

金属の Pauli 常磁性

自由な相互作用していないスピン：キュリー磁化率 $\approx \frac{N\mu_B^2}{k_B T}$

=> 縮退フェルミガス（パウリ則）：パウリ磁化率 $\approx \frac{N\mu_B^2}{k_B T_F} = \frac{N}{E_F} \mu_B^2 \approx N(E_F) \mu_B^2$

縮退電子系では、Fermi温度 T_F 程度の温度にならない限り熱的に励起されてキュリー磁化率を示すことはない。外磁場が加わると、磁場に平行なスピンを持つ電子のエネルギーが $\mu_B B$ だけ下がり、反平行のスピンを持つ電子は $\mu_B B$ だけエネルギーが上昇する。十分な時間が経過し熱平衡になると、 E_F より高いエネルギーを持つ反平行スピンの電子が平行に反転し、両方向スピン共にフェルミエネルギーまで詰まった熱平衡状態に戻る（右図イ）。その結果、全エネルギーは ΔE だけ下がりスピン片方分の状態密度 $N_s(E_F)$ を使って、

$$E = -N_s(E_F) \mu_B B \mu_B B = -N_s(E_F) \mu_B^2 B^2 = -MB$$

と書ける。従って、磁場によって誘起された磁化は

$$M = -\frac{\partial E}{\partial B} = 2N_s(E_F) \mu_B^2 B$$

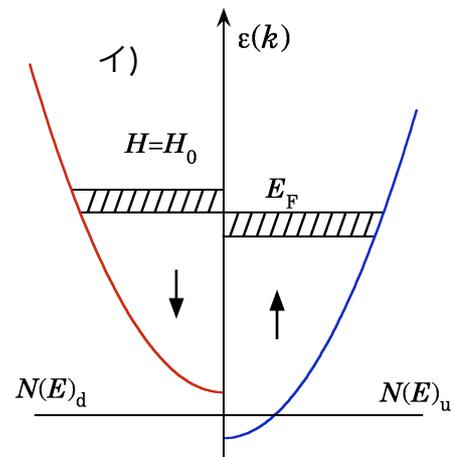
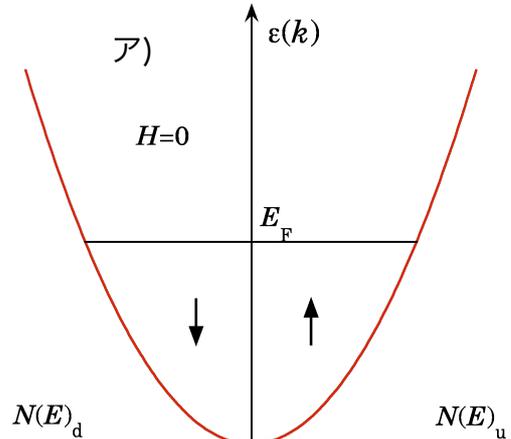
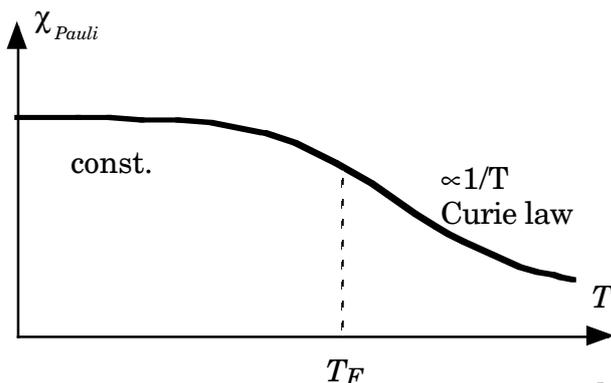
となる。これより、パウリ磁化率は、スピン片方分の状態密度 $N_s(E_F)$ を使って、

$$\begin{aligned} \chi_s^{Pauli} &= -\frac{\partial^2 E}{\partial B^2} = 2N_s(E_F) \mu_B^2 = gN_s(E_F) \mu_B^2 \\ &= \frac{gDN}{4E_F} \mu_B^2 \approx \frac{DN}{2k_B T_F} \mu_B^2, \quad D: \text{dimensionality} \end{aligned}$$

と書ける。同様に、両スピン方向の状態密度 $N(E_F)$ を使う場合にも、磁化率は全く同様に、

$$\begin{aligned} \chi^{Pauli} &= -\frac{\partial^2 E}{\partial B^2} = N(E_F) \mu_B^2 = N(E_F) \mu_B^2 \\ &= \frac{DN}{2E_F} \mu_B^2 \approx \frac{DN}{2k_B T_F} \mu_B^2, \quad D: \text{dimensionality} \end{aligned}$$

