

連載講座

超入門 ようこそ、まぐねの国に
第2回 磁石をどんどん小さくしていくと？

Ultra-Primer: Welcome to Land of Magnetism
Chapter 2 What Does It Occur by Reducing Size of a Magnet?

佐藤勝昭 (独) 科学技術振興機構

K. Sato, Japan Science and Technology Agency
Tel: +81-3-3512-3547, Fax: +81-3-3512-3548, E-mail: katsuaki.sato@nifty.com

The second chapter is dedicated to show what does it occur if you reduce the size of a magnet smaller and smaller toward the atomic size.

はじめに

まぐねの国の探索. この回は、磁性体をどんどん小さくしてマイクロの世界に入っていきます. マイクロメートル, ナノメートル...と小さくなっていくと, ついに電子の世界に入り, まぐねの国の核心であるスピンの到達します.

第2章 磁性体をどんどん小さくすると

2.1 磁石を切り刻むとどうなる

磁石は Fig. 1 のようにいくら分割しても小さな磁石ができるだけです. 両端に現れる磁極の大きさ (単位 Wb/cm^2) はいくら小さくしても変わらないのです. N 極のみ, S 極のみを単独で取り出すことはできません.

2.2 磁性体を偏光顕微鏡で見ると—磁区と磁壁

買ったばかりの鉄のクリップはほかのクリップをくっつけて持ち上げることができません. けれども, 磁石をもってきて鉄クリップを擦ると, クリップは磁気を帯び, 磁石のようにほかのクリップをくっつけることができるようになります. どうしてこんなことができるのでしょうか.

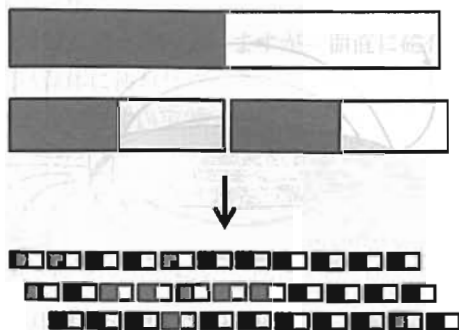
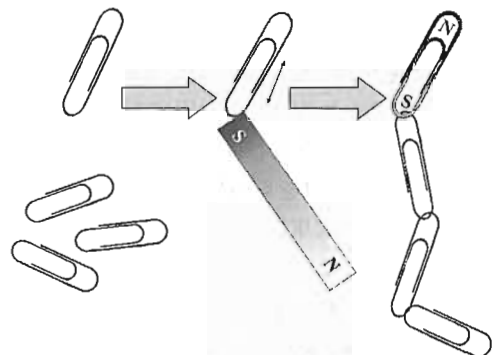


Fig. 1 磁石をいくら分割しても磁極の大きさは変わらない.

クリップの鉄を偏光顕微鏡で拡大して見ると Fig. 3 に模式的に示すように磁石の向きが異なるたくさんの領域に分かれていることがわかります. 図の場合は四つの方向を向いているので, 磁気モーメントのベクトル和はゼロになり, 全体として磁化を打ち消しています.

クリップを磁石でこすり磁界を加えると, 磁界の方向を向いた磁気領域が大きくなり, 磁界を取り去っても完全に



(a) 買ったばかりの鉄のクリップはほかのクリップをひきつけない
(b) 磁石でこすったクリップは他のクリップをひきつけるようになる

Fig. 2 鉄のクリップを磁石で擦ると磁気を帯びる.

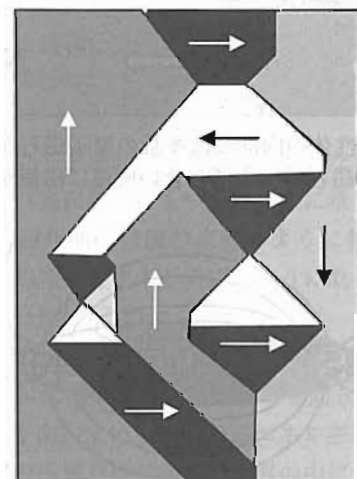


Fig. 3 磁化前の磁性体の磁区構造の模式図.

は元に戻らないため、クリップは磁石のように磁気を帯びます。こうなると別のクリップを引きつけることができます。

磁気モーメントが同じ方向を向いている領域のことを「磁区」と呼びます。磁石で擦る前のクリップが磁気を帯びていなかった理由は、磁性体が磁区に分かれていることで説明されました。磁気ヒステリシスは、このような磁区を考えると説明できます。このことは第4回に述べます。

2.2節のQ&A

Q: 磁区に分かれていることは誰が考えついたのですか？ また、実際にはどうやって確かめたのですか？

A: 磁区概念は、有名なワイスが1907年にその論文で指摘したのが最初だとされています¹⁾。磁区が発見されたのは40年も後の1947年のことです。ウィリアムスが磁性微粒子を懸濁したコロイドを塗布し、顕微鏡で観察することによって、磁区存在を確かめました²⁾。

Q: なぜ磁区に分かれるのですか？

A: 磁区理論は、固体物理学の教科書で有名なキッテルが1949年に打ち立てました³⁾。物質が磁化をもつと磁極間に反磁界が働くので磁化が不安定になりますが、磁区に分かれると反磁界の効果が少なくなるのです。(2.5節でくわしく述べます。)

2.3 磁性体の磁束線と磁力線—反磁界の起源

磁性体が磁区に分かれることを説明するには、磁性体の中を貫く反磁界のことを考えなければなりません。

第1回のQ7で、磁化 M をもつ磁性体に外部磁界 H を加えた場合、磁性体中の磁束密度は $B = \mu_0 H + M$ となることを指摘しました。ここでは外部磁界のない場合を考えますと、磁性体の内部では $B = M$ です。

磁性体の中にある原子磁石は Fig. 4 のようにきちんと方

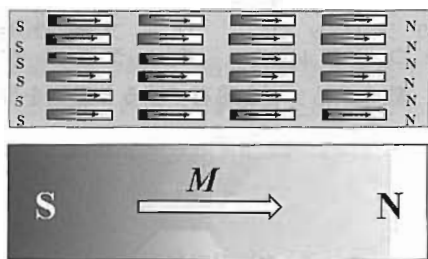


Fig. 4 磁性体の内部には多数の原子磁石があるが隣り合う原子磁石は打ち消し合い両端に磁極が生じる。

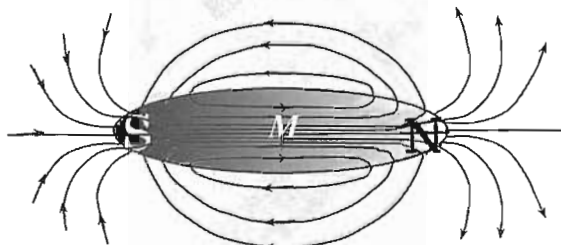


Fig. 5 磁束線は磁化と連続。

位をそろえて配列して磁化 M をもつと考えます。

磁性体の内部にある原子磁石に注目すると、一つの原子磁石のN極は隣の磁性体のS極と接していますから、内部の磁極は打ち消し合い、磁性体の端っこにのみ磁極が残ります。これは Fig. 1 で磁石を微細化したときと逆の過程ですね。

