

# 講義ノート 磁性 第5回

2022年5月11日 勝本信吾 東京大学物性研究所 (理学系研究科物理学専攻)

磁気共鳴について、前回は、「回転座標に乗って見る」という概念を導入した。その際はすべて Heisenberg 描像で演算子の時間変化として角運動量の運動を考えた。結果は、式 (2.83) のように古典的な磁気モーメントを考えて運動方程式を立てたものと同じになる。そこで、以下では、簡単のため、系のマクロな磁気モーメント  $\mathbf{M}$  に対する古典的な運動方程式に現象論的にエネルギー緩和を取り入れたものを扱う [1]。

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}]_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (2.89a)$$

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}]_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2}. \quad (2.89b)$$

$T_1, T_2$  はそれぞれ、縦、横緩和時間、あるいはエネルギー、位相緩和時間などと呼ばれる。 $\mathbf{H}$  を用いているのは、 $\mathbf{M}$  の存在による混乱を避けるため、磁気回転比の式 (2.14) のところの定義から、次元が合うように変更するが、 $\mathbf{B}$  を用いても本来は問題ない。磁場は、 $z$  軸方向の  $\mathbf{H}_0$  と、 $xy$  面内の角振動数  $(-)\omega$  の回転磁場  $\mathbf{H}_1/2$  を考え、

$$\mathbf{H} = \left( \frac{H_1}{2} \cos \omega t, -\frac{H_1}{2} \sin \omega t, H_0 \right) \quad (2.90)$$

とする。角運動量からモーメントを計算する際に負号が付いた (式 (1.80)) ことを考え、時計回りとした。従って運動方程式は、

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma[M_y H_0 + M_z \frac{H_1}{2} \sin \omega t] - \frac{M_x}{T_2}, \quad (2.91a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma[M_z \frac{H_1}{2} \cos \omega t - M_x H_0] - \frac{M_y}{T_2}, \quad (2.91b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma[-M_x H_1 \sin \omega t - M_y \frac{H_1}{2} \cos \omega t] + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.91c)$$

となる。

そこで、 $z$  軸の周りに時計回りに  $\omega$  で回転する座標系  $(x', y', z')$  ( $z' = z$ ) を考えると、

$$M_{x'} = M_x \cos \omega t - M_y \sin \omega t, \quad (2.92a)$$

$$M_{y'} = M_x \sin \omega t + M_y \cos \omega t \quad (2.92b)$$

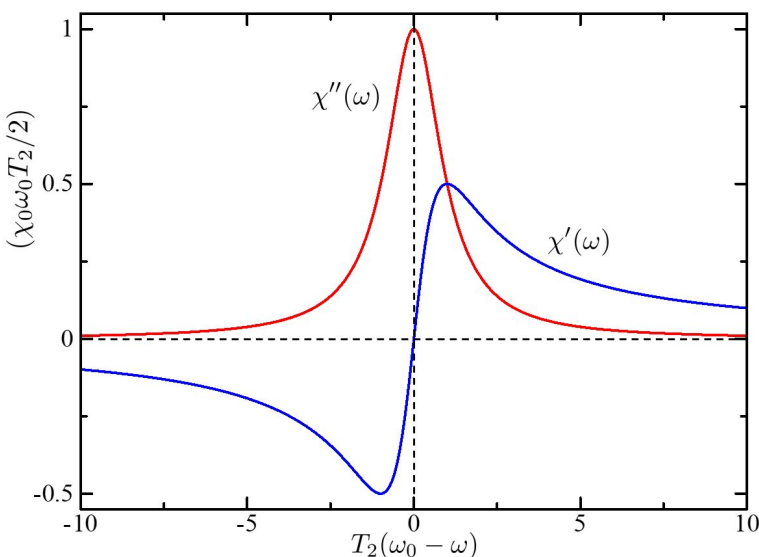


図 2.14 緩和がある場合の磁気共鳴による複素帯磁率の実部 ( $\chi'(\omega)$ , 青線) と虚部 ( $\chi''(\omega)$ , 赤線). 式 (2.96) をプロットしたもの。

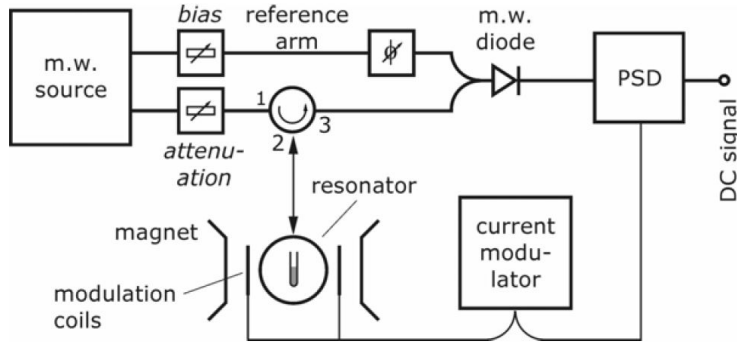


図 2.15 一般的な常磁性共鳴 (電子スピン共鳴) 実験のセットアップ. 1, 2, 3 と書かれた円の記号は、マイクロ波のサーキュレーター. 1 よりマイクロ波を入力し、試料を含む共鳴器から反射して戻って来たマイクロ波を 3 へ伝送する. PSD は位相敏感検波器. [2] より

である. 式 (2.92) により, 式 (2.91) を  $(M_{x'}, M_{y'}, M_z)$  についての運動方程式とし, 条件

$$\begin{aligned} \frac{dM_{x'}}{dt} = \frac{dM_{y'}}{dt} &= 0 \quad (\text{定常状態}), \\ M_z &\simeq M_0 = \chi_0 H_0 \quad (z \text{ 軸に近い状態}) \end{aligned} \quad (2.93)$$

を課すと, 次のような解が得られる.

$$M_{x'} = \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2 H_1 / 2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 (H_1 / 2)^2 T_1 T_2} \quad (2.94a)$$

$$M_{y'} = \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{H_1 / 2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 (H_1 / 2)^2 T_1 T_2}. \quad (2.94b)$$

$\omega_0$  は, 式 (2.86) のラーモア周波数  $\omega_L$  で  $B = \mu_0 H_0$  としたものである. これは,  $\mathbf{H}_1$  周りの歳差運動により磁気モーメントを倒そうとする傾向に対して緩和の効果が大きく,  $z$  軸周りのわずかな傾きで定常になっている状態である. 静止系からは,

$$M_x = \chi'(\omega) H_1 \cos \omega t + \chi''(\omega) H_1 \sin \omega t, \quad (2.95a)$$

$$M_y = -\chi'(\omega) H_1 \sin \omega t + \chi''(\omega) H_1 \cos \omega t \quad (2.95b)$$

である. ただし,  $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$  として

$$\chi'(\omega) = \frac{\chi_0 \omega_0}{2} T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}, \quad (2.96a)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{\chi_0 \omega_0}{2} T_2 \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (2.96b)$$

はそれぞれ帯磁率の実部と虚部,  $\chi = \chi' - i\chi''$  である. これらを  $\omega_0 - \omega$  に対してプロットすると, 図 2.14 のようになる.

