

磁性体

20B01392 松本侑真

2023 年 2 月 5 日

目次

1	固体中の磁気モーメント	2
2	原子のイオンの磁気モーメント	2
3	磁氣的相互作用のない多電子系の磁性	2
4	磁化の熱力学	3
5	ラーモア反磁性	3
6	局在磁気モーメントを持つ固体の常磁性（ランジュバン常磁性）	3
7	強磁性	4
8	ランダウ理論	5
9	反強磁性	5

1 固体中の磁気モーメント

- 電子の軌道角運動量によるもの：

$$\mathbf{m} = -\frac{e}{2m}\mathbf{l}, \mu_B = \frac{e\hbar}{2m}, g_J = -\frac{\mathbf{m}/\mu_B}{\mathbf{l}/\hbar} \implies \mathbf{m} = -g_J\mu_B\frac{\mathbf{l}}{\hbar} \quad \text{ただし } g_J = 1 \quad (1.1)$$

- 電子のスピンによるもの：

$$\mathbf{m}_s = -g_s\mu_B\frac{\mathbf{s}}{\hbar} \quad \text{ただし } g_s = 2 \quad (1.2)$$

- 核子のスピンによるもの：

$$\mathbf{m}_N = -g_N\mu_B\frac{\mathbf{I}}{\hbar} \quad g_N \ll g_J \text{ なので主役ではない。} \quad (1.3)$$

- 磁化は $\mathbf{M} = \sum_i \mathbf{m}_i / \Delta V$ と表される。磁化電流密度は $\mathbf{j}_M = \nabla \times \mathbf{M}$ と表されるため、 \mathbf{B} は以下になる。

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{j} + \mathbf{j}_M) = \mu_0\mathbf{j} + \mu_0\nabla \times \mathbf{M} \implies \nabla \times (\mathbf{B} - \mu_0\nabla \times \mathbf{M}) = \mu_0\mathbf{j} = \mu_0\nabla \times \mathbf{H} \implies \mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})。$$

- 磁化率 χ_m は $\chi_m = \partial M / \partial H$ と定義される。よって、 $\mathbf{B} = (1 + \chi_m)\mu_0\mathbf{H}$ となる。

2 原子のイオンの磁気モーメント

原子やイオンは複数の電子を持つため、全角運動量 \mathbf{J} とすると、全磁気モーメントは

$$\mathbf{m} = \mathbf{m}_l + \mathbf{m}_s = -g_l\mu_B\frac{\mathbf{L}}{\hbar} - g_s\mu_B\frac{\mathbf{S}}{\hbar} = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \quad (2.1)$$

となる。 \mathbf{m} の $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ 方向の射影を行うと、 $2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = J^2 - L^2 - S^2$ より

$$(\mathbf{L} + \mathbf{S})(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = L^2 + 3\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + 2S^2 = \frac{3}{2}J^2 - \frac{1}{2}L^2 + \frac{1}{2}S^2 \quad (2.2)$$

となる。 $\mathbf{L} + 2\mathbf{S} = g_J\mathbf{J}$ とおきたいので、 g_J は次のように求まる：

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S^2 - L^2}{2J^2} \implies \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}。 \quad (2.3)$$

例えば水素原子の場合、電子は 1s 軌道にいるため、 $S = 1/2, L = 0, J = 1/2 \implies g_J = 2/3 + 1/2 = 2$ となる。 Fe^{2+} イオンの場合、 $Z = 26$ なので、3d 軌道の $l_z = 2$ に上下スピン、他の l は上スピンのみがあるため、 $S = 2, L = 2, J = 4 \implies g_J = 3/2$ となる。

3 磁氣的相互作用のない多電子系の磁性

磁場 \mathbf{B} 中で、スピン磁気モーメント \mathbf{m}_s は $U = -\mathbf{m}_s \cdot \mathbf{B} = g_s\mu_B\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}/\hbar = 2\mu_B\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}/\hbar$ より、

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} (p_i + qA(r_i))^2 + 2\mu_B \frac{1}{\hbar} \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.1)$$

となる。摂動ハミルトニアンは

$$H' = \sum \frac{e}{2m_i} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \sum \frac{e^2}{2m} A^2 + 2\mu_B \frac{1}{\hbar} \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B} \quad (3.2)$$