で与えられる。（ $E_F = k_B T_F$ ）これらの磁化率は μ_0^{-1} の次元を持つ。 μ_0 を掛けると無次元量になる。cgs単位系では、上式と同形で、無次元量の磁化率を与える。



$$N \propto E^{\frac{D}{2}}, \quad \left(E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right)$$

$$\ln N = \frac{D}{2} \ln E + C$$

微分して、

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{D}{2} \frac{dE}{E}$$

$$N(E_F) = \left. \frac{dN}{dE} \right|_{E_F} = \frac{DN}{2E_F}$$

電子の軌道運動による磁場中の磁気モーメント

電子が原子核の周りを周回運動することによって円電流を作り、磁気モーメントを発生させる。磁場が存在しないときには、磁気モーメント μ は断面積 S の円電流を考えて、

$$\mu = SI = -\pi r^2 \frac{ev}{2\pi r} = -\frac{erv}{2} \Rightarrow -\frac{e}{2} \mathbf{r} \times \mathbf{v} = -\frac{e}{2m} \mathbf{r} \times \mathbf{P} = -\mu_B \mathbf{l}$$

で与えられる。磁場が存在する場合は、運動量は、 $\mathbf{P} \Rightarrow \mathbf{P} + e\mathbf{A}$ とすればよい。ここで \mathbf{A} はベクトルポテンシャルで、 $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, $\mathbf{r}(x, y, z) = \mathbf{r}_\perp(x, y, 0) + \mathbf{r}_\parallel(0, 0, z)$ と置き、 $\mathbf{B} \times \mathbf{r}_\parallel = 0$ を考慮すると、

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{B} \times \mathbf{r}}{2}, \quad (\text{rot}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) = \nabla \times (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) = (\nabla \cdot \mathbf{r})\mathbf{B} + (\mathbf{r} \cdot \nabla)\mathbf{B} - (\nabla \cdot \mathbf{B})\mathbf{r} + (\mathbf{B} \cdot \nabla)\mathbf{r} = 3\mathbf{B} - \mathbf{B} = 2\mathbf{B},$$

$$\text{或は、} \mathbf{B} = \text{rot}\mathbf{A} = \frac{\nabla \times (\mathbf{B} \times \mathbf{r})}{2} = \frac{\nabla \times (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_\perp)}{2} = \frac{\mathbf{B}(\nabla r_\perp)}{2} - \frac{\mathbf{r}_\perp \text{div}\mathbf{B}}{2}, \quad (\nabla r_\perp = 2)$$

と書ける。そうすると、磁場中の磁気モーメントは、

$$\begin{aligned} \mu &= -\frac{e}{2m} \mathbf{r} \times (\mathbf{P} + e\mathbf{A}) = -\frac{e}{2m} \mathbf{r} \times \mathbf{P} - \frac{e^2}{4m} \mathbf{r} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) = -\frac{e}{2m} \mathbf{r} \times \mathbf{P} - \frac{e^2}{4m} \mathbf{r} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_\perp) \\ &= -\frac{e\hbar}{2m} \mathbf{l} - \frac{e^2}{4m} [r_\perp^2 \mathbf{B} - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})\mathbf{r}_\perp] \end{aligned}$$

と変形できる。第1項は、(永久)軌道磁気モーメントで、

$$\mu_l = -\mu_B \mathbf{l}, \quad \left(\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \right),$$

第2項は磁場誘起の反磁性磁気モーメントを与える。

$$[r_\perp^2 \mathbf{B} - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})\mathbf{r}_\perp] = r_\perp^2 \mathbf{B} - (r_\parallel B)\mathbf{r}_\perp$$

なので、観測されるべき軌道1周の平均値を取ると、

$$\langle r_\perp^2 \mathbf{B} - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})\mathbf{r}_\perp \rangle = \langle r_\perp^2 \rangle \mathbf{B} - (\langle r_\parallel \rangle B)\mathbf{r}_\perp = \langle r_\perp^2 \rangle \mathbf{B}, \quad (\because \langle r_\parallel \rangle = 0)$$

と整理される。 $\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = \frac{3}{2} \langle r_\perp^2 \rangle$ より、

$$\mu_{\text{dia}} = -\frac{e^2}{4m} \langle r_\perp^2 \rangle \mathbf{B} = -\frac{e^2}{6m} \langle r^2 \rangle \mathbf{B}$$