実際の実験では, コイル  $L$  とキャパシタ  $C$  で構成された共鳴器のコイル中や, 空洞共鳴器中の磁場振幅が大きな箇所に試料を置き, 共鳴曲線の変化を調べる. 共鳴系のエネルギー散逸が増大すると, 共鳴曲線幅が広くなりピーク値が下がる\*1. 図 2.15 に良く使用される実験セットアップの例を示した. 共鳴器に入ったマイクロ波は導波管を通して試料を含む共鳴器に入って反射され, サーキュレーターによって干渉回路を通して検波器へ送られ, 最後は位相敏感検波器 (phase sensitive detector, PSD) を通して直流信号となる. 検出用の共鳴器の共鳴周波数変更は特にマイクロ波の場合面倒であるため, 多くの場合は固定し, マイクロ波周波数もピーク位置に固定する. 代わりに外部磁場を変化させて式 (2.86) により試料のラーモア周波数  $\omega_L$ , すなわち式 (2.96) の  $\omega_0$  を変化させて, 共鳴点の通過により共鳴曲線を得る. 係数にも  $\omega_0$  があるため, 磁場掃引によってこちらも変化するが, 1 次の緩やかな変化であるのに対して, 図 2.14 に示した共鳴点付近の線形は急峻であり, 通常その歪みは問題とはならない. 式 (2.96) の内, エ

\*1 このことは, 例えば計算用のモデルとして LC 回路中に抵抗を挿入することで代表させれば,  $R$  を変化させてインピーダンス対周波数曲線を描いてみるとわかる.

エネルギー散逸を生ずるのは (2.96b) の虚部の方であり、図 2.14 の赤線で示したような変化 (共鳴器の共鳴ピーク高さを見ていた場合はこれを上下逆さにしたもの) が得られる。

図 2.15 では、外部磁場に変調磁場を加えるためのコイルが描かれている。実際、100 kHz 程度の中低周波変調が加えられ、PSD を使用することで信号対雑音比を改善させることが多く行われる。このようにして得られる信号は、変調磁場の振幅を適当に小さく取ることによって式 (2.96b) の微分形となる。

## 2.9.2 電子角運動量共鳴の超微細構造

磁気共鳴の中でも、電子スピン共鳴 (electron spin resonance, ESR) あるいは電子常磁性共鳴 (electron paramagnetic resonance, EPR) は、スピン当りの磁気モーメントが大きく感度の高い手法である。原子内電子波動関数は原子核近傍にも振幅が存在するので、(核スピンを持った核種の場合) 核スピン  $I$  と電子総角運動量  $J$  との間に (本講義では後述する) 交換相互作用が生じ、超微細相互作用 (hyperfine interaction) と呼ばれる、

$$\mathcal{H}_{\text{HF}} = AI \cdot J \quad (2.97)$$

が働く。  $A$  は相互作用の強さを表すパラメーターである。これが、スピン軌道相互作用、式 (2.38), (2.39) と同型であることから、合成角運動量  $F = I + J$  について、 $\mathcal{H}$ ,  $F^2$ ,  $F_z$  の同時固有状態を  $|F, M_F\rangle$  とおいて、式 (2.41) と同様に、

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} |F, M_F\rangle = A \frac{F^2 - I^2 - J^2}{2} |F, M_F\rangle = A \frac{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)}{2} |F, M_F\rangle \quad (2.98)$$

である。

「超微細」相互作用と呼ばれる所以は、 $\mathcal{H}_{\text{SOI}}$  によって LS 多重項などが  $J$  の値により微細構造に分裂したものが、 $F$  に伴い、式 (2.97) によって更に微細な構造に分裂する要因となっていることである。磁気共鳴実験に深入りしている余裕はないので、具体的に核スピンによってどのような構造が生じるかまでは議論しないが、これが、様々な研究領域に広く深い情報を与えていることは、例えば “Hyperfine Interactions” という学術誌が長く出版を続けていることを見ても理解されるところである\*2。

## 2.9.3 常磁性塩の常磁性共鳴

本章で見てきた 3d 遷移金属イオンや 4f ランタノイドイオンを磁性ソースとして持つ常磁性塩は、磁性不純物濃度にもよるが、磁気モーメントの密度が高く、かつ絶縁体であるため表皮効果がなく高周波振動磁場も物質内部へ入りやすいことから、磁気共鳴の素材として格好の物質である。

ここで、実際の EPR データを見る例を紹介したい。EPR は高感度であるばかりでなく高分解能な情報を与え、現実の物質の EPR を考えるには、当然近似の精度を高める必要がある。3d 遷移金属の場合は、強い配位子場の近似で、軌道角運動量の寄与が消えるということを議論した。4f ランタノイドでは逆にスピン軌道相互作用を配位子場に優先した。しかし、これらは第一近似であり、前者においては、スピン軌道相互作用を考慮する必要があり、後者では結晶場による準位分裂を考慮する必要もある。超微細相互作用の解析は時間の都合で略すが、結晶場を取り入れた状態でスピン軌道相互作用と Zeeman 効果によってスピン状態がどのように分裂するかについては考えておきたい。このために良く使用される有効スピンハミルトニアン (effective spin Hamiltonian) の概念を導入しよう。これは、配位子場を含むポテンシャルを対角化する軌道状態が求まっているとして、考える関数空間をそこに限定し、スピン軌道相互作用と Zeeman 効果を摂動として扱うことを前提に、見かけ上軌道を含まず、本来の Hamiltonian と同じ結果を与える「Hamiltonian」を考えよう、というものである [3]。

配位子場ポテンシャルを含む無摂動 Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{orb}} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{CF}}$  を対角化する固有軌道関数系  $\{\varphi_0, \varphi_1, \dots\}$  を考え、ケット表示を  $|n\rangle_o$  とする。エネルギー固有値を、 ${}_o\langle n | \mathcal{H}_{\text{orb}} | n' \rangle_o = E_n \delta_{nn'}$  のように書く。また、考える基底の全スピンを  $S$  として、そのスピン関数を  $\{\phi_{-2S}, \phi_{-2S+1}, \dots, \phi_{2S}\}$ 、ケット表示を  $|m\rangle_s$  とする。

\*2 <https://www.springer.com/journal/10751>

スピン軌道相互作用と Zeeman 効果による摂動ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}' = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \mu_B (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) \cdot \mathbf{H} \quad (2.99)$$

である。電子の  $g$  因子を  $g_e$  と書いた。波動関数を

$$\Psi = \sum_{nm} a_{nm} \varphi_n \phi_m = \sum_{nm} a_{nm} |n\rangle_o |m\rangle_s \quad (2.100)$$

のように展開する。全ハミルトニアン  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{orb}} + \mathcal{H}'$  の固有方程式を

$$\mathcal{H}\Psi = (\mathcal{H}_{\text{orb}} + \mathcal{H}')\Psi = E\Psi \quad (2.101)$$

