

古典 Heisenberg 模型から螺旋磁性へ

氏名：査言

2025年2月15日

1 磁性体の種類

物質は磁性を示すものと磁性を示さないものに大別される。磁性を示す物質を**磁性体**、示さないものを**非磁性体**と総称する。磁性体も温度を上げれば相転移を示し、非磁性の状態(常磁性状態)に変化する。

1.1 磁石：強磁性とフェリ磁性

磁石の場合、磁性の源となる微視的な磁石である**磁気モーメント**が一方向に揃うことで磁性が発現している。1つ1つの磁気モーメントの大きさは小さいが、磁気モーメントが同一方向を向いて整列することで、全体として大きな磁気モーメントをもつ物質を**強磁性体**と呼ぶ。ここで磁気モーメントの和が**磁化**である。

強磁性体の磁化曲線は図1の通りである。外部磁場がなくても零でない磁化を持つことができ、過去の履歴(ヒステリシス)に依存した曲線を描く。図1中の**残留磁束密度(残留磁化)**や**保磁力**は磁石の性能を表す重要なパラメータである。

磁場が小さい領域では**磁区**が入ることによって磁化が減少する。磁場が大きい領域では、すべての磁気モーメントが磁場方向に向いた状態になり、磁化が飽和する(**飽和磁化**)。また、高磁場領域での磁化の僅かな勾配の上昇曲線を零磁場まで外挿した磁化の大きさを**自発磁化**と呼ぶ。

磁石の中には**フェリ磁性体**もある。フェリ磁性とは、物質中に2種類の磁性原子/イオンが存在し、大きさの異なるAの磁気モーメントとBの磁気モーメントが互いに逆向きに配列する場合に生じる。磁気モーメントはAとBで弱め合うが、磁気モーメントの大きさが異なるため、その差が巨視的な磁化となって現れる。フェリ磁性体の磁化曲線は、

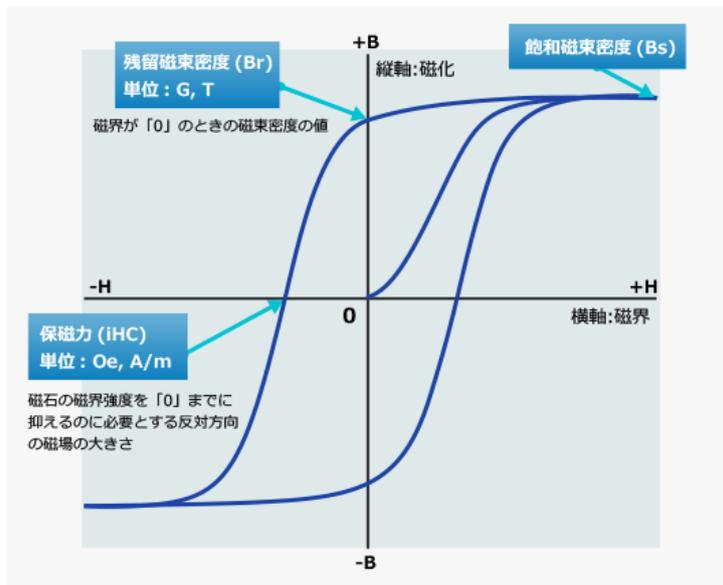


図1 強磁性体の磁化曲線.

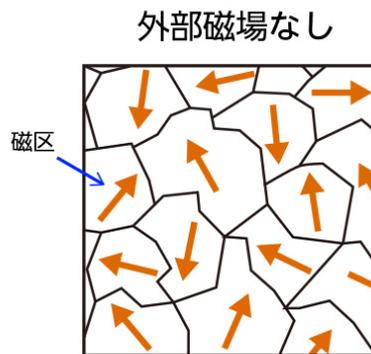


図2 磁区.

強磁性体の場合とよく似ている.

1.2 反磁性

フェリ磁性の場合で見たように、磁気モーメントは互いに平行に揃う場合に加えて、反平行 (互いに逆向き) に揃う場合もある. 1種類の原子/イオンからなる磁性体において、隣り合う磁気モーメントがそれぞれ反対方向を向いて整列し、全体として磁化を持たない

物質の磁性を**反強磁性**と呼ぶ。遷移金属酸化物で多くの例が見られる。反強磁性体の磁化過程は、低い磁場領域では磁場に対して線形に増加する(線形応答)。弱い磁場を印加すると、反平行に揃った磁気モーメントが磁場方向に少しずつ傾くが、磁場方向に傾くことができず小さな磁化しか示さないが、強い磁場だと磁気モーメントが一斉に90度回転して磁気モーメントの磁場方向への傾きを作ろうとする挙動を示すことがある(**スピントロップ転移**)。

