磁性工学特論05.04.28
第3回 鉄はなぜ磁気をおびる？

佐藤勝昭

角運動量∝磁気モーメント

- 量子論によると角運動量は $\hbar$を単位とするとびとびの値をとり、電子軌道の角運動量は$\Gamma_l=\hbar L$である。Lは整数値をとる
- $\mu=-(e/2m)\ \Gamma$に代入すると
- 軌道磁気モーメント$\mu_l=-(e\hbar/2m)L=-\ \mu_{\mathrm{B}}L$
- ボーア磁子 $\mu_{\mathrm{B}}=e\hbar/2m=9.27\times10^{-24}$[J/T]

前回の問題回答

3d遷移金属イオンの角運動量

- 3価遷移金属イオンの軌道、スピン、全角運動量

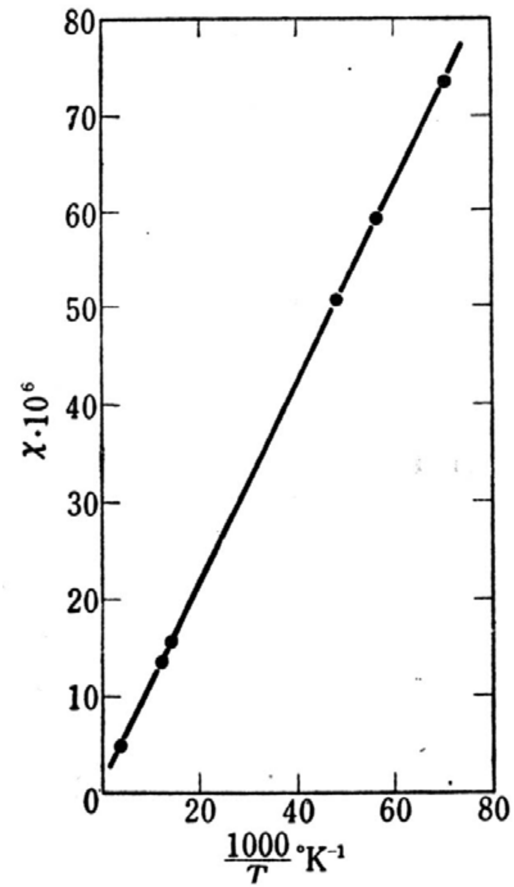
イオン	電子配置	L	S	J	多重項
Ti^{3+}	$[Ar]3d^1$	2	1/2	3/2	$^2D_{3/2}$
V^{3+}	$[Ar]3d^2$	3	1	2	$^3F_2$
Cr^{3+}	$[Ar]3d^3$	3	3/2	3/2	$^4F_{3/2}$
Mn^{3+}	$[Ar]3d^4$	2	2	0	$^5D_0$
Fe^{3+}	$[Ar]3d^5$	0	5/2	5/2	$^6S_{5/2}$
Co^{3+}	$[Ar]3d^6$	2	2	4	$^5D_4$
Ni^{3+}	$[Ar]3d^7$	3	3/2	9/2	$^4F_{9/2}$

前回の問題

これだけは覚えておいて

キュリーの法則:常磁性体の磁化率

- ピエールキュリーは「種々の温度における物体の磁気的性質」(1895)で、多くの金属、無機物、気体の磁性を調べて論じた。
- キュリーの法則とは、「物質の磁化率(磁化を磁界で割ったもの)が絶対温度に反比例する」という法則である。(これは「常磁性物質」において磁界が小さい場合に成り立つ)
- $\chi = M/H = C/T$



キュリーの法則χ=C/Tの例
$CuSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$

(中村伝:磁性より)

ランジェバンの常磁性
局在電子系の常磁性

（a） 磁界のない場合
磁気モーメントは
完全にランダムな
向きを向く

（b） 磁界のある場合
磁気モーメントが少し
ずつ磁界方向に向き，
全体として磁化をもつ

(佐藤・越田：応用電子物性工学)

ちょっと面倒な式が続きますが

ランジェバンの理論

- 原子(あるいはイオン)が磁気モーメントμをもち、互いに相互作用がないとする。
- 磁界Hの中に置かれると、そのエネルギーは E=- μ･Hで与えられるので、平行になろうとトルクが働くが、これを妨げるのが熱運動kTである。両者のせめぎ合いで原子磁気モーメントの向きが決まる
- 統計力学によると磁界方向に極軸をとって、θとθ+Δθの間にベクトルμを見出す確率は

$$P(\theta)=\frac{2\pi\exp(\mu H\cos\theta/kT)d(\cos\theta)}{2\pi\int_{-1}^{+1}\exp(\mu H\cos\theta/kT)d(\cos\theta)}$$

