磁気物理の基礎
（電子状態と磁性の理論）

白井 正文
東北大学 電気通信研究所

（社）日本磁気学会 主催
第34回 MSJサマースクール「応用磁気の基礎」
（2010年7月21日～23日，日立金属 高輪和彊館）

1

講 義 内 容

1．角運動量と磁気モーメント
- 1．1 電子の軌道運動
- 1．2 電子スピン
- 1．3 スピン軌道相互作用

2．交換相互作用
- 2．1 直接交換相互作用
- 2．2 間接交換相互作用（超交換相互作用）

3．磁気異方性の起源
- 3．1 磁気双極子・双極子相互作用
- 3．2 結晶磁気異方性

2

1．1 電子の軌道運動

電磁界中の電子（質量 m, 電荷 $-e$）のハミルトニアン

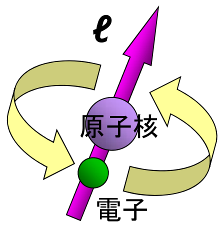
$$H=\frac{1}{2m}[\boldsymbol{p}+e\boldsymbol{A}]^2-e\Phi$$

$\boldsymbol{B}=\mathrm{rot}\ \boldsymbol{A}=(0,0,B)$ ベクトルポテンシャル $\boldsymbol{A}=\frac{B}{2}(-y,x,0)$

$$H=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}+\boxed{\frac{eB}{2m}(xp_x-yp_x)}+\frac{e^2B^2}{8m}(x^2+y^2)-e\Phi$$

$$\Downarrow$$

$$-\boldsymbol{\mu}_\ell\cdot\boldsymbol{B}$$



軌道角運動量

$$\ell_z=(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p})_z=\boxed{}$$

軌道磁気モーメント

$$\boldsymbol{\mu}_\ell=-\frac{e}{2m}\boldsymbol{l}=-\frac{\mu_{\mathrm{B}}}{\hbar}\boldsymbol{l}$$

3

1．2 電子スピン

スピン角運動量

$$\boldsymbol{s}=\frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$$

スピン量子数

$$s=1/2$$

 $=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$  $=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$

パウリ行列

$$\sigma_x=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\qquad\sigma_y=\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}\qquad\sigma_z=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$$

交換関係 $[s_x,s_y]=s_xs_y-s_ys_x=i\hbar s_z$

スピン磁気モーメント

$$\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{s}}=-g\frac{e}{2m}\boldsymbol{s}=-g\frac{\mu_{\mathrm{B}}}{\hbar}\boldsymbol{s}$$

ボーア磁子 $\mu_{\mathrm{B}}=\frac{e\hbar}{2m}$

g因子 $g=2.00023$

4

1．角運動量と磁気モーメント

交換関係 $[s_x, s_y] \equiv s_x s_y - s_y s_x = i\hbar s_z$　　$\boldsymbol{s} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$

パウリ行列

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

 $= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$

 $= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

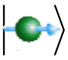
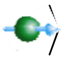
$$\sigma_x \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \boxed{\qquad}$$

$$\sigma_y \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \boxed{\qquad}$$

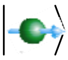
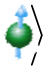
$$[\sigma_x, \sigma_y] \equiv \sigma_x \sigma_y - \sigma_y \sigma_x = \boxed{\qquad\qquad}$$

5

1．角運動量と磁気モーメント

$s_x |$  $\rangle = \frac{\hbar}{2} |$  $\rangle$

重ね合わせ状態

$|$  $\rangle = \alpha |$  $\rangle + \beta |$  $\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$

 $= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$　 $= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

$$\boldsymbol{s} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma} \qquad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

（左辺）$= s_x \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \boxed{\qquad\qquad\qquad}$

（右辺）$= \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$　　$\therefore \boxed{\qquad}$

規格化条件

$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$

6

1．3　スピン軌道相互作用

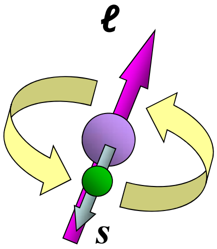
$$H_{\mathrm{SO}} = \frac{1}{2m^2c^2}[\nabla V \times \boldsymbol{p}]\cdot\boldsymbol{s}$$

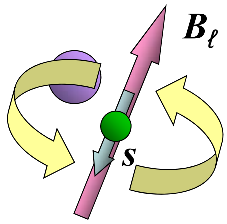
相対論効果

球対称ポテンシャル中

$$H_{\mathrm{SO}} = \lambda \boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s} \qquad \lambda = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}$$

$$H_{\mathrm{SO}} = -\boldsymbol{B}_\ell\cdot\boldsymbol{\mu}_s \qquad \boldsymbol{B}_\ell = \lambda\frac{\hbar}{g\mu_{\mathrm{B}}}\boldsymbol{l}$$





