

## 磁石に親しもう (2)

佐藤 勝 昭



Eri Ando

## 1. はじめに

今回は、磁石の磁力のもとについて、ミクロからナノの世界をたどり、電子の世界にまで入って考えましょう。

## 2. 磁石の磁力のとは

図1aのように電線に電流  $I$  を流すと、電線の周辺に磁場が発生します (文献1)。磁場の強さが同じ点を結んだ「磁力線」は、図の点線のように電線を中心とする同心円状になります。磁界の大きさ  $H$  は電流  $I$  に比例し、電線の中心からの距離  $r_0$  に反比例して弱くなります。

図1bのように、電線を巻いて輪をつくり電流を流すと、輪の面に垂直な方向 (赤色矢印) に、電流の強さに比例する磁界が発生します。これを発見者にちなんで「アンペールの法則」といいます。1 A の電流を半径 0.5 m の輪に流したときの中心の磁界は、1 A/m です。

## 3. 磁石をどんどん分割すると

磁石の棒磁石を分割していくと、図2のようにどこまでいってもN極とS極の対が残ります。電気の場合はプラスとマイナスの電荷が単独でも存在しますが、磁気の場合は

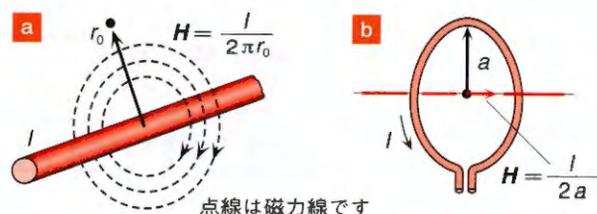


図1 電流がつくる磁界

NとSの磁荷は単独では存在せず、必ず対で現れます。このN極とS極の対がつくる磁力は、周回電流がつくる磁場と等価なのです。

原子においては、図3aのように原子核のまわりを電子が回っています。これは原子核のまわりに回転電流があるのと同じで、アンペールの法則に従って磁場をつくります。しかし、電子の周回運動だけでは、磁石の磁気を説明することができません。ここに登場するのが、「電子のスピン」です。電子は図3bのコマのように自転しています。この自転をスピンといい、周回運動と同じように磁力をつくります。回転が右回りか左回りかで、それぞれ上向き、下向き2通りの磁力をもつのです。

このように原子の磁気モーメントは、電子の周回運動と、電子の自転の二つの回転によって説明されます。

## 4. 磁気秩序の起源

原子磁石どうしの間にもそろえ合う力が働かなければ、原子磁石の向きはランダムになって、全体では磁石の性質をもちません。磁界を加えると少しずつ磁気モーメントが磁界の方を向い

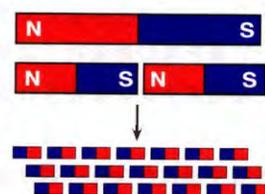


図2 磁石をどんどん分割してもNとSの対が現れ、磁極の大きさは変わらない

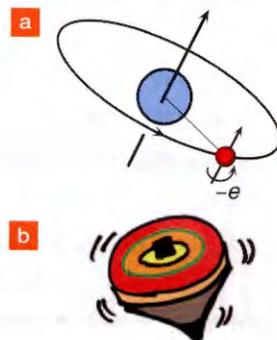


図3 磁石の起源は電子の公転と自転

で磁化が誘起されます。これが前回述べた常磁性です。

隣接する原子磁石の間にそのN極とS極の向きを同じ方向にそろえ合う力が働くならば、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くなれば、反強磁性になります。

第1回の§7の強磁性の項でふれたように、原子磁石をそろえ合う力は「交換相互作用」といいます。強磁性体にはある温度を超えると自発磁化を失うキュリー温度があり、これは熱揺らぎが交換相互作用に打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。

## 5. 原子内交換相互作用

交換相互作用は、もとは原子内の電子と電子の間に働く相互作用のことで、二つの電子のスピンの向きが同じ向きか逆向きかでクーロン相互作用のエネルギーが異なることによって生じます。ここでは、量子力学に従って電子を波として扱い説明しましょう。

