ランジュバン理論に基づく有限温度における双極子結晶の磁性

斎藤 吉彦 *

概要

方位磁石による2次元三角格子結晶の磁性の温度依存性を双極子結晶の近似モデルとして調べる。ランジュバン理論に基づいた平均場近似による解析は、強磁性 - 常磁性転移を与えることを示す。さらに、この処方は古典統計力学の正当な扱いであることを示す。

1. はじめに

著者は方位磁石を結晶のように規則正しく並べることで、自発的対称性の破れを具現したり強磁性や反強磁性を視覚的に見せる教具を考案し、大阪市立科学館で展示している。その一つが図1のように強磁性を示すもので、これを論じた「方位磁石集団による磁区演示と「自発的対称性の破れ」」[1]が日本物理教育学会の大塚賞（2005年度）の対象論文になっている。また、この展示は大阪大学の体験入学や京コンピューターの一般公開[2]に出展されるなどの評価も得ている。方位磁石集団を使ったデモンストレーションは実在の強磁性体の微視的な特徴を象徴的にイメージさせるものである。以下にその現象を列挙する。(a) 自発的対称性の破れは南部陽一郎先生が素粒子論に導入された概念で、南部先生はこの功績で2010年にノーベル物理学賞を受賞された。図1のように三角格子に並んだ方位磁石は向きが部分的に揃うが、これが自発的対称性の破れを局所的に具現している[1]。(b) 図1の部分的に揃った領域によって強磁性体の磁区構造をイメージすることができる。(c) 正方格子の場合は反強磁性となる[3]。(d) 外部から磁石を近づけることで強磁性の場合（三角格子）は強く磁化され、反強磁性の場合(正方格子）はほとんど磁化されないことが視覚的に確認できる[4]。ステンレスは結晶構造の違いによって磁性が異なるが、この現象はその類推を与える。(e) 三角格子の場合、磁気ヒステリシスを確認できる[3]。(f) 図2のようなデモンストレーションはキュリー点における強磁性-常磁性転移をイメージさせる。

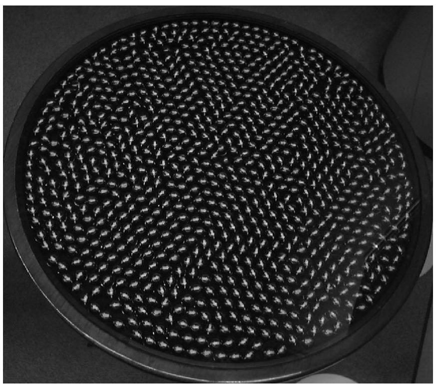
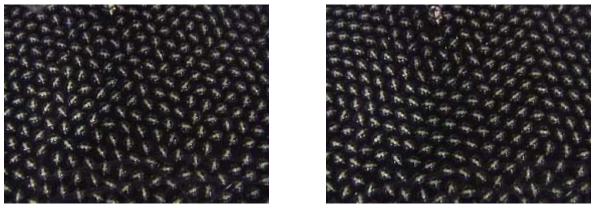


図 1. 2次元三角格子方位磁石結晶の展示。方位磁石の向きの揃った小集団が形成されている。いわゆる強磁性体の磁区をイメージさせる。



[1] [2]

図 2. 強磁性 - 常磁性転移のデモンストレーション。[1] 磁石で外から方位磁石集団をかく乱すると、[2] しばらくすると各方位磁石が静止し磁区が生成される。前者を高温での常磁性状態、後者を低温での強磁性状態と対応付けた解説をしている。

このように、誰でもが知っている磁石同士の相互作用で実在の強磁性体を象徴するような現象を観察することができるのである。方位磁石結晶の教育的効果は極めて大きく、イラストなどによる図説との効果の違いは計り知れない。実在の鉄やニッケルなどの強磁性は量子論的な交換相互作用によるもので、巨視的な方位磁石結晶の現象とは質的に異なるけれども、方位磁石結晶が強磁性

*大阪市立科学館 中之島科学研究所

の教材として評価を得る所以である。また、現象自体が非常に興味深いので、南部先生に代表されるように方位磁石結晶を訪ねてくる専門家は少なくない。ちなみに南部先生は2008年と2012年にこれを訪ねて来られた。

ところで、科学館での解説はしっかりとした裏付けを持って行われるべきである。交換相互作用のない方位磁石系がどのようにしてこれらの現象を示すのか、方位磁石系の磁性を調べる事は重要な課題であり、同時に展示の価値を高めるための大事な仕事である。

