

第11回 磁性

電子の角運動量を中心に

- 11.1 磁場を物質に印加するとどうなるのか
- 11.2 パウリの排他律を、スピンの定義からもう一度
- 11.3 フントの規則を、電子の角運動量の観点からもう一度
- 11.4 磁場を印加したときに原子はどうなるのか
- 11.5 反磁性
- 11.6 常磁性
- 11.7 原子間での電子のふるまいをもう一度、角運動量の観点で考える
- 11.8 常磁性物質の磁気相転移
 - 〔発展〕 スピנקロスオーバー錯体
 - 〔発展〕 体内の電子スピンで地磁気を感じて行動する生物
 - 〔発展〕 超伝導

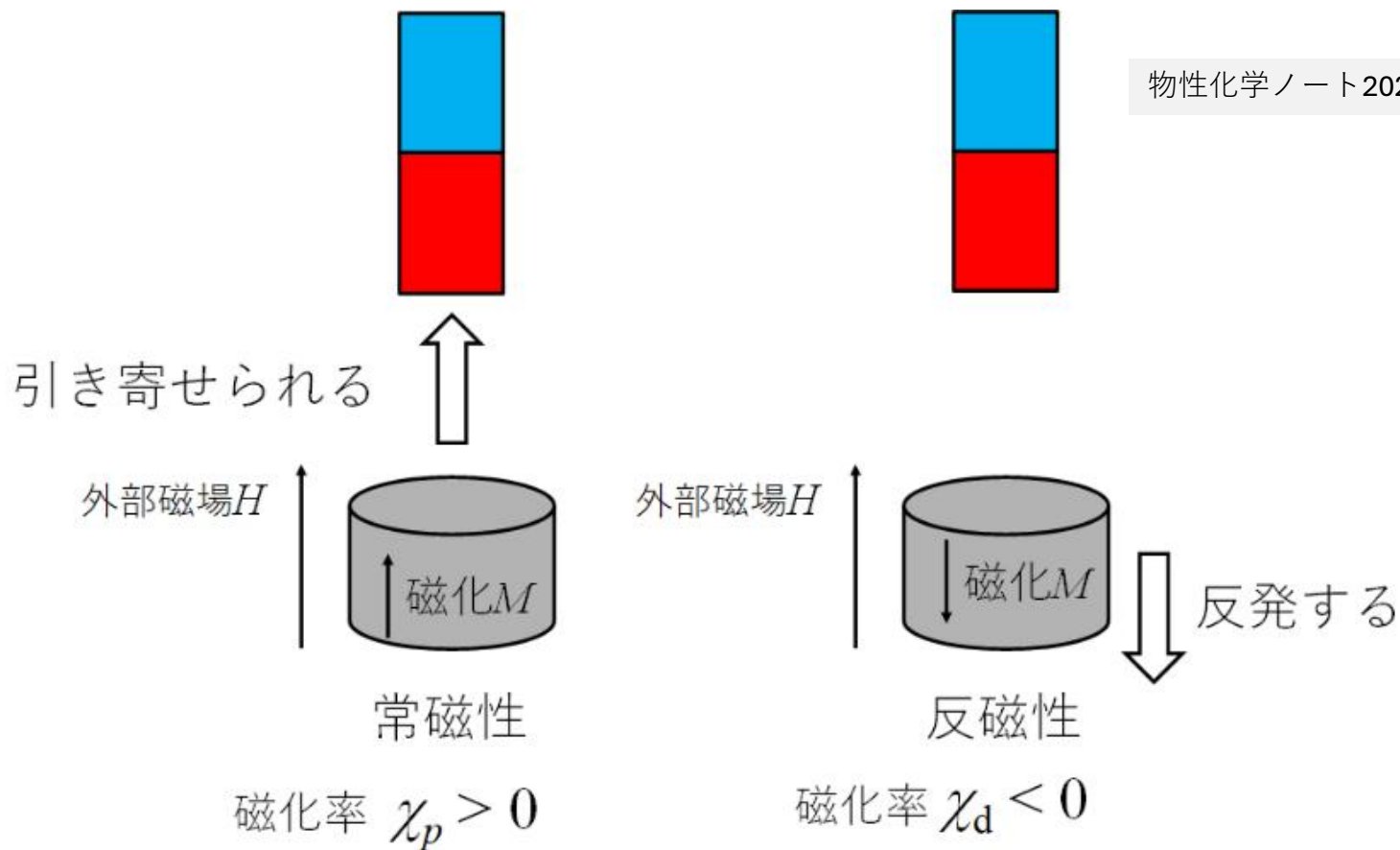
「熱力学／化学熱力学」「構造化学」
の振り返り

昭和30年代に登場した電気炊飯器は、ある物質が高温になると急峻に磁性が弱くなる性質を利用した自動スイッチを採用している。どのような機構のスイッチなのかを考えてみよう。



11.1 磁場を物質に印加するとどうなるのか

物性化学ノート2025 図11-1



$$\text{磁化 } M \equiv \frac{\chi H}{\mu_0}$$

$$|\chi_p| \gg |\chi_d|$$

H : 外部磁場
 μ_0 : 真空の透磁率
 χ : 比例定数
(磁化率または帯磁率)

常磁性物質の磁化率は温度 T に反比例する

キュリーの法則

$$\chi_p = \frac{C}{T} \quad (C > 0)$$

系に力が発生するので
定圧過程とはみなさない

エントロピー S の外部磁場 H 依存性（等温で定積過程であるとする）

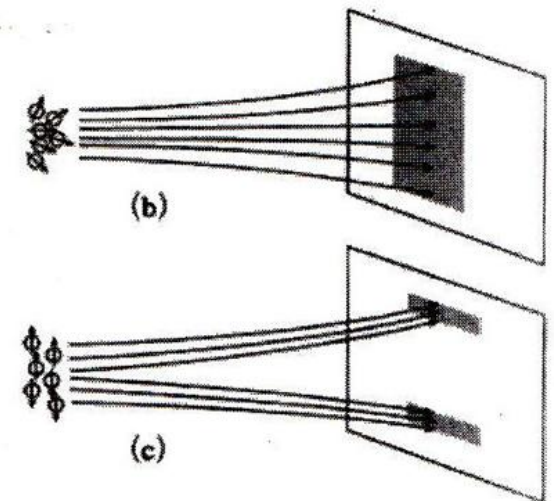
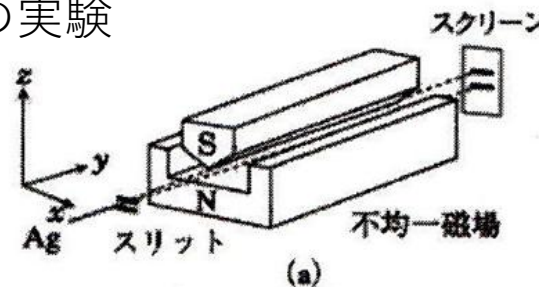
$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = -\frac{C}{\mu_0 T^2} H < 0$$

⇒ 外部磁場によって、常磁性物質の中で“何かが秩序立つ”

→ 電子1個でも外部磁場に応答する

シュテルン—ゲルラッハの実験

物性化学ノート2025 図11-2



2通りしかない特異な磁場応答 → “スピン”