磁化 M と磁束密度 B は連続なので、 B の流れを表す磁束線は Fig. 5 のように外部と内部がつながっています。

これに対して、N, S の磁極がつくる磁界による磁力線は磁性体の外も中も関係なく Fig. 6 の線のようにN極から湧きだしS極に吸い込まれます。磁性体の外を走る磁界は $H = B/\mu_0$ なので、磁力線は磁束線と同じ向きですが、磁性体の内部の磁界の向きは磁化の向きと逆向きなのです。この逆向き磁界 H_d のことを反磁界と呼びます。

2.3節のQ&A

Q: 反磁界と反磁性の区別がわかりません。

A: 英語で書くと反磁界は demagnetization field です。

“de” は減少を表す接頭辞で、demagnetization は外から加えた磁界を減じる作用という意味です。したがって、反磁界は、正しくは自己減磁界と書くべきものです。一方、反磁性は英語では diamagnetism です。“dia” は逆向きを表す接頭辞で、外から加えた磁界と逆向きの磁化を示す磁性という意味です。両者は全く別のものです。

2.4 磁性体の形で異なる反磁界係数

反磁界 H_d [A/m] は磁化 M [T] がつくる磁極によって生じるのですから磁化に比例し、

$$\mu_0 H_d = -NM \quad (2.1)$$

と書くことができます^{*1)}。この比例係数 N を反磁界係数と呼びます。実際には、反磁界、磁化はそれぞれ H_d, M というベクトルなので、反磁界係数はテンソル \tilde{N} で表さなければなりません。すなわち、

$$\mu_0 H_d = -\tilde{N}M \quad (2.2)$$

成分で書き表すと

$$\mu_0 \begin{pmatrix} H_{dx} \\ H_{dy} \\ H_{dz} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

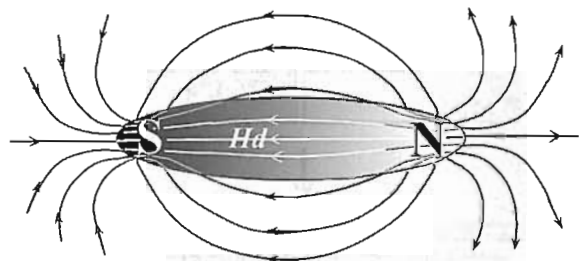


Fig. 6 磁力線はN極からS極に向かって流れている。

*1) 単位系：SI系 E-H 対応

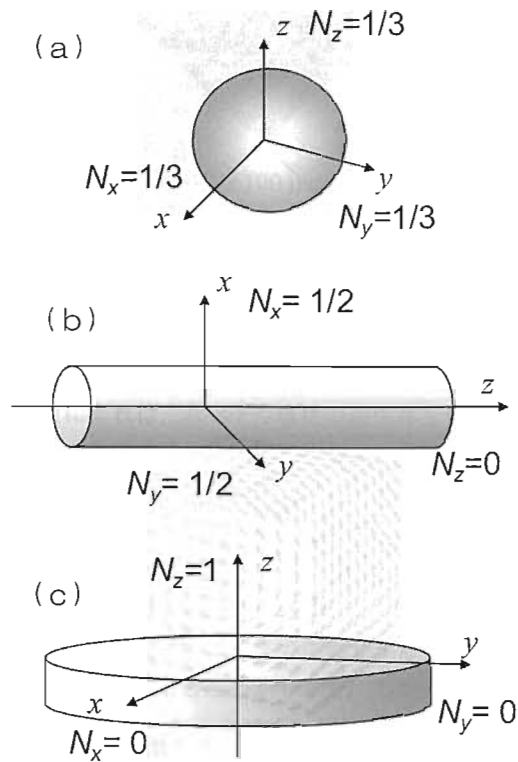


Fig. 7 反磁界係数は磁性体の形と向きで異なる。

となります。反磁界係数はFig. 7に示すように、磁性体の形と向きで異なるのです。

球形の磁性体の場合どの方向にも 1/3 なので反磁界は $\mu_0 H_{dx} = \mu_0 H_{dy} = \mu_0 H_{dz} = -M/3$ (2.4) となります。

z 方向に無限に長い円柱だと、長手方向には反磁界が働きませんが、長手に垂直な方向の反磁界係数は 1/2 です。この場合の反磁界は、

$\mu_0 H_{dx} = -M_x/2$, $\mu_0 H_{dy} = -M_y/2$, $\mu_0 H_{dz} = 0$ (2.5) となります。したがって棒状の磁性体では長手方向に磁化すると安定です。

z 方向に垂直方向に無限に広い薄膜の場合は面内方向には反磁界が働きませんが、面直方向には 1 となります。

$\mu_0 H_{dx} = 0$, $\mu_0 H_{dy} = 0$, $\mu_0 H_{dz} = -M_z$ (2.6)

したがって、磁性体薄膜では M_z 成分があると不安定になるので面内磁化になりやすいのです。最近のハードディスクは垂直記録方式を使っていますが、面直に磁化をもつためには記録媒体に使われる磁性体が強い垂直磁気異方性をもつことが必要です。

2.4 節の Q&A

Q: 反磁界があることは、どうやってわかるのですか?
A: 磁性体の磁化曲線が Fig. 8 の点線のように傾いていることから判断できます。

磁性体に外部から磁界 H を加えたとき、実際に内部の磁化に加わっている磁界 H_{eff} (これを実効磁界と呼びます) は、外部磁界より反磁界 $H_d = NM/\mu_0$ だけ小さい

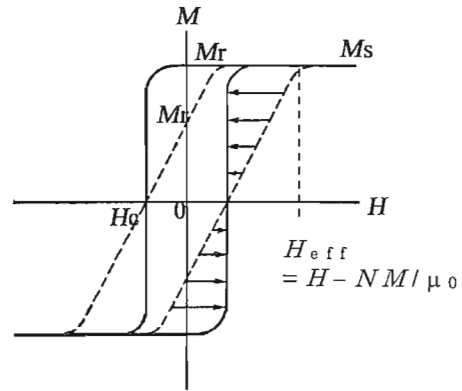


Fig. 8 測定した磁化曲線は図の点線のように傾いているが、磁気モーメントに加わる磁界が反磁界の分だけ減少しているため、適切な補正を行うと実線のようになる。(近角聰信：強磁性体の物理(上) p. 16 図 1-15 による)

