

CoF₂による光のラマン散乱

て解析し、MnO では $\omega_0 \sim 110 \text{ cm}^{-1}$, MnS では $\omega_0 \sim 135 \text{ cm}^{-1}$ の値を得ているが、これらの値は我々の上に求めた magnon energy と order 的によく一致している。強度の温度変化のくわしい計算は現在進行中である。

反強磁性 CoF₂ の中の Magnon, Excitons 及びそれらによるラマン散乱の理論

東大・物性研 石川章夫

1 Co_0^{2+} イオンは化合物の中でもその軌道縮重を消失していないのが特徴で、それ故 Co_0^{2+} イオンを含む化合物は磁気異方性の問題でしばしば取り上げられて来た。CoF₂ はその1種であり、又いわゆる鉄族弗化物 (MnF₂, FeF₂, CoF₂, NiF₂ 全てイオン結晶, ルチル型結晶構造, 反強磁性) の一員としても他にない特色を持っている。

中性子回折の実験からスピン軸は正方対称軸の c 軸方向に平行であり、ネール点は 37.7°K, AFMR peak は 37 cm^{-1} , 感受率 $\chi_{\parallel}(\text{T})$, $\chi_{\perp}(\text{T})$ の測定は Stout 達によつてなされ、又 Cowley 達⁴⁾によつて Magnon や Excitons の Dispersion Curves が測定されている。

2 Co_0^{2+} イオンの軌道縮重が消失していないので、いわゆる Spin Hamiltonian Approach はあてはまらず、Effective Hamiltonian Approach でなくてはならぬ。Nakamura-Taketa, Lines は $S = 3/2$ の Spin Hamiltonian で、Kamimura-Tanabe, Kamimura, Gladney は $S = 3/2$, $L = 1$ の Effective Hamiltonian で Co_0^{2+} イオンの電子状態を解析している。Kamimura と Lines は fictitious spin $S = 1/2$ の Anisotropic Exchange interaction で Spin Wave (Magnon) を論じ感受率を計算している。我々 (Ishikawa-Moriya¹⁾) は Co_0^{2+} イオン間の Superexchange interaction を $S = 3/2$ の Heisenberg 型で表わし、Magnon の他に更に

石川章夫

Excitons の Dispersion relations を計算し、測定された Dispersion Curves⁴⁾ に合わせ、更に外部電場（光）との相互作用の内 Magnon や Excitons を励起するようなラマン散乱について議論する。尚、Two-Magnon Absorption については既に実験（Richard）及び理論（Moriya）があるが、ラマン散乱については実験はない。又 Magnon Sideband については実験はあるが理論はない。

3 C_0^{2+} イオンの 3d-electrons に作用する Hamiltonian を列挙すると $H_{\text{free ion}} + H_{\text{結晶場}} + H_{\text{exch.}} + H_{\text{外部電場}}$ となる。ここで

$$H_{\text{free ion}} = H_0 + H_{\text{spin-orbit}} \\ 10^2 \text{ cm}^{-1}$$

$$H_{\text{結晶場}} = V_{\text{cubic}} + V_{\text{non-cubic}} \quad (V_{\text{cubic}} \gg H_{\text{spin-orbit}}) \\ 10^4 \text{ cm}^{-1} \quad 10^2 \text{ cm}^{-1}$$

$$H_{\text{exch.}} = J_1 \sum_{jl} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_l + J_2 \sum_{ll'} \vec{S}_l \cdot \vec{S}_{l'} + \dots \quad (S = 3/2) \\ 10^1 \text{ cm}^{-1} \quad 10^0 \text{ cm}^{-1}$$

$$H_{\text{外部電場}} = -\vec{M} \cdot \vec{E}(t), \quad \vec{M} = \sum_i e \vec{r}_i, \quad \vec{E}(t) = \vec{E}_0 (e^{-i\omega_0 t} + e^{i\omega_0 t}) \\ 10^2 \text{ cm}^{-1} \text{ (近赤外)}$$

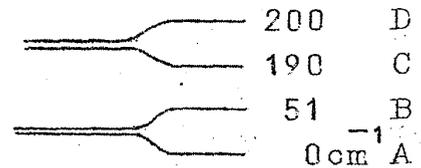
H_0 によつて決まる $C_0^{2+} : (3d)^7$ の基底多重項は 4F であるが、これは V_{cubic} によつて分岐し、その基底状態は $^4\Gamma_4$ ($^4T_{1g}$) である。この $^4\Gamma_4$ に $H_{\text{non-cubic}}$ と $H_{\text{spin-orbit}}$ とが加わるが、両者共に 10^2 cm^{-1} のオーダーなので同時に扱わなくてはならぬ。 $^4\Gamma_4$ を実効的に $L=1, S=3/2$ の subspace とみなして Effective Hamiltonian を作る。 $V_{\text{non-cubic}}$ は斜方対称結晶場 (D_{2h}) なので

$$H_{\text{eff.}} = -\Delta(L_z^2 - 2/3) + \Gamma(L_x^2 - L_y^2) + A_x L_x S_x + A_y L_y S_y + A_z L_z S_z$$