二つの電子(波動関数を $\psi_1$ ,  $\psi_2$ とする)の間に働くクーロン相互作用のハミルトニアン $\hat{H}$ の固有値\*1を計算しましょう。まず、空間的な位置 $r_1$ にある電子1の波動関数を $\psi_1(r_1)$ 、位置 $r_2$ にある電子2の波動関数を $\psi_2(r_2)$ とすると、これらの二つの電子の間に働くクーロン相互作用のエネルギー $K_{12}$ は

$$K_{12} = \int dr_1 dr_2 \psi_1^*(r_1) \psi_2^*(r_2) \left( -\frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \quad (1)$$

で与えられます。しかし、電子には印を付けることができませんから、もし電子1と電子2とが同じスピンをもっていたとしたら、空間的な位置 $r_2$ に電子1の波動関数 $\psi_1(r_2)$ があり、位置 $r_1$ に電子2の波動関数 $\psi_2(r_1)$ がある場合とを区別することができません。すなわち、数えすぎになっているのです。この数えすぎのエネルギー $J_{12}$ を見積もると、

$$J_{12} = \int dr_1 dr_2 \psi_1^*(r_1) \psi_2^*(r_2) \left( -\frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_1(r_2) \psi_2(r_1) \quad (2)$$

となります。この補正が必要になるのは、スピンの同じときのみです。なぜなら、両電子のスピンの向きが逆向きであれば必ず区別がつくからです。以上のことから、二つの電子の間に働くクーロン相互作用のハミルトニアン $\hat{H}$ の固有値 $E$ は、

$$E = K_{12} - \frac{J_{12}(1 + 4s_1 s_2)}{2} \quad (3)$$

と表されます(ここで $s_1$ ,  $s_2$ はそれぞれ電子1, 電子2のスピンです)。

式(3)の固有値 $E$ は、 $s_1$ と $s_2$ が同符号(したがって、

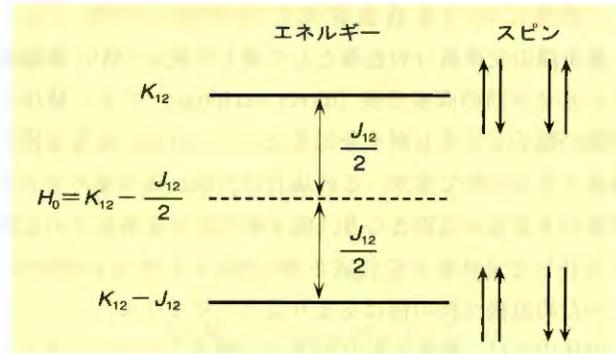


図4 原子内交換相互作用

$s_1 s_2 = +1/4$ ) ならば、 $E = K_{12} - J_{12}$  となりますが、異符号(したがって、 $s_1 s_2 = -1/4$ ) ならば  $E = K_{12}$  となります。この $E$ と平均のエネルギー  $H_0 = K_{12} - J_{12}/2$  との差、すなわち  $-2J_{12}s_1 s_2$  のことを原子内交換エネルギーといいます。図4に示すように、二つの電子のスピンの向きが同じであれば、エネルギーは交換相互作用の半分 $J_{12}/2$ だけ低くなり、スピンの向きが逆向きであれば、 $J_{12}/2$ だけ高くなります。

## 6. 原子間交換相互作用

ハイゼンベルグは、この原子内交換相互作用の概念を、原子間に拡張しました。物質の磁気秩序を考えるには、物質系全体のスピンを考えねばならないのですが、電子の軌道が原子に局在しているとみなして、電子のスピンを各原子 $i$ の位置に局在した全スピン $S_i$ で代表させて、原子1の全スピン $S_1$ と原子2の全スピン $S_2$ との間に原子間交換相互作用が働くと考えられるのです。