と書く。ここで、例えば、 ${}_o\langle l|\mathcal{H}'|n\rangle_o$  のように書くと、これは軌道部分についてのみの積分であり、スピン部分の演算子が残る演算子である点に注意する。その上で、軌道部分についてのみ、エネルギーの 2 次摂動表式について積分をしたものを、スピンハミルトニアンとする。無摂動状態が縮退していた場合は、摂動論の処方に従い基底を変更するが、混乱はないと思うので、 $|n\rangle_o$  などの表記はそのまま使用する。また、その際、摂動行列要素は、基底状態  $|0\rangle_o$  との間のものでのみ考える。以上より、

$$\tilde{\mathcal{H}} = {}_o\langle 0|\mathcal{H}'|0\rangle_o + \sum_{n \neq 0} \frac{{}_o\langle 0|\mathcal{H}'|n\rangle_o {}_o\langle n|\mathcal{H}'|0\rangle_o}{E_0 - E_n} \quad (2.102)$$

を得る<sup>\*3</sup>。

配位子場を考慮したことで、一般に軌道角運動量はクエンチし、 ${}_o\langle 0|\mathbf{L}|0\rangle_o = 0$  であるから、

$${}_o\langle 0|\mathcal{H}'|0\rangle_o = g_e \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} \quad (2.103)$$

である。同様に、

$${}_o\langle 0|\mathcal{H}'|n\rangle_o = {}_o\langle 0|\mathbf{L}|n\rangle_o \cdot (\lambda \mathbf{S} + \mu_B \mathbf{H}) \quad (2.104)$$

であるから、

$$\tilde{\mathcal{H}} = g_e \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} - (\lambda \mathbf{S} + \mu_B \mathbf{H}) \Lambda (\lambda \mathbf{S} + \mu_B \mathbf{H}) \quad (2.105)$$

が得られる。 $\Lambda$  は

$$\Lambda_{ij} = \sum_{n \neq 0} \frac{{}_o\langle 0|L_i|n\rangle_o {}_o\langle n|L_j|0\rangle_o}{E_n - E_0} \quad (i, j = x, y, z) \quad (2.106)$$

で与えられるテンソルである。これを必ずしもゼロではない、として残した点が近似を進めた部分であり、固有エネルギーの異なる状態に一定時間存在して基底状態に戻る、というプロセスの寄与を考慮した結果スピン軌道相互作用の影響が現れた、と見ることができる。また、同じであるが、元々軌道状態の軌道角運動量期待値がゼロであるのは、そのように角運動量正負の状態が重ね合わせられているからであり、 $n$  の異なる状態では和の取り方が異なるため、有限になる、と見することもできる。式 (2.105) を展開して

$$\tilde{\mathcal{H}} = \mu_B \mathbf{S} g_e (\mathbf{1} - \lambda \Lambda) \mathbf{H} - \lambda^2 \mathbf{S} \Lambda \mathbf{S} - \mu_B^2 \mathbf{H} \Lambda \mathbf{H} \quad (2.107)$$

である。第一項は、

$$\tilde{\mathbf{g}} = g_e (\mathbf{1} - \lambda \Lambda) \quad (2.108)$$

とすると、形式的に Zeeman 項となる。すなわち、 $g$  因子を (2.108) のようにテンソル形式に拡張したものと見ることができる。第二項は、テンソルの主軸を  $x, y, z$  に取って

$$-\lambda^2 \mathbf{S} \Lambda \mathbf{S} = D \left[ S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (2.109)$$

<sup>\*3</sup> この扱いには不満足な方もいられると思う。丁寧な説明は、[4] に tutorial review がある。また、日本語では、[5] に射影演算子形式を用いた理論的のがっちりした取り扱いが示されている。

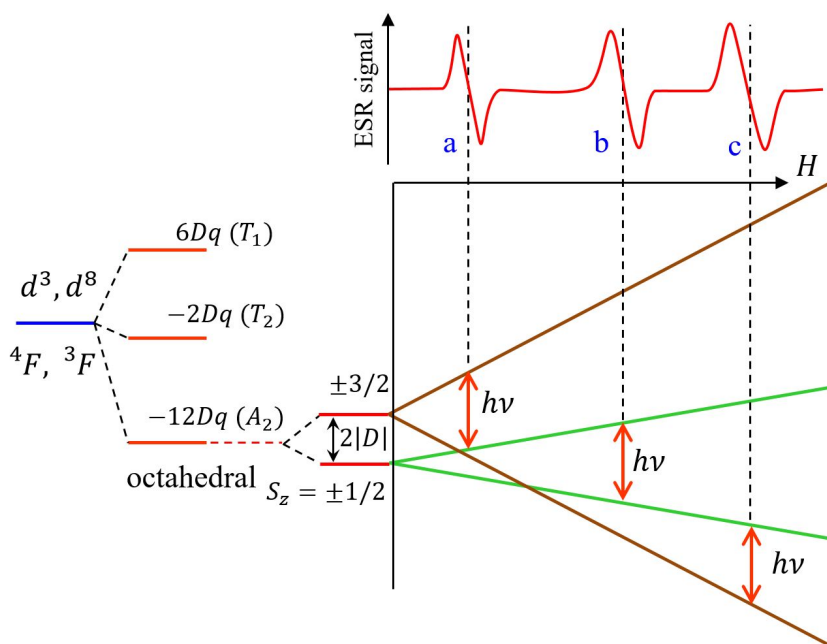


図 2.16 弱い結晶場の近似で考えた  $\text{Cr}^{3+}(3d^3, S=3/2)$  の準位分裂と磁場による Zeeman 分裂.  $E=0$  を仮定した. ESR signal の模式図は, マイクロ波の周波数  $\nu$  を図中の  $h\nu$  で示されたエネルギーになるように取った場合に期待される 3 本の吸収線について描いたもの.

の形に整理できる.  $D, E$  は,  $\lambda^2$  に比例し,  $\Lambda$  から求まる係数で, それぞれ正方対称, 斜方対称係数などと呼ばれている<sup>\*4</sup>. 第三項は磁場誘起の軌道磁気モーメントの効果で前二項より通常小さく準位分裂にも寄与しないので通常は落とす. 以上から,

$$\tilde{H} = \mu_B \mathbf{S} \tilde{g} \mathbf{H} + D \left[ S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E(S_x^2 - S_y^2). \quad (2.110)$$

ごく簡単な例として,  $\tilde{g}$  は等方的,  $E=0, S=3/2$  の場合を考える. EPR に応答するスピン準位は,  $S_z = \pm 1/2, \pm 3/2$  の 4 つで,  $H=0$  では,  $|S_z|$  が  $1/2, 3/2$  で 2 つの準位に縮退している. この間隔は (2.110) より  $2|D|$  になる. 図 2.16 にそのような例を示した.  $(3d)^3$  のような電子配置を持った LS 多重項を考え, 付録 5A で簡単に述べた弱い結晶場の近似を使うと, 正八面体ポテンシャルによって基底状態は  $S=3/2$  の  $A_2$  状態となる. これは, ちょうど上

