎ (spin fluctuation, SF) 理論について、見ていくことにしよう。前回も述べたように、SCR-SF 理論は、HF 近似の問題に対してモデルを一から取り直すのではなく、近似の改良によって解決しているというアプローチから生まれ、大きな成功を収めたものである [1]。「とぼ口」にたどり着くだけでも丸二週かかっており、最初の論文 [1] の詳細も、とても一回で紹介できるものではなく、ここでは、[2, 3] などに沿って、理論の「骨組み」を紹介する。詳細を知りたい方は、このトピックスのモノグラフ [4, 5, 6]、更には現論文などにあたっていただきたい\*1。

## 6.5.1 弱い金属強磁性，パラマグノン

SCR-SP 理論の動機として、創始者の一人である川畑は、 $ZrZn_2$ ,  $Sc_3In$ ,  $Ni_3Al$  のような弱い金属強磁性の発見が大きなものであった、と述べている [2]。また、SCR-SF 理論の代名詞でもある守谷の教科書 [4] では、伊豆山、久保によるパラマグノンの理論 [7] が SCR-SF 理論の前振りとして示されている。

そこで、まずパラマグノンについて考える。パラマグノンは、静的な強磁性発現には至っていないが、スピン間相互作用の影響があり強磁性発現条件に近い状態にある系に生じるスピン波である。こういった系としては、例えば合金化によって強磁性になりやすいパラジウム (Pd) など、強磁性に近い金属や [8]、金属ではないが、核スピンを持つヘリウム 3 なども挙げることができる。超流動ヘリウム 3 のマグノン (パラマグノン) 系が BEC を起すことが見いだされたのはかなり以前の事である [9, 10]。反強磁性秩序に近い領域の酸化物高温超伝導体 [11]、鉄系の高温超伝導体 [12] などでもパラマグノンの存在が確認され、分散関係などが求められている。

遍歴電子系のマグノンについては、動的帯磁率に対する平均場近似である RPA において、強磁性基底状態に対して記述されていることをすでに見た。これは、「マグノン系」を考えることで、スピンゆらぎが励起状態として考慮されていることを示す。そして、スピンの集団励起を考慮することで、励起状態のエネルギーが静的 HF 近似に比べて著しく低くなることを示唆している。にも関わらずこの単純な RPA では、有限温度での帯磁率の温度変化等の平均場理論の問題を解決できていない。これは、有限温度の熱平衡状態に対してスピンゆらぎが取り込まれていないためと考えられる。そこで、それをまず常磁性状態に対して考えよう、というのがパラマグノンの理論である。

### Hellmann-Feynman の定理

まず、次の一般的定理を証明する。一般に、パラメーター  $p$  を含むハミルトニアン

$$\mathcal{H}(p) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(p) \quad (6.95)$$

の、規格化固有状態を  $|p, n\rangle$ 、その固有エネルギーを  $E_n(p)$  とする。  $\delta p$  を微小量として、  $\mathcal{H}(p + \delta p)$  の固有状態の変化を、元の固有状態の 1 次結合で表し、

$$|p + \delta p, n\rangle = |p, n\rangle + \sum_m C_m |p, m\rangle \quad (6.96)$$

とする。  $C_m = c_m \delta p$  と線形近似できるとすると、

$$\langle p + \delta p, n | p + \delta p, n \rangle = |1 + c_n \delta p|^2 \langle p, n | p, n \rangle + \sum_{m \neq n} |c_m|^2 |\delta p|^2 \langle p, m | p, m \rangle$$

\*1 国際的には、磁性の教科書では、ロジックを追うのが大変なスピンゆらぎ理論を紹介しているものは希で、遍歴電子磁性の解説では、単純 HF 近似の後すぐに DFT や改良型の GGA の話が始まることが多い。これら第一原理計算も、HF の改良型と思えば、何を計算しているのかわからないだけでほぼ同じことを行っているものと思われる。

であるから、規格化条件によって  $c_n = 0$  すなわち、 $\delta p$  の1次の範囲では  $C_n = 0$  である。したがって、 $\delta p$  の1次の範囲で

$$\langle p + \delta p | \mathcal{H}(p) | p + \delta p \rangle = \langle p | \mathcal{H}(p) | p \rangle = E_n(p) \quad (6.97)$$

である。これにより、

$$\begin{aligned} E_n(p + \delta p) &= \langle p + \delta p, n | \mathcal{H}(p + \delta p) | p + \delta p, n \rangle \\ &= \left\langle p + \delta p, n \left| \mathcal{H}(p) + \delta p \frac{\partial \mathcal{H}(p)}{\partial p} \right| p + \delta p, n \right\rangle \\ &= E_n(p) + \delta p \left\langle p, n \left| \frac{\partial \mathcal{H}(p)}{\partial p} \right| p, n \right\rangle. \end{aligned} \quad (6.98)$$