11.2 パウリの排他律を、スピンの定義からもう一度

電子は2通りのスピンしかとれない状況（波動関数と角運動量）をシュレーディンガー方程式で定義する

電子のスピン波動関数 α, β の定義

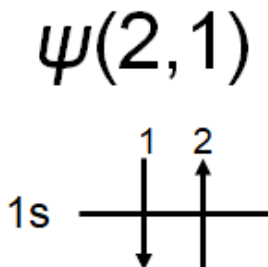
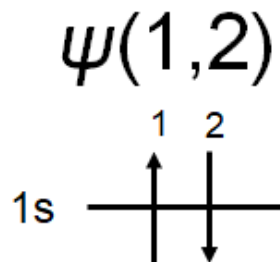
$$\begin{aligned}\hat{s}^2\alpha &= s(s+1)\frac{h^2}{4\pi^2}\alpha, & \hat{s}_z\alpha &= \frac{h}{2\pi}m_s\alpha \\ \hat{s}^2\beta &= s(s+1)\frac{h^2}{4\pi^2}\beta, & \hat{s}_z\beta &= \frac{h}{2\pi}m_s\beta\end{aligned}$$

$$\left[\begin{array}{l} \hat{s}^2: \text{角運動量の大きさの絶対値の2乗のハミルトニアン} \\ \hat{s}_z: \text{z軸方向の角運動量のハミルトニアン} \\ s: \text{スピン量子数 (1/2と定義)} \\ m_s: \text{スピン磁気量子数 (} m_s=1/2 \text{は}\alpha \text{スピン, } m_s=-1/2 \text{は}\beta \text{スピン)} \end{array} \right]$$

$$\begin{aligned}\text{規格化条件} \quad \int \alpha^* \alpha d\sigma &= 1, \quad \int \beta^* \beta d\sigma = 1 \\ \text{直交条件} \quad \int \beta^* \alpha d\sigma &= \int \alpha^* \beta d\sigma = 0\end{aligned} \quad \left[\begin{array}{l} \sigma: \text{スピン変数。} \\ \text{実在しない変数で} \\ \text{積分区間も実在} \\ \text{しない。} \end{array} \right]$$

ヘリウムの電子配置

分光で観察される電子状態の全波動関数



シュレーディンガー方程式の解の特徴：

ハミルトニアン之和に対応する解は、変数が独立していれば、波動関数は各波動関数の積であらわされる(第4回で説明)

$$\phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\beta(2)$$

$$\phi_{1s}(1)\beta(1)\phi_{1s}(2)\alpha(2)$$

物性化学ノート2025 図11-3

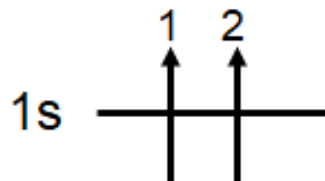
軌道波動関数 × スピン波動関数 = ハートリー積

2個の電子は実際には区別できないので、線形結合で近似する

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\Psi(1,2) - \Psi(2,1)\}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\{\phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\beta(2) - \phi_{1s}(1)\beta(1)\phi_{1s}(2)\alpha(2)\} \quad (\neq 0)$$

分光で観察されない状態



物性化学ノート2025 図11-4

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\alpha(2) - \phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\alpha(2)\} = 0$$



パウリの原理

ハートリー積の線形結合による全波動関数は、2つの電子の間で量子数（軌道波動関数とスピン波動関数のいずれでも）の交換操作を行うと、符号が変わる（"反対称である"という）

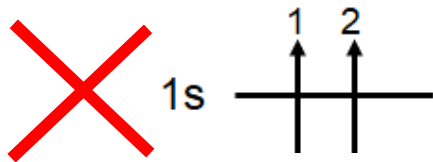
$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\beta(2) - \phi_{1s}(1)\beta(1)\phi_{1s}(2)\alpha(2) \}$$

1と2を入れ替えると...

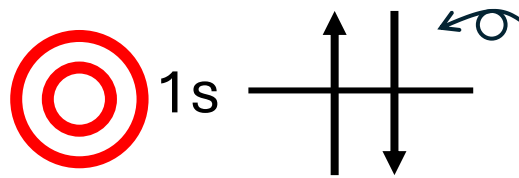
$$\Psi' = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}(2)\alpha(2)\phi_{1s}(1)\beta(1) - \phi_{1s}(2)\beta(2)\phi_{1s}(1)\alpha(1) \} = -\Psi$$

⇒ パウリの排他律

2個以上の電子は同一の量子数の組(n, l, m, m_s)で表される状態にはなれない

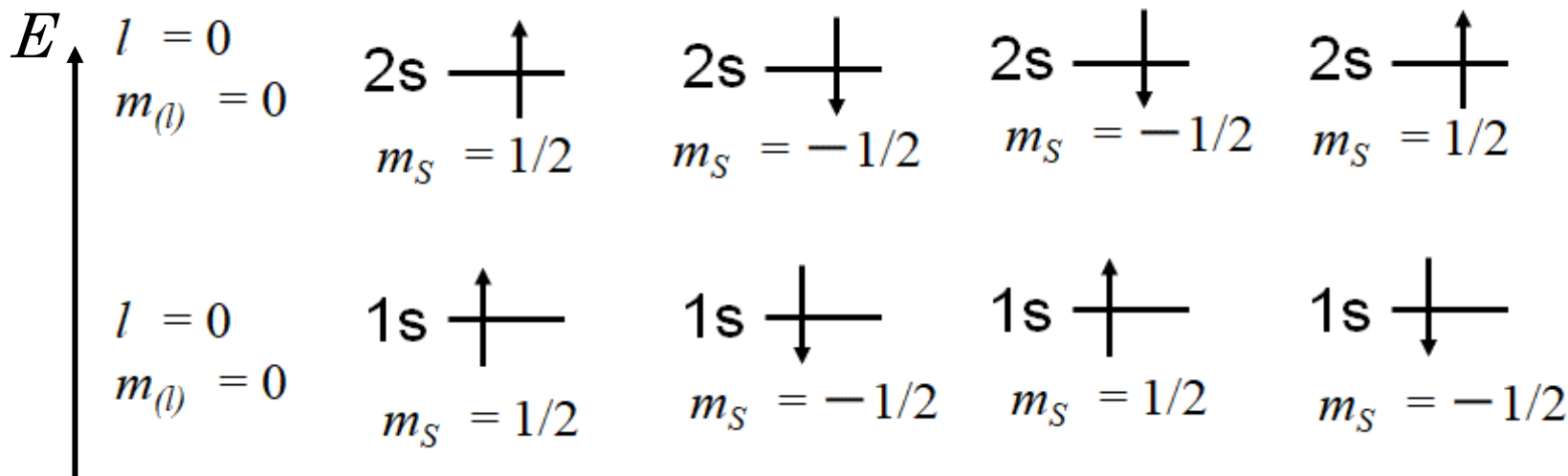


電子を入れ替えると
全波動関数は対称



α スピンと β スピんに
引力がはたらくわけではない

準安定ヘリウム原子（励起状態）の全波動関数



物性化学ノート2025 図11-5

(a)

全波動関数は
パウリの原理
を満たす。
角運動量の2乗
が求まる。

ψ_a

三重項状態
寿命(長)

(b)

全波動関数は
パウリの原理
を満たす。
角運動量の2乗
が求まる。

ψ_b

三重項状態
寿命(長)

(c)

全波動関数は
パウリの原理
を満たす。
角運動量の2乗
が求まらない。

ψ_s

一重項状態
寿命(短)

(d)

全波動関数は
パウリの原理
を満たす。
角運動量の2乗
が求まらない。

ψ_t

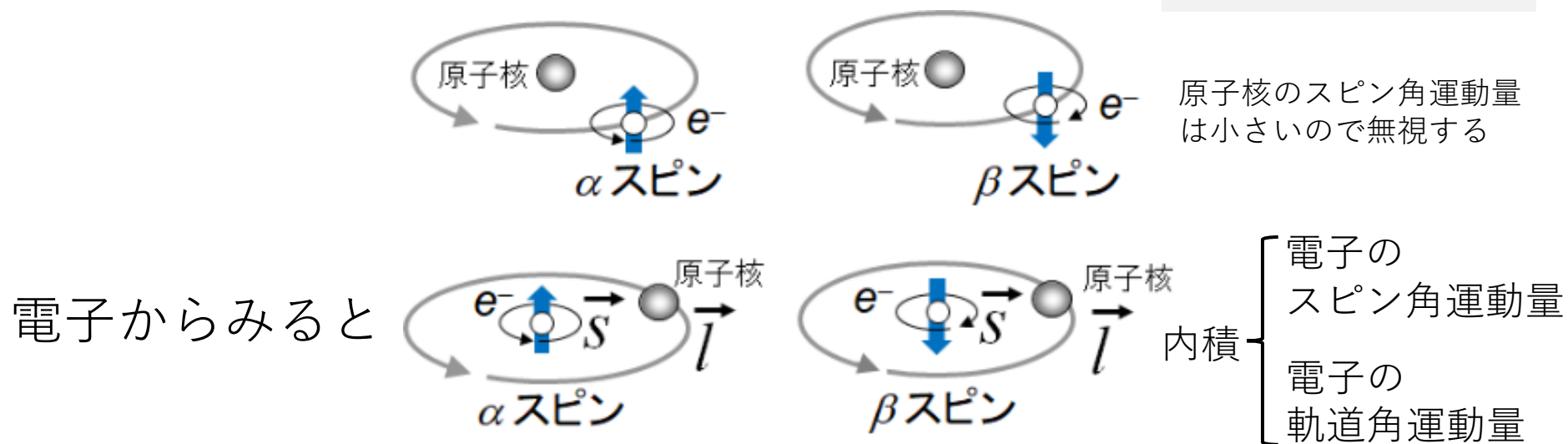
三重項状態
寿命(長)