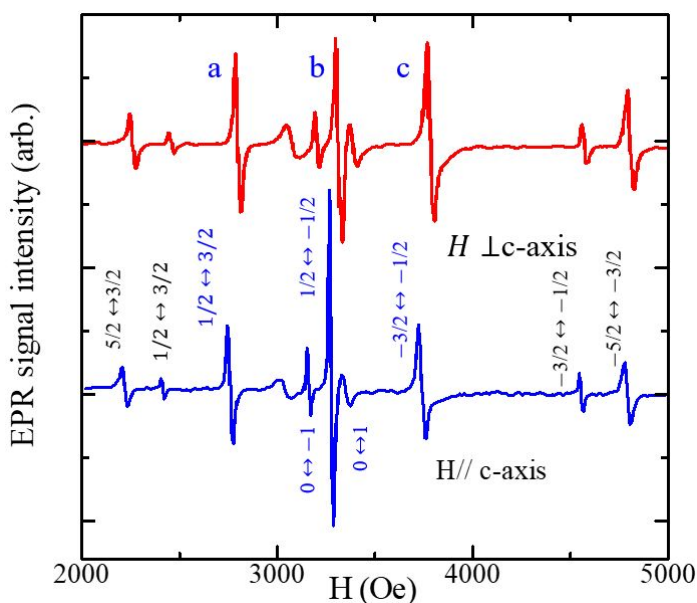


図 2.17  $\text{BaTiO}_3$  に 1% の  $\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$  を不純物添加 (ドーピング) した試料の EPR スペクトル. 青線, 赤線は, それぞれ結晶の  $c$ -軸に平行な静磁場, および垂直な静磁場を加えた場合のデータで, 見やすくするためにオフセットを加えている. a, b, c とアサインされたピーク (微分されているため分散形になっている) は図 2.16 の a, b, c に対応する. マイクロ波は X-band (9-10 GHz) で正確には示されていない. 青字は,  $\text{Cr}^{3+}$  の  $S=3/2$  および  $\text{Cr}$  が 2 個付くことで生じた  $S=1$  の遷移, 黒字は  $\text{Fe}^{3+}$  の  $S=5/2$  の遷移. [6] より.

<sup>\*4</sup>  $D$  や  $E$  など, 全く同じ記号を異なるパラメーターに何度も利用し, 極めて紛らわしい. これらは業界用語, ジャーゴンとして多くの論文に共通して使用され, 1 つのダイアグラムや表の中に異なる意味で共存していることも珍しくない. 面倒な概念を簡単な記号で表さざるを得ない分野であり, 致し方ない面もある. 読者は文脈で判断するしかない.

Ion	Crystal	g	$ D $ (cm <sup>-1</sup> )	$ E $ (cm <sup>-1</sup> )
Fe <sup>3+</sup>	BaTiO <sub>3</sub>	2.000	0.022	0.0079
	another report	2.003	0.0987	
Cr <sup>3+</sup>	BaTiO <sub>3</sub>	1.975	0.046	0.0055
	h-BaTiO <sub>3</sub>	H1 $g_z=$	1.9797	0.105
		H1 $g_{x,y}=$	1.9857	
	H2 $g_z=$	1.9736	0.3220	
H2 $g_{x,y}=$		1.9756		

表 2.9 図 2.17 の EPR 吸収線から得られた, BaTiO<sub>3</sub> 中に 1% ドープした Fe<sup>3+</sup> および Cr<sup>3+</sup> イオンの  $g$ ,  $|D|$ ,  $|E|$  の値をまとめたもの。

で考えた状態であり、磁場を加えると上記 4 つのスピンの状態に図のように分裂する。  $h\nu$  が図中の赤い矢印の長さになる周波数  $\nu$  の振動磁場を印可すると、温度が十分に高く、どの状態も占有確率があるとすれば、a, b, c とラベル付けした位置に吸収線が現れることになる。

実際の系で、Cr<sup>3+</sup> ( $d^3$ ,  $^4F$ ) は比較的これに近い状態になることが多い。図 2.17 は一例で、誘電体としてポピュラーな BaTiO<sub>3</sub> の立方体型結晶に、1% と、多量の Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> をドープした試料の EPR 吸収線である。図 2.16 の a, b, c に相当する 3 つのメインピークが生じている [6]。磁場の向きを変えても変化はなく、 $\tilde{g}$  は等方的であるが、ピーク位置から  $E$  が有限であるとされている。ドープされた Cr<sup>3+</sup> は対称性が下がった正方格子 (tetragonal) 状態にあるものと考えられる。なお、 $S = 1$  状態の吸収ピークは、Cr の 2 量体によるものとされている。得られたパラメーターは表 2.9 にまとめられている。

また、BaTiO<sub>3</sub> には六方晶 (hexiagonal) の結晶相 (h-BaTiO<sub>3</sub>) も存在し、この場合は、同じ Cr<sup>3+</sup> 不純物でも吸収線の様相は全く異なる。しかし、この場合も、表 2.9 にあるように、異方的な  $\tilde{g}$  を考えたスピンハミルトニアン (2.110) によって説明され [7]、表中のパラメーターが得られている。

### 2.9.4 磁気冷凍

磁気冷凍は、室温から超低温まで、磁気モーメント系 (作業物質) を選ぶことで広い温度域で冷却能を発揮できる冷却方法である。常磁性塩を使った磁気冷凍 (magnetic refrigeration) が極低温環境発生法の主役であったのは、1960 年代頃までであり、その後は、1 K 以下の領域は希釈冷凍機が主に使用されるようになった。一方、数 mK 以下の領域では、ポメラニク冷却なども使用されたが、主力は核スピンを使った磁気冷凍である核断熱消磁法 (adiabatic demagnetization of nuclear spins) であった。超低温以外の領域でも磁気冷凍は一部の用途には使用されており、冷却剤は常磁性塩ではなくスピン間相互作用により相転移を伴う物質を使い、比較的高温でも大きな冷却能を出そうとす

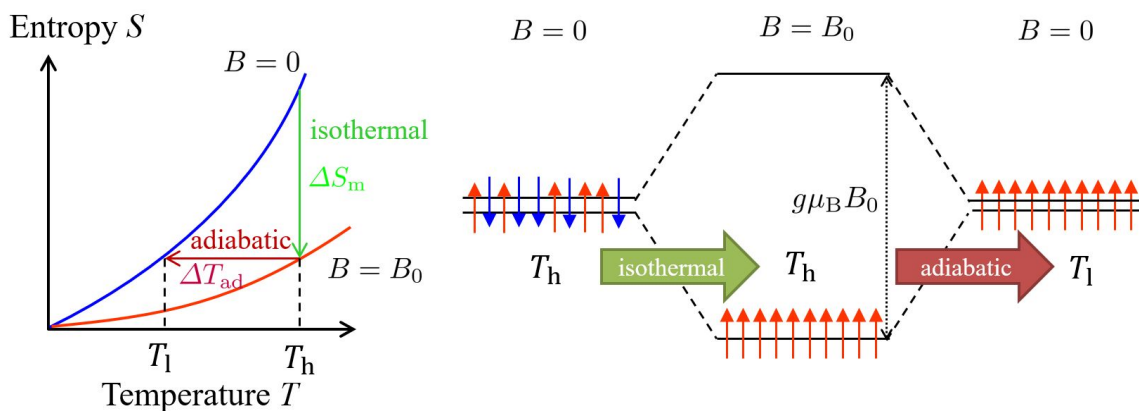


図 2.18 磁気冷凍の概念図。左：磁気系のゼロ磁場と有限磁場下での温度対エントロピーの模式図。緑矢印が最初の等温磁場印可過程。茶色矢印が続く断熱消磁過程。右：磁気系を単純な 2 準位スピン系として、等温磁場印可と断熱消磁でのスピン分布の変化を模式的に描いたもの。



