

I a 電子の磁気モーメント

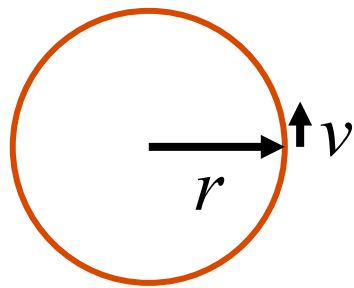
・電子のスピン磁気モーメント

$$\vec{\mu}_s = -g\mu_B\vec{s} \quad \hbar\vec{s} : \text{スピン角運動量}$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 0.9274 \times 10^{-23} \text{ J/T} \quad \mu_B : \text{ボーア磁子}$$
$$= 0.9274 \times 10^{-20} \text{ erg/G} \quad (\text{Bohr magneton})$$

$$g = 2.0023$$

・電子の軌道磁気モーメント(古典的導出)



$$\mu = \frac{IS}{c} = \frac{evr}{2c} \quad (\text{電流} \times \text{面積})$$
$$I = -\frac{ev}{2\pi r} \quad S = \pi r^2$$

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2c} [\vec{r} \times \vec{v}] \quad (\vec{p} = m\vec{v})$$

$$= -\frac{e}{2mc} [\vec{r} \times \vec{p}]$$

$$= -\mu_B \vec{l}$$

$$\hbar\vec{l} : \text{軌道角運動量}$$

磁場が
ないとき

I b 磁性イオン(原子)の磁気モーメント

・イオンの電子配置

1電子状態: n (主量子数), l , l_z , s_z , によって指定される。

n	l	l_z	s_z
1	0		
2	0, 1		
3	0, 1, 2	<u>$-l \sim +l$</u>	<u>$+1/2, -1/2$</u>
4	0, 1, 2, 3	(2(2 l +1)重に縮退)	
	s, p, d, f		

・イオンの磁気モーメント

$$\vec{\mu} = -\mu_B \left(g \sum \vec{s}_i + \sum \vec{l}_i \right) = -\mu_B (g\vec{S} + \vec{L})$$

・閉殻イオン (He、Li⁺、Na⁺、F⁻、Cl⁻)

$$S = 0, \quad L = 0 \quad \text{反磁性}$$

合成スピン
合成軌道角運動量

$$\vec{S} = \sum \vec{s}_i$$
$$\vec{L} = \sum \vec{l}_i$$

・不完全殻イオン (3d, 4d, 4f, 5f, shells)

3d遷移金属イオン $\cdots 2(2l+1)=10$

電子間の相互作用がなければ

n 個の電子、 $(3d)^n$: 10^n 個の状態が縮退？

No パウリ原理によって n 個の電子のとり得る状態の数は $10 \cdot 9 \cdot 8 \cdots (10-n+1)$.

電子間のクーロン相互作用によって更に縮退が解ける。

$$U = \sum_{\langle ij \rangle} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

多電子系の基底状態(Hundの規則)

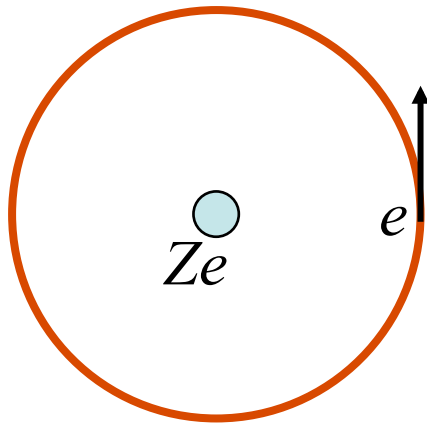
(1) 全スピンの大きさ S が最大である。

(2) その S に対して可能な最大の L を持つ。

基底LS多重項: $(2S+1)(2L+1)$ 重の縮退

希土類イオン 4f電子系 ($l=3$)

基底LS多重項はスピン・軌道相互作用によって更に分裂する。



(直感的には) 電子から見て回転する原子核
が作る電流による磁場(B)が電子のスピン磁
気モーメントと相互作用する。

$$\vec{B} \propto \left(\frac{1}{r^3} \right) [\vec{r} \times \vec{I}] \propto \frac{\vec{l}}{r^3} \quad \vec{I} \propto Ze\vec{v} = \frac{Ze}{m} \vec{p}$$

スピン軌道相互作用

$$H_{ls} = \xi \sum_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad \lambda = \frac{\xi}{2S} \text{ 電子数が } 2l+1 \text{ より少ないとき}$$

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad \lambda = -\frac{\xi}{2S} \text{ 電子数が } 2l+1 \text{ より多いとき}$$

$$\xi = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle \quad V : \text{effective potential } \left(-\frac{Ze^2}{r} \right)$$



上の図の左は，原子核とそれに強く束縛された $(Z-1)$ 個の電子から構成される原子心の回りを一個の電子が公転している状態を示している．しかし見方を変えれば，今注目している一個の電子の回りを，原子心が回転しているとも見なせる．この原子心の公転により電子の位置に磁場を発生するため，電子の持っている磁気モーメント S と相互作用をする．（スピンー軌道相互作用）

電子の軌道とスピン

・希土類イオン(4f状態) $\rightarrow \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ が良い量子数

$$|L - S| \leq J \leq L + S \quad \text{基底, } i \text{ 多重項} : \begin{cases} J = |L - S| & n_e \leq 2l + 1 \\ J = L + S & n_e \geq 2l + 1 \end{cases}$$

・磁気モーメント $\vec{\mu} = -\mu_B(2\vec{S} + \vec{L}) = -\mu_B(\vec{J} + \vec{S}) = -(1 + \alpha)\vec{J}$