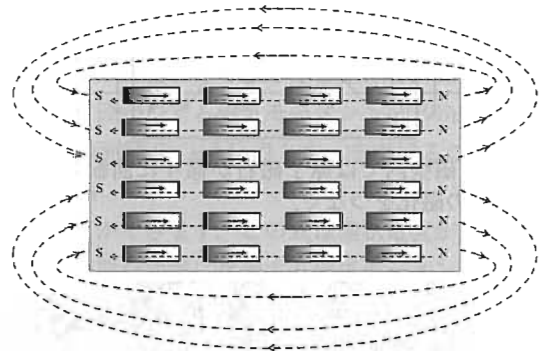


Fig. 9 磁性体内部の原子磁石は反磁界を受けて静磁的に不安定。

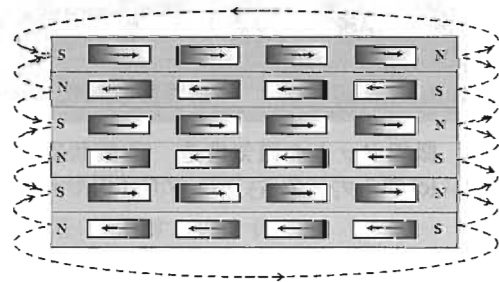


Fig. 10 右向きの磁化をもつ領域と左向きの磁化をもつ領域とに縞状に分かれると反磁界は打ち消し合っ

て安定になる。め、磁化の立ち上がりの傾きが緩やかになっているのです。例えば、垂直磁化をもつ広い円盤に垂直に磁界を加えた場合、磁化曲線は図の点線のように傾いていますが、反磁界の補正をすると実線のように立ってきます。

2.5 磁区に分かれるわけ

磁性体内部の原子磁石に注目すると、Fig. 9 に示すように原子磁石の N は磁性体の N 極のほうを向き、S は磁性体の S 極のほうを向いているため静磁エネルギーを損している。つまり原子磁石は逆向きの磁界の中に置かれているので不安定なのです。

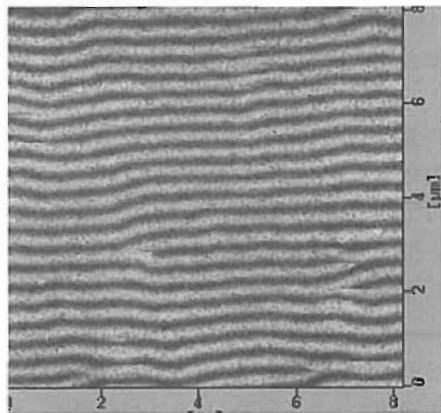


Fig. 11 磁気力顕微鏡(MFM)で見た縞状磁区の像.

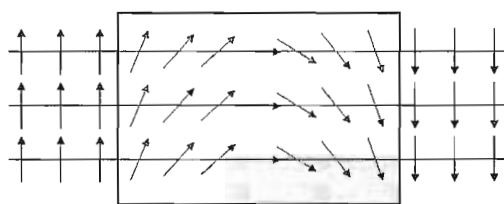


Fig. 12 磁壁内では原子磁石が徐々に回転して隣り合う磁区の磁化をつなぐ.

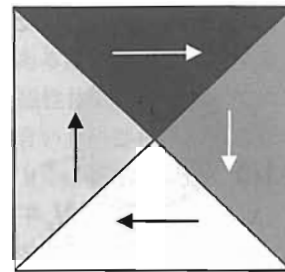


Fig. 13 環流磁区構造.

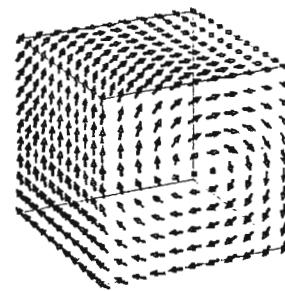


Fig. 14 ボルテックス構造.

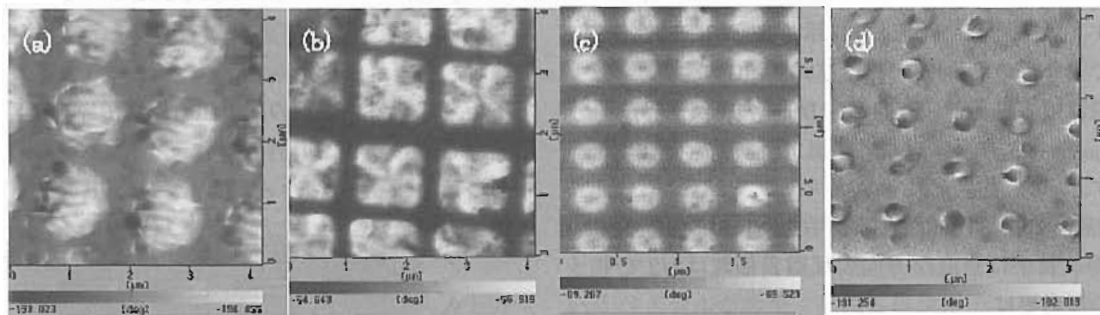


Fig. 15 微細ドットの磁気構造. (a) 縞状磁区 (Co円形ドット $1.2\mu\text{m}\phi$), (b) 環流磁区 (パーマロイ正方ドット $1.2\mu\text{m}$), (c) ボルテックス (パーマロイ円形ドット $300\text{nm}\phi$), (d) 単磁区 (Co円形ドット $100\text{nm}\phi$).