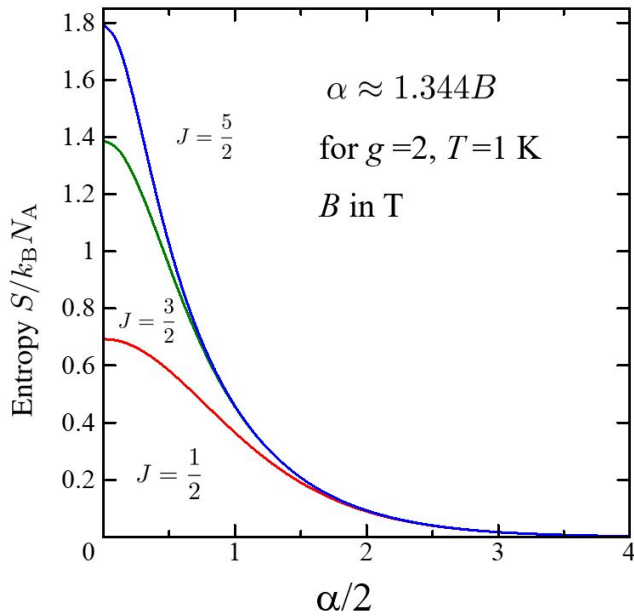


図 2.19 式 (2.113) のエントロピーを  $\alpha$  の関数として、 $J = 1/2, 3/2, 5/2$  についてそれぞれ計算したものを。

る試みが多く行われている。近年、その是非はともかく、水素を液化して運搬する可能性が探索され、冷却のために磁気冷凍を使用する開発研究も行われている [8]。

磁気冷凍の原理は簡単であり、自由なスピン系 (磁気系) はゼロ磁場で向きがばらばらでエントロピーが最大であるが、等温状態にして磁場を印可していくと、Zeeman 分裂によって向きが磁場方向にそろふ。これによってエントロピーは減少する。すなわち、外部に熱が排出される。その後、断熱状態として磁場を下げていくと、熱の出入りがないためエントロピーは一定である。スピン分布で言うと、基底状態と励起状態間のエネルギー差が小さくなっているにも関わらず、励起状態の分布が増えないので、この分布に対応する温度は下がる。このスピン系を熱作業物質として被冷却物質に熱接触させると、スピン系が被冷却物質からエントロピーを獲得し、吸熱することになる。以上の冷却過程をまとめたものを図 2.18 に示した。

全角運動量  $J$  の常磁性イオン系のエントロピー  $S$  は、ゼロ磁場では 1 mol あたり  $S = k_B N_A \ln(2J + 1)$  である。温度  $T_i$  で等温的に磁束密度  $B$  の磁場を印可することに伴うエントロピー変化を  $\Delta S(B, T_i)$  と書くと、断熱消磁 (adiabatic demagnetization) によって到達する温度を  $T_f$  と書いて、

$$\Delta S(B, T_i) = S(0, T_i) - S(B, T_i) = \int_{T_f}^{T_i} \frac{C_m}{T} dT, \quad C_m = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{B=0} \quad (2.111)$$

である。  $C_m$  はゼロ磁場での系の比熱である。

この系の磁化  $M$  およびエントロピー  $S$  は式 (1.25) と同様に、次のように計算される。

$$M = N_A g \mu_B \left[ \frac{2J+1}{2} \coth \left( \frac{2J+1}{2} \alpha \right) - \frac{1}{2} \coth \frac{\alpha}{2} \right], \quad \alpha \equiv \frac{g \mu_B B}{k_B T}, \quad (2.112)$$

$$\frac{S}{N_A k_B} = \frac{\alpha}{2} \coth \frac{\alpha}{2} - \frac{2J+1}{2} \alpha \coth \left[ \frac{2J+1}{2} \alpha \right] + \ln \left[ \frac{\sinh[(2J+1)\alpha/2]}{\sinh \alpha/2} \right]. \quad (2.113)$$

これを、 $J = 1/2, 3/2, 5/2$  の場合について図 2.19 に描いた。  $\alpha$  は、 $g = 2$ 、 $T = 1$  K とすると、 $B$  の単位を T として  $\alpha \approx 1.344B$  であるから、自由なスピン系であれば、 $T = 1$  K、で  $B = 2$  T 程度の印加で、エントロピーの大半を除去できる。

常磁性塩の場合は、以上のように、格子振動など他の自由度がクエンチするような低温でもスピン系が比較的大きなエントロピーを維持しているため、低温をベースにして極低温を得るために使用されることが多かった。しかし、例えば、磁場によって相転移を発生させることができる物質を作業物質に選べば、高い温度でも磁場によって大きなエントロピー減少が得られる可能性がある。これは、Maxwell の関係式

$$\left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B \quad (2.114)$$

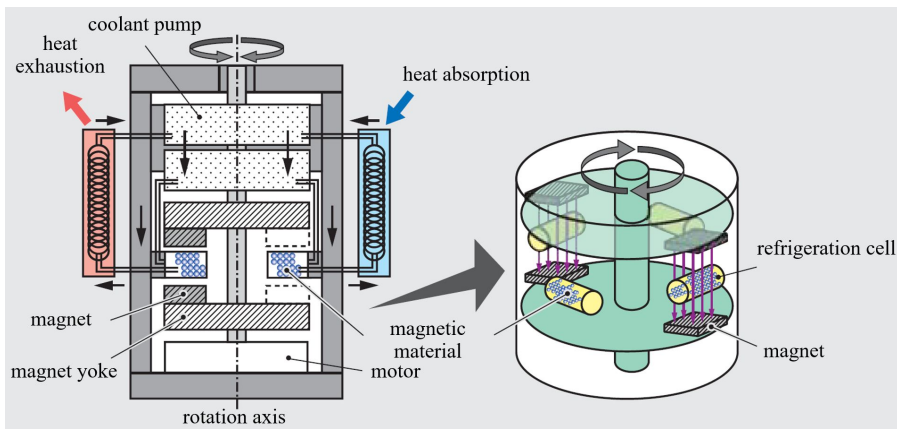


図 2.20 能動的蓄冷型磁気冷凍 (Active Magnetic Refrigeration) の模式図。齊藤明子 東芝レビュー Vol.62, 78 (2007) より。

