

セミナー

第2章 まぐねの国の中心に迫る



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ミ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に到達します。

第2章の内容

- 2.1 磁石を切り刻むとどうなる
- 2.2 原子のレベルにまで微細化すると
- 2.3 強磁性の起源
- 2.4 キュリーワイスの法則

2.1磁石を切り刻むとどうなる

- 磁石は図2.1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/m²)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。

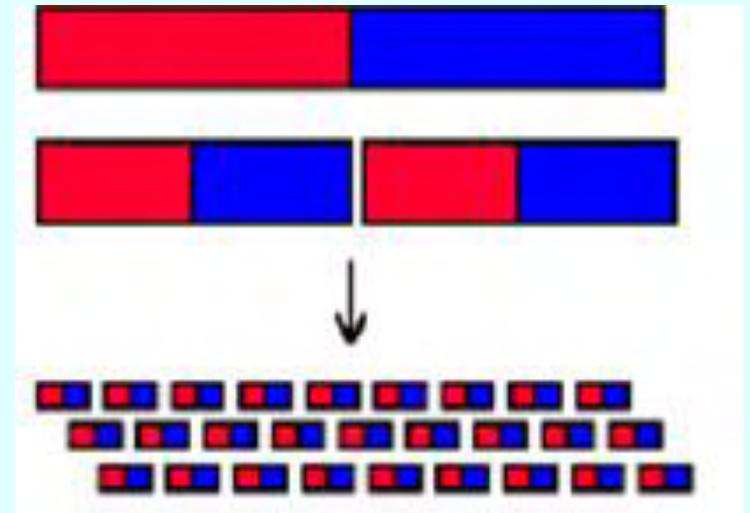


図2.1 磁石をいくら分割しても磁極の大きさはかわらない。

2.2 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、原子があたかも磁石のような働きをもっていることがわかります。まぐねの国の起源は原子磁石だったのです。
- しかし、原子磁石にN, Sという磁極はありません。原子のイメージは、現在の量子力学では、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、原子核のまわ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。

2.2.1 電子軌道がつくる磁気モーメント

- 電子軌道の古典論
- 環状電流によるトルク
- 磁化のペアのつくる磁気モーメントが磁界 H の中に置かれたときのトルク
- 量子論の導入

➤ 電子軌道の古典論

- 原子においては、電子が原子核の周りをぐるぐる回っています。電荷 $-e$ [C]をもつ電子が動くとき電流が生じますが、この環流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た時に同じ形のトルクを受けることから証明できます。

➤ 環状電流によるトルク

- $-e$ [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、電子が一周するときに流れる電流は $I=-e/t=-ev/2\pi r$ [A] (2.1)となります。
- この環状電流を図2.3に示すように、一様な静磁界 H [A/m]の中に置いてみると、円周上の微小な円弧 ds [m]に働く力のベクトル dF [N]は、フレミングの左手の法則から

$$dF = Ids \times \mu_0 H \quad (2.2)$$

となり 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

$$T = \oint dT = (I/2) (\oint r \times ds) \times \mu_0 H = IS \times \mu_0 H \quad (2.3)$$

と求まります。

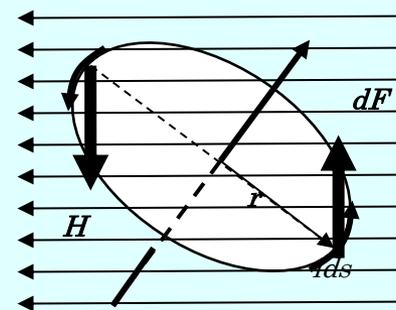


図2.3磁界中に置かれた円電流に働く力

➤ 磁化のペアのつくる磁気モーメントが磁界 H の中に置かれたときのトルク

- 一方、仮想的な磁化のペア $+Q$ [Wb]、 $-Q$ [Wb] の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

$$T=Qr \times H = \mu \times H \quad (2.4)$$

と表されます。(2.4)式は(2.3)式 $T=IS \times \mu_0 H$ とは同じベクトル積の形ですから、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

$$\mu = \mu_0 i S n \quad (2.5)$$

と求めことができます。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。

➤ 電子の周回運動が作る磁気モーメントは電子の角運動量に比例する

- 電流 I に(2.1)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、

$$\mu = -(\mu_0 e v r / 2) \mathbf{n} = -\mu_0 (e / 2) \mathbf{r} \times \mathbf{v} \quad (2.6)$$

であることが導かれました。 $\mathbf{r} \times \mathbf{v}$ は、角運動量 $\mathbf{\Gamma} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v}$ の質量分の1なので、これを使って(2.5)式を表すと

$$\mu = -\mu_0 (e / 2m) \mathbf{\Gamma} \quad (2.7)$$

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 $\mathbf{\Gamma}$ に比例することがわかりました。

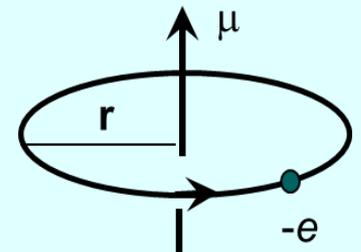


図2.3 原子内の電子の周回運動は磁気モーメントを生じる

➤ 量子論の導入

- ここまでは、古典力学のことばを使いましたが、原子中の電子を表すには量子力学のことばを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とり、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(2.7)式に代入すると軌道磁気モーメントは、

$$\mu_l = -\mu_0(e\hbar/2m)l = -\mu_B l \quad (2.8)$$

- と軌道角運動量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、

$$\mu_B = 1.16 \times 10^{-29} [\text{Wbm}] \quad (2.9)$$

2.2.2 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値をとることができます。
- 軌道角運動量量子数を 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 $2l+1$ とおりの値を持つことができます。
- 表2.1は、主量子数 $n=0$ から4までについて、軌道角運動量量子数 l のとり値、さらに各 l に対して磁気量子数 m の取り得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3d遷移金属と4f希土類金属が使われています。

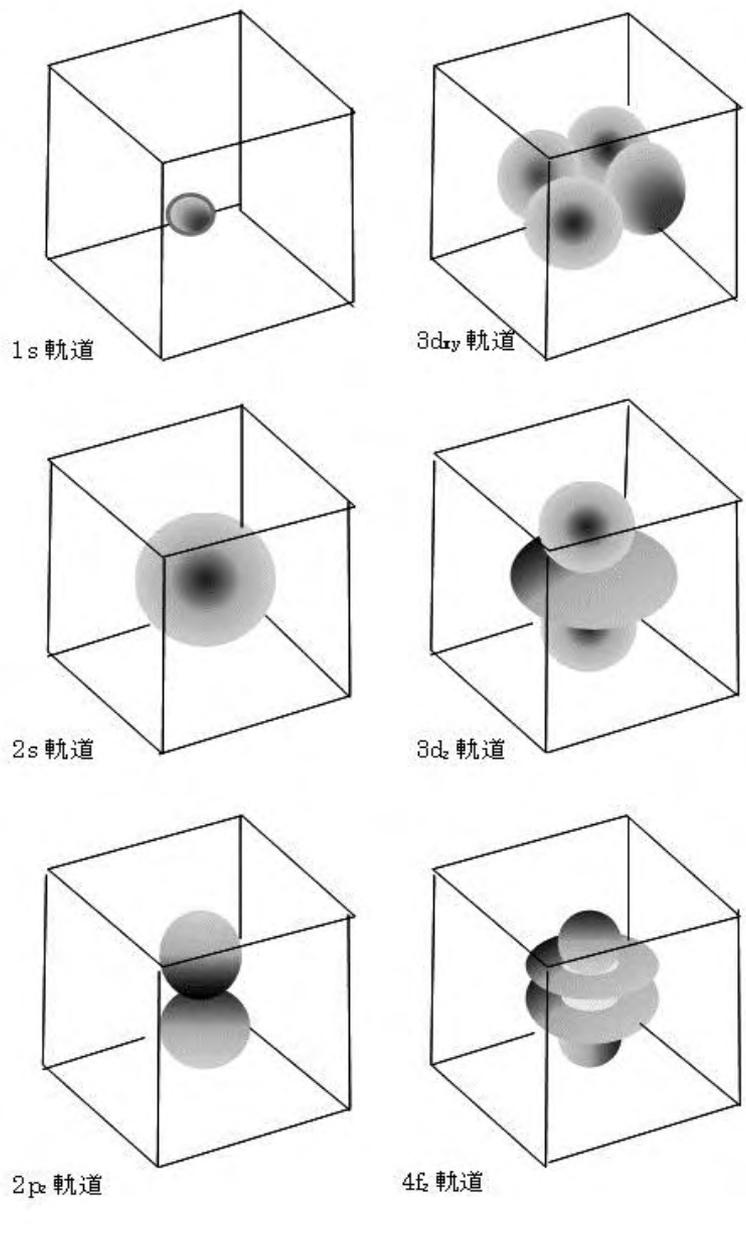
表2.1 主量子数と軌道角運動量量子数

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

➤ 軌道角運動量量子と電子分布の形

- 表2.1の s, p, d, f は軌道の型を表し、それぞれが軌道角運動量量子数 $l=0, 1, 2, 3$ に対応しています。図2.18は $1s, 2s, 2p_z, 3d_{xy}, 3d_z, 4f_z$ 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1つのくびれが、 d 軌道には2つのくびれが存在します。このように、軌道角運動量量子数 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。なぜなら、電子は軌道角運動量に加えて、スピン角運動量を持つからです。スピンについては次節で述べます。

図2.4 電子軌道の 電子分布の形： くびれに注目



2.2.3 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量子数 s は $1/2$ と $-1/2$ の2つの固有値しかもちません。