線形結合で近似 → 角運動量の2乗
が求まる。



11.3 フントの規則を、電子の角運動量の観点からもう一度 水素原子において

物性化学ノート2025 p.8欄外



陽子と電子の運動エネルギーとクーロン相互作用と

$$(\text{スピン-軌道相互作用}) \propto \hat{s} \cdot \hat{l}$$

をハミルトニアンとする状況でシュレーディンガー方程式を解く

⇒ 電子の波動関数のエネルギーに
スピン-軌道相互作用からのエネルギー
がさらに加わる

シュレーディンガー方程式の解
の特徴：

ハミルトニアン和に対応する
解は、変数が独立していれば、
波動関数は各波動関数の積
エネルギーは各エネルギーの和
であらわされる（第4回で説明）

スピン-軌道相互作用のエネルギー

$$E_{l,s,j} \propto \frac{1}{2} \{j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)\}$$

s : スピン量子数 (1/2で定義されている)

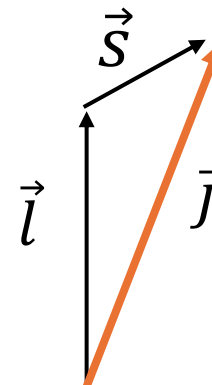
l : 軌道量子数 ($l = 0, 1, 2, \dots$)

j : 合成角運動量の量子数 ($j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$)

合成角運動量 $\vec{j} \equiv \vec{s} + \vec{l}$

$$\hat{j}^2 \Psi = j(j+1) \frac{h^2}{4\pi^2} \Psi,$$

$$\hat{j}_z \Psi = \frac{h}{2\pi} m_j \Psi$$



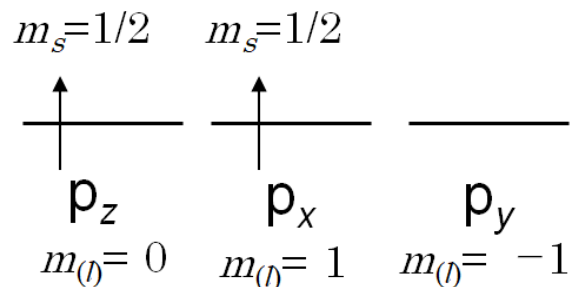
$\hat{j}^2$: 合成角運動量の大きさの絶対値の2乗のハミルトニアン

$\hat{j}_z$: z軸方向の合成角運動量のハミルトニアン

m_j : 合成角運動量のz軸方向の量子数

フントの規則をもう一度

(p_x, p_y 軌道は $l = 1$, $m_{(l)} = \pm 1$ の波動関数の線形結合であることに注意)



$$M_s \equiv \sum_i m_{s_i} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

$$M_L \equiv \sum_i m_{(l)_i} = 0 + 1 = 1$$

$$M_s = S, S - 1, \dots, 0, \dots, -S \text{ なので } S = 1$$

$$M_L = L, L - 1, \dots, 0, \dots, -L \text{ なので } L = 1$$

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

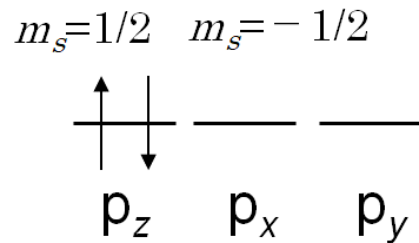
なので $J = 2, 1, 0$

↓

$$J(J + 1) - S(S + 1) - L(L + 1)$$

$$= \underline{2}, -2, -4$$

スピン-軌道相互作用のエネルギーで安定化



$$M_s = \frac{1}{2} + \left(-\frac{1}{2}\right) = 0$$

$$M_L = 0 + 0 = 0$$

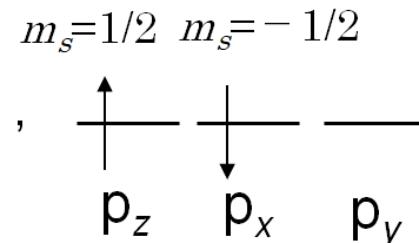
$$S = 0$$

$$L = 0$$

$$J = 0$$

↓

$$0$$



$$M_s = \frac{1}{2} + \left(-\frac{1}{2}\right) = 0$$

$$M_L = 0 + 1 = 1$$

$$S = 0$$

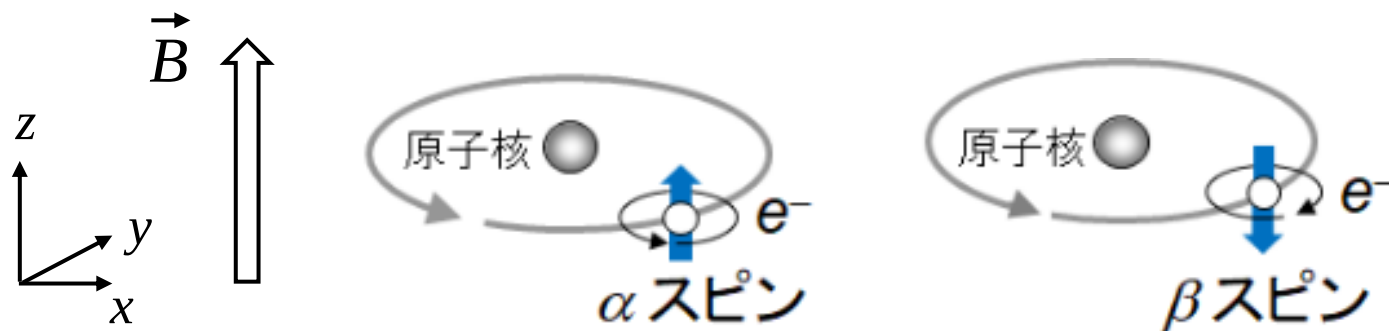
$$L = 1$$

$$J = 1$$

↓

$$0$$

11.4 磁場を印加したときに原子はどうなるのか



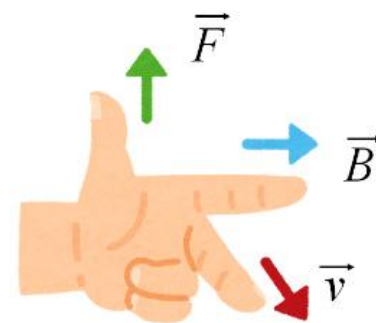
原子核と電子の運動エネルギー（ローレンツ力を受けて運動）とクーロン相互作用と
（電子スピンと外部磁場との相互作用） $\propto \hat{s} \cdot \hat{B}$

をハミルトニアンとする状況でシュレーディンガー方程式を解く
（スピン-軌道相互作用の寄与は小さいので無視するように近似）

⇒ 外部磁場の無い電子の波動関数を求めるハミルトニアンに

$$\frac{eB_z}{2m_e} (\hat{l}_z + g\hat{s}_z) \quad \text{および} \quad \frac{e^2 B_z^2}{8m_e} (\hat{x}^2 + \hat{y}^2)$$

がさらに加わることになる（ g は定数。自由電子の場合は $g = 2.0023$ である）



物性化学ノート2025 p.1欄外

11.5 反磁性

ハミルトニアン $\frac{e^2 B_z^2}{8m_e} (\hat{x}^2 + \hat{y}^2)$

1個の電子あたり

⇒ エネルギー $\frac{e^2 B_z^2}{12m_e} \langle r^2 \rangle$

N 個の原子集団

⇒ 磁化率 $\chi_d = -\frac{\mu_0 N Z e^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle$