より、エントロピーの磁場変化は、磁化の温度微分に比例していることから理解される。

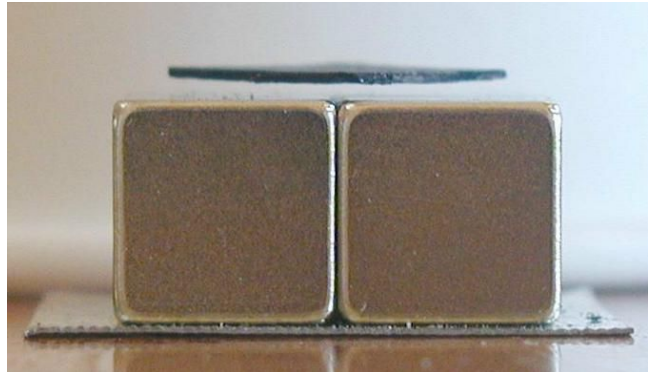
室温付近で冷却能を持つ磁気冷凍作業物質として良く使用されるのが、289 K のキュリー温度 (強磁性転移温度, 強磁性は次々章以降の課題) を持つ Gd である。室温付近での実用化を目指して、更に作業物質や、方式の研究開発が進められている。熱流入が常時生じている環境での使用を考え、連続的な冷却を行う方式が、図 2.20 に示した、能動的蓄冷型磁気冷凍 (Active Magnetic Refrigeration, AMR) で、磁場の印加と消磁には永久磁石を回転テーブルに設置し、作業物質を固定した冷却室を挟んで通過させることによって行う。冷却室に冷媒を通すことで連続的に冷却を行うことができる。

作業物質としては、強磁性体をナノ粒子化して分散させた巨大磁気モーメント物質や、後述するパウリ常磁性から磁場によって遍歴電子強磁性に一次相転移 (メタ磁性転移) する現象が生じる金属間化合物など、様々な提案検証が行われている。機会があれば、講義でも紹介したい。すでに一部社会実装、商業化も行われている。



## 第3章

# 伝導電子の磁性



グラファイトの磁気浮上

<https://sci-toys.com/scitoys/scitoys/magnets/pyrolytic-graphite.html>

前章では、主に磁性イオンを含む絶縁体の常磁性について見てきた。電子スピン間の相互作用によって相転移が生じて現れる磁性については次章以降に調べていくが、ここでは、金属の伝導電子が示すそれ以外の磁性について簡単に見ておこう。

### 3.1 パウリ常磁性

#### 3.1.1 伝導電子の状態

結晶中の電子状態は、離散的空間並進対称性により、エネルギー軸上ではエネルギーギャップで隔てられたエネルギーバンドで記述される。電子はフェルミ粒子でフェルミ統計に従い、系の粒子数とエネルギーバンドにより決まるフェルミ準位が存在する。ブロッホ関数で記述される軌道状態は、ゼロ磁場下では上下スピン状態が縮退している。金属では、フェルミ準位がエネルギーバンドの中に存在し(伝導帯)、フェルミエネルギー  $E_F$  は通常、当該バンドの下端から測ったフェルミ準位位置を指す。金属では、室温では  $E_F \gg k_B T$  であり、分布はフェルミ縮退している。

実際の金属では、 $k$  空間内で異なるバンドが重なるなど、複雑な様相を呈していることも多いが、物理的な本質を調べるための理論的なモデルとしてここでは、 $k$  空間の中心に1つだけ単一有効質量で記述されるバンドが存在する、というものを採用する。更に、電子間のクーロン相互作用は必ず存在するものであるが、ここでは、相互作用しない電子系のモデルを考える。このようなモデルが実際の金属の電子系の振舞いを良く説明できることは、ランダウのフェルミ流体論 (Fermi liquid theory) によって裏付けられている [9, 10]。

#### 3.1.2 電子系のスピンによる磁気応答

まず、電子のスピンによる磁気応答を見るため、自由な電子系に Zeeman 項だけを付け加えた Hamiltonian を、第2量子化を用いて、

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} E_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} g \mu_B B \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sigma c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (3.1)$$

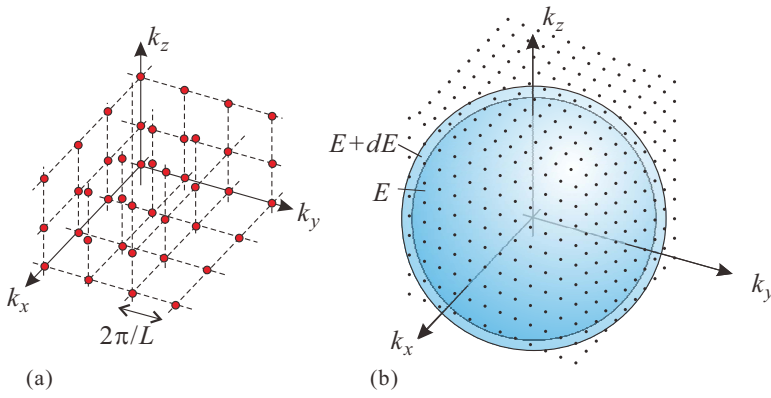


図 3.1 (a) 1 辺  $L$  の立方体周期境界条件に対して、自由電子の波数が取り得る点を赤い点で表した。(b) 状態密度を得るため、エネルギーが  $E$  と  $E + dE$  の間の球殻中にある  $\mathbf{k}$  可能点 (式 (3.2)) の数を数える。

と書く。  $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$  は、波数  $\mathbf{k}$ 、スピン  $\sigma$ 、ただし、 $\uparrow\downarrow$  に対しそれぞれ  $\sigma = \pm 1$ 、の電子生成演算子で、第 1 項が運動エネルギー、第 2 項が Zeeman エネルギーである。

波数ベクトル  $\mathbf{k}$  は、1 辺が  $L$  の立方体中での周期境界条件を取り、辺に沿って  $kL = 2n\pi$  ( $n$ : integer) などより、

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) \quad (n_x, n_y, n_z : \text{integers}) \quad (3.2)$$

とすることができる。この波数が取り得る値を、波数空間内の点として表したのが図 3.1(a) である。点密度は  $(L/2\pi)^3$  である。単位体積当たり、また一方のスピン方向についてのエネルギー状態密度を  $\rho(E)$  とする。強磁性体などでは、 $\rho$  はスピンの向きに依存するが、常磁性体で時間反転対称性のある系では、共通である。3 次元の自由電子系では、有効質量を  $m$  として、 $E_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$  であるから、 $E_{\mathbf{k}}$  が一定値  $E$  となる波数は、波数空間内では、半径  $k_E = \sqrt{2mE}/\hbar$  の球面上にある (3.2) の点である。 $\rho(E)$  を計算するには、図 3.1(b) のように、 $E$  と  $E + dE$  の球殻内にある点数を勘定して  $dE$  で割ればよい。よって、次が得られる。

$$\rho(E) = \frac{1}{L^3} \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 4\pi k_E^2 \frac{dk_E}{dE} = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\frac{mE}{2}}. \quad (3.3)$$

磁気モーメントの期待値は

$$-\frac{g\mu_B}{2} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sigma \langle c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = \frac{g\mu_B}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left[ f \left( E_{\mathbf{k}} - \frac{g\mu_B B}{2} \right) - f \left( E_{\mathbf{k}} + \frac{g\mu_B B}{2} \right) \right] \quad (3.4)$$

である。ここで、

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1} \quad (3.5)$$

は  $\mu$  を化学ポテンシャルとするフェルミ分布関数である。これより、磁化  $M$  は

$$M = \frac{g\mu_B}{2} \int_0^\infty dE \rho(E) \left[ f \left( E_{\mathbf{k}} - \frac{g\mu_B B}{2} \right) - f \left( E_{\mathbf{k}} + \frac{g\mu_B B}{2} \right) \right] \quad (3.6)$$