そこで、Fig. 10に示すように右向きの磁化をもつ領域と左向きの磁化をもつ領域とに縞状に分かれると、反磁界が打ち消し合って静磁エネルギーが低くなって安定化します。これが磁区に分かれる理由です。

Fig. 10のように縞状に分かれた磁区のことを縞状磁区(stripe domain)といいます。Fig. 11は磁気力顕微鏡(MFM)を使って観測した縞状磁区です。明るい部分と暗い部分の面積は等しいので、この磁性体の磁化はゼロになります。

2.5節のQ&A

Q: 縞状磁区だと磁区と磁区の境目では磁化の向きが 180° 変わっています。境目では原子磁石同士が同じ向きに並ぼうとする働きはどうなっているのですか？

A: よい質問ですね。たしかに磁区に分かれると静磁エネ

ルギーは得するのですが、原子磁石をそろえようとする交換エネルギーを損じます。だから、急に原子磁石の向きが 180° 変わることはなく、実際にはFig. 12のように数原子層にわたって徐々に回転していくのです。この遷移領域のことを磁壁といいます。

2.6 さまざまな磁区

環流磁区：磁性体には磁化が特定の結晶方位に向こうとする性質(磁気異方性)をもちます。立方晶の磁性体では(100), (010), (001), ($\bar{1}00$), ($0\bar{1}0$), ($00\bar{1}$)の六つの方位が等価です。Fig. 13のように磁化が等価な方向を向き、磁束の流れが環流する構造をとると、磁極が外に現れず静磁的に安定になります。

ボルテックス：磁気異方性の小さな磁性体では、あるサイズより小さな構造をつくと、Fig. 14に示すように渦

巻き状の磁気構造をとります。これをボルテックスと呼びます。

Fig. 15は微小な磁性体で見られるさまざまな磁区構造のMFM像です。(a)は縞状磁区、(b)は環流磁区、(c)はボルテックスです。(d)直径100 nm以下になると単磁区のほうが磁区に分かれるよりエネルギーが低いので単磁区になります。

2.6節のQ&A

Q: 小さな磁性体ドットは磁区に分かれないというのですが、どれくらい小さくなると単磁区になるのですか。

A: 近角によれば、半径 r の球状の磁性体を仮定して単磁区になる条件を求めると、 $r_c = 9\gamma\mu_0/2I_s^2$ で表され、Feの場合、 $I_s = 2.15$, $\gamma = 1.6 \times 10^{-2}$ を代入し、 $r_c = 2$ nmとしています。一般には10~100 nmが限度とされています⁴⁾。

2.7 原子のレベルにまで微細化すると

磁性体を原子のレベルにまで微細化すると、原子が磁石の働きをしていることがわかります。しかし、原子磁石にN, Sという磁極はありません。現在の量子力学では、原子のイメージは、電子が原子核の周りに雲のように分布しているという描像で表されます。原子の磁気的な性質は電子雲が本来もつ磁性から生じているのです。

この節では、原子核の周りに電子が回って環状電流をつくり磁気をもたらすというボーア模型から出発し、必要に応じて量子論の言葉に置き換えることとします。

2.7.1 電子軌道がつくる磁気モーメント

原子においては、電子が原子核の周りをくるくる回っています。電荷 $-e$ [C]をもつ電子が動くとき電流が生じますが、この周回電流が磁気モーメントをつくるのです。周回電流のつくる磁気モーメントが、磁極のペアがもつ磁気モーメントと等価であることは、両者を静磁界中において同じ形のトルクを受けることから下記のように証明できます。

$-e$ [C]の電荷が半径 r [m]の円周上を線速度 v [m/s]で周回すると、1周の時間は $t = 2\pi r/v$ [s]となるので、電子が1周するとき流れる電流は

$$i = -e/t = -ev/2\pi r \text{ [A]} \quad (2.7)$$

となります。

この環状電流を一様な静磁界 H [A/m]の中に置いてみる

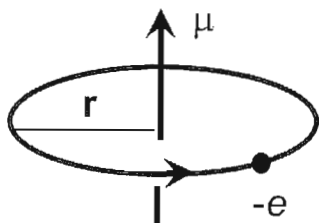


Fig. 16 原子内の電子の周回運動は磁気モーメントを生じる。

と、円周上の微小な円弧 ds [m]に働く力のベクトル dF [N] = [m kg/s²]は、フレミングの左手の法則から

$$dF = ids \times \mu_0 H \quad (2.8)$$

(E-H対応のSI系) r の位置に働くトルク dT は $r \times dF$ これを円周にわたって積分するとトルク T [Nm]が

$$T = \oint dT = (i/2) \left(\oint r \times ds \right) \times \mu_0 H = iS \times \mu_0 H \quad (2.9)$$

と求まります。ここに S は環状電流の囲む面積 $S = \pi r^2$ の大きさを持ち、環状電流の法線方向を向くベクトルです。法線方向の単位ベクトルを n とすると $S = Sn$ と書けます。

一方、仮想的な磁化のペア $+Q$ [Wb], $-Q$ [Wb]つくる磁気モーメント $\mu = Qr$ [Wbm]が磁界 H の中に置かれたときのトルク T [Nm]は

$$T = Qr \times H = \mu \times H \quad (2.10)$$

と表されます。電流による(2.9)式と磁化による(2.10)式は同じベクトル積の形で表されますから、比較することによって、電流がつくる磁気モーメント μ [Wbm]は、電流値 i [A]に円の面積 $S = \pi r^2$ [m²]とを μ_0 をかけることにより

$$\mu = \mu_0 i S n \quad (2.11)$$

と求めることができます。この式は環状電流があると電流および電流が囲む面積に比例する磁気モーメントが生じること、その向きは電流が囲む面の法線方向であることを示しています。電流に(2.7)式 $i = -e/t = -ev/2\pi r$ を、面積に $S = \pi r^2$ を代入して、電子の軌道運動による磁気モーメントを求めると、

$$\mu = -(\mu_0 e v r / 2) n = -\mu_0 (e/2) r \times v \quad (2.12)$$

であることが導かれました。

角運動量は $\Gamma = r \times p = r \times mv$ と表されるので、これを使って(2.12)式を表すと

$$\mu = -\mu_0 (e/2m) \Gamma \quad (2.13)$$

となります。つまり原子磁石の磁気モーメントは電子のもつ角運動量に比例するのです。

ここまでは、古典力学のことは使いましたが、原子中の電子を表すには量子力学のことは使わなければなりません。量子力学では、角運動量は \hbar を単位とするとびとびの値を取り、軌道角運動量を表す量子数を l とすると、電子軌道の角運動量は $\Gamma_l = \hbar l$ と表すことができます。これを