7

例）p軌道（$\boldsymbol{\ell}=1$）

$$m_\ell = +1,\quad 0,\quad -1$$

$$m_s = +1/2,\ -1/2$$

$$H_{\mathrm{SO}} = \lambda\,\boldsymbol{\ell}\cdot\boldsymbol{s} = \frac{\lambda}{2}(\boldsymbol{j}^2 - \boldsymbol{l}^2 - \boldsymbol{s}^2)$$

$$= \boxed{}$$

全角運動量

$$\boldsymbol{j} = \boldsymbol{l} + \boldsymbol{s}$$

$$m_j = +3/2,\ +1/2,\ -1/2,\ -3/2$$

$j = 3/2$

$\varDelta = \boxed{}$

$j = 1/2$

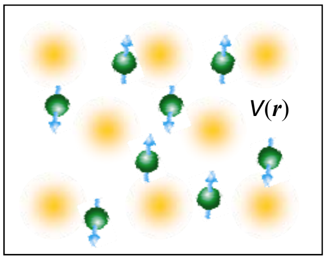
$$m_j = +1/2,\ -1/2$$

8

2. 1 直接交換相互作用

相互作用している多電子系

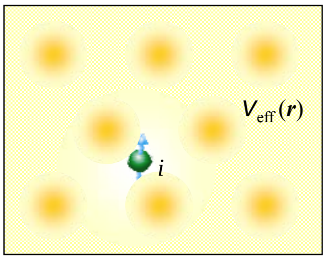
$$H = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V(\boldsymbol{r}_i)\right) + \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{i\neq j}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|}$$



$\Downarrow$

有効ポテンシャル中の一電子問題

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\mathrm{eff}}(\boldsymbol{r})\right)\psi_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r})$$



9

ハートレー・フォック近似

電子 ⇒ フェルミ (Fermi) 粒子

パウリ (Pauli) 原理:
各状態には一つの電子しか占有できない.

多電子系の波動関数
⇒ 電子対の座標の交換に対して反対称

$$\Psi(\cdots,\boldsymbol{r}_i,\cdots,\boldsymbol{r}_j,\cdots) = -\Psi(\cdots,\boldsymbol{r}_j,\cdots,\boldsymbol{r}_i,\cdots)$$

スレーター (Slater) 行列式

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N}}\begin{vmatrix} \psi_1(\boldsymbol{r}_1) & \psi_1(\boldsymbol{r}_2) & \cdots & \psi_1(\boldsymbol{r}_N) \\ \psi_2(\boldsymbol{r}_1) & \psi_2(\boldsymbol{r}_2) & \cdots & \psi_2(\boldsymbol{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\boldsymbol{r}_1) & \psi_N(\boldsymbol{r}_2) & \cdots & \psi_N(\boldsymbol{r}_N) \end{vmatrix}$$

10

2. 交換相互作用

ハートレー・フォック (Hartree-Fock) 方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{HF}}(\boldsymbol{r})\right)\psi_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\boldsymbol{r})$$

有効ポテンシャル

$$V_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{HF}}(\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r}) + e^2\int \frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}' \boxed{- e^2\int \frac{n_{\mathrm{x}}^{\mathrm{HF}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}'}$$

電子密度 $n(\boldsymbol{r})$　　交換ポテンシャル

交換正孔密度

$$n_{\mathrm{x}}^{\mathrm{HF}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \sum_{j=1}^{N}\frac{\psi_j^*(\boldsymbol{r}')\psi_i^*(\boldsymbol{r})\psi_i(\boldsymbol{r}')\psi_j(\boldsymbol{r})}{\psi_i^*(\boldsymbol{r})\psi_i(\boldsymbol{r})} \qquad (\sigma_i = \sigma_j)$$

平行スピンのみ

11

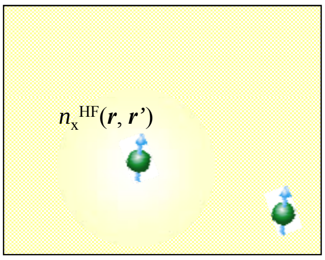
2. 交換相互作用

交換正孔密度（自由電子系）

$$n_{\mathrm{x}}^{\mathrm{HF}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = -\frac{9}{2}n(\boldsymbol{r})\left[\frac{j_1(k_{\mathrm{F}}|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)}{k_{\mathrm{F}}|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\right]^2$$