となる。 $\mu$  は、電子数密度を  $N_e$  として、

$$N_e = \int_0^\infty dE \rho(E) \left[ f \left( E_{\mathbf{k}} - \frac{g\mu_B B}{2} \right) + f \left( E_{\mathbf{k}} + \frac{g\mu_B B}{2} \right) \right] \quad (3.7)$$

であるが、これによって決まる  $\mu$  が、3.1.1 節で述べたフェルミエネルギー  $E_F$  である。

以上より、 $T = 0$  での伝導電子のスピン帯磁率は

パウリ常磁性帯磁率

$$\chi_{\text{Pauli}} = \left( \frac{g\mu_B}{2} \right)^2 [2\rho(E_F)] \quad (3.8)$$

のように求められる。以上のように、フェルミ縮退した自由電子系のスピン帯磁率は、フェルミ準位状態密度に比例する一定値となる。これをパウリ常磁性 (Pauli paramagnetism) と呼ぶ。更に一般のバンド構造においても、フェルミ液体として扱える場合にはこれが成立する。

## 3.2 ランダウ反磁性

古典的な荷電粒子系が磁性を持ちえないことは、Bohr-van Leeuwen の定理として紹介した。実際の荷電粒子系においては、局所ポテンシャルでの軌道量子化やスピンのない場合においても量子化により磁性が現れる。これを見ておこう。

### 3.2.1 ランダウ量子化

ランダウ量子化は、磁場の下にある自由荷電粒子系に普遍的にみられる現象で、特に2次元系では量子ホール効果と呼ばれる著しい効果を生む。これについては、別の講義(例えば講師の半導体講義ノート)等で見てください。ここではこれが軌道磁性に与える影響を調べる。今回は、軌道運動を直接取り扱う必要があるため、Hamiltonian を

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_i (\mathbf{p}_i + e\mathbf{A})^2 \quad (3.9)$$

とし、ランダウゲージ  $\mathbf{A} = (0, Bx, 0)$  によって、 $z$  方向に磁場  $B$  が印可された状態を考える。ここでは  $m$  は電子質量とする。一電子の Schrödinger 方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \left( \frac{\partial}{\partial y} - i \frac{eB}{\hbar} x \right)^2 \right] \psi = E\psi \quad (3.10)$$

となる。ここで、(3.10) の左辺演算子部分に座標が直接現れているのは  $x$  のみであることに着目し、 $y, z$  の両方向には平面波的な波動関数、 $\psi = \exp[i(k_y y + k_z z)]u(x)$  と置いてみると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{d^2 u}{dx^2} + \left( k_y - \frac{eB}{\hbar} x \right)^2 u \right] = \left( E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) u \quad (3.11)$$

である。これは、

$$x_c = \hbar k_y / eB \quad (3.12)$$

を中心とした調和振動子の方程式の形になっている。

調和振動子の振動数  $\omega_c$  は、

$$\frac{m\omega_c^2}{2} = \frac{(eB)^2}{2m} \quad \therefore \omega_c = \frac{eB}{m} \quad (3.13)$$

である。これをサイクロトロン振動数 (cyclotron frequency) と呼ぶ。エネルギー固有値は、

$$E(n, k_z) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + (2n + 1) \mu_B B \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.14)$$

のように、磁場が印可されている  $z$  方向には自由電子であるが、 $xy$  方向には離散的に量子化されている。これをランダウ量子化 (Landau quantization) と呼ぶ。特に (3.14) の  $n$  で指定される調和振動子エネルギー準位を、ランダウ準位と呼ぶ。

一様なはずだった  $xy$  面内の波動関数が極めて異方性の強いものになり、違和感を感じるかもしれないが、ランダウゲージを使って解きやすい形で解いたためにこのようになったもので、例えば対称ゲージを使えば  $x, y$  両方に局在し対称な固有波動関数を得ることもできる。これらは、 $n$  に対して縮退しており、線形結合を取ることで、空間分布が非常に異なる固有波動関数を得ることができる。ランダウ量子化は、古典からのアプローチではサイクロトロン運動が空間局在を通して離散量子化したと見るができるが、サイクロトロン運動の中心座標の自由度が残っているため、縮退度が極めて大きく、線形結合によって様々な外見の固有関数が得られるものである。

### 3.2.2 軌道反磁性

ランダウゲージで Schrödinger 方程式を解いて得られた,  $\exp[i(k_y y + k_z z)]u(x)$  の型の波動関数について, やはり 1 辺  $L$  の立方体での規格化を考える.  $z$  方向は自由電子の場合と同じで,  $k_z = (2\pi/L)n_z$  ( $n_z = 0, \pm 1, \dots$ ),  $E_z = \hbar^2 k_z^2/2m$  より,  $z$  方向の運動エネルギー  $E_z$  以下の可能な  $k_z$  の数は,  $2L\sqrt{2mE_z}/h$  である.  $y$  方向も形式的には平面波であるから, 周期境界条件により

$$k_y = \frac{2\pi}{L}n_y \quad (n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (3.15)$$

である. 一方,  $k_y$  は  $x$  方向の調和振動の中心  $x_c$  と (3.12) のように比例関係にあるので,  $x_c$  が  $[-L/2, L/2]$  にあるとすると,

$$-\frac{L}{2} \leq \frac{\hbar}{eB}k_y = \frac{\hbar}{eB} \frac{2\pi}{L}n_y \leq \frac{L}{2} \quad \therefore |n_y| \leq \frac{eBL^2}{4\pi\hbar}$$

である. すなわち,  $xy$  面内の 1 つの Landau 準位の縮重度は  $eBL^2/h$  である.

以上から, 全エネルギーが  $E$  以下の状態数  $\Omega(E)$  は,

$$\Omega(E) = \frac{L^3}{h^2} \sqrt{8meB} \sum_{n=0}^{n_{\max}} \sqrt{E - (2n+1)\mu_B B} \quad (3.16)$$

となる. ただし,

$$n_{\max} = \text{int} \left( \frac{E - \mu_B B}{2} \right) \quad (3.17)$$

である. 状態密度は  $d\Omega/dE$  であるから, この電子系の自由エネルギーはスピン自由度 2 を考慮して

$$F = N\mu - 2k_B T \int \frac{d\Omega}{dE} \ln\{1 + \exp[-(E - \mu)/k_B T]\} dE \quad (3.18)$$

である. 積分の部分を実次のように部分積分する.

$$\begin{aligned} \int \frac{d\Omega}{dE} \ln\{1 + \exp[-(E - \mu)/k_B T]\} dE &= - \int \Omega(E) \left( -\frac{1}{k_B T} \right) \frac{\exp[-(E - \mu)/k_B T]}{1 + \exp[-(E - \mu)/k_B T]} dE \\ &= \frac{1}{k_B T} \int \left[ \int \Omega(E) dE \right] \frac{d}{dE} \frac{1}{1 + \exp[(E - \mu)/k_B T]} dE \\ &= \frac{1}{k_B T} \frac{2\sqrt{8m}}{3} \frac{eBL^3}{h^2} \int \sum_{n=0}^{n_{\max}} [E - (2n+1)\mu_B B]^{3/2} \frac{d}{dE} \frac{1}{1 + \exp[(E - \mu)/k_B T]} dE. \end{aligned}$$

$\mu_B$  の定義  $e\hbar/2m$  を使用すると, 次のように計算できる.

$$F = N_e \mu - A \int \phi(E) \frac{d}{dE} \frac{1}{1 + \exp[(E - \mu)/k_B T]} dE, \quad (3.19a)$$

ただし,

$$A = \frac{16L^3}{3\pi^2 \hbar^3} m^{3/2} (\mu_B B)^{5/2}, \quad (3.19b)$$

$$\phi(E) = \sum_{n=0}^{n_{\max}} \left[ \frac{E}{2\mu_B B} - \left( n + \frac{1}{2} \right) \right]^{3/2} \quad (3.19c)$$

である.  $B \rightarrow 0$  で,

$$F = N_e E_F - A\phi(E_F) \quad (3.20)$$

となる.

