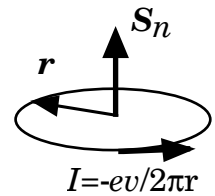


常磁性磁化率

磁気モーメント 電子の軌道運動とスピン

軌道磁気モーメント μ は、円電流 I とその面積ベクトル S_n を用いて

$$\mu = \mu_0 I S_n, \text{ (SI: EH)}, \quad \mu = I S_n, \text{ (SI: EB)}, \quad \mu = \frac{1}{c} I S_n, \text{ (cgs G)}$$



と表せる (下のコラム参照) . 円電流の値を代入して (以降 SI: EB)、

$$\mu = I S_n = -\frac{ev\pi r^2}{2\pi r} = -\frac{evr}{2} = -\frac{e}{2m_e} m_e v r$$

が得られる. 互いに直交する運動量 $m_e v$ と r の積は角運動量に相当するので、それを $m_e v r = \ell \hbar$ と書くと、軌道磁気モーメントは

$$\mu = -\frac{e\hbar}{2m_e} \ell = -\mu_B \ell \quad (\text{: 軌道角運動量ベクトル})$$

で与えられる. 一方、電子スピンの場合は上式のように $\mu_B L$ の比例係数が -1 ではなく、Diracの相対論的電子論より比例係数は $-g = -2.0023$ で与えられ、

$$\mu_s = -g \left(\frac{e\hbar}{2m} \right) s = -g \mu_B s = \gamma \hbar s, \quad ((\hbar)\vec{s} : \text{スピン角運動量ベクトル})$$

となることが知られている. ここで、

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ (J/T)}, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} = 9.274 \times 10^{-21} \text{ (cgs G: erg/G)}$$

を、ボーア磁子 (Bohr magneton) と呼ぶ. また、磁気モーメントと角運動量の比例係数を磁気回転比 (gyromagnetic ratio or magnetogyric ratio)

$$\gamma = \frac{g(-e)\hbar}{2m_e}$$

$$\begin{aligned} e/c &= 1.6 \times 10^{-20} \\ e &= 4.8 \times 10^{-10} \text{ esu} \\ c &= 3 \times 10^{10} \text{ cm/s} \end{aligned}$$

| | |
|-----|-------|
| s | $l=0$ |
| p | $l=1$ |
| d | $l=2$ |
| f | $l=3$ |

下図の様な、一辺が l の正方形の閉電流が磁場の中で受ける力を考えてみよう. いま磁場 H は辺 AB または CD および面 $ABCD$ の法線 n と平行な面内にあり、 n は H に対し角 θ をなすものとする. 辺 AB および CD に作用する力 F' は大きさが等しく方向が反対であるため、吊り合っている. BC 、 AD 辺の電流に作用する力 F は偶力を形成し、そのモーメントは (θ 増大の方向を正とする)

$$N = -Fl \sin \theta = -IBl^2 \sin \theta = -IB S_n \sin \theta, \text{ (SI: EB)} \quad (1)$$

$$N = -Fl \sin \theta = -\frac{I}{c} Bl^2 \sin \theta = -\frac{I}{c} B S_n \sin \theta, \text{ (cgs G)}$$

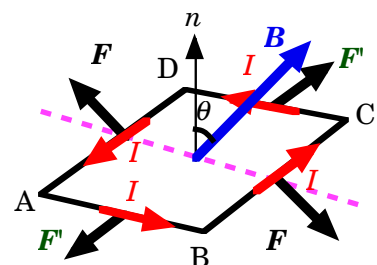
となる. ここに S_n は閉電流の面積で、 n は電流の正の方向を右回りとする法線方向にとる. この式は、閉電流の形が正方形でない場合にも有効である. 磁場中の磁気モーメントに働くトルク N は

$$N = -\frac{dE}{d\theta} = \frac{d(\mu \cdot B)}{d\theta} = \mu B \frac{d(\cos \theta)}{d\theta} = -\mu B \sin \theta$$

なので、(1) と比較して、磁気モーメントが電流を用いて

$$\mu = I S_n, \quad \left(\mu = \frac{I S_n}{c} \text{ (cgs G)} \right)$$

と書けることがわかる.