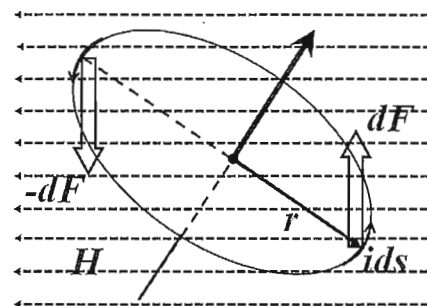


Fig. 17 磁界中に置かれた円電流に働く力。

(2.13)式に代入すると軌道磁気モーメントは、

$$\mu_l = -\mu_0(e\hbar/2m)l = -\mu_B l \quad (2.14)$$

と軌道角運動量子数を使って表されます。

ここに $\mu_B = \mu_0 e\hbar/2m$ はボーア磁子と呼ばれる原子磁気モーメントの基本単位です。大きさは、E-H対応のSI系で、

$$\mu_B = 1.16 \times 10^{-29} [\text{Wbm}] \quad (2.15)$$

となります。この値の導出には、 $\mu_0 = \pi \times 10^{-7} [\text{Wb}/(\text{Am})]$ 、 $e = 1.60 \times 10^{-19} [\text{As}]$ 、 $\hbar = 1.055 \times 10^{-34} [\text{Js}]$ 、 $m = 9.11 \times 10^{-31} [\text{kg}]$ を用いました。なお、EB対応のSI系では

$$\mu_B = e\hbar/2m = 9.27 \times 10^{-24} [\text{Am}^2]$$

また、cgs-emu系では

$$\mu_B = e\hbar/2mc = 9.27 \times 10^{-21} [\text{emu}] \text{です。}$$

2.7.2 原子の軌道と量子数

原子内の電子の状態は、主量子数 n と軌道角運動量 l 、さらに量子化軸に投影した軌道角運動量の成分があり、磁気量子数 m で指定されます。主量子数 n が決まると軌道角運動量子数 l は、0から $n-1$ までの1ずつ増える値をとることができます。例えば、 $n=1$ だと l は0しかとれません。 $n=2$ のときは、 l は0と1の2値をとります。

軌道角運動量子数を l とすると、その量子化方向成分(磁気量子数) $m = l_z$ は、 $l, l-1, \dots, -l+1, -l$ の $2l+1$ とおりの値をもつことができます。

Table 1は、主量子数 $n=0$ から4までについて、軌道角運動量子数 l のとり値、さらに各 l に対して磁気量子数 m の取りうる値を示しています。また軌道の命名も示してあります。縮重度は、スピンを含めて示してあります。主な磁性体にはTable 1で網をかけた3d遷移金属と4f希土類金属が使われています。

軌道角運動量子と電子分布の形

Table 1のs, p, d, fは軌道の型を表し、それぞれが軌道角運動量子数 $l=0, 1, 2, 3$ に対応しています。Fig. 18は1s, 2s, 2p, 3d, 3d_{xy}, 3d_z, 4f_z軌道の電子の空間分布の様子を模式的に表したものです。図に示すようにs軌道には電子分布のくびれが0ですが、p軌道には一つのくびれが、d軌道には二つのくびれが存在します。このように、軌道角運動量子数 l は電子分布の空間的なくびれを表しています。

実験から得られた原子磁気モーメントの値は、上の軌道角運動量だけ導いた式では十分ではありません。なぜな

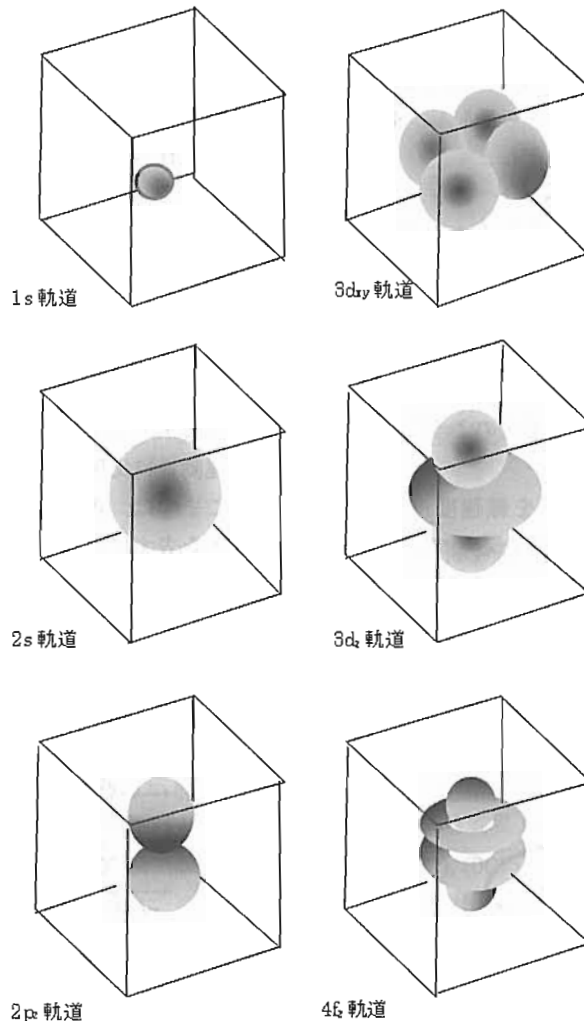


Fig. 18 電子軌道の電子分布の形：くびれに注目。

Table 1 主量子数と軌道角運動量子数

n	l	m						軌道	縮重度
1	0				0			1s	2
	0				0			2s	2
2	1			1	0	-1		2p	6
	0				0			3s	2
3	1			1	0	-1		3p	6
	2	2	1	0	-1	-2		3d	10
	0				0			4s	2
4	1			1	0	-1		4p	6
	2	2	1	0	-1	-2		4d	10
	3	3	2	1	0	-1	-2	4f	14
	3	3	2	1	0	-1	-2	4f	14

ら、電子は軌道角運動量に加えて、スピン角運動量をもつからです。スピンについては次節で述べます。

2.7.3 スピン角運動量

電子は電荷とともにスピンをもっています。スピンはディラックの相対論的量子論の解として理論的に導かれる自由度なので、古典的なアナロジーはできないのですが、電子の自転になぞらえて命名されたいきさつがあるので、一般に説明する場合は電子がコマのように回転していて、回転を表す軸性ベクトルが上向きか下向きかの2種類しかないと説明されています。1個の電子のスピン角運動量子数 s は $1/2$ と $-1/2$ の二つの固有値しかもちません。

電子スピン量子数 s の大きさは $1/2$ なので、量子化軸方向の成分 s_z は $\pm 1/2$ の2値をとります。この結果、スピン角運動量は \hbar を単位として

$$\Gamma_s = \hbar s \quad (2.16)$$

となります。スピンによる磁気モーメントは軌道の場合に比べて係数が g 倍になっています。

$$\mu_s = -g(e/2m)\hbar s \quad (2.17)$$

と表されます。ここに g の値は自由電子の場合 $g = 2.0023$ で、ほぼ2と考えてよいでしょう。

$$\mu_s = -(e/m)\hbar s = -2\mu_B s \quad (2.18)$$

電子がスピン角運動量をもつという考え方は、NaのD₁発光スペクトル線 (598.6 nm: 3s_{1/2} ← 3p_{1/2}) が磁界をかけ

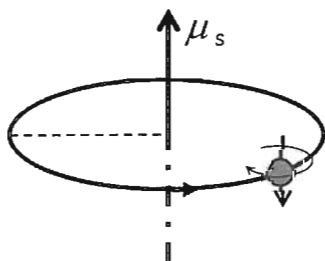


Fig. 19 スピンのイメージ.