1つの $\vec{J}$ 多重項の中で $\vec{J}$ と $\vec{S}$ の行列要素は比例する。

$$\langle J, M | \vec{S} | J, M' \rangle = \alpha \langle J, M | \vec{J} | J, M' \rangle \quad \text{Wigner-Eckertの定理}$$

$$\vec{J} \cdot \vec{S} = \alpha J(J+1), \quad \vec{J} - \vec{S} = \vec{L}, \quad J(J+1) - 2\vec{J} \cdot \vec{S} + S(S+1) = L(L+1)$$

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

$$\mu = -g_J \mu_B \vec{J}, \quad g_J = 1 + \alpha = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

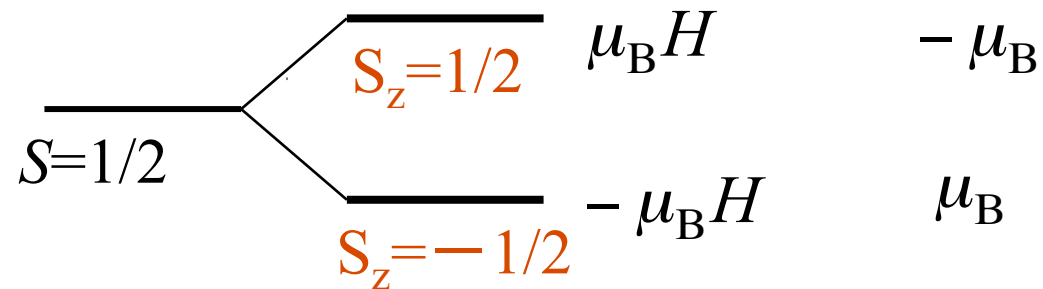
Lande's g-factor

I c 孤立イオンの磁化率

・1電子スピン

エネルギー

磁気モーメント



$$M = (n_+ - n_-)\mu_B$$

$$= \mu_B \frac{\exp(\mu_B H / k_B T) - \exp(-\mu_B H / k_B T)}{\exp(\mu_B H / k_B T) + \exp(-\mu_B H / k_B T)}$$

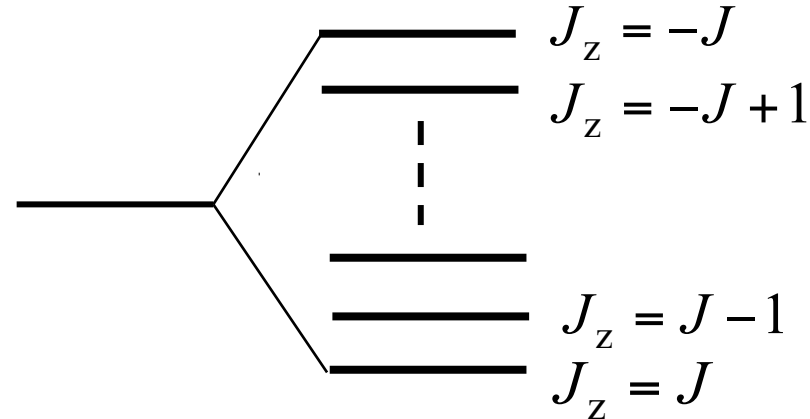
$$\approx \frac{\mu_B^2 H}{k_B T}$$

$$\chi = \frac{\mu_B^2}{k_B T}$$

Curie's law

・一般のJ多重項

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g_J \mu_B \vec{J} \cdot \vec{H}$$



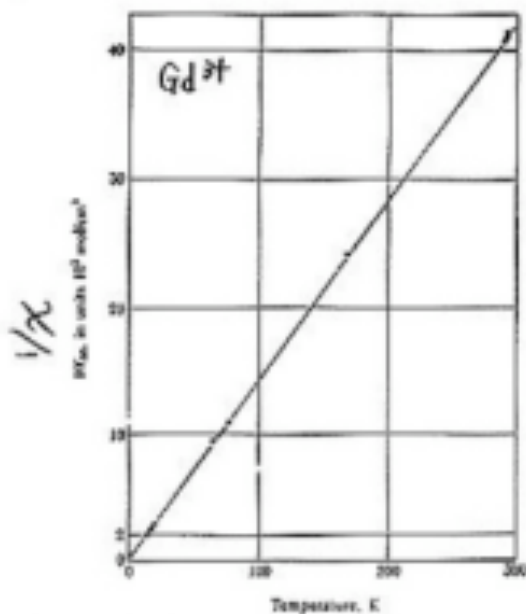
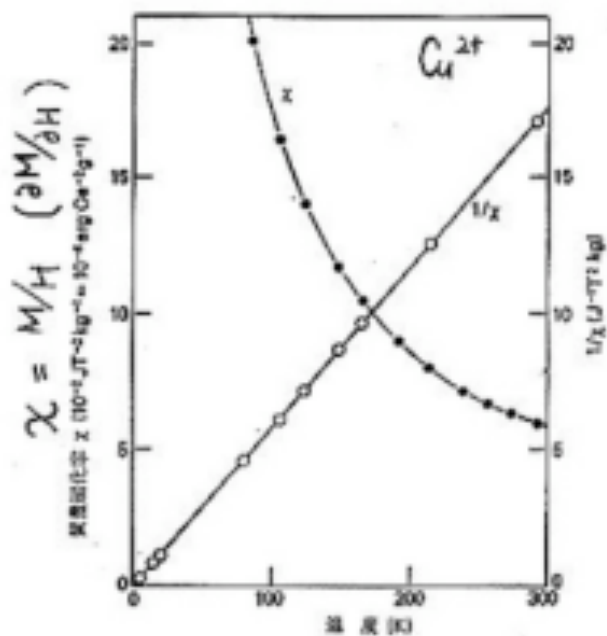
$$\langle \mu(H, T) \rangle = \frac{\sum_{M=-J}^J (-g_J \mu_B M) \exp(-g_J \mu_B M H / k_B T)}{\sum_{M=-J}^J \exp(-g_J \mu_B M H / k_B T)}$$

$$= g_J \mu_B J B_J \left(\frac{g_J \mu_B J H}{k_B T} \right) \quad B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right)$$

