

§8 局在磁気モーメントによる磁性

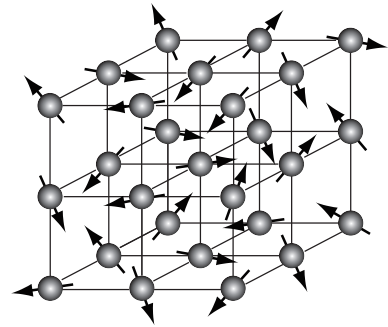
磁性または磁気は古代ギリシャ時代から知られていた現象である。しかし物質が示す磁性の微視的理解は、1920年代の量子力学成立まで待たなければならなかった。

1925年にウーレンベックとカウシュミットは「スピン」の概念を提唱した。それによると全ての素粒子にはスピンという量子化された内部自由度が付随する。スピンは直観的には古典粒子の自転運動に対応し、磁気モーメントの原因となる。スピン概念の正しさはその後の実験で確立され、磁性現象の主因であることが明らかになった。特に絶縁体の磁性は、スピンの格子点上に規則的に配列した「局在モーメント模型」で良く記述される。ここでは統計力学応用の第四の例として、局在モーメントの示す磁気現象を考察する。

[1] 自由な局在磁気モーメントの磁性

絶縁体の格子点上に大きさ μ の自由な局在磁気モーメント \mathbf{m}_j が存在するモデルを考える。ただし \mathbf{j} は格子点の位置ベクトルである。一様な磁束密度 \mathbf{B} がかかっている場合、この系の古典的ハミルトニアンは以下のように表せる。

$$H = - \sum_j \mathbf{m}_j \cdot \mathbf{B}. \quad (1)$$



\mathbf{B} の方向を z 軸に選び、各磁気モーメントを

$$\mathbf{m}_j = (\mu \sin \theta_j \cos \varphi_j, \mu \sin \theta_j \sin \varphi_j, \mu \cos \theta_j)$$

と極座標表示する。すると (1) 式は

$$H = -\mu B \sum_j \cos \theta_j \quad (2)$$

と簡略化される。このように、系のエネルギーは、各磁気モーメントが磁場方向となす角 θ_j により決まる。対応する古典的分配関数は次式で与えられる。

$$Z = \left(\prod_j \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi d\theta_j \sin \theta_j \int_0^{2\pi} d\varphi_j \right) e^{-\beta H}, \quad \beta \equiv \frac{1}{kT}. \quad (3)$$

φ_j 積分は定数 2π を与える。また、各 \mathbf{j} の寄与が同じであることから、格子点の総数を N として、分配関数は以下のように計算できる。

$$\begin{aligned} Z &= \prod_j \frac{1}{2} \int_0^\pi d\theta_j \sin \theta_j e^{\beta \mu B \cos \theta_j} && \begin{cases} t_j \equiv \cos \theta_j \\ dt_j \equiv -\sin \theta_j d\theta_j \\ 1 \geq t_j \geq -1 \longleftrightarrow 0 \leq \theta_j \leq \pi \end{cases} \\ &= \prod_j \frac{1}{2} \int_{-1}^1 dt_j e^{\beta \mu B t_j} = \left(\frac{e^{\beta \mu B} - e^{-\beta \mu B}}{2\beta \mu B} \right)^N \\ &= \left(\frac{\sinh \beta \mu B}{\beta \mu B} \right)^N. \end{aligned} \quad (4)$$

次に磁化 \mathbf{M} の表式を求めよう。正準集団においてエネルギー H を持つ状態の実現確率が $e^{-\beta H}/Z$ であることと (1) 式および (3) 式を考慮すると、 \mathbf{M} の表式を以下のように変形できる。

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &\equiv \left\langle \sum_j \mathbf{m}_j \right\rangle = \left(\prod_j \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi d\theta_j \sin \theta_j \int_0^{2\pi} d\varphi_j \right) \frac{e^{-\beta H}}{Z} \sum_j \mathbf{m}_j \\ &= \frac{1}{Z} \left(\prod_j \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi d\theta_j \sin \theta_j \int_0^{2\pi} d\varphi_j \right) e^{\beta \sum_j \mathbf{m}_j \cdot \mathbf{B}} \sum_j \mathbf{m}_j \\ &= \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \mathbf{B}} \right) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{B}} \ln Z. \end{aligned} \quad (5)$$

