1.3 スピン系の統計力学

以下しばらくの間、統計力学のモデルとして非常に典型的なスピン系について考えていくことにしよう。

1.3.1 典型的なモデルとパラメータ

格子点上にスピンが並んだモデルを以下では考える。格子点を i サイトとよび、その格子点上のスピン演算子を $\boldsymbol{S}_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$ と書く。格子としては、図のような１次元格子、２次元の正方格子、三角格子、蜂の巣格子、３次元の立方格子、fcc 格子、bcc 格子などがある。スピン間の相互作用は i サイトと j サイトの間のスピン $\boldsymbol{S}_i, \boldsymbol{S}_j$ の間に働くと考える。i サイトと j サイトは隣同士でもよいし、少し離れていてもよい。

典型的なハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(i,j)} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j - g\mu_{\mathrm{B}} H \sum_i S_i^z \qquad \text{ハイゼンベルグモデル（Heisenberg model）} \tag{1}$$

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(i,j)} S_i^z \cdot S_j^z - g\mu_{\mathrm{B}} H \sum_i S_i^z \qquad \text{イジングモデル（Ising model）} \tag{2}$$

である。ここで最初の項がそれぞれ相互作用をあらわす。J は交換相互作用と呼ばれるもので、$J > 0$ ならば、i サイトと j サイトのスピンはお互いに平行になった方がエネルギーが下がる。ぎゃくに $J < 0$ ならば、i サイトと j サイトのスピンはお互いに反へ移行になった方がエネルギーが下がる。前者は、強磁性のモデルであり、後者は反強磁性のモデルとなる。和の (i, j) は隣同士とか、または離れたスピンの対についての和を意味する。

g は g 因子と呼ばれるものであり、Dirac の相対論的量子力学では $g = 2$ が得られる。ただ実際には、量子電磁気学による真空の補正があって、２から少しずれる。また、μ_{B} はボーア磁子とよばれるもので

$$\mu_{\mathrm{B}} = \frac{e\hbar}{2mc} = 9.274 \times 10^{-21} [\mathrm{erg\ Oe}^{-1}] \qquad (\text{cgs 単位}) \tag{3}$$

という物理定数である。ここでは電磁気学に深入りしないが、スピン $\boldsymbol{S}_i$ のもつ磁気モーメントが $g\mu_{\mathrm{B}}\boldsymbol{S}_i$ であり、物質中の全磁気モーメント（全磁化）の演算子は

$$\hat{\boldsymbol{M}} = g\mu_{\mathrm{B}} \sum_i \boldsymbol{S}_i \tag{4}$$

となる。Heisenberg model、Ising model での第２項は、磁場 $\boldsymbol{H}$ と磁気モーメント $\hat{\boldsymbol{M}}$ との間の相互作用エネルギー

$$-\boldsymbol{H} \cdot \hat{\boldsymbol{M}} \tag{5}$$

を表している。

1.3.2 相互作用 J が無い場合

スピンは完全に量子力学でしか現れないものであり、統計力学も自動的に量子統計力学となる。この場合、分配関数 Z は

$$\begin{aligned} Z &= \mathrm{Tr}\ e^{-\beta\mathcal{H}} \\ &= \sum_n e^{-\beta E_n} \end{aligned} \tag{6}$$

から計算しなければならない。ここで Tr は行列のトレースを取る意味であるが、ハミルトニアン $\mathcal{H}$ の固有値、固有状態がわかっていれば、その固有値 E_n(N 粒子の多体問題の固有値であることに注意) を用いて、2 行目のように書ける。

最初なので少し詳しく書く。相互作用がないスピン系の場合、固有状態は各サイトでの上向スピン状態 $|\uparrow\rangle$ と、下向きスピン状態 $|\downarrow\rangle$ である。$|\uparrow\rangle$ のときエネルギーは $-g\mu_{\mathrm{B}}H/2$ であり、$|\downarrow\rangle$ のときエネルギーは $+g\mu_{\mathrm{B}}H/2$ である。つまりスピンが上を向いていて、磁場と並行なときにエネルギーが低く、逆向きのときはエネルギーが高い。このような状態は典型的な 2 準位のモデル（エネルギーが 2 準位しかないモデル）である。

