
 講義ノート

遍歴電子磁性とスピン揺らぎ理論*

兵庫県立大学物質理学研究科

高橋 慶紀†

(2010 年 5 月 11 日受理)

目次

1	Introduction	533
1.1	Magnetism in Metals	533
1.2	Stoner-Wohlfarth Theory	534
2	Effects of Non-linear Mode-Mode Couplings	542
2.1	Curie-Weiss Law of Magnetic Susceptibility	542
2.2	Moriya-Kawabata Theory	544
2.3	Magnetic Excitations	545
2.4	Effect of Non-Linearity	547
2.5	SCR Spin Fluctuation Theory	552
2.6	New Origin of Curie-Weiss Law	554
2.7	Summary	556
3	Successes and Difficulties of SCR Theory	558
3.1	Experimental Check of SCR Theory	558
3.2	Achievements of the Theory	562
3.3	Difficulties in SCR Theory	563
3.4	Origin of Discontinuous Magnetization	564
3.5	Discontinuous Change of Magnetization	566
3.6	Summary of Discontinuous Magnetization	569
4	Spin Fluctuation Theory From Different Viewpoint	571
4.1	Introduction	571
4.2	Behaviors of Thermal and Zero-point Amplitudes	573
4.3	New Explanation of Curie-Weiss Law	579
4.4	New Origin of Magnetic Isotherm	581
4.5	Summary	584

* 京都大学大学院理学研究科 化学教室 集中講義 2009 年 8 月 3 - 5 日

原稿作成者：京都大学大学院理学研究科 化学教室 那波 和宏

† E-mail: takahash@sci.u-hyogo.ac.jp

5	Analysis of Experiments	586
5.1	Introduction	586
5.2	Experimental Estimates of Spectral Parameters	587
5.3	Revised Rhodes-Wohlfarth Plot	590
5.4	Critical Magnetic Isotherm	593
5.5	Negative Mode Coupling?	595
5.6	Summary	600
6	Magnetic Properties in the Ordered Phase	601
6.1	Introduction	601
6.2	Simultaneous Equations for Initial Conditions	603
6.3	Comparison with Experiments in Ordered Phase	609
6.4	Magnetic Isotherm in the Ordered Phase	610
6.5	Summary	612
7	Temperature and Magnetic Field Dependence of Heat Capacity	613
7.1	Introduction	613
7.2	Free Energy Consistent with Spin Amplitude Conservation	615
7.3	Temperature Dependence of Specific Heat	618
7.4	Field Dependence of Specific Heat	621
7.5	Summary	625
8	Magnetovolume Effects	627
8.1	Introduction	627
8.2	Volume Dependence of Free Energy	631
8.3	Spontaneous Magnetostriction	632
8.4	Forced Magnetostriction	636
8.5	Temperature Dependence of Magnetovolume Coupling	638
8.6	Pressure Dependence of T_c and σ_s	640
8.7	Summary of Magnetovolume Effects	642
9	Final Summary of Lectures	644
A	Critical Indices of Magnetic Phase Transition	646
A.1	Magnetism Related Critical Indices	646
A.2	Scaling Law Relation among Critical Indices	646

1 Introduction

遍歴電子磁性の分野における Self Consistent Renormalization (SCR) スピン揺らぎ理論は、磁化率の Curie-Weiss 則にしたがう温度依存性の説明に成功したことで広く知られている。しかしながら、温度依存性については実験をうまく説明できたとしても、磁場効果あるいは磁場依存性については深刻な問題が含まれている。この問題が明白な形で指摘されたことは、これまでほとんどなかったが、今回は SCR 理論の問題点や自己矛盾をはっきりと具体的に述べる。また、問題点がどのようにして解決され、克服されたかについても紹介する。これらの説明をした後で、スピン揺らぎ理論の結果が実験結果を用いてどのように検証されているかについて説明する。さらに磁気比熱の温度依存性、磁場依存性に関して述べ、最後に磁気体積効果の理論について紹介する。

1.1 Magnetism in Metals

講義は、金属磁性に対するスピン揺らぎの効果について、表 1 に示した理論の発展に沿った形で進めていく。まずはじめに、磁気秩序状態、磁化曲線といった磁場効果に重点をおいた説明を行う。SCR 理論はいま述べたようにたいへん成功した理論であると思われるが、実際に多くの実験を上手く説明できた。ただし、理論の根幹に関わる自己矛盾を抱えていて、磁場効果や磁気秩序状態の取扱いにおいてこれが顕在化する。ただし、矛盾は常磁性状態の取扱いでは現れ難い。つまり、SCR 理論が自己無撞着ではない (“Not Self-Consistent”) ことを示す。

表 1: Theoretical Development

1938	Stoner		
1951	Wohlfarth		
	—		
1972	Murata-Doniach		
1973	Moriya-Kawabata (SCR)		
1975	磁気比熱の理論		
~	輸送現象など		
1978	Unified Theory		
1979	Takahashi-Moriya(FeSi の理論)		
1980	Moriya-Usami (磁気体積効果)		
1985	Lonzarich-Taillefer		
	“ <i>Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism</i> ”(Springer)		
1986	T-induced Ferro (Moriya)	1986	Takahashi (ゼロ点揺らぎ)
1991	Yamada (metamagnetism)	1990	Takahashi (磁気体積効果)
		1998	FeSi (磁化過程)
		2001	Takahashi (秩序状態, 磁化曲線)
		2003	Takahashi (磁気比熱)
		2006	Takahashi, Nakano (磁気体積効果)

そもそも金属の磁性に関する研究は、Stoner が 1938 年に金属電子論を磁性に応用したのが始まりである。その年から現在に至るまで 70 年近く経過したことになる。こうした流れの中で、SCR 理論は 1973 年に発表された 2 つの論文がきっかけになっている。これらの論文に基づき、その後約 10 年程の間に磁気比熱の理論、輸送現象に関する理論など多くの論文が発表された。そして 1985

年には、これらの研究をまとめた書籍 "Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism" が出版されたことにより、特にモーメントの振幅が微小な弱強磁性、弱反強磁性についての問題は、SCR 理論によってほぼ全て解決されてしまったとの印象がもたれている。しかし実際は、ゼロ点ゆらぎの効果や、磁化過程の取扱などの問題を抱えていた。その解決が、1985 年頃に始まるスピンゆらぎ理論の新たな発展につながった。

絶縁体磁性と金属磁性 磁性は大きく金属磁性と、絶縁体磁性の 2 種類に分けて考えられる。絶縁体磁性は、1950 年代後半に Heisenberg モデルというはっきりした数学的なモデルが確立したことにより、その相転移現象の解明が、数学的な理論や統計力学の主な研究の対象とされてきた。これに対し、金属磁性の場合は、物性論、固体電子論といった金属電子論の応用として出発した経緯がある。したがってこれら 2 種類の磁性の比較から金属磁性を考えると、金属磁性には 2 つの側面があることがわかる。