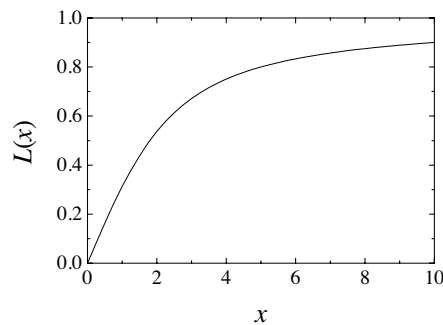
このように、磁化 \mathbf{M} は分配関数の対数を \mathbf{B} で微分することにより得られる。これは内部エネルギーが $\ln Z$ の β に関する微分で得られるのと同じである。(5) 式を (4) 式の Z に適用しよう。そこでの磁束密度 B は z 成分なので、磁化 \mathbf{M} も z 成分のみを持つことが結論され、 $M_z = M$ が以下のように計算できる。

$$M = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln \frac{\sinh \beta \mu B}{\beta \mu B} = N \mu L(\beta \mu B). \quad (6)$$

ここで $L(x)$ はランジュバン関数と呼ばれ、 $\coth x \equiv \cosh x / \sinh x$ を用いて次式で定義される。

$$L(x) \equiv \coth x - \frac{1}{x} \rightarrow \begin{cases} x/3 & : x \rightarrow 0 \\ 1 & : x \rightarrow \infty \end{cases}. \quad (7)$$

以下に $L(x)$ のグラフを示す。



磁化率 χ を

$$\chi \equiv \lim_{B \rightarrow 0} \frac{M}{B} \quad (8)$$

により導入する。これは B が小さいときの系の応答をきめる重要な物理量である。(6)-(8) 式より、この系の磁化率が

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad C \equiv \frac{N\mu^2}{3k} : \text{キュリー一定数} \quad (9)$$

であることがわかる。このように、自由な局在磁気モーメント形の磁化率は $T \rightarrow 0$ で発散する。(9) 式は、1895年にピエール・キュリーにより実験的に発見されたので、「キュリーの法則」と呼ばれる。キュリーの法則は、その後、ポール・ランジュバンが上述のようにして理論的に導出した。

この磁化率の振る舞いは物理的に次のように理解できる。温度一定の系における熱平衡状態は

$$F = U - TS, \quad \begin{cases} U = \sum_{\nu} p_{\nu} E_{\nu} \\ -TS = kT \sum_{\nu} p_{\nu} \ln p_{\nu} \end{cases} \quad (10)$$

の最小状態である。ただし p_{ν} は状態 ν の実現確率である。絶対零度 ($T = 0$) では内部エネルギー U を最小にする状態、すなわち最低エネルギー状態が実現され、それは全ての磁気モーメントが \mathbf{B} の方向にそろった状態に他ならない。また、この状態は微小な B で一気に実現され、それは磁化率の発散として観測される。一方、非常な高温では、 $-TS$ が支配的である。従って、エントロピーを最大化する状態が実現され、それは全ての状態が同じ確率で現れる状態、すなわち各磁気モーメントの方向がランダムな状態に他ならない。容易に想像されるように、この状態は \mathbf{B} の影響を受けず、それゆえ磁化率が 0 である。高温から低温への χ の T^{-1} に比例した増大は、以上の両極限を繋ぐものとして理解できる。

[2] 局在磁気モーメントによる強磁性—平均場近似

次に、(1) 式に加えて隣接する局在磁気モーメント間の相互作用を取り入れた次のハイゼンベルグ模型を考察する。

$$H = -\frac{J}{2} \sum_{\mathbf{j}} \sum_{\delta} \mathbf{m}_{\mathbf{j}} \cdot \mathbf{m}_{\mathbf{j}+\delta} - \sum_{\mathbf{j}} \mathbf{m}_{\mathbf{j}} \cdot \mathbf{B}. \quad (11)$$

ここで J は隣接モーメント間の相互作用定数であり、 \mathbf{j} は格子点の位置ベクトル、また δ は隣接格子をつなぐベクトルである。格子点 \mathbf{j} と隣接ベクトル δ の総数をそれぞれ N と d で表す。例えば 3 次元単純立方格子の場合には $d = 6$ である。右辺第一項の形の相互作用があることは、量子力学に基づいてハイゼンベルグにより明らかにされた。それゆえこの項は「ハイゼンベルグの交換相互作用」と呼ばれる。以下では $J > 0$ の「強磁性的相互作用」の場合を考える。実際 $J > 0$ の場合には、 $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ でも隣接モーメントが全て同一方向を向いた状態がエネルギー最小状態となる。