ちょっと面倒な式が続きますが
ランジェバンの理論つづき

- 従って、磁界方向のμの平均値は次式で与えられる。

$$\mu\left\langle\cos\theta\right\rangle = \mu\int_{-1}^{+1}\cos\theta P(\theta)$$

$$= \mu\frac{\int_{-1}^{+1}\cos\theta\exp(\mu H\cos\theta/kT)d(\cos\theta)}{\int_{-1}^{+1}\exp(\mu H\cos\theta/kT)d(\cos\theta)}$$

$$= \mu L(\frac{\mu H}{kT})$$

ここにL(x)はランジェバン関数と呼ばれ、次式で表される

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \cdots$$

ランジェバン理論により
キュリー則を導く

- $x=\mu H/kT$が小さいとして、展開の第１項のみをとると、1モルの原子数Nとして
- $M=N\mu \cdot (\mu H/3kT)=(N\mu^2/3kT)H$
  が得られる。
- これを磁化率の定義式$\chi=M/H$に代入すると、
  $\chi=N\mu^2/3kT$が得られ、キュリーの式
  $\chi=C/T$が得られた。
  ここにキュリー定数は$C=N\mu^2/3k$である。
- $\mu=n_{eff}\mu_B$とおく。ここにn_{eff}はボーア磁子を単位にしたときの原子磁気モーメントの大きさを表し、**有効ボーア磁子数**と呼ばれる。$C=(N\mu_B{}^2/3k)\ n_{eff}{}^2$

量子論による
ランジェバンの式

- 外部磁界のもとで、相互作用$-\mu \cdot H$によって、$M_J=J-1, J-2,\ldots-J+1,-J$の縮退した状態は$2J+1$個に分裂する。温度$T$でこれらの準位にどのように分布するかを考慮して平均の磁気モーメントを計算する。結果を先に書いておくと、磁界が小さいとき、近似的に次式で表される。

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT}J(J+1)$$

古典的ランジェバンの式と比較して、有効ボーア磁子数は右のように得られる。

$$\boxed{n_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}}$$

ちょっと面倒ですが

量子論によるランジェバンの式の導出

- 温度TにおいてM_Jが 2J+1個の状態のうち１つをとる確率は次式のようになる。

$$P(M_J) = \frac{\exp(g\mu_B M_J H / kT)}{\sum_{MJ} \exp(g\mu_B M_J H / kT)}$$

- 磁界方向の平均の磁気モーメントは、$g\mu_B M_J$に$P(M_J)$をかけてM_Jについて和をとれば良く下記のようになる。

$$\langle \mu_J \rangle = \sum_{MJ} g\mu_\mathrm{B} M_J P(M_J) = g\mu_\mathrm{B} \frac{\sum_{MJ} M_J \exp(g\mu_B M_J H / kT)}{\sum_{MJ} \exp(g\mu_B M_J H / kT)}$$

ちょっと面倒ですが

量子論によるランジェバンの式の導出

- ちょっと面倒な数学的手続きによって、<μ_J>は次のように求められる。

$$\left\langle \mu_J \right\rangle = Jg\mu_B \left[\frac{2J+1}{2J} \coth\left\{ \left(\frac{2J+1}{2J} \right) \frac{Jg\mu_B H}{kT} \right\} - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{Jg\mu_B H}{2JkT} \right) \right]$$