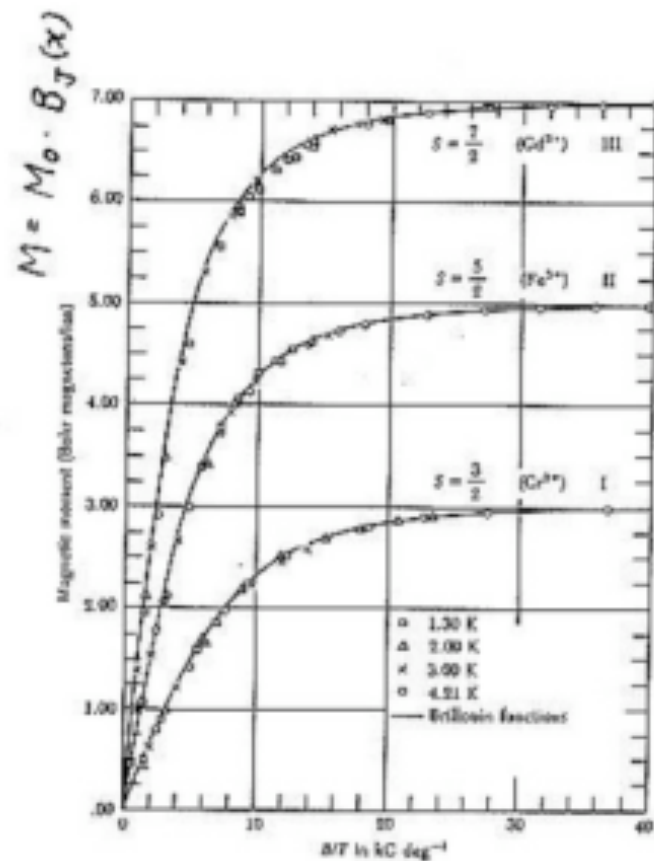
Brillouin 関数

$$\chi_J = \left(\frac{d\langle \mu \rangle}{dH} \right)_{H=0} = \frac{(g_J \mu_B)^2 J(J+1)}{3k_B T}$$

Curie's law



熱力学
(V → -M)
(P → H)



4f⁷

3d⁵

3d³

ブリルアン関数

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{ctnh}\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \operatorname{ctnh}\left(\frac{x}{2J}\right)$$

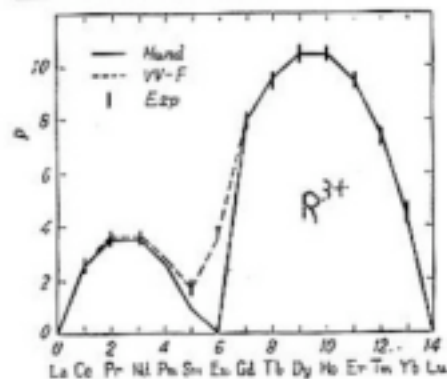
$$\chi = \frac{g \mu_B J H}{k_B T}$$

イオン	電子構造	基底状態	p (理論)		p (実験)
			Hund	VV-F	
Ce ³⁺	4f ¹ 5s ² 6s ²	² F _{5/2}	2.54	2.56	2.4
Pr ³⁺	4f ² 4	³ H ₄	3.58	3.62	3.5
Nd ³⁺	4f ³ 4	⁴ F _{3/2}	3.62	3.68	3.5
Pm ³⁺	4f ⁴ 4	⁵ I ₄	2.68	2.83	
Sm ³⁺	4f ⁵ 4	⁶ H _{5/2}	0.84	1.55	1.5
Eu ³⁺	4f ⁶ 4	⁷ F ₀	0.00	3.40	3.4
Gd ³⁺	4f ⁷ 4	⁸ S _{7/2}	7.94	7.94	8.0
Tb ³⁺	4f ⁸ 4	⁷ F ₆	9.72	9.7	9.5
Dy ³⁺	4f ⁹ 4	⁶ H _{13/2}	10.63	10.6	10.6
Ho ³⁺	4f ¹⁰ 4	⁵ I ₈	10.60	10.6	10.4
Er ³⁺	4f ¹¹ 4	⁴ I _{15/2}	9.59	9.6	9.5
Tm ³⁺	4f ¹² 4	³ H ₆	7.54	7.6	7.3
Yb ³⁺	4f ¹³ 4	² F _{7/2}	4.54	4.5	4.5