このとき交換エネルギーのハミルトニアン $\hat{H}_{ex}$ は、原子内交換相互作用を一般化した「見かけの交換積分」 $J_{12}$ を用いて

$$\hat{H}_{ex} = -2 J_{12} S_1 S_2 \quad (4)$$

で表します。

$J_{12}$ が正であれば、 $\hat{H}_{ex}$ の固有値は二つの原子のスピン $S_1$ と $S_2$ が平行のときに負となり、エネルギーが低くなるので、二つの原子スピン間には強磁性相互作用が働きます。一方、 $J_{12}$ が負であれば、二つのスピンの向きが反平行のときエネルギーが下がり、二つのスピン間には反強磁性相互作用が働きます。

\*1 量子力学では、物理量は波動関数に対するシュレーディンガー方程式という微分方程式の固有値として得られる。固有値を与える波動関数を固有関数という。

## 7. 固体におけるさまざまな交換相互作用

原子間の交換積分の起源として最も単純なのが、隣接原子のスピンの直接交換 (direct exchange) です。隣接原子間の電子雲どうしが十分に重なっていれば、直接交換が起きてよいのですが、この場合は、後に述べるバンドの描像の方がよい近似となり、電子のスピンを各原子の位置に局在した全スピんで代表させるわけにはいかないのです。このため直接交換の例はあまり見当たりません。

固体中では、遷移元素の3d電子が酸素などのアニオンのp電子軌道との混成を通して働く超交換相互作用 (super exchange interaction)、および、伝導電子との相互作用を通じてそろえ合う間接交換相互作用 (indirect exchange interaction)、電子の移動と磁性とが強く結びついている二重交換相互作用 (double exchange interaction) の三つの交換相互作用が見られます。以下ではこれら三つについて解説します。

1) 超交換相互作用 イットリウム鉄ガーネットYIG ( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ) など多くの遷移元素酸化物は、絶縁性のフェリ磁性体 (第1回の §7参照) となります。遷移元素イオンの磁気モーメントはボーア磁子 ( $1.17 \times 10^{-29} \text{ Wb m}$ ) の整数倍の大きさを持ち、イオンの位置に束縛された局在電子系モデルを使ってよく説明できます。酸化物磁性体において原子スピン間に働くのは、配位子のp電子が遷移金属イオンの3d軌道に仮想的に遷移した中間状態を介しての交換相互作用です。これを、超交換相互作用とよびます (文献3)。電子の移動を通じて相互作用しているという意味でP. W. Andersonは運動交換 (kinetic exchange) と名づけました (文献4)。J. B. Goodenough, 金森順次郎は、アニオンを介して180度の位置にある二つの遷移元素の間に働く超交換相互作用は反強磁性的であり、90度の位置にある場合は強磁性的であるとししました (図5, 文献5, 6)。

2) 間接交換相互作用 伝導電子を介した間接交換相互作用をRKKY (Rudermann-Kittel-Kasuya-Yoshida) 相互作用と

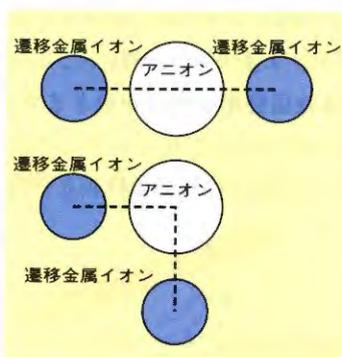


図5 超交換相互作用

いいます。RKKYのもとになったRudermann-Kittel相互作用は、異なる原子の核スピン間に働く交換相互作用です。M. A. RudermanとC. Kittelは核スピンの間に伝導電子を介した相互作用が働くと考えました (文献7)。糟谷忠雄は、この考え方を希土類金属の4f電子系の

