

# 講義ノート 磁性 第7回

2022年5月25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)

前回, Heitler-London 近似では強磁性相互作用(直接交換相互作用)が現れるものの, 電子のホッピングを加えて近似を上げると反強磁性相互作用成分が生じることを述べた. この電子移動による交換相互作用は, **運動交換相互作用(kinetic exchange interaction)**と呼ばれ, 多くの場合反強磁性相互作用を与えるが, 常にそうか, というと必ずしもそうではない\*<sup>1</sup>. また, 2原子モデルではスピン間相互作用は反強磁性的になることも述べた\*<sup>2</sup>. これまでの数値計算などの結果からは, 直接交換相互作用が単純に強磁性を発現する例はない, とされている. しかし, 直接交換相互作用の「概念」はHL近似から得られ, 何らかの「交換相互作用」が働くと考えて, Heisenberg Hamiltonian(Heisenberg 模型)を導入した. このように, 一見自由度が入れ替わり不思議な思いをさせられるが, これは付録7Aに述べた量子エンタングルメントを介した演算子の入れ替えと考えることができる. 数学的な扱いだけでなく, 実験的な応用でも量子エンタングルメントの大変大きな効果を使用できることを同付録で示している.

## 4.1.3 ハバード模型

電子移動による反強磁性的交換相互作用モデルの構造部分は, 次のような簡略モデルで見ることができる. 2つのサイト( $i, j$ )があるとし, その電子状態を  $|n; m\rangle$  と書く(サイト状態の間を ; で区切った). 2つのサイトの間のホッピングを考え, ホッピングを表す演算子を  $t(a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + \text{h.c.})$  と書く. Pauli 排他律により,  $|n; m\rangle = |\sigma; -\sigma\rangle$  を初期状態として, 中間状態として一方のサイトに2個の電子が寄った状態  $|0; \sigma, -\sigma\rangle$  を介してのホッピング  $|\sigma; -\sigma\rangle \rightarrow |0; \sigma, -\sigma\rangle \rightarrow |\sigma; -\sigma\rangle$  あるいは  $|\sigma; \sigma\rangle$  が可能である. この中間状態でのエネルギー増加を  $U$  と書く.

$$U = E(|0; \sigma, -\sigma\rangle) - E(|\sigma; -\sigma\rangle). \quad (4.19)$$

と, ホッピングの2次摂動によるエネルギー減少は, スピン反平行の場合のみ生じて, 大きさは  $|t|^2/U$  程度である.

以上の簡単なモデルは, **ハバード模型(Hubbard model)**と呼ばれるものである. すなわち, 隣接サイトに  $t$  で表されるホッピング振幅(定数)があり, 1つのサイトに2電子が入ると,  $U$  で表されるクーロン反発(定数)が生じる. 今は2サイトの最も簡単なものである. 磁性を考える上で大切なモデルの一つであることから, ここで導入しておく.

$n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma}$  として, ハミルトニアンで表すと,

$$\mathcal{H} = t \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} (a_{1\sigma}^\dagger a_{2\sigma} + a_{2\sigma}^\dagger a_{1\sigma}) + U(n_{1\uparrow}n_{1\downarrow} + n_{2\uparrow}n_{2\downarrow}). \quad (4.20)$$

電子数  $n_e = 2$  とすると, 系の取り得る状態は,

$$|\uparrow\downarrow; 0\rangle, |0; \uparrow\downarrow\rangle, |\uparrow; \uparrow\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow; \downarrow\rangle + |\downarrow; \uparrow\rangle), |\downarrow; \downarrow\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow; \downarrow\rangle - |\downarrow; \uparrow\rangle) \quad (4.21)$$

の6つである.

各サイトスピン演算子, 全スピン演算子, 全電子数演算子, を

$$s_i = \sum_{\sigma\sigma'} a_{i\sigma}^\dagger \left(\frac{\sigma}{2}\right)_{\sigma\sigma'} a_{i\sigma'}, \quad S = \sum_{i=1,2} s_i, \quad N = \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma} \quad (4.22)$$

\*<sup>1</sup> 次に見る超交換相互作用なども運動交換相互作用の一種であるが, 強磁性相互作用となる場合もある [1, 2].

\*<sup>2</sup> そうだとすると, フントの規則についてはどうなのか? という疑問が湧くと思う. これはかなり以前から指摘された自然な疑問で, 物理化学の教科書の多くは「フントの規則は厳密な証明のできない経験則」としている. 大規模数値計算では, パウリ排他律の効果より核ポテンシャルエネルギーの遮蔽を阻害する効果が大い, など様々なことがわかっている [3, 4] が, 更なる研究を要する分野である.

No.	$S$	$S_z$	$E$	Eigenstate
1	0	0	$U$	$\frac{1}{\sqrt{2}}( \uparrow\downarrow; 0\rangle -  0; \uparrow\downarrow\rangle)$
2			$\left(1 + \frac{1}{a}\right) \frac{U}{2}$	$\frac{\sqrt{1+a}}{2}( \uparrow\downarrow; 0\rangle +  0; \uparrow\downarrow\rangle) + \sqrt{\frac{1-a}{2}} 0, 0\rangle$
3			$\left(1 - \frac{1}{a}\right) \frac{U}{2}$	$\frac{\sqrt{1+a}}{2} 0, 0\rangle - \frac{\sqrt{1-a}}{2}( \uparrow\downarrow; 0\rangle +  0; \uparrow\downarrow\rangle)$
4	1	+1	0	$ 1, +1\rangle$
5		0		$ 1, 0\rangle$
6		-1		$ 1, -1\rangle$

表 4.1 2 電子 2 サイトハバード模型 eq. (4.20) の固有エネルギー.  $a^{-2} = 1 + (4t/U)^2$  と定義した.

