

ミクロな磁石で探る 「固体」の物理学

明治大学理工学部物理学科 菊地 淳

講義の概要

- I. 固体物理学概説
- II. 固体物理学研究と量子物理学
- III. 固体物理学の研究手法
- IV. 核磁気共鳴による固体物理学研究

講義の概要

II. 固体物理学研究と量子物理学

- 固体物理学研究における量子物理学の重要性
- もう一つの柱：統計物理学の重要性
～物質の磁性をどう理解するかを題材として～

II. 固体物理学研究と量子物理学

1. 固体物理学の考え方
2. 温度の役割
3. 物質の磁性の起源(1)
電子スピン, 角運動量, 磁気モーメント
4. 物質の磁性の起源(2)
電子の統計性とPauliの排他率, 交換相互作用

固体物理学の考え方

- 物質を構成する多数のミクロな粒子（主として電子）が相互作用しながら運動することに起因して、固体の持つ様々な性質が現れる
- 粒子の状態の差異が、物質のマクロな性質の決定要因となる
- 固体が高密度である＝粒子間距離が小さく、相互作用が（液体や気体に比べ）大きいことが、多種多様な物理現象の源になっている

固体物理学の考え方

固体物理学では多数の粒子の状態を扱う

- ミクロな粒子の状態を定めるのは量子力学
- 多数の粒子を扱うには統計力学が必要

∴ 粒子数が多すぎて(～ 10^{23} 個), 個々の粒子の状態を全て決定することが不可能

▶ ある状態をとる確率(温度で決まる)を基に議論する

状態の占有確率：ボルツマンの原理

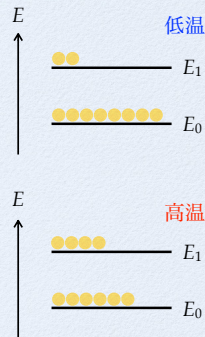
マクロな物質・系を構成するミクロな粒子が絶対温度 T においてエネルギー E を持つ確率 $p(E,T)$ は $e^{-E/k_B T}$ に比例する (k_B : ボルツマン定数)

$E_1 > E_0$ であれば, $p(E_1) < p(E_0)$

▶エネルギーが低いほど占有数が多い (確率が高い)

▶温度により占有数が変わる

実際はもう少し複雑 (後述)



温度 (熱エネルギー) の役割

- 相互作用と拮抗し, 物質の相・状態を定める
- 室温付近(~300 K)で我々が目にする物質の性質には熱エネルギー (熱揺らぎ) の効果が多分に現れており, 相互作用に支配された, 物質本来の姿ではない可能性がある
- 温度を変数として物質の性質を眺める必要がある
物質本来の姿は基底状態 (最低エネルギー状態), あるいは基底状態に至る過程 (相変化・相転移等) を通じて強く現れる

原子磁石の成因：物質の磁性の起源

「原子磁石」= 原子の持つ磁気モーメント
= 電子と核の磁気モーメント
(電子の寄与が大部分: 核の1000倍以上)

▶元素種, イオン種により磁気モーメントを持つ場合と持たない場合があるのはなぜか

▶原子の持つ磁気モーメントの大きさはどのようにして決まるか

原子内の電子の状態を量子力学を用いて求める (シュレーディンガー方程式を解く) ことが必要



最も単純な原子：水素原子

原子核の電荷 $+Ze$ ($Z=1$), 1個の電子 (質量 m , 電荷 $-e$, $e > 0$)

電子に対するシュレーディンガー方程式

$$\mathcal{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

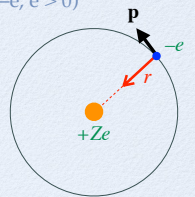
$$\mathcal{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)$$

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{: ラプラシアン}$$

$$= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right) \right]$$

極座標を使うと厳密に解ける (3年春学期に習う・・・はず)



水素原子(2)

結果: 3つの量子数(n, l, m)の組によって電子の運動(軌道)状態を指定

n : 主量子数 $n = 1, 2, 3, \dots$

l : 方位量子数 $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$ (n 個) = 軌道角運動量の大きさ
 $|l| = |\mathbf{r} \times \mathbf{p}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$
(s, p, d, f, ...)

m : 磁気量子数 $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ ($2l+1$ 個) = 軌道角運動量の z 成分 $l_z = m\hbar$

$$\begin{aligned} \text{エネルギー固有値 } E = E(n) &= -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \\ &= -\frac{13.6}{n^2} [\text{eV}] \quad \leftarrow n \text{ のみに依存} \end{aligned}$$

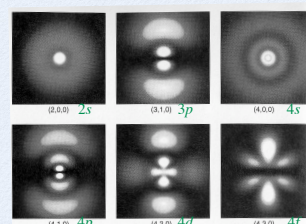
一般の (多電子) 原子では $E = E(n, l, m)$ $\leftarrow l, m$ にも依存

n, l, m で指定されるエネルギー準位(軌道)に2個ずつ電子を収容

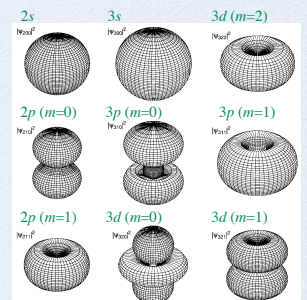
水素原子(3)