希土類(4f電子系):J

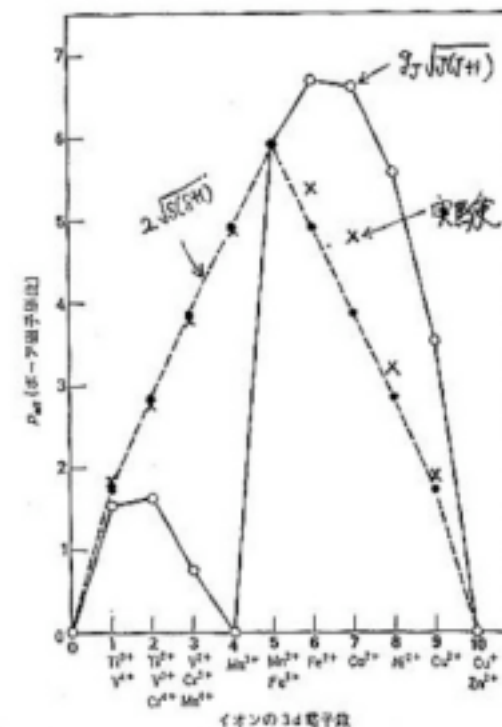
3d遷移金属:S

結晶場による軌道角運動量の凍結



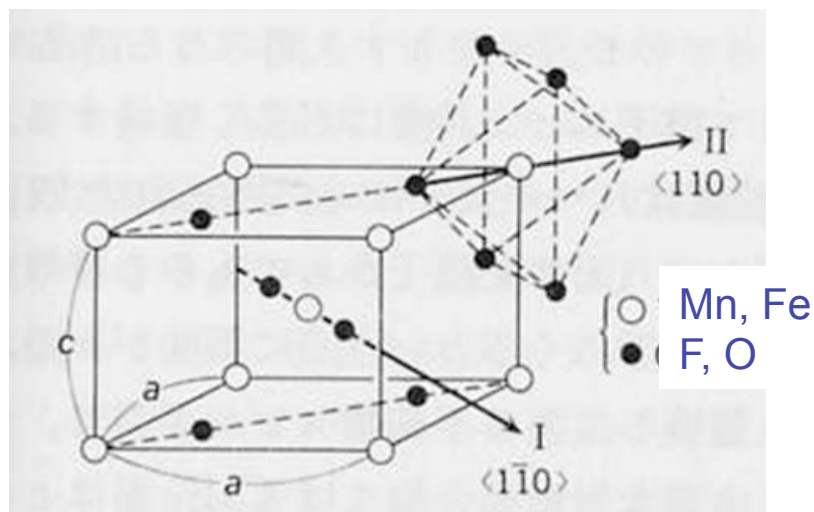
電子構造	イオン	p (計算)		p (実験)
		$gJ\sqrt{J(J+1)}$	$2\sqrt{S(S+1)}$	
3d ¹ ² D _{5/2}	Ti ³⁺	1.55	1.73	
	V ³⁺	1.55	1.73	1.8
3d ² ³ F ₂	V ²⁺	1.63	2.83	2.8
	Cr ²⁺	0.77	3.87	3.8
3d ³ ⁴ F _{3/2}	Cr ³⁺	0.77	3.87	3.7
	Mn ²⁺	0.77	3.87	4.0
3d ⁴ ⁵ D ₄	Cr ²⁺	0	4.90	4.8
	Mn ³⁺	0	4.90	5.0
3d ⁵ ⁶ S _{5/2}	Mn ²⁺	5.92	5.92	5.9
	Fe ³⁺	5.92	5.92	5.9
3d ⁶ ⁵ D ₄	Fe ²⁺	6.70	4.90	5.4
	Co ²⁺	6.34	3.87	4.8
3d ⁷ ⁴ F _{3/2}	Ni ²⁺	3.59	2.83	3.2
	Cu ²⁺	3.35	1.73	1.9

Van Vleck-Frank
(1931)