と呼ぶ。陽子の場合には、 $m_e \rightarrow M_P$ と置き換えて、

$$\gamma_P = \frac{g_P e}{2M_P}, \quad g_P = 2.790$$

となる。また、核磁子を

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2M_P} = 0.505 \times 10^{-26} \text{ J/T}$$

と定義する。

$$\begin{aligned} m_e &= 9.11 \times 10^{-31} \text{ Kg} \\ M_P &= 1.67 \times 10^{-27} \text{ Kg} \\ 1C &= 3.00 \times 10^9 \text{ esu} \\ e &= 1.6 \times 10^{-19} \text{ C} \\ \hbar &= 1.05 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \\ \gamma_e &= 1.76 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}\text{T}^{-1} \end{aligned}$$

Landé のg-因子

スピンと軌道角運動量の両方がある時に、自由電子のスピン及び軌道角運動量をそれぞれ \mathbf{s} と \mathbf{l} で、またそれらのベクトル和を \mathbf{j} で表すと、全磁気モーメントは $\boldsymbol{\mu} = -\mu_B(\mathbf{l} + 2\mathbf{s})$ で与えられる。このベクトルが全角運動量ベクトル $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ の向きとは異なることを考慮すると、観測にかかる \mathbf{j} 方向成分 μ_j を、 μ_j と $\mu_B \mathbf{j}$ の比例係数である Landé のg-因子 g_j を使って $\mu_j = -g_j \mu_B \mathbf{j}$ と表すことができる。なお、磁気モーメントの \mathbf{j} に垂直な成分 μ_{\perp} は歳差運動により平均化される。そこで、 $-\mu_j / \mu_B = (\mathbf{l} + 2\mathbf{s})_j = (\mathbf{j} + \mathbf{s})_j = \mathbf{j} + \mathbf{s}_j = g_j \mathbf{j}$ より、

Landé のg-因子は

$$g_j = 1 + \frac{s_j}{j} = 1 + \frac{\mathbf{s} \cdot \mathbf{j}}{\mathbf{j} \cdot \mathbf{j}} = 1 + \alpha$$

となる α を求めれば良い。 $\mathbf{s} \cdot \mathbf{j} = \alpha \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} = \alpha j(j+1)$ ($\mathbf{j} \cdot \mathbf{j} = j^2$ の期待値は $j(j+1)$) なので、

$2\mathbf{s} \cdot \mathbf{j} = j^2 + s^2 - (j-s)^2 = j^2 + s^2 - l^2 = j(j+1) + s(s+1) - l(l+1) = 2\alpha j(j+1)$ より、

$$g_j = 1 + \alpha = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad \text{が得られる。}$$

角運動量 \mathbf{l} の磁場中の運動方程式は、

$$\hbar \frac{d\mathbf{l}}{dt} = [\boldsymbol{\mu}_l \times \mathbf{B}_{eff}] \text{ で与えられる。ここで } \mu_l = \mu_B \mathbf{l},$$