- 絶縁体磁性と同様に、相転移現象としての側面をいかにして取り入れるか
- 絶縁体磁性との相違点をいかに明確にするか

これらの 2 点に気を配りながら、実験との比較が可能な一般的な性質を明らかにすることが求められる。

1.2 Stoner-Wohlfarth Theory

1.2.1 Model of Itinerant Electron Magnetism

まずは金属磁性の研究の始まりとなった Stoner-Wohlfarth 理論について取り上げる。金属磁性の場合は Heisenberg モデルとは異なり、金属性と磁性の発現に関係する 2 つの項を含む基礎ハミルトニアンである Hubbard モデルがよく用いられる。

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - M^z H \\ &= \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - M^z H \\ M^z &= -2\mu_B S^z, \quad S^z = \sum_i s_i^z = \sum_i \frac{1}{2} (c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow})\end{aligned}\tag{1}$$

(1) の第 1 項は金属性を表し、運動エネルギーあるいはバンドエネルギーに相当する。第 2 項は、2 個の電子が同じ原子位置 (電子状態) を同時に占有しようとしたとき、互いの電子間に働く斥力を表す。この項の存在が物質で磁気モーメントが発生する原因となる。すなわち、原子サイトにはできるだけ同じスピンの方向を向いた電子のみが存在し、逆向きスピンの電子が排除されることによって磁性が発生する。このように、金属性への寄与と磁性の原因となる寄与を含むハミルトニアンが、金属磁性のモデルとして用いられる。

磁気的な性質として問題になるのは上向きスピンの電子数と下向きスピンの電子数に差ができることであり、これは試料全体の磁気モーメントの大きさに相当する。一方各スピンの電子数の和は全電子数 N となる。問題は試料全体として磁化の平均値 M ($2\mu_B$ 単位) が有限の値

になるかどうかで、強磁性の場合は

$$\begin{aligned} M &= \frac{1}{2} \sum_k \langle n_{k\uparrow} - n_{k\downarrow} \rangle = \frac{N_0}{2} \langle n_{\uparrow} - n_{\downarrow} \rangle \\ N &= \sum_k \langle n_{k\uparrow} + n_{k\downarrow} \rangle = N_0 \langle n_{\uparrow} + n_{\downarrow} \rangle \end{aligned} \quad (2)$$

と表される。逆に、 $\langle n_{\uparrow} \rangle$ や $\langle n_{\downarrow} \rangle$ を M や N を用いて表すと、

$$\begin{aligned} \langle n_{\uparrow} \rangle &= \frac{1}{2N_0} (N - 2M) \\ \langle n_{\downarrow} \rangle &= \frac{1}{2N_0} (N + 2M) \end{aligned} \quad (3)$$

となる。反強磁性の場合は、ある波数で空間的に変動する磁化の平均値が問題となる。

1.2.2 Hartree-Fock Approximation

電子間の相互作用の取扱いは一般に非常にたいへん難しいので、初期の理論である Stoner-Wohlfarth (SW) 理論では、分子場近似 (Hartree-Fock 近似) が用いられた。分子場近似とは、(1) の電子間に働く斥力エネルギーを、外部からかけた磁場に相当する平均的なポテンシャルとして近似することである。具体的には、以下のように近似する。

$$\begin{aligned} U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} &\Rightarrow U \sum_i (n_{i\uparrow} \langle n_{\downarrow} \rangle + n_{i\downarrow} \langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle \langle n_{\uparrow} \rangle) \\ &= U \sum_{k\sigma} n_{k\sigma} \langle n_{-\sigma} \rangle - N_0 U \langle n_{\downarrow} \rangle \langle n_{\uparrow} \rangle \\ &= I \sum_{k\sigma} \left(\frac{N}{2} - \sigma M \right) c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - I \left(\frac{N^2}{4} - M^2 \right), \quad \left(\sigma = \pm 1, \quad I = \frac{U}{N_0} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

このような近似の下では、実質的に磁場が金属中に発生したと仮定して、系全体のエネルギーが安定化するかどうかを調べてみればよい。もしこれによってエネルギーが減少すれば、固体の中に磁気モーメントが発生すると考えられる。発生する磁気モーメントは、それぞれの向きの電子毎に異なる符号のポテンシャルとして働く。したがって系には分子場によるゼーマンエネルギーが発生する。さらに外部磁場を印加した場合は

$$\begin{aligned} -M^z H &= - \sum_k \frac{\hbar}{2} (c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}), \quad (h = 2\mu_B H) \\ &= - \sum_{k\sigma} \sigma \frac{\hbar}{2} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \end{aligned} \quad (5)$$

の付加項が生じる。したがって (1) に (4)、(5) を代入し、近似ハミルトニアンを以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} H &= \sum_{k\sigma} (\varepsilon_{k\sigma} - \mu) c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - I \left(\frac{N^2}{4} - M^2 \right) \\ \varepsilon_{k\sigma} &= \varepsilon_k + \frac{IN}{2} - \sigma \Delta, \quad \Delta = IM + \frac{\hbar}{2} \end{aligned} \quad (6)$$

相互作用を実質的に外部からの磁場とみなすことができるため、電子がフェルミ統計に従うことに注意しながら統計力学、固体電子論の考え方に従って自由エネルギーを計算できる。その結果は次のようになる。

$$F(h, \mu, T) = IM^2 + F_0, \quad F_0 = -kT \sum_{k\sigma} \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{k\sigma} - \mu)}), \quad \left(\beta \equiv \frac{1}{k_B T}\right) \quad (7)$$

熱力学的な関係式として、この自由エネルギーを化学ポテンシャルで微分すると、系の総電子数が求まる。また外部磁場で微分することにより、発生する磁化が求められる。これらは以下に示すように、状態密度とフェルミ分布関数との積から成る被積分関数のエネルギー積分の形に表すことができる。

$$\begin{aligned} N(h, \mu, T) &= -\frac{\partial F}{\partial \mu} = \sum_{k\sigma} f(\varepsilon_{k\sigma}) = \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) [f(\varepsilon + \Delta) + f(\varepsilon - \Delta)] \\ M(h, \mu, T) &= -\frac{\partial F}{\partial h} = \frac{1}{2} \sum_{k\sigma} \sigma f(\varepsilon_{k\sigma}) \\ &= -\frac{1}{2} \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) [f(\varepsilon + \Delta) - f(\varepsilon - \Delta)] \end{aligned} \quad (8)$$

ただし、フェルミ分布関数 $f(\varepsilon_{k\sigma})$ 及び状態密度 $\rho(\varepsilon)$ は次のように定義した。

$$f(\varepsilon_{k\sigma}) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{k\sigma} - \mu)} + 1}, \quad \rho(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}})$$