そこで、本稿では磁石の大きさを無視した2次元三角格子双極子結晶を近似モデルとして理論的な考察をする。構成子である方位磁石はカーアクセサリー用のもので、直径3cmのプラスチック容器に3mmのフェライト磁石が油に浮いて水平面内で自由に回転できるようにしたものである。磁石が小さいので双極子として近似してもよいであろう。ちなみに磁石が格子間隔程度の大きさになると強磁性は現れないようである。

2次元三角格子双極子結晶は無限系の場合、すべての双極子が同じ方向に揃うのが基底状態である。これは既に知られたことで[5)]、揃うという意味で強磁性である。交換相互作用による強磁性は主に最近接の原子磁石同士を同じ向きに揃えるものである。一方、双極子同士の相互作用は異方性が強く、最近接近似では強磁性を説明できない。つまり、長距離の効果を考慮しなければならないのである。このような双極子相互作用による強磁性はほとんど知られていないようである。それは、双極子相互作用は交換相互作用より3ケタ程度小さいので考慮する必要がないからであろう。西松毅先生の公開ソフトは有限系の双極子すべての相互作用を計算するもので[6)]、これを使えば、2次元三角格子双極子結晶は強磁性であること、そして、図1のような構造を確認することができる[3)]。実際の磁区構造は、原子磁石が全て同じ向きに揃うと大きな静磁エネルギーが固体表面に蓄積されるので、これを緩和するために形成される。有限双極子系の場合も同様である。したがって、図1の磁区に似た現象は次のように解釈することができる。双極子相互作用で磁気モーメントの向きが揃うが、系の縁の静磁エネルギーを緩和する作用により、全ての磁気モーメントが揃うことができず、部分的に揃う。ちなみに2次元正方格子の場合は反強磁性となることが知られていて[7)]、方位磁石系もその特徴を表す。この場合も西松ソフトで有限系の計算をすれば、正方格子の方位磁石系の現象が反強磁性であることが確認できる[3)]。

図2のような強磁性 - 常磁性転移をイメージさせる現象については、近年まで理論的な吟味をしないままでいた。南部先生も生前、図1に対して「熱は?」との疑問を持たれたのであるが、図2のような現象をお見せしただけで、吟味することなく今日に至っている。2次元三角格子双極子結晶の磁性の熱的振る舞いを調べる事が、大阪市立科学館にとって重要な課題として残っているのである。

前稿では双極子の運動を時間平均しボルツマン係数をかけて熱平均をすることで、強磁性—反磁性転移を得た[8)]。本稿ではランジュバン理論に基づいた計算から強磁性—常磁性転移を与える。前稿と矛盾した結果であるが、本稿はその導出の報告に止め、考察は別の機会に行う。

2. ランジュバン理論による計算

文献9)では、常磁性体モデルであるランジュバンの理論をもとに強磁性が論じられている。本章では、この議論に沿って2次元三角格子双極子結晶の磁性を考察する。

ランジュバンの理論は常磁性体を双極子の集合体とみなしたモデルで、双極子間の相互作用を無視し、各双極子が磁場 H となす角度が温度 T で θ となる確率をボルツマン係数

$$\exp\left(-\frac{U}{kT}\right)=\exp\left(\frac{mH}{kT}\cos\theta\right) \tag{1}$$

に比例するとしたものである。ここで、U は磁場 H の中に置かれた双極子のポテンシャルエネルギー、k はボルツマン定数、m は双極子モーメントの大きさである。双極子の運動を無視したように見えるが、付録に示したように、ランジュバンの理論は統計力学の手法に従ったものであり、カノニカル分布における位相空間の積分を角運動量に関して積分することで得られるので、双極子の運動は考慮されているのである。

3次元の場合、(1)をもとに常磁性体の磁化率が絶対温度の逆数に比例するというキュリーの法則が導かれる。さらにポテンシャルエネルギーに対して量子効果による離散化を考慮すると、低温における常磁性塩の磁化曲線が実験値とよく合ったものになる[9)]。このようにランジュバン理論は実験結果によってその正しさが裏付けされるのである。

本稿では、現実の磁性体を扱うのではなく、図1、図2の2次元方位磁石結晶を考察するので、次のようにランジュバンの理論を2次元の場合に修正する。それは温度 T と磁場 H における各双極子の双極子モーメント m の