であり、対称ゲージを採用して計算すると

$$H' = \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) + \sum_i \frac{e^2}{8m} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 \quad (3.3)$$

となる。 B^2 の項までの摂動を計算すると、

$$\Delta E = \langle \Psi_0 | \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) | \Psi_0 \rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_n | \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) | \Psi_0 \rangle|^2}{E_0 - E_n} + \sum_{i=1}^n \langle \Psi_0 | \frac{e^2}{8m} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 | \Psi_0 \rangle \quad (3.4)$$

となり、右辺はそれぞれ軌道・スピン角運動量による磁気モーメントのゼーマン項、ヴァン・ヴァレック常磁性、ラーモア反磁性である。 $E_0 - E_n < 0$ に注意。

4 磁化の熱力学

誘導電場 \mathbf{E} が発生しているとき、物体が外部にする仕事は、 $n(e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}) = \mathbf{E} \cdot \mathbf{j}$ であるため、

$$dW = dt \int_V (\mathbf{j} \cdot \mathbf{E}) d\mathbf{r} = -dt \int_V \{(\nabla \times \mathbf{H}) \cdot \mathbf{E}\} d\mathbf{r} \quad (4.1)$$

となる。 $\nabla \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = \mathbf{B} \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) - \mathbf{A} \cdot (\nabla \times \mathbf{B})$ より

$$dW = -dt \int_V \nabla \cdot (\mathbf{H} \times \mathbf{E}) d\mathbf{r} - dt \int_V \mathbf{H} \cdot (\nabla \times \mathbf{E}) d\mathbf{r} = -dt \int_S (\mathbf{H} \times \mathbf{E}) \cdot d\mathbf{S} + dt \int_V \left(\mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right) d\mathbf{r} \quad (4.2)$$

したがって、右辺第二項のみが残り、内部エネルギーの変化は、 $dB = dM$

$$dU = T dS - P dV + \int (\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}) d\mathbf{r} = T dS - P dV + (\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}) V \quad (4.3)$$

となる。Gibbs の自由エネルギーから、 $dG = -S dT - (\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}) V$ となるため、

$$M = -\frac{1}{V} \frac{\partial G}{\partial H} \implies \chi_m = \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial H^2} \implies \Delta E > 0 \rightarrow \chi_m < 0 \quad (\text{反磁性}) \quad (4.4)$$

5 ラーモア反磁性

閉殻原子の場合、 $\mathbf{L} = \mathbf{S} = \mathbf{0}$ なので、 $\Delta E = \sum_{i=1}^N e^2 \langle \Psi_0 | (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 | \Psi_0 \rangle / 8m$ となる。 $\mathbf{B} \parallel z$ とすると、

$$\Delta E = \sum_{i=1}^N \frac{e^2 B^2}{8m} \langle \Psi_0 | x_i^2 + y_i^2 | \Psi_0 \rangle = \frac{e^2 B^2}{12m} \sum_{i=1}^N \langle r_i^2 \rangle \approx \frac{e^2 B^2}{12m} ZNV \langle r^2 \rangle = ZNV \frac{e^2}{12m} \langle r^2 \rangle \mu_0^2 H^2 \quad (5.1)$$

となる。ここで、 $\chi \ll 1$ を用いた。したがって、熱力学的な χ_m の式に代入すると、ラーモア反磁性は磁化率が負になっており、反磁性を示すことがわかる。

6 局在磁気モーメントを持つ固体の常磁性（ランジュバン常磁性）

単位体積あたり N 個の $J = 1/2, L = 0, S = 1/2$ の原子からなる固体を考える。個々の原子における $J_z = \mp g_j \mu_B / 2 = \mp \mu_B$ より、Zeeman 分裂によるエネルギーは $\mathcal{E} = \pm \mu_B B$ となる。統計力学により

$$P_{\pm 1/2} = \frac{\exp(\mathcal{E}_{\pm 1/2} / kT)}{\exp(\mathcal{E}_{+1/2} / kT) + \exp(\mathcal{E}_{-1/2} / kT)} \quad (6.1)$$

となる。したがって、

$$M = \left(-\frac{1}{2}g_J\mu_B\right)NP_{+1/2} + \left(\frac{1}{2}g_J\mu_B\right)NP_{-1/2} = \frac{1}{2}Ng_J\mu_B \tanh\left(\frac{g_J\mu_BB}{2kT}\right) \quad (6.2)$$

$$\tanh x = \begin{cases} x & (x \ll 1) \\ 1 & (x \rightarrow \infty) \end{cases} \quad (6.3)$$