➤ スピン磁気モーメント

- 電子スピン量子数 s 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

$$\Gamma_s = \hbar s \quad (2.10)$$

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。

$$\mu_s = -g(e/2m)\Gamma_s \quad (2.11)$$

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。

$$\mu_s = -(e/m)\hbar s = -2\mu_B s \quad (2.12)$$

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。

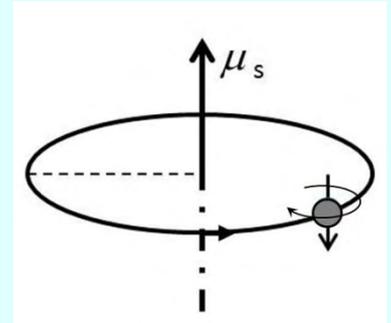


図2.5 スピンのイメージ

電子がスピン角運動量をもつ

- 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(598.6nm: 3s_{1/2} ← 3p_{1/2})が磁界をかけると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。

2.2.4 電子を2個以上もつ原子の 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量子数の総和 $L = \sum_i l_i$ およびスピン角運動量量子数の総和 $S = \sum_i s_i$ 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**全角運動量量子数** $J = L + S$ です。

全角運動量の合成

• 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

$$\mu_L = -\mu_0(e\hbar/2m)L = -\mu_B L \quad (2.13)$$

であるのに対し、全スピンによる磁気モーメントには

$$\mu_S = -(e/m)\hbar S = -2\mu_B S \quad (2.14)$$

と2がつくからです。合成磁気モーメント μ は

$$\mu = \mu_L + \mu_S = -\mu_B(L + 2S) \quad (2.15)$$

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

図2.6のような関係を保ちながら、 J を軸としてそのまわりを回転しているものと考えられます

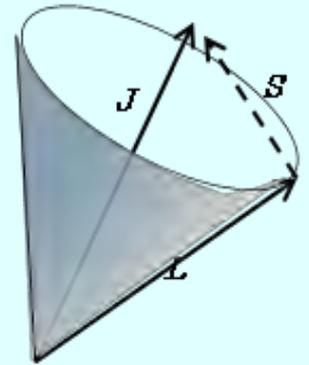


図2.6
 L と S は三角形の関係を保ちながら、 J を軸としてそのまわりを回転している

➤ ランデのg因子

- 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 $L+2S$ (図2.21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

$$\mu = -g_J \mu_B J \quad (2.16)$$

とあらわすことができます。

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

ここに、 $\cos \beta = J \cdot S / JS$ および $2J \cdot S = J^2 + S^2 - L^2$ 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。従って、 g_J は

$$g_J = 1 + \{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)\} / 2J(J+1) \quad (2.17)$$

によって与えられます。 g_J をランデのg因子と呼びます。

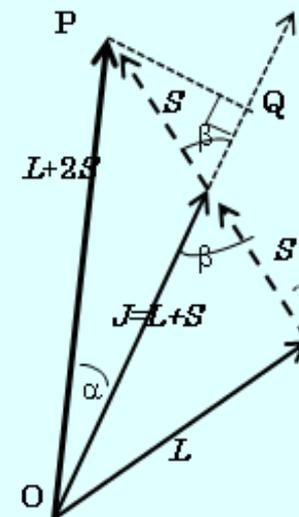


図 2.21 OP($L+2S$)の J への投影 OQ が磁気モーメントを与える

Q2.7: なぜ L^2 の固有値が L^2 でなく $L(L+1)$ になるのですか？

• 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**2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

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

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

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

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

となって、固有値が L^2 でなく $L(L+1)$ になるのです。

➤ 多電子原子の電子配置

- 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量子数 L , S を決める規則は、次の通りです。前提となるのはパウリの排他律です。
- 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。

2.2.5 フントの規則

- 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。

➤ 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 ${}^2S_{1/2}$ (ダブルット エス2分の1)、ホウ素原子は ${}^2P_{1/2}$ (ダブルットピー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、たとえば、 $Mn^{2+}(3d^5)$ 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。

2.2.6 3d遷移金属イオンの電子配置と磁気モーメント

- 図2.7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。各準位は、 $l_z = -2, -1, 0, 1, 2$ 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。

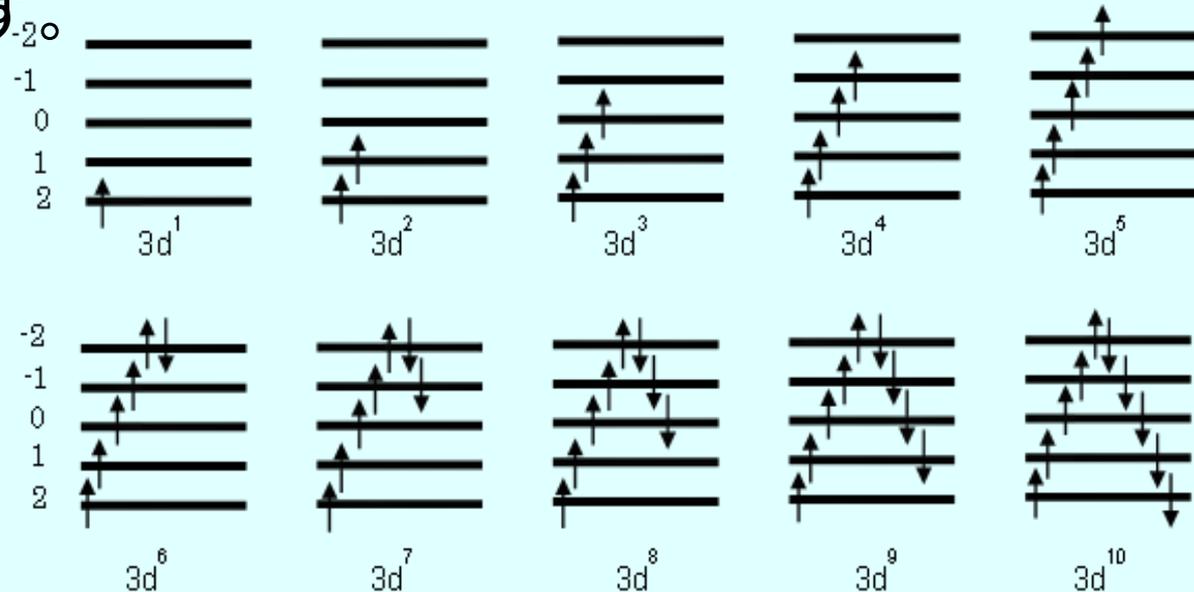


図2.7 3価の3d遷移金属イオンにおけるフントの規則に従う電子の配置

表2.2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}

表2.2には、図2.7に示す電子配置のときに各イオンがもつ量子数L, S, J、 2.2.7節で計算される磁気モーメント(Jを使った場合とSを使った場合)、実験で得られた磁気モーメントの値を示す。

2.2.7 軌道角運動量とスピン角運動量の寄与

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

$$\chi = C/T \quad (2.18)$$

C はキュリー一定数と呼ばれ、全角運動量量子数 J を用いて

$$C = N g_J^2 \mu_B^2 J(J + 1) / 3k \quad (2.19)$$

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、(2.18)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。

➤ 遷移金属と希土類の常磁性

- 3d遷移イオンの磁気モーメントの実験値と計算値は表2.2に掲げてあります。また実験値は図2.8(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Table2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。
- 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図2.8(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+})のときはバンドレックの常磁性を考慮しないと実験とは一致しません。)