で定義すると、これらは  $\mathcal{H}$  と交換し、 $S^2$ ,  $S_z$ ,  $N$  で固有状態を指数付けできる.  $N = 2$  の場合について、(4.21) の 6 状態から作る固有状態について、 $a^{-2} = 1 + (4t/U)^2$  と書いて、固有エネルギーを求めた結果が、表 4.1 である. ホッピングに比してクーロン斥力が大きい  $t/U \ll 1$  の場合、この表より、直接交換相互作用と同様の計算によって有効スピンハミルトニアンが

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = -J \left( \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 - \frac{1}{4} \right), \quad J = -\frac{4t^2}{U} \quad (4.23)$$

と得られ、やはり反強磁性的相互作用が得られる.

## 4.2 超交換相互作用

磁性体の中には、次章の磁性絶縁体などもそうであるが、磁性イオンの間に閉殻構造を持つ陰イオンが存在していることがしばしばある. 図 4.1(a) の結晶構造は、ペロブスカイト型の  $\text{KFeF}_3$  で、ネール温度 (後出) 173 K の反強磁性体である.  $\text{Fe}^{2+}$  の間に  $\text{F}^{-1}$  が挟まった構造をしている. このような場合にも、磁性イオンのスピン間に相互作用が働く機構が古くから考えられており、**超交換相互作用** (superexchange interaction) と呼ばれている. その名の通り、基本的には交換相互作用であるが、出発点で陰イオンにスピンがないため、陰イオンにまずスピンを生じさせてからスピン間の相互作用を入れるため、2 次摂動効果となる.

モデルとして考えられているのは、図 4.1(b) のように、陰イオンから電子が一部磁性イオンに移動し、結果として陰イオンにもスピンが現れ、このスピンと反対側の磁性イオンとの間に交換相互作用が生じる、というものである. 陰イオンの非摂動状態はスピンに対して対称であるが、磁性イオンに対するホッピングは磁性イオンのスピンに対する非対称性を反映して非対称になる. このため、陰イオン上に現れる (ホッピング) 摂動によるスピンの向きは磁性イオンのスピンの向きに依存する. こうして現れた陰イオン上のスピンがもう一方の磁性イオンと交換相互作用を行えば、結果として磁性イオン間に交換相互作用が生じることになる. 以上が、非磁性の陰イオンを介して磁性イオン

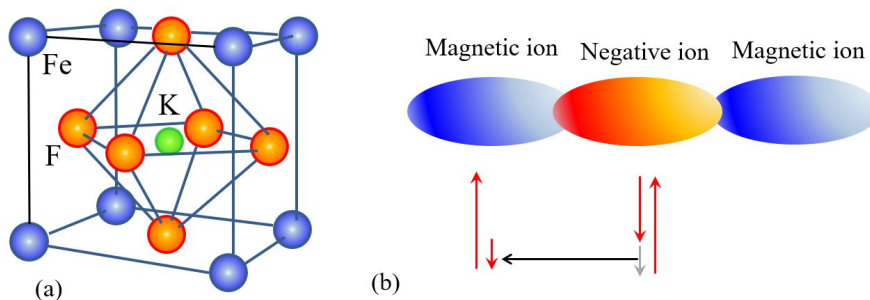


図 4.1 (a) ペロブスカイト構造を持つ反強磁性体  $\text{KFeF}_3$  の結晶構造. (b) 超交換相互作用の模式図.

間に相互作用を生じる機構であり、1つ非磁性サイトを介していることを示すために超交換相互作用と呼ばれている [5].

### 4.2.1 条件による変化

超交換相互作用は、電子のサイト間ホッピングが元になっているため、反強磁性的になりそうに思われるが、3 サイトの問題であるため、そう簡単ではなく<sup>\*3</sup>、磁性イオン-陰イオン-磁性イオンの結合角によって強磁性結合、反強磁性結合が変わる。これを半経験則としてまとめたものを **Goodenough-金森則** という。

今、陰イオンを介して相互作用を行う  $d$  軌道の組み合わせ  $(i, j)$  を考え、相互作用を

$$-\sum_{i,j} 2J_{\text{eff}}(i,j) \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad (4.24)$$

とする。ここで、簡単に、それぞれの磁性イオン上ではフントの規則が成立しており、合成スピン  $\mathbf{S}_1 = \sum_i \mathbf{s}_{1i}$ ,  $\mathbf{S}_2 = \sum_j \mathbf{s}_{2j}$  が最大の状態が実現しているとする。すると、各イオン上の開殻電子数を  $n$  として  $\mathbf{s}_i = \mathbf{S}/n$  とでき、結局相互作用は

$$-2J_{12} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (4.25)$$

の形に書けることになる。この  $J_{12}$  の大きさと符号に関する経験則が Goodenough-金森則である [6, 7] が、これについては金森自身の表現を記しておく、( $J_{12}$  を計算することの困難を述べた後)「 $J_{12}$  の大きさと符号については、しかしかなり漠然とした形での規則があって、理論的にもそれを説明することができるし、また実験値ともよくあっている。 [8]」

例えば、図 4.2(a) のように、2 個の磁性イオンとその間の陰イオンとが一直線になっている時には、同種の磁性イオン間の相互作用は  $J < 0$  で反強磁性的である。しかし、もし一方の  $d$  電子数が 5 以上 (半分を超える)、他方が 5 以下 (半分以下) の場合には  $J > 0$  で強磁性的となる。