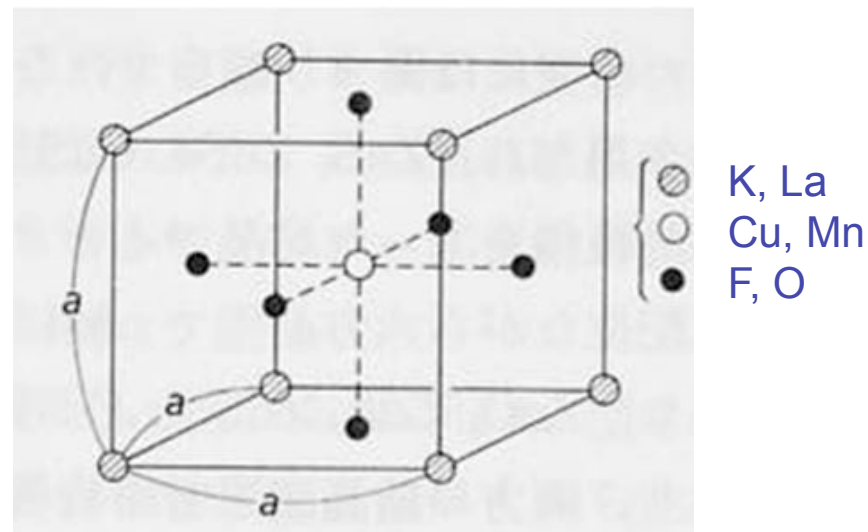


結晶場によるエネルギー準位の分裂

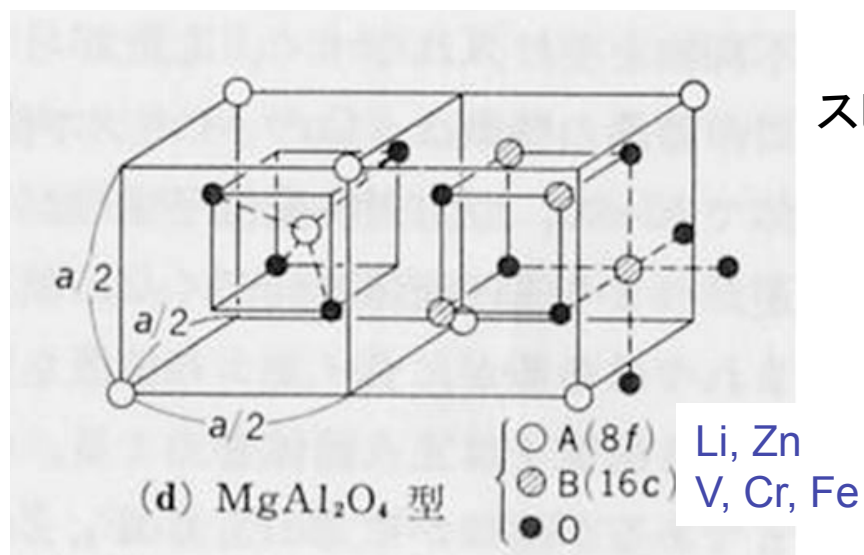
色々なイオン結晶磁性体の構造



ルチル (tetragonal), MnF_2 , VO_2



ペロブスカイト (cubic), KCuF_3 , LaMnO_3



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

周囲の陰イオンが作る電場は球対称性を破る。

↓
d状態のエネルギー準位が分裂

結晶場の原因

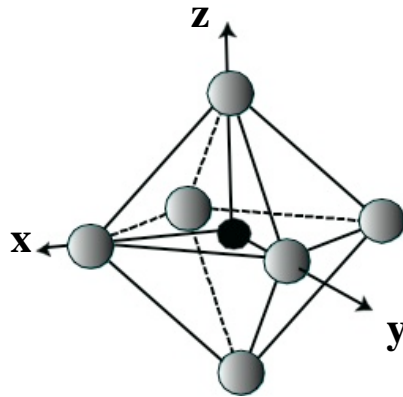
1. 周囲の陰イオンが作る静電ポテンシャル
2. 陰イオンのp状態との混成(d-p 混成)

3d遷移金属イオンでは結晶場のエネルギーがスピン軌道相互作用より大きい。

大きさを正確に計算するのは困難

結晶場の固有状態は対称性によって決まる。(群論)

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



3d波動関数
(線形変換)

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

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

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

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

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

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

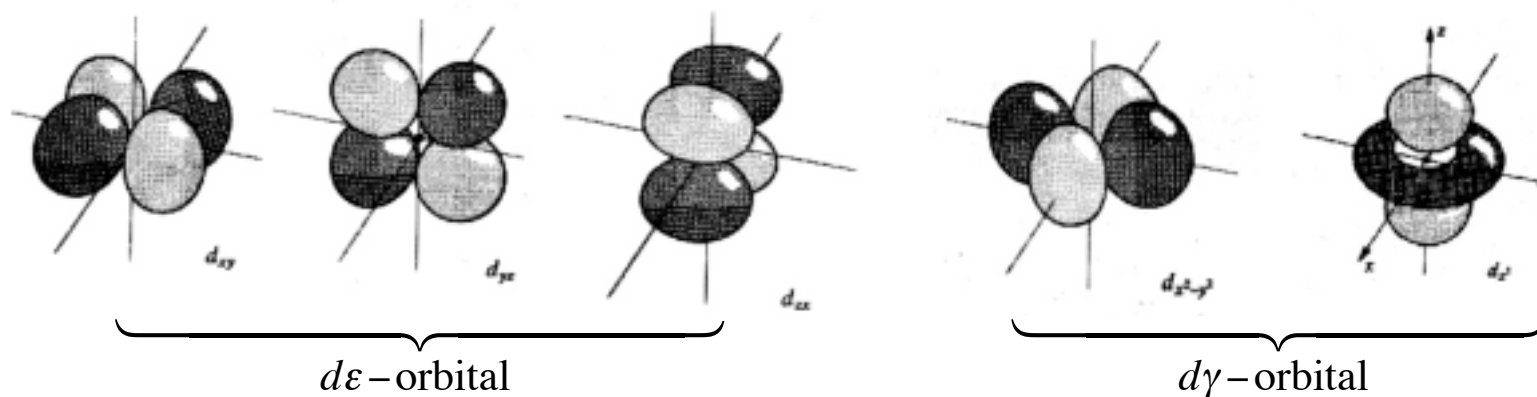
$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{2,2} + Y_{2,-2}) = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \frac{(x^2 - y^2)}{r^2}$$