➤ 磁性イオンの磁気モーメント

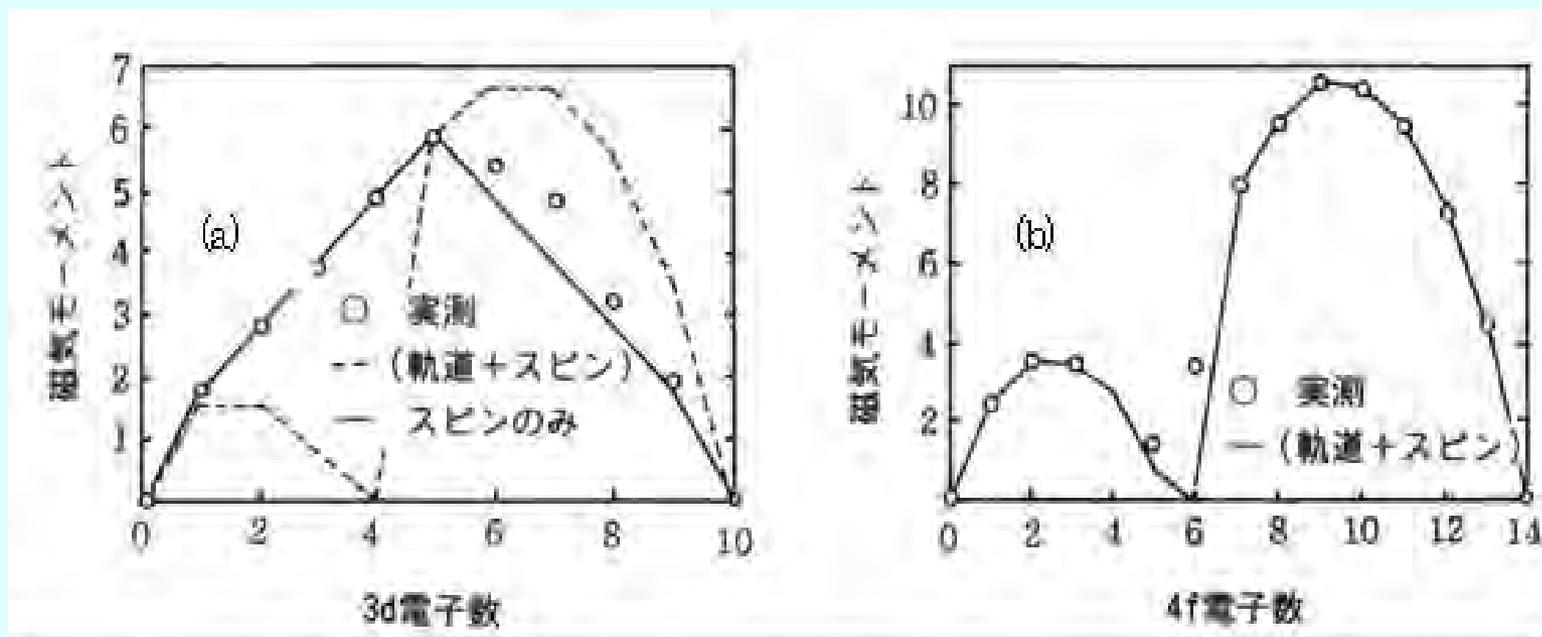


図2.8磁性イオンの磁気モーメントの実測値と理論値
 (a) 3d遷移金属イオンの場合 (b) 4f希土類イオンの場合

Q2.7: 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。

- 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、このあとで説明します。

2.3 強磁性の起源

- 鉄の磁気モーメントは原子磁石で説明できない
- 磁性をもたない金属のバンド構造と磁性金属のバンド構造
- 鉄の磁気モーメントはバンドモデルで説明できる

鉄は金属磁性体なので、スピン偏極バンドの考えを使って強磁性を説明します。ついで、鉄の酸化物など絶縁性磁性体の強磁性を局在モデルにそった分子場理論で説明します。

なお、バンド理論の初心者のために簡単な解説をつけました。

2.3.1 鉄の磁気モーメントは 原子磁石で説明できない

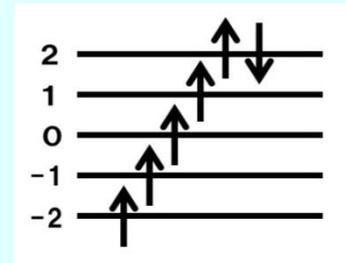
- 磁石というとほとんどの人が鉄Feを思い浮かべますね。にもかかわらず、鉄がなぜ強い磁性をもつかは、長い間なぞでした。
- 2.1～2.2で、磁石をどんどん小さくしていくと、最後は原子磁石(まぐね語では、原子の磁気モーメント)に到達することを学びました。そして、原子磁石の磁気のもとには電子の周回運動(軌道角運動量)と電子の自転(スピン角運動量)であるということを知りました。
- 2.2.7では、4f希土類イオンを含む常磁性体の磁化率の温度依存性は、軌道角運動量とスピン角運動量の両方が寄与するとしてよく説明できますが、**3d遷移金属イオンを含む常磁性体の磁化率はスピン角運動量のみが寄与する**としてよく説明できることも学びました。

交換相互作用

- もし、隣接する原子磁石の間に磁石の向きを同じ方向にそろえあう力が働いたら、この物質は強磁性になり、隣接する原子磁石を逆方向にそろえ合う力が働いたら、反強磁性になります。原子磁石をそろえ合う力は、電子が担っており、交換相互作用といいます。強磁性体にはキュリー温度があり、この温度を超えると自発磁化を失うのですが、熱揺らぎが交換相互作用に打ち勝ったため自発磁化を失うのだと考えることができます。

Fe原子あたりの磁気モーメント

• 鉄の強磁性が、原子磁石が方向をそろえていることによって生じているとしたら、鉄の1原子あたりの磁気モーメントの大きさはいくらになるでしょうか。



• 鉄原子は、アルゴンArの閉殻 $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6]$ の外殻に $3d^6 4s^2$ という電子配置をもちます。閉殻はスピン角運動量も軌道角運動量もゼロなので、外殻電子のみが磁性に寄与します。

図2.9フントの規則による
3d⁶電子系のスピンの配置

• 3d遷移金属では軌道角運動量が消失しているので、磁気モーメントはスピンのみから生じます。2個の4s電子のスピンは打ち消しています。

• 3d電子が6個なのでフントの規則によって、図2.9に示すように全スピン角運動量は $S=4 \times 1/2=2$ です。従って、原子あたりの磁気モーメントの大きさは $\mu=2S\mu_B=4\mu_B$ となるはずですが。

• ところが、実験から求めた鉄1原子あたりの磁気モーメントは $2.219\mu_B$ しかないのです。鉄だけでなく、コバルトCo($1.715\mu_B$)やニッケルNi($0.604\mu_B$)でも磁気モーメントは原子磁石から期待される値よりずっと小さくなっています。

遍歴電子モデル

- 「金属では、電子は原子の位置に束縛されていないのに、原子磁石で考えるのはおかしいのではないか」という質問があり、「このあとにお答えする」と書きました。金属磁性体では、まさに、原子磁石では説明できない現象が起きているのです。
- 金属では、電子が原子位置に束縛されずに金属全体に広がって「金属結合」に寄与しています。このように、金属全体に広がった電子という考えに沿って磁気モーメントを考える立場を「遍歴電子モデル(itinerant electron model)」または「バンド電子モデル(band electron model)」といいます。
- 金属磁性体である鉄の磁性を説明するために「遍歴電子モデル」から話をスタートします。
- 鉄の酸化物のような絶縁性磁性体では、「局在電子モデル」でよく説明できます。

ちょっと寄り道ですが

2A: 初心者のためのバンドモデルのてほどき

- 2A.1 金属の電子と金属結合
- 2A.2 自由電子の波数 k
- 2A.3 自由電子の運動エネルギーは？
- 2A.4 周期ポテンシャルのもとでバンドが生じる
- 2A.5 状態密度(DOS)曲線とは？
- 2A.6. フェルミエネルギー

2A.1 金属の電子と金属結合

- 原子の中の電子は図2A1(a)のようなシンプルな形ではなく、(b)に示すように、雲のように広がって原子核のまわりを取り囲んでいます。
- 原子が2個寄り集まって、(c)から(d)のように接近すると、電子は隣の原子の位置にまで広がります。金属では、(e)のように原子が接近して並んでいますから、電子が隣の原子、さらにその隣の原子へと広がっていきます。このため、よそからきたマイナスの電荷をもつ電子が原子の位置にきて原子核からのクーロン力を弱め、もともといた電子に対する束縛力が弱くなります。すると電子は、もっと広がって、ついには結晶全体に広がります。
- 原子核は電子の海に浮かんでいて、規則的に並びます。これが「金属結合」です。

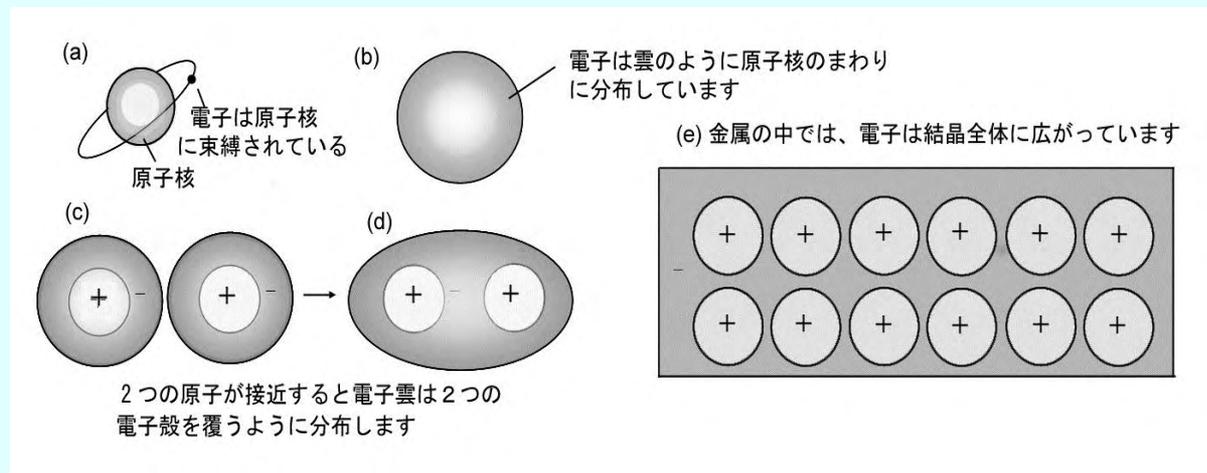


図2A.1 金属の中の電子の描像。金属原子が接近すると、電子が原子核からの束縛を離れて、隣接原子、さらには結晶全体に広がる。

2A.2 自由電子の波数

- 自由電子は、図2A.2のような平面波として扱うことができます。電子の運動量 p と電子の波の波長 λ の関係は、 $p=h/\lambda$ で与えられます。金属のバンド理論では、波長を使う代わりに、波長の逆数に 2π をかけた $k=2\pi/\lambda$ を使います。この k は波数と呼ばれ、単位長さにくいつ波が存在するかを表します。いわば空間周波数です。
- 1nmの長さの中での波の数を考えます。
(a)では $\lambda=(1/16)\text{nm}\rightarrow k=2\pi/\lambda\approx 10^{11}\text{m}^{-1}$ 、
(b)では $\lambda=(1/8)\text{nm}\rightarrow k\approx 5\times 10^{10}\text{m}^{-1}$ 、
(c)では $\lambda=(1/2)\text{nm}\rightarrow k=1.25\times 10^{10}\text{m}^{-1}$
波長が短いときは単位長さの中に波がたくさん入るので波数 k は大きくなり、波長が長いと波数 k は小さくなります。
- このように、波数 k は空間における周波数と考えられます。