以上のような平行または反平行に配列する磁気モーメントの間の相互作用を Hamiltonian で表現するとき、以下のようなベクトルの内積の形で表すことができる(**交換相互作用**)。

$$\mathcal{H} = JS_1 \cdot S_2 \quad (1)$$

ここで S_1 と S_2 は隣接するスピンを表す。スピンは遷移金属において磁気モーメントの主な起源となる。内積の形で書かれていることからわかるように、 $J < 0$ の場合には、隣り合うスピンの平行の場合に最低エネルギーとなる(強磁性)一方、反強磁性やフェリ磁性においては、 $J > 0$ で、隣り合うスピンの逆向きに(反平行に)揃った状態が安定となる。

1.3 螺旋磁性 (Helical/Spiral magnetism)

磁気モーメントは平行や反平行という同じ軸方向に揃う場合だけでなく、螺旋状に巻くような秩序も示す(**螺旋磁性**)。このような磁気秩序を、強磁性や反磁性といった共線的な磁気配列と対比して、非共線的と呼ぶ。螺旋磁性には、主に2つの起源があることが知られる。1つ目**フラストレーション機構**である。これは例えば、最近接の磁気モーメント間の相互作用が反強磁性的で(強磁性的でも問題ない)、かつ第2近接の磁気モーメントの間の相互作用も反強磁性的である場合に起きる。また、最近接のみの相互作用を考える場合でも**幾何学的フラストレーション機構**を起こすことができる。たとえば、図3のように三

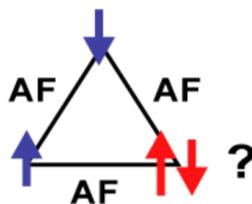


図3 三角形上の反強磁性的に相互作用するスピンには幾何学的フラストレーションが生じる。

角格子に磁気モーメントを配列し、反強磁性的相互作用を仮定すると、この場合もうまく

反強磁性配列を作ることができず、傾いた ($2\pi/3$ ラジアン) 磁気配列が実現し得る。なぜならば、図 3 のように三角形の 2 つの頂点に反強磁性配列のスピンを配置したとすると、残りの 1 つのスピンはどちらかのスピンと必ず強磁性的に配列せざるを得ない。強磁性的な配列によるエネルギー損をかいひするための折衷案として螺旋磁気構造が発現し得る。まず、フラストレーション機構による螺旋磁性を解説する。

1.3.1 古典 Heisenberg 模型

螺旋磁性を解説する前に、先に螺旋磁性の導出の際に使われる古典 Heisenberg 模型の解説を行う。古典 Heisenberg 模型のモデルは、次のように定式化される。 d 次元の格子を用意し、 S_i^x, S_i^y, S_i^z 3 成分をもつ長さ 1 のスピンベクトル*1

$$\mathbf{S}_i \in \mathbb{R}^3, |\mathbf{S}_i| = 1 \quad (2)$$

を各格子点に一つずつ配置する。

この系の Hamiltonian は次のように定義される：

$$\mathcal{H}_{\text{Heisenberg}} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} \mathcal{J}_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (3)$$

ここで、係数

$$\mathcal{J}_{ij} = \begin{cases} J & \text{if } i, j \text{ are neighbors} \\ 0 & \text{else} \end{cases} \quad (4)$$

はスピン間の結合係数である。 i 番目と j 番目のスピンが隣接していれば、そうでなければ 0 の値をとる。

1.3.2 前提知識：Fourier 変換の際に Fourier 係数が満たすべき条件： $n_{-p}^* = n_p$ の証明 (英語)

この部分の内容を作成する際に Charles Kittel (1916-2019) 先生の名作 *Introduction to Solid State Physics, 8th Edition* (日本語訳：キッテル固体物理学第 8 版) を参照したが、筆者は英語を日本語に訳すのが苦手のため、英語のまま記述する。

*1 ただし、 $4f$ 電子系では角運動量演算子は軌道とスピン角運動量の和 \mathbf{J} で代表される場合、ベクトルが 1 より大きい場合もある。

We consider first a function $n(x)$ in one dimension with period a in the direction x . We expand $n(x)$ in a Fourier series of sines and cosines:

$$n(x) = n_0 + \sum_{k>0}^{\infty} [C_k \cos kx + S_k \sin kx]. \quad (5)$$

For the periodicity $n(x) = n(x + a)$,

$$\begin{aligned} n(x + a) &= n_0 + \sum_{k>0}^{\infty} [C_k \cos k(x + a) + S_k \sin k(x + a)] \\ &= n_0 + \sum_{k>0}^{\infty} [C_k \cos kx \cos ka - C_k \sin kx \sin ka + S_k \sin kx \cos ka + S_k \sin ka \cos kx] \\ &= n(x), \end{aligned} \quad (6)$$

we obtain

$$\begin{aligned} C_k \cos k(x + a) + S_k \sin k(x + a) \\ = C_k \cos kx \cos ka - C_k \sin kx \sin ka + S_k \sin kx \cos ka + S_k \sin ka \cos kx. \end{aligned} \quad (7)$$

Since a represents one period, it is evident that $\cos ka = 1$ and $\sin ka = 0$. This leads to the condition:

$$ka = 2\pi p \Rightarrow k = \frac{2\pi p}{a} \quad (8)$$

where p are positive integers representing the periodic index.