$\langle r^2 \rangle$: 電子が円運動しているとみなしたときの半径の2乗値の平均

N : 物質を構成する原子の数

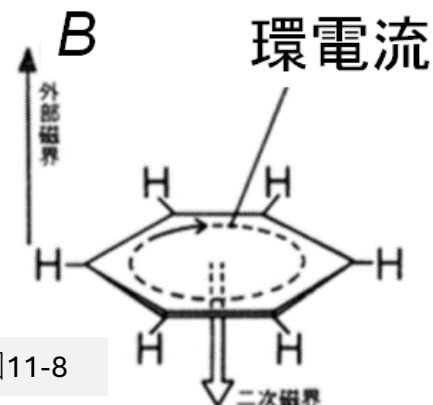
Z : 原子が含む電子の数

e : 電子の電荷

m_e : 電子の質量

各原子内で電子が、ローレンツ力の影響により、外部磁場を打ち消すように運動する（温度に依存しない）

ラーモア反磁性



物性化学ノート2025 図11-8

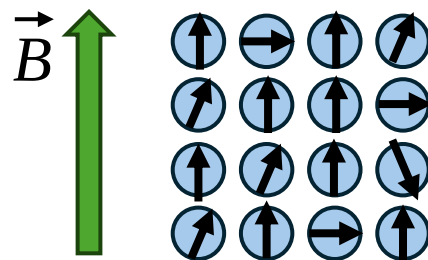
11.6 常磁性

ハミルトニアン $\frac{eB_z}{2m_e}(\hat{l}_z + g\hat{s}_z)$

1個の電子あたり

⇒ エネルギー $\mu_B m B_z + g\mu_B m_s B_z$

- ・ 不対電子として、軌道の磁気量子数とスピン磁気量子数に関わっているので、スピン-軌道相互作用と合成角運動量 J の導入
- ・ N 個の原子それぞれに1個の不対電子があり互いに独立だとする
- ・ z 軸方向の合成角運動量 J_z は離散値で、それぞれのエネルギーに対してボルツマン分布にしたがって不対電子は存在する



物性化学ノート2025 p.13欄外

N 個の原子集団

⇒ 磁化率 $\chi_p = \frac{N g_J^2 \mu_0 J(J+1) \mu_B^2}{3 k_B T}$

ランジュバン常磁性

$$\left[\begin{array}{l} \mu_B: \text{ボーア磁子} \quad \mu_B \equiv \frac{eh}{4\pi m_e} \\ g_J: \text{ランダウの} g \text{ 因子} \\ g_J = \frac{1+g}{2} - \frac{g-1}{2} \frac{L(L+1) - S(S+1)}{J(J+1)} \end{array} \right]$$

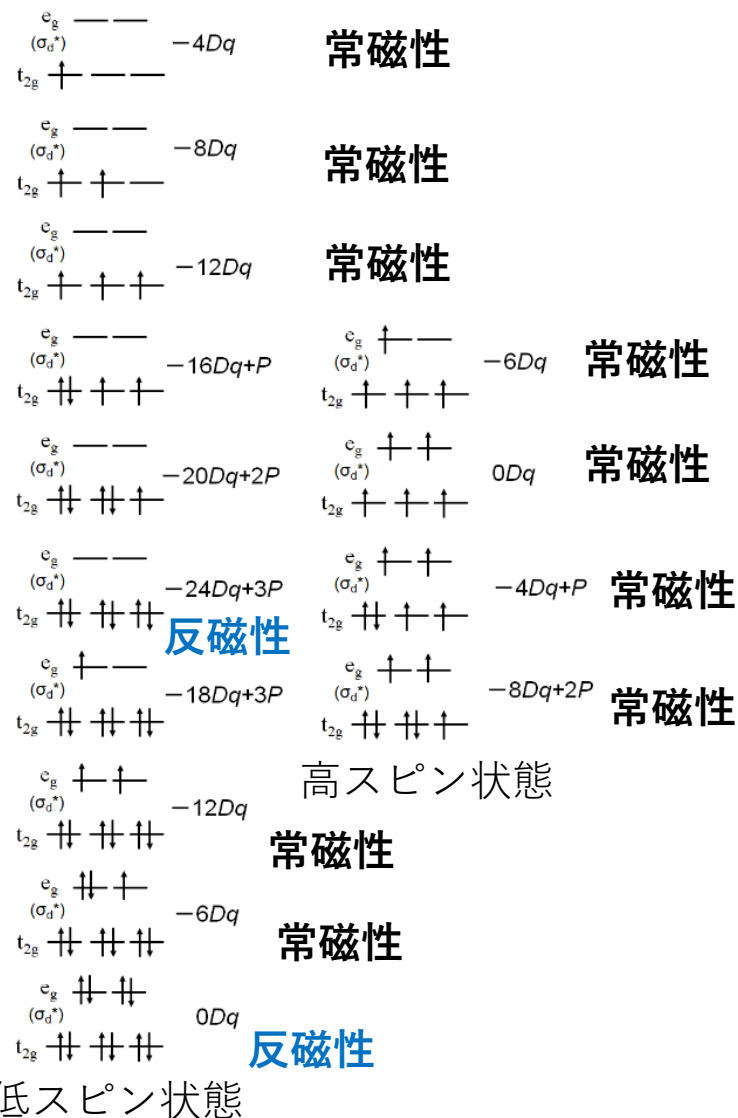
キュリーの法則
が導出される



磁気モーメント

物性化学ノート 2025 p.13 欄外

	化 合 物	測定値 (B.M.)	計算値
d^0	$\text{K}_3\text{ScF}_6, \text{K}_2\text{TiF}_6, \text{KVF}_6$	0	0
d^1	$\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1.7	1.73
	K_2VF_6	1.8	
d^2	K_3VF_6	2.79	2.83
	K_2CrF_6	2.8	
d^3	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	3.8	3.88
	$\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$	3.87	
d^4	K_3MnF_6	4.95	4.90(高スピン)
	$\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]$	3.15	2.83(低スピン)
	$\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	2.95	
d^5	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$	5.9	5.9(高スピン)
	$\text{K}_3[\text{FeF}_6]$	5.9	
	$\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	2.13	1.73(低スピン)
	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	2.5	
d^6	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5.25	4.9(高スピン)
	K_3CoF_6	5.2	
	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0	0(低スピン)
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	0	
d^7	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$	5.04	3.88(高スピン)
	K_3NiF_6	2.5	1.73(低スピン)
d^8	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	3.17	2.83
	K_3CuF_6	2.8	
d^9	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$	2.0	1.73
d^{10}	CuCl	0	0
	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0	