スピンは移動しないとして、各サイトでの状態を添え字をつけて区別して $|\uparrow\rangle_i$ と $|\downarrow\rangle_i$ とする。（スピンが移動しないということは、分別できることを意味し、$N!$ で割る必要がない。）そうすると、すべての固有状態は

$$
\begin{array}{c}
|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2|\uparrow\rangle_3\cdots|\uparrow\rangle_N \\
|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2|\uparrow\rangle_3\cdots|\downarrow\rangle_N \\
|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2|\downarrow\rangle_3\cdots|\uparrow\rangle_N \\
\cdots \\
|\downarrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2|\downarrow\rangle_3\cdots|\downarrow\rangle_N
\end{array}
\tag{7}
$$

などと書ける。合計で 2^N 個の固有状態が得られた。すべて演算子 S_i^z の固有状態であるから全エネルギーは $S_i^z=\pm1/2$ として $E=-g\mu_{\mathrm{B}}H\sum_i S_i^z$ である。このようにすべての固有値、固有状態が得られた場合、ハミルトニアン $\mathcal{H}$ は「対格化された」という。

こうなっていれば、分配関数は厳密に計算できて Tr を詳しく書くと

$$
\begin{aligned}
Z &= \mathrm{Tr}\ e^{-\beta\mathcal{H}} \\
&= \sum_{S_1^z=\pm1/2}\ \sum_{S_2^z=\pm1/2}\cdots\sum_{S_N^z=\pm1/2} e^{\beta g\mu_{\mathrm{B}}H\sum_i S_i^z} \\
&= \left(\sum_{S_1^z=\pm1/2} e^{\beta g\mu_{\mathrm{B}}HS_1^z}\right)\left(\sum_{S_2^z=\pm1/2} e^{\beta g\mu_{\mathrm{B}}HS_2^z}\right)\cdots\left(\sum_{S_N^z=\pm1/2} e^{\beta g\mu_{\mathrm{B}}HS_N^z}\right) \\
&= \left(2\cosh\frac{g\mu_{\mathrm{B}}H}{2k_{\mathrm{B}}T}\right)^N
\end{aligned}
\tag{8}
$$

これはエネルギー差が $g\mu_{\mathrm{B}}H$ である場合の典型的な 2 準位モデルの分配関数である。

物理量は解析的に計算できて

$$
\begin{aligned}
F &= -k_{\mathrm{B}}T\ln Z = -k_{\mathrm{B}}TN\ln\left(2\cosh\frac{g\mu_{\mathrm{B}}H}{2k_{\mathrm{B}}T}\right) \\
S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{F}{T} - \frac{g\mu_{\mathrm{B}}H}{2T}N\tanh\frac{g\mu_{\mathrm{B}}H}{2k_{\mathrm{B}}T} \\
E &= F+TS = -\frac{g\mu_{\mathrm{B}}H}{2}N\tanh\frac{g\mu_{\mathrm{B}}H}{2k_{\mathrm{B}}T} \\
C &= \frac{(g\mu_{\mathrm{B}}H)^2}{4k_{\mathrm{B}}T^2}N\frac{1}{\cosh^2\frac{g\mu_{\mathrm{B}}H}{2k_{\mathrm{B}}T}}
\end{aligned}
\tag{9}
$$

図。内部エネルギー E は、絶対零度にむけて $-\frac{g\mu_{\mathrm{B}}H}{2}N$ となる。これは、すべてのスピンが磁場方向にむいていることを意味する。温度が上がるにつれて、スピンの向きは磁場と無関係にバラバラとなり、系の全エネルギーは 0 に近づく。また、比熱は Shotkey 型比熱とよばれる温度依存性をもつ。これはエネルギー差が $\Delta=g\mu_{\mathrm{B}}H$ である場合の典型的な温度依存性である。

1.3.3 磁気モーメントと帯磁率

これまでは、熱力学量を計算したが、スピン系の場合はそれ以外に重要な物理量として磁気モーメント（または磁化）と帯磁率がある。磁気モーメントの期待値は

$$\langle \hat{\boldsymbol{M}} \rangle = \frac{1}{Z} \mathrm{Tr}\ \hat{\boldsymbol{M}} e^{-\beta \mathcal{H}} \tag{10}$$