図 4.2(b) のように、陰イオンのところで並びが  $90^\circ$  に折れ曲がる構造である場合は、(a) とは傾向が逆になり、同種イオンの場合は  $d^5$  の場合を除いて強磁性的になる。但し、様々な例外や場合分けがあり、詳細は金森の論文 [7] や、レビュー論文 [5] を参照のこと。

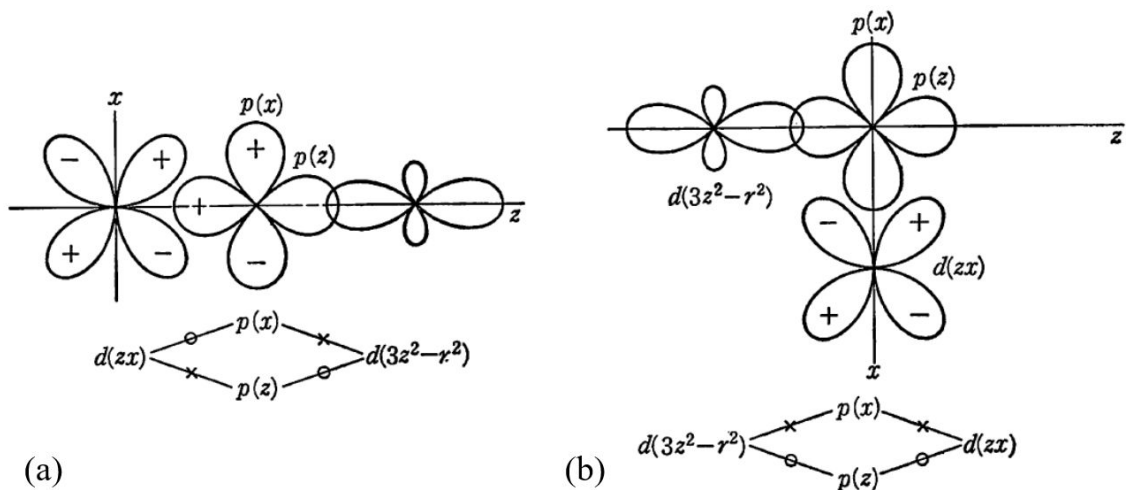


図 4.2 超交換相互作用に関する Goodenough-金森則を説明する例. (a) 磁性イオンと陰イオンが一直線に並ぶ ( $180^\circ$ ) 例. (b) 陰イオンのところで結合が  $90^\circ$  に折れ曲がる例. +, - は軌道の符号 (位相). 軌道図の下に描いた軌道間を結ぶ線は電子のホッピングを表し,  $\circ \times$  はホッピングの可否を表す. [8] より.

<sup>\*3</sup> 逆に 2 つの相互作用が反強磁性的なら合成相互作用は強磁性的になっても良い.

## 4.3 s-d 交換相互作用

超交換相互作用は、結晶が絶縁的で伝導電子が存在しない状況を考えていた。逆に、結晶が金属で、磁性イオン周辺に多数の伝導電子が存在して局在スピンの相互作用する場合を考える。これは、例えば、少量の Fe や Mn など非磁性の金属に不純物として混入した場合に起きる状況である。

### 4.3.1 局在モーメント周辺の伝導電子

磁性不純物原子の全スピン演算子を  $\mathbf{S}$ 、伝導電子のスピン演算子を  $\mathbf{s}$  とし、前者による後者の  $|\mathbf{k}, \sigma\rangle \rightarrow |\mathbf{k}', \sigma'\rangle$  という散乱要素を

$$\mathcal{H}_{\text{scatt}} = -2J_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \mathbf{S} \cdot \mathbf{s} \quad (4.26)$$

と表す。ここで、 $2\pi/k$  が散乱中心の半径よりも十分長いという長波長近似で、 $J_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = J$  (const.) とする。これはすなわち、不純物位置での  $\delta$ -関数型 (点接触) 相互作用を考えていることになり、上記は不純物位置を原点  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$  に取って、

$$\mathcal{H}_{\text{scatt}} = -2J\delta(\mathbf{r}) \mathbf{S} \cdot \mathbf{s} \quad (4.27)$$

と近似される。このような相互作用について、伝導電子を  $s$ 、局在磁性イオンを  $d$  のように代表させて、**sd 交換相互作用** (sd exchange interaction) と呼ぶ。これが生み出す多体効果については、また後で述べる予定である。式 (4.27) は、伝導電子スピンから見ると、原点で  $\mathbf{S}$  の向いた方向に  $\delta$ -関数的な有効磁場  $2J\mathbf{S}\delta(\mathbf{r})/(g_e\mu_B)$  があるように見える。これをフーリエ変換して

$$\mathbf{B}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \frac{2J\delta(\mathbf{r})}{g_e\mu_B} \cdot \mathbf{S} = \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3\sqrt{V}} \mathbf{B}_q e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.28)$$

とする。伝導電子の磁化を  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$  として、波数空間帯磁率  $\chi(\mathbf{q})$  を

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \int \chi(\mathbf{q}) \mathbf{B}_q \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3\sqrt{V}} \quad (4.29)$$

で定義する。

簡単のため、自由電子で考えることにする。平面波状態に対して式 (4.27) を摂動として扱い、

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \pm \frac{JS}{V} \int \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{E(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - E(\mathbf{k})} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3\sqrt{V}}. \quad (4.30)$$

複号  $\pm$  は、 $\mathbf{S}$  と  $\mathbf{s}$  の内積の符号を反映したものである。これより、

$$\mathbf{m}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{g_e\mu_B}{2} (\varphi_{\mathbf{k}-}^* \varphi_{\mathbf{k}-} - \varphi_{\mathbf{k}+}^* \varphi_{\mathbf{k}+}) = -\frac{g_e\mu_B JS}{V^2} \int \left( \frac{1}{E(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - E(\mathbf{k})} + \frac{1}{E(\mathbf{k}-\mathbf{q}) - E(\mathbf{k})} \right) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \quad (4.31)$$