バンドエネルギー $\varepsilon_{k\sigma}$ における定数項 $IN/2$ は無視した。

1.2.3 Stoner-Wohlfarth Free-Energy

これまで自由エネルギーの独立変数を外部磁場と化学ポテンシャルであるとしてきたが、統計力学で Legendre 変換と呼ばれている方法を用いてこれらの変数を、発生する磁化 M と電子数 N に変換することができる。前節 (1.2.2) の自由エネルギーに対し、次の定義

$$F(M, N, T) = F(h, \mu, T) + hM + \mu N \quad (9)$$

により新しい変数の自由エネルギーを定義すれば、新たな熱力学の関係式として、

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(M, N, T)}{\partial N} &= \mu + \left(\frac{\partial F(h, \mu, T)}{\partial \mu} + N \right) \frac{\partial \mu}{\partial N} + \left(\frac{\partial F(h, \mu, T)}{\partial h} + M \right) \frac{\partial h}{\partial N} \\ &= \mu \\ \frac{\partial F(M, N, T)}{\partial M} &= h + \left(\frac{\partial F(h, \mu, T)}{\partial \mu} + N \right) \frac{\partial \mu}{\partial M} + \left(\frac{\partial F(h, \mu, T)}{\partial h} + M \right) \frac{\partial h}{\partial M} \\ &= h \end{aligned} \quad (10)$$

が得られる。要は外部磁場、化学ポテンシャルの値を新しい熱力学の関係式 (10) を満たすように新しい変数の関数として求め、それらを (9) の右辺に代入することによって、外部磁場、化学ポテンシャルを消去すればよい。実際にそのようにして (9) の自由エネルギーを M の関数として書き換えれば、次式のように発生した磁化の関数として展開した形に表すことができる。

$$F(M, T) = F(0, T) + \frac{1}{2}a(T)M^2 + \frac{1}{4}b(T)M^4 + \dots \quad (11)$$

右辺の第1項は、磁化 M が0であるときの自由エネルギーを表す。これから上の展開式の導出を行う。

Stoner-Wohlfarth 理論では、自由エネルギーを温度 T と磁気モーメント M が微小なパラメータであると考え、これらについて展開した形の自由エネルギーを求める必要がある。そのために、温度については次の Sommerfeld 展開が用いられる。

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon g(\varepsilon) + \sum_{n=1} a_n (k_B T)^{2n} g^{(2n-1)}(\mu) \quad (12)$$

ここで、 $a_1 = \pi^2/6$ であり、 $a_n (n \geq 2)$ についても計算がなされている。フェルミ分布関数に含まれる化学ポテンシャル μ も T と Δ の関数であると考えられる。そこで、非磁性の基底状態の化学ポテンシャルとしてフェルミエネルギー $\varepsilon_F \equiv \mu(T=0)$ を定義し、これを基準とした化学ポテンシャルの変化を $\delta\mu = \mu - \varepsilon_F$ と定義すれば、

$$\varepsilon_{k\sigma} - \mu = (\varepsilon_k - \sigma\Delta - \delta\mu) - \varepsilon_F$$

が成り立つ。つまり、 $\mu = \varepsilon_F$ とおいたフェルミ分布関数を用いて (8) を書き直すことができる。

$$\begin{aligned} N &= \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) [f(\varepsilon - \Delta - \delta\mu) + f(\varepsilon + \Delta - \delta\mu)] \\ 2M &= \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) [f(\varepsilon - \Delta - \delta\mu) - f(\varepsilon + \Delta - \delta\mu)] \end{aligned} \quad (13)$$

粒子数 N が一定と考えているので、(13) の第1式を次のように書き換えることもできる。

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) [f(\varepsilon - \Delta - \delta\mu) + f(\varepsilon + \Delta - \delta\mu) - 2f(\varepsilon)] = 0 \quad (14)$$

(13) の第2式と (14) を用いて Δ と $\delta\mu$ を T と M についての展開形で表すことができる。そのために、これらの式に現れる $f(\varepsilon - \sigma\Delta - \delta\mu)$ を ε の周りで展開する。

$$f(\varepsilon \pm \Delta - \delta\mu) = f(\varepsilon) + (\pm\Delta - \delta\mu) \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} + \frac{1}{2} (\pm\Delta - \delta\mu)^2 \frac{\partial^2 f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon^2} + \dots \quad (15)$$

この結果を代入したとき現れる展開の各項の積分を、部分積分を用いて状態密度の導関数とフェルミ分布の積の形に表すことができる。

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} = \left[\rho(\varepsilon) f(\varepsilon) \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho'(\varepsilon) f(\varepsilon)$$

ここで必要となる計算では、右辺の第1項は実際上無視できる。したがって、(15) の展開式を (12) に代入して得られる $(\pm\Delta - \delta\mu)$ に関する m 次の展開項の係数が次のように求まる。

$$\begin{aligned} A_m &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) f^{(m)}(\varepsilon) = (-1)^m \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho^{(m)}(\varepsilon) f(\varepsilon) \\ &= (-1)^m [\rho^{(m-1)}(\varepsilon_F) + \sum_{n=1} a_n (k_B T)^{2n} \rho^{(m+2n-1)}(\varepsilon_F)] \end{aligned} \quad (16)$$

例えば、(14) の左辺は次のように表される。

$$\sum_{\sigma=\pm 1} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) [f(\varepsilon + \sigma\Delta - \delta\mu) - f(\varepsilon)] = \sum_{\sigma=\pm 1} [A_1(\sigma\Delta - \delta\mu) + \frac{1}{2} A_2(\sigma\Delta - \delta\mu)^2 + \dots]$$

結局、(15) の展開を (14) に代入して整理すれば、この式から $\delta\mu$ が Δ の関数として求まり、(13) の第 2 式からは Δ が M の関数として得られる。それぞれ、 Δ^4 、 M^3 の範囲で、

$$\begin{aligned}\delta\mu &= -\frac{A_2}{2A_1}\Delta^2 \left\{ 1 + \left(\frac{A_2^2}{4A_1^2} - \frac{A_3}{2A_1} + \frac{A_4}{12A_2} \right) \Delta^2 \right\} + o(\Delta^6) \\ \Delta &= \frac{1}{A_1}M + \frac{1}{2A_1^3} \left(\frac{A_2^2}{A_1^2} - \frac{A_3}{3A_1} \right) M^3 + o(M^5)\end{aligned}\quad (17)$$

が成り立つ。つまり、 Δ の定義に従って h を M の関数として得ることができる。

$$h = \frac{\partial F}{\partial M} = a(T)M + b(T)M^3 + \dots \quad (18)$$

ここで、係数 $a(T)$ 、 $b(T)$ の温度依存性は、

$$a(T) = \frac{2}{A_1} - 2I, \quad b(T) = \frac{1}{A_1^3} \left(\frac{A_2^2}{A_1^2} - \frac{A_3}{3A_1} \right)$$

となる。(18) は、外部磁場によって系に誘起される磁気モーメントを決める式であり、磁性体の状態方程式または磁化曲線に相当する。この式の係数 $a(T)$ 、 $b(T)$ が後で問題になる。

熱力学の関係式 (10) より、自由エネルギー $F(M, N, T)$ の M 依存性は、この h を M に関して積分することによって得られる。したがって、自由エネルギーは次のように書ける。

$$F(M, N, T) = \int_0^M dM' h(M', N, T) = F(0, N, T) + \frac{1}{2}a(T)M^2 + \frac{1}{4}b(T)M^4 + \dots \quad (19)$$