電子波動関数の形状=確率分布が定まる

確率分布



等確率面



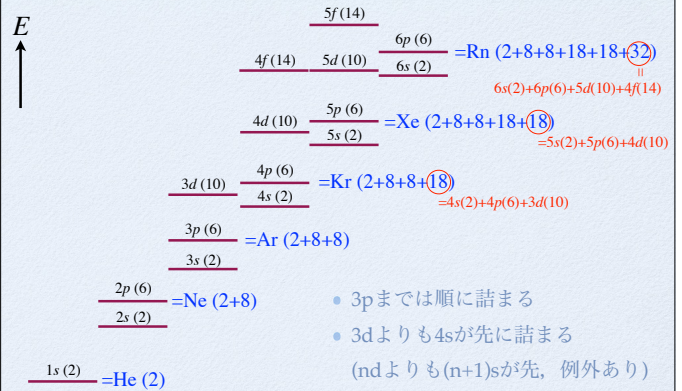
異方的(方向性を持つ)形状
= 共有結合の持つ方向性に関与

各軌道の収容電子数

n	量子数		軌道の多重度	収容電子数	軌道の呼び名	殻
	l	m				
1	0	0	1	2	1s	K
2	0	0	1	2	2s	L
	1	-1, 0, 1	3	6	2p	
3	0	0	1	2	3s	M
	1	-1, 0, 1	3	6	3p	
	2	-2, -1, 0, 1, 2	5	10	3d	
4	0	0	1	2	4s	N
	1	-1, 0, 1	3	6	4p	
	2	-2, -1, 0, 1, 2	5	10	4d	
	3	-3, -2, ..., 2, 3	7	14	4f	

エネルギーの低い順に電子を収容する

エネルギー準位と電子配置



ところで・・・

なぜ2個ずつ順に詰まっていくのだろう・・・



なぜ、∟のようにならないのだろう

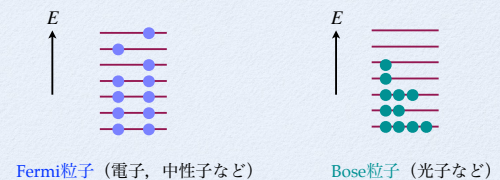
電子の統計性とPauliの排他率

- 電子=フェルミ(Fermi)粒子

二個の同種粒子は一つの状態を同時に占めることができない

⇔ ボーズ(Bose)粒子

一つの状態を多数の同種粒子が同時に占めることができる



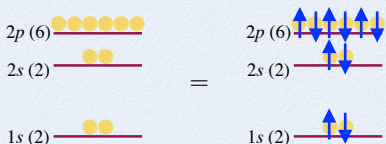
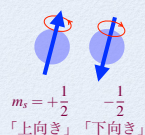
電子の統計性とPauliの排他率

一つの軌道を2つの電子が同時に占めているのは・・・

2つの電子は異なる「回転状態」にある

= 角運動量の異なる状態にある

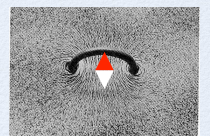
: 電子スピン s (スピン角運動量) $s = \frac{1}{2}$



電子の状態は(n,l,m,ms)の4つの量子数により定まる

物質の磁気の起源：磁気モーメント

- 電子の持つ角運動量 (軌道角運動量, スピン角運動量) が磁気双極子モーメントを生成



- 軌道運動=閉電流が作る磁場

原点 (核の位置) に磁気モーメントが置かれているのと同じ

- 電子スピン

対応する古典概念はない (角運動量を持ち, 磁気モーメントを伴っている: 実験事実)

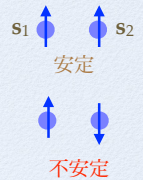
磁気モーメントを持つ元素・イオン

- **閉殻**原子・イオン：逆向きスピンを持つ電子が同数存在
→磁気モーメントを持たない（互いに打ち消し合う）
- **不完全殻**（開殻）を持つ原子・イオン：
打ち消し合いが不完全→磁気モーメントを持つ
遷移金属 (Ti~Cu, Zr~Pd)
希土類金属 (Ce~Lu), アクチノイド類 (U, Np, Pu等)



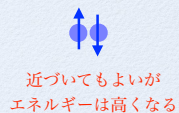
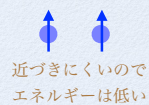
物質の磁気の起源：交換相互作用

- 2つの電子スピンの間に、互いを平行にしようとする力（**交換相互作用**）が働く
$$E_{12} = -J\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \quad (J > 0)$$
- 電子の統計性（Pauliの排他率）と電子間の**クーロン相互作用**が起源



物質の磁気の起源：交換相互作用

- 平行スピン：2つの電子が同じ位置に来ること（同じ状態になる）は禁止されているので、近づく確率は低い
- 反平行スピン：2つの電子が同じ位置に来ることは原理的に可能なので、近づく確率はより高い