Let us rewrite the Fourier series Eq.(5) and please do not forget the periodic condition:

$$n(x) = n_0 + \sum_{p>0}^{\infty} \left[C_p \cos \frac{2\pi p}{a} x + S_p \sin \frac{2\pi p}{a} x \right], \quad (9)$$

where C_p , S_p are real constants, called the **Fourier coefficients** of the expansion. The factor $2\pi/a$ in the arguments ensures that $n(x)$ has the period a .

We say that $2p\pi/a$ is a point in the reciprocal lattice of Fourier space of the crystal. In one dimension these points lie on a line. The reciprocal lattice points tell us the allowed terms in the Fourier series. A term is allowed if it is consistent with the periodicity of the crystal, as in Fig.4; other points in the reciprocal space are not allowed in the Fourier expansion of a periodic function.

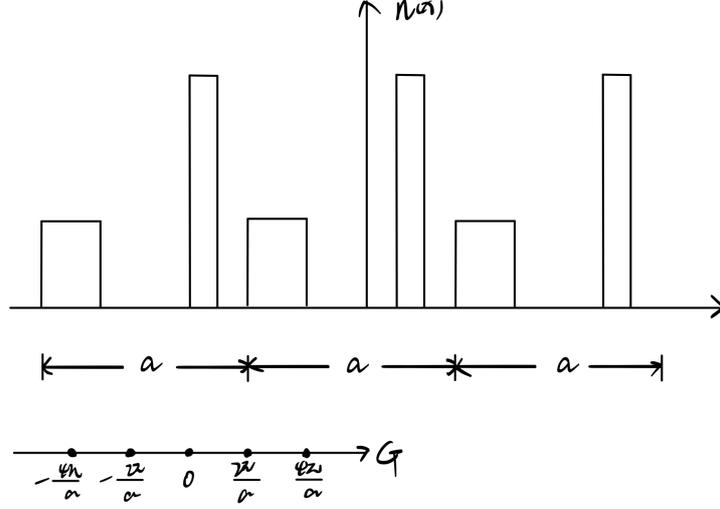


图 4 A periodic function $n(x)$ of period a , and the terms $2\pi p/a$ that may appear in the fourier transform $n(x) = \sum_{n_p} \exp(i\frac{2\pi p}{a}x)$.

Since a represents one period, it is convenient to express Eq.(9) in a more compact form:

$$n(x) = \sum_{p=-\infty}^{\infty} n_p \exp\left(i\frac{2\pi p}{a}x\right), \quad (10)$$

where the summation runs over all integers p (positive, negative, and zero). The coefficients n_p are complex numbers. To ensure that $n(x)$ is a real function, we require the condition:

$$n_{-p}^* = n_p, \quad (11)$$

where the asterisk denotes the complex conjugate of n_{-p} . This ensures that the sum of the terms corresponding to p and $-p$ is real.

I will now demonstrate how to prove Eq.(11).

The sum of the terms for p and $-p$ in Eq.(10) will be real if Eq.(11) is satisfied. Specifically, the sum of these terms is:

$$n_p \exp(i\phi) + n_{-p} \exp(-i\phi) = \text{Real number}, \quad (12)$$

where $\phi = \frac{2\pi p}{a}x$. Now, let us expand n_p , n_{-p} , n_p^* , and n_{-p}^* :

$$\begin{aligned} n_p &= n_{pr} + in_{pi}, & n_{-p} &= n_{-pr} + in_{-pi}, \\ n_p^* &= n_{pr} - in_{pi}, & n_{-p}^* &= n_{-pr} - in_{-pi}. \end{aligned} \quad (13)$$

Similarly, we can expand $\exp\left(i\frac{2\pi p}{a}x\right)$ as $\cos\left(\frac{2\pi p}{a}x\right) + i\sin\left(\frac{2\pi p}{a}x\right)$. Therefore, the left-hand side of Eq.(12) becomes:

$$\begin{aligned} & (n_{pr} + in_{pi})(\cos\phi + i\sin\phi) + (n_{-pr} + in_{-pi})(\cos\phi - i\sin\phi) = \\ & (n_{pr} + n_{-pr})\cos\phi - (n_{pi} - n_{-pi})\sin\phi + i[(n_{pi} + n_{-pi})\cos\phi + (n_{pr} - n_{-pr})\sin\phi]. \end{aligned} \quad (14)$$

Since $n(x)$ must be a real function, the **imaginary part** of this expression must be zero. For arbitrary p , this condition must hold, meaning the coefficients of both $\sin(\phi)$ and $\cos(\phi)$ in Eq.(14) must be zero. Therefore, to ensure $n(x)$ is real, the conditions are:

$$\begin{cases} n_{pr} = n_{-pr}, \\ n_{pi} = -n_{-pi}. \end{cases} \quad (15)$$

These are the necessary conditions to guarantee that $n(x)$ is a real function.