$$= Jg\mu_B B_J \left(\frac{Jg\mu_B H}{kT} \right)$$

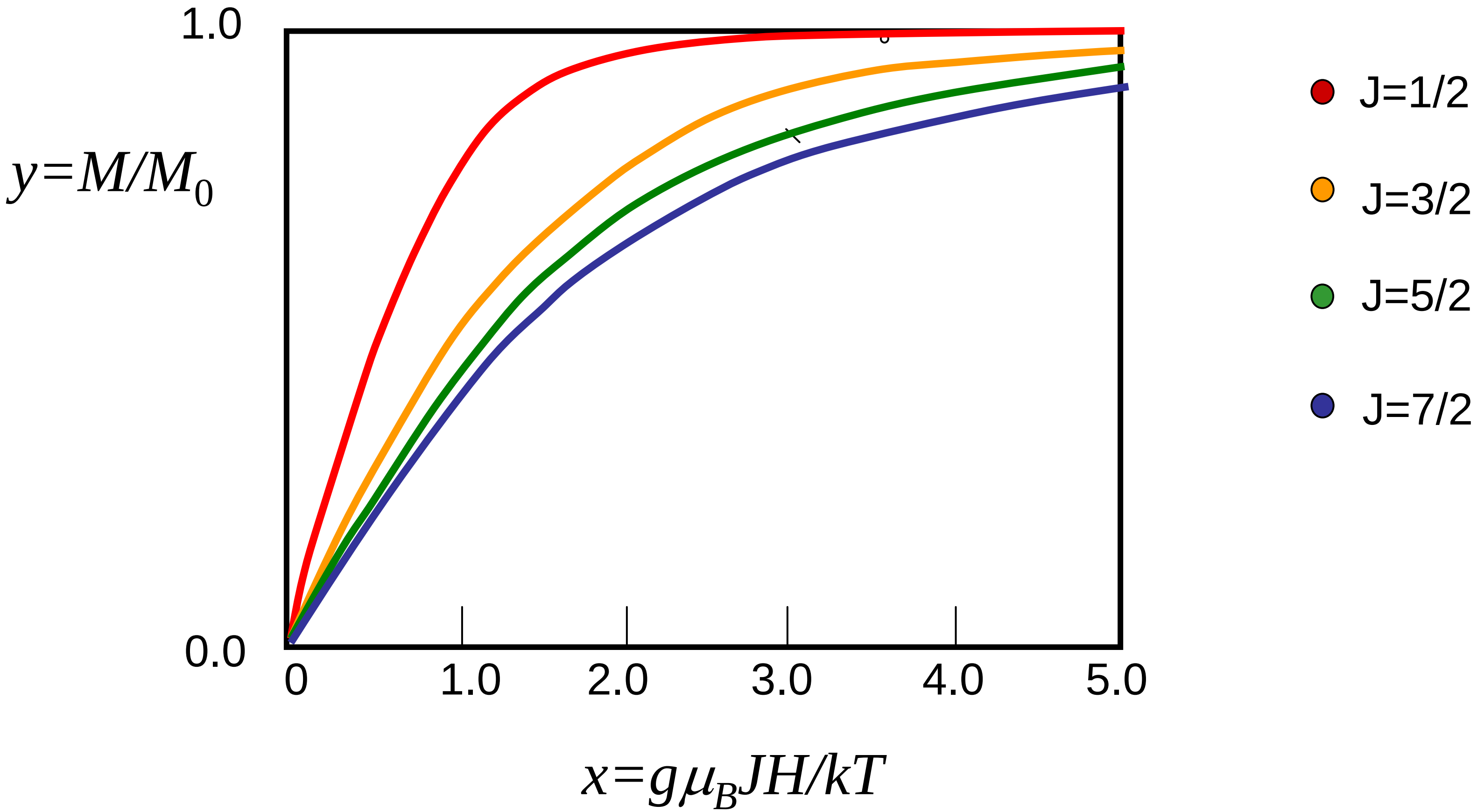
- ここに$B_J(x)$はブリルアン関数と呼ばれ、xの増加とともにはじめは1次関数的に増大し、xの大きな極限では1に飽和する非線形な関数である。xの小さな時次のように展開できる。