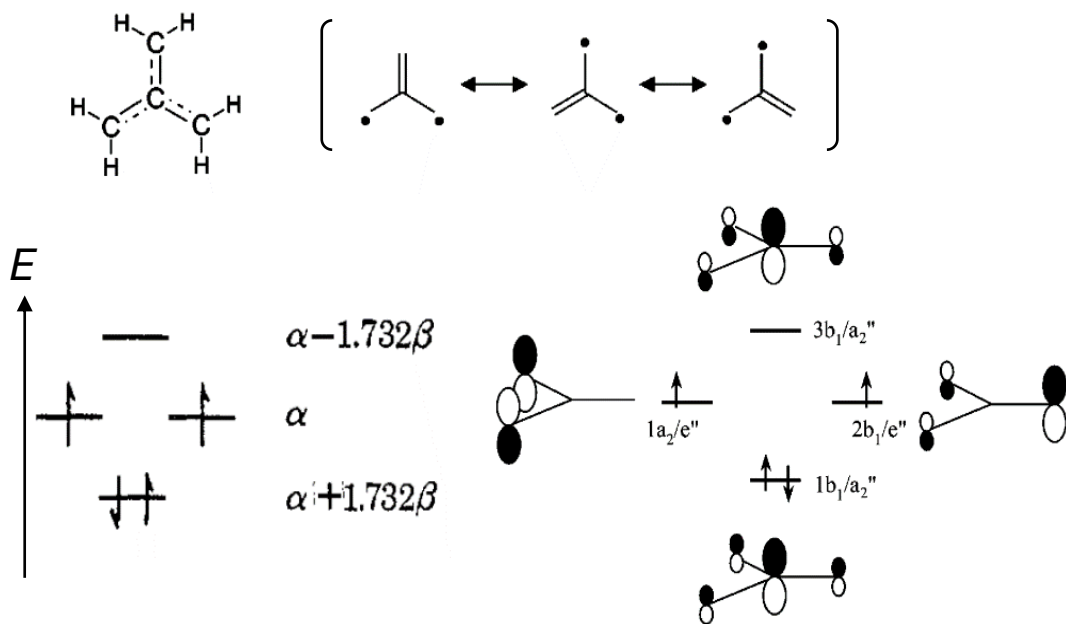


有機化合物の磁性

不対電子をもたない有機化合物・・・反磁性

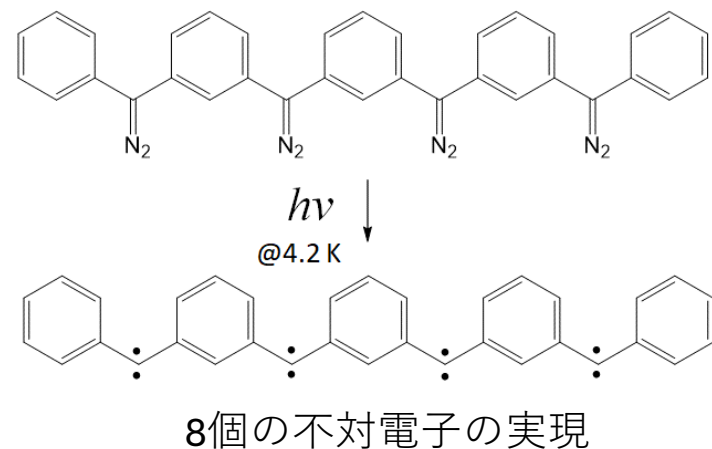
不対電子をもつ有機化合物・・・常磁性

例：トリメチレンメタン



物性化学ノート2025 図11-10

例：4つのカルベンを有する有機化合物



8個の不対電子の実現

cf. 金属イオンでの不対電子の数
d軌道：最大5個，f軌道：最大7個

物性化学ノート2025 図11-11



11.7 原子間での電子のふるまいをもう一度，角運動量の観点で考える

不対電子のあるイオン結晶や金属結合結晶では不対電子が独立でないことがある

電子2個と原子核2個にクーロン引力がはたらく状況でシュレーディンガー方程式を、スピン波動関数も含めるように近似して解く。



物性化学ノート2025 図11-12

近似1：ボルン－オッペンハイマー近似

陽子や原子核は，電子より質量が大きいので，電子に対して静止している。

近似2：波動関数の積の形を利用

全波動関数が，軌道波動関数とスピン波動関数のハートリー積であり，それがパウリの原理をみたす。

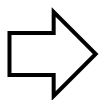
近似は，自然現象の真の姿を扱えないが，我々がその現象の本質を理解するには有用なアプローチである。

2個の電子スピンには引力的な相互作用がはたらくことがある

導出される電子2個分の2つの全波動関数のエネルギー差
で電子スピンの寄与する項

$$-2J_{12}\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{交換積分 } J_{12} \equiv \int \phi_A(1)^* \phi_B(2)^* \hat{H} \phi_A(2) \phi_B(1) d\tau_1 d\tau_2 \\ \hat{s}_1, \hat{s}_2: \text{電子1と電子2それぞれのスピン角運動量の演算子} \end{array} \right]$$



温度に依存しない引力的な相互作用
三重項状態が安定化に寄与



交換相互作用

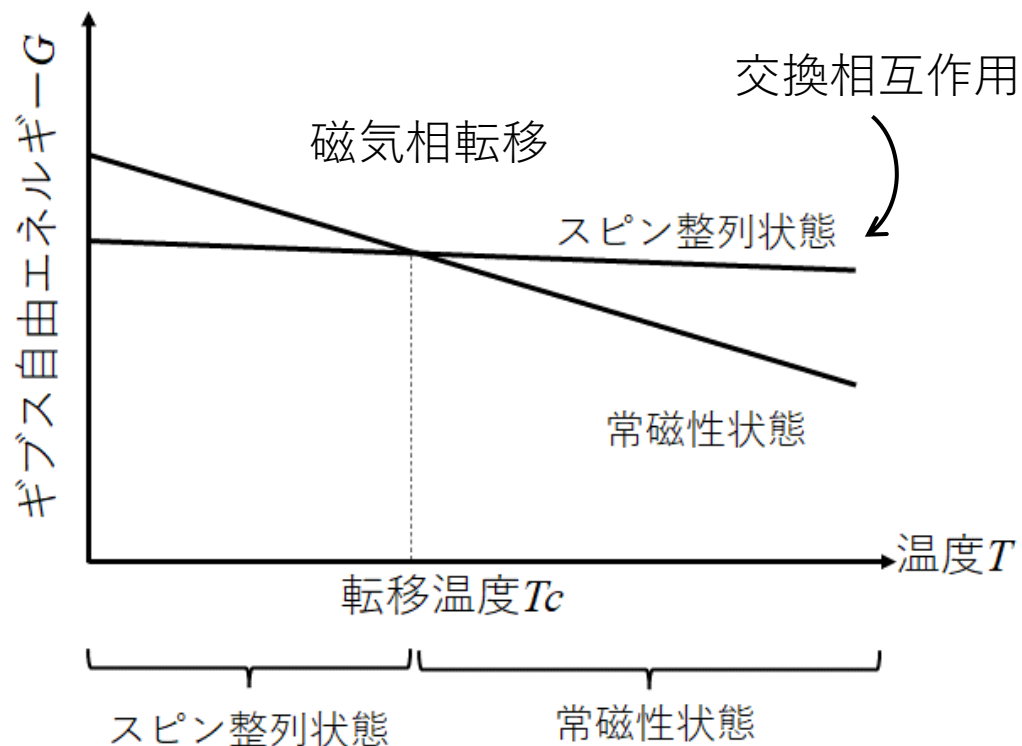
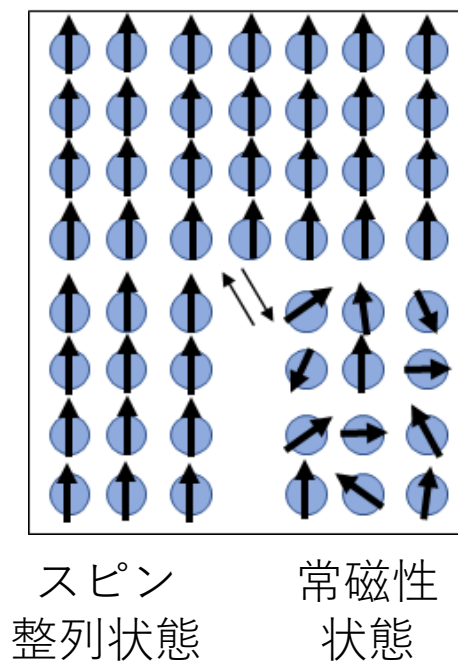
物性化学ノート2025 図11-12