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

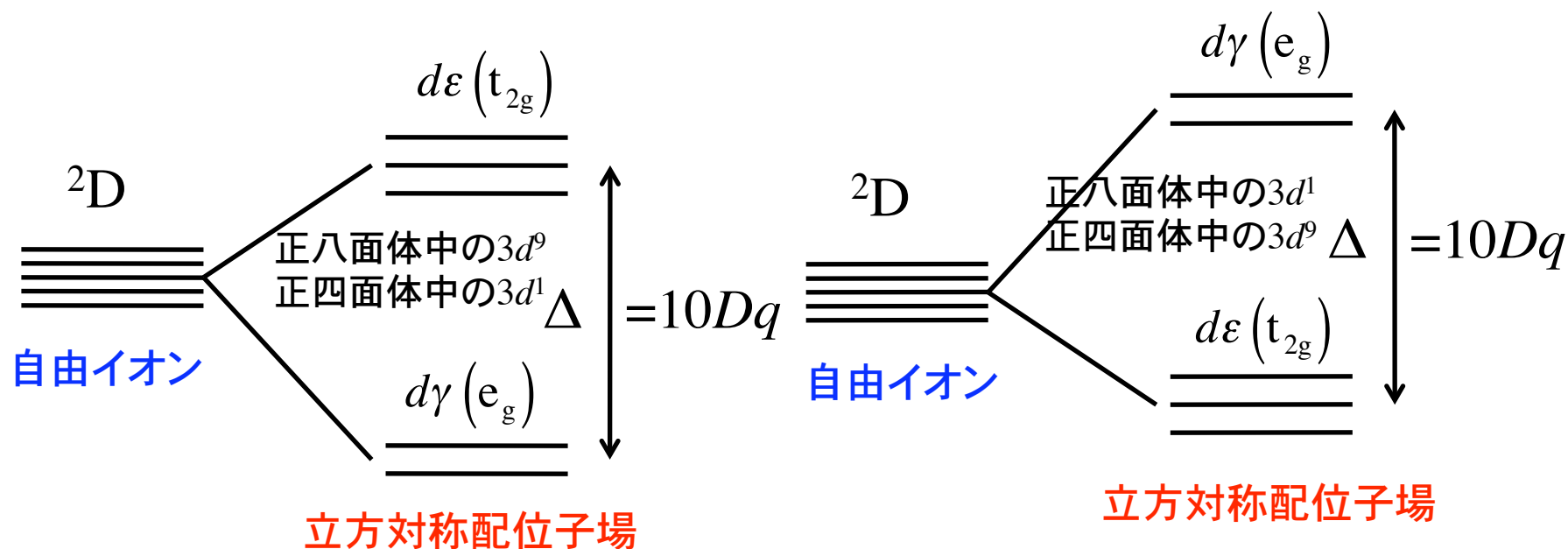
$d\varepsilon(t_{2g})$

$d\gamma(e_g)$

正八面体結晶場の固有状態とエネルギー準位



d 軌道波動関数の組み合わせによる空間分布

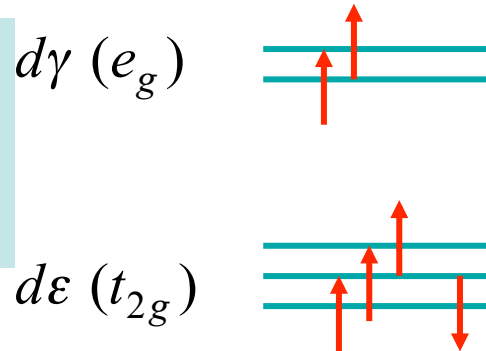


$3d^1, 3d^9$ の自由イオン基底状態と立方対称配位子場による分裂

多電子状態

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

例: $3d^6$
(Fe^{2+})



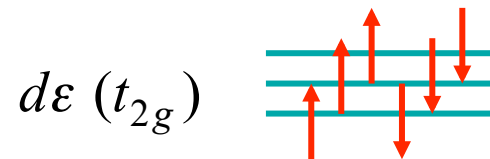
$S=2$

基底L多重項の
($2L+1$)の状態が結晶場で
分裂する。

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



$S=0$



スピン・ハミルトニアン

軌道角運動量の消失

基底状態に軌道の縮退がないとき、軌道角運動量の期待値はゼロ！

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

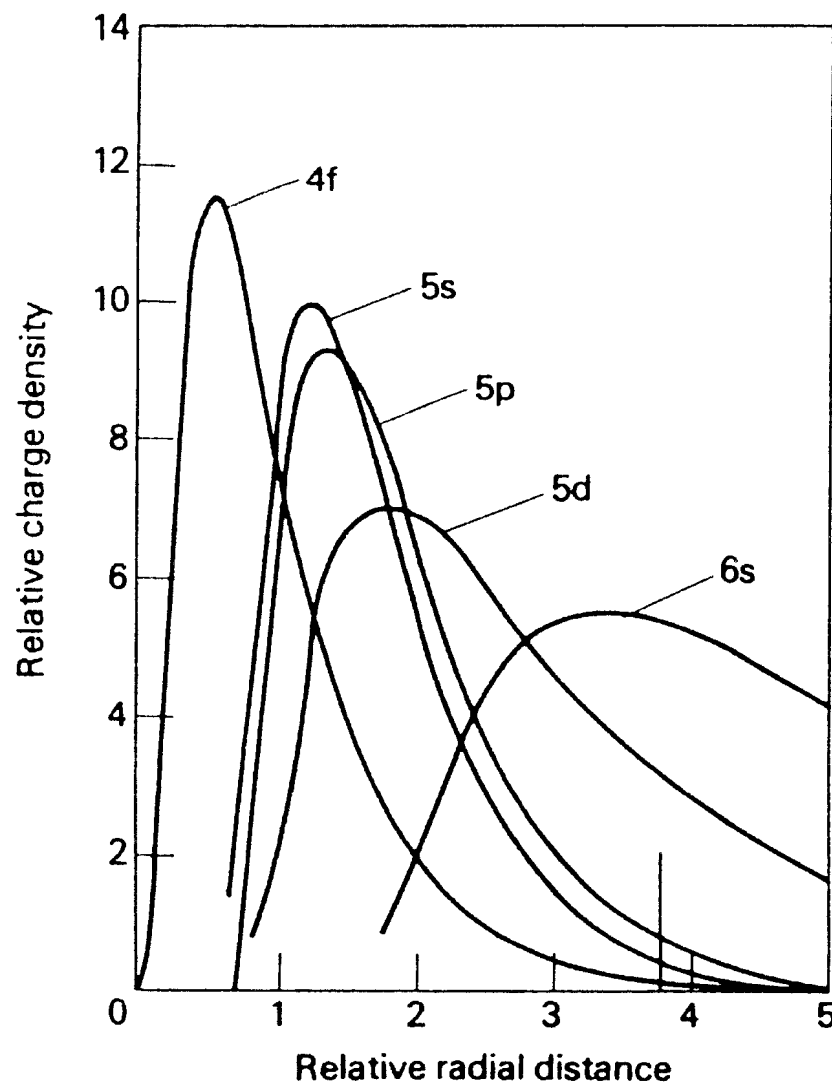
$$\vec{L} = \frac{\hbar}{i} \vec{r} \times \vec{\nabla} \quad \langle \varphi_g | \vec{L} | \varphi_g \rangle = \int \varphi_g \vec{L} \varphi_g d\mathbf{r} = - \left(\int \varphi_g \vec{L} \varphi_g d\mathbf{r} \right)^* = - \langle \varphi_g | \vec{L} | \varphi_g \rangle^*$$