$$B_J(x) = \frac{J+1}{3J} x$$

参考

ブリルアン関数

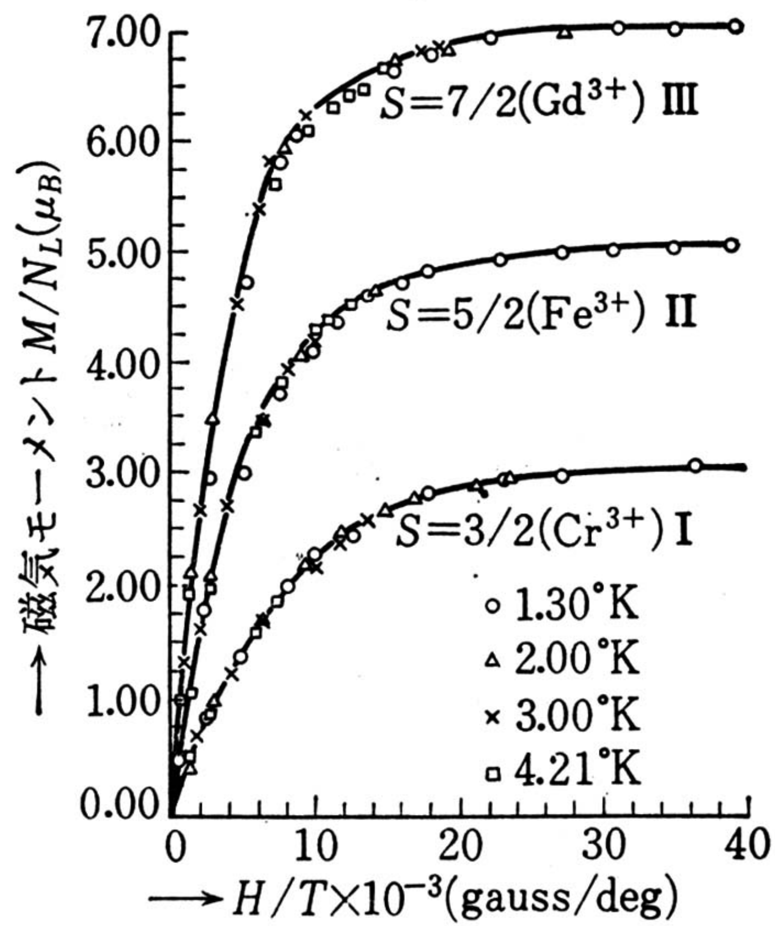
- 磁化の磁界依存性はブリルアン関数で表され、H/kTが小さいときは直線で、大きくなると飽和する。



参考

ブリルアン関数に従う常磁性磁化曲線

- 常磁性塩の磁気モーメントのH/T依存性 (Henry:PR 88 ('52) 559)
- 強磁界、低温では常磁性磁化は飽和する



ちょっと面倒ですが

量子論によるランジェバンの式の導出

- 単位体積あたりN個の磁性原子が存在するときMはN<μ_J>で表され、磁化率χはM/Hで表されるから、結局次式を得る。

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N\langle \mu_J \rangle}{H} = \frac{NJg\mu_B}{H} B_J\left(\frac{Jg\mu_B H}{kT}\right)$$

$$\approx \frac{NJg\mu_B}{H}\frac{J+1}{3J}\frac{Jg\mu_B H}{kT} = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3kT}$$

（Hが小さいとき）

復習＋発展

3d遷移金属イオンの角運動量と磁性

- 実測した常磁性磁化率から得られた有効ボーア磁子数n_{eff}は、全角運動量Jから理論的に求めた値 $n_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}$を使ってうまく説明できず、JではなくSを使って説明できる。

イオン	電子配置	基底状態	$g\sqrt{J(J+1)}$	$2\sqrt{S(S+1)}$	n_{eff}実測値
Ti^{3+}	$[Ar]3d^1$	$^2D_{3/2}$	1.55	1.73	1.7
V^{3+}	$[Ar]3d^2$	$^3F_2$	1.63	2.83	2.8
Cr^{3+}	$[Ar]3d^3$	$^4F_{3/2}$	0.70	3.87	3.8
Mn^{3+}	$[Ar]3d^4$	$^5D_0$	0.00	4.90	4.8
Fe^{3+}	$[Ar]3d^5$	$^6S_{5/2}$	5.92	5.92	5.9
Fe^{2+}	$[Ar]3d^6$	$^5D_4$	6.71	4.90	5.5-5.2
Co^{2+}	$[Ar]3d^7$	$^4F_{9/2}$	5.59	3.87	5.2-4.4