と書ける。Gladney²⁾によると $\Delta = 272$, $\Gamma = -443$, $A_x \text{ etc.} \sim 235 \text{ cm}^{-1}$ である。H_{eff.}を対角化すると6本のクラマース2重項が得られ、各状態は $|L_z, S_z\rangle$ ($L_z = 0, \pm 1, S_z = \pm 1/2, \pm 3/2$) の1次結合で書かれる。低いエネルギーの固有状態がスピン関数だけでなく、軌道関数にも依存しているので、結晶中では Magnon だけでなく Exciton の励起状態も比較的低いエネルギー帯になる。

4 6本の2重項の内、下側の2本は他の4本より大きく隔たつていたので、我々は以後この2本に着目し、C₀²⁺ 4イオン間に働く超交換相互作用 $H_{\text{exch.}} \cong J_1 \sum_{j,l} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_l$ ($S = 3/2$) を考える。S_z は両2重項を互いに結びつけるのでこの分極効果を 0°K での分子場近似で扱うと

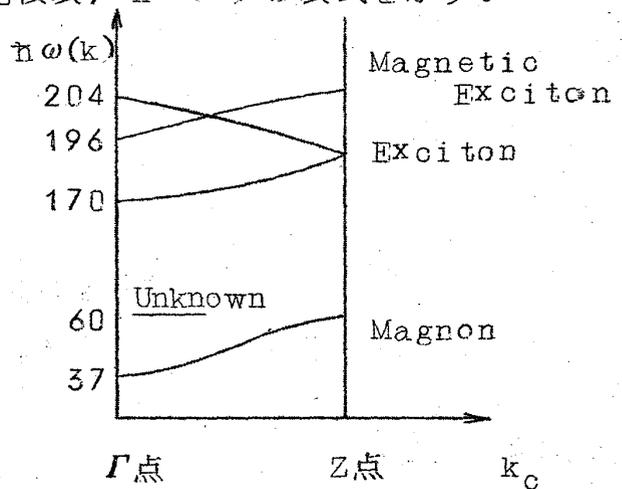
A, B, C, D という状態が作られる。AFMR (37 cm^{-1}) に合わせると $J_1 = 3.76 \text{ cm}^{-1}$ となる。これらを Base にして S_x etc. ($S =$



$3/2$) の行列を作り Single-ion の生成消滅演算子で展開し Fourier 展開し、運動方程式の方法で対角化すると、Magnon と Excitons の Eigen modes が得られる。基底状態としては、各副格子のスピンが夫々 ± C 軸に平行であるようなネール状態を考えているが、この秩序状態は C₀²⁺ イオン間の異方的交換相互作用 (但し $S = 1/2$) によつて安定化されている。次に、Observed Dispersion Curves⁴⁾、計算値との比較表、 $n\omega(k)$ の表式を示す。

Observed Dispersion Curves⁴⁾

(単位は cm^{-1}
温度は $4.2 \text{ }^\circ\text{K}$)



石川章夫

in cm^{-1} at 4.2°K	$\Gamma \quad k = (0, 0, 0)$			$Z \quad k = (0, 0, \frac{\pi}{c})$	
	obs.	calc.	sym. (D_{2h}^{12})	obs.	calc.
Magnon	37	37	$\Gamma_3^+ + \Gamma_4^+$	648	51
Exciton	170 203.7	173 206	Γ_1^+ Γ_2^+	1901	190
Magnetic Exciton	195.7	200	$\Gamma_3^+ + \Gamma_4^+$	1988	200

$$\text{Magnon Branch } \hbar\omega(k) = \sqrt{(E_B - E_A)^2 - (Z_1 J_1 C_1 r_{1k})^2}$$

$$\text{Exciton Branch } \hbar\omega_{\pm}(k) = \sqrt{(E_C - E_A)^2 \pm 2(E_C - E_A)C_2 r_{1k}} \quad (\text{Davydov splitting})$$

$$\text{Magnetic Exciton Branch } \hbar\omega(k) = \sqrt{(E_D - E_A)^2 - (Z_1 J_1 C_3 r_{1k})^2}$$

$Z_1 = 8, C_1, C_2, C_3$: numerical factor

$$r_{1k} = \frac{1}{Z_1} \sum_l e^{ik(R_e - R_j)} = \cos \frac{a}{2} \frac{K_x + K_y}{\sqrt{2}} \cos \frac{a}{2} \frac{K_x - K_y}{\sqrt{2}} \cos \frac{c}{2} K_z$$

(nearest)

$$= \cos \frac{a}{2} K_a \cos \frac{a}{2} K_b \cos \frac{c}{2} K_c$$

5 次に外部電場との相互作用を考える。光の散乱を扱うので $H_{\text{外部電場}} = -\vec{M} \cdot \vec{E}(t)$ についての2次摂動を考え、従つて電気分極率 α を求め、これを、Magnon や Excitons の生成消滅演算子で展開すれば Magnon や Exciton の生成消滅によるラマン散乱を記述することになる。Moriya³⁾ は、 MnF_2 や FeF_2 のように Spin Hamiltonian Approach があてはまる磁性体によるラマン散乱の理論をスピン依存電気分極率を用いて扱つたが、 CoF_2 に対しては