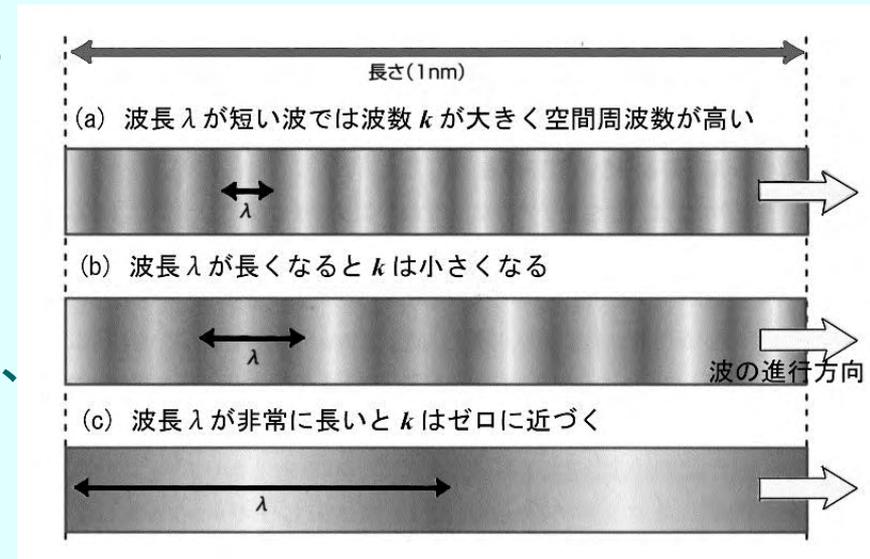


図2A.2 電子の波数 k は、空間における周波数のようなものです。

2A.3 自由電子の運動エネルギー

- 速度 v をもって運動している質量 m の粒子の運動エネルギー E は、 $E=(1/2)mv^2$ で表されますが、運動量 $p=mv$ を使って書き直すと、 $E=p^2/2m$ で表されます。
- 波の運動量は $p=h/\lambda$ で表されますが、 $p=(h/2\pi)(2\pi/\lambda)=\hbar k$ と書き直せます。ここで \hbar はプランク定数 h を 2π で割った物理定数です。したがって、自由電子のエネルギーは波数の関数として、

$$E=\hbar^2 k^2/2m \quad (2A.1)$$

と書き表せます。エネルギーは波数 k の2次関数で表されます。この式を図示したのが図2A.3です。このように横軸を波数で表す方法を、**k空間での表示**といいます。

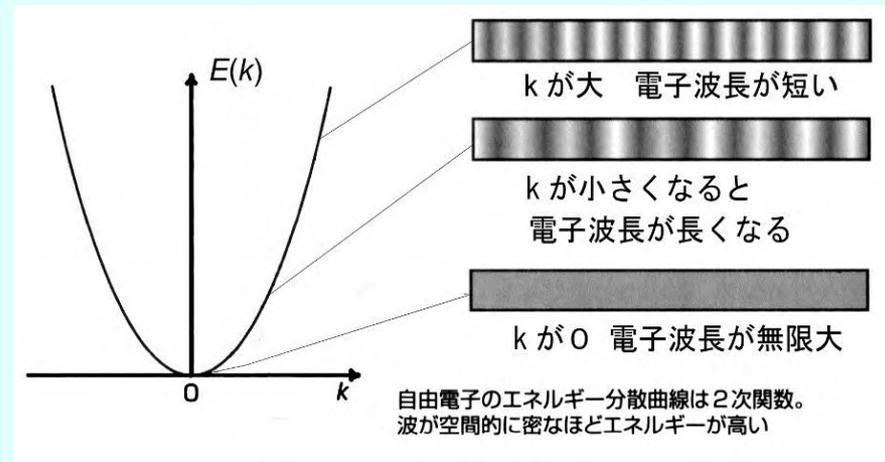


図2A.3 自由電子の運動エネルギーは波数 k の2次関数で表されます。

2A.4 周期ポテンシャルのもとでバンドが生じる

•結晶には、図2A.4の(a)のように空間的に周期的に並んだ正電荷をもつ原子核が存在するので、(b)のような周期的なポテンシャルエネルギー $V(x)$ が生じます。シュレーディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi + V\varphi = E\varphi \quad (2A.2)$$

となります。周期ポテンシャル中の電子の波動関数は、原子配列の周期（格子定数）をもつ周期関数 $u(x)$ で振幅変調された平面波で表すことができます。式で書くと

$$\varphi = u_k(x) e^{iikx} \quad (2A.3)$$

です。このように書き表されることをブロッホの定理、関数をブロッホ関数と呼びます。

関数 $u_k(x)$ は周期 a をもつ周期関数ですから、

$$u_k(x+a) = u_k(x) \quad (2A.4)$$

の関係が成り立ちます。

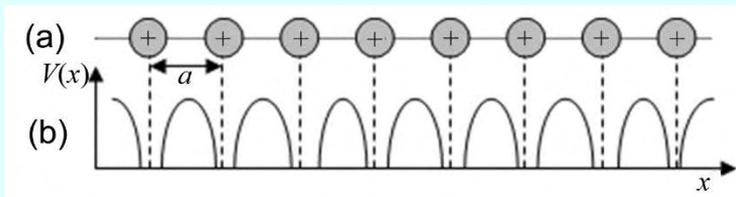


図2A.4 周期的原子配列と電子の感じるポテンシャルエネルギー：原子核の位置には正電荷があるので、電子に対するポテンシャルエネルギーは低くなっています。

ブロッホ関数の固有エネルギー (1) 空格子近似

図2A.5は、ブロッホ関数の空間的な変動を表す模式図です。

いま、式(2A.2)においてポテンシャル $V(x)$ を0とおいた極限を考えます。これを空格子近似と呼びます。ブロッホ関数の固有エネルギーは式(2A.1)ではなく、

$$E(k) = \hbar^2(k + na^*)^2 / 2m \quad (2A.5)$$

(n は任意の整数)

で与えられます。ここに a^* は逆格子（ k 空間の格子）の単位格子の大きさで

$$a^* = 2\pi / a \quad (2A.6)$$

で表されます。結晶中の電子のエネルギーは、図2A.6(a)のように、 k に任意の逆格子 na^* を付け加えた量に対して2次関数になっています。

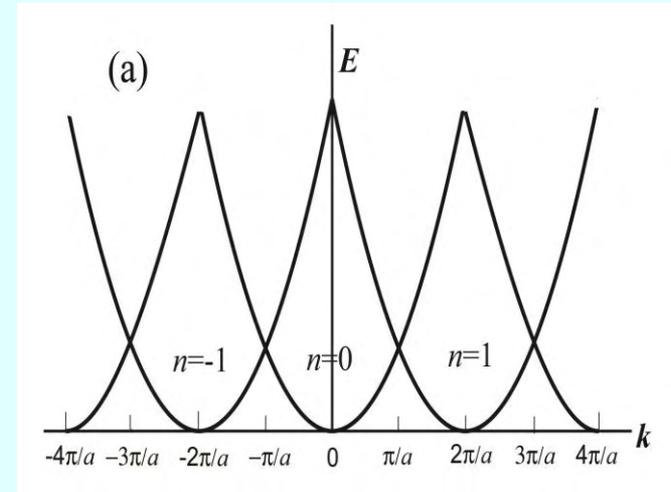


図2A.6(a)空格子近似の場合の、ブロッホ関数に対するバンド分散曲線

ブロッホ関数の固有エネルギー(2) 周期ポテンシャルの導入

- ここで、周期ポテンシャルを導入すると、 $n=0$ のエネルギー曲線に対応する波動関数と、 $n=1$ のエネルギー曲線に対応する波動関数との間に相互作用による混ざりが起き、図2A.6(b)のように、エネルギー分散曲線の交点付近で反発するような形となり、バンド構造が生じます。
- 周期ポテンシャルのもとでの電子のエネルギー分散曲線は、図2A.6(b)に示したように、逆格子の周期で繰り返されていますから、1周期分（これを第1ブリルアン域といいます） $[-\pi/a, \pi/a]$ の範囲を切り出した図2A.7のエネルギー分散図を使うことができます。
- Naの場合、外殻電子は3s電子1個がバンド1の半分だけを占有し、バンド1が伝導帯となります。
- 半導体のシリコンでは4個の外殻電子がバンド1とバンド2を占有し価電子帯となる一方、バンド3は電子のない伝導帯となります。2-3間にバンドギャップができます。

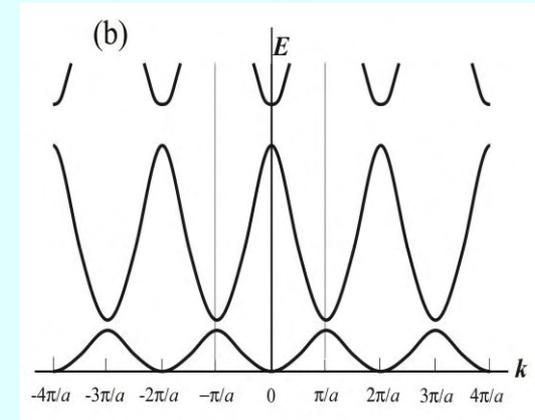


図2A.6(b) 周期ポテンシャルのある場合、ブロッホ関数に対するバンド分散曲線

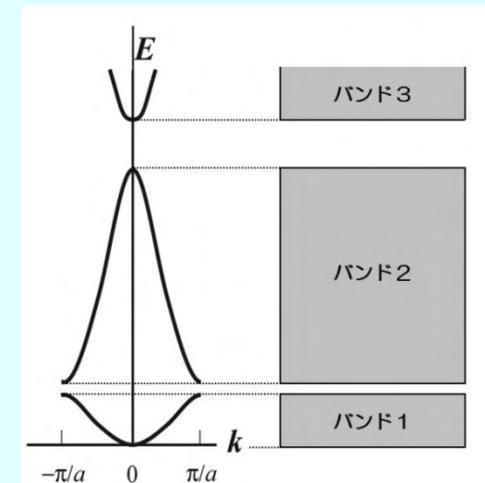


図2A.7第1ブリルアン域におけるバンド構造

2A.5 状態密度(DOS)曲線とは？

- バンド構造において、 E と $E+dE$ のあいだのエネルギーに電子のとり得る状態がどれくらいあるかを表すのが**状態密度**(DOS:density of states) $N(E)$ です。
- 長さ a の立方体に閉じ込められた自由電子においては、図2A.8(a)のように、波数 k が x, y, z のどの成分についても $2\pi/a$ を単位として等間隔にとびとびの値をとるので、 k 空間において一辺が $2\pi/a$ の立方体にスピンを含めて2つの状態が含まれると考えられます。
- 一方、エネルギー E と波数 k の間には近似的に $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ の関係が成り立ちます。