熱平均を

$$\overline{m} = m\frac{\displaystyle\int_0^{\pi}\exp(mH\cos\theta/kT)\cos\theta d\theta}{\displaystyle\int_0^{\pi}\exp(mH\cos\theta/kT)d\theta} \tag{2}$$

としたものである。これを

$$\overline{m} = mL_{2D}(mH/kT) \tag{3}$$

と記す。高温あるいは弱い磁場に対して

$$\overline{m} \sim m\frac{mH}{2kT} \tag{4}$$

となり、2 次元の場合もキュリーの法則を与える。

ランジュバン理論は双極子間の相互作用を無視した常磁性体の理論であるが、文献 9) では各双極子に周囲の双極子による磁場

$$H_{in} = wI_m \tag{5}$$

が作用するとして、ランジュバン理論をもとにしたワイスによる強磁性論が紹介されている。ここで I_m は磁性体の磁化で、H_{in} がこれに比例するとするのである。現実の強磁性体の場合、(5) の係数 w は静磁気的に求めた場合よりけた違いに大きい。したがって、現実の強磁性体は静磁的な双極子相互作用では説明できないのであるが、本稿で議論するのは図 1、図 2 の 2 次元方位磁石結晶を理想化したものなので、愚直に静磁気的な相互作用を扱うこととし、ワイスの方法、すなわち平均場近似で 2 次元三角格子双極子結晶の強磁性を考察する。

三角格子双極子結晶の基底状態は全ての双極子が同方向に揃った状態で、その向きは任意である[3)5)]。したがって基底状態は原点に置いた双極子に作用する磁場が

$$\boldsymbol{H}_0 = \sum_i \frac{1}{4\pi\mu_0}\left(3\frac{(\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_i)\boldsymbol{r}_i}{{r_i}^5} - \frac{\boldsymbol{m}}{{r_i}^3}\right) \tag{6}$$

で与えられる。ここで、$\boldsymbol{r}_i$ は原点を除いた各双極子 i の位置ベクトル、$\boldsymbol{m}$ は各双極子の双極子モーメントである。$\boldsymbol{H}_0$ と $\boldsymbol{m}$ は平行で、(6) の無限和は格子間隔を a とすると次のように有限値に収束する。

$$\boldsymbol{H}_0 = \frac{\alpha\boldsymbol{m}}{4\pi\mu_0 a^3}, \tag{7}$$

ここで、α は数値的に求める事が出来て、2 次元結晶の場合は 5.8 が得られる。無限系なので原点以外の格子点上の磁場も同じである。

このように基底状態では各双極子が自発磁場 $\boldsymbol{H_0}$ の向きに揃って静止するが、有限温度では各双極子がお互い相互作用しながら運動する。各双極子の双極子モーメントを $\boldsymbol{m}_i$ と書くと双極子 j に作用する磁場は

$$\boldsymbol{H_j} = \sum_{i\neq j} \frac{1}{4\pi\mu_0}\left(3\frac{(\boldsymbol{m}_i\cdot\boldsymbol{r}_{ij})\boldsymbol{r}_{ij}}{{r_{ij}}^5} - \frac{\boldsymbol{m}_i}{{r_{ij}}^3}\right) \tag{8}$$

である。ここで、$\boldsymbol{r}_{ij} = \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j$ である。このような磁場をもとに各双極子の運動を厳密に求めるのは絶望的なので平均場近似で系の熱的性質を調べる。

次が平均場近似による双極子結晶の自発磁場を求める処方である。まず、温度 T に対して自発磁場 $H_{in}(T)$ が決まると仮定し、各双極子がこの $H_{in}(T)$ の中で熱運動するとする。そして、各双極子の磁気モーメントをこの熱運動による平均化されたものとして自発磁場を求める。これが $H_{in}(T)$ に等しいと仮定し、これらの仮定で必要とされる条件から自発磁場を求めるのが平均場近似である。

絶対 0 度近傍でこの状況を考察すれば物理的な意味がわかりやすいであろう。すなわち、絶対 0 度近傍の低温では各双極子の運動は非常に小さいので、自発磁場はほとんど $\boldsymbol{H}_0$ に等しいと考えられる。この非常に小さな運動はほとんど $\boldsymbol{H}_0$ に等しい自発磁場の中での運動である。双極子モーメントはこの小さな運動による平均化で僅かに減少するので、自発磁場も (7) にしたがって僅かに減少するはずである。このような状況は

$$\boldsymbol{H}_{in}(T) = \frac{\alpha\overline{\boldsymbol{m}}(T)}{4\pi\mu_0 a^3} \tag{9}$$