1.3.3 最低エネルギー（基底状態）におけるスピン配列の決定

古典 Heisenberg 模型の Hamiltonian の固有値, 固有関数を求めることは, 問題が多体問題であるため, 一般的には不可能である. 問題を基底状態に限っても, $\mathcal{J}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ が全て正である場合の除けば, 非常に困難である. そこで, \mathbf{S}_i を古典ベクトルと仮定する. この場合, 基底状態は式 (3) のエネルギーを最小にするベクトルの配向を求めることになる. スピンの秩序配列には 3 次元の場合, 量子効果がほとんど効かない.

簡単のため, スピン \mathbf{S} の占める格子点が Bravais 格子^{*2}を形成している場合を考える. すなわち, 単位胞は 1 つの磁性イオン (スピン) を含むとする. また, 交換積分^{*3}は格子の絶対位置ではなく, 相対的な位置にだけ依存するので,

$$\mathcal{J}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \mathcal{J}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \quad (16)$$

の (偶関数の) 関係を満たすとする.

議論を分かりやすくするために, まず \mathbf{S}_i の Fourier 変換

$$\mathbf{S}_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \mathbf{S}_i \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) \quad (17)$$

^{*2} それがかただ 1 個の原子を含むときには, その原子を格子点の上におき, そこを中心にとるのが自然である. そのような格子が **ブラベー格子** である.

^{*3} 交換積分 \mathcal{J} は直感的に理解しにくいかもしれないが, 電子 1 の場所 \mathbf{r}_1 における軌道 ϕ_a と軌道 ϕ_b の重なり電荷密度 $\rho_{ab}(\mathbf{r}_1)$ と, 電子電子 2 の場所 \mathbf{r}_2 における軌道 ϕ_a と軌道 ϕ_b の重なり電荷密度 $\rho_{ba}(\mathbf{r}_2)$ との相互作用ともみなされる.

を考える． r_i を基本並進ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ を用いて，

$$\mathbf{r}_i = n_{1i}\mathbf{a}_1 + n_{2i}\mathbf{a}_2 + n_{3i}\mathbf{a}_3 \quad (18)$$

と表し，この \mathbf{a} と，

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (19)$$

の関係にあるベクトル \mathbf{b} を基本ベクトルとして，

$$\mathbf{K}_i = n_{1i}\mathbf{b}_1 + n_{2i}\mathbf{b}_2 + n_{3i}\mathbf{b}_3 \quad (20)$$

で与えられるベクトルを**逆格子ベクトル**と呼び，その作る格子を**逆格子**と呼ぶ．式 (17) の \mathbf{q} を， \mathbf{b} を基底として

$$\mathbf{q} = q_1\mathbf{b}_1 + q_2\mathbf{b}_2 + q_3\mathbf{b}_3 \quad (21)$$

のように表せば， q_n は周期的境界条件により

$$q_n = \frac{n_n}{N_n} \quad (n_n = \text{integer}) \quad (22)$$

の値をとる^{*4}． N_n は実空間の基本並進ベクトル \mathbf{a}_n 方向の単位胞の数で，全格子点の数 N は N_1, N_2, N_3 で与えられる．式 (22) で与えられる独立な \mathbf{q} ベクトルの数は N 個であって，通常，原点とそのまわりの逆格子点を結ぶ直線の 2 等分面によって囲まれた領域 (第一 Brillouin 帯) 内の N 個の \mathbf{q} をとる．

S_i は実数であるので，式 (17) の \mathbf{q} は

$$\mathbf{S}_q^* = \mathbf{S}_{-q}, \quad \mathbf{S}_{-q}^* = \mathbf{S}_q \quad (23)$$

を満たす．それに関する証明は，前節の式 (5)～(15) で既に示した．

実空間のスピンベクトル S_i は逆に，逆 Fourier を行うことで，式 (17) の S_q を用いて

$$\mathbf{S}_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \mathbf{S}_q \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) \quad (24)$$

と表すことができる．ただし， q_1, q_2, q_3 についての和は第一 Brillouin 帯について行うものとする．

式 (24) を式 (3) に代入することで，古典 Heisenberg 模型の Hamiltonian は波数ベクトル \mathbf{q} で表すことができる．

^{*4} 添え字 (Subscript) の n と単位ベクトルの係数として使われる n の意味が違うことに気をつけてください．前者は方向を表す．後者は単位ベクトルの係数である．

詳しい計算は以下に示す*5：

$\mathcal{H}_{\text{Heisenberg}}$

$$\begin{aligned}
&= -2 \sum_{\langle i,j \rangle} \mathcal{J}_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \\
&= -2 \sum_{\langle i,j \rangle} \mathcal{J}_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \left\{ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) \right\} \cdot \left\{ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{S}_{\mathbf{q}'} \exp(i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_j) \right\} \\
&= -2 \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j} \sum_{\mathbf{r}_i} \mathcal{J}_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \frac{1}{N} \left\{ \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{q}'} \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i + \mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_j)] \right\} \\
&= - \sum_{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j} \sum_{\mathbf{r}_i} \mathcal{J}_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \frac{1}{N} \left\{ \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{q}'} \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i + \mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_i - \mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_i + \mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_j)] \right\} \\
&= - \sum_{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j} \sum_{\mathbf{r}_i} \mathcal{J}_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \frac{1}{N} \left\{ \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{q}'} \exp[i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_i] \exp[i\mathbf{q}' \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)] \right\} \\
&= - \sum_{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j} \mathcal{J}_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \frac{1}{N} \left\{ \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{q}'} \exp[i\mathbf{q}' \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)] \underbrace{\sum_{\mathbf{r}_i} \exp[i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_i]} \right\}. \tag{25}
\end{aligned}$$