すなわち、

$$\frac{dE_n(p)}{dp} = \left\langle p, n \left| \frac{\partial \mathcal{H}_1(p)}{\partial p} \right| p, n \right\rangle \quad (6.99)$$

が成り立つ。これを **Hellmann-Feynman の定理** と呼ぶ。

この定理より、Hamiltonian  $\mathcal{H}(p)$  に対する系の自由エネルギーを  $F(p)$  と書くと、

$$\frac{\partial F(p)}{\partial p} = \frac{1}{Z} \sum_n \exp \left[ \frac{-E_n(p)}{k_B T} \right] \frac{\partial E_n(p)}{\partial p} \quad (6.100)$$

である。

式 eq. (6.95) で、 $\mathcal{H}_1(p)$  を相互作用定数  $I$  の関数の相互作用 Hamiltonian  $\mathcal{H}_I$  であるとする、相互作用定数を  $I: 0 \rightarrow I$  として相互作用を導入したとすると、自由エネルギーの相互作用による補正項は、 $I$  の関数として

$$F(I) = F(0) + \int_0^I \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}_{I'}}{\partial I'} \right\rangle dI' \quad (6.101)$$

で与えられる。

以上を応用して、強磁性条件に近い系でスピンゆらぎによる比熱に対する寄与を考えよう。ここで、Hubbard 模型、式 (6.29) で、

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}, s} \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s} + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I \quad (6.102)$$

としてみる。第1項目を変換した時と同様に、 $\mathbf{R}_i$  を格子ベクトルとして、

$$c_{is} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{k}} a_{\mathbf{k}s} \quad (6.103)$$

として、(6.83c) の場合と同様に、 $\mathcal{H}_I$  を

$$\mathcal{H}_I = \frac{U}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\downarrow} \quad (6.104)$$

と書こう。相互作用パラメーター  $I = U/N$  とすることができる。さて、式 (6.78) の notation を若干変更して

$$\left. \begin{aligned} S_+(\mathbf{q}) &= \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}, \\ S_-(\mathbf{q}) &= \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow} \end{aligned} \right\} \quad (6.78)$$

のように書こう。式 (6.104) の右辺の和の中の2つの演算子を入れ替えて、フェルミオンの交換関係より

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_I &= I \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} (\delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}'-\mathbf{q}} - a_{\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\downarrow}^\dagger) \\ &= I \left[ \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} \right] \end{aligned} \quad (6.105)$$

とする. 和を取る  $\mathbf{q}$  について,  $\mathbf{q} \rightarrow -\mathbf{q} + \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  という置換を行うと,  $\mathbf{k} + \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{k} - \mathbf{q} + \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{q}$  で, 同様に,  $\mathbf{k}' - \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{q}$  であるから, 式 (6.78) を使って

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_I &= I \left[ \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} \right] \\ &= I \left[ \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} - \sum_{\mathbf{q}} S_+(-\mathbf{q}) S_- (\mathbf{q}) \right] = I \left[ \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} - \sum_{\mathbf{q}} S_+(\mathbf{q}) S_-(-\mathbf{q}) \right]\end{aligned}\quad (6.106)$$

である. 次に,  $\mathcal{H}_I$  はスピンを逆転しても変化しないことから,  $\uparrow \leftrightarrow \downarrow$  としたものを加えて 1/2 とすることで,

$$\mathcal{H}_I = \frac{N_e U}{2} - \frac{I}{2} \sum_{\mathbf{q}} \{S_+(\mathbf{q}), S_-(-\mathbf{q})\}_+ \quad (6.107)$$

を得る.  $N_e$  は電子数,  $\{A, B\}_+ = AB + BA$  は反交換関係である. なお, 式 (6.106) の和  $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$  において,  $\mathbf{k}'$  の和によるファクターは,  $\mathbf{R}_i$  の和から来ており,  $N$  になる.

以上より, 自由エネルギーの相互作用による変化分は

$$\Delta F = \frac{N_e U}{2} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \int_0^I dI' \langle \{S_+(\mathbf{q}), S_-(-\mathbf{q})\}_+ \rangle \quad (6.108)$$

と表される.

ここで, 揺動散逸定理を使うため, (6.74) 式を再掲する.

$$\mathcal{G}_{QP}^+(\omega) = \sum_{n, m} \langle n|Q|m\rangle \langle m|P|n\rangle \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{E_n - E_m + \hbar\omega + i\eta}. \quad (6.74)$$

これに対して, 複素平面の下側  $\eta \rightarrow -\eta$  を使うことで  $\mathcal{G}_{QP}^-(\omega)$  についての同様な表式が得られる. 従って,

$$\mathcal{G}_{QP}^+(\omega) - \mathcal{G}_{QP}^-(\omega) = -2i \text{Im}[\chi_{QP}(\omega)]$$

より,

$$S_{QP}(\omega) = \frac{2}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \text{Im}[\chi_{QP}(\omega)] \quad (6.109)$$