復習＋発展

4f希土類イオンの角運動量と磁性

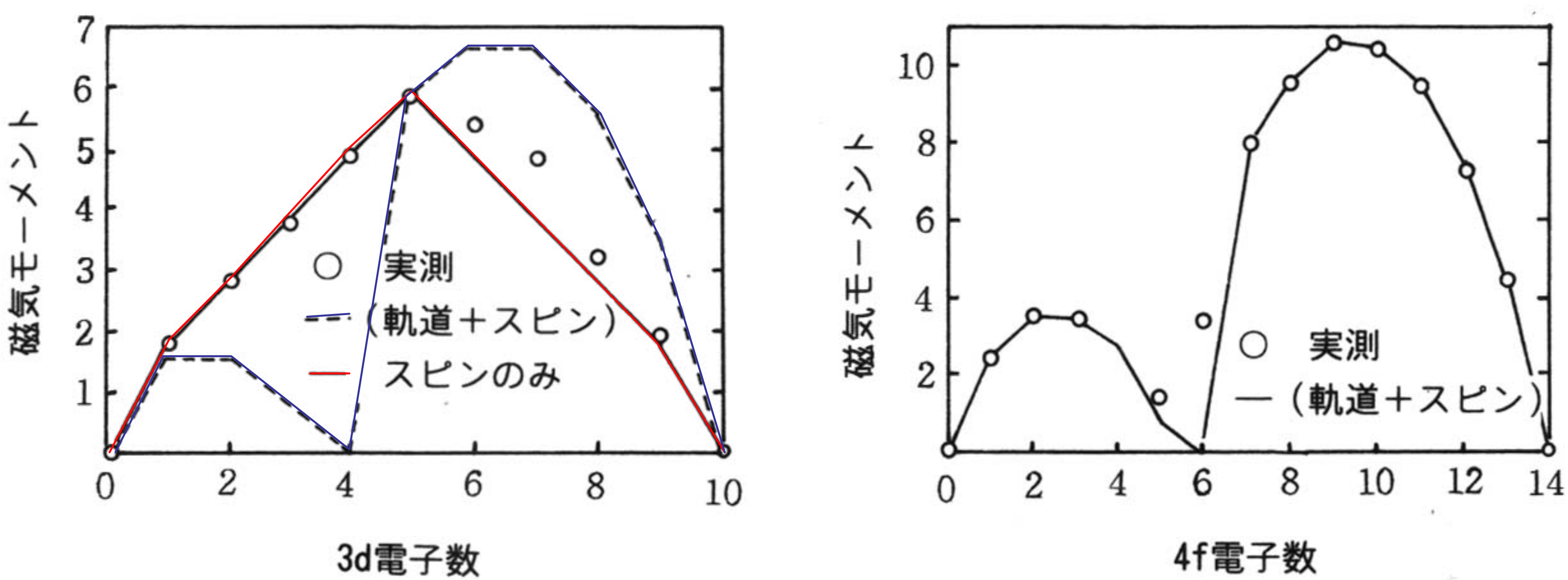
- 希土類イオンの有効ボーア磁子数は(Sm, Euをのぞき)Jによってよく説明できる。

イオン	電子配置	基底状態	$g\sqrt{J(J+1)}$	n_{eff}実測値
Ce^{3+}	$4f^1 5s^2 5p^6$	$^2F_{5/2}$	2.54	2.5
Pr^{3+}	$4f^2 5s^2 5p^6$	$^3H_4$	3.58	3.6
Nd^{3+}	$4f^3 5s^2 5p^6$	$^4I_{9/2}$	3.62	3.8
Pm^{3+}	$4f^4 5s^2 5p^6$	$^5I_4$	2.68	
Sm^{3+}	$4f^5 5s^2 5p^6$	$^6H_{5/2}$	0.84	1.5
Eu^{3+}	$4f^6 5s^2 5p^6$	$^7F_0$	0.00	3.6
Gd^{3+}	$4f^7 5s^2 5p^6$	$^8S_{7/2}$	7.94	7.9
Tb^{3+}	$4f^8 5s^2 5p^6$	$^7F_6$	9.72	9.7
Dy^{3+}	$4f^9 5s^2 5p^6$	$^6H_{15/2}$	10.63	10.5
Ho^{3+}	$4f^{10} 5s^2 5p^6$	$^5I_8$	10.60	10.5
Er^{3+}	$4f^{11} 5s^2 5p^6$	$^4I_{15/2}$	9.59	9.4
Tm^{3+}	$4f^{12} 5s^2 5p^6$	$^3H_6$	7.57	7.2
Yb^{+}	$4f^{13} 5s^2 5p^6$	$^2F_{7/2}$	4.54	4.5

復習＋発展

遷移金属イオンと希土類イオン

- 3d遷移イオン:磁気モーメントの実験値:スピンのみの値に一致(軌道角運動量は消滅している)
- 4f希土類イオン:磁気モーメントの実験値:全角運動量による値と一致(軌道は生きている)