と表現することができる。ここで、$H_{in}(T)$ は温度 T で決まる自発磁場、$\overline{m}(T)$ は各双極子の双極子モーメントの熱平均である。$\overline{m}(T)/m$ は飽和磁化を単位とした磁化なので、本稿ではこれを磁化と呼ぶことにする。ちなみに、$H_{in}(0) = H_0$、$\overline{m}(0) = m$ である。また、このように温度 T では、自発磁場 $H_{in}(T)$ の中で各双極子が熱運動すると仮定するので、双極子の熱平均は (3) に $H = H_{in}(T)$ を代入した

$$\overline{m}(T) = mL_{2D}(mH_{in}(T)/kT) \tag{10}$$

が成立しなければならない。平均場近似は、任意の温度 T に対して、この 2 つの条件 (9) と (10) から決まる $\overline{m}(T)$ と $H_{in}(T)$ を解とするのである。じっさい、次のようにしてその解を求める事ができる。

$$x = mH_{in}(T)/kT \tag{11}$$

$$y = \overline{m}(T)/m \tag{12}$$

とおいて、(7) を使って (9)(10) を

$$y = \frac{kT}{mH_0}x \tag{13}$$
$$y = L_{2D}(x) \tag{14}$$

と書き換え、図 3 のようにそれぞれのグラフの交点を求めたらよい。ここで (14) のグラフは数値的に求めたものである。解析的には原点では傾きが 0.5 であり、x の増加とともに y の値は単純に増大し漸近的に 1 に収束することがわかる。さて、交点の値を (11)(12) に代入すれば、その温度での自発磁場と磁化が得られるのである。

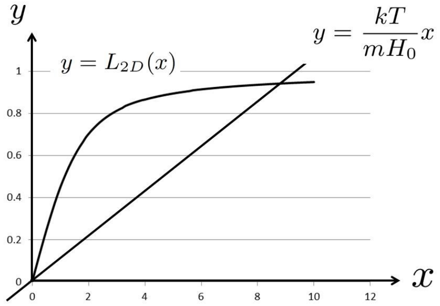


図 3. 平均場近似による解。交点が (11)(12) により自発磁場と双極子モーメントの熱平均を与える。

このようにして得た温度に対する磁化曲線が図 4（左）である。原点は任意の温度で解となるが、文献 9) の 126 ページでは不安定と解釈されている。原点以外には低温の場合に解が存在するが、温度が増せば直線 (13) の傾きが増し、(14) の原点での傾きが 0.5 なので $kT/mH_0 = 0.5$ を越えると解がなくなるのである。この温度がキュリー点である[*]。

外磁場 H_{ex} がある場合は、各双極子が磁場

$$H = H_{in}(T) + H_{ex} \tag{15}$$

による作用で運動するので (10) に代わって、

$$\overline{m}(T) = mL_{2D}(m(H_{in}(T) + H_{ex})/kT) \tag{16}$$

が要求される。したがって、上の議論と同様に

$$y = L_{2D}(x + mH_{ex}/kT) \tag{17}$$

[*]実際の鉄結晶の物理量を使うと、すなわち m を鉄原子の双極子モーメント $2.1\mu_B$、a を鉄結晶の格子間隔 1.24Å とするとキュリー点は 4K となり、現実の鉄と比して 2 桁以上も低いことがわかる。実際の強磁性体内部での相互作用は静磁的な相互作用と比べて極めて強いことが示唆されるのである。

と (13) とのグラフの交点を求めたらよい。(17) のグラフは (14) のものを x 軸の負の方向に mH_{ex}/kT だけ平行移動したものなので外磁場 H_{ex} が 0 でなければ必ず交点が存在し、外磁場の方向へ磁化されることが分かる。ただし、キュリー点を越えると急激に磁化は小さくなる。外磁場が 0 でない限り任意の温度で外磁場の方向へ磁化される。次章で述べるような反磁性となることはない。$H_{ex}/H_0 = 0.01$ の場合をプロットしたのが図 4(右) である。