であるから、これを  $\mathbf{k}$  について足し上げたものと式 (4.28), (4.28) より、

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{q}) &= \frac{g_e^2\mu_B^2}{2V} \int_{\mathbf{k} \leq k_F} \left( \frac{1}{E(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - E(\mathbf{k})} + \frac{1}{E(\mathbf{k}-\mathbf{q}) - E(\mathbf{k})} \right) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\ &= \frac{3N}{8} \frac{(g_e\mu_B)^2}{E_F} \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4qk_F} \log \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right) \end{aligned} \quad (4.32)$$

が得られた。ここで、最後の  $(\dots)$  のところは、 $x = q/2k_F$  とすると、

$$f(x) = 1 + \frac{1-x^2}{2x} \log \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \quad (4.33)$$

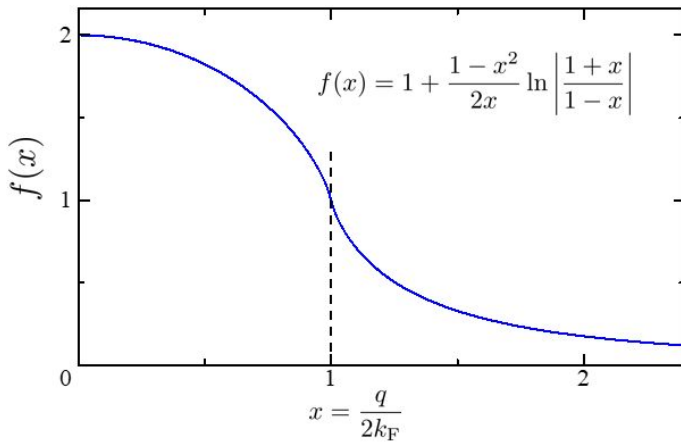


図 4.3 式 (4.33) の  $f(x)$  をプロットしたものである。偶関数なので  $x > 0$  についてのプロット。

のように書かれる<sup>\*4</sup>。関数概形を図 4.3 に示した。

式 (4.32) の  $\chi q$  から、式 (4.29) によって  $m(r)$  を計算するため、積分

$$\begin{aligned} F(r) &= \frac{1}{2\pi} \int dq e^{iq \cdot r} f\left(\frac{q}{2k_F}\right) = \frac{2}{r} \int_0^\infty q \sin(qr) f\left(\frac{q}{2k_F}\right) dq \\ &= \frac{1}{r} \int_{-\infty}^\infty q \sin(qr) f\left(\frac{q}{2k_F}\right) dq \end{aligned} \quad (4.34)$$

を計算する必要がある。部分積分を適用すると、 $df/dx$  が図 4.3 のように  $x = 1$  で発散することから、主値積分を取り、

$$\int_{-\infty}^\infty \frac{\sin[2k_F r(1 \pm x)]}{1 \pm x} dx = \pi, \quad \int_{-\infty}^\infty \frac{\cos[2k_F r(1 \pm x)]}{1 \pm x} dx = 0 \quad (4.35)$$

も使用することで、

$$F(r) = -16\pi k_F^3 \frac{2k_F r \cos(2k_F r) - \sin(2k_F r)}{(2k_F r)^4} \quad (4.36)$$

と求めることができる。これより、局所磁化  $m(r)$  が、

$$m(r) = -\frac{3}{32\pi^2} \frac{N g_e \mu_B F(r) J}{E_F} S_z \quad (4.37)$$

と求まる。ただし、原点の  $S$  の方向を  $z$  として、その期待値  $S_z$  を使用した。

### 4.3.2 RKKY 相互作用

式 (4.37) の中で、 $r$  への依存性を表す (4.36) の右側  $r$  依存部分を図 4.4 にプロットした。磁性不純物イオンから遠ざかるにつれて振動しながら減衰していく様子がわかる。

減衰してしまわない距離に別の磁性イオンが存在したとすると、伝導電子はこちらとも sd 交換相互作用を行うから、結果として 2 つの磁性イオンスピ間に交換相互作用が生じる。これを **RKKY 相互作用**<sup>\*5</sup> と呼ぶ。この相互作用は、磁性イオンスピンを結ぶベクトルを  $\mathbf{R}$  とすると、

$$-\int m(r) \mathbf{B}_{\text{eff}}(r - \mathbf{R}) dr = \frac{3N}{16\pi^2} \frac{J^2}{E_F} F(R) S_{1z} S_{2z} \quad (4.38)$$

と見積もることができる。磁性イオンスピンを  $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$  とした。また、原点のこの表式は、期待値である  $m(r)$  を使用しているため  $z$  方向の期待値の積となっているが、交換相互作用であるから、量子力学的計算をするための演算子として、 $S_{1z} S_{2z}$  を  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  で置き換えて、RKKY 相互作用ハミルトニアンとすることもできる。

<sup>\*4</sup> フェルミ分布関数と紛らわしい (関数形状まで似ている) が、記号払底のところへ業界記法なので致し方ない。

<sup>\*5</sup> Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida の頭文字を取ったもの [9, 10, 11]。