\mathbf{B}_{eff} は、スピン軌道相互作用

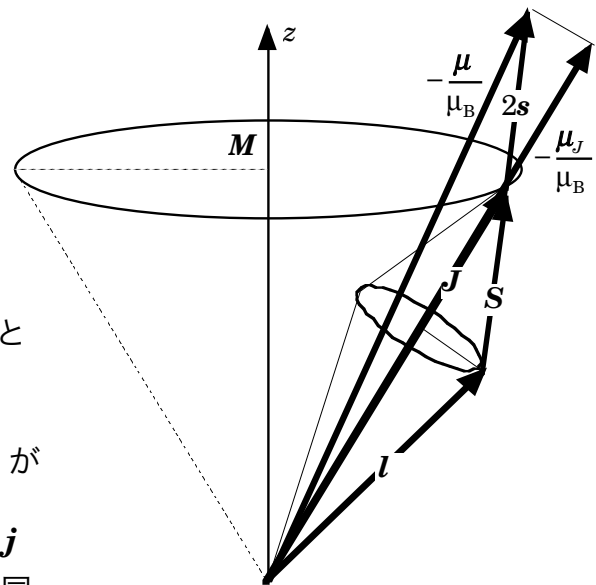
$$H = \lambda \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} = \mu_B \mathbf{l} \cdot \lambda \frac{\mathbf{s}}{\mu_B} = -\mu_l \cdot \mathbf{B}_{eff} \text{ より、 } \mathbf{B}_{eff} = -\lambda \frac{\mathbf{s}}{\mu_B} \text{ と得られる。}$$

$$\text{従って、 } \hbar \frac{d\mathbf{l}}{dt} = \left[\mu_B \mathbf{l} \times \left(-\lambda \frac{\mathbf{s}}{\mu_B} \right) \right] = \lambda [\mathbf{s} \times \mathbf{l}] = \lambda [\mathbf{j} \times \mathbf{l}] \text{ が}$$

得られる ($\because \mathbf{l} \times \mathbf{l} = 0$)。この式は、有効磁場 $\lambda \mathbf{j}$ の周りを角運動量 \mathbf{l} が歳差運動することを示す。同様に、スピン角運動量 \mathbf{s} は、磁気モーメント μ_l の作る磁場の周りを同じ角速度で歳差運動する。

$$\hbar \frac{d\mathbf{s}}{dt} = [\boldsymbol{\mu}_s \times \mathbf{B}_{eff}] = \lambda [\mathbf{l} \times \mathbf{s}] = \lambda [\mathbf{j} \times \mathbf{s}] \text{ より、 } \mathbf{l} \text{ に}$$

も \mathbf{s} にも同じトルク $[\mathbf{j} \times \mathbf{l}] = [\mathbf{s} \times \mathbf{l}]$ が働くため、同じ周期で歳差運動する。



フント則

3d遷移元素のように、スピンと軌道角運動量を持つ場合には、原子の取り得る状態は LS 多重項と呼ばれ、多くの値を取り得る。その中で、最も安定な状態が経験的規則として F. Hund によって与えられ、フント則と呼ばれ、2つの項にまとめられる。

- 1) 一つの電子配置に付いては S が最大である多重項が最低エネルギーを持つ、
- 2) 最大の S を与える多重項が複数あれば、そのうち L が最大のものが最低のエネルギーを持つ。

これらのルールは実験的に見いだされた。1) の原因は、互いのスピンの平行であると、パウリの排他率の為に異なる m_l を取り、互いの距離が離れ、原子内クーロン反発エネルギーを減少させる効果がある為である。そのために、強磁性的な原子内交換相互作用 $H = -j\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$, ($j > 0$) が働く。

$l=2, 3d^7$ の例

| m_l \ m_s | 2 | 1 | 0 | -1 | -2 |
|---------------|---|---|---|----|----|
| +1/2 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| -1/2 | ↓ | ↓ | | | |

$$J = |L+S| = \left| 3 + \frac{3}{2} \right| = \frac{9}{2}$$

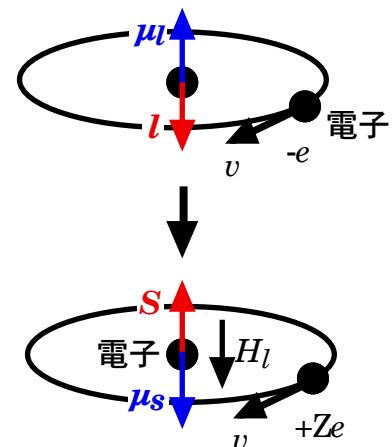
2) は、 S 最大の多重項で成立。定性的にはスピン軌道相互作用で理解出来る。即ち、 l の大きさが大きいほど相互作用エネルギーの得点が増大する。