球ベッセル関数（1次）

$$j_1(x) = \frac{\sin x - x\cos x}{x^2}$$



平行スピン

パウリの排他律

平行スピンをもつ電子は近づけない。

↓

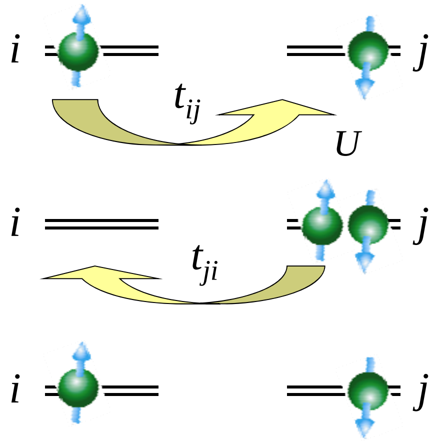
平行スピンをもつ電子による正電荷の遮蔽効果が弱まる。
（原子核）

強磁性的相互作用
Ferromagnetic interaction

クーロン引力

12

2. 2 間接交換相互作用



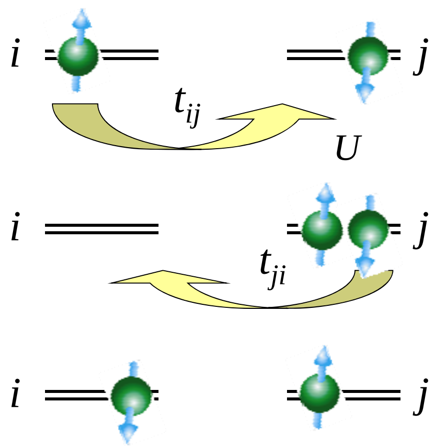
電子(遷移 $i \rightarrow j$

クーロン相互作用 U

電子(遷移 $i \leftarrow j$

二次摂動エネルギー

$-|t_{ij}|^2 / U$



電子(遷移 $i \rightarrow j$

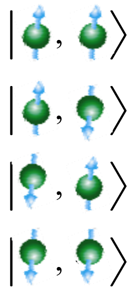
クーロン相互作用 U

電子(遷移 $i \leftarrow j$

二次摂動エネルギー

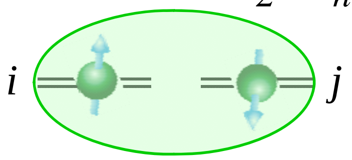
$+|t_{ij}|^2 / U$

二次摂動



等価な有効ハミルトニアン

$$H_{\text{eff}} = \frac{J_{ij}}{2} - \frac{2J_{ij}}{\hbar^2}\boldsymbol{s}_1 \cdot \boldsymbol{s}_2 \qquad J_{ij} = -2\frac{|t_{ij}|^2}{U} < 0$$

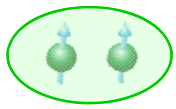


反強磁性的相互作用
Antiferromagnetic interaction

2. 交換相互作用（まとめ）

$$-\frac{2J_{ij}}{\hbar^2}\boldsymbol{s}_1 \cdot \boldsymbol{s}_2 \qquad J_{ij} > 0$$

- <u>直接交換相互作用</u>
  - ○クーロン相互作用 ＋ パウリ原理
  - ○強磁性的相互作用

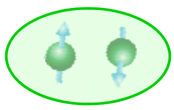


（スピンの向きをそろえるはたらき）

- <u>間接交換相互作用</u>（超交換相互作用）
  - ○電子遷移エネルギー ＋ 不確定性関係
  - ○主として反強磁性的相互作用

（スピンを逆向きにそろえるはたらき）

$$-\frac{2J_{ij}}{\hbar^2}\boldsymbol{s}_1 \cdot \boldsymbol{s}_2 \qquad J_{ij} < 0$$



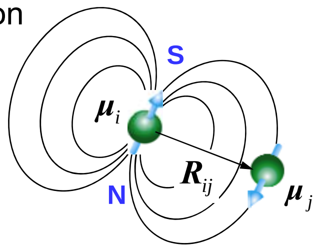
3．磁気異方性の起源

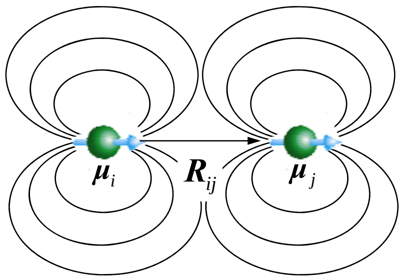
3．1 磁気双極子・双極子相互作用

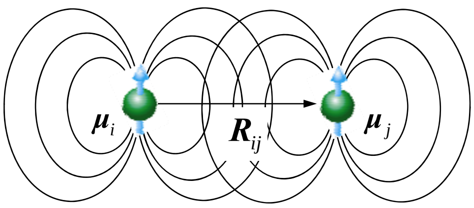
magnetic dipole-dipole interaction

$$E_{ij}^{\mathrm{dipole}} = \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j - (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \hat{\boldsymbol{R}}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \hat{\boldsymbol{R}}_{ij})}{R_{ij}^3}$$