係数 $a(T)$ 、 $b(T)$ の温度依存性を、 T に関する展開の形に表すと、その係数は状態密度のフェルミエネルギー ε_F における微係数を用いて表される。

$$\begin{aligned}a(T) &= \frac{2}{\rho} - 2I + \frac{\pi^2 R}{3\rho} (k_B T)^2 + \dots, \quad b(T) = \frac{F_1}{\rho^3} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} F_2 (k_B T)^2 \right\} + \dots \\ R &= \frac{\rho'^2}{\rho^2} - \frac{\rho''}{\rho}, \quad F_1 = \frac{\rho'^2}{\rho^2} - \frac{\rho''}{3\rho}, \quad F_2 = \frac{5\rho'^4}{\rho^4} - \frac{25\rho'^2\rho''}{3\rho^3} + \frac{7\rho'\rho^{(3)}}{\rho^2} + \frac{4\rho''^2}{\rho^2} - \frac{\rho^{(4)}}{3\rho}\end{aligned}\quad (20)$$

状態密度 ρ のフェルミエネルギー近傍でのエネルギー依存性が、磁性体の磁氣的性質に影響を与える。Stoner-Wohlfarth 理論では (基底状態に限れば、SCR 理論も)、このような自由エネルギーに基づいている。

磁化率の温度依存性は、(18) から求めることができる。

$$\frac{1}{\chi_0(T)} \equiv \frac{\partial h}{\partial M} = \frac{2}{A_1} - 2I = \frac{1}{\chi_P(T)} - 2I \quad (21)$$

ここで、 $\chi_P(T)$ は相互作用が存在しない ($I = 0$) ときのパウリ常磁性磁化率である。

$$\chi_P(T) = \frac{A_1}{2} = \frac{\rho(\varepsilon_F)}{2} \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{6} R (k_B T)^2 + \dots \right\} \quad (22)$$

1.2.4 Predictions of Stoner-Wohlfarth Theory

次に Stoner-Wohlfarth 理論から導かれる磁氣的な性質についてまとめておく。基本となるのは、自由エネルギーから求まる磁化曲線である。

$$H = \frac{\partial F}{\partial M} = a(T)M + b(T)M^3 + \dots$$

既に述べたようにハミルトニアン (1) の中には、結晶内部の電子の運動に関するバンドエネルギーと電子間のクーロン反発力の 2 つの寄与が存在する。Stoner-Wohlfarth 理論では、この競合する 2 つエネルギーの和、

$$E_{\text{band}} + E_{\text{Coulomb}}$$

を極小にするようにエネルギーバンドがスピン分裂し、磁性が発生すると考える。つまり、バンド分裂した方がエネルギー的に安定となる場合に磁性が発生する。

- 強磁性発生のための条件は、基底状態で係数 a が負になることである（4 次の係数 b は正であるとする。）

$$a(0) < 0 \therefore I\rho(\varepsilon_F) > 1 : \text{Stoner 条件} \quad (23)$$

電子間クーロン相互作用の大きさと状態密度のフェルミエネルギーでの値の積が 1 よりも大きくなったとき、常磁性状態が不安定となり、ある有限の磁化 M のところで自由エネルギーが極小値を持ち、スピン分極が発生する。

- この状態から温度を上げて行くと、係数 $a(T)$ がやがて 0 になり、磁化 $M = 0$ が自由エネルギーの極小となる。この係数 $a(T)$ が 0 になる温度が、強磁性が消失する境界の温度を表し、その温度は

$$a(T_c) = 0 \therefore k_B T_c = \left[\frac{6(I\rho - 1)}{\pi^2 R} \right]^{1/2} \quad (24)$$

となる。この T_c を用いると、 $a(T)$ の温度変化は次のようになる。

$$a(T) = a(0) \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right) \quad (25)$$

- また、基底状態で発生する自発磁化の値も、状態方程式で温度 T と外部磁場 H がともに 0 であるとして求めることができる。

$$a(0)M + b(0)M^3 = 0 \therefore M_0 = \left[\frac{-a(0)}{b(0)} \right]^{1/2} = \rho \left[\frac{2(I\rho - 1)}{F_1} \right]^{1/2} \propto T_c \quad (26)$$

係数 $a(0)$, $b(0)$ についての (20) の結果が、この (26) に反映されている。得られた自発磁気モーメント (26) と、臨界温度 (24) とを比較すると、発生するモーメントの値が臨界温度と比例関係にあることがわかる。

- 自発磁化の温度依存性に関しても、外部磁場 H が 0 であるとすれば係数 $b(T)$ の温度変化を無視して、

$$M(T) = \left[\frac{-a(T)}{b(T)} \right]^{1/2} = M_0 \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right)^{1/2} \quad (27)$$

となり、 M^2 が T の 2 乗に比例して減少する形に書ける。

- 磁化曲線について、自由エネルギーが M についての 4 次までのベキ展開で表せる場合、 M^2 を H/M でプロットすれば直線性が成り立つ。

$$M^2(H, T) = -\frac{a(T)}{b(T)} + \frac{1}{b(T)} \frac{H}{M(H, T)} \quad (28)$$

実際に実験結果をこの形で解析することは頻繁に行われ、 M^2 の H/M 依存性を図示したものは Arrott プロットと呼ばれる。また、自発磁化 $M(0, 0)$ 、臨界温度 T_c を用いて次の形に表すこともある。

$$M^2(H, T) = M^2(0, 0) \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right) + M^2(0, 0) \frac{2\chi_0 H}{M(H, T)} \quad (29)$$

以上が Stoner-Wohlfarth 理論による金属磁性の基本的な考え方である。この理論は Sommerfeld 展開を用いているため、磁気的な性質の多くについて T^2 に比例する温度依存性が現れるという特徴がある。

1.2.5 Characteristic Properties of Itinerant Magnets

この節のまとめとして、まず実験で得られている金属磁性と絶縁体磁性の主な磁気的性質を比較してみる。それにより、Stoner-Wohlfarth 理論を用いて金属磁性の性質を理解しようとしたとき、何が問題となるのかが明らかになる。

- 絶縁体磁性 (強磁性のとき) の場合、1 原子あたりのモーメントをボーア磁子で割った値は量子化されて半整数または整数になる。ただし反強磁性体の場合はゼロ点ゆらぎのため、これより少し小さい値になる。一方金属磁性の場合はこうした整数、半整数の値よりもはるかに小さい値となることも多く、任意の値が実現しうる。なぜなら、バンド分裂によって強磁性が生じると考えると、任意の値のところで分裂が止まる可能性があり、量子化されることによる制約がなくなるからである。
- 低温で磁場をかけたときにモーメントがさらに増大するかどうかについて、絶縁体の場合はすでにスピンの伸び切った状態にあり、いくら磁場をかけても磁気モーメントは変化せず飽和している。金属磁性の場合、いくら低温であってもかけた磁場に応じてさらに磁気モーメントが増加しえる。磁場によってスピン分極がさらに進行するからである。
- 有限温度での磁気モーメントの減少は、強磁性絶縁体の場合はスピン波の影響により $T^{3/2}$ に比例する。反強磁性の場合はやや事情が異なる。一方金属磁性の場合には、特に発生するモーメントが小さい場合は、かなり広い範囲で T^2 に比例して減少する。