11.8 常磁性物質の磁気相転移

ギブス自由エネルギー（第1回で説明）

$$G = H - TS$$

物性化学ノート2025 p.17欄外

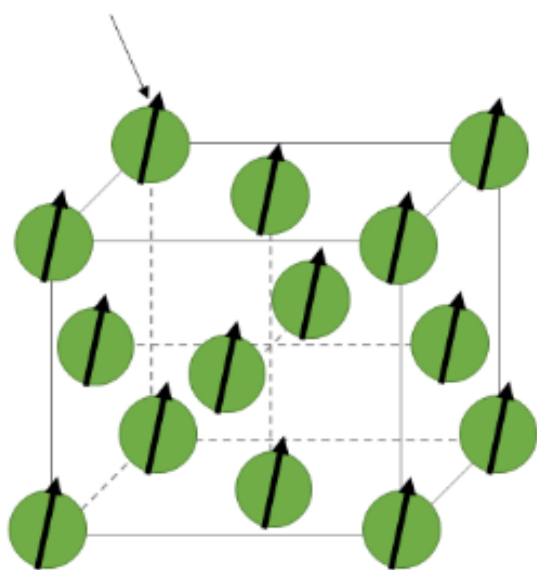


強磁性体：磁化が著しく大きい磁性物質

物性化学ノート2025 p.18欄外

例：Ni金属結合結晶

Niの3d不対電子の1つ



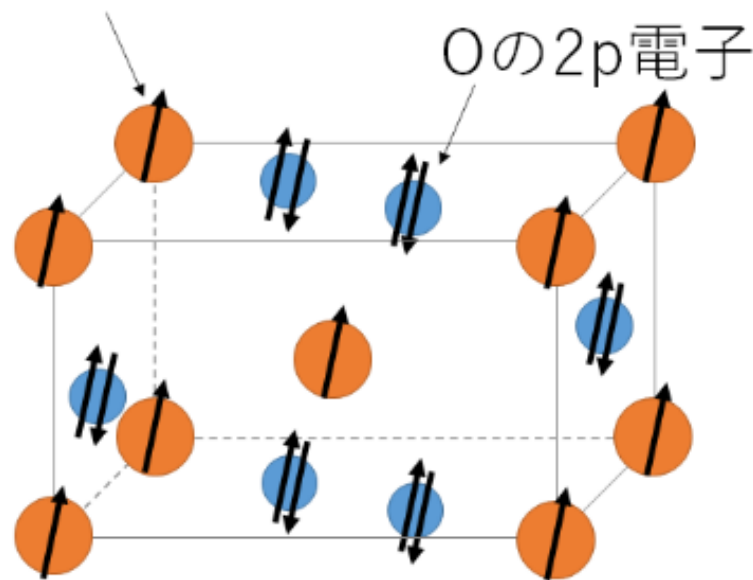
Niの結晶構造（立方最密充填構造）

自由電子が交換相互作用を媒介する

例：CrO₂イオン結晶

Crの3d不対電子の1つ

Oの2p電子

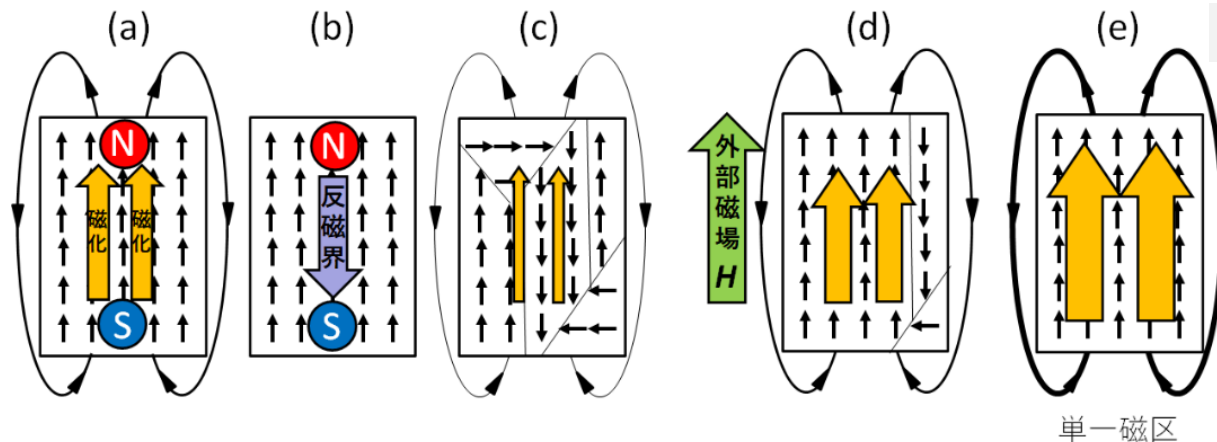


CrO₂の結晶構造（ルチル型）

O原子の2p軌道がCrの3d軌道を橋渡しして、不対電子が安定化する
（超交換相互作用）

磁区と磁石

物性化学ノート2025 図11-14



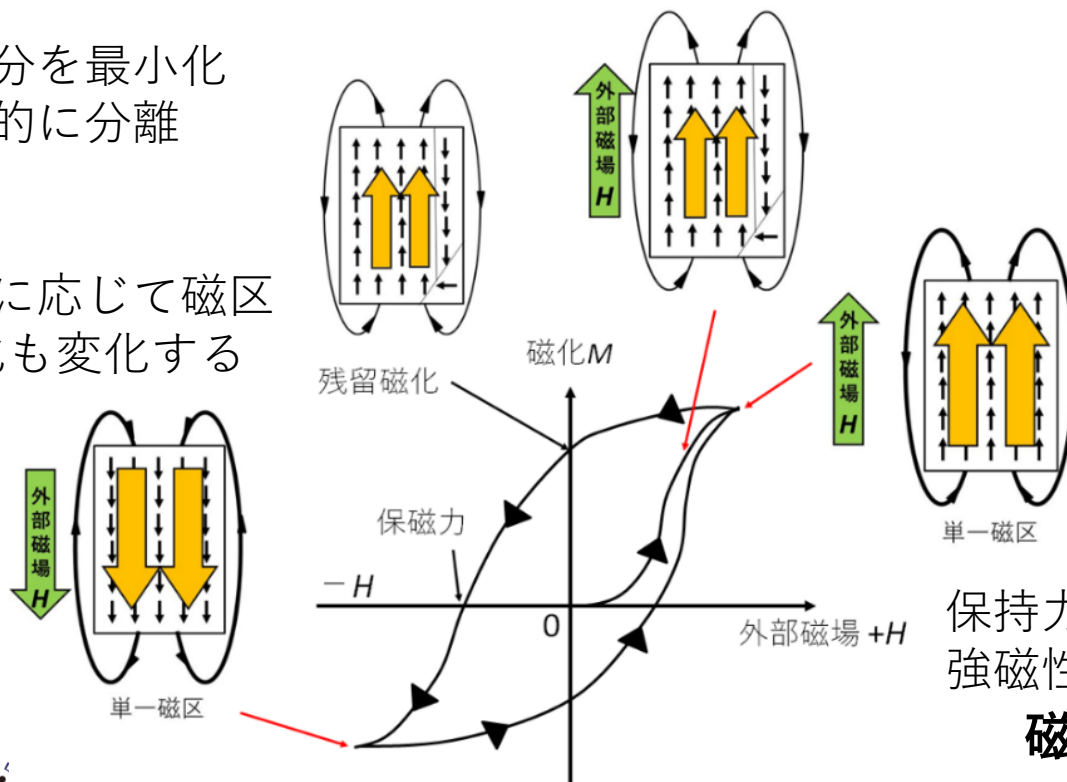
単一磁区

磁化が生じる

- 反磁界による打ち消し分を最小化