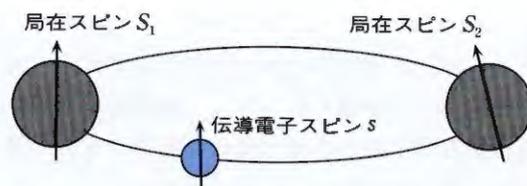


図6 RKKY相互作用

電子スピんに適用し、その磁気秩序を説明しました (文献8)。

4f電子は原子に強く束縛されているので、直接交換も超交換も起きないはずですが、そこで図6に示すように、伝導電子である5d電子が4f電子と原子内交換相互作用することによってスピン偏極を受け、これが隣接の希土類原子のf電子と相互作用するというかたちで、伝導電子を介する間接的な交換相互作用を行っていると考えられるのです。芳田奎はこの概念を拡張して、3d遷移金属を含む合金の磁性を説明しました (文献7)。

伝導電子を介した局在スピン間の間接交換相互作用は、図7のように距離に対して余弦関数的に振動し、その周期は伝導電子のフェルミ波数 $k_F$ で決まると考えられます。この振動をフリーデル振動またはRKKY振動といいます。隣接スピがこの振動の正となる位置にくると強磁性、負となる位置にくると反強磁性です。

最近、磁性超薄膜と非磁性の超薄膜からなる多層構造膜やサンドイッチ膜において、層間の相互作用が距離とともに振動する現象がRKKY相互作用、または量子閉じ込め効果によって解釈されています。

3) 二重交換相互作用 ペロブスカイト型酸化物 $\text{LaMnO}_3$ は絶縁性の反強磁性体ですが、3価のLaの一部を2価のCaで置換した $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0.2 < x < 0.4$ ) をつくと、強磁性となるとともに金属的な高い伝導性が生じます。この機構を説明するために導入されたのが、二重交換相互作用の考えです (文献10)。

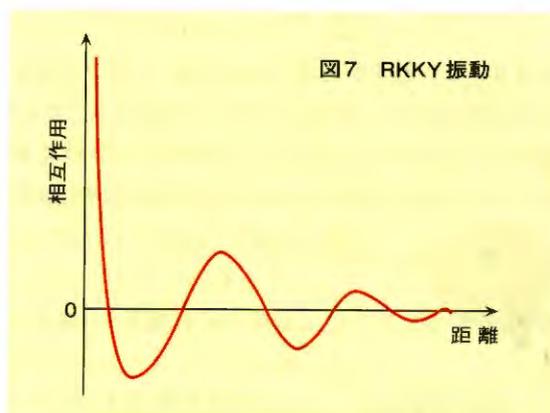


図7 RKKY振動

3d電子軌道のうち、酸化物イオンの2pσ軌道と混成してできた $t_{2g}$ 軌道は局在性が強いのに対し、2s, 2pπ軌道と混成してできた $e_g$ 軌道はバンドをつくって隣接Mn原子にまで広がっています。

フントの規則により、原子内では $t_{2g}$ 軌道と $e_g$ 軌道のスピンは平行になっています。すべてのMn原子は3個( $3d^4$ )なので $e_g$ バンドには1個の電子が存在しますが、この電子が隣接Mn原子の $e_g$ 軌道(反強磁性構造であるからスピンの向き)に移動しようとするとき、電子相関エネルギー $U$ だけのエネルギーが必要なため、電子移動は起きずモット絶縁体となっています。

3個のLaを2個のCaで置換すると、電荷補償のため図8の右のように、4個のMnが生じます。 $Mn^{3+}(3d^3)$ においては $t_{2g}$ 軌道が満ち、 $e_g$ 軌道は空なので、ほかの $Mn^{3+}$ から電子が移ることができ、金属的な導電性を生じます。このとき隣接するMn原子の磁気モーメントのなす角を $\theta$ とすると、 $e_g$ 電子の飛び移りの確率は $\cos(\theta/2)$ に比例します。 $\theta=0$ (スピンの平行)のとき飛び移りが最も起こりやすく、運動エネルギーの分だけエネルギーが下がるので強磁性となります。これを二重交換相互作用といいます。

## 8. 自発磁化が生じるメカニズム：分子場理論

絶縁性の磁性体では、原子磁石が向きをそろえて並ぶと考えることで、自発磁化の大きさが説明できます。

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(文献11)。ワイスは、図9aに示すように、強磁性体の中から一つの磁気モーメントを取出し、そのまわりにあるすべての磁気モーメントから生じた有効磁場 $H_{\text{eff}}$ 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場を分子場とよびます。