▶ 平行スピンの方が安定になる

この節まとめ

- 物質の磁性（磁氣的性質）を理解するには、量子力学と統計力学が必須

しっかり勉強しておきましょう

講義の概要

- I. 固体物理学概説
- II. 固体物理学研究と量子物理学
- III. 固体物理学の研究手法
- IV. 核磁気共鳴による固体物理学研究

講義の概要

III. 固体物理学の研究手法

- 理論研究と実験研究
理論屋と実験屋、どっちがエライ？
- 研究の進め方
理論と実験のコラボレーション

固体物理学の理論研究

- ある物質について知られている実験事実について、モデルに立脚して現象を説明することを目指す。また、モデルに基づいて新たな現象や概念を予言・予測する。
- 粒子の振る舞いを陽に取り入れたミクロなモデルもあれば、ミクロな詳細を問わない（現象論的）モデルもあるが、多くの場合、近似理論になる。

固体物理学の理論研究

なぜモデルを立てるのか？

- 現象の決定要因を全ての考慮に入れて計算することは（自由度が大きすぎて）不可能
- 物理的な考察により、如何に本質的な事項（現象に関係する粒子や相互作用）を採り入れられるかが腕の見せ所

固体物理学の実験研究

- 興味ある物質について様々な物理量の測定を行う。
- 既存の理論に照らし合わせて、結果を考察・検討する。理論の枠内で説明できない現象が発見できれば、新概念・新分野の開拓へとつながる。
- 未知の現象の探索を目指すこともあれば、理論の検証（その物質・系の理解のために決定打になるような）を目指す場合もある。

実験研究の進め方

1. 物質の準備

既存の鉱物や物質が対象となることもあれば、新物質を作成・合成するところから始める場合もある。（新機能を持った物質探索・開発）

2. 構造の決定

構造（原子配列）が未知・未定の物質であれば、X線回折などにより構造を決定する。

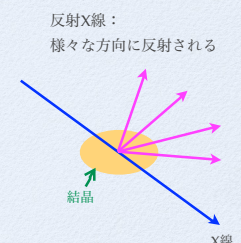
構造決定の重要性

- 多元素を含む物質では、その性質を支配的に決定する元素・イオンが存在する場合が多い。（磁性体の場合に磁気モーメントを持つ鉄など。）その元素がどのような環境に置かれているかを予め知ることは、物質の性質を理解する上できわめて重要。
- 結晶に限らず、タンパク質などの高分子の構造決定についても言える。

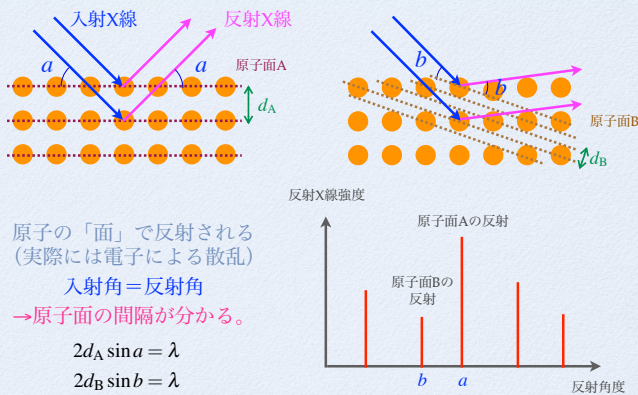
構造の決定

X線回折を利用

1. X線を物質（結晶）に当てる。
2. 原子の並んだ「面」で一部が反射される。
3. X線の反射した方向から、原子の配列を推定する。



構造の決定



実験研究の進め方

3. 物理量（物質の性質：物性）の測定

各自興味のある性質（電氣的・磁氣的性質等）に着目し、必要な物理量を測定する。

測定されるのはマクロな物理量（電気抵抗や磁化率：後述）であることが多い。物理現象の素過程を直接反映するようなミクロな物理量の測定には専用の装置が必要であり、また、データの解析に熟練を要するため、手軽には行えない。

実験研究の進め方

3. 物理量（物質の性質：物性）の測定

多くの場合、試料に外部から刺激（外場）を加えて、それに対する応答を測定する。

例) 電気伝導度 σ

外場＝電場（電圧） E , 応答＝電流密度 $J=\sigma E$

磁化率 χ （磁気・磁力の帯びやすさ）

外場＝磁場 H , 応答＝磁化 $M=\chi H$

光の反射率・透過率, 比熱, 熱伝導率・・・

実験研究の進め方

4. 既知理論との比較検討

既知の理論（教科書に載っているような標準的なものもあれば、最新の研究により提案された理論もある）から予測される結果との照合を行う。合致しない場合、実験上の不備・測定ミスがなければ、理論に不備がある（考慮に入れるべき事項を落としている）ことを意味する。

▶物理学が現象（実験事実）に立脚した学問であることの証左。

固体物理学研究の流れ

- 新物質発見, 構造決定（実験）
- ↓
- 各種物性測定（実験）
- ↓
- 理論モデル提案, 物性予測（理論）
- ↓
- 理論モデルに基づく物性測定（実験）
- ↓
- 理解・解決・新概念創出

▶理論も実験も同じくらい重要
(得意なことをすればよい)