- スピン整列状態が空間的に分離

磁区

- 強磁性体は、外部磁場に応じて磁区が変化することで磁化も変化する



物性化学ノート2025 図11-15

保持力の大きな
強磁性体

磁石

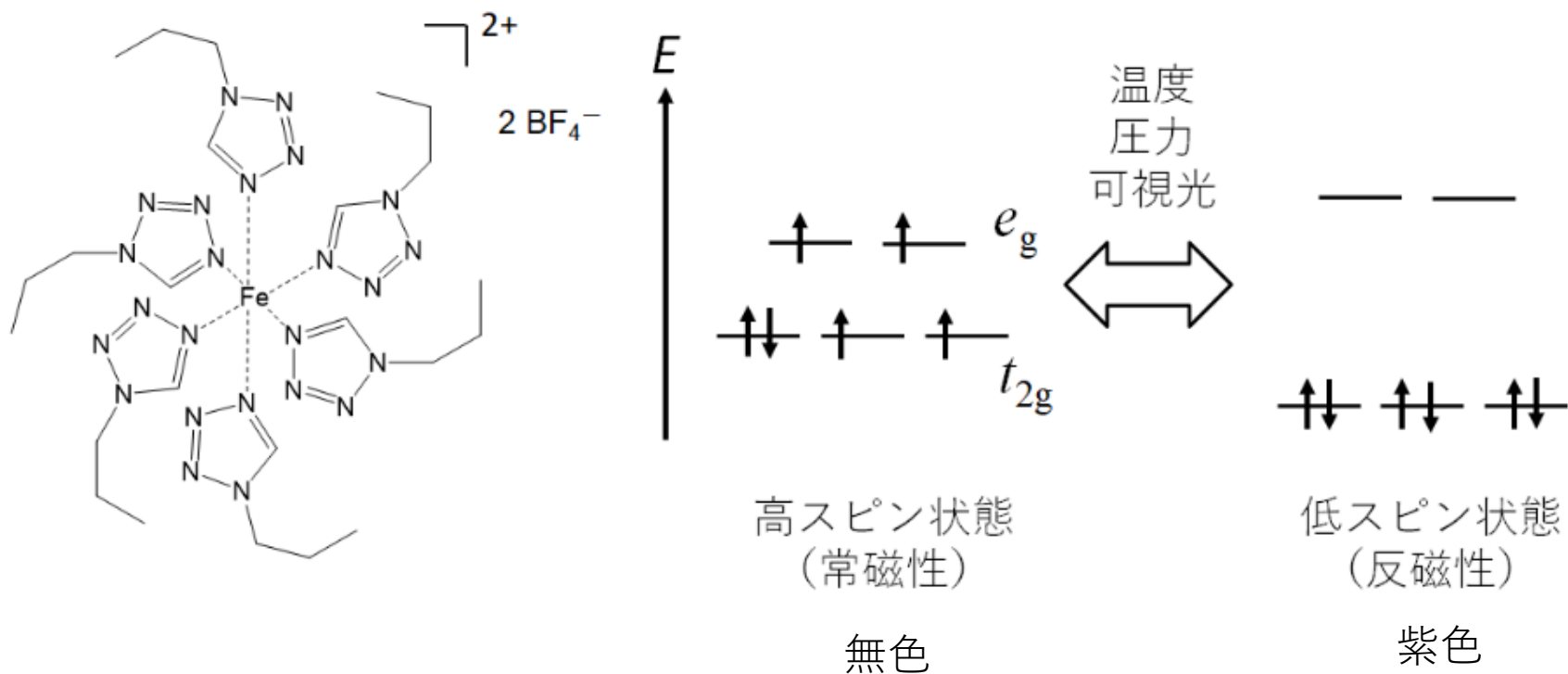


〔発展〕 スピントロソオーバー錯体

クロソオーバー：2状態が混ざった状態が外部刺激で実現する

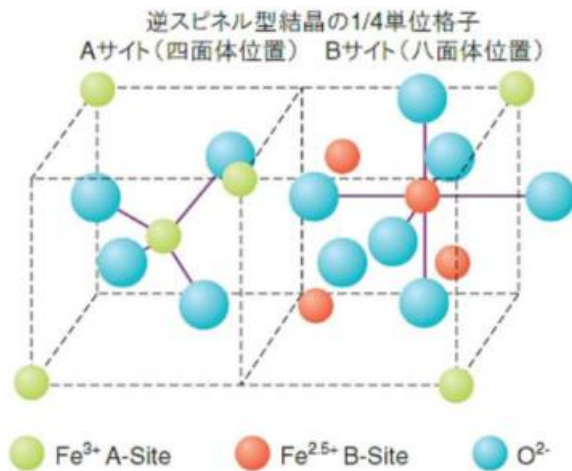
例：[Fe^{II}(ptz)₆](BF₄)₂

物性化学ノート2025 図11-16

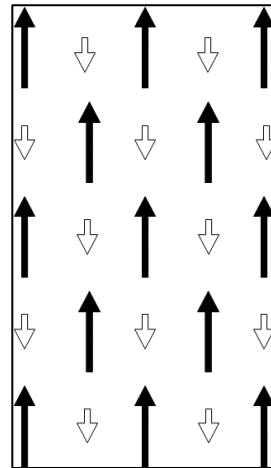


〔発展〕 体内の電子スピンの地磁気を感じて行動する生物

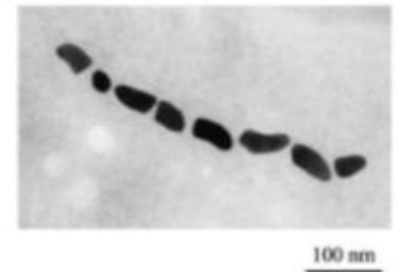
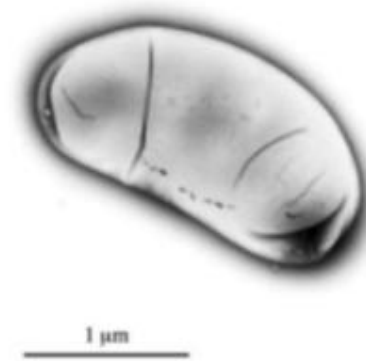
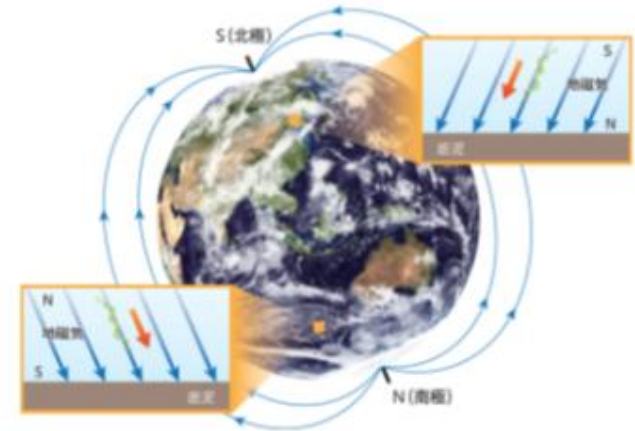
物性化学ノート2025 図11-17



Fe_3O_4 の結晶構造
(逆スピネル型)