である. また, (6.80) を,

$$\chi_{+-}(\mathbf{q}, \omega) = -(g\mu_B)^2 \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt \langle [S_-(-\mathbf{q}), S_+(\mathbf{q}, t)] \rangle e^{i\omega t} \quad (6.110)$$

と書く. 式 (6.102) の Hamiltonian の多体固有状態を  $|n\rangle$ , 固有エネルギーを  $E_n$  で表すと,  $\chi_{+-}(\mathbf{q}, \omega)$  の虚部は,

$$\text{Im}[\chi_{+-}(\mathbf{q}, \omega)] = \frac{\pi(g\mu_B)^2}{\hbar} \sum_{m, n} (\rho_m - \rho_n) \delta(\omega - \Delta E_{mn}/\hbar) \langle n|S_-(-\mathbf{q})|m\rangle \langle m|S_+(\mathbf{q})|n\rangle \quad (6.111)$$

と書ける. ただし,

$$\text{ボルツマン因子: } \rho_n = \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right], \quad \Delta E_{mn} = E_m - E_n$$

である. 式 (6.111) の両辺に  $\coth(\beta\omega\hbar/2)$  を乗じ,  $\omega$  で積分する.

$$\begin{aligned}& \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \text{Im}\chi_{+-}(\mathbf{q}, \omega) \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \\ &= \frac{\pi(g\mu_B)^2}{\hbar} \sum_{m, n} (\rho_m - \rho_n) \coth\left(\frac{\Delta E_{nm}}{k_B T}\right) \langle n|S_-(-\mathbf{q})|m\rangle \langle m|S_+(\mathbf{q})|n\rangle \\ &= \frac{\pi(g\mu_B)^2}{\hbar} \langle \{S_-(-\mathbf{q}), S_+(\mathbf{q})\}_+ \rangle\end{aligned}\quad (6.112)$$

であるから, (6.108) の自由エネルギー変化を

$$\Delta F = \frac{N_e U}{2} - \sum_{\mathbf{q}} \int_0^I dI' \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \text{Im}[\chi_{+-}(\mathbf{q}, \omega)] \quad (6.113)$$

と書くことができる.

これに式 (6.87) の RPA の表式を使用すると,

$$\Delta F = \frac{N_e U}{2} + \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \coth\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \text{Im}\{\log[1 - 2U\chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)]\} \quad (6.114)$$

が得られる. 比熱の計算のためには,  $\Delta F$  の中でも温度依存部分のみ考慮する.

$$\coth\frac{\hbar\omega}{k_B T} = 1 + \frac{2}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (6.115)$$

で, 右辺第 1 項はパラマグノンのゼロ点振動であり, 比熱の計算では無視をする. また, 相互作用のない系の帯磁率  $\chi^{(0)}(q, \omega)$  で, 図 6.4 の  $(q, \omega)$  平面領域で, 領域 III の寄与が最も大きくなっており, ここでは,

$$\chi^{(0)}(q, \omega) = \frac{1}{2}\rho(\epsilon_F) \left[ 1 - A_0 \left(\frac{q}{k_F}\right)^2 + iC_0 \frac{\hbar\omega}{\epsilon_F} \frac{k_F}{q} \right] \quad (6.116)$$

のように展開され,

$$A_0 = \frac{1}{12}, \quad C_0 = \frac{\pi}{4} \quad (6.117)$$

である.  $\chi^{(0)}(q, \omega)$  としてこれを用いる. 以上より, 相互作用定数を  $\alpha \equiv U\rho(\epsilon_F)$  として,

$$\begin{aligned} \Delta F(T) &= \frac{N}{2}\rho(\epsilon_F)\epsilon_F^2 \int_0^{q_c} q^2 dq \int_0^{\infty} d\omega \frac{2}{e^{\beta\omega} - 1} \text{Im} \left[ \log \left( 1 - \alpha + \alpha A_0 q^2 - i\alpha C_0 \frac{\omega}{q} \right) \right] \\ &= -\frac{N}{2}\rho(\epsilon_F)\epsilon_F^2 \int_0^{q_c} q^2 dq \int_0^{\infty} d\omega \frac{2}{e^{\beta\omega} - 1} \arctan \left[ \frac{\omega}{q} \frac{C_0}{K_0^2 + A_0 q^2} \right] \end{aligned} \quad (6.118)$$

と表される. 以前と同じように, 表示の簡潔のため波数  $q$  の単位を  $k_F$ ,  $\hbar = 1$ , エネルギー  $\omega$  の単位を  $\epsilon_F$ , とした.  $q_c$  は, 波数のカットオフで, 領域 III は  $q$  有限であり, これを適当に入れる必要がある. これは,  $1 (k_F)$  程度である. また,

$$K_0^2 = \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (6.119)$$

である.