ると2本に分裂するゼーマン効果を説明するために導入されました。また、磁界中を通過する銀の原子線のスペクトルが2本に分裂するというシュテルン・ゲルラッハの実験からもスピンの存在を支持しました。

2.7.4 多電子原子の合成角運動量と磁気モーメント

原子の磁気モーメントには電子軌道による軌道量子数 l による寄与およびスピン量子数 s の寄与があることがわかりました。原子には、たくさんの電子があります。まず、原子に属する電子系の軌道角運動量子数の総和 $L = \sum_i l_i$ およびスピン角運動量子数の総和 $S = \sum_i s_i$ を求めます。この両者をベクトル的に足し合わせたものが原子の全角運動量子数 $J = L + S$ です。

しかしながら、原子磁石の磁気モーメントの大きさを全角運動量で表すのは簡単ではありません。全軌道角運動量による磁気モーメント μ_L は

$$\mu_L = -\mu_B(e\hbar/2m)L = -\mu_B L \quad (2.19)$$

であるのに対し、全スピンによる磁気モーメントには

$$\mu_S = -(e/m)\hbar S = -2\mu_B S \quad (2.20)$$

と2がつくからです。合成磁気モーメント μ は

$$\mu = \mu_L + \mu_S = -\mu_B(L + 2S) \quad (2.21)$$

で表されますが、 J は運動の際に保存される量です。その方向を一定とすると、 L と S は Fig. 20 のように関係を保ちながら、 J を軸としてその周りを回転しているものと考えられます。

J が一定の条件の下での磁気モーメント μ は、 J に平行で $L + 2S$ (Fig. 21の線分OP) の J 軸への投影 (線分OQ) を成分とする大きさをもつので

$$\mu = -g_J \mu_B J \quad (2.22)$$

と表すことができます。

$$g_J J = |\text{OQ}| = |\text{OP}| \cos \alpha = |L + 2S| \cos \alpha = J + S \cos \beta$$

ここに、 $\cos \beta = \mathbf{J} \cdot \mathbf{S} / JS$ および

$$2\mathbf{J} \cdot \mathbf{S} = J^2 + S^2 - L^2$$

を使うと

$$g_J = 1 + (J^2 + S^2 - L^2) / 2J^2$$

となります。しかし、この式は正しい値を与えません。

量子力学の教えるところによれば、 L, S, J などは角運

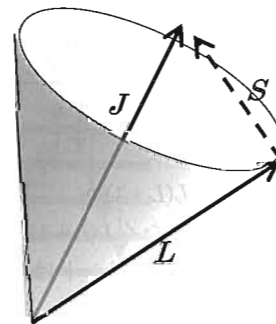


Fig. 20 L と S は三角形の関係を保ちながら、 J を軸としてその周りを回転している。

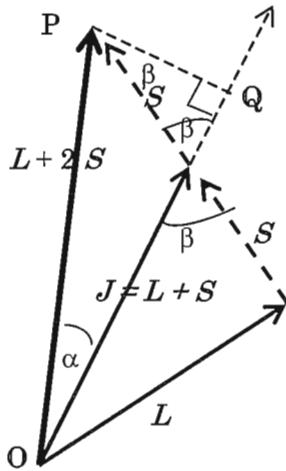


Fig. 21 OP ($L + 2S$)の J への投影 OQ が磁気モーメントを与える。

動量演算子であって、 L^2, S^2, J^2 の固有値はそれぞれ $L(L+1), S(S+1), J(J+1)$ と書くべきなのです。

したがって、 g_J は

$$g_J = 1 + \{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)\} / 2J(J+1) \quad (2.23)$$

によって与えられます。 g_J をランダウの g 因子と呼びます。

2.7.4節のQ&A

Q: なぜ L^2 の固有値が L^2 でなく $L(L+1)$ になるのですか？

A: 量子力学では物理量は演算子に対応します。角運動量の演算子 L は $L = r \times p = r \times (-i\hbar\nabla)$ のように微分演算子を含むため、関数に作用すると演算子の順番によって結果が異なりますから、角運動量を表す二つの演算子 A, B は可換ではありません。すなわち、交換 $[A, B] = AB - BA$ は0ではないのです。 L の成分を L_x, L_y, L_z とします。ここで、 $L_+ = L_x + iL_y, L_- = L_x - iL_y$ という置き換えをします。 L_+, L_- は昇降演算子と呼ばれ、それぞれ、角運動量を1増やしたり、1減らしたりする働きをします。交換関係を計算すると

$$[L_z, L_+] = L_+, [L_z, L_-] = -L_-, [L_+, L_-] = 2L_z \quad (A1)$$

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = L_+L_- + L_-L_+ - L_z^2 = L_-L_+ + L_z^2 + L_z \quad (A2)$$

これより、 L_-L_+ という演算子を原子の波動関数 ϕ_L に作用すると

$$L_-L_+\phi_L = (L^2 - L_z^2 - L_z)\phi_L$$

が得られますが、左辺 L_+ を ϕ_L に操作すると、 ϕ_{L+1} をつくりませんが、 L をこれ以上増やすことができないので、左辺はゼロとなります。この結果

$$L^2 - L_z^2 - L_z = 0$$

$$L^2\phi_L = (L_z^2 + L_z)\phi_L = L(L+1)\phi_L \quad (A3)$$

となって、固有値が L^2 でなく $L(L+1)$ になるのです。したがって、 $L(L+1)$ になるポイントは (A2) 式にあることがわかるでしょう。

水素は原子磁石になるがヘリウムはならない

こうして軌道角運動量 L とスピン角運動量 S をもつ原子

の磁気モーメントを求めることができました。

水素(H)原子の基底状態は1s電子が1個原子核の周りを回っていますが、s軌道は $L=0$ なので軌道角運動量に基づく磁気モーメントはゼロです。しかし、電子はスピンをもつので $S=1/2$ を (2.18) 式に代入して

$$\mu_s = -(e/m)\hbar/2 = -\mu_B$$

となります。水素原子は1ボーア磁子 (1.16×10^{-29} Wbm) の磁気モーメントをもつ原子磁石です。

ヘリウム(He)原子の場合、1s電子を2個もちます。1sですから軌道角運動量 L はゼロです。また、パウリの排他律によって、1s軌道に2個電子が入るときスピンは互いに逆でなければなりません。したがって全スピン S もゼロです。このためヘリウムは原子磁石になれないのです。