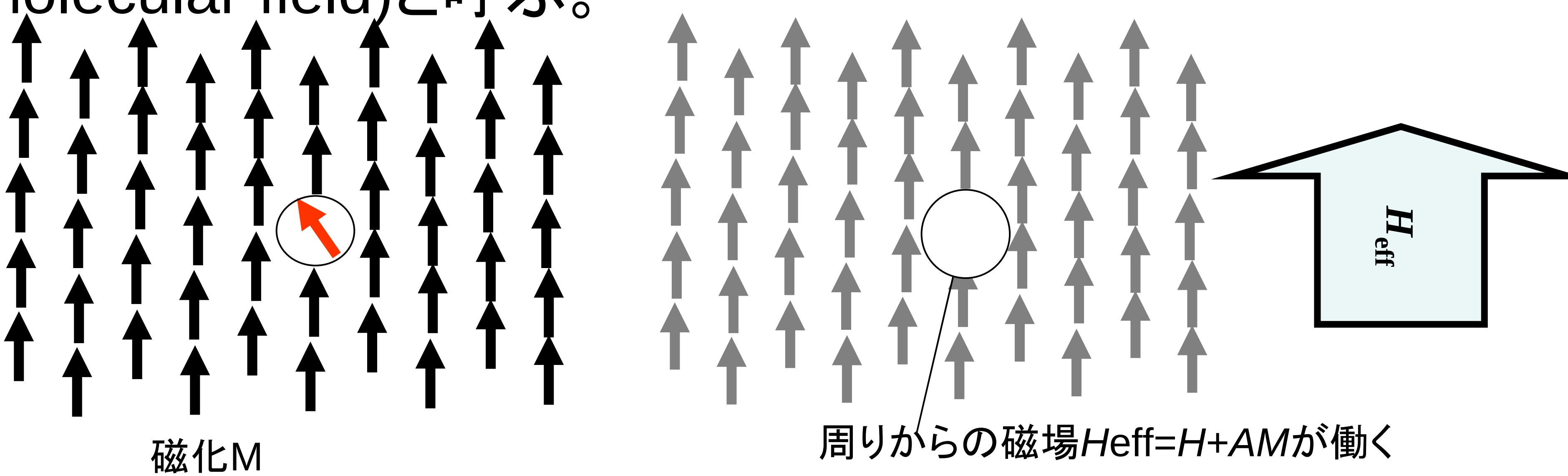
3dおよび4f電子の磁気モーメント(参考図書22)参照)

強磁性はなぜおきる

- 常磁性体に誘起される平均の磁気モーメントは室温でB=100mTの磁界のもとでも10^{-2}emu/cc程度の小さな量である。
- これに対して、強磁性体では、磁界を印加しなくても10^{3}emu/ccという大きな自発磁気モーメントを持っている。
- ワイスは、原子の磁気モーメントが周りの磁気モーメントからの場（分子場）を受けて整列しているというモデルを立てて、強磁性体の自発磁化を説明した。

ワイスの分子場理論

- １つの磁気モーメントを取り出し、その周りにあるすべての磁気モーメントから生じた有効磁界によって、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
- これを分子場理論、有効磁界を分子磁界または分子場(molecular field)と呼ぶ。