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$$

なので、 E が与えられると波数ベクトル k は半径 k の球面上にあります。

従って、 E と $E+dE$ の間のエネルギー幅に電子のとり得る状態の数を計算するには、波数ベクトルの長さが k と $k+dk$ の間にある状態の数を計算すればよいことになります。

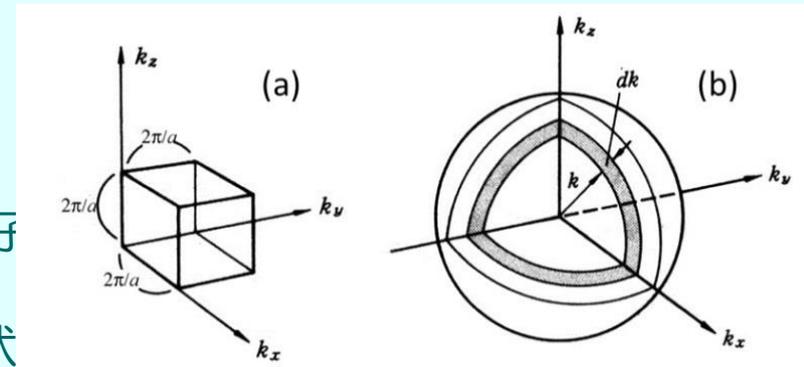


図2A.8 (a) k 空間における単位格子(b)半径 k の球と半径 $k+dk$ の球との間にある球殻を考える

状態密度曲線の導出

- 2A.8(b)の半径 k の球と半径 $k+dk$ の球との間にある球殻の体積 ($4\pi k^2 dk$) の中に含まれる単位体積 $(2\pi/a)^3$ の立方体の数は $4\pi k^2 dk / (2\pi/a)^3$ ですが、スピンも含めるとこの2倍の状態の数があります。
- これは E と $E+dE$ の間のエネルギー領域に含まれる状態数 $N(E)dE$ に等しいはずなので、

$$N(E) dE = \{8\pi k^2 / (2\pi/a)^3\} dk$$

- ここで、 $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ を代入すると $dE = (\hbar^2 k / m) dk$ となり、上の式に代入することにより、

$$N(E) = (8 \cdot 2^{1/2} \pi m^{3/2} / a^3 h^3) E^{1/2} \quad (2A.7)$$

となり、放物線型のバンドにおいて状態密度曲線はエネルギーの平方根に比例することが導かれました。

A2.6 フェルミエネルギーの導出

- 2A.5で導いた状態密度（電子の席）に電子を置いていくと、どの席まで満たされるかを考えてみましょう。金属の電子系において結合に使われる電子の密度を n とすると、価電子はエネルギー0からこの状態密度曲線に従って占有していき、満たされた席の数が全部で $N=na^3$ 個になるまで占めていきます。このときの一番上のエネルギーをフェルミエネルギー(Fermi energy) E_F と呼びます。
- フェルミエネルギーは、

$$N = \int_0^{E_F} N(E)dE \quad (2A.8)$$

- によって決定されます。この式に式 (2A.7) の $N(E)$ を代入して積分を実行すると、フェルミエネルギーとして

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi N}{a^3} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi n)^{\frac{2}{3}} \quad (2A.9)$$

が得られます。

2.3.2 磁性をもたない金属のバンド構造と 磁性金属のバンド構造

- 図2.10(a)はアルカリ金属(たとえば、K, Na)の状態密度を電子のエネルギーに対してプロットしたものです。アルカリ金属のs軌道は結晶全体に広がり自由電子に近い状態です。その状態密度はバンドの底 E_C から測った電子エネルギーの平方根 $(E-E_C)^{1/2}$ で表されます。電子は E_C から E_F までを占有します。図の陰の付いている部分が電子によって占有されているエネルギー状態です。
- 図2.10(b)は、遷移金属のバンド状態密度図を模式的に描いた概念図です。遷移金属ではs, p電子の他に部分的に占有された3d電子殻をもちますが、3d電子は、比較的原子付近に局在化しているため、図2.10(b)に示すように幅が狭く状態密度が高いバンドとなって、spバンドに重なって現れます。

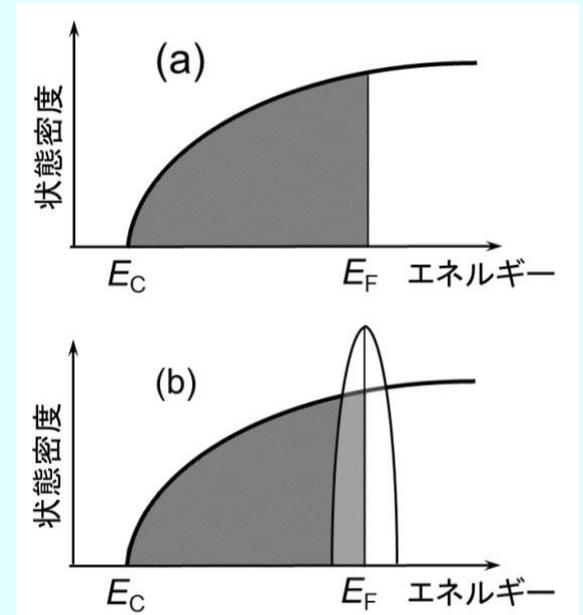


図2.10 (a) アルカリ金属の状態密度曲線と(b) 遷移金属の状態密度曲線

状態密度とは、単位エネルギー幅の中に電子状態がいくつあるかを表すものです。

常磁性金属と強磁性遷移金属

- 磁性がある場合のエネルギーバンドを考えるに当たっては、電子のスピンのごとくにバンドを考えなければなりません。右側が上向きスピン、左側が下向きスピンを持つ電子の状態密度です。
- 普通の**非磁性金属**では図2.11(a)のように、左右対称となりますが、**強磁性金属**の場合の状態密度は図2.11(b)に示すように上向きスピンバンドと下向きスピンバンドの曲線のエネルギー位置がずれています。このずれは、3dバンドにおいては大きく、spバンドでは小さいと考えられます。
- 上向きスピンバンドと下向きスピンバンドのずれは、電子間の交換相互作用から生じ、**交換分裂**(exchange splitting)と呼ばれます。

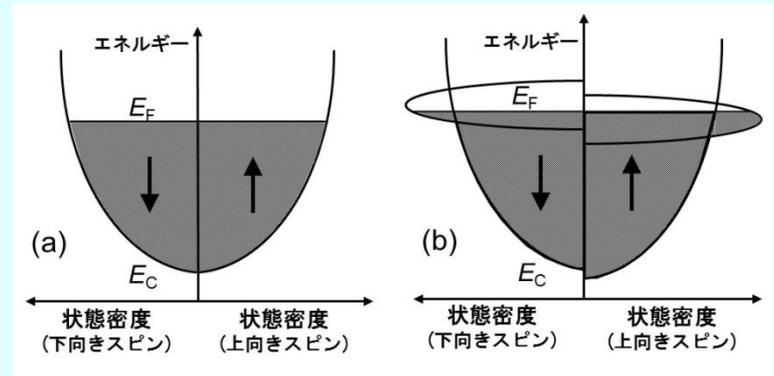


図2.11 (a)非磁性金属、(b)強磁性遷移金属のバンド状態密度の模式図

2.3.3 鉄の磁気モーメントは バンドモデルで説明できる

- 遍歴電子モデルでは、上向きスピンバンドと下向きバンドの占有された電子密度の差 $n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$ が磁気モーメントの原因になると考えます。すなわち $\mu = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})\mu_B$ です。ここに、 μ_B はボーア磁子です。

スレーター・ポーリング曲線

- 図2.12は3d遷移金属および合金における原子あたりの磁気モーメントの大きさをボア磁子を単位として、電子数に対してプロットした実測曲線（スレーター・ポーリング曲線¹⁾）です。
- Crから始まって45°の傾斜で上昇する半直線か、Fe₃₀Co₇₀付近からNi₆₀Cu₄₀に向かって-45°で下降する半直線のいずれかに載っています。