スピンと軌道の角運動量がどのように合成されるかを知るには、1つの電子のスピンとその軌道運動がどのように結合するかを考える。 $-e$ の電荷を持つ電子が図のように軌道運動をすると、**下(上)** 向きの**角運動量 (軌道磁気)** モーメントが発生する。反対に、電子を中心にして考えると、正電荷を持つ原子核が下の図のように回転しているように見える。この原子核の軌道運動は、電子の位置に下向きの磁場を誘起し、電子スピン磁気モーメントと逆向きのスピン角運動量は軌道角運動量と反平行の場合にエネルギーが下がり、

$$H_{sl} = -\zeta \mathbf{l} \cdot (-\mathbf{s}) = \zeta \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}, \quad \zeta = \frac{\mu_0 Z_{eff}}{8\pi} \left(\frac{e\hbar}{m} \right)^2 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$$

と書ける。従って、 n 個の電子を持つ原子では、

$$H_{sl} = \sum_i \zeta \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad \text{と書ける。}$$



交換積分 電子の波動関数(スレーター行列)

$$\psi(1,2,\dots,z) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1)\chi_1(\sigma) & \dots & \phi_n(r_1)\chi_z(\sigma) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \phi_1(r_z)\chi_1(\sigma) & \dots & \phi_n(r_z)\chi_z(\sigma) \end{vmatrix} \quad \text{で} \quad \sum_{j=1}^n \sum_{k>j}^n \frac{2}{r_{jk}} \quad \text{を挟んで積分する。}$$

$$E_C = 2 \sum_{j=1}^n \sum_{k>j}^n \iint \left\{ \frac{\Psi_j^*(r_1)\Psi_j(r_1)\Psi_k^*(r_2)\Psi_k(r_2)}{r_{12}} \right\} dr_1 dr_2, \quad \text{クーロン積分}$$

$$E_{ex} = -2 \sum_{j=1}^n \sum_{k>j}^n \delta_{r_j, r_k} \iint \left\{ \frac{\Psi_j^*(r_1)\Psi_k(r_1)\Psi_k^*(r_2)\Psi_j(r_2)}{r_{12}} \right\} dr_1 dr_2, \quad \text{交換積分}$$

スピン軌道相互作用

原子核の周囲を回転する電子の軌道運動が、軌道磁気モーメント $-\mu_B l$ を発生させる。一方で、相対論的見地から見ると、電子の周りを電荷 Ze を持つ原子核が回転している。この正電荷の作る電流が、電子の位置にBiot-Savartの法則に従って磁場を発生させる。

$$\mathbf{B}_{Ze} = \frac{\mu_0 Ze}{4\pi} \frac{(\mathbf{r} \times \mathbf{v})}{r^3} = \frac{\mu_0 Ze \hbar}{4\pi m} \frac{1}{r^3} \mathbf{l} \quad (1)$$

この磁場による電子スピンのゼーマンエネルギーは電子の $g = -g_S = -2$ を用いて、

$$H_{so} = -\boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{B}_{Ze} = -g \mu_B \mathbf{s} \cdot \mathbf{B}_{Ze} = g_S \mu_B \mathbf{s} \cdot \mathbf{B}_{Ze} = \frac{\mu_0 Ze \hbar}{4\pi m} \frac{1}{r^3} g_S \mu_B \mathbf{s} \cdot \mathbf{l} \Rightarrow \frac{\mu_0 Z_{eff}}{8\pi} \left(\frac{e\hbar}{m} \right)^2 \frac{1}{r^3} \mathbf{s} \cdot \mathbf{l} \quad (2)$$