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

軌道ゼーマンエネルギーの1次の項は消えるが、高次の項が残る。



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

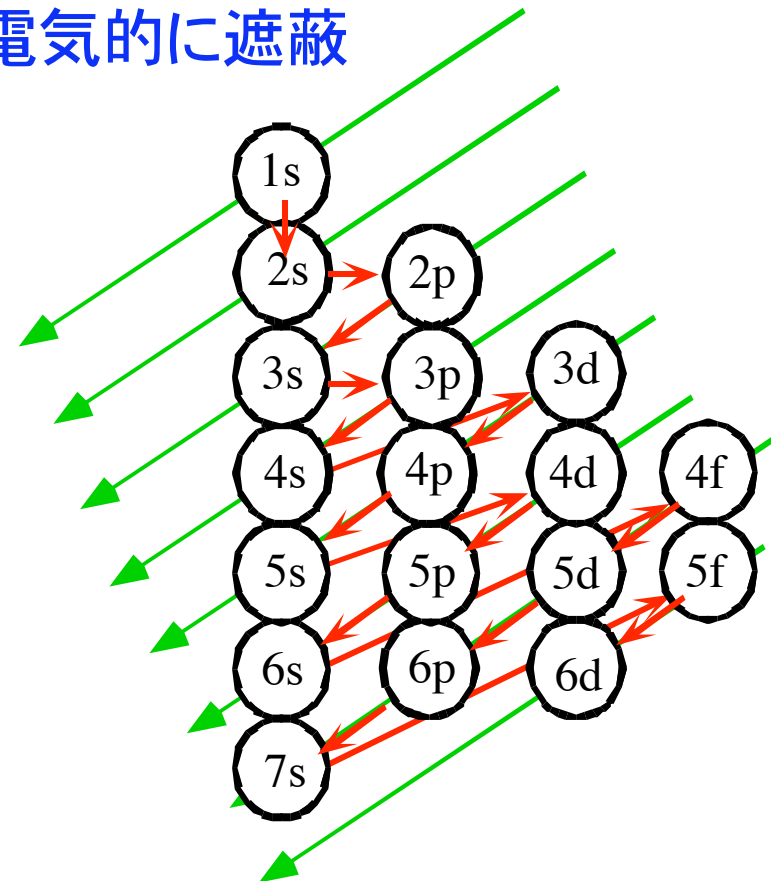


希土類元素(4f電子系)

$(4f^n 5s^2 5p^6 6s^2 5d^1)$

4fⁿの外側に5s², 5p⁶の
閉殻電子軌道がある!

電氣的に遮蔽



$T > T_c$: 常磁性磁化率

外部磁場 H_0 $\langle \vec{S}_i \rangle \parallel H_0$ 一様磁化

分子場 $H_{\text{eff}} = H_0 - \frac{J(0)\sigma}{g\mu_B}$

$$g\mu_B\sigma = \tilde{\chi}H_{\text{eff}}, \quad \tilde{\chi} = \frac{C}{T}, \quad C = \frac{(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3k_B}, \quad \tilde{\chi}: \text{相互作用がないときの磁化率}$$

(一様)磁化率 $\chi \equiv \frac{g\mu_B\sigma}{H_0} = \tilde{\chi} \frac{H_{\text{eff}}}{H_0} = \tilde{\chi} \left(1 - \frac{J(0)}{g\mu_B} \frac{\sigma}{H_0} \right) = \tilde{\chi} \left(1 - \frac{J(0)\chi}{(g\mu_B)^2} \right)$