低温近似で,  $\omega \ll 1$  とし,  $\arctan x \sim x$  とすると,

$$\frac{\Delta F(T)}{N} = -\frac{2\pi^2}{3}\rho(\epsilon_F)(k_B T)^2 \frac{C_0}{2\pi A_0} \log \frac{K_0^2 + A_0 q_c^2}{K_0^2} \quad (6.120)$$

である.  $\beta$  から  $k_B T$  へ戻した. これより, 低温比熱へのスピンゆらぎの寄与が  $T$  に比例することがわかり,

$$C = \gamma T, \quad \gamma_0 \equiv \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 \rho(\epsilon_F) \quad (6.121)$$

のように書くと,

$$\gamma = \gamma_0 \left( 1 + \frac{C_0}{\pi A_0} \log \frac{K_0^2 + A_0 q_c^2}{K_0^2} \right) \quad (6.122)$$

である.  $\gamma_0$  は, スピンゆらぎの影響を考えない場合の電子系の比熱係数である. (6.122) は, Stoner 強磁性条件  $\alpha \rightarrow 1$ ,  $K_0 \rightarrow 0$  につれ, 比熱係数が対数発散することを示している.

## 6.5.2 SCR スピンゆらぎ理論

前副節では、Hellmann-Feynman の定理と揺動散逸定理を用いて動的帯磁率を使った熱平衡状態の自由エネルギー表式を求め、動的帯磁率に RPA を適用することでスピンゆらぎの効果を取り込むことができた。しかし、もちろん、このままでは常磁性の低温近似状態での記述にとどまっている。問題は、多体効果の常として、スピンゆらぎの効果を取り込んだ結果がスピンゆらぎの扱い自身に反映するという自己無撞着性が考慮されていない点である。このため当然ながら、自発磁化が生じているような強磁性状態へ適用することはできない。

そこで、次に、磁化  $M$  が存在する場合の自由エネルギーを考える。式 (6.113) に対応する量に、相互作用がない場合の自由エネルギー  $F_0(M, T)$  を加えて、

$$F(M, T) = F_0(M, T) + \frac{N_e U}{2} - bM - \sum_{\mathbf{q}} \int_0^I dI' \frac{1}{2\pi} \int d\omega \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \text{Im}[\chi_{+-}(M, I'; \mathbf{q}, \omega)] \quad (6.123)$$

とする。  $-bM$  は Zeeman 項である。  $F_0(M, T)$  は、相互作用がなく、磁化  $M$  が存在する場合の自由エネルギーである。ここで、表記として動的帯磁率  $\chi_{+-}$  に、磁化  $M$  と相互作用パラメーター  $I$  を明示した。

静的自発磁化  $M$  は、GL 理論で見たように、  $F$  の停留条件

$$\frac{\partial F(M, T)}{\partial M} = 0 \quad (6.124)$$

を満足する  $M$  の値で与えられる。上式は、**磁気状態方程式**と見ることもできる。

再び、近似を入れる前の出発点の式 (6.113) を考える。HF 平均場近似は、右辺第 2 項の非積分関数を相互作用がない場合 ( $I = 0$ ) の値で代用して、これにより  $dI'$  による  $[0, I]$  の積分が  $I$  による積を取って代用することに相当し、

$$\Delta F_{\text{HF}} = \frac{N_e U}{2} - I \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \coth \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \text{Im}[\chi_{+-}(M, 0; \mathbf{q}, \omega)] \quad (6.125)$$

である。

元の Hubbard 模型の表式 (6.102) より、

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial I} \right\rangle_{I=0} &= N \sum_i \langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle_{I=0} = N \sum_i \langle n_{i\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle \\ &= \frac{N^2}{4} (n_+^2 - n_-^2) = \frac{N^2}{4} [n^2 - (2m)^2] = \frac{N_e^2}{4} - M^2 \end{aligned} \quad (6.126)$$

という量を考える。上式で、  $n$ 、  $m$  などの小文字はサイトあたりの数を表し、

$$n_+ = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}, \quad n_- = n_{\uparrow} - n_{\downarrow}, \quad m = \frac{n_-}{2}$$

である。磁化は  $g\mu_B$  単位で表し、スピン 1/2 を使用した。これに  $I$  を乗じたものが、(6.125) の  $I$  比例項と考えることができる。そこで、形式的に

$$\begin{aligned} F(M, T) &= F_0(M, T) + I \left( \frac{N_e^2}{4} - M^2 \right) - bM && : \text{HF Approximation} \\ &- \sum_{\mathbf{q}} \int_0^I dI' \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \coth \frac{\hbar\omega}{k_B T} \text{Im}[\chi_{+-}(M, I'; \mathbf{q}, \omega) - \chi_{+-}(M, 0; \mathbf{q}, \omega)] && : \text{Correction} \end{aligned} \quad (6.127)$$