より、 x が小さいときは

$$M = \frac{Ng_J^2\mu_B^2}{4kT}B \approx \frac{Ng_J^2\mu_B^2}{4kT}\mu_0 H \implies \chi_m = \frac{Ng_J^2}{4kT}\mu_0 \propto \frac{1}{T} \quad (\text{Curie の法則}) \quad (6.4)$$

一般の J の場合は

$$\begin{cases} J_z &= j\hbar, (j-1)\hbar, \dots, -(j-1)\hbar, -j\hbar \\ m_z &= -jg_J\mu_B, -(j-1)g_J\mu_B, \dots, (j-1)g_J\mu_B, jg_J\mu_B \\ \mathcal{E} &= jg_J\mu_BB, \dots, -jg_J\mu_BB \end{cases} \quad (6.5)$$

となる。

$$P_n = \frac{\exp(-\frac{\mathcal{E}_n}{kT})}{\sum_i \exp(-\frac{\mathcal{E}_i}{kT})} \quad (6.6)$$

より、

$$M = \sum_{n=-j}^j (-jg_J\mu_B)NP_n = Ng_J\mu_BB_J\left(\frac{jg_J\mu_BB}{kT}\right) \quad (6.7)$$

となる。なお、 $B_J(x)$ はブリルアン関数である。

7 強磁性

スピンスピン相互作用（交換相互作用）がある場合のハミルトニアンは $H = -2J_{ab}\mathbf{S}_a \cdot \mathbf{S}_b$ となる。平均場近似をすると、 i 番目のスピンのエネルギーは

$$\mathcal{E}_i = -\sum_{j \neq i} 2J_{ij}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + g\mu_B \frac{1}{\hbar} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}, \quad \langle S \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N S_j \quad (7.1)$$

より、最近接サイト数を Z とすると

$$\mathcal{E}_i \approx -2ZJ_{ex}\langle S_z \rangle S_{iz} + g\mu_B \frac{1}{\hbar} S_{iz}B = g\mu_B \left(B - \frac{2ZJ_{ex}}{g\mu_B} \langle S_z \rangle \hbar \right) \frac{S_{iz}}{\hbar} \quad (7.2)$$

となる。一方で、この系の磁化 M は

$$M = -Ng_J\mu_B \frac{1}{\hbar} \langle S_z \rangle \quad (7.3)$$

より、

$$\mathcal{E}_i = g\mu_B \left(B - \frac{2ZJ_{ex}\hbar^2}{Ng_J^2\mu_B^2} M \right) \frac{S_{iz}}{\hbar} = g\mu_B (B + \lambda M) \frac{S_{iz}}{\hbar} \quad (7.4)$$

となる。 λ を分子場係数と呼ぶ。 $S = 1/2$ の場合、 $S_{iz} = \hbar/2$ より、

$$M = -g_JN\mu_B \frac{\langle S_z \rangle}{\hbar} = -g_JN\mu_B \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\hbar}{2}P_{+1/2} - \frac{\hbar}{2}P_{-1/2} \right) = \frac{1}{2}Ng\mu_B \tanh\left(\frac{g\mu_B(B + \lambda M)}{2kT}\right) \quad (7.5)$$

とくに $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ のとき、直線と \tanh の曲線の傾きが一致する場所がキュリー温度となる。ここで、 $T > T_c$ での磁化率を考えると、

$$\chi_m = \frac{C}{T}, \quad M = \chi_m H = \chi_m \frac{B_{eff}}{\mu_0}, \quad B_{eff} = B + \lambda M \quad (7.6)$$

とにおいて、磁場が印加されている場合、

$$M = \frac{C}{T - C\lambda/\mu_0} H \implies \chi_m = \frac{C}{T - T_c} \quad (7.7)$$

8 ランダウ理論

強磁性体のエネルギーは、磁化の符号によらないため、自由エネルギー密度は

$$f(T, M) = f_0(T) + \frac{a}{2}M^2 + \frac{b}{4}M^4 + \dots \quad (8.1)$$

と展開できる。

$$df = -S dT + H dM \implies H = \frac{\partial f}{\partial M} = (a + bM^2)M \quad (8.2)$$