表 2: 遍歴電子磁性体の特徴 – 局在スピン磁性との相違

磁気性質	絶縁体磁性	遍歴磁性
$M/(N_0\mu_B)$	整数 半整数	$\ll 1$
低温での磁化曲線	飽和	不飽和
Arrott プロット	非線型	直線
低温磁化の温度依存性	$T^{3/2}$	T^2
$\chi(T)$	CW 則	CW 則
p_{eff}/p_s	~ 1	$\gg 1$

- 常磁性状態の磁化率の温度依存性についてはどちらも Curie-Weiss 則に従う温度依存性を示す。しかし、キュリー定数から求まる有効磁気モーメントと低温で発生する磁気モーメントとの大きさの比を求めると、強磁性絶縁体の場合は常にほぼ 1 程度になる。スピン波によるゼロ点ゆらぎの寄与により、値には少しバラつきがある。これに対し、金属磁性の場合はこの比が 1 に比べて非常に大きくなることが多い。同じ Curie-Weiss 則に従いながら、この比の値に大きな違いがあるのは、Curie-Weiss 則の起源が両者で大きく異なるためであると考えられる。

表 2 に示した遍歴磁性の性質について見てみると、自発磁化の温度依存性、1 原子あたりの磁気モーメントの値が整数、半整数の値に限られず任意の値をとり得ることについて、Stoner-Wohlfarth 理論はうまく説明することができる。自発磁化が発生した秩序状態に限れば、実験結果をうまく説明することに成功しているように見える。しかし、次のような問題点がある。

1. フェルミ粒子的励起による相転移を考えている。

正常フェルミ流体は、低温極限の物性がフェルミ粒子的な個別励起に支配されると考えられる。しかし、これは相転移のない正常な場合に限られ、この理論で相転移を説明することに問題がある。(詳細は節 2.3 で述べる。)

2. 磁化率の Curie-Weiss 則の温度依存性に矛盾する。

Stoner-Wohlfarth 理論では磁化率の常磁性状態 ($T > T_c$) の温度依存性を計算すると、分母に $T^2 - T_c^2$ の温度依存性が現れる。実際には Curie-Weiss 則に従う $T - T_c$ に反比例する温度依存性が観測されている。SCR 理論は、金属磁性におけるこの Curie-Weiss 則の原因を明らかにするために考案された。

3. スピン分極の発生を磁気相転移ととらえてよいのか。

磁気体積効果とは、物質に磁気モーメントが発生することにより体積が変化 (多くは膨張) することを指す。Stoner-Wohlfarth 理論では、キュリー温度 T_c 以下で発生する体積膨張は、キュリー温度でスピン分極と同時に完全に消失すると考える。しかしながら、実測される低温からキュリー温度までの体積膨張は、Stoner-Wohlfarth 理論が予測する値より小さい。キュリー温度が、スピン分極の完全に消失する温度かどうかは疑問視される。

2 Effects of Non-linear Mode-Mode Couplings

2.1 Curie-Weiss Law of Magnetic Susceptibility

これから説明しようとする SCR 理論は、金属磁性で Curie-Weiss 則がなぜ成り立つかを説明しようとして考えられた理論である。そこでまず初めに、局在モデルの場合になぜ Curie-Weiss 則が成り立つかを説明する。

局在モデル (Heisenberg モデル) の Curie-Weiss 則 局在スピン系については、ブラウン運動のアインシュタインの関係式に対応する次式が成り立つ。

$$\frac{N_0}{3}(g\mu_B)^2 S(S+1) = k_B T \chi(T) \quad (30)$$

これによると、磁化率の値と温度の積が左辺のスピン²の乗振幅の値と等しくなる。絶縁体磁性の場合はいわゆる高温近似が適用できるためにこのような関係が成り立つが、金属磁性の場合には高温近似が成り立つとは限らない。この事情は後で説明する。この関係を認めれば、両辺を温度で割ることで磁化率の Curie 則が得られる（相転移の発生を考えていないため、転移点 T_c が現れない）。

$$\chi(T) \sim \frac{N_0(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3k_B T} = \frac{N_0 p_{\text{eff}}^2}{3k_B T} \quad (31)$$

相転移が生ずる場合は、温度依存性にその影響がつけ加わる。有効磁気モーメントはキュリー定数から求めて $g\mu_B \sqrt{S(S+1)}$ となり、飽和磁気モーメントは $g\mu_B S$ になる。有効磁気モーメントに S^2 の代わりに $S(S+1)$ が現れるのは、ゼロ点ゆらぎの存在に起因する。有効磁気モーメントの値と磁気モーメントの値の比をとると

$$\frac{p_{\text{eff}}}{p_s} = \sqrt{(S+1)/S} \sim 1 \quad (32)$$

となり、 S が大きければ比の値はほぼ 1 になる。ところが金属強磁性の場合はこの比が 1 よりもはるかに大きい値をとることも多い。

ブラウン運動の理論の量子力学的拡張 今述べた説明を、非平衡状態の統計力学で現れる、揺動散逸定理を用いてより詳しく説明する。この定理は、系に対して外部からの時間変化する刺激に対する応答が問題にされる。系を記述するハミルトニアンに、さらに外部から波数に依存し、時間変化する外部磁場を摂動として加えたときの、磁化の応答について考えてみる。具体的にはハミルトニアンを

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - M_{-q}^z H_q(t) \quad (33)$$

と表す。時間に依存する摂動論に従えば、この時間依存する摂動に対する一次の応答は次のようになる。

$$\begin{aligned} \langle M_q^z(t) \rangle &= \int_{-\infty}^t dt' \chi^{zz}(q, \omega) e^{-i\omega(t-t')} H_q(t') \\ \chi^{zz}(q, \omega) &= i \int_{-\infty}^{\infty} \langle [M_q^z(0), M_{-q}^z(t)] \rangle e^{i\omega t} dt \end{aligned} \quad (34)$$

磁化は波数に依存する磁場と動的磁化率の積に位相因子を乗じ、時間について積分した形で得られる。動的磁化率は、異なる時刻 0 と t における磁化の交換関係の熱力学的平均をフーリエ変換して求めた周波数 ω についての関数である。また動的磁化率は次式により時間相関関数と関連づけられる。

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \{M_q^z(0), M_{-q}^z(t)\} \rangle e^{i\omega t} dt &= \coth\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) \text{Im}\chi^{zz}(q, \omega) \\ \leftrightarrow \langle \{M_q^z(0), M_{-q}^z(t)\} \rangle &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \coth\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) \text{Im}\chi^{zz}(q, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \end{aligned} \quad (35)$$