電磁気学的







$\boldsymbol{\mu}_i \,//\, \boldsymbol{R}_{ij}$ $\boldsymbol{\mu}_j \,//\, \boldsymbol{R}_{ij}$ $\boldsymbol{\mu}_i \perp \boldsymbol{R}_{ij}$ $\boldsymbol{\mu}_j \perp \boldsymbol{R}_{ij}$

17

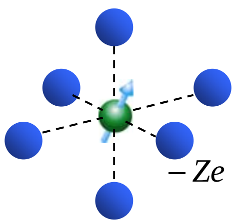
3．磁気異方性の起源

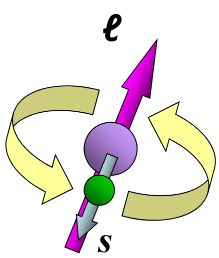
3．2 結晶磁気異方性

magneto-crystalline anisotropy

局在スピン系（絶縁体）

結晶場 ＋ スピン軌道相互作用
crystal field spin-orbit interaction





量子力学的

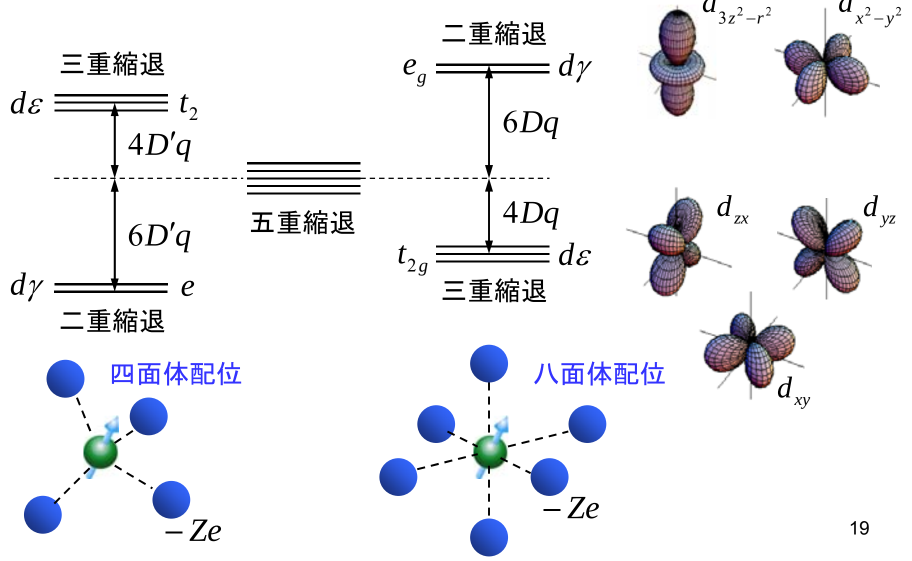
$$H_{\mathrm{SO}} = \lambda \boldsymbol{l} \cdot \boldsymbol{s}$$

18

3. 磁気異方性の起源

結晶場 crystal field

<u>*d* 電子軌道の結晶場分裂</u>



19

3. 磁気異方性の起源

多重項 multiplet

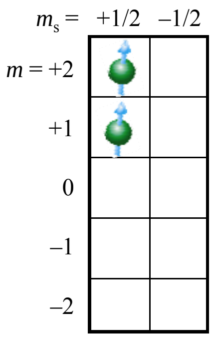
<u>原子の多電子状態</u>

最低エネルギー多重項に関する
<u>フントの規則</u> Hund’s rule

第1則： 全スピン角運動量 S 最大
第2則： 全軌道角運動量 L 最大

$$\boldsymbol{S} = \sum_{i=1}^{n_d} \boldsymbol{s}_i \qquad \boldsymbol{L} = \sum_{i=1}^{n_d} \boldsymbol{l}_i$$

例）*d* 電子 2個の場合 (Ti^{2+}, V^{3+})