と書くことができる。

ここで、パラマグノン理論と同様に、  $\chi_{+-}(M, I'; \mathbf{q}, \omega)$  に対して RPA(式 (6.87)) を適用する。やはり  $I'$  での積分が実行でき、結果は次のようになる。

$$\begin{aligned} F(M, T) &= F_0(M, T) + I \left( \frac{N_e^2}{4} - M^2 \right) - bM \\ &- \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \coth \frac{\hbar\omega}{k_B T} \text{Im}[\log\{1 - 2U\chi^{(0)}(M; \mathbf{q}, \omega)\} + 2U\chi^{(0)}(M; \mathbf{q}, \omega)]. \end{aligned} \quad (6.128)$$

ただし,

$$\chi^{(0)}(M; \mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2N} \chi_{+-}(M, 0; \mathbf{q}, \omega) \quad (6.129)$$

と記している. 上の (6.128) で (6.124) の磁化による微分を計算することで, 磁気状態方程式

$$\frac{\partial F_0}{N \partial m} - 2Um - b - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \text{Im} \left[ \frac{2U\chi^{(0)}(M; \mathbf{q}, \omega)}{1 - 2U\chi^{(0)}(M; \mathbf{q}, \omega)} 2U \frac{\partial \chi^{(0)}(M; \mathbf{q}, \omega)}{\partial m} \right] = 0 \quad (6.130)$$

が得られる. 先ほども使用したが, サイトあたりの磁化  $m = M/N$  に対する方程式として記した.

ここで, 常磁性の場合のサイトあたりの帯磁率を形式的に

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial b}, \quad \frac{1}{\chi} = \frac{\partial b}{\partial m} \quad (6.131)$$

と定義する. 相互作用を考えない場合のサイトあたり帯磁率を  $\chi_0$  と置く. 系の自由エネルギーに Zeeman 項を加えて  $F_0 - bm$  とすると, 磁気状態方程式は

$$\frac{\partial F_0}{N \partial m} - b = 0 \quad (6.132)$$

である.  $b$  の項を移項して上記を適用すると

$$\frac{\partial^2 F_0}{N \partial m^2} = \frac{1}{\chi_0} \quad (6.133)$$

(6.130) で, 常磁性の場合を考え, 同様に  $b$  の項を移項して上記を適用すると,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0} - 2U \\ - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} (2U)^2 \\ \times \text{Im} \left[ \chi(\mathbf{q}, \omega) \frac{\partial^2 \chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)}{\partial m^2} \Big|_{m=0} + \chi^2(\mathbf{q}, \omega) \left\{ \frac{1}{\chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)} \frac{\partial \chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)}{\partial m} \Big|_{m=0} \right\}^2 \right] \end{aligned} \quad (6.134)$$

が得られる. ただし, 最後の部分の計算は, RPA での式 (6.87) および式 (6.129) より

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)}{1 - 2U\chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)} \quad (6.135)$$

となることを用い,

$$\frac{\partial \chi}{\partial m} = \frac{\partial \chi}{\partial \chi^{(0)}} \frac{\partial \chi^{(0)}}{\partial m} = \frac{1}{(1 - 2U\chi^{(0)})^2} \frac{\partial \chi^{(0)}}{\partial m} = \chi^2 \frac{1}{\chi^{(0)2}} \frac{\partial \chi^{(0)}}{\partial m}$$

より得たものである.

式 (6.134) より, 式 (6.127) で HF 近似への「Correction」とした項から, 帯磁率への補正 ( $\omega$  の積分で表される項) があることがわかる. この内,  $\text{Im}[\dots]$  のところで,  $\dots$  の 2 項の内, 第 1 項はスピンゆらぎの 1 次, 第 2 項が 2 次の項である. ここでは, 1 次項のみを考える. 更に第 1 項の内,  $\partial^2 \chi^{(0)}/\partial m^2|_{m=0}$  の部分を  $q = 0, \omega = 0$  の値で代用する近似を行う. こうして

$$g = -(2U)^2 \chi_0 \frac{\partial^2 \chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)}{\partial m^2} \Big|_{m=0, q=0, \omega=0} \quad (6.136)$$

と置くと, 次が得られる.

$$\frac{\chi_0}{\chi} = 1 - 2U\chi_0 + \frac{g}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \text{Im}[\chi(\mathbf{q}, \omega)]. \quad (6.137)$$

更に, 相互作用のない場合の帯磁率  $\chi_0$  の温度依存性を無視しよう. これは勿論, 実験との比較などにおいてはきちんと取り扱われるべきである. が, ここでは, SCR-SF 理論の構造を見るためにこのように簡単化する. ところが, (6.137) の結果に, 更に RPA の (6.135) を使用すると, 動的帯磁率  $\omega \neq 0$  の発散点と静的  $\omega = 0$  帯磁率発散点が良い