時間相関関数は、反交換関係の熱平均で定義される。(35) は、ゆらぎ（時間相関関数）と応答（動的磁化率）の間に成り立つ関係を表す式であり、揺動散逸定理を表す。この定理はアインシュタインのブラウン運動の理論を量子力学的に拡張した関係式に当たる。

関係式 (35) を用いると、ある原子サイトのスピンに関する同時刻の相関関数を、周波数に関する積分の形に表すことができる。

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_i \rangle &= \frac{3}{N_0^2} \sum_q \langle \mathbf{S}_q \cdot \mathbf{S}_{-q} \rangle = \frac{3}{N_0^2} \sum_q \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \coth\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) \text{Im}\chi(q, \omega) \\ &\simeq \frac{3k_B T}{N_0^2} \sum_q \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \frac{\text{Im}\chi(q, \omega)}{\omega} \\ &= \frac{3k_B T}{N_0^2} \sum_q \text{Re}\chi(q, 0) \end{aligned} \quad (36)$$

(36) では 1 行目で ω に依存する関数 $\coth(\beta\omega/2)$ が現れている。局在電子磁性、あるいは Heisenberg モデルの常磁性状態の取扱いでは、 $\beta\omega$ の値が 1 より小さいと見なした高温近似、 $\coth(\beta\omega/2) \sim 2k_B T/\omega$ 、を用いることができる。その結果得られる 2 行目の式にさらに Kramers-Kronig の関係式を用いると、この積分が動的磁化率の実部の周波数を 0 としたときの値で表せることがわかる。

$$\begin{aligned} \coth\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) &\simeq \frac{2}{\beta\omega} \quad : \quad \text{高温近似} \\ \text{Re}\chi(q, 0) &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\text{Im}\chi(q, \omega')}{\omega'} \quad : \quad \text{Kramers-Kronig の関係式} \end{aligned} \quad (37)$$

(36) の最後に得られた式で波数依存性を無視できるとすれば、ある原子位置での同時刻のスピン の 2 乗振幅の値 (局在電子磁性においては $S(S+1)$ の値となる) と、磁化率の間に成り立つ次の関係式が得られる。

$$S(S+1) = \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_i \rangle = \frac{3k_B T}{N_0^2} \sum_q \text{Re}\chi(q, 0) \simeq \frac{3k_B T}{N_0} \chi(T), \quad \chi(T) \equiv \text{Re}\chi(0, 0) \quad (38)$$

ここで $\chi(T)$ は、静的な一様 ($\omega = 0, q = 0$) 磁化率 $\chi(0, 0)$ の温度依存性を表す。

Curie-Weiss 則の起源 局在電子磁性で Curie-Weiss 則が成り立つ理由をまとめる。

1. 励起スペクトルの周波数 (ω) 依存性

系のエネルギースケールは交換相互作用 J で与えられ、このエネルギーと臨界温度 T_c はほぼ同じ程度の大きさである。したがって常磁性状態 $T > T_c$ では高温近似が成り立つ。

2. 励起スペクトルの波数 (q) 依存性

(38) についての説明では、 $\chi(q, 0)$ の波数依存性についても考慮も必要である。逆磁化率 $1/\chi(q, 0)$ の波数分布の幅も J 程度であるため、常磁性状態ではこの q 依存性も無視でき、 $\chi(q, 0) \sim \chi(T)$ とすることができる。

局在磁性のモデルでは、磁化率の周波数依存性と波数依存性を両方同時に無視できる状況が実現し、そのために Curie-Weiss 則が成り立つ。しかし金属磁性の場合には、これらの2つはどちらも実現できる状況にない。それにも関わらず、なぜ Curie-Weiss 則が成り立つのかをどのように説明するかが SCR 理論の大きな課題であった。

2.2 Moriya-Kawabata Theory

続いて SCR 理論によって、Curie-Weiss 則の原因がどのように明らかにされたかについて説明する。この理論は 1973 年に日本物理学会の欧文誌で発表され、当時は磁化率の Curie-Weiss 則の温度依存性は、局在モデルに基づく説明が唯一のものであった。Curie-Weiss 則の説明のため、この理論では、Stoner-Wohlfarth 理論で全く考慮されなかったスピンの熱ゆらぎ、つまり熱的なエネルギーによってスピンのいろいろな方向にゆらぐ効果を取り入れられた。このゆらぎのため、磁気モーメントの方向がランダムに向くことによって磁性が消失する効果が考慮されている。Stoner-Wohlfarth 理論では、スピン分極の方向がこのようにゆらぐのではなく、温度上昇によって分極の値自身が減少するイメージである。したがって、Heisenberg モデルの場合と同様な効果を取り入れたとも考えられる。また、ゆらぎの効果を調和近似で取り入れただけでは不十分であり、ゆらぎの間に働く非線形な結合エネルギーの存在も、Curie-Weiss 則の説明に必要となる。

この SCR 理論では、以下のような基本的な仮定が置かれている。

- 基底状態はバンド理論で記述され、スピン分極が発生している状態である。

Stoner-Wohlfarth 理論と実質的に同じであると考ええる。

- 自由エネルギーは、熱ゆらぎの振幅に関して展開できる。熱ゆらぎの振幅は低温で微小な値をもち、したがってこの値を摂動パラメータとみなすことができる。
- ゆらぎの振幅に関する展開の高次の非線形項が、2 次の項の係数に影響を与える。

自由エネルギーを磁気モーメントで展開したときの、2 次の展開係数の逆数が磁化率の値に対応する。したがって磁化率の温度依存性について、Stoner-Wohlfarth 理論とは異なる原因を考えることになる。

- 4 次の展開係数はバンド理論の状態密度曲線で決まる定数である。

4 次の展開係数についてのゆらぎの影響は、そもそもあまり問題にはならないと考えている。

- ゼロ点ゆらぎの温度依存性や磁場依存性は無視できる。

量子力学では交換関係がゼロにならない場合、不確定性原理のために発生するゆらぎが必ず存在し、これをゼロ点ゆらぎと言う。例えば固体の格子振動にもゼロ点ゆらぎが存在し、ヘリウムが常圧で固体にならないのは大きな振幅のゼロ点ゆらぎの影響によるものである。金属磁性の場合にもゼロ点ゆらぎの効果は存在する。SCR 理論では、この効果は無視することが後ほど大きな問題になる。

Band Splitting and Magnetic Ordering SCR 理論の説明に入る前に、Heisenberg モデルによって発生する磁性と、SW 理論が考える磁性の発生について比較してみることにする。

局在磁性モデルでは、ある高い温度 T_m で各磁性原子に磁気モーメントが発生する。磁気モーメントが発生してもすぐに磁性が発生するわけではない。発生した磁気モーメントは熱エネルギーのために様々な方向を向き、熱的な平均値として特定の方向にモーメントが向くことはない。その後さらに温度が低下し T_c に達すると、発生した磁気モーメントの向きが互いにそろい磁性が発生する。このように局在磁性では、磁気モーメントの発生と整列の2つの段階を経て磁性が発生する。磁気モーメントが発生する温度 T_m と磁気モーメントが整列する温度 T_c はその大きさが2桁ほど異なり、数万度ほどの T_m に対し、 T_c は数度から数百度程度である。