で与えられる(係数 $1/2$ は相対論的補正)。核電荷 Z_{eff} は、電子による遮蔽効果(トーマスの補正)を考慮した値を示す。(2)の係数を ζ とおいて、スピン軌道相互作用を

$$H_{so} = \zeta \mathbf{s} \cdot \mathbf{l} \quad (\zeta > 0), \quad \zeta = \frac{\mu_0 Z_{eff}}{8\pi} \left(\frac{e\hbar}{m} \right)^2 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle, \quad (\text{cgsは、} e \Rightarrow e/c, \mu_0/4\pi \Rightarrow 1) \quad (3)$$

で表す。符号から分かるように、電子スピンと軌道磁気モーメントは反平行向きに揃う。

3d 遷移元素

3d 遷移金属元素の全角運動量はどの様になるだろうか。

$l=2$ であり、 $2l+1=5$ 重に縮退した軌道に d 電子が $n=1$ から9まで詰まっていく時、その全角運動量は、スピン軌道相互作用の符号によって決まる。(3)式の1電子のスピン軌道相互作用を3d遷移元素に当てはめて考えよう。 $n \leq 2l+1$ の場合と $n > 2l+1$ の場合に分けて和を取る。

$$H_{so} = \zeta \sum_i^n \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i = \zeta \left(\mathbf{s}_i \cdot \sum_{i \leq 2l+1} \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i \cdot \sum_{i > 2l+1} \mathbf{l}_i \right)$$

フント則に従って n 電子の和を取ると、 $n \leq 2l+1$ の場合は第1項のみで、 $s_i = 1/2$ 、 $\sum \mathbf{s}_i = \mathbf{S} = n/2$ で且つ $\mathbf{s}_i \parallel \mathbf{S}$ から、 $\mathbf{s}_i = \mathbf{S}/n = \mathbf{S}/2S$ とおける。 $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$ 、 $\lambda = \zeta/2S$ と置くと、

$$H_{so} = \lambda \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}, \quad (\lambda = \zeta/2S > 0)$$

となり、全スピン \mathbf{S} と全軌道 \mathbf{L} のそれぞれの角運動量ベクトルは反平行になる。従って、全角運動量 \mathbf{J} は、

$$\mathbf{J} = |\mathbf{L} - \mathbf{S}|, \quad (n \leq 2l+1)$$

となる。一方、 $n > 2l+1$ の場合は $n = 2l+1$ までの第1項の和が $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i = 0$ から消える。第2項は $s_i = -1/2$ 、 $\mathbf{S} = (10-n)/2$ と、 \mathbf{s}_i と \mathbf{S} は反平行なので $\mathbf{s}_i = -\mathbf{S}/(10-n) = -\mathbf{S}/2S$ から、

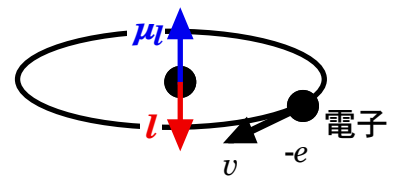
$$H_{so} = -\lambda \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}, \quad (\lambda = \zeta/2S > 0)$$

となる。従って \mathbf{S} と \mathbf{L} は平行になり、全角運動量 \mathbf{J} は、

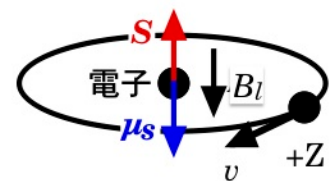
$$\mathbf{J} = |\mathbf{L} + \mathbf{S}|, \quad (n > 2l+1)$$

で与えられる。

以上の内容を纏めると、相対論的効果として生じるスピン軌



スピン軌道相互作用：電子スピンが核の周りを公転し、軌道角運動量ベクトル \mathbf{l} と反平行の向きに軌道磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_l$ を作る。