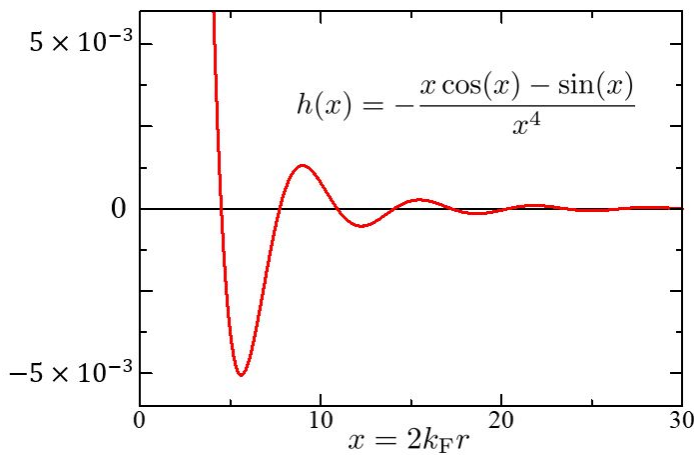


図 4.4 式 (4.36) の中の特に  $r$  依存部分の  $-(x \cos x - \sin x)x^4$  ( $x = 2k_F r$ ) をプロットしたもの. 振動しながらゼロに収束する.

式 (4.38) のように, RKKY 相互作用は,  $(2k_F)^{-1}$  程度の周期で振動しながら,  $R^{-3}$  程度で小さくなる. ただし, イオン間の距離が近く, 図 4.4 で原点近くであれば, sd 交換相互作用の符号が何であっても, RKKY 相互作用はこれが 2 回働いたため, 強磁性的になる. これにより, de Gennes は不純物濃度が高い場合に系全体が強磁性を示す可能性を指摘している [12] が, 現実にそのような系があり得るのか, 実際に実現しているのか, などについてはまだ十分に理解されていない状況である.

## 4.4 二重交換相互作用

Mn ペロブスカイト型化合物磁性体の強磁性を説明するために Zener により [13] 導入されたのが, **二重交換相互作用 (double exchange interaction)** である. 具体的物質としては例えば,  $\text{LaMnO}_3$  で, この物質そのものは絶縁性の超交換相互作用による反強磁性体である. ところが, La の一部を Ca で置換した  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0.2 < x < 0.4$ ) は, 金属的な伝導性を示すようになるとともに, 強磁性体に転移する.

この系を図 4.5 のようにモデル化する.  $3d$  電子は, 正八面体ポテンシャルにより  $t_{2g}$  軌道と  $e_g$  軌道に分裂している.  $t_{2g}$  軌道はエネルギーが低く局在性が強い一方,  $e_g$  軌道は比較的広がっているため, 隣接する酸素の  $2s, 2p$  軌道と一定程度混成してバンドを作っている.  $\text{LaMnO}_3$  では, Mn は  $3+$  であり,  $e_g$  軌道に 1 個ずつ電子が入った高スピン状態になっている. バンドが形成されているにもかかわらず絶縁体であるのは, 隣接  $e_g$  軌道にホッピングしようとする (反強磁性によりスピンは逆向きでトンネル可能) と, サイト上でのクーロン反発  $U$  があるためである. これは, 4.1.3 節のハバード模型に近い状況であり, このように電子相関によって生じる絶縁体を **モット絶縁体 (Mott insulator)** と呼ぶ.

La( $3+$ ) の一部を Ca( $2+$ ) で置換すると Mn の一部電子が Ca に移動することで,  $\text{Mn}^{4+}$  のサイトが生じる.  $\text{Mn}^{4+}$  では, 図のように  $e_g$  サイトが空になっており (半導体物理の用語を使用して, 「正孔をドーピングした」のような表現をすることもある), 酸素原子を介して電子が移動でき, 絶縁体を形成していた電子相関が破れて金属的な伝導性を示す. この金属状態では,  $e_g$  電子が隣接 Mn イオンに移動した場合のエネルギーは, イオン内でのフントの規則を考え

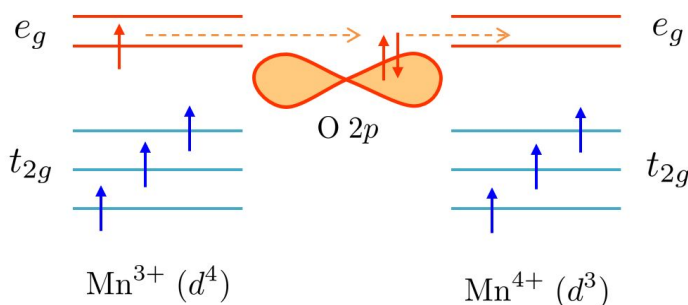


図 4.5 二重交換相互作用の模式図.

ると,  $t_{2g}$  電子スピンの2つのイオン間でそろっていた方が低く, トンネル確率が高い方が  $e_g$  電子の運動エネルギーが下がり, 全体としてもエネルギーが下がる. これにより強磁性が発現する.

以上の定性的説明からわかるように, 一種の運動交換相互作用と見ることもできる. ここまで, 超交換相互作用, RKKY 相互作用, 二重交換相互作用の3つを見てきた. これらの「見た目」は随分と異なっているように見えるが, 考えてみると, 本質的な違いがあるのかどうか難しいところである. ○○相互作用というのも, 固体中の様々な環境に応じて現れる様々なスピンの複雑な振舞いを何とか簡潔に理解したい, と考える人間の要求・分類によるものであり, より基本的な物理法則とはレベルの異なるものである. 相互作用の分類にこだわるのはあまり意義のある考え方ではない. 特にスピンの場合, 相互作用は付録 7A に述べたようなエンタングルメントの魔法によるものであり, 量子計算などでもそうであるように, 魔法が解けてしまう場合もあることも忘れてはならない.