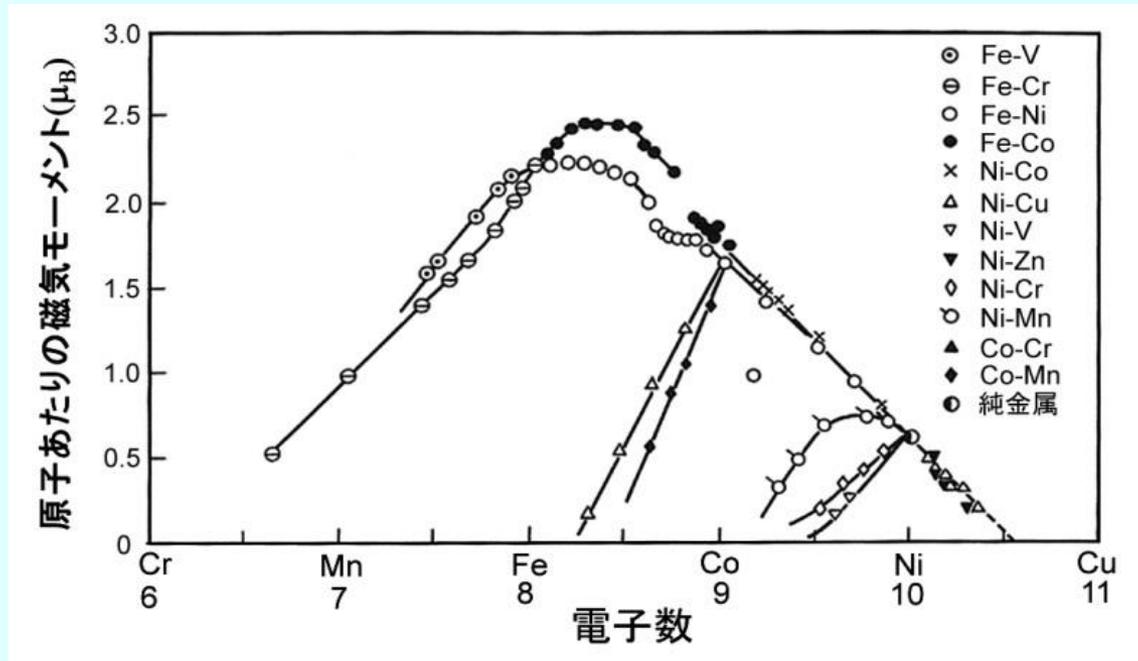


図2.12 スレーター・ポーリング曲線

Fe, Co, Niの磁気モーメントはそれぞれ2.2, 1.7, 0.6 μ_B 、この値はフント則から期待される値より小さい。

ストーナーモデル

- 図に示すように、3d遷移金属の原子あたりの磁気モーメントは整数ではない値をとります。Feでは $2.219\mu_B$ 、Coでは $1.715\mu_B$ 、Niでは $0.604\mu_B$ です。このような非整数の磁気モーメントは、上向きスピン電子のバンド占有密度 n_\uparrow と下向きスピン電子のバンド占有密度 n_\downarrow の差を使って $\mu = (n_\uparrow - n_\downarrow) \mu_B$ のように説明できます。
- このような考え方を、ストーナーモデルといいます。
- Feは体心立方構造(bcc)、Coは六方稠密構造(hcp)、Niは面心立方構造(fcc)と構造が異なりバンド構造の詳細も異なるので、同じバンド構造における占有を考えるのは正しくありませんが、現在では、それぞれのバンド構造を第1原理計算から導くことができ、交換分裂の大きさや、モーメントの大きさが理論的に求められています。

強磁性金属のスピンの偏極バンド構造

図2.13に小口によりFLAPW法で計算されたFeのバンド分散曲線(a)と状態密度曲線(b)を示します。上向きスピンの狭い3dバンドがフェルミエネルギー E_F の直下であり、下向きスピンの狭い3dバンドが E_F の直上にあることがわかります。これらの計算結果は、光電子分光によって実験的に検証されています。

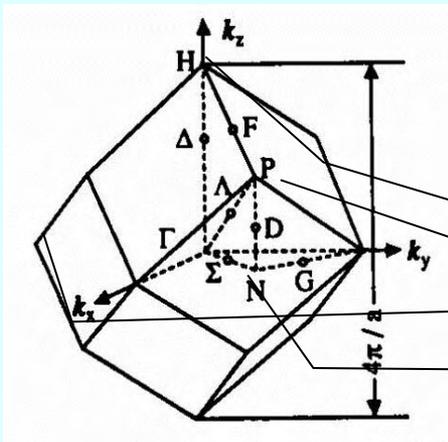
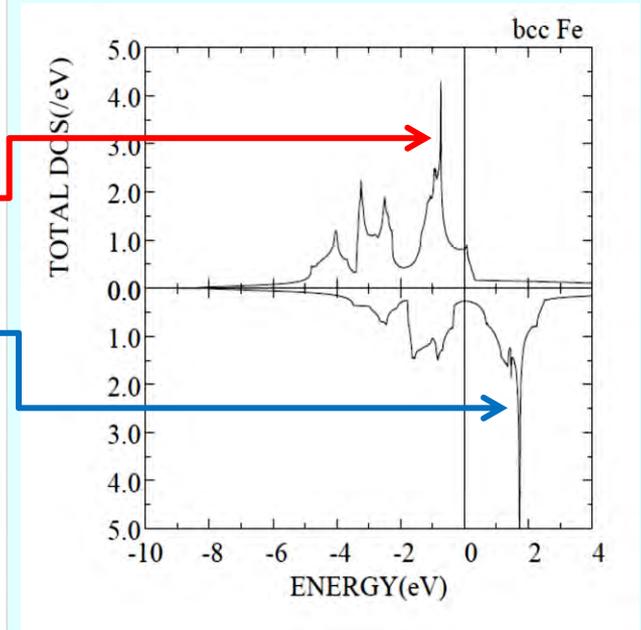
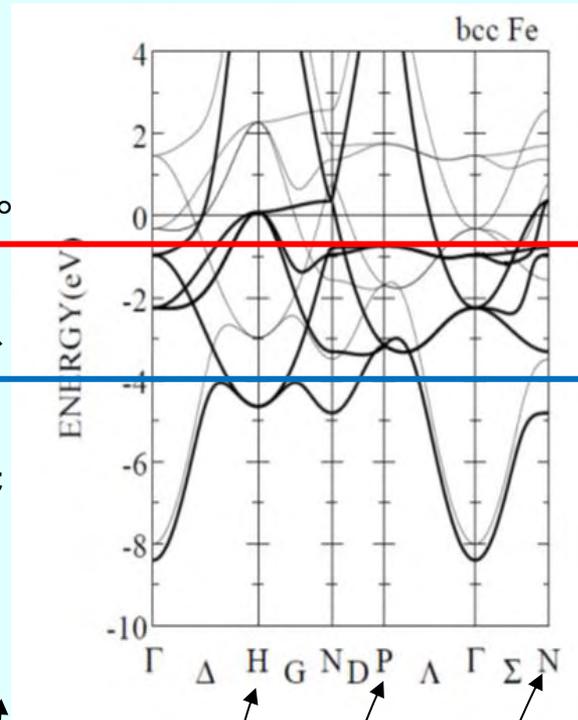
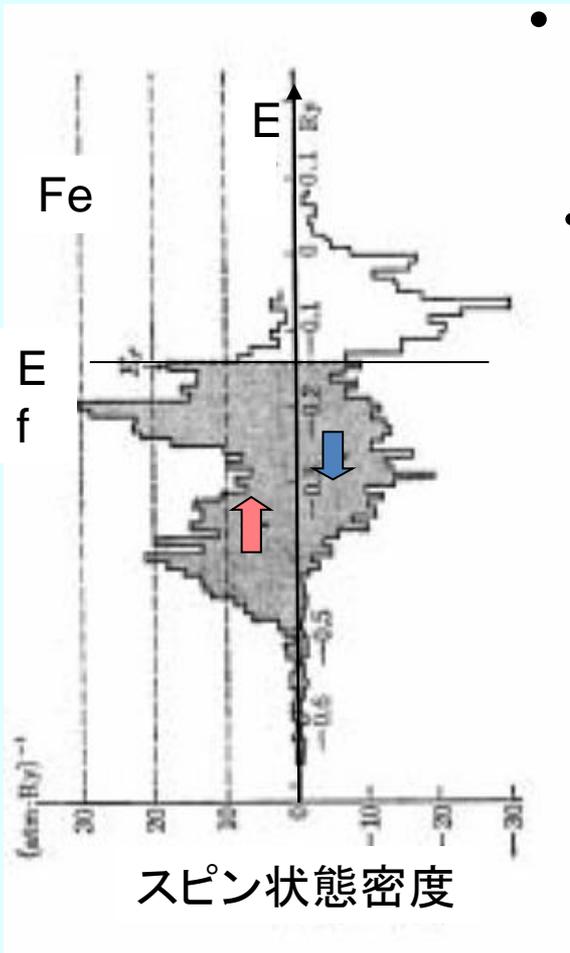
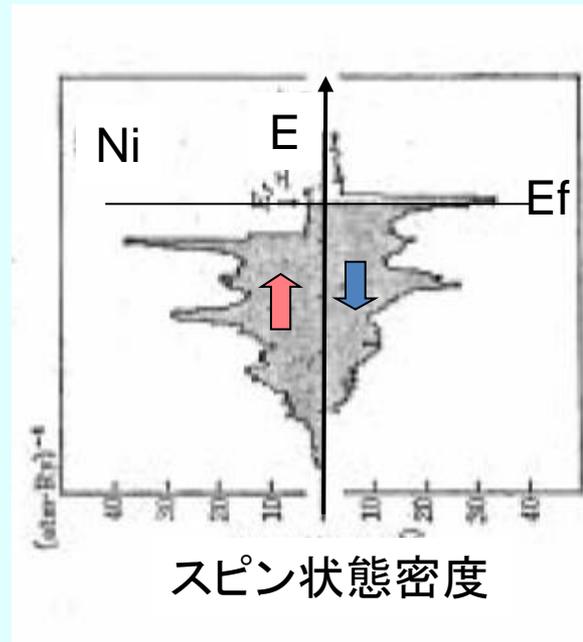


図2.13 (a)Feのスピンの偏極バンドの分散曲線。太線:上向きスピン、細線:下向きスピン。(b)スピンの偏極状態密度曲線,(c)bcc構造のブリルアンゾーン(BZ)
(小口多美夫氏のご厚意による)