最低エネルギー多重項

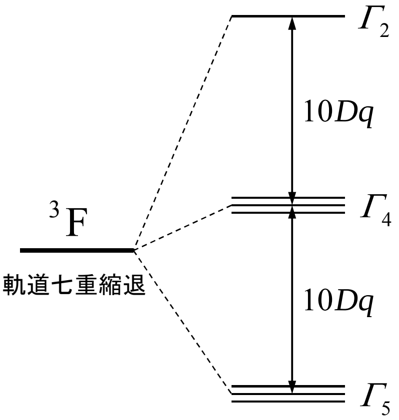
凡例）

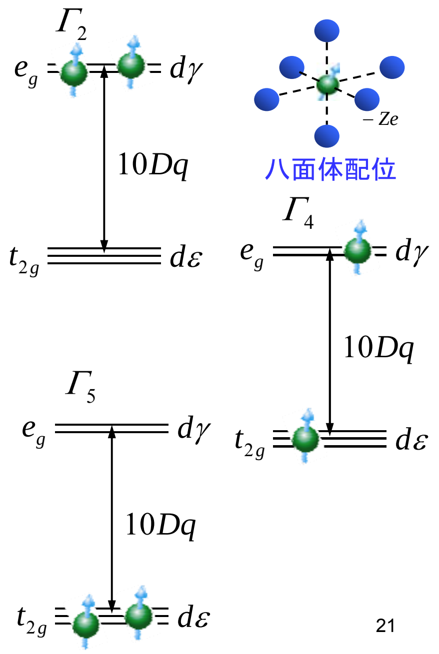
$^{2S+1}L'$　　$L = 0, 1, 2, 3, \cdots$
L’ = S, P, D, F, ･･･

20

多重項の結晶場分裂

例）d 電子 2個の場合 (Ti^{2+}, V^{3+})





最低エネルギー多重項
$S = 1, L = 3$

スピン軌道相互作用

$$H_{\mathrm{SO}} = \lambda \boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{S}$$

$$\lambda = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}$$

相対論効果
重元素に対して顕著

最低エネルギー多重項に及ぼす
スピン軌道相互作用の効果（二次摂動）

$$H_S = -\lambda^2 \sum_{\mu,\nu} \Lambda_{\mu\nu} S_\mu S_\nu$$

$$\Lambda_{\mu\nu} = \sum_{n(\neq 0)} \frac{\langle 0|L_\mu|n\rangle\langle n|L_\nu|0\rangle}{E_n - E_0}$$

Price's spin Hamiltonian

$(\mu, \nu = x, y, z)$

磁気異方性（二次） 結晶の対称性

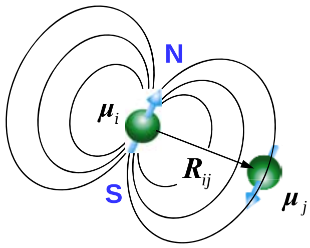
$$H_{\mathrm{A}}^{(2)} = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2)$$

正方晶　　斜方晶

$D > 0$: xy 面容易型
$D < 0$: z 軸容易型

3. 磁気異方性の起源（まとめ）

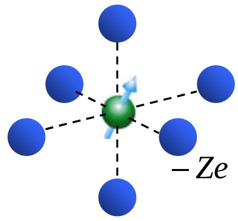
磁気双極子・双極子相互作用
magnetic dipole-dipole interaction



電磁気学的

結晶磁気異方性
magneto-crystalline anisotropy

量子力学的



局在スピン系（絶縁体）

結晶場　＋　スピン軌道相互作用
crystal field　spin-orbit interaction

遍歴スピン系（金属）

電子バンド構造　＋　スピン軌道相互作用
band structure　spin-orbit interaction

23

参考文献

[1] 望月和子，鈴木　直：「固体の電子状態と磁性」（大学教育出版，2003）．
[2] 安達健五：「化合物磁性　局在スピン系」，「化合物磁性　遍歴電子系」（裳華房，1996）．
[3] 永宮健夫：「磁性の理論」（吉岡書店，1987）．
[4] 金森順次郎：「磁性」（培風館，1969）．
[5] 猪俣浩一郎 監修：「スピンエレクトロニクスの基礎と最前線」（シーエムシー出版，2004）．
[6] 高梨弘毅 監修：「スピンエレクトロニクスの基礎と材料・応用技術の最前線」（シーエムシー出版，2009）．

白井 正文 Masafumi Shirai
東北大学 電気通信研究所
〒980－8577 仙台市青葉区片平2－1－1
E-mail: shirai@riec.tohoku.ac.jp

24