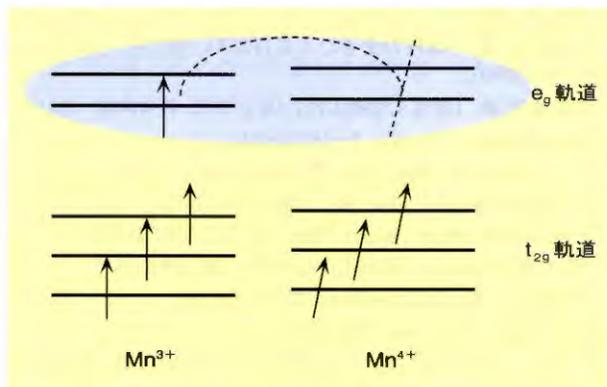


図8 二重交換相互作用

磁化 $M$ をもつ磁性体に外部磁場 $H$ が加わったときの有効磁界は $H_{\text{eff}}=H+AM$ と表されます。 $A$ を分子場係数とよびます。量子力学によれば、 $A$ は $A=2zJ_{\text{ex}}/(N(g\mu_B)^2)$ で与えられます。ここで $J_{\text{ex}}$ は交換相互作用、 $z$ は配位数、 $N$ は電子密度、 $g$ は $g$ 因子、 $\mu_B$ はボーア磁子です。この磁場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の磁化 $M_0=Ng\mu_B J$ で規格化して、

$$M/M_0 = B_J(g\mu_B H_{\text{eff}}/kT) \quad (5)$$

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 $J$ をパラメーターとするブリルアン関数という非線形関数(図10の赤、緑、青の曲線)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 $H_{\text{eff}}=AM$ を式(7)に代入し

$$\begin{aligned} M/M_0 &= B_J(g\mu_B AM J/kT) \\ &= B_J((2z J_{\text{ex}} J^2/kT) M/M_0) \end{aligned} \quad (6)$$

が成立しなければなりません。

ここで左辺を $y$ とおき( $y=M/M_0$ )、 $B_J$ の変数を $x$ とおくと、式(6)は

$$y = (kT/2z J_{\text{ex}} J^2)x \quad (7)$$

$$y = B_J(x) \quad (8)$$

の連立方程式となります。

これを図解したのが図10です。この図の曲線は式(8)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、黒色の直線は、式(7)を表します。その勾配は温度 $T$ に比例するので、温度が高いほど急に立ち上がります。

自発磁化が生じるのは、直線(7)と $J=5/2$ の曲線(8)の交点がある場合です。低い温度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。

図11は、両者の交点から自発磁化 $M$ の大きさを $T$ の関数として求めた曲線です。多くの強磁性体における、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。

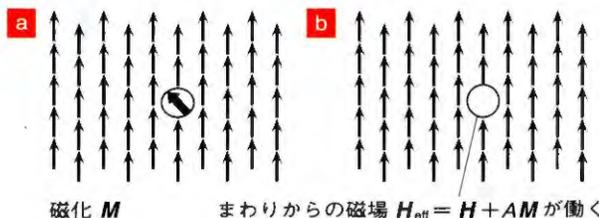
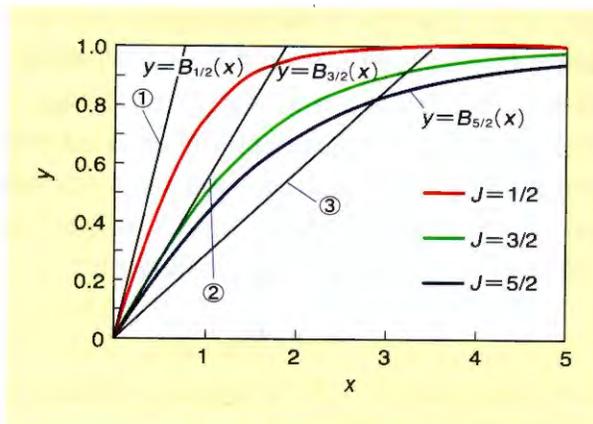