## 4.5 異方性交換相互作用

実際の結晶中電子はバンド構造など複雑であることが多く, 空間異方性を持っている. この軌道の異方性は, スピン軌道相互作用を通してスピンの異方性に反映される. 交換相互作用を考える際も, 一般には異方性を考慮する必要がある. そこで, サイト  $i, j$  間の交換相互作用をテンソル  $J_{ij}$  の形で書き, スピン系のハミルトニアンを

$$\mathcal{H} = \sum_j \mathcal{H}_A(\mathbf{S}_j) - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} {}^t \mathbf{S}_i \mathbf{J}_{ij} \mathbf{S}_j \quad (4.39)$$

とする.  ${}^t \mathbf{a}$  は  $\mathbf{a}$  の転置である. サイト (イオン) の異方性エネルギーを  $\mathcal{H}_A$  と書いた. テンソルの「足」を  $J_{ij}^{\mu\nu}$  のように書き,  $(\mu, \nu)$  について対称部分・反対称部分に分け, それぞれを,

$$J^{\mu\nu} = \frac{1}{2} [(J^{\mu\nu} + J^{\nu\mu}) + (J^{\mu\nu} - J^{\nu\mu})] \equiv K^{\mu\nu} + \sum_{\xi=x,y,z} \epsilon_{\mu\nu\xi} D^\xi \quad (4.40)$$

と定義する.  $\epsilon_{\mu\nu\xi}$  は完全反対称テンソル (Levi-Civita 記号) である. サイトの  $(i, j)$  は略した. 右辺第2項, 反対称部分に相当する式 (4.39) の部分は

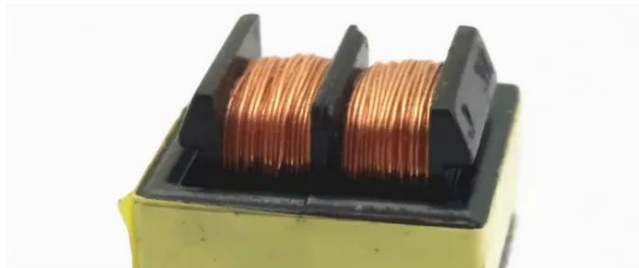
$$\mathcal{H}_{ij}^{(\text{DM})} = {}^t \mathbf{S}_i \left\{ \sum_{\xi} \epsilon_{\mu\nu\xi} D_{ij}^\xi \right\} \mathbf{S}_j = \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (4.41)$$

と表せる.  $\mathbf{D}_{ij} = -\mathbf{D}_{ji}$  であり, この反対称交換相互作用  $\mathcal{H}_{ij}^{(\text{DM})}$  を **Dzyaloshinskii-守谷 (DM) 相互作用** [14, 15] と呼ぶ.

DM 相互作用は, 反強磁性体, 弱強磁性体の磁気異方性の議論に重要である他, 近年は, 薄膜間の磁氣的相互作用などスピントロニクス分野でも大変重要なものになっている.

## 第5章

# 磁性絶縁体の理論



フェライトコア トランス

磁性体の中には、**フェライト** (ferrite,  $\text{AFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{A}=\text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn, \dots}$ ) を代表格とする多くの絶縁体が存在する。これらは、特に高周波用途には渦電流、表皮効果が生じないため金属磁性体に比して圧倒的に有利であり、高周波技術には非常に大きな貢献をしている。また、錆などの劣化が少ない事から、黒板・ホワイトボードなどで使っているマグネットや切って使えるマグネットシートなどもフェライトを主に使用している\*<sup>6</sup>。

前章では、スピン間の相互作用の表現としてハイゼンベルク模型を導入した。ハイゼンベルク模型は、本質的に多体効果である磁性を取り扱うには、人間にわかりやすい模型の一つである。絶縁体においては、局在スピン間に超交換相互作用が働き、本質的なところではハイゼンベルク模型に近い状態が実現している可能性がある。この模型にどのような現象が起こるのか見て行こう。

## 5.1 分子場理論

多体効果の処理の中で最も基本的な平均場近似を考える。これは、磁性分野では、**分子場近似** (molecular field approximation) と呼ばれることもある。

### 5.1.1 強磁性ハイゼンベルク模型

式 (4.13) のハイゼンベルク模型に磁束密度  $\mathbf{B}$  の磁場が印可された状態

$$\mathcal{H} = -2J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \mu \sum_i \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_i \quad (5.1)$$

を考える。  $\langle i,j \rangle$  としては、最近接サイト間で和を取る、とする。  $J > 0$  で強磁性的、  $\mu$  も正とする。 サイト  $i$  に対する平均場近似を行い、周囲のスピンを平均値で置換する。

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}(i) = -2J \sum_{\delta} \langle \mathbf{S}_{i+\delta} \rangle \cdot \mathbf{S}_i - \mu \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_i = -\mu \mathbf{B}_{\text{eff}} \cdot \mathbf{S}_i. \quad (5.2)$$

$\delta$  は最近接について取る。 (5.2) の実効磁場  $\mathbf{B}_{\text{eff}}$  は、分子場とも呼ばれ、

$$\mu \mathbf{B}_{\text{eff}} = 2J \sum_{\delta} \langle \mathbf{S}_{i+\delta} \rangle + \mu \mathbf{B} \quad (5.3)$$

\*<sup>6</sup> かなり以前は磁気テープも主にフェライトであった。



である。

ここで、(2.51) 式のイオン 1 個あたりの磁化  $M$  の表式を使い、今の表記に合わせて (特に  $J$  が紛らわしいため)  $gJ\mu_B \rightarrow \mu$ ,  $J \rightarrow S$ , ブリュアン関数  $B_J \rightarrow B_S$  とすると、

$$M = \mu S B_S \left[ \frac{\mu S}{k_B T} \left( B + \frac{2\alpha_z J}{\mu^2} M \right) \right] \quad (5.4)$$