(11) の第一項のため、この系の分配関数を求めることは非常に難しくなる。そこでこの項に、平均値 $\langle \mathbf{m}_{\mathbf{j}} \rangle = \mathbf{M}/N$ からのずれに関して一次の微小量まで取り込む以下の近似、すなわち「平均場 (分子場) 近似」を施す。

$$\begin{aligned} & -\frac{J}{2} \sum_{\mathbf{j}} \sum_{\delta} \mathbf{m}_{\mathbf{j}} \cdot \mathbf{m}_{\mathbf{j}+\delta} \\ = & -\frac{J}{2} \sum_{\mathbf{j}} \sum_{\delta} [\langle \mathbf{m}_{\mathbf{j}} \rangle + (\mathbf{m}_{\mathbf{j}} - \langle \mathbf{m}_{\mathbf{j}} \rangle)] \cdot [\langle \mathbf{m}_{\mathbf{j}+\delta} \rangle + (\mathbf{m}_{\mathbf{j}+\delta} - \langle \mathbf{m}_{\mathbf{j}+\delta} \rangle)] \\ \approx & -\frac{J}{2} \sum_{\mathbf{j}} \sum_{\delta} [\langle \mathbf{m}_{\mathbf{j}} \rangle \cdot \langle \mathbf{m}_{\mathbf{j}+\delta} \rangle + (\mathbf{m}_{\mathbf{j}} - \langle \mathbf{m}_{\mathbf{j}} \rangle) \cdot \langle \mathbf{m}_{\mathbf{j}+\delta} \rangle + \langle \mathbf{m}_{\mathbf{j}} \rangle \cdot (\mathbf{m}_{\mathbf{j}+\delta} - \langle \mathbf{m}_{\mathbf{j}+\delta} \rangle)] \\ = & -\frac{J}{2} \sum_{\mathbf{j}} \sum_{\delta} (-\langle \mathbf{m}_{\mathbf{j}} \rangle \cdot \langle \mathbf{m}_{\mathbf{j}+\delta} \rangle + \mathbf{m}_{\mathbf{j}} \cdot \langle \mathbf{m}_{\mathbf{j}+\delta} \rangle + \langle \mathbf{m}_{\mathbf{j}} \rangle \cdot \mathbf{m}_{\mathbf{j}+\delta}) \\ = & \frac{J}{2} \sum_{\mathbf{j}} \sum_{\delta} \left(\frac{\mathbf{M}}{N} \right)^2 - \frac{J}{2} \sum_{\mathbf{j}} \sum_{\delta} \mathbf{m}_{\mathbf{j}} \cdot \frac{\mathbf{M}}{N} - \frac{J}{2} \sum_{\mathbf{j}} \sum_{\delta} \frac{\mathbf{M}}{N} \cdot \mathbf{m}_{\mathbf{j}+\delta} \\ & \text{第 3 項で } \mathbf{j} + \delta \equiv \mathbf{j}' \text{ と置き、} \mathbf{j}' \text{ についての和にすると、第二項と同じになる} \\ = & \frac{J}{2} Nd \frac{\mathbf{M}}{N} \cdot \frac{\mathbf{M}}{N} - Jd \frac{\mathbf{M}}{N} \cdot \sum_{\mathbf{j}} \mathbf{m}_{\mathbf{j}}. \end{aligned} \quad (12)$$

この近似のもとで、(11) 式は以下のように簡略化される。

$$H \approx - \sum_j \mathbf{m}_j \cdot \mathbf{B}_{\text{eff}} + \frac{Jd}{2N} M^2, \quad \mathbf{B}_{\text{eff}} \equiv \mathbf{B} + \frac{Jd}{N} \mathbf{M}. \quad (13)$$

右辺第二項の定数を除くと、このハミルトニアンは(1) 式と同じ形である。従って、(4) 式の導出と同様にして、分配関数が以下のように求まる。

$$Z = \prod_j \frac{1}{2} \int_0^\pi d\theta_j \sin \theta_j e^{\beta\mu B_{\text{eff}} \cos \theta_j - \beta(Jd/2N)M^2} = \left(\frac{\sinh \beta\mu B_{\text{eff}}}{\beta\mu B_{\text{eff}}} \right)^N e^{-\beta(Jd/2N)M^2}. \quad (14)$$