Delta 関数の Fourier 変換として,

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{r}_i} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) = \delta(\mathbf{q}), \quad \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) = \delta(\mathbf{r}_i) \tag{26}$$

の関係が成立するため、この関係を上式に代入して波線の部分 ($\sum_{\mathbf{r}_i} \exp[i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_i]$)

*5 式 (25) の一番下の式について、「 $\sum_{\mathbf{r}_i}$ を式の最後に持ってくるのは本当に大丈夫？」と思う人がいるかもしれないが、実は $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ は相対的位置を表すので、絶対的位置 \mathbf{r}_i に影響されない。

を書き換えると,

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{\text{Heisenberg}} &= - \sum_{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j} \mathcal{J}_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \frac{1}{\mathcal{N}} \left\{ \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{q}'} \exp [i\mathbf{q}' \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)] \underbrace{\mathcal{N} \delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}')}_{\text{~~~~~}} \right\} \\
&= - \sum_{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j} \mathcal{J}_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{q}'} \exp [i\mathbf{q}' \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)] \delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \right\} \\
&= - \sum_{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j} \mathcal{J}_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{S}_{-\mathbf{q}} \exp [-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)] \\
&= - \sum_{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j} \mathcal{J}_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{S}_{-\mathbf{q}} \exp [i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \\
&= - \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{S}_{-\mathbf{q}} \left\{ \sum_{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j} \mathcal{J}_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \exp [i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \right\} \\
&= - \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{S}_{-\mathbf{q}} \mathcal{J}(\mathbf{q}) \\
&= - \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{q}}^* \mathcal{J}(\mathbf{q})
\end{aligned} \tag{27}$$

が得られる. ここに $\mathcal{J}(\mathbf{q})$ は

$$\mathcal{J}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j} \mathcal{J}_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \exp [i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] = \mathcal{J}(-\mathbf{q}) = \mathcal{J}(\mathbf{q})^* \tag{28}$$

で定義される実の量 (相互作用の Fourier 展開) である*6.

*6 $\mathcal{J}(\mathbf{q})$ は実の量であるため, 式 (23) と同じルールに従う.

1.3.4 螺旋配列の出現条件

$\mathcal{J}(\mathbf{q})$ のうち最大のものを $\mathcal{J}(\mathbf{Q})$ とする。 \mathbf{Q} は原理的に式 (28) から決定することができるはずである。 さて、スピン \mathbf{S}_i の大きさを S とすれば、その自乗は

$$\begin{aligned} S^2 &= \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_i \\ &= \left\{ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) \right\} \cdot \left\{ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{S}_{\mathbf{q}'} \exp(i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_i) \right\} \\ &= \frac{1}{N} \left\{ \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{q}'} \exp[i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_i] \right\} \end{aligned} \quad (29)$$

で与えられる。この式に Delta 関数を用いたので、両辺は添え字 i について和を取ると

$$\sum_i S^2 = \sum_i \frac{1}{N} \left\{ \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{q}'} \exp[i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_i] \right\} \quad (30)$$

になり、式変形すると、

$$NS^2 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{q}'} \underbrace{\left\{ \sum_i \exp[i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_i] \right\}} \quad (31)$$

を得られる。右側の波線の部分を Delta 関数 (式 (26)) で表すことができ、

$$\begin{aligned} NS^2 &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{q}'} N \delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \\ &= \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{S}_{-\mathbf{q}} \\ &= \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{q}}^* \end{aligned} \quad (32)$$

の式から S^2 と $\mathbf{S}_{\mathbf{q}}$ の関係がわかる。

前言った通り、Heisenberg 模型では、 $\mathcal{J}_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \mathcal{J}_{ji}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)$ (式 (16)) でかつ実数であるため、 $\mathcal{J}(\mathbf{q})$ は波数ベクトル \mathbf{q} に対して偶関数である (式 (28))。 $\mathcal{J}(\mathbf{q})$ が有限値で最大値を取る (有限距離での繰り返し構造を持っている) と仮定し、最大値を与える波数ベクトルを $\pm\mathbf{Q}$ (Single- \mathbf{Q}) とする。ただし、強磁性 ($\mathbf{Q} = 0$) と反強磁性 ($\mathbf{Q} = \text{Brillouin 帯の端}$) は議論の対象外である。

S_Q と S_{-Q} 以外の S_q をゼロとして*7, 式 (32) の展開と変形は

$$S^2 = \frac{1}{N} \sum_q S_q \cdot S_{-q} = \frac{1}{N} (S_{-Q} \cdot S_Q + S_Q \cdot S_{-Q}) = \frac{2}{N} S_Q \cdot S_{-Q} \quad (33)$$