違うという矛盾が生じる。かなりゴールが迫っていると思われたものの、まだ単純に RPA を入れたのでは自己無撞着性を満足できていない。

この困難を次のような方法で避ける。絶対零度で、

$$\frac{\chi_0}{\chi(T=0)} = 1 - 2U\chi_0 + \frac{g}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \text{Im}[\chi(\mathbf{q}, \omega)]_{T=0} \quad (6.138)$$

と書いてみると、右辺第3項は、絶対零度で  $q \neq 0$  のスピンゆらぎ、すなわちゼロ点振動の寄与を示している。このように、RPA の表式の分母にスピンゆらぎによる寄与が入り、強磁性発現条件が厳しくなることがわかる。

これによって、RPA にスピンゆらぎ効果を最も単純に入れたと考え、再び (6.115) の場合と同じようにスペクトルに現れる方のゼロ点振動の温度依存性は無視をして、式 (6.137) と式 (6.138) の差を取る。この近似によりスペクトルのゼロ点振動項は消えて

$$\frac{\chi_0}{\chi} = \frac{\chi_0}{\chi(T=0)} + \frac{g}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \frac{2}{e^{\hbar\omega\beta} - 1} \text{Im}[\chi(\mathbf{q}, \omega)] \quad (6.139)$$

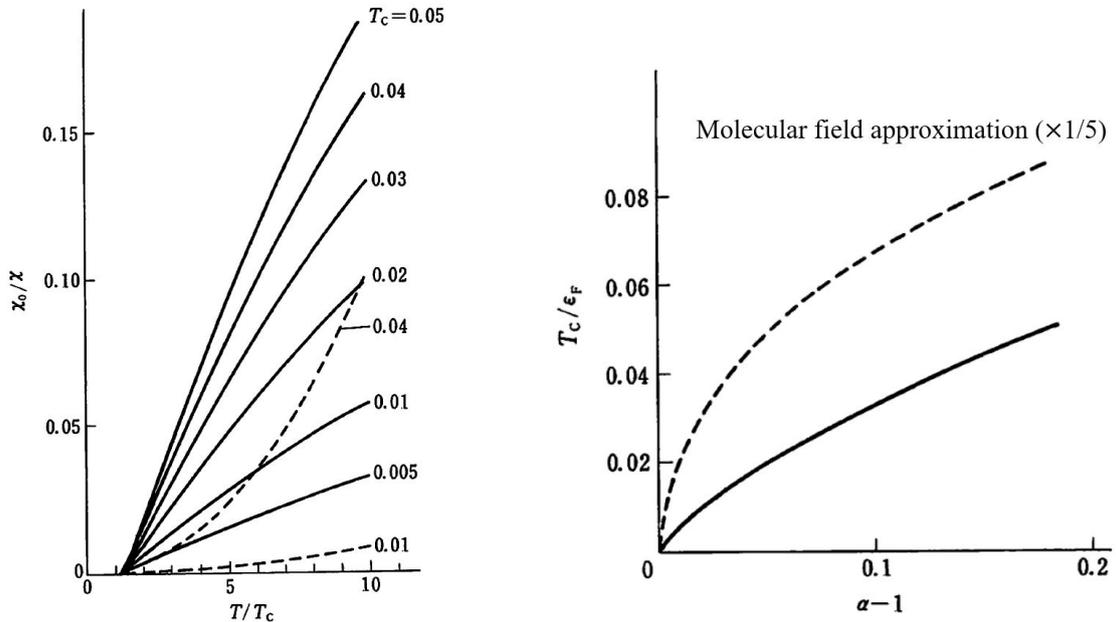
である。ここで、 $\chi^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$  は、式 (6.116) と同様に  $(q, \omega) = (0, 0)$  の周りで展開することができ、関数形は

$$\frac{\chi_0}{\chi(\mathbf{q}, \omega)} = \frac{\chi_0}{\chi(+0, +0)} + A \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 - iC \frac{\omega}{\epsilon_F} \frac{k_F}{q} \quad (6.140)$$

である。この展開形は、 $q \rightarrow +0$ ,  $\omega \rightarrow +0$  に対して  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$  が静的帯磁率と一致することを要請している。

結局、(6.139) と (??) を用いて、 $\chi(\mathbf{q}, \omega)$  を求めれば、自己無撞着性を満たす解が得られることになる。実際の計算は、ずっと複雑で、展開係数も多数必要である [1] が、SCR-SF 理論の基本的な骨組みは以上である。

図 6.6 に、単純なパラボラバンド構造を仮定して SCR-SF 理論によって計算した帯磁率の温度依存性、および相互作用の強さ  $\alpha = I\mathcal{D}(\epsilon_F)$  に対する臨界温度  $T_C$  を示している [1]。図 6.6(a) で、分子場理論 (破線) に比較して直線性が良く、広い温度範囲で Curie-Weiss 則に従う温度依存性が現れている。また、図 6.6(b) のように、熱平衡状態での