一方で Stoner-Wohlfarth 理論では、原子位置での磁気モーメントの発生と磁気モーメントの整列が同時に起こると考えている。つまり局在モデルで磁気モーメントが発生する非常に高い温度 T_m と磁気的な転移温度 T_c を同一と見なしている。しかし既に述べた磁気体積効果によれば、相転移温度 T_c で磁気モーメントが完全に消失したと考えられるほどの体積の収縮は観測されない。したがって、磁気転移温度より高温の常磁性相でもスピン分極が残っていると考えるべきである。金属磁性の場合の磁気相転移温度 T_c も、分極が消失する Stoner-Wohlfarth 条件に対応する温度 T_m と異なる局在モーメント系に近い状況に対応すると考えられる。これから紹介する2つのスピン揺らぎ理論のどちらについても、このような相転移についての考え方がその背景にある。

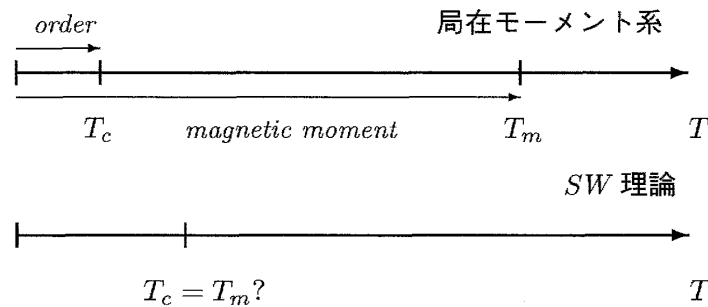


図 1: バンド分裂 vs スピン整列: スピン分裂 = 強磁性の出現?

2.3 Magnetic Excitations

金属磁性体において、Stoner-Wohlfarth 理論で考慮されていない重要な励起の自由度が存在する。Stoner-Wohlfarth 理論が考慮した自由度は、フェルミ粒子的な電子励起だけであるが、実はそれ以外にもボーズ粒子的な集団運動が存在する。これは局在磁性のモデルではスピン波励起として知られる。この存在について、次のような証拠が挙げられる。

- 金属の場合も中性子散乱の実験でスピン波励起が確認されている ([1] の Fig. 8)。
- また、磁気モーメントが発生する寸前の状況にある系は、ボーズ粒子的な励起によって低温比熱の温度依存性、

$$C = \gamma T + bT^3 + \dots$$

の温度に比例する項の係数 γ が非常に大きな値に増大する。これはパラマグノン効果と呼ばれ、実際に低温での大きな磁気比熱係数が観測されている。ただし、パラマグノン効果については調和近似の範囲内で十分説明が可能である。

ランダウのフェルミ流体理論によれば、低温極限でのフェルミ粒子系の温度依存性、磁場依存性などが、おもにフェルミ粒子的な励起に支配されて決まるとされている。ボーズ粒子的な励起はそれに対して無視できるとしている。ただし、磁氣的相転移が発生する状況では、その理論の字句通りの適用には注意がいる。ランダウ理論はあくまでも、相転移の発生しない正常フェルミ流体に対して当てはまる。パラマグノン効果による γ の増大は、ボーズ粒子的な励起に原因がある。

金属磁性の取扱いには、このようなボーズ粒子的な励起が重要であると考えるのが SCR 理論である。磁気相転移の取扱いに関しては、ゆらぎの非線形効果も考慮する必要がある。系に相転移が発生する間際には、磁性体内部の空間的に隔てられた 2 つのスピンの間に相関が現れる。臨界点近傍に近づく、磁氣的な相間長が空間的に拡がるとともに、時間的な変化もより緩やかになる。したがっていろいろな場所で発生する空間的な相関のお互いの間に重なりが発生する。また時間的な相関も、より長い時間保持される。つまり、非線形効果がより重要になる。

2.3.1 Spin Waves in Itinerant Magnets

金属磁性体内のスピン波の存在も理論的に明らかにされ、また中性子散乱の実験を用いて直接的に観測されている。Ishikawa のグループによって金属磁性体 MnSi の中性子散乱の散乱強度が観測されている [1]。この論文の Fig. 8 に周波数と波数の関数としての強度の等高線図が載っている。RPA 近似を用いた理論計算で得られる強磁性電子ガスモデルの励起スペクトルも同じ論文の Fig. 2 に示されている。等高線図の原点から $q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $\hbar\omega = 4 \text{ meV}$ までの領域でデルタ関数的な鋭いピークが現れ、高エネルギー領域に入ると図の点線に沿って線幅が広がり散乱強度が減少する。観測された低エネルギーのこの鋭いピークがスピン波励起である。また、この論文の Fig. 2 の領域 I の低エネルギー領域にスピン波が現れる様子が示されている。Stoner 連続体と言われる II の領域では、スピン波の痕跡を残しつつ幅が広がりながら強度が減少する結果も得られ、観測された散乱強度の振る舞いと合致する。このようなボーズ粒子的な励起の寄与を含む自由エネルギーを用い、磁化率を計算しようとするのが SCR 理論である。

2.3.2 Spin Fluctuations and their Contributions to the Free Energy

磁氣的なゆらぎについて考える前に、ゆらぎという言葉に馴染みを持ってもらうために調和振動子の問題を考えてみる。具体的には次のようなハミルトニアンを考えてみる。

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (39)$$

この振動子は原点 $x = 0$ が安定点であるが、熱エネルギーによって発生する原点近くの座標の振動運動がゆらぎである。状態が見出される確率が、そのエネルギー $H(x, p)$ の値で決まるボルツマン因子に比例することを用いて自由エネルギーを求めると、古典と量子力学のそれぞれの場合につ

いて次のようになる。

$$e^{-\beta F(T)} = \begin{cases} \frac{1}{h} \int dp \int dx e^{-\beta(p^2/2m + m\omega^2 x^2/2)} & (\text{Classical}) \\ \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega\beta(n+1/2)} & (\text{Quantum}) \end{cases} \quad (40)$$

$$\therefore F(T) = \begin{cases} -k_B T \log \frac{k_B T}{\hbar\omega} & (\text{Classical}) \\ \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \log(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) & (\text{Quantum}) \end{cases}$$

量子力学の場合に着目すれば、自由エネルギーはゼロ点エネルギーの項とボーズ分布関数に比例する項の和で表される。ゆらぎの 2 乗振幅の平均値は高温近似を用いると、

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{m\omega^2} \langle H \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right] \simeq \frac{k_B T}{m\omega^2}, \quad (\hbar\omega \ll k_B T) \quad (41)$$