また、(6) 式の導出と同様にして、磁化 M の大きさを決める式が

$$M = N\mu L(\beta\mu B_{\text{eff}}) = L(\beta\mu(B + JdM/N)) \quad (15)$$

と得られる。自発磁化がない場合の $B \rightarrow 0$ における磁化 M の振る舞いは、(7) 式より(15) 式右辺を $L(x) \approx x/3$ と近似して、

$$M = \frac{C}{T}(B + JdM/N)$$

から決まることになる。ただしキュリー定数 C は(9) 式に与えられている。この式を M について解くと、磁化率 $\chi = M/B$ が

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}, \quad (16)$$

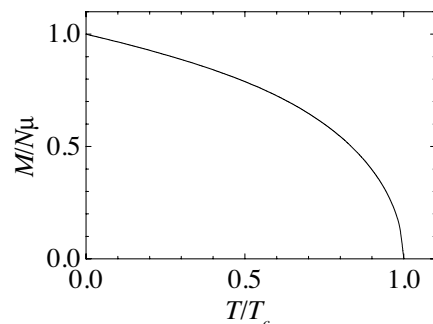
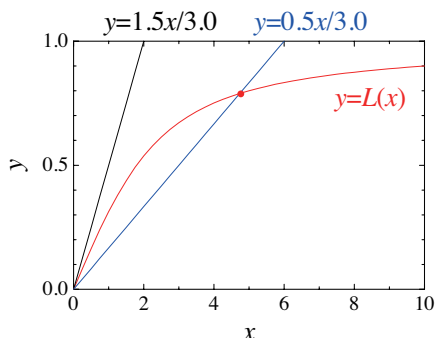
$$T_c \equiv \frac{Jd\mu^2}{3k}, \quad (17)$$

と得られる。(16) 式の磁化率は、高温から温度を下げるにつれて次第に増大し、有限の温度 T_c で発散する。これを「キュリー・ワイスの法則」と呼ぶ。

この有限温度 T_c における発散の原因は、系が $T < T_c$ で有限の自発磁化を持つこと、すなわち強磁性状態になることに起因する。実際、(15) 式で $B = 0$ と置き、還元温度 $t \equiv T/T_c$ と還元モーメント $m_r \equiv M/N\mu$ を用いて書き換えると、

$$m_r = L(3m_r/t) \quad \text{もしくは} \quad x \equiv \frac{3m_r}{t} \text{ を用いて} \quad \frac{t}{3}x = L(x) \quad (18)$$

が得られる。下の左の図からも明らかのように、この式は $t < 1$ で $m_r > 0$ の解を持つ。図の2本の直線は(18) 式左辺の $t = 1.5$ と $t = 0.5$ の場合であり、後者の場合、 $x > 0$ で $y = L(x)$ のグラフと交わるのがわかる。(18) 式をいくつかの t について解いて磁化 M の温度依存性を描いたのが下の右の図である。磁化が T_c 近傍で急激に立ち上がるのが解る。



自発磁化のない $T > T_c$ の状態を「常磁性状態」、自発磁化が有限な $T < T_c$ の状態を「強磁性状態」と表現し、また $T = T_c$ での「常磁性 \leftrightarrow 強磁性」の変化を「相転移」と呼ぶ。この自発磁化 M は、その大きさが同じであれば、どの方向を向いても系の自由エネルギーは同じである。しかし、それが一つの方向に決まらなると自由エネルギーは下がらない。そして、現実にも、 M の方向が決まった強磁性状態が出現し、その状態は、空間の回転対称性が破れた状態である。このことを「自発的対称性の破れ」と言い表す。自発的対称性の破れには、揺らぎや外部との微小な相互作用が大きな影響を及ぼす。

相転移は多くの未解決問題を宿す現代物理学の中心的な研究テーマの一つである。「水蒸気（気体） \leftrightarrow 水（液体） \leftrightarrow 氷（固体）」の移り変わりや、「強磁性」、「超伝導」、「強誘電性」なども、相転移の結果として現れる。物性物理学の世界で良く知られたこの「相転移」は、「自発的対称性の破れ」を伴うことも多く、素粒子物理学の世界にも大きな影響を及ぼした。この「自発的対称性の破れ」を初めて素粒子物理学に持ち込んだのが南部陽一郎であり、その着想は本流となって、ヒッグス粒子の提案・発見やビッグバン宇宙論にまで及んでいる。そして、この南部陽一郎の研究(1960年)は、1957年に発表された超伝導のバーディーン-クーパー-シュリーファ理論(BCS理論)に触発されてのことであった。

[3] $T \approx T_c$ 近傍での自由エネルギー — ランダウの二次相転移理論

自由エネルギーを磁化に関して展開することにより、転移点近傍の磁化の振る舞いをより詳細に議論しよう。これにより、「ランダウの二次相転移理論」の本質を、微視的に理解できることになる。

自己無撞着条件(15)を課す前の分配関数(14)は、磁化の大きさ M を変分パラメータとして含んでいる。この $Z = Z[M]$ より、平均場近似によるハイゼンベルグ模型の自由エネルギー汎関数 $F[M] = -\beta^{-1} \ln Z[M]$ が、

$$F = -\frac{N}{\beta} \ln \frac{\sinh \beta \mu B_{\text{eff}}}{\beta \mu B_{\text{eff}}} + \frac{Jd}{2N} M^2 \quad (19)$$