相対論的に眺めると、正電荷 $+Ze$ の核電荷が電子の周りを公転し磁場 \mathbf{B}_{Ze} を \mathbf{l} の方向に作り、電子スピン磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_s$ を $\boldsymbol{\mu}_l$ と反平行にする。その結果、電子スピン \mathbf{s} と軌道 \mathbf{l} のそれぞれの角運動量ベクトルは互いに反平行になる。

$n=7$ の例

| $s_i \backslash l_i$ | 2 | 1 | 0 | -1 | -2 |
|----------------------|---|---|------------|----|----|
| +1/2 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| -1/2 | ↓ | ↓ | $S = +3/2$ | | |

道相互作用の符号は、一つの電子のスピンと軌道の角運動量を反平行にする方向に働く。しかし、3d 遷移元素においてフント則に従う場合は、全電子の和がスピンと軌道の相対方向を決めることに注意しなければならない。

less-than-half ($n \leq 2l+1$) の場合、全電子スピンの和 S は単純に s_i の電子数 n 倍で、 l_i の和 L の向きもフント則に従う限り変化しない。従って、less-than-half の場合は、スピン軌道相互作用の符号は1つの電子の場合と変わらない。

しかし、more-than-half ($n > 2l+1$) の原子においては、 $n = 5$ までの5つの電子のスピン軌道相互作用エネルギーの和がゼロになる為、スピン軌道相互作用は $n > 2l+1$ の電子のみによって担われる。しかし、 $n > 2l+1$ の場合であっても、各電子は1電子のスピン軌道相互作用 $H_{so} = \zeta \mathbf{s} \cdot \mathbf{l}$ に従う事は変わらない。

この時に、 $n \leq 2l+1$ の場合と比較して最も重要な違いは、 $n > 2l+1$ の各電子のスピン \mathbf{s}_i の向きが全スピン角運動量 $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$ とは反平行を向いていることにある。スピン軌道相互作用 $H_{so} = \zeta \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i$ のために \mathbf{s}_i と \mathbf{l}_i は反平行になるが、 \mathbf{s}_i と逆向きの \mathbf{S} は \mathbf{l}_i と平行で \mathbf{L} とも平行になる。その結果、合計のスピン軌道相互作用定数 λ は負になり、強磁性的な相互作用を与える。

フント則に従う、孤立した 3d イオンの角運動量

| n_e | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----------------------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|----------|
| S | 1/2 | 1 | 3/2 | 2 | 5/2 | 2 | 3/2 | 1 | 1/2 |
| L | 2 | 3 | 3 | 2 | 0 | 2 | 3 | 3 | 2 |
| J | 3/2 | 2 | 3/2 | 0 | 5/2 | 4 | 9/2 | 4 | 5/2 |
| $\lambda = \zeta/2S$ | ζ | $\zeta/2$ | $\zeta/3$ | $\zeta/4$ | $\zeta/5$ | $-\zeta/4$ | $-\zeta/3$ | $-\zeta/2$ | $-\zeta$ |
| Z_{eff} | 7 | 8.1 | 9 | 9.8 | 10 | 11 | 12.5 | 13.2 | 14 |
| r_1^3/r_n^3 | 1 | 1.4 | 1.7 | 2.2 | 2.2 | 2.3 | 2.5 | 2.5 | 2.3 |
| λ_n/λ_1 | 1 | 0.7 | 0.56 | 0.55 | 0.44 | -0.9 | -1.5 | -2.35 | -4.6 |

| | Ti ³⁺ | V ³⁺ | Cr ³⁺ | Mn ³⁺ | Cr ²⁺ | Fe ²⁺ | Co ²⁺ | Ni ²⁺ | Cu ²⁺ |
|-------------------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| n_e | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| λ (cm ⁻¹) | 154 | 104 | 87 | 85 | 57 | -100 | -180 | -335 | -828 |
| λ_n/λ_1 | 1 | 0.67 | 0.56 | 0.55 | 0.55 | -0.65 | -1.17 | -2.2 | -5.4 |