FeとNiのバンド状態密度



- Feは↑スピンバンドに比し↓バンドの状態密度がかなり小さい。 $n_{\uparrow}-n_{\downarrow}=2.2$
- Niは↑スピンバンドは満ち、↓バンドにはわずかな正孔しかない。 $n_{\uparrow}-n_{\downarrow}=0.6$



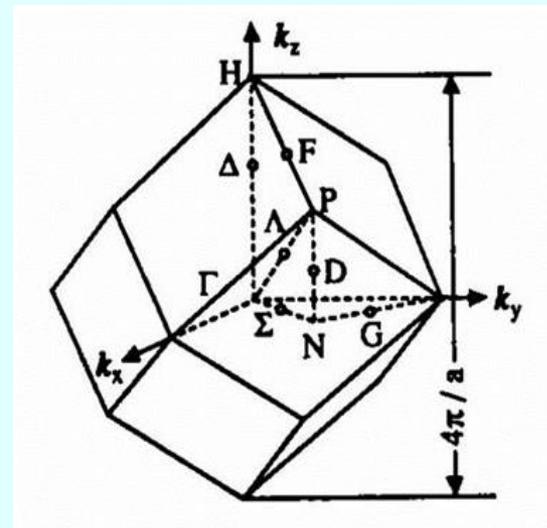
↓バンドに0.6個の空孔があると、Cuからs電子が流れこみ、Cuが40%合金したときモーメントを失う。

Q2.8. クーロン相互作用が大きいと交換相互作用も大きいのですか？両者の関係がわかりません。

- 磁性体中の磁気モーメントが互いに向きを揃え合うように働くのが交換相互作用(exchange interaction)です。なぜ「交換」というのでしょうか。
- これはもともと、原子内の多電子系において、電子と電子の間に働くクーロン相互作用の総和を考えるときに、電子同士が区別できないことによる「数えすぎ」を補正するために導入された項に由来します。従って、交換相互作用は、クーロン相互作用に比例するのです。

Q2.9: バンド図の横軸に書いてある Γ とか Δ とかHとかの記号は何を表しているのですか。

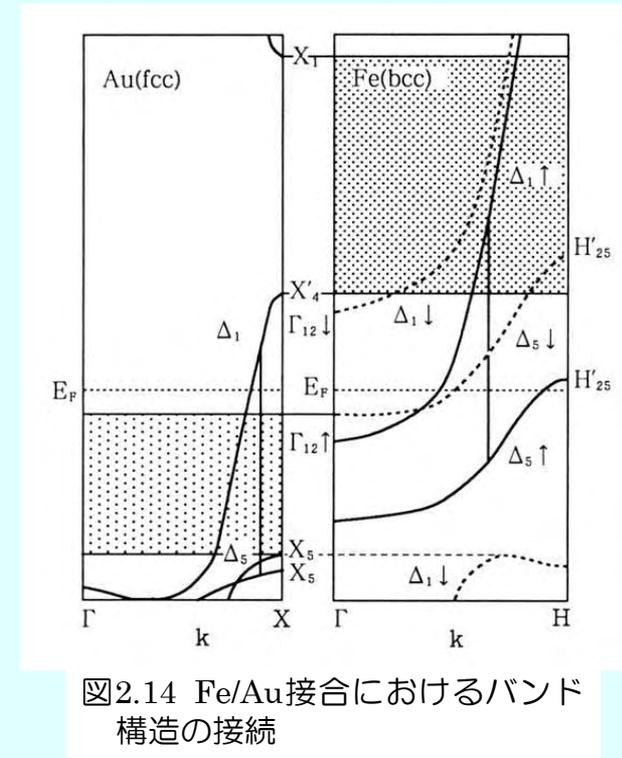
- エネルギーバンド分散曲線の横軸は電子の波の波数 k です。結晶の周期性のため、バンドは逆格子の周期性をもち、隣接する逆格子点の中間点がブリルアンゾーン(BZ)の端になり、バンドはここで折り返されます。
- 3次元のBZは複雑な形になります。図は、bcc構造の結晶のBZです。 Γ 点は原点で $k=(0,0,0)$ に対応します。H点は $k=(1,0,0)$ 点に対応します。原点(Γ)から $\langle 100 \rangle$ 方向にH点にいたる直線には Δ という名前がついています。
- E-k分散曲線は、BZの原点(Γ)からH点($k=(1,0,0)a^*$)に沿ってのダイヤグラム、H点からN点($k=(1,1,0)a^*/2^{1/2}$)に沿ってのダイヤグラム、N点からP点($k=(1,1,1)a^*/3^{1/2}$)に沿ってのダイヤグラム、P点から原点に沿ってのダイヤグラムを屏風のようにつなぎ合わせて示したものです。



bcc構造のブリルアンゾーン(BZ)

Q2.10: バンド分散曲線って何に役立つのですか

- 私の知るところでは、Feの Γ - Δ -Hに沿っての分散曲線は、(1) Fe/Au多層膜の磁気光学スペクトルを理解するときおよび、(2) Fe/MgO/Fe TMR素子を設計するときたいそう役立つということです。
- 図2.14は、Fe/Au接合においてバンド構造がどのように接続するかを表したものです。
 - Feのバンドで網をかけた範囲には、Auのバンド分散曲線がありませんから、この範囲に励起された電子は、Feの内部に閉じ込められ、Auに進むことができません。
 - 一方、Auのバンド構造で網をかけた範囲には、対応する下向きスピンのバンドの分散がないので、AuからFeに上向きスピンの電子は進むことができるけれども、下向きスピンの電子はFeに向かって進めず、Au内に閉じ込められ量子準位をつくります。



Q2.11:鉄は遍歴電子で、鉄の酸化物は局在電子で説明できるとありましたが、何が分けているのですか

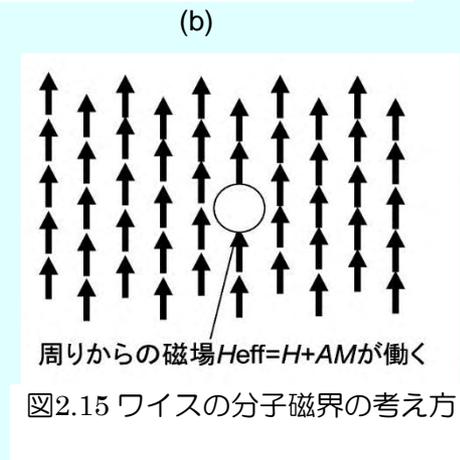
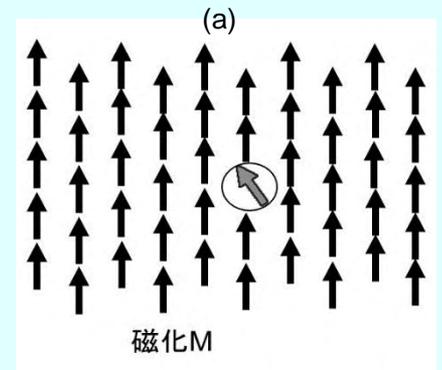
- 遍歴電子で考えるか、局在電子で考えるかの分かれ目は、バンドの幅 W 、すなわち電子の動きやすさと、電子相関 U 、すなわちクーロン相互作用の強さのどちらが優勢かで決まります。
- 3d電子系は不完全内殻をもっているなので、単純に考えれば3dバンドは部分的にしか満ちておらず、金属的な電気伝導を示すはずですが。しかし、電子が隣の原子のある軌道に移ろうとすると、すでにその軌道に電子が1個占有しているなら、同じスピンの電子が移ってきても同じ軌道に入れないので、別の空いた軌道を占めるのでエネルギーの増加はないのですが、逆向きスピンの電子が移ってくると、同じ軌道に入ることができるためクーロン相互作用が強くなり、電子相関 U だけ高いエネルギーが必要になります。
- もしバンド幅 W が U より十分大きいならば、電子が移動したほうがエネルギーを得るので金属的になりますが、 W が U より小さいと、電子の移動が妨げられ、電子は原子位置に局在するのです。これをモット局在と言います。ワイドギャップの酸化物などでは、金属に比べバンド幅が狭いので、局在しやすいのです。

2.4 自発磁化が生じるメカニズム 局在電子モデル

- 金属の強磁性の発現は、スピン偏極したバンドにおける上向きスピン電子と下向きスピン電子の数の差によって説明されました。
- 一方、鉄の酸化物など絶縁性の磁性体では、原子磁石(磁気モーメント)が向きをそろえて並ぶならば、自発磁化の大きさが説明できます。なぜそろえあうのでしょうか？これに回答を与えたのはワイスでした。ここでは、ワイス(Weiss)による現象論的な理論である「分子場理論」を紹介します

ワイスの分子場理論

- ワイスは、図2.15(a)に示すように、強磁性体の中から1つの磁気モーメント(図では○で囲んである)を取り出し、その周りにおけるすべての磁気モーメントから生じた有効磁界 H_{eff} によって、考えている磁気モーメントが常磁性的に分極するならば自己完結的に強磁性が説明できると考えました。
- これがワイスの分子場理論です。このとき磁気モーメントに加わる有効磁界を分子磁界(molecular field)と呼びます。



磁化の温度依存性を説明する

磁化 M をもつ磁性体に外部磁界 H が加わったときの有効磁界は $H_{\text{eff}}=H+AM$ と表されます。 A を分子場係数と呼びます。量子力学によれば、 A は $A=2zJ_{\text{ex}}/(N(g\mu_{\text{B}})^2)$ で与えられます。ここに J_{ex} は交換相互作用、 z は配位数です。