を得る。1モルの原子の内殻電子の反磁性磁化率は、全内殻電子の和を取って、

$$\chi_{\text{dia}} = -\sum_N \sum_i \frac{e^2}{6m} \langle r_i^2 \rangle = -\frac{N_A n_e e^2}{6m} \langle r^2 \rangle_{\text{atom}}, \quad (\text{cgs では, } e \Rightarrow e/c)$$

と与えられる。ここで、 $\sum_i \langle r_i^2 \rangle = n_e \langle r^2 \rangle_{\text{atom}}$, n_e は内殻電子数、 $\langle r^2 \rangle_{\text{atom}}$ は原子内の内殻電子軌道の平均値を表す。

演習問題

希ガスの He の反磁性磁化率 $\chi_{\text{dia}} = -1.9 \times 10^{-6}$ (emu/mol)、および Xe の $\chi_{\text{dia}} = -48 \times 10^{-6}$ (emu/mol) から、それぞれの電子の軌道半径の平均値 $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$ を見積もれ。

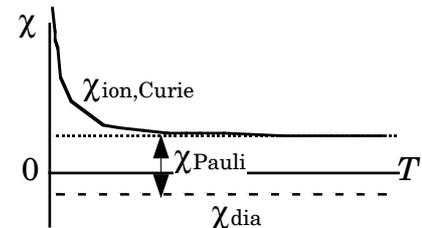
金属の反磁性磁化率：Landau diamagnetism

古典的には、金属中の電子の軌道運動によって反磁性が生ずることはない。しかし、量子力学的には、金属中の電子のエネルギー準位は、磁場中では磁場に垂直な面内で円運動（サイクロトロン運動、調和振動）し、Landau順位に量子化される。その影響で、系のエネルギーが磁場に依存し、反磁性を生ずる。その大きさは、パウリ常磁性と同じように、フェルミエネルギーの状態密度に比例し、パウリ磁化率の1/3になる。

$$\chi_L = -\frac{N(E_F)\mu_B^2}{3} = -\frac{\chi_{Pauli}}{3}$$

従って、全磁化率は、パウリ常磁性、反磁性、イオンのキュリー常磁性の和が観測される。

$$\chi_{total} = \chi_{Pauli} + \chi_{dia} + \chi_{Curie}$$



分子の反磁性

パスカル則

分子中では、孤立原子の1中心力場とは違い、多中心ポテンシャルの軌道を運動する。ここで、分子の反磁性を、近似的に各中心ポテンシャルの周りのラーマー歳差運動の和に加えて、結合の種類ごとの補正項で表現したのが、Pascal law（パスカル則）と呼ばれる。

結晶中における磁性

1) 結合による磁気モーメントの消失

a) 分子結合：水素分子に見られるように、共有結合は負の交換相互作用により、2つの電子スピンはシングレットになり、常磁性は示さない。

b) バンドの形成：フェルミ粒子である電子は、パウリ原理に従いエネルギーの低い順にスピンのアップ・ダウンの対で占有する。そのため、大方の電子スピンは磁性を示すことはなく、フェルミエネルギー近傍の巾 $k_B T$ 程度の電子スピンのみが磁性を示す。

c) 非縮退軌道における軌道角運動量の消失：結晶場の対称性が十分に低い場合には、5重に縮退していた3d軌道のエネルギーには縮退が無くなる。縮退していない最低エネルギーの軌道状態を表す波動関数は実関数で表される。もし、実部と虚部が互いに独立な関数であれば、それぞれが同じエネルギーに対応した固有関数になるため、縮退していないと言う仮定に反する。

一方で、軌道角運動量演算子は純虚数で表される。

$$\hbar \mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} (\mathbf{r} \times \nabla)$$

そうすると、軌道角運動量の平均値は、 $L^* = -L$, $\psi = \psi^*$ より、

$$\langle \mathbf{L} \rangle_{AV} = \int \Psi^* \mathbf{L} \Psi d\tau = \int \Psi \mathbf{L} \Psi^* d\tau = -\left\{ \int \Psi^* \mathbf{L} \Psi d\tau \right\}^* = -\langle \mathbf{L} \rangle_{AV}$$

を満たすことになる。ここで、波動関数が実数であることを使った。物理量の平均値は必ず実数であることから、軌道角運動量の期待値はゼロで無ければならないことが示される。