フェリ磁性

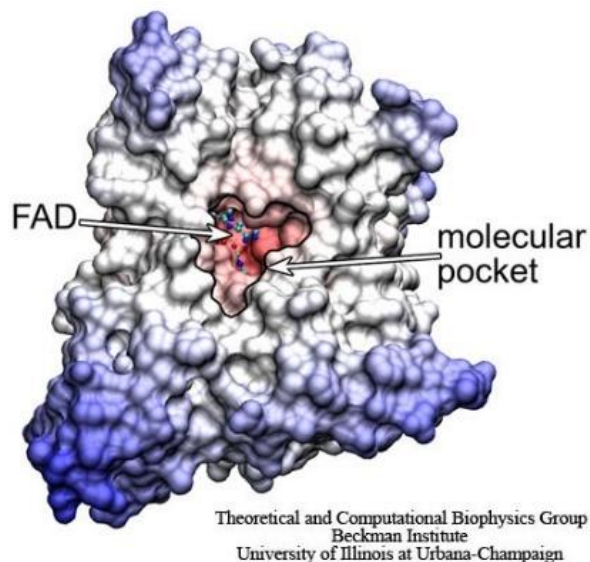


走磁性細菌

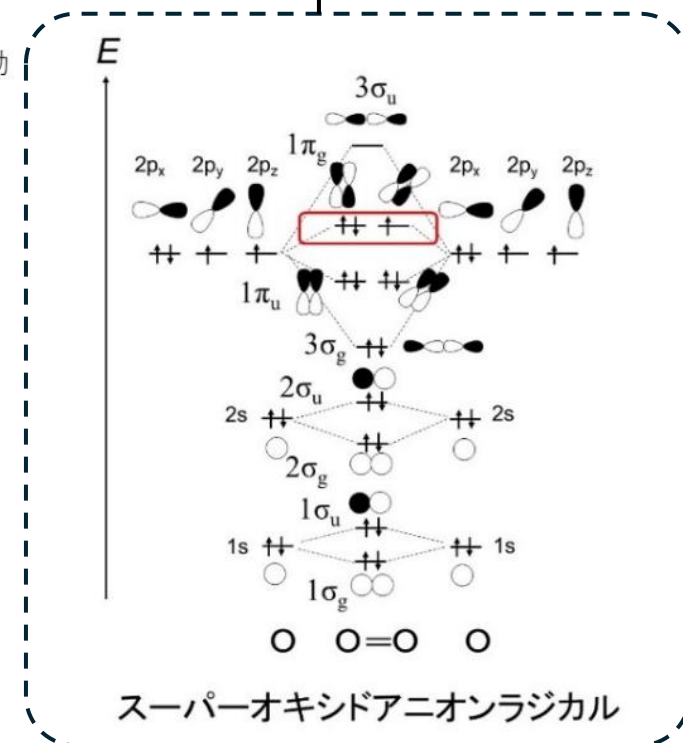
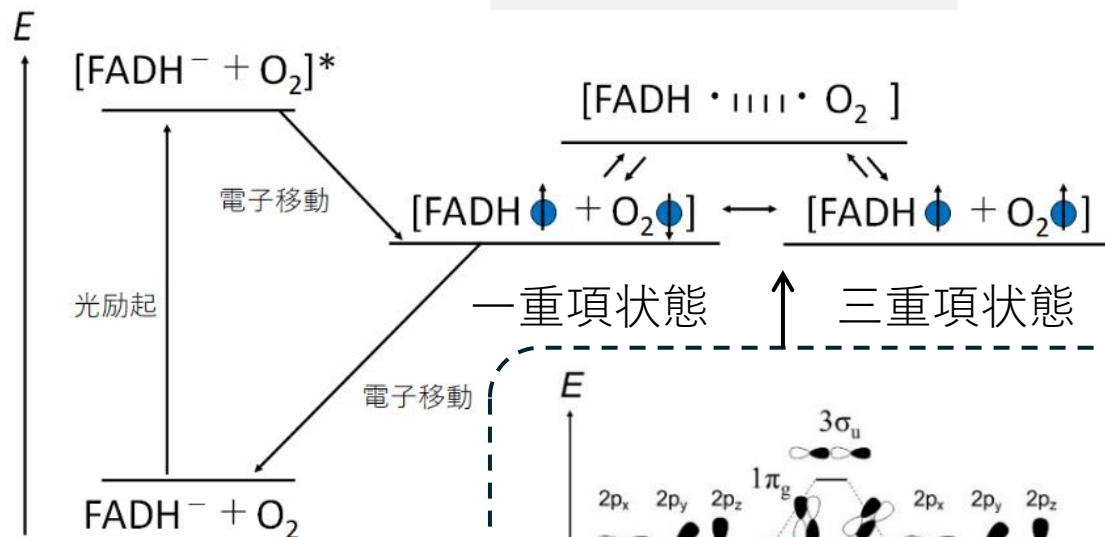
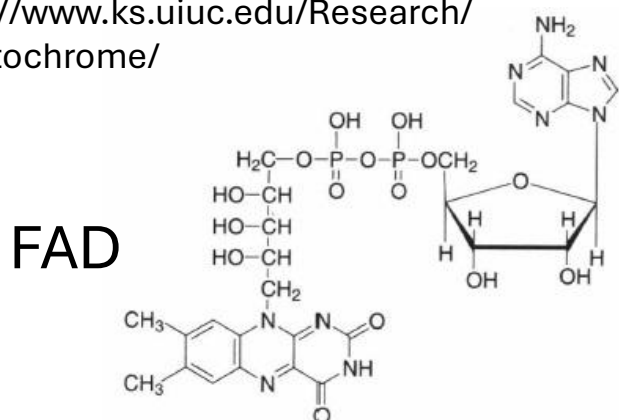
O₂を取り込んだクリプトクロムでの光誘起ラジカル対生成

物性化学ノート2025 p.22欄外

物性化学ノート2025 図11-18



<http://www.ks.uiuc.edu/Research/cryptochrome/>

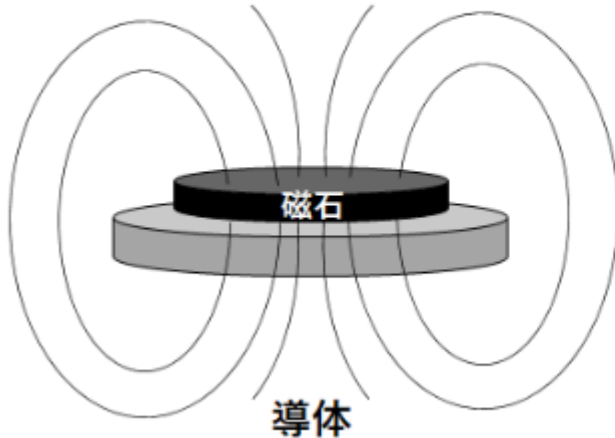


〔発展〕 超伝導

マイスナー（・オクセンフェルト）効果と超伝導磁気浮上

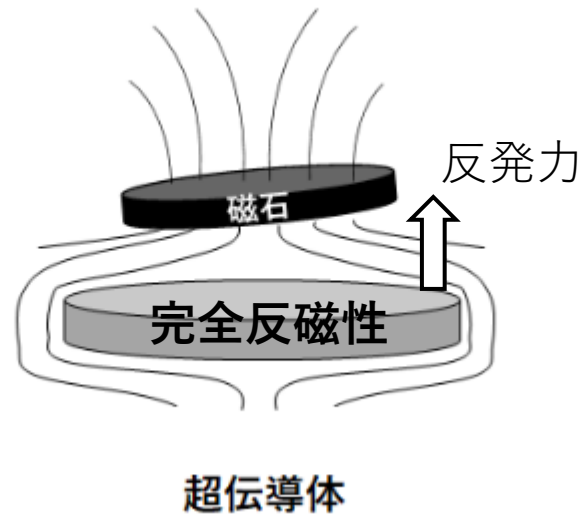
物性化学ノート2025 図11-19

浮上しない

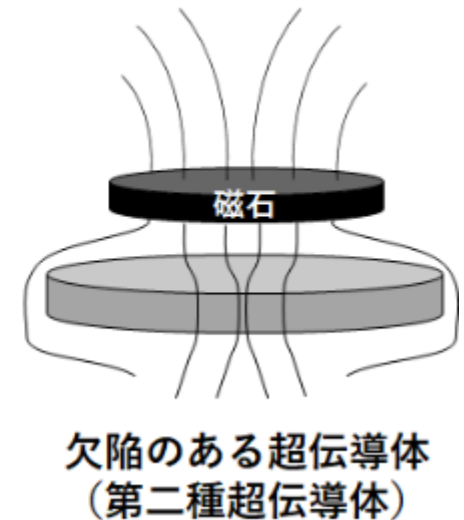


(第12回で説明)

位置が決まらない



位置が決まる



(第13回で説明)

今回のチェックリスト

- 物質の外部磁場への応答には、引力を生じる常磁性と斥力を生じる反磁性があり、物質に[a]という磁気モーメントが生じると理解される。反磁性は、物質中の電子が[b]によりその磁場を打ち消すようにふるまうため、常磁性は、物質中の電子のスピンと軌道が磁場によって向きを変化させて安定化するためである。
- 常磁性物質の磁化は温度に反比例する（キュリーの法則とよぶ）。これは、物質中の電子のスピンが外部磁場の向きに応答する際に[c]分布に従うためだと理解されている。原子核にはスピンを持つものも持たないものもある。ただし、電子のスピン[d]は原子核のそれよりも著しく大きい。
- 外部磁場のない原子軌道のエネルギー準位を求めるには、運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーに加え、[e]相互作用をハミルトニアンに含める必要がある。パウリの排他律とフントの規則はいずれも、電子のスピン角運動量と軌道角運動量が原子の安定性を支配することに起因する。
- 不対電子をもつ原子やイオンの固体では、2つの不対電子がスピンの向きを揃える状態（[f]状態とよぶ）がエンタルピーとして安定化に寄与する。すると、高温では常磁性（電子スピンの向きには分布がある）であるが、低温にすると、電子スピンの向きが一斉にそろった状態に相転移する。固体の[a]が著しく増大する状態を強磁性とよぶ。