である。  $\alpha_z$  は最近接サイト数で、  $\mathbf{B}$  の向きを  $z$  軸方向に取った。式 (5.4) は  $M$  に対して方程式の形になっており、一種の無撞着 (self-consistent) 方程式である。

ブリュアン関数  $B_S$  は、  $\coth$  を展開することで、展開形

$$B_S(x) = \frac{S+1}{3S} x - \frac{1}{90} \frac{[(S+1)^2 + S^2](S+1)}{S^3} x^3 + \dots \quad (5.5)$$

を用いて、式 (5.4) をべき展開すると

$$\left( 1 - \frac{2\alpha_z J}{\mu^2} \chi_0 \right) M + \frac{1}{90} [(S+1)^2 + S^2] \frac{1}{(k_B T)^3} \left( \frac{2\alpha_z J}{\mu^2} \right)^2 M^3 = \chi_0 B \quad (5.6)$$

という形になる。  $\chi_0 = \mu^2 S(S+1)/3k_B T$  は、(2.53) 式のキュリー則を表している。

$B = 0$  に対して、(5.6) が  $M = 0$  以外の解を持ち得れば、この系に強磁性状態が存在できることになる。その条件は、(5.6) 左辺の  $M$  1 次項の係数がゼロになることである、これより、強磁性転移温度 (キュリー温度 (Curie temperature))  $T_C$  が、

$$k_B T_C = \frac{2}{3} S(S+1) \alpha_z J \quad (5.7)$$

として求められる。  $T > T_C$  での帯磁率は、式 (5.6) より、やはり 1 次の項を拾って

$$\chi = \chi_0 \left( 1 - \frac{2\alpha_z J}{\mu^2} \chi_0 \right)^{-1} = \mu^2 \frac{S(S+1)}{3k_B(T - T_C)} \quad (5.8)$$

となり、  $(T - T_C)^{-1}$  と発散する。この振舞いはキュリー-ワイス則 (Curie-Weiss law) と呼ばれる。

## 付録 7A：量子もつれと量子ドット実験

磁気を介したスピン間相互作用は大変弱いものであったにも関わらず、軌道との関係が生じることで強いスピン間相互作用が生じることを見た。このことから、スピン・ハミルトニアンと呼ばれるモデルを導入してきた。このように、量子論においては、異なる自由度についての相互作用モデルであるはずのものが、ある条件下において操作対象とする自由度を入れ替えることが許されることがある。これは、量子情報分野で量子もつれ (quantum entanglement) と呼ばれている概念によるものである。

### 7A.1 量子もつれと有効ハミルトニアン

良くご存知の概念だと思うので、ごく簡単に紹介する。今、直交基底  $\{|1\rangle, |2\rangle\}$  と  $\{|p\rangle, |q\rangle\}$  とで張られる 2 つの系を考える。それぞれの系の状態を表す波動関数を  $|\psi\rangle = a_1 |1\rangle + a_2 |2\rangle$ ,  $|\phi\rangle = a_p |p\rangle + a_q |q\rangle$  とする。これら 2 つ

の系が全く無関係であれば、この2つの系を合わせた合成系は(もちろん、何も関係がなくても合成系を考えることができる)、

$$|\Psi_n\rangle = |\psi\rangle \otimes |\phi\rangle = a_1 a_p |1\rangle |p\rangle + a_1 a_q |1\rangle |q\rangle + a_2 a_p |2\rangle |p\rangle + a_2 a_q |2\rangle |q\rangle \quad (7A.1)$$

のように、常に2つの波動関数の直積で表される。一方、何等かの要因により合成系波動関数が

$$|\xi\rangle = (|1\rangle |p\rangle + |2\rangle |q\rangle) / \sqrt{2} \quad (7A.2)$$

のように書かれる状態となったとする。このような状態において、 $|\psi\rangle$  に対して観測を行い、例えば1であると決定したとすると、 $|\phi\rangle$  系については観測もせず、この2つの系の間に相互作用もない場合であっても、 $|\phi\rangle$  の状態は、 $p$  に決定してしまう。この時、 $|\psi\rangle$  と  $|\phi\rangle$  はもつれている(エンタングルしている)(entangled)と言う。このことを明瞭に指摘したのが有名なEPR論文[16]である[17]。特に式(7A.2)の状態は、最大エンタングル状態と呼ばれ、一方の系についての操作と他方についての操作が不可分である。

さて、今、更に何らかの原因により、

$$|\zeta\rangle = (|1\rangle |q\rangle + |2\rangle |p\rangle) / \sqrt{2} \quad (7A.3)$$

として、考えている系において基底空間が $\{|\xi\rangle, |\zeta\rangle\}$ に限定されたとする。 $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ 系で働くハミルトニアン

$$\mathcal{H}_n = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} \quad (7A.4)$$

を考えると、

$$\langle \xi | \mathcal{H}_n | \xi \rangle = h_{11} + h_{22}, \quad \langle \xi | \mathcal{H}_n | \zeta \rangle = h_{12} + h_{21}, \quad \langle \zeta | \mathcal{H}_n | \zeta \rangle = h_{11} + h_{22} \quad (7A.5)$$

である。従って、 $\{|p\rangle, |q\rangle\}$ 系で働き、結果として $\mathcal{H}_n$ と全く同じ行列

$$\mathcal{H}_a = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} \quad (7A.6)$$