となり、強磁性体は $T < T_c$ のとき $H = 0 \wedge M \neq 0$ ゆえ $a + bM^2 = 0 \implies M = \sqrt{-\frac{a}{b}}$ ($a < 0, b > 0$) となる。 $T > T_c$ では $a > 0$ で常磁性の性質 ($M \propto H$) を持つため、

$$a = \alpha(T - T_c) \quad (8.3)$$

と置けばいい。 $T = T_c$ で相転移が生じるが、

$$S(T) = -\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{\partial f_0}{\partial T} - \frac{\alpha}{2}M^2 = \begin{cases} S_0(T) & (T > T_c) \\ S_0(T) - \frac{\alpha^2}{2b}(T_c - T) & (T < T_c) \end{cases} \quad (8.4)$$

比熱は $C_P(T) = T \partial S / \partial T$ で求まる。つまり、二次の相転移である。

平均場近似で取りこぼしている例として、スピン波励起というものがある。第一励起状態はスピンの1つだけ反転するのではなく、位相が少しずつずれた状態の方がエネルギーが小さい。余弦定理を使うと、軸からの角度 θ と歳差の位相差 δ には

$$\cos \delta = 1 - 2 \sin^2 \theta \sin^2 \frac{\varphi}{2} \quad (8.5)$$

の関係がある。磁気モーメントの変化量は

$$Ng\mu_B S(1 - \cos \theta) = g\mu_B \times \text{整数} \quad (8.6)$$

となり、最低励起状態では整数は1となる。 θ に対するマクローリン展開を行うと、 $\theta^2 = 2/NS$ と求まる。

$$\Delta E = -2JS^2 \cos \delta - (-2JS^2) = 2JNS^2(1 - \cos \delta) = 4NJS^2 \sin^2 \theta \sin^2 \frac{\varphi}{2} = 4NJS^2 \sin^2 \sqrt{\frac{2}{NS}} \sin^2 \frac{\varphi}{2} \quad (8.7)$$

となる。スピン間距離 a と、波長 λ に対して $\lambda\varphi/a = 2\pi$ が成立するため、

$$\Delta E = 8JS \sin^2 \frac{ak}{2} \quad (8.8)$$

と計算できる。

9 反強磁性

A サイトを上スピンの副格子、B サイトを下スピンの副格子とする。各サイトの平均場は

$$B_A = B + \lambda_{AA}M_A - \lambda_{AB}M_B \quad (9.1)$$

$$B_B = B - \lambda_{BA}M_A + \lambda_{BB}M_B \quad (9.2)$$

とおける。ここで、 $\lambda_{AA} = \lambda_{BB} = \alpha$, $\lambda_{AB} = \lambda_{BA} = \gamma$ とおく。 $B = 0$ のとき、サイト A と B は同等であるため、 $M_A = -M_B$ となるはずである。したがって、

$$B_A = (\alpha + \gamma)M_B \quad (9.3)$$

を得る。これを平均場の磁化の式に代入すると、

$$M = NJg_J\mu_B B_J \left(\frac{Jg_J\mu_B\lambda M}{kT} \right) \implies M_A = NSg_s\mu_B B_J \left(\frac{Jg_J\mu_B(\alpha + \gamma)M_A}{kT} \right) \quad (9.4)$$

となる。したがって、 $\lambda \leftrightarrow \alpha + \gamma$, $J \leftrightarrow S$ の置き換えで計算できる。また、

$$T_N = \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2(\alpha + \gamma)}{3k} \quad (9.5)$$

をネール温度とよび、反強磁性から常磁性転移温度が T_N である。しかし、キュリーワイス則に対応する温度は T_N でないことに注意。すなわち、 $T > T_N$ では $M_A = M_B$ であるため、 $B_A = (\alpha - \gamma)M_A$ であることに注意すると、

$$\chi_m = \frac{C'}{T} \implies M_A = \chi_m H = \frac{C'}{\mu_0 T} \{B + (\alpha - \gamma)M_A\} \quad (9.6)$$

となる。これを解くと

$$M_A = \frac{C'}{T + \frac{C'(\gamma - \alpha)}{\mu_0}} H \implies \chi_m = \frac{C'}{T + \Theta} \quad (9.7)$$

ただし、

$$\Theta = \frac{C'(\gamma - \alpha)}{\mu_0} \neq T_N \quad (9.8)$$

である。