である。最初なので途中の計算も詳しく書くと、磁気モーメントの z 成分 $\hat{M}_z$ の期待値は

$$\begin{aligned}
\langle \hat{M}_z \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{S_1^z=\pm 1/2} \sum_{S_2^z=\pm 1/2} \cdots \sum_{S_N^z=\pm 1/2} \left(g\mu_{\mathrm{B}} \sum_i S_i^z \right) e^{\beta g \mu_{\mathrm{B}} H \sum_i S_i^z} \\
&= \frac{1}{Z} \left(\sum_{S_1^z=\pm 1/2} (g\mu_{\mathrm{B}} S_1^z)\, e^{\beta g\mu_{\mathrm{B}} H S_1^z} \right) \left(\sum_{S_2^z=\pm 1/2} e^{\beta g\mu_{\mathrm{B}} H S_2^z} \right) \cdots \left(\sum_{S_N^z=\pm 1/2} e^{\beta g\mu_{\mathrm{B}} H S_N^z} \right) \times N \\
&= \frac{1}{Z} \left(g\mu_{\mathrm{B}} \sinh \frac{g\mu_{\mathrm{B}} H}{2k_{\mathrm{B}} T} \right) \left(2\cosh \frac{g\mu_{\mathrm{B}} H}{2k_{\mathrm{B}} T} \right)^{N-1} \times N \\
&= \frac{g\mu_{\mathrm{B}}}{2} N \tanh \frac{g\mu_{\mathrm{B}} H}{2k_{\mathrm{B}} T}
\end{aligned} \tag{11}$$

ある温度のときに、磁気モーメントの期待値を磁場の関数として書くと図のようになる。磁気モーメントが発生しているが、もともと磁場 H によってスピン空間の回転対称性が破れている。磁場の方向に磁気モーメントが発生するので、このような物質を常磁性体、このような性質を常磁性 (paramagnetism) と呼ぶ。

上の計算は多少煩雑だが、今の場合はうまい別解がある。磁気モーメント演算子 $\hat{\boldsymbol{M}}$ はハミルトニアンに入っていて、相互作用が無い場合にはとくに $\mathcal{H} = -\boldsymbol{H} \cdot \hat{\boldsymbol{M}} = -H\hat{M}_z$ と書けるので

$$Z = \mathrm{Tr}\ e^{-\beta \mathcal{H}} = \mathrm{Tr}\ e^{\beta H \hat{M}_z} \tag{12}$$

である。仮に Z の磁場に関する偏微分を計算してみると

$$\frac{\partial Z}{\partial H} = \mathrm{Tr}\ (\beta \hat{M}_z) e^{\beta H \hat{M}_z} \tag{13}$$

である。したがって、M_z の期待値は

$$\langle \hat{M}_z \rangle = \frac{1}{Z} \frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial H} = k_{\mathrm{B}} T \frac{\partial}{\partial H} \ln Z = -\frac{\partial F}{\partial H} \tag{14}$$

$F = -k_{\mathrm{B}} T N \ln \left(2\cosh \frac{g\mu_{\mathrm{B}} H}{2k_{\mathrm{B}} T} \right)$ なので、H で偏微分すればただちに $\langle \hat{M}_z \rangle = \frac{g\mu_{\mathrm{B}}}{2} N \tanh \frac{g\mu_{\mathrm{B}} H}{2k_{\mathrm{B}} T}$ が得られる。

実は F の全微分が

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN - \boldsymbol{M} \cdot d\boldsymbol{H} \tag{15}$$

であることから、当然なのである。

帯磁率は、微小磁場をかけたときの磁気モーメントの増加率である。つまり $\chi = \partial \langle M_z \rangle / \partial H$ である。今磁気モーメントの期待値が F の 1 階偏微分でかけたので、

$$\chi = \left. \frac{\partial \langle M_z \rangle}{\partial H} \right|_{H \to 0} = -\left. \frac{\partial^2 F}{\partial H^2} \right|_{H \to 0} \tag{16}$$

と書き表される。

相互作用のないスピン系の場合は、図の $H = 0$ のところでの微分係数であるが、計算すると

$$\chi = \frac{(g\mu_{\mathrm{B}})^2}{4k_{\mathrm{B}} T} N \left. \frac{1}{\cosh^2 \frac{g\mu_{\mathrm{B}} H}{2k_{\mathrm{B}} T}} \right|_{H \to 0} = \frac{g^2 \mu_{\mathrm{B}}^2}{4k_{\mathrm{B}} T} N \tag{17}$$

となる。これは温度 T に反比例する Curie 則を示している。