で, この結果を式 (29) の左側に代入すると,

$$\begin{aligned} \frac{2}{N} S_Q \cdot S_{-Q} &= \frac{1}{N} \left\{ \sum_q \sum_{q'} S_q \cdot S_{q'} \exp[i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_i] \right\} \\ &= \frac{1}{N} \{ S_Q \cdot S_Q \exp[2i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i] + S_{-Q} \cdot S_{-Q} \exp[-2i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i] + 2S_Q \cdot S_{-Q} \} \end{aligned} \quad (34)$$

となり, 両辺で $(2/N) S_Q \cdot S_{-Q}$ を消去して

$$S_Q \cdot S_Q \exp[2i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i] + S_{-Q} \cdot S_{-Q} \exp[-2i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i] = 0 \quad (35)$$

の式になり, そして Exponential の部分はゼロにはならないので,

$$S_Q \cdot S_Q = S_{-Q} \cdot S_{-Q} = 0 \quad (36)$$

であることがわかる. 式 (36) は任意の \mathbf{r}_i に対しても成り立つ.

実数のベクトル \mathbf{R}_Q , \mathbf{I}_Q (S_Q の実部と虚部) を導入して, S_Q を

$$\begin{cases} S_Q = \mathbf{R}_Q + i\mathbf{I}_Q \\ S_{-Q} = \mathbf{R}_Q - i\mathbf{I}_Q \end{cases} \quad (37)$$

とおくと, 式

$$\begin{aligned} S_Q \cdot S_Q &= (\mathbf{R}_Q + i\mathbf{I}_Q) \cdot (\mathbf{R}_Q + i\mathbf{I}_Q) \\ &= \mathbf{R}_Q \cdot \mathbf{R}_Q - \mathbf{I}_Q \cdot \mathbf{I}_Q + i2\mathbf{R}_Q \cdot \mathbf{I}_Q \\ &= |\mathbf{R}_Q|^2 - |\mathbf{I}_Q|^2 + i2\mathbf{R}_Q \cdot \mathbf{I}_Q \\ &= 0 \end{aligned} \quad (38)$$

より, $S_Q \cdot S_Q$ の実部と虚部は同時にゼロとなるので,

$$\begin{cases} |\mathbf{R}_Q|^2 - |\mathbf{I}_Q|^2 = 0 \\ 2\mathbf{R}_Q \cdot \mathbf{I}_Q = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} |\mathbf{R}_Q|^2 = |\mathbf{I}_Q|^2 & \text{実部と虚部の大きさが等しい} \\ \mathbf{R}_Q \perp \mathbf{I}_Q & \mathbf{R}_Q \text{ と } \mathbf{I}_Q \text{ は互いに直交する} \end{cases} \quad (39)$$

であることがわかる. 実部と虚部の大きさが等しい ($|\mathbf{R}_Q|^2 = |\mathbf{I}_Q|^2$) という条件を式 (33) の一番右側に代入して,

$$S^2 = \frac{2}{N} (\mathbf{R}_Q + i\mathbf{I}_Q) \cdot (\mathbf{R}_Q - i\mathbf{I}_Q) = \frac{4}{N} |\mathbf{R}_Q|^2 = \frac{4}{N} |\mathbf{I}_Q|^2 \quad (40)$$

*7 単一の波数 (Single-Q) しか取らないということ.

を得られ、そして移項すると、 S_Q の実部と虚部のベクトル \mathbf{R}_Q , \mathbf{I}_Q の長さの自乗は

$$|\mathbf{R}_Q|^2 = |\mathbf{I}_Q|^2 = \frac{1}{4}NS^2 \quad (41)$$

と表される。最低エネルギーは

$$\begin{aligned} E_{\min} &= -\mathbf{S}_Q \cdot \mathbf{S}_{-Q} \mathcal{J}(Q) - \mathbf{S}_{-Q} \cdot \mathbf{S}_Q \mathcal{J}(-Q) \\ &= -2\mathbf{S}_Q \cdot \mathbf{S}_{-Q} \mathcal{J}(Q) \\ &= -2(\mathbf{R}_Q + i\mathbf{I}_Q) \cdot (\mathbf{R}_Q - i\mathbf{I}_Q) \mathcal{J}(Q) \\ &= -2\frac{2}{4}NS^2 \mathcal{J}(Q) \\ &= -NS^2 \mathcal{J}(Q) \end{aligned} \quad (42)$$

で与えられる。

これから波数空間のスピンベクトル \mathbf{S}_Q を用いて、実空間のスピンベクトル \mathbf{S}_i を表す。 \mathbf{S}_Q と \mathbf{S}_{-Q} 以外の \mathbf{S}_q がゼロである条件と式 (37) を \mathbf{S}_i の Fourier 変換を定義する式 (17) に代入し、exponential を sin, cos の関数に展開すると、