を与えるハミルトニアン $\mathcal{H}_a$ があったとすると、基底空間 $\{|\xi\rangle, |\zeta\rangle\}$ においては、 $\mathcal{H}_n$ と $\mathcal{H}_a$ は全く同じ結果を与える。

以上のように、「有効ハミルトニアン」という概念は、考える基底空間が2つの系あるいは2つの自由度がエンタングルした状態に限定されたため、「演算子」として一見全く異なる働きをしながら、全く等価なものである、ということが出来る。このように、量子物理学では、明示的に意識しなくても様々なところで量子もつれの概念が使用されている。

## 7A.2 量子もつれと観測

量子もつれは、理論のためだけの道具ではなく、実験にも縦横に活用され、EPRのパラドックスがあり得ない思考実験などではなかったことを裏付けている。

磁場中でのスピンのラーモア歳差運動を捉える実験として、常磁性共鳴実験を紹介した。この時は、共鳴時にスピン系が電磁波のエネルギーを吸収して共鳴器のQが下がる効果を使用していた。マクロな共鳴器の特性に変化を与えるため、通常のマイクロ波による実験では、最低でも $10^{10}$ 個程度のスピンが必要と考えられる[18]。これは、双極子であるスピンが発生する磁場を検出する、いわば式(4.1)で表される相互作用を使用しているため、信号は極めて微弱であり1個のスピンからの検出は絶望的である。

「測定とは何か」を考えてみると、被測定自由度を、人間が直接判別できる自由度にエンタングルさせることである。被測定系として、 $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ 、人間が判別できる自由度系を $\{|A\rangle, |B\rangle\}$ とすると、最大エンタングル状態

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\rangle |A\rangle + |\downarrow\rangle |B\rangle] \quad (7A.7)$$

を作り出すことが測定であり、 $\{|A\rangle, |B\rangle\}$  は実は積分が完了している状態であるから、この  $\Psi$  ができた時点で測定は完了したことになる\*7。

であれば、スピンの例では、磁気モーメントを通してフォトンとエンタングルさせるのではなく、もっと自由度を積分してより強い効果を得られる自由度とエンタングルできれば、感度を桁違いに上げられる可能性がある。

### 7A.3 2種類のブロッケード

このための道具立てが、クーロンとパウリの2種類のブロッケードである。後者は前者を基礎に、やはりエンタングルを使って電流の阻害を起こす。

以下、講義ではきちんと説明する予定。以下は工事中のため、次回のノートにフルで掲載予定。

## 参考文献

- [1] Høgni Weihe and Hans U. Güdel. Quantitative interpretation of the goodenough-kanamori rules: a critical analysis. *Inorganic Chemistry*, Vol. 36, No. 17, pp. 3632–3639, August 1997.
- [2] Zhishuo Huang, Dan Liu, Akseli Mansikkamäki, Veaceslav Vieru, Naoya Iwahara, and Liviu F. Chibotaru. Ferromagnetic kinetic exchange interaction in magnetic insulators. *Phys. Rev. Research*, Vol. 2, p. 033430, Sep 2020.
- [3] 本郷研太, 小山田隆行, 川添良幸, 安原洋. フント則の起源は何か?(最近の研究から). 日本物理学会誌, Vol. 60, No. 10, pp. 799–803, 2005.
- [4] 佐甲徳栄. ヘリウム様原子におけるフントの第一規則の起源 (解説). 日本物理学会誌, Vol. 68, No. 6, pp. 358–365, 2013.
- [5] Jacques Curély. The microscopic mechanisms involved in superexchange. *Magnetochemistry*, Vol. 8, No. 1, p. 6, December 2021.
- [6] John B. Goodenough. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites  $[La, m(II)]MnO_3$ . *Phys. Rev.*, Vol. 100, pp. 564–573, Oct 1955.
- [7] Junjiro Kanamori. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 10, No. 2-3, pp. 87–98, July 1959.
- [8] 金森順次郎. 磁性 (新物理学シリーズ 7). 培風館, 1969.
- [9] M. A. Ruderman and C. Kittel. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Phys. Rev.*, Vol. 96, pp. 99–102, Oct 1954.
- [10] Tadao Kasuya. A theory of metallic ferro- and antiferromagnetism on zener's model. *Progress of Theoretical Physics*, Vol. 16, No. 1, pp. 45–57, July 1956.
- [11] Kei Yosida. Magnetic properties of cu-mn alloys. *Phys. Rev.*, Vol. 106, pp. 893–898, Jun 1957.
- [12] P.G. De Gennes. Polarisation de charge (ou de spin) au voisinage d'une impureté dans un alliage. *Journal de Physique et le Radium*, Vol. 23, No. 10, pp. 630–636, 1962.
- [13] Clarence Zener. Interaction between the  $d$ -shells in the transition metals. ii. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Phys. Rev.*, Vol. 82, pp. 403–405, May 1951.
- [14] Igor Dzyaloshinsky. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. *Journal of physics and chemistry of solids*, Vol. 4, No. 4, pp. 241–255, 1958.
- [15] Tôru Moriya. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Physical review*, Vol. 120, No. 1, p. 91, 1960.

\*7 これは、Schrödinger の猫で言えば、ふたを開ける前から猫は死んでいるか生きてるか決まっている、という立場である。

- [16] A. Einstein, B. Podolsky, and N. Rosen. Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete? *Phys. Rev.*, Vol. 47, pp. 777–780, May 1935.
- [17] Giuliano Benenti, Giulio Casati, Davide Rossini, and Giuliano Strini. *Principles of Quantum Computation and Information: A Comprehensive Textbook*. World Scientific Publishing Company, 1 2019.
- [18] Patrick Bertrand. *Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy: Fundamentals*. Springer, 2 2020.