(a)

(b)

図 6.6 (a) SCR-SF 理論による強磁性体の帯磁率の温度依存性。相互作用パラメーターを変化させて  $T_C$  を変えてプロットしている。破線は分子場理論によるもの。(b) SCR-SF 理論による相互作用の強さと臨界温度の関係。破線は分子場理論によるものでスケールは 1/5 にしている (原論文ではそのままのスケールでプロットされている)。相互作用の強さは、 $\alpha = I\mathcal{D}(\epsilon_F)$  で表されている。[1] より。

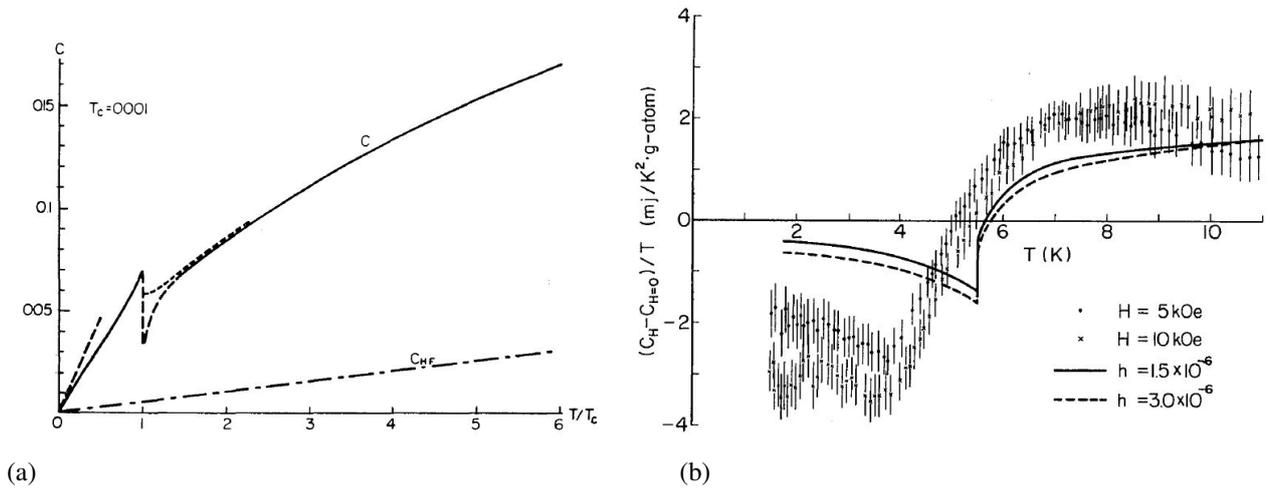


図 6.7 (a) SCR-SF 理論により計算した強磁性転移付近での比熱. [13] より. (b) 遍歴電子弱強磁性体  $Sc_3In$  で測定された  $T_c$  付近での磁場中比熱. ゼロ磁場の値を差し引いている. 実線および破線は, 数値計算結果. [14] より.

スピンゆらぎが考慮されたことで, 常磁性状態のエネルギーが下がって, 強磁性状態の安定性の過剰評価が大幅に改善され, 分子場理論に比べて  $T_c$  が大幅に下がっている.

一方, 問題点も多数残されており, 図 6.7 に示したように, 比熱の計算結果と測定結果は定性的な振舞いも大きく違っている. これらについては, 永く研究が続けられており, それらの成果は, 最初にも紹介した, [5] などにまとめられている.

## 付録 14A: (6.111) の計算

Green 関数を用いる計算等には頻出するものなので恐らくお馴染みだとは思う ((6.74) の計算もほぼ同じ) が, 念のため, (6.111) の計算を少しだけ書いておく. 項の内から,

$$\frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt \langle S_+(\mathbf{q}, t) S_-(\mathbf{q}) \rangle e^{i\omega t} = (**)$$

を見ておけば十分であろう.

$$\begin{aligned} (**) &= \frac{i}{\hbar Z} \int_0^\infty dt \text{Tr} \left[ e^{-\beta \mathcal{H}} e^{(i/\hbar) \mathcal{H} t} S_+(\mathbf{q}) e^{-(i/\hbar) \mathcal{H} t} S_-(\mathbf{q}) \right] e^{i\omega t} \\ &= \frac{i}{\hbar Z} \int_0^\infty dt \sum_{n,m} \langle n | e^{-\beta \mathcal{H} + (i/\hbar) \mathcal{H} t} S_+(\mathbf{q}) | m \rangle \langle m | e^{-(i/\hbar) \mathcal{H} t} S_-(\mathbf{q}) | n \rangle e^{i\omega t} \\ &= \frac{i}{\hbar Z} \int_0^\infty dt \sum_{n,m} e^{(-\beta + (i/\hbar)t) E_n} \langle n | S_+(\mathbf{q}) | m \rangle \langle m | S_-(\mathbf{q}) | n \rangle e^{-(i/\hbar) E_m t} e^{i\omega t}. \end{aligned} \quad (14A.1)$$