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_i &= \frac{1}{\sqrt{N}} [\mathbf{S}_Q \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i) + \mathbf{S}_{-Q} \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} [(\mathbf{R}_Q + i\mathbf{I}_Q)(\cos \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i + i \sin \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i) + (\mathbf{R}_Q - i\mathbf{I}_Q)(\cos \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i - i \sin \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i)] \\ &= \frac{2}{\sqrt{N}} [\mathbf{R}_Q \cos \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i - \mathbf{I}_Q \sin \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i] \end{aligned} \quad (43)$$

となり、 $|\mathbf{R}_Q|^2 = |\mathbf{I}_Q|^2 = \frac{1}{4}NS^2$ を利用して、 \mathbf{R}_Q , \mathbf{I}_Q の規格化を行うと \mathbf{S}_i が

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_i &= \frac{2}{\sqrt{N}} |\mathbf{R}_Q| \left[\frac{\mathbf{R}_Q}{|\mathbf{R}_Q|} \cos \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i - \frac{\mathbf{I}_Q}{|\mathbf{I}_Q|} \sin \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i \right] \\ &= \frac{2}{\sqrt{N}} \frac{1}{2} \sqrt{N} S [\mathbf{R} \cos \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i - \mathbf{I} \sin \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i] \\ &= S [\mathbf{R} \cos \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i - \mathbf{I} \sin \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i] \end{aligned} \quad (44)$$

となる。ここに、 \mathbf{R} , \mathbf{I} は

$$\begin{cases} \mathbf{R} = \frac{\mathbf{R}_Q}{|\mathbf{R}_Q|} \\ \mathbf{I} = \frac{\mathbf{I}_Q}{|\mathbf{I}_Q|} \end{cases} \quad (45)$$

で定義される、互いに直交する長さが 1 の単位ベクトルである。 \mathbf{R} , \mathbf{I} の 2 つの単位ベクトルの作る平面を xy 面、これに垂直に z 軸をとれば

$$\begin{aligned} S_i^x &= S \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i + \theta) \\ S_i^y &= S \sin(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i + \theta) \\ S_i^z &= 0 \end{aligned} \quad (46)$$

を得る．ここに θ は \mathbf{R} と x 軸のなす角である．式 (46) で記述されるスピンの構造は螺旋スピン構造とよばれ，ベクトル Q (波の進行方向) に垂直な面内のスピンはすべて平行で， xy 面内のある方向を向く．実際の物質では結晶異方性の影響を受けるが，理論的な Heisenberg 模型は等方的なので (\mathbf{R}, \mathbf{I}) 面は任意に取ることができる．このスピンの向き

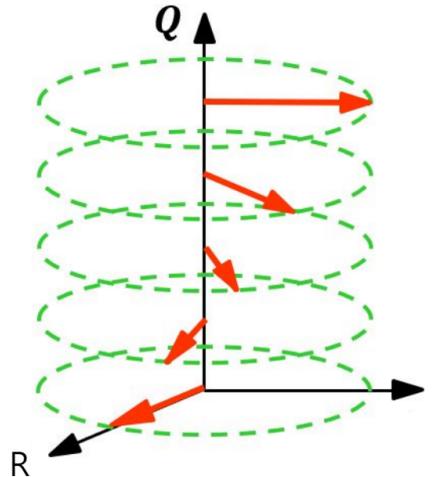


図5 螺旋スピン構造.

は Q の方向に進むにつれて，一定角度 $a|Q|$ ずつ回転するような構造である．ここに a は Q 軸方向の格子面の間隔である．上の計算から明らかのように，スピンの回転面とベクトル Q とは独立である．特に z 軸が Q と一致している場合，正常螺旋構造とよばれる．螺旋スピン構造は，最初 1959 年に吉森によって MnO_2 のスピン構造として，その存在が理論的に予見された．その後，他の化合物及びガドリニウム (英: gadolinium, 原子番号 64)Gd より重い希土類金属などにおいて発見された．

実際に，強磁性 ($Q = 0$) あるいは反強磁性 ($Q = \text{Brillouin 帯の端}$) スピン状態より螺旋スピン構造が安定化されるためには，たとえば，最近接スピン間の交換相互作用が強磁性的であるとき，第 2, 第 3 近接スピン間の相互作用が，強磁性的スピン配列を妨げる方向に，すなわち反磁性的に働かなければならない．このため，交換相互作用が，第 2, 第 3 近接スピン間にまで延びていることが要求される．希土類金属の場合の交換相互作用は，伝導電子によって媒介される間接交換相互作用 (RKKY 相互作用) である．この相互作用は，超交換相互作用に比べて，その到達距離はかなり長く，かつ，距離とともにその符号を変えるので，螺旋構造出現の条件を十分備えている．

1.3.5 Dzyaloshinskii-Moria 相互作用

螺旋磁性を発現するもう 1 つの機構は, Dzyaloshinskii-Moria 相互作用に由来する. 隣接するスピン \mathbf{S}_1 と \mathbf{S}_2 に対してこの Hamiltonian は

$$\mathcal{H}_{\text{DM}} = \mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2) \quad (47)$$