分子場理論

分子場係数

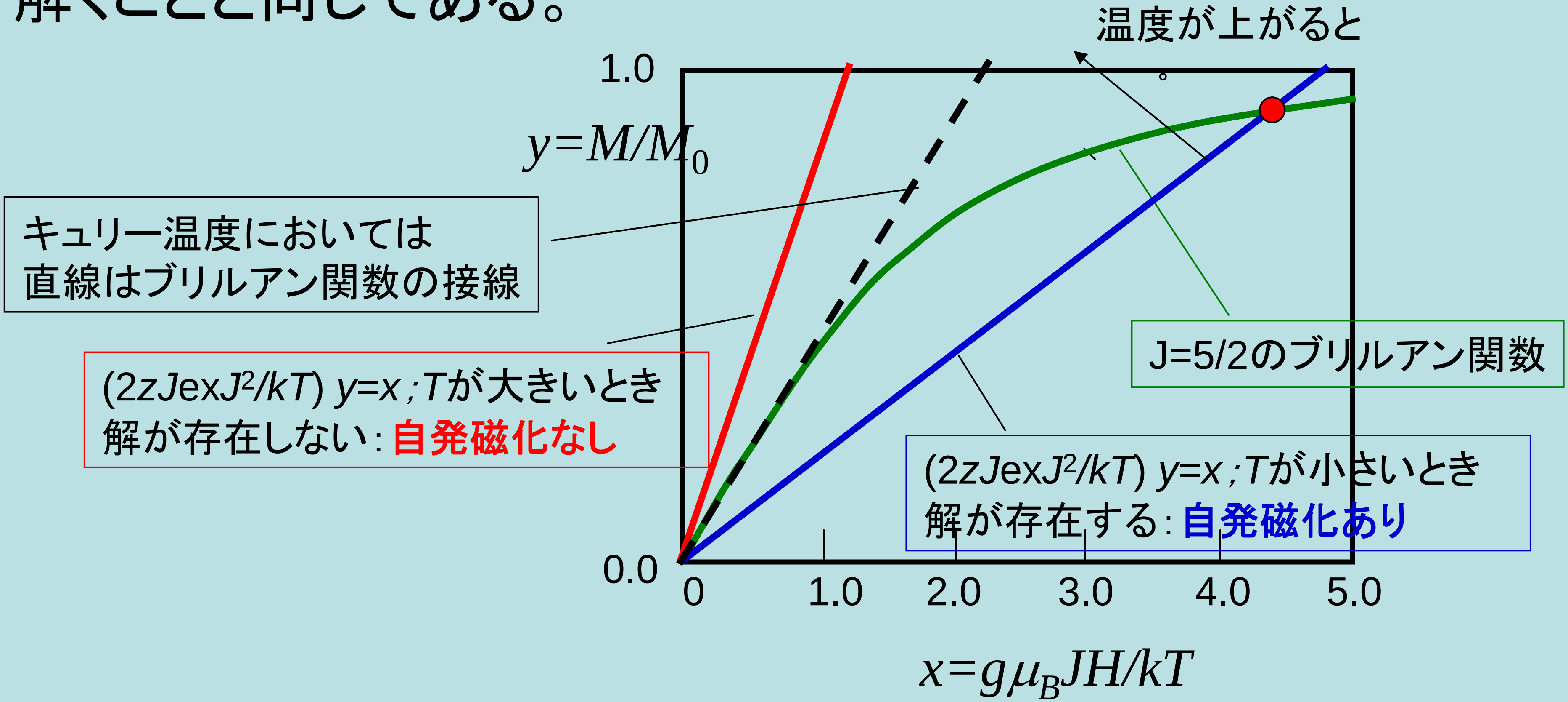
- 磁化Mをもつ磁性体に外部磁界Hが加わったときの有効磁界は$H_{eff}=H+AM$と表される。Aを分子場係数と呼ぶ。
- 分子場係数Aは$\mathcal{J}_{ex}$を交換相互作用係数、zを配位数として$A=2z\mathcal{J}_{ex}/N(g\mu_B)^2$で与えられる。
- この磁界によって生じる常磁性磁化Mは、$M=M_0B_J(g\mu_B H_{eff}J/kT)$という式で表される。
  - $M_0=Ng\mu_B J$はすべての磁気モーメントが整列したときに期待される磁化。

分子場理論
自発磁化が生じる条件を求める

- $H_{\mathrm{eff}}=H+AM$であるから、$H=0$のとき$H_{\mathrm{eff}}=AM$
- 自発磁化が生じるには$H_{\mathrm{eff}}=AM$を
$M=M_0B_{\mathrm{J}}(g\mu_{\mathrm{B}}H_{\mathrm{eff}}J/kT)$に代入して
- $M/M_0=B_{\mathrm{J}}(g\mu_{\mathrm{B}}JH_{eff}/kT)=B_{\mathrm{J}}(g\mu_{\mathrm{B}}JAM/kT)$
が成立しなければならない。
- Aに分子場係数の式$A=2z\mathcal{J}_{\mathrm{ex}}/N(g\mu_{\mathrm{B}})^2$ を代入して
$M/M_0= B_{\mathrm{J}}(2z\mathcal{J}_{\mathrm{ex}}g\mu_{\mathrm{B}}MJ/ N(g\mu_{\mathrm{B}})^2kT)$
- ここで$M_0=Ng\mu_{\mathrm{B}}J$を使って書き直すと
$M/M_0= B_{\mathrm{J}}((2z\mathcal{J}_{ex}J^2/kT)\ M/M_0)$を得る。

$M/M_0 = B_J((2zJ_{ex}J^2/kT)\ M/M_0)$を解く

- $y=M/M_0$、$x=(2z\mathcal{J}_{ex}J^2/kT)\ M/M_0$とすると、上の方程式を解くことは、**曲線$y=B_J(x)$**と**直線 $(2z\mathcal{J}_{ex}J^2/kT)$** $y=x$を連立して解くことと同じである。