自己無撞着 (self-consistent) に χ を決める。・・・分子場近似

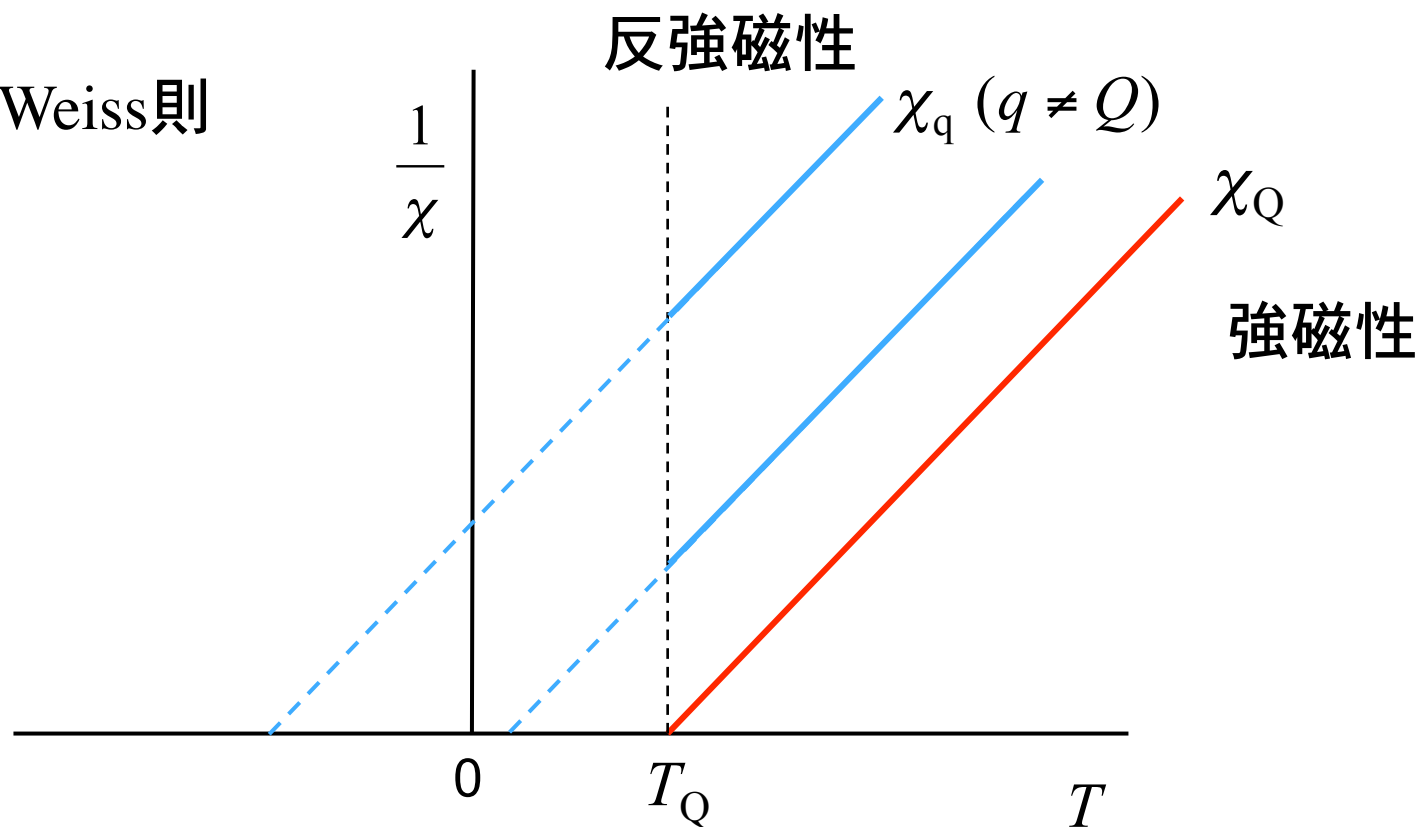
$$\frac{1}{\tilde{\chi}} = \frac{1}{\chi} - \frac{J(0)}{(g\mu_B)^2}$$

$$\chi = \frac{C}{T - T_0}, \quad T_0 = -\frac{J(0) \cdot S(S+1)}{3k_B}$$

Curie Weiss則

$$\chi_q = \frac{C}{T - T_q}, \quad T_q = -\frac{J(q) S(S+1)}{3k_B}$$

Curie-Weiss則



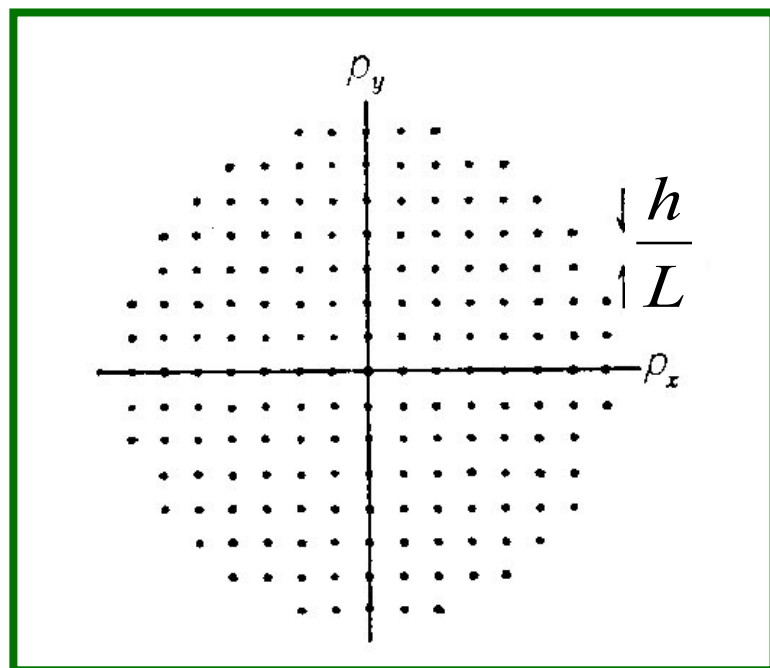
X, Y, Z の3方向があるので、各々

$$p_X = \frac{h}{L} n_X \quad , \quad n_X = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$p_Y = \frac{h}{L} n_Y \quad , \quad n_Y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$p_Z = \frac{h}{L} n_Z \quad , \quad n_Z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

運動量がとびとびの値しかとれない



$$E(n_X, n_Y, n_Z) = \frac{1}{2m} (p_X^2 + p_Y^2 + p_Z^2)$$
$$= \frac{h^2}{2mL^2} (n_X^2 + n_Y^2 + n_Z^2)$$

エネルギーもとびとびの値しかとれない

(L x L x L の箱の中の粒子)