この磁界によって生じる常磁性磁化 M は、すべての磁気モーメントが整列したときに期待される磁化 $M_0=Ng\mu_{\text{B}}J$ で規格化して、

$$M/M_0=B_J(g\mu_{\text{B}}H_{\text{eff}}J/kT) \quad (2.20)$$

という式で表されます。ここで、 $B_J(x)$ という関数は、全角運動量量子数 J をパラメータとするブリルアン関数という非線形関数です。

強磁性状態では外部磁界がなくても自発磁化が生じるので、 $H=0$ のときの有効磁界 $H_{\text{eff}}=AM$ を(2.20)に代入し

$$M/M_0=B_J(g\mu_{\text{B}}AMJ/kT)=B_J((2zJ_{\text{ex}}J^2/kT) M/M_0) \quad (2.21)$$

が成立しなければなりません。

自発磁化が存在する条件

ここで左辺を y とおき($y=M/M_0$)、 B_J の引数を x と置くと、(2.21)式は

$$y = (kT/2zJ_{\text{ex}}J^2)x \quad (2.22)$$

$$y = B_J(x) \quad (2.23)$$

の連立方程式となります。これを図解したのが図2.16です。曲線は式(2.23)を $J=1/2, 3/2, 5/2$ の場合についてプロットしたものです。

一方、図の細い直線は、式(2.22)を表します。その勾配は T に比例するので、温度が高いほど急に立ち上がります。

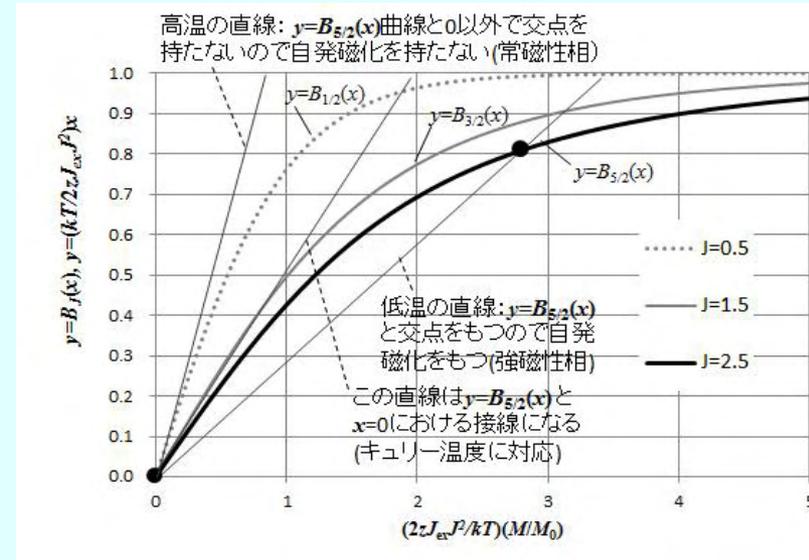


図2.16 分子場近似による自発磁化の求め方。横軸は kT で規格化した磁化。曲線はブリルアン関数。

自発磁化が生じるのは、直線(2.22)と曲線(2.23)の交点がある場合です。低い温度(T_1)では交点があるので自発磁化が存在しますが、高い温度 $T > T_c$ では交点がなく、自発磁化は存在しません。

自発磁化の温度変化

- 図2.17は、両者の交点から自発磁化 M の大きさを温度 T の関数として求めた曲線です。多くの強磁性体の磁化の温度依存性の実験値は、FeやNiのような金属であっても分子場理論によってよく説明できます。

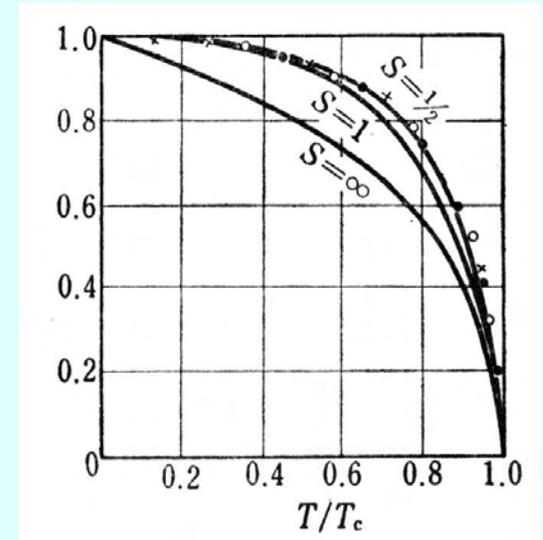


図2.17 自発磁化の温度変化
×は鉄、●はニッケル、○はコバルトの実測値、実線はJとしてスピン $S=1/2, 1, \infty$ をとったときの計算値

2.4.2 キュリーワイスの法則

磁気モーメント間に相互作用がない場合、常磁性体の磁化率 $\chi = M/H$ の温度変化は、キュリーの法則に従い、

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

で与えられます。もし、 $1/\chi$ を T に対してプロットして図2.18の上の直線のように原点を通れば常磁性です。

強磁性体のキュリー温度以上では、磁気モーメントがランダムになり常磁性になります。このときの磁化率は、キュリーワイスの法則

$$\chi = C/(T - \theta_p) \quad (2.25)$$

で与えられます。 θ_p のことを常磁性キュリー温度と呼びます。 $1/\chi$ を T に対してプロットしたとき図2.18の下の直線のように、外挿して横軸を横切る値が θ_p です。この値が正であれば強磁性、負であれば反強磁性です。

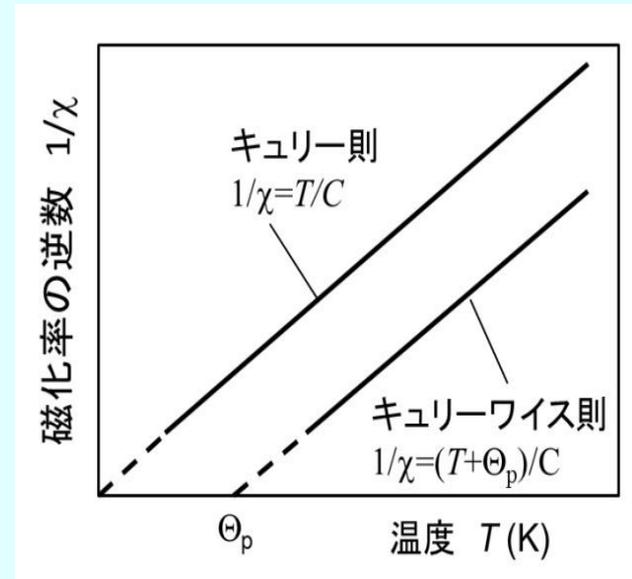


図2.18 キュリーの法則とキュリーワイスの法則

キュリーワイス則

- キュリーワイス則はワイスの分子場理論にもとづいて説明されます。有効磁界は $H_{\text{eff}} = H + AM$ で与えられます。一方、 M と H_{eff} の間にはキュリー則が成立するので、 $M/H_{\text{eff}} = C/T$ と表せます。これらを連立して解くと、
- $M = CH/(T - AC)$ が得られます。 $\Theta_p = AC$ とすれば、
- $\chi = M/H = C/(T - \Theta_p)$ (3.7)
- となって、キュリーワイス則が導かれました。

Q2.12: どうして、金属である鉄やニッケルの磁化の温度依存性が局在電子系を出発点としている分子場理論で説明できるのでしょうか？

- 鉄やニッケルの3dバンドは、図2.13(a)に示すように波数に対してエネルギーが大きく変化する**広い3dバンド**と、波数を変えてもエネルギーがほとんど変化しない**狭いバンド**から成り立っています。幅の狭いバンドは、局在性の強いバンドです。つまり、3d遷移金属の電子密度は結晶全体に広がる成分と、原子位置付近に局在する成分から成り立っています。原子付近に振幅をもつ成分に関しては、局在電子的に振る舞うと考えることができます。そのことは、実験で得られた磁化曲線が $S=1/2$ でよくフィットできることにも見られます。
- ちなみに、MB. Stearnsは、Feに不純物を添加したときのメスバウア効果の研究から、不純物の磁気モーメントが、Feからの距離に応じて振動的に変化していることを見出しました。これに基づいて、鉄には局在3d電子と遍歴3d電子とがあって、遍歴3d電子が間接交換(RKKY)相互作用を通じて局在3d電子のスピンをそろえるために強磁性になるという解釈をしました。遍歴電子磁性も物理的にはいろいろな解釈ができるようです。

Q2.13: 常磁性相でのキュリーワイス則は金属磁性体では成り立たないのでしょうか

- 金属伝導性をもつ物質でも、キュリーワイス則に従う物質が見られます。原子位置付近に局在する成分があるとするればキュリーワイス則が成立しても不思議ではありません。
- また、金属伝導性をもつ強磁性体 CoS_2 において磁化率は T^* と呼ばれる温度以上でキュリーワイス的振る舞いをします。これは守谷理論によって、縦モードのスピンの揺らぎが飽和することによって説明されています。

Q2.14 遍歴電子磁性体の常磁性相では交換分裂はなくなるのですか？

- 「スピン偏極光電子分光によって上向きスピンバンドと下向きスピンバンドの温度変化を見ると、Niでは、分裂幅は磁化率と対応して小さくなるのに対し、Feでは分裂幅は変化せずに強度比が変化して磁化率に対応する。」とされています。単純ではないようです。

第2章のまとめ

- この章では、まぐねの国のミクロの街を訪れ、磁性体の磁気がどのように生じるかを探りました。
- 磁性の起源は原子の中の電子のもつ軌道およびスピン角運動量が担っていること、Feの示すような金属強磁性は、電子のスピンを考慮したバンド構造を考えて初めて説明できることを学びました。
- 磁化の温度依存性や、キュリー温度、常磁性領域でのキュリーワイスの法則は、ワイスの分子場モデルで定性的に説明できることを学びました。
- このモデルのバンド理論との整合性は、いまのところ完全には理解されていないことも学びました。