と表せる. 係数ベクトル \mathbf{D} は Dzyaloshinskii-Moria ベクトルと呼ばれる, 結晶の対称性と関連して向きが決まるベクトルである. \mathbf{D} の方向は, 螺旋スピン構造の回転軸を決める. 例えば, もし \mathbf{D} は z 軸を向くなら, 隣り合うスピンの xy 平面内で螺旋スピン構造を作る. Hamiltonian にスピンの内積でなく外積の形を含んでおり, 平行スピン状態はこの相互作用に対して最低エネルギー状態ではない. スピン同士が直交するとき最低エネルギーを与える. この相互作用がある場合には磁気モーメントが傾いた方がエネルギー的に有利であることから, 螺旋磁性が発現し得る. 場合によっては, 磁気スキルミオンのような特別な渦状のスピン配列も生じ得る.

数式で見ると, 最近接の $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ に比例する交換相互作用と, Dzyaloshinskii-Moria 相互作用からなる Hamiltonian は

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \mathbf{D} \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j \quad (48)$$

である. 簡単のため, 最近接の 2 サイトのみを考えると, \mathbf{S}_i と \mathbf{S}_j のなす角を θ とおいて, エネルギーは

$$E = JS^2 \cos \theta + DS^2 \sin \theta \quad (49)$$

と書ける. 整理すると,

$$E = S^2 \sqrt{J^2 + D^2} \cos(\theta - \alpha). \quad (50)$$

ここで,

$$\alpha = \arctan \frac{D}{J} \quad (51)$$

である. エネルギーが最小になる θ を考えると, $D = 0$ の場合には平行あるいは反平行のスピン配列が安定になるが, $D \neq 0$ の場合には D の大きさに応じたねじれ角 α をもつ螺旋磁性が安定になる.

Dzyaloshinskii-Moria 相互作用は, 相互作用する 2 サイト間に結晶学的に反転対称性が存在しない場合に現れる. なぜなら \mathbf{S}_1 サイトと \mathbf{S}_2 サイトの中心に反転中心がある場合には, \mathbf{S}_1 と \mathbf{S}_2 を入れ替えても Hamiltonian は変わらないはずであり,

$$\mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2) = \mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_1) = -\mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2) \quad (52)$$

となるので、結局 $\mathcal{H}_{\text{DM}} = 0$ を得る。一方、反転対称性が破れている場合には \mathbf{S}_1 と \mathbf{S}_2 の入れ替えに対して対象である必要がなく、一般的に Dzyaloshinskii-Moria 相互作用は 0 でない。なお、内積の形 $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ で書ける前述の (強磁性や反強磁性の) 相互作用は、 $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_1$ であるので反転対称性の破れと関係なくいつでも存在する。

1.4 磁性がない物質

磁性がない物質は**常磁性体**と**反磁性体**に分かれる。

常磁性体は、磁気モーメントはあるが規則正しく配列していない場合である。また、どんな磁性体でも温度を上げると磁気モーメント間の相互作用よりも熱揺らぎによる磁気モーメントの乱れが強くなり、自発的な配向がない常磁性状態に相変化する (**相転移**)。常磁性体においては磁化は印加した磁場に比例して大きくなる。これは磁場の向きに磁気モーメントが少し揃うというふうに理解できる (全部が磁場方向に揃うには非常に強い磁場が必要になる)。また、電子には磁性の素となるスピンがあるが、原子は複数の電子を有するので、全体として打ち消し合う場合がある (電子殻に最大数の電子が入っている閉殻の状態)。

反磁性体では磁場をかけたときに逆向きに磁化する。磁場を印加すると、磁場とは反対方向に、磁場の大きさに比例した磁化が生じる。これを**電磁誘導**をイメージすると物理機構が理解しやすい。磁場をかけた場合に、それを打ち消すように物質内部の電子が円運動をすることで反対方向の磁場を生み出し、反磁性が発現する。通常の電磁誘導は電子の運動が散乱によって減衰するため一瞬しか生じないが、原子核の周りを回る電子の円運動は乱されることはなく、定常的に反磁性を生み出す。

参考文献

- [1] 塩見雄毅, 『新・物性物理入門』, 2023 年 8 月 1 日初版第 1 刷発行, 朝倉書店.
- [2] 西森秀稔, 新物理学シリーズ 35 『相転移&臨界現象の統計物理学』, 2020 年 9 月 23 日初版第 13 刷発行, 培風館.
- [3] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics, 8th Edition*, pp. 29-31.
- [4] 芳田奎, 『磁性』, 2015 年 7 月 10 日オンデマンド版発行, 岩波書店.
- [5] 金森順次郎, 新物理学シリーズ 7 『磁性』, 1969 年, 培風館.
- [6] 勝本信吾, 講義ノート 磁性 第 9 回, 東京大学物性研究所 (理学系研究科物理学専攻).
- [7] 佐藤憲昭, 三宅和正, 『磁性と超電導の物理』, 2020 年 4 月 20 日初版第 3 刷発行, 名

古屋大学出版会.