ホウ素も原子磁石になるが水素より磁気が弱い

ホウ素(B)原子の基底状態の電子配置は $[\text{He}] 2s^2 2p$ です。すなわちHeの閉殻の外に2s電子が2個と2p電子が1個原子核の周りを回っています。閉殻は軌道角運動量、スピン角運動量ともにゼロです。2s軌道は $l=0$ なので、2p軌道 ($l=1$) のみがホウ素の軌道角運動量に寄与し、 $L=1$ です。2s軌道はスピンの異なる二つの電子が入るのでスピンはゼロ。したがって、2p電子1個のみスピンをもち $S=1/2$ 。

全角運動量 J は単純に $L=1$ と $S=1/2$ の和ではありません。実は、スピン軌道相互作用のために L と S は反平行となるのです。このため、 $J = |L - S| = 1/2$ となります。この値を (2.23) 式に代入すると $g_J = 2/3$ が得られます。(2.22) 式より、

$$\mu = -g_J \mu_B J = -(2/3)(1/2)\mu_B = -(1/3)\mu_B$$

となり、ホウ素原子磁石はボーア磁子の1/3の磁気モーメントしかもちません。

フントの規則

いままでは、原子のもつ電子数が少ないので単純でしたが、もっと多くの電子があるときに原子磁石の軌道、スピンの値、さらには全角運動量を求めるのは簡単ではありません。このためのガイドラインがフントによって示され、フントの規則と呼ばれています。

多電子原子において電子が基底状態にあるときの合成角運動量子数 L, S を決める規則は、次のとおりです。前提となるのはパウリの排他律、すなわち原子内の同一の状態 (n, l, m_l, m_s で指定される状態) には1個の電子しか占有できない、という規則です。

フントの規則は次の2項目です。

1. フントの規則1 基底状態では、可能な限り大きな S と、可能な限り大きな L を作るように、 s と l を配置する。
2. フントの規則2 上の条件が満たされないときは、 S の値を大きくすることを優先する。

さらに基底状態の全角運動量 J の決め方は、

less than half $J = |L - S|$

more than half $J = L + S$

となっています。Table 1によれば、縮重度はp電子は6、d電子は10、f電子は14なので、halfは、pが3、dが5、fが7です。

多重項の表現

分光学では、多重項を記号で表します。記号は $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ に対応してS, P, D, F, G, H, I...で表し、左肩にスピン多重度 $2S+1$ を書きます。左肩の数値は、 $S=0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2$ に対応して、1, 2, 3, 4, 5, 6となります。読み方はsinglet, doublet, triplet, quartet, quintet, sextetです。さらに J の値を右の添え字にします。

この決まりによると、水素原子の基底状態は ${}^2S_{1/2}$ (ダブルレットエス2分の1)、ホウ素原子は ${}^2P_{1/2}$ (ダブルレットピー2分の1)となります。

3d遷移金属の場合、不完全内殻の電子軌道とスピンのみを考えればよく、例えば、 $Mn^{2+}(3d^5)$ では、 $S=5/2$ ($2S+1=6$)、 $L=0$ (→記号S)、 $J=5/2$ なので、多重項の記号は ${}^6S_{5/2}$ (セクステット エス 2分の5)となります。

このような決まりさえ知っておくと、 ${}^6S_{5/2}$ のような記号にであっても、思考停止に陥らないで済みます。

2.7.5 3d遷移金属イオンの電子配置と磁気モーメント

Fig. 22は3d遷移金属イオンにおいて、フントの規則に従って3d電子の軌道にどのように電子が配置されるかを示しています。各単位は、 $l_z = -2, -1, 0, 1, 2$ に対応します。ただし、孤立した原子においては、これらの軌道のエネルギーは縮重して (同じエネルギーをもって) いるので図で分離して書いたのは、わかりやすさのためです。

Table 2には、Fig. 22に示す電子配置のときに各イオンがもつ量子数 L, S, J 、2.7.6節で計算される磁気モーメント μ_J (J を使った場合) と μ_S (S を使った場合)、実験で得られた磁気モーメントの値expを示します。

2.7.6 軌道角運動量とスピン角運動量の寄与

原子磁石の磁気モーメントの大きさは、常磁性磁化率の測定から検証することができます。常磁性は低濃度の遷移金属、希土類を含む固体や錯体において見られる磁性です。磁界のないとき、原子磁石は互いに相互作用をもたずにランダムに配向していますが、磁界を印加したときには各磁気モーメントが磁界の方向に向きを変えるので全体として磁界に平行な磁化が生じる現象です。

常磁性体の磁化率 χ はキュリーの法則が成り立ち温度 T に反比例します。すなわち

$$\chi = C/T \quad (2.24)$$

C はキュリー定数と呼ばれ、量子力学に基づいて考察すると、全角運動量量子数 J を用いて

$$C = Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)/3k \quad (2.25)$$

と表されます。 N はイオンの数、 k はボルツマン定数です。磁化率にはモル磁化率、グラム磁化率、体積磁化率などがあり、それによって N が異なるので磁化率の表を見るときはどの磁化率であるかを見極める必要があります。

磁化率がキュリーの法則に従う場合、(2.24)式において χ の逆数をとると、 T に比例します。この傾斜から C が求まり、有効磁気モーメント $\mu = g_J \sqrt{J(J+1)}$ が求められます。

Table 2 遷移金属イオンの L, S, J 、多重項、磁気モーメント

イオン	電子配置	L	S	J	μ_J	μ_S	exp	多重項
Ti ³⁺	[Ar]3d ¹	2	1/2	3/2	1.55	1.73	1.7	² D _{3/2}
V ³⁺	[Ar]3d ²	3	1	2	1.64	2.83	2.8	³ F ₂
Cr ³⁺	[Ar]3d ³	3	3/2	3/2	0.78	3.87	3.8	⁴ F _{3/2}
Mn ³⁺	[Ar]3d ⁴	2	2	0	0	4.90	4.8	⁵ D ₀
Fe ³⁺	[Ar]3d ⁵	0	5/2	5/2	5.92	5.92	5.9	⁶ S _{5/2}
Co ³⁺	[Ar]3d ⁶	2	2	4	6.71	4.90	5.5	⁵ D ₄
Ni ³⁺	[Ar]3d ⁷	3	3/2	9/2	6.63	3.87	5.2	⁴ F _{9/2}