ここで, 無限区間でのフーリエ積分をする際に良く使用するトリックで, 指数関数の肩の純虚数に無限小の実部を加える. 以下,  $\eta$  は  $\eta \rightarrow +0$  を取るものとする.

$$\begin{aligned} (**) &= \sum_{n,m} \langle n | S_+(\mathbf{q}) | m \rangle \langle m | S_-(\mathbf{q}) | n \rangle \frac{i e^{-\beta E_n}}{\hbar Z} \int_0^\infty dt e^{(i/\hbar)(E_n - E_m + \hbar\omega + i\eta)t} \\ &= \sum_{n,m} \langle n | S_+(\mathbf{q}) | m \rangle \langle m | S_-(\mathbf{q}) | n \rangle \rho_n \left[ \frac{e^{(i/\hbar)(\hbar\omega - \Delta E_{mn} + i\eta)t}}{\hbar\omega - \Delta E_{mn} + i\eta} \right]_0^\infty \\ &= \sum_{n,m} \langle n | S_+(\mathbf{q}) | m \rangle \langle m | S_-(\mathbf{q}) | n \rangle \frac{-\rho_n}{\hbar} \frac{1}{\omega - \Delta E_{mn}/\hbar + i\eta} \end{aligned}$$

$$= \sum_{n,m} \langle n | S_+(\mathbf{q}) | m \rangle \langle m | S_-(-\mathbf{q}) | n \rangle \frac{-\rho_n}{\hbar} \left[ \frac{1}{\omega - \Delta E_{mn}/\hbar} - i\pi\delta(\omega - \Delta E_{mn}/\hbar) \right] \quad (14A.2)$$

より, (6.111) が得られることがわかる.

最後のところでは,

$$\lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{1}{x \pm i\eta} = \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x) \quad (14A.3)$$

を使った. この式自身は, 極限による  $\delta$ -関数の表現

$$\lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{1}{\pi} \frac{\eta}{x^2 - \eta^2} = \delta(x)$$

より容易に示せる.

## 参考文献

- [1] Tôru Moriya and Arisato Kawabata. Effect of spin fluctuations on itinerant electron ferromagnetism. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 34, No. 3, pp. 639–651, March 1973.
- [2] 川畑有郷. 電子相関 (パリティ物理学コース クローズアップ). 丸善, 3 1992.
- [3] 上田和夫. 磁性入門 (物性科学入門シリーズ). 裳華房, 9 2011.
- [4] Toru Moriya. *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism (Springer Series in Solid-State Sciences, 56)*. Springer, 10 2012.
- [5] 高橋慶紀, 吉村一良. 遍歴磁性とスピンゆらぎ. 内田老鶴圃, 単行本, 4 2012.
- [6] Yoshinori Takahashi. *Spin Fluctuation Theory of Itinerant Electron Magnetism (Springer Tracts in Modern Physics)*. Springer, 5 2015.
- [7] Takeo Izuyama and Ryogo Kubo. Some considerations on the magnetic carriers in ferromagnetic transition metals. *Journal of Applied Physics*, Vol. 35, No. 3, pp. 1074–1081, 1964.
- [8] R. Double, S. M. Hayden, Pengcheng Dai, H. A. Mook, J. R. Thompson, and C. D. Frost. Direct observation of paramagnons in palladium. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 105, p. 027207, Jul 2010.
- [9] A. S. Borovik-Romanov, Y. M. Bunkov, V. V. Dmitriev, and Y. M. Mukharskiy. *JETP Lett.*, Vol. 40, p. 1033, 1984.
- [10] G. E. Volovik. Twenty years of magnon bose condensation and spin current superfluidity in 3He-b. *Journal of Low Temperature Physics*, Vol. 153, No. 5-6, pp. 266–284, October 2008.
- [11] Jagat Lamsal and Wouter Montfrooij. Extracting paramagnon excitations from resonant inelastic x-ray scattering experiments. *Phys. Rev. B*, Vol. 93, p. 214513, Jun 2016.
- [12] M. C. Rahn, K. Kummer, N. B. Brookes, A. A. Haghighirad, K. Gilmore, and A. T. Boothroyd. Paramagnon dispersion in  $\beta$ -fese observed by fe  $l$ -edge resonant inelastic x-ray scattering. *Phys. Rev. B*, Vol. 99, p. 014505, Jan 2019.
- [13] Kenji Makoshi and Tôru Moriya. Effect of spin fluctuations on the specific heat of weakly and nearly ferromagnetic metals. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 38, No. 1, pp. 10–20, 1975.
- [14] Jun Takeuchi and Yoshika Masuda. Low temperature specific heat of itinerant electron ferromagnet sc3in. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 46, No. 2, pp. 468–474, 1979.