Effective Hamiltonian Approach が適当なので、このような場合へ理論を拡張する必要がある。

6 まず Single ion に関する電気分極率から議論する。外部電場 H について2次の摂動計算により導かれる電気分極率を dyadic form で書くと

$$\alpha^{(\omega_0)} = \sum_e \left(\frac{\langle f | \vec{M} | e \rangle \langle e | \vec{M} | i \rangle}{E_e - E_f + \hbar \omega_0} + \frac{\langle e | \vec{M} | i \rangle \langle f | \vec{M} | e \rangle}{E_e - E_i - \hbar \omega_0} \right)$$

となる。ここで $|i\rangle$, $|f\rangle$ は ${}^4\Gamma_4$ の3個の軌道状態, $|e\rangle$ は奇パリティの中間状態, $E_e - E_i$ etc. は奇パリティ励起エネルギー。 ${}^4\Gamma_4$ の3個の Base を用いれば $\alpha^{(\omega_0)}$ は 3×3 の行列になるが、これは L_μ ($\mu = x, y, z$, $L=1$) を用いれば1次及2次形式に展開され得る。

2階のテンソルとしての分極率テンソルがどのように L_μ に依存するかは、Single ion のまわりの点対称性によつて決まる。同様に $\alpha^{(\omega_0)}$ は S_μ ($S = 3/2$) にも依存するが、その微視的起源はスピン軌道相互作用であつて、 ${}^4\Gamma_4$ の中のそれは Heff によつて厳密に採り入れられているから、 $\alpha^{(\omega_0)}$ は主として L_μ に依存する。 $L=1$ は立方対称結晶場の下での C_0^{2+} の軌道縮重であるが、この縮重は固有状態の最終的な表式の中にも現われている。 $\alpha^{(\omega_0)}$ の例えば xy 成分は $-A(L_x L_y + L_y L_x) - i B L_z$ であり立方対称性がある場合パラメタは2つ (A, B) しか現われない。粗く評価してみると $A \cong 4.5 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$, $B \cong 2.3 \times 10^{-26} \text{ cm}^3$ となる。 L_μ 及び $L_\mu L_{\mu'} + L_{\mu'} L_\mu$ は Magnon や Excitons の生成消滅演算子で1次に展開されるが、Magnon と Magnetic Exciton は ac 及 bc 成分, Exciton の Upper Branch は ab 成分, Lower 成分は aa , bb , cc 成分だけに関係するという選択則が得られる。 $(D_{2h}^{12}$ 空間群, $[a, b, c]$ は正方対称軸 $c \parallel z$) 0°K で Scattering Efficiency を評価してみると、 $\alpha_{xz}^{(\omega_0)}$ で記述される One-Magnon Scattering の場合 $8.7 \times 10^{-32} N$ となり (N は C_0^{2+} イオンの総数) FeF_2 の場合のそれに比べて1桁程度大きい。

7 次にイオン対 (スピン対) に関する電気分極率を議論するが、Moriya³⁾

石川章夫・鈴木 直・上村

が導いたようにこれもイオン対についての対称性の考察によつて型が決まり、大きさは摂動計算で与えられる。 $H_{\text{外部電場}}$ について2次、 C_0^{2+} イオン間の超交換相互作用について1次以上、スピン軌道相互作用について0次以上の摂動計算でスピン対に依存する分極率が得られるが、我々の C_0F_2 の場合、 ${}^4\Gamma_4$ の中のスピン軌道相互作用を厳密に採り入れた波動函数を既に求めてあるので、 $\vec{S}_j \cdot \vec{S}_l$ ($S = 3/2$) という等々の型が主要項である。数値計算が現在進行中である。

参 考 文 献

- 1) 石川章夫, 守谷 亨: 1969年秋の分科会予稿集 4, 71頁
- 2) H.M.Gladney: Phys. Rev. 146 (1966) 253.
- 3) T.Moriya: J.Phys. Soc. Japan: 23 (1967) 490
- 4) P.Martel, R.A.Cowley and R.W.H.Stevenson: Canadian J.Phys. 46 (1968) 1355; 同じく Phys. Rev. Letters 18 (1967) 162.

2次元反強磁性体に於ける

2-マグノン吸収, マグノン-サイドバンド

東大・理 鈴木 直
上村 光

ここ数年間、主としてルチル型、ペロブスカイト型反強磁性体について2-マグノン吸収、マグノン-サイドバンドに関する研究が精力的になされてきた。ここでは最近、Birgeneau 達^{1), 2), 3)}の中性子の実験により、2次元反強磁性が確かめられた $K_2N_1F_4$, $Rb_2M_nF_4$ 等の2次元反強磁性体について、2-マグノン吸収、マグノンサイドバンドのスペクトル線の形状を計算し、その特徴を考察する。