と得られる。そして、熱平衡条件 $\partial F / \partial M = 0$ は、

$$\frac{Jd}{N} [-N \mu L(\beta \mu B_{\text{eff}}) + M] = 0$$

となり、(15)式を再現する。

汎関数(19)を T_c 近傍で M^2 について展開し、そこでの磁化の振る舞いを詳しく見たのが、ランダウの二次相転移理論である。簡単のため $B = 0$ すなわち $B_{\text{eff}} = JdM/N$ の場合を考え、テイラー展開

$$\ln \frac{\sinh x}{x} = \ln \left(1 + \frac{x^2}{3!} + \frac{x^4}{5!} + \dots \right) = \frac{x^2}{3!} + \left[-\frac{1}{2(3!)^2} + \frac{1}{5!} \right] x^4 + \dots = \frac{x^2}{6} - \frac{x^4}{180} + \dots$$

を用いて(19)式を M^4 まで展開する。

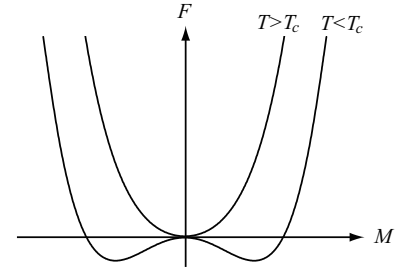
$$F \approx aM^2 + \frac{b}{2}M^4. \quad (20)$$

展開係数 a と b は、(17)式の T_c を用いて、

$$a \equiv -\frac{N}{6\beta} \left(\frac{\beta \mu Jd}{N} \right)^2 + \frac{Jd}{2N} = -\frac{Jd}{2NT} (T_c - T) \approx -\frac{Jd}{2NT_c} (T_c - T) \quad (21a)$$

$$b \equiv \frac{N}{90\beta} \left(\frac{\beta \mu Jd}{N} \right)^4 \approx \frac{Nk_B T_c}{90} \left(\frac{\mu Jd}{Nk_B T_c} \right)^4 = \frac{(Jd)^2}{10N^3 k_B T_c} \quad (21b)$$

と表せる。ただし, (21b) では $T \approx T_c$ と近似した。このように、 M が小さいときの平均場近似による自由エネルギーは、磁化ベクトル \mathbf{M} から作られるもっとも簡単なスカラー $M^2 \equiv \mathbf{M} \cdot \mathbf{M}$ のべきに展開される。また2次の係数 a は転移点 $T = T_c$ でその符号を変える。これらは、また、ランダウ理論の基本的仮定であり、そこでは自由エネルギーの具体形を用いずに、(20) 式の展開形から出発する。(20) 式を M の関数として描くと右図のようになる。



平衡状態 (equilibrium) の磁化 M_{eq} を決める式は

$$0 = \left. \frac{\partial F}{\partial M} \right|_{M=M_{\text{eq}}} = (a + bM_{\text{eq}}^2)M_{\text{eq}}$$

である。解としては $M_{\text{eq}} = 0$ もしくは $M_{\text{eq}}^2 = -a/b$ が得られるが、後者は $T < T_c$ のみで意味を持ち、その領域での平衡状態に対応する。従って、転移点近傍の自発磁化が以下のように得られる。

$$M_{\text{eq}} = \begin{cases} 0 & : T > T_c \\ \sqrt{-a/b} \propto (T_c - T)^{1/2} & : T < T_c \end{cases} \quad (22)$$

このように、 $T \lesssim T_c$ での自発磁化は、 $(T_c - T)^{1/2}$ に比例して急激に立ち上がる。これは平均場理論の大きな特徴である。

平衡状態の自由エネルギー F_{eq} は、(22) 式を (20) 式の M に代入して

$$F_{\text{eq}} = \begin{cases} 0 & : T > T_c \\ -a^2/2b \propto -(T_c - T)^2 & : T < T_c \end{cases} \quad (23)$$

と得られる。このように自由エネルギーは転移点で連続的かつ滑らかに変化する。一方、エントロピー $S_{\text{eq}} = -\partial F_{\text{eq}}/\partial T$ は転移点で連続ではあるが滑らかではなくなり、熱容量 $C_{\text{eq}} = T(\partial S_{\text{eq}}/\partial T)$ に至っては転移点で不連続となる。これらの特徴をもつ相転移は「二次相転移」と呼ばれている。