図9 ワイスの分子場



縦軸は  $kT$  で規格化した磁化. 曲線はブリルアン関数.  
 図10 分子場近似による自発磁化の求め方

金属の強磁性は、次回述べるように原子磁石の整列が原因ではなく、電子が結晶全体に広がっていると考えたバンド電子モデルではじめて説明できるのですが、磁化の温度変化が分子場近似で説明できることは不思議です。

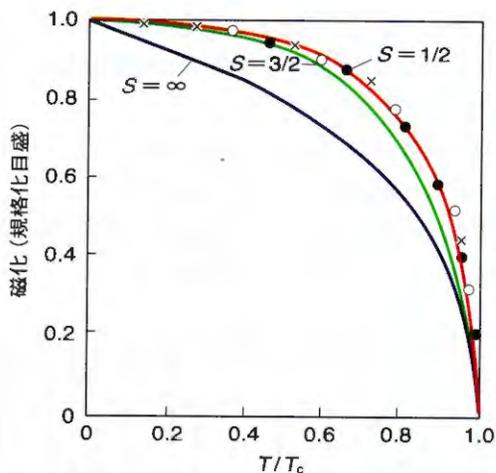
M. B. Stearns は、メスバウア効果の研究から、Fe の 3d 電子には局在性のものと非局在性のものがあるとしており (文献12)、分子場近似に貢献しているのは局在性の 3d 電子の存在によるのかもしれませんが。

### 9. 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、キュリー則に従い、

$$\chi = C/T \quad (9)$$

で与えられます。もし、 $1/\chi$  を  $T$  に対してプロットして図12の



×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。

図11 自発磁化の温度変化

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・ワイス則

$$\chi = C/(T - \theta_p) \quad (10)$$

で与えられます。  $\theta_p$  のことを常磁性キュリー温度とよびます。  $1/\chi$  を  $T$  に対してプロットしたとき図12の下の直線のように、外挿して横軸を横切る値が  $\theta_p$  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。

キュリー・ワイス則は、ワイスの分子場理論に基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  $H_{\text{eff}}$  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、

$$\chi = M/H = C/(T - \theta_p) \quad (11)$$

となって、キュリー・ワイス則が導かれました。

### 10. まとめ

今回の講座では、はじめに原子のミクロな描像に基づいて原子の磁気モーメントの起源を明らかにし、ついで、強磁性や反強磁性のような磁気秩序が生じる原因である交換相互作用、自発磁化の生じる仕組みや磁化の温度変化をワイスの分子場理論で説明しました。

### 参考文献

1. 佐藤勝昭 著, 「理科力をきたえる Q & A」, 第3章, SBクリエイティブ (2009).
2. 佐藤勝昭 著, 「磁気工学超入門」, 第2, 3章, 共立出版 (2014).
3. H. A. Kramers, *Physica*, 1, 182 (1934).
4. P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, 79, 350 (1950).
5. J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, 100, 564 (1955).
6. J. Kanamori, *Prog. Theoret. Phys.*, 17, 177, 197 (1957).
7. M. A. Ruderman, C. Kittel, *Phys. Rev.*, 96, 99 (1954).
8. T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.*, 16, 45 (1956).
9. K. Yoshida, *Phys. Rev.*, 106, 893 (1957).
10. C. Zener, *Phys. Rev.*, 81, 446; 82, 403; 83, 299; 85, 324 (1951).
11. P. R. Weiss, *Phys. Rev.*, 74, 1493 (1948).
12. M. B. Stearns, *Physics Today*, 31, 34 (1978).

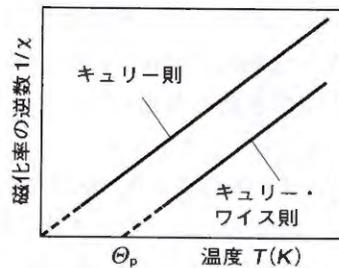


図12 キュリー則とキュリー・ワイス則