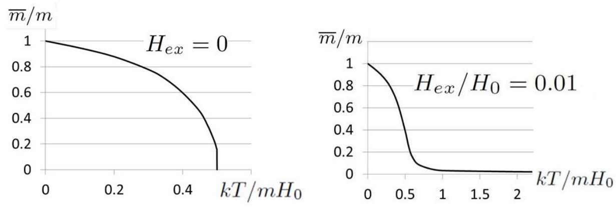


図 4. 磁化曲線

3. まとめ

2 次元三角格子の磁気双極子結晶について、その磁性の温度依存性をランジュバン理論に基づき平均場近似で調べた。その結果、通常の強磁性体と同様の強磁性―常磁性転移が得られた。これは前稿での結果と矛盾するものである。すなわち、双極子の運動を時間平均しボルツマン係数をかけて熱平均をすることで、強磁性―反磁性転移を得ているのである[8)]。付録で証明したように、ランジュバン理論は双極子の運動を無視しているかのように見えるが、古典統計力学から演繹されるもので、双極子の運動は考慮されている。しかし、巨視的な物体の集団運動に古典統計力学が適応するのかどうか、疑問が生じる。本稿では計算結果のみの速報に止め、物理的な議論は別の機会に行う。

付録

ここでは 2 次元ランジュバンの理論 (2) の意味を考察する。(2) は統計力学におけるカノニカル分布

$$\overline{m} = m\frac{\displaystyle\int_0^{\pi} d\theta \int dp_\theta \cos\theta \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right)}{\displaystyle\int_0^{\pi} d\theta \int dp_\theta \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right)} \tag{18}$$

を仮定し、p_θ について積分することで得られる。ここで p_θ は θ に対する角運動量

$$p_\theta = I\dot{\theta} \tag{19}$$

で、ϵ は外磁場 H に置かれた双極子の全エネルギー

$$\epsilon = \frac{{p_\theta}^2}{2I} + mH(1 - \cos\theta) \tag{20}$$

である。このような位相空間での積分は、不確定性関係で状態数の数え上げに対応させることができるもので、双極子という純粋に古典的な運動だけに根拠を持つものではない。

(18) の位相空間での積分を、全エネルギー ϵ が一定とした θ に関する周回積分と ϵ による積分に変換すると

$$\overline{m} = m \frac{\oint_\epsilon d\theta \int d\epsilon \frac{I}{p_\theta} \cos\theta \exp\Big(-\frac{\epsilon}{kT}\Big)}{\oint_\epsilon d\theta \int d\epsilon \frac{I}{p_\theta} \exp\Big(-\frac{\epsilon}{kT}\Big)} \tag{21}$$

となる。(19) より

$$d\theta \frac{I}{p_\theta} = \frac{d\theta}{\dot{\theta}} = dt \tag{22}$$

となるので、

$$\overline{m} = m \frac{\oint_\epsilon dt \int d\epsilon \cos\theta(\epsilon, t) \exp\Big(-\frac{\epsilon}{kT}\Big)}{\oint_\epsilon dt \int d\epsilon \exp\Big(-\frac{\epsilon}{kT}\Big)} \tag{23}$$

となる。

量子力学的には (23) の ϵ による積分はエネルギー固有状態に関する足し算を意味する。固有状態に対応する周期が意味を持たないとして時間積分を無視すると

$$\overline{m} = m \frac{\sum_i < \cos\theta >_i \exp\Big(-\frac{\epsilon_i}{kT}\Big)}{\sum_i \exp\Big(-\frac{\epsilon_i}{kT}\Big)} \tag{24}$$

が得られる。ここで $< \cdots >_i$ は固有状態 i に対する期待値である。これは量子統計力学の熱平均そのもので、位相空間での積分が量子力学的なものであることが裏付けられる。

このようにランジュバン理論は統計力学によって演繹されるものである。3 次元の場合も少々複雑になるが、2 次元の場合と同様の方法で導くことができる。

参考文献

1) 斎藤吉彦：物理教育**53**(2005) 103-108
2) 理化学研究所計算科学研究機構一般公開 「科学の広場　磁石の謎に『京』で迫る!」 2015 年 10 月 24 日 (HPCI プログラム戦略分野 2)
3) 斎藤吉彦，西松毅：近畿の物理教育**14** (2008) 2-7
4) 斎藤吉彦，他：大阪市立科学館ミニブック「結晶」(2014)
5) V.M. Rozenbaum, V.M. Ogenko, and A. A. Chuiko : Sov.Phys.Usp. 34(1991) 883
6) 西松毅：http://loto.sourceforge.net/compasses/
7) K. De'Bell, A.B.MacIsaac, I.N. Booth, and J. P. Whitehead Phys. Rev.B 55 15108 (1997)
8) 斎藤吉彦：大阪市立科学館研究報告25(2015)1-5
9) 近角聡信：強磁性体の物理　裳華房(1978)