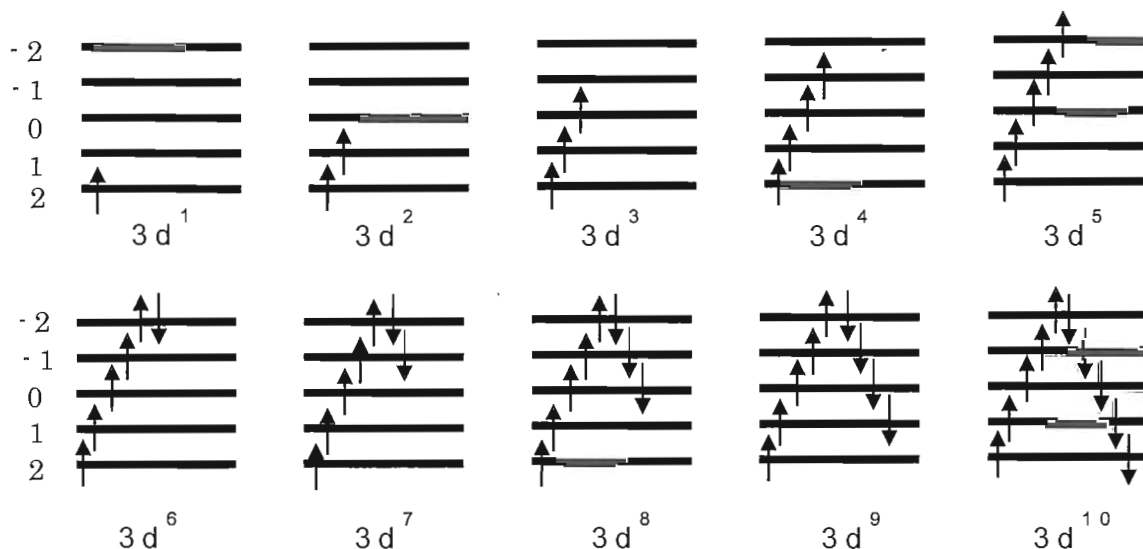


Fig. 22 3d遷移金属イオンにおけるフントの規則に従う電子の配置。

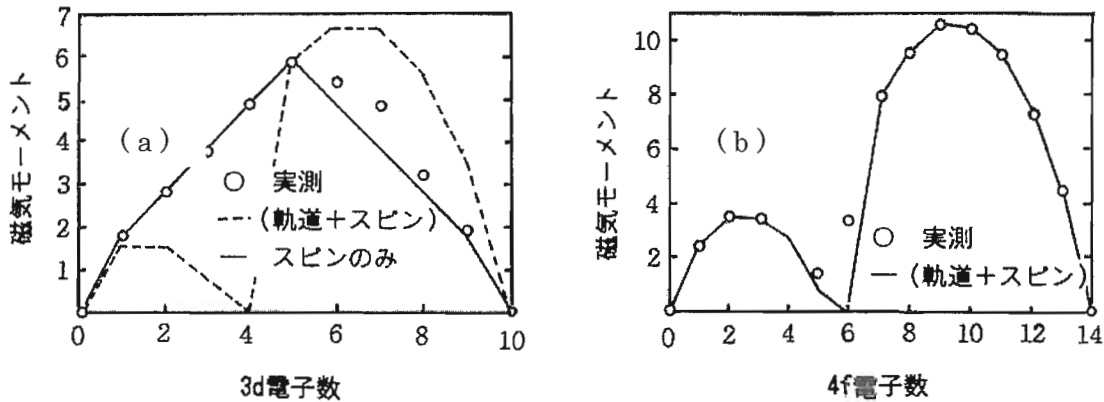


Fig. 23 磁性イオンの磁気モーメントの実測値と理論値. (a) 3d遷移金属イオンの場合, (b) 4f希土類イオンの場合.

3d遷移イオンの磁気モーメントの実験値と計算値はTable 2に掲げてあります. また実験値はFig. 23(a)の白丸で示してあります. 一方, μ の値は L, S, J がわかれば計算できます. 例えばTable 2の $V^{3+}(3d^2)$ の場合, $L=3, S=1, J=2$ なので $g_J=2/3, \sqrt{J(J+1)}=\sqrt{6}$ なので $\mu=1.64$ となりますが3d電子数2の実験値2.8を説明できません. もし, $L=0$ と仮定すると $g_S=2, \sqrt{S(S+1)}=\sqrt{2}$ となり, $\mu=2.83$ となり, 実験結果を説明できます. ほかのイオンについても J を使って計算すると点線のように実験を再現できませんが, $J=S$, つまりスピンのみとして計算すると実線のように実験値をよく再現できます. このように3d遷移金属イオンでは軌道角運動量が消滅しています.

これに対して4f希土類イオンの磁気モーメントの実験値はFig. 23(b)の白丸です. この場合は, 全角運動量 J を使った計算値(実線)が実験結果をよく再現します. このように希土類では, 原子の軌道が生き残っているのです. (ただし, 4f電子数6(Sm^{3+})のときはバンブレックの常磁性を考慮しないと実験とは一致しません.)

2.7節のQ&A

Q: 金属磁性体の場合, 磁性に寄与する電子は原子の位置にとどまっていなくて磁性体全体に広がっていると聞きました. こんな場合にも2.7節の原子磁石という見方は正しいのでしょうか?

A: するどい質問です. いままでの記述では, わかりやすさを考え, 原子の位置に磁気モーメントが存在するとし

て話をしてきましたが, 3d遷移金属磁性体では電子は原子の位置に局在していないので, 電子の集団がもつスピン角運動量が磁気モーメントのもとになっていますから, 原子の位置にのみ磁気モーメントがあるという見方は正確ではありません. このような金属磁性については, 項を改めて説明します.

参考文献

- 1) P. Weiss: J. de Phys. Rad. 6, 661-690 (1907)
 - 2) H. J. Williams: Phys. Rev. 71, 646-647 (1947)
 - 3) C. Kittel: Rev. Mod. Phys. 70, 965-971 (1949)
 - 4) 近角聡信: 強磁性体の物理 (下), (裳華房, 1984), p. 215
- (2012年3月1日受理)

佐藤勝昭 さとう かつあき

1966 京都大学大学院工学研究科修士課程修了工学博士, 1966 日本放送協会, 1984 東京農工大学助教授, 1989 同教授, 2005 同理事・副学長, 2007 同退職・名誉教授, 2007 科学技術振興機構 現在に至る.

主な著書 光と磁気, 応用物性, 金色の石に魅せられて, 理科力をきたえるQ&A, 太陽電池のキホン

〈訂正〉

まぐね Vol. 7, No. 2に掲載の連載講座第1回 p. 82下から4行目 BaFe_2O_4 は $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の誤りです.

お詫びして訂正いたします.