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

- 電子の軌道角運動量によるもの：

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

- 電子のスピンによるもの：

$$\boldsymbol{m}_s = -g_s\mu_B\frac{\boldsymbol{s}}{\hbar} \quad \text{ただし } g_s = 2 \tag{1.2}$$

- 核子のスピンによるもの：

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

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

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

- 磁化率 χ_m は $\chi_m = \partial M/\partial H$ と定義される。よって、$\boldsymbol{B} = (1+\chi_m)\mu_0\boldsymbol{H}$ 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 $\boldsymbol{J}$ とすると、全磁気モーメントは

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

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

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

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

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

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 は上スピンのみがいるため、$S = 2,\ L = 2,\ J = 4 \implies g_J = 3/2$ となる。

3　磁気的相互作用のない多電子系の磁性

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

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

となる。摂動ハミルトニアンは

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

であり、対称ゲージを採用して計算すると

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

となる。B^2 の項までの摂動を計算すると、

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

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

$$\mathrm{d}W = \mathrm{d}t\int_V(\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{E})\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} = -\,\mathrm{d}t\int_V\{(\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{H})\cdot\boldsymbol{E}\}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{4.1}$$

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

$$\mathrm{d}W = -\,\mathrm{d}t\int_V\boldsymbol{\nabla}\cdot(\boldsymbol{H}\times\boldsymbol{E})\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} - \mathrm{d}t\int_V\boldsymbol{H}\cdot(\boldsymbol{\nabla}\times E)\,\mathrm{d}r = -\,\mathrm{d}t\int_S(\boldsymbol{H}\times\boldsymbol{E})\cdot\mathrm{d}S + \mathrm{d}t\int_V\left(\boldsymbol{H}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial t}\right)\mathrm{d}r \tag{4.2}$$

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、$\mathrm{d}B = \mathrm{d}M$

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \int(\boldsymbol{H}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{M})\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + (\boldsymbol{H}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{M})V \tag{4.3}$$

となる。Gibbs の自由エネルギーから、$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T - (\boldsymbol{H}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{M})V$ となるため、

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

5　ラーモア反磁性

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

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

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

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

となる。したがって、

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

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

より、x が小さいときは

$$M=\frac{Ng_J^2\mu_B^2}{4kT}B\approx\frac{Ng_J^2\mu_B^2}{4kT}\mu_0H\implies\chi_m=\frac{Ng_J^2}{4kT}\mu_0\propto\frac{1}{T}\quad(\text{Curie の法則}) \tag{6.4}$$

一般の J の場合は

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

となる。

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

より、

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

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 $H=-2J_{ab}\boldsymbol{S}_a\cdot\boldsymbol{S}_b$ 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

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

より、最近接サイト数を Z とすると

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

となる。一方で、この系の磁化 M は

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

より、

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

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、

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

とくに $\boldsymbol{B}=\boldsymbol{0}$ 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、

$$\chi_m=\frac{C}{T},\,M=\chi_mH=\chi_m\frac{B_{eff}}{\mu_0},\,B_{eff}=B+\lambda M \tag{7.6}$$

とおいて、磁場が印加されている場合、

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

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

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

と展開できる。

$$\mathrm{d}f = -S\,\mathrm{d}T + H\,\mathrm{d}M \implies H = \frac{\partial f}{\partial M} = (a + bM^2)M \tag{8.2}$$

となり、強磁性体は $T < T_c$ のとき $H = 0 \land M \neq 0$ ゆえ $a + bM^2 = 0 \implies M = \sqrt{-\frac{a}{b}} \quad (a < 0,\, b > 0)$ 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、

$$a = \alpha(T - T_c) \tag{8.3}$$

と置けばいい。$T = T_c$ で相転移が生じるが、

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

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が 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

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

の関係がある。磁気モーメントの変化量は

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

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。

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

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、

$$\mathit{\Delta}E = 8JS\sin^2\frac{ak}{2} \tag{8.8}$$

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

$$B_A = B + \lambda_{AA}M_A - \lambda_{AB}M_B \tag{9.1}$$

$$B_B = B - \lambda_{BA}M_A + \lambda_{BB}M_B \tag{9.2}$$

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、

$$B_A = (\alpha + \gamma)M_B \tag{9.3}$$

を得る。これを平均場の磁化の式に代入すると、

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

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、

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

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、

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

となる。これを解くと

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

ただし、

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