ここで,  $x \gg 1$  の漸近形

$$\sum_{n=0}^{n_{\max}} \left[ x - \left( n + \frac{1}{2} \right) \right]^{3/2} \approx \frac{2}{5} x^{5/2} - \frac{1}{16} x^{1/2} + \dots \quad (3.21)$$

を使用する. これは,  $q_x(y) = (x - y)^{3/2}$  に対してオイラーの和公式を使用して

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{n_0} q_x(n + 1/2) &\approx \int_0^{n_0+1} dy q_x(y) - \frac{1}{24} [q'_x(n_0 + 1) - q'_x(0)] \\ &\approx \frac{2}{5} x^{5/2} - \frac{1}{16} x^{1/2} \end{aligned}$$

から得られる. 従って, 漸近展開

$$\phi(E) = \frac{2}{5} \left( \frac{E}{2\mu_B B} \right)^{5/2} + \frac{1}{16} \left( \frac{E}{2\mu_B B} \right)^{1/2} + \dots \quad (3.22)$$

が得られ, 自由エネルギーは

$$F = \text{const.} - \frac{L^3}{3} \rho(E_F) (\mu_B B)^2 + \dots \quad (3.23)$$

となり, 自由な電子の単位体積当たりの反磁性帯磁率が

ランダウ反磁性帯磁率

$$\chi_{\text{Landau}} = -\frac{2}{3} \rho(E_F) \mu_B^2 \quad (3.24)$$

と得られた. これをランダウ反磁性 (Landau diamagnetism) と呼ぶ.

これはパウリ常磁性とは符号が逆で大きさは 1/3 であるから, 全体の帯磁率は次のようになる.

$$\chi = \chi_{\text{Pauli}} + \chi_{\text{Landau}} = \frac{4}{3} \rho(E_F) \mu_B^2. \quad (3.25)$$

## 付録 5A : 弱い結晶場の近似

講義の本編では, 3d 遷移金属イオンを扱う際に, 強い結晶場 (配位子場) の近似, すなわち, 結晶場中の 3d 電子の一電子状態を考え, これに電子を充填して多電子状態を考えた. これに対して, 4f ランタノイドイオンを扱ったのと同様に LS 多重項をまず仮定し, この多電子状態が結晶場中でどのように分裂するかを点群を用いて考える手法もある. これを弱い結晶場の近似と呼んでいる. 図 5A.1 に  $d^n$  状態が正八面体ポテンシャル中に置かれた場合の準位分裂を示した.

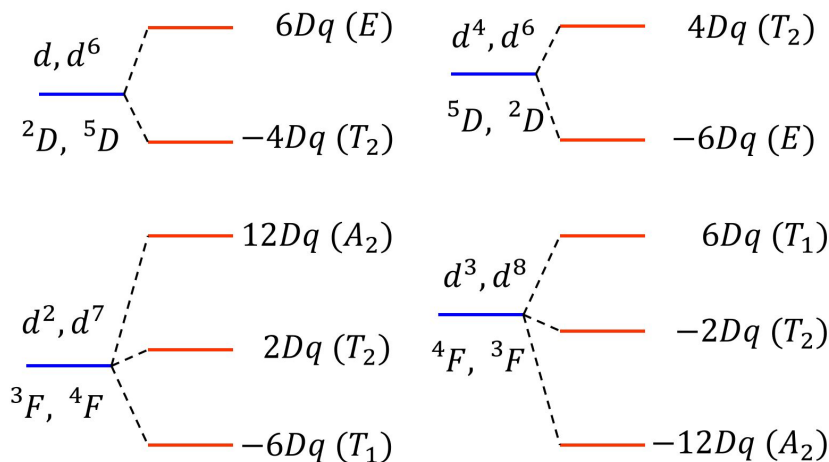


図 5A.1 弱い結晶場の近似において,  $d^n$  状態が正八面体配位の結晶場によって分裂する様子を示したもの.

## 参考文献

- [1] C.P. スリクター. 磁気共鳴の原理. シュプリンガー・フェアラーク東京, 7 1998.
- [2] Marcus A. Hemminga and Lawrence Berliner. *ESR Spectroscopy in Membrane Biophysics (Biological Magnetic Resonance Book 27) (English Edition)*. Springer, 8 2007.
- [3] M. H. L. Pryce. *Proc. Phys. Soc.*, Vol. A63, p. 25, 1950.
- [4] Mohammad Mostafanejad. Basics of the spin hamiltonian formalism. *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 114, No. 22, pp. 1495–1512, June 2014.
- [5] 上村 洗, 菅野 暁, 田辺 行人. 配位子場理論とその応用 (物理科学選書). 裳華房, 6 1969.
- [6] Sundar R. Bairavarasu, Matthew E. Edwards, Medury D. Sastry, Tatiana Kukhtareva, Holger M. Jaenisch, Rastgo H. Hawrami, Dimitrios Lianos, and Manmohan D. Aggarwal. Photo-EPR studies of photorefractive  $\text{BaTiO}_3$  heavily doped with  $\text{Cr}^{3+}$ : evidence of photo-induced dissociation of  $\text{Cr}^{3+}$  dimers. In Ruyan Guo, Shizhuo S. Yin, and Francis T. S. Yu, editors, *Photonic Fiber and Crystal Devices: Advances in Materials and Innovations in Device Applications*. SPIE, September 2007.
- [7] R Böttcher, E Erdem, H T Langhammer, T Müller, and H-P Abicht. Incorporation of chromium into hexagonal barium titanate: an electron paramagnetic resonance study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 17, No. 17, pp. 2763–2774, April 2005.
- [8] Koji Kamiya, Koichi Matsumoto, Takenori Numazawa, Shinji Masuyama, Hiroyuki Takeya, Akiko T. Saito, Naoya Kumazawa, Kazumi Futatsuka, Keigo Matsunaga, Tsuyoshi Shirai, Suguru Takada, and Teruhito Iida. Active magnetic regenerative refrigeration using superconducting solenoid for hydrogen liquefaction. *Applied Physics Express*, Vol. 15, No. 5, p. 053001, January 2022.
- [9] L. D. Landau. The theory of a fermi liquid. *Sov. Phys. JETP*, Vol. 3, pp. 920–925, 1957.
- [10] Piers Coleman. *Introduction to Many-Body Physics*. Cambridge University Press, 11 2015.