分子場理論

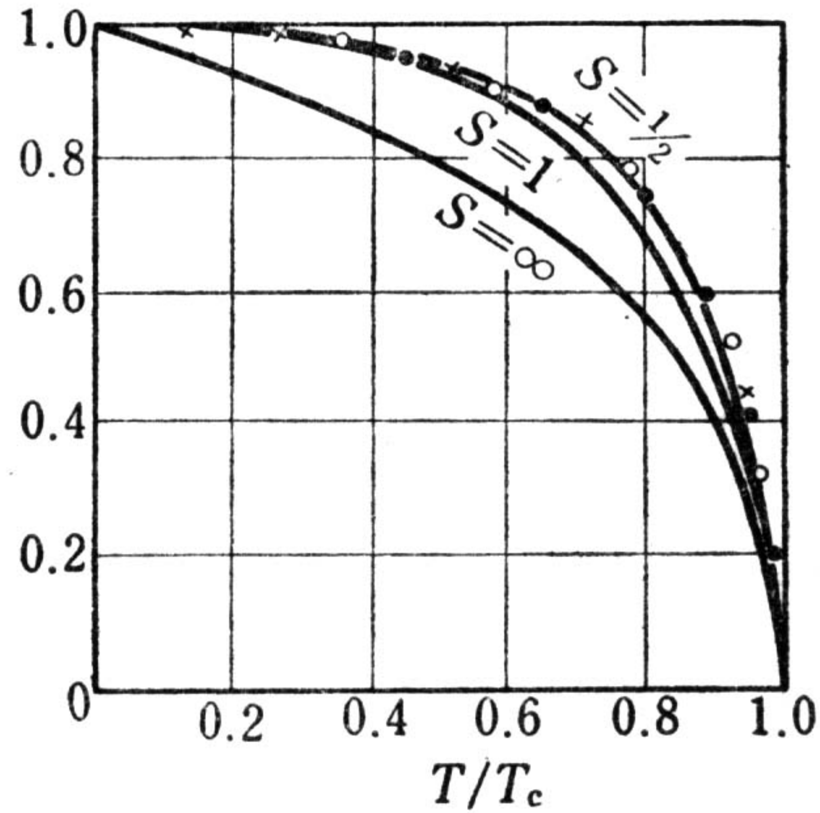
キュリー温度

- 温度が低いとき、直線の傾斜はゆるく、ブリルアン曲線と直線ははy=M/M$_0$ =1付近で交わる。
- 温度が上昇するとyの小さいところ交わる。
- 高温になると、0以外に交点を持たなくなる
- $(2z\mathcal{J}_{\mathrm{ex}}J^2/kT)\ y=x$の勾配と$y=B_J(x)$の接線の勾配が等しいときがキュリー温度を与える。
- $x=0$付近では$y\sim x/3$であるから、$3y=x$と書ける。
- 従って、Tcは$2z\mathcal{J}_{\mathrm{ex}}J^2/kTc=3$によってきまる。即ち$Tc=2z\mathcal{J}_{\mathrm{ex}}J^2/3k$となる。

分子場理論

自発磁化の温度変化

- さまざまなJについて、分子場理論で交点のM/M_0をTに対してプロットすると磁化の温度変化を求めることができる。ニッケルの磁化温度曲線はJ=1/2でよく説明される。



×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,∞をとったときの計算値

分子場理論
キュリーワイスの法則

- キュリー温度Tc以上では、磁気モーメントはバラバラの方向を向き、常磁性になる。分子場理論によれば、このときの磁化率は次式で与えられる。

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_p}$$

- この式をキュリーワイスの法則という。
- Cはワイス定数、Θpは常磁性キュリー温度という
- $1/\chi$をTに対してプロットすると$1/\chi$=(T- Θp)/Cとなり、横軸を横切る温度がΘpである。

分子場理論

キュリーワイスの法則を導く

- $H_{eff}=H+AM$
- $M/H_{eff}=C/T$　(MとH_{eff}の間にキュリーの法則が成立すると仮定する)
- $M/(H+AM)=C/T \rightarrow MT=C(H+AM)$
  従って、$M(T-CA)=CH$より
- $\chi=M/H=C/(T-CA)$となる。$CA=\Theta p$と置けばキュリーワイスの法則が導かれる。すなわち
  $\chi=C/(T-\Theta p)$

演習コーナー

ブリルアン関数を使って強磁性体のM-T曲線を求めよ

- J=1/2のブリルアン関数を用い、各Tにおいて自発磁化の大きさを求め、Tに対してプロットせよ。