となり、古典力学の結果が得られる。局在磁性モデルにおける高温近似も同様に、古典系と見なすことに相当する。

2.4 Effect of Non-Linearity

金属磁性体におけるゆらぎの効果として、Stoner-Wohlfarth 理論にゆらぎの効果を取り入れることは、以下に挙げる点を考慮に入れることを意味する。

- 一様なスピン分極が空間的にゆらいだ状態に対応する $\mathbf{q} \neq 0$ の成分とその時間変化。
- 空間変化するゆらぎ $\mathbf{M}_{\mathbf{q}} (\mathbf{q} \neq 0)$ の自由エネルギーへの寄与は、以下のように表される。

$$\Psi[\{\mathbf{M}_{\mathbf{q}}\}, M, T] = F_{SW}(M, T) + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{1}{2\chi_0(\mathbf{q})} |\mathbf{M}_{\mathbf{q}}|^2, \quad (|\mathbf{M}_{\mathbf{q}}|^2 = \mathbf{M}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{M}_{-\mathbf{q}}) \quad (42)$$

(42) の $\mathbf{M}_{\mathbf{q}} (\mathbf{q} \neq 0)$ に関する 2 次の項は、(39) の調和振動子のポテンシャルエネルギーに相当する。調和振動子の集合を考えていることに対応し、 $\mathbf{M}_{\mathbf{q}}$ の 2 次の係数 $1/2\chi_0(\mathbf{q})$ が、調和振動子の ω^2 の値に対応する。低温比熱の温度係数 γ の増強についてのパラマグノン効果の説明には、この $\mathbf{M}_{\mathbf{q}}$ についての 2 次の項まで取り入れる近似で十分である。ただし、Curie-Weiss 則の説明にはこの調和近似ではまだ不十分であり、非線形のゆらぎの影響まで考慮しなければならない。

2.4.1 Effect of Fluctuations

なぜ非線形の項が重要であるのかについて理解するためには、格子振動による固体の熱膨張の問題を思い出してみたらよい。よく知られているように熱膨張は格子振動についての非線形項の存在によって現れる現象である。

デバイモデル（調和近似）は、固体内の格子振動を様々な周波数の調和振動子の集合であると考えたモデルである（アインシュタインモデルでは同一の周波数の振動子を考える）。自由エネルギーは次のように表される。

$$F(T) = \sum_{qs} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_{qs} + k_B T \log(1 - e^{-\hbar \omega_{qs}/k_B T}) \right], \quad \omega_{qs} = v_{qs} q \quad (43)$$

音響モードと呼ばれる振動モード ω_{qs} は原点の近くで波数に比例する分散関係を持ち、その比例係数は結晶中を伝わる音速に等しい。このモデルでは、振動の振幅がいくら増大しても体積は変化せず、固体の熱膨張に全く寄与しない。実際の固体は温度を上げると熱膨張するが、これは振動の周波数に体積依存性 $\omega(V)$ があるためと考えられる。

$$\text{ポテンシャルエネルギー} : \frac{1}{2} m \omega^2(V) x^2 \quad (44)$$

体積変化による振動の周波数変化の影響を考慮するためには、ポテンシャルの非線形性を必要とする。デバイモデルで仮定する原子間の相互作用を、平衡位置の周りで変位について展開したとき最初に現れる 2 乗の項だけでは不十分である。熱膨張の説明には変位の 3 乗、4 乗に比例する非線形項を考慮に入れる必要がある。この非線形項の存在は、単振動の周波数が体積によって変化すると考えることもできる。したがって温度変化により体積が変化すれば、周波数の体積依存性を通してポテンシャルの 2 次の係数である周波数にも温度変化が生ずる。

同様な事情が金属磁性の Curie-Weiss 則の説明の場合にも当てはまる。上記の考え方に従えば、 $\mathbf{M}_q (q \neq 0)$ の 2 次の項だけでは、温度が上昇しゆらぎの振幅が大きくなっても、ゆらぎの振幅の 2 次の係数、つまり磁化率の温度依存性を説明できない。格子振動の熱膨張の例に習うとすれば、2 次の係数の温度変化のためには非線形の効果が必要である。SCR 理論では 2 次のゆらぎの調和項に加え、4 次のゆらぎの非線形項が考慮されている。格子振動の場合は 3 次の非線形項が存在するが、時間反転対称性のために磁性体の場合は 2 次の項の次にすぐ 4 次の項が現れる。4 次の項の影響を取り入れることにより、2 次の係数の温度変化がどのように説明できるかについてはこれから説明する。

2.4.2 Free Energy of SCR Theory

SCR 理論は、Stoner Wohlfarth 理論に対し、さらに磁気ゆらぎ (スピンゆらぎ) の影響も取り入れようとするものである。わかり易いように現象論的なモデルを用いることにすれば、空間変化のあるゆらぎの非線形項を考慮に入れながら Stoner Wohlfarth 理論の自由エネルギーを次のように拡張することに対応する。

$$\begin{aligned} \Psi[\{\mathbf{M}_q\}, M, T] &= F_{SW}(M, T) + \Phi(\{\mathbf{M}_q\}) \\ \Phi(\{\mathbf{M}_q\}) &= \sum_{q \neq 0} \frac{1}{2\chi_0(q)} \mathbf{M}_q \cdot \mathbf{M}_{-q} + \frac{1}{4} b \sum_{\{q_i\}} \mathbf{M}_{q_1} \cdot \mathbf{M}_{q_2} \mathbf{M}_{q_3} \cdot \mathbf{M}_{q_4} + \dots \end{aligned} \quad (45)$$

ただし、 $1/\chi_0(q)$ は SW 理論による波数に依存した磁化率を表す。また、4 次の項の和は一様磁化を表す $\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3 = \mathbf{q}_4 = 0$ の場合を除いた和を表す。(45) では非線形項の影響を考慮に入れた逆磁化率に当たる 2 次の展開係数 $1/\chi(q)$ が、格子振動の場合の周波数に対応する。つまり、

$$\omega_q^2 \Longleftrightarrow \chi^{-1}(q), \quad \text{格子振動との対応関係}$$

非線形効果の例 非線形効果についての直感的なイメージをつかむため、ポテンシャルが 2 次と 4 次の項からなる調和振動子を考えてみる。図 2 に、このポテンシャルエネルギーを示す。図では、非線形のポテンシャル $F(x)$ と、それを原点 $x = 0$ 近傍で放物線近似した関数 (実線の少し緩やかな放物線)、同様に $x = 4$ 近傍で近似した関数 (破線) が示されている。振動の振幅が小さく静止位置近傍であれば、 $F(x) = a_0 x^2$ の近似が十分よく成り立つと考えられる。しかし、温度が上昇した

原点から遠い位置での大きな振幅の運動は、より大きな a の値をもつ放物線で近似する必要がある。つまり、2次の係数を常に a_0 に固定することはできず、振幅の増大に伴い a の値が変化すると考えなくてはならない。このように2次の係数には、非線形の効果により $\langle x^2 \rangle$ に比例する影響が付け加わる。以上は1変数の場合についての説明だが、基本的な考え方はSCR理論でも同じである。ただし磁性体を扱う場合はあらゆる波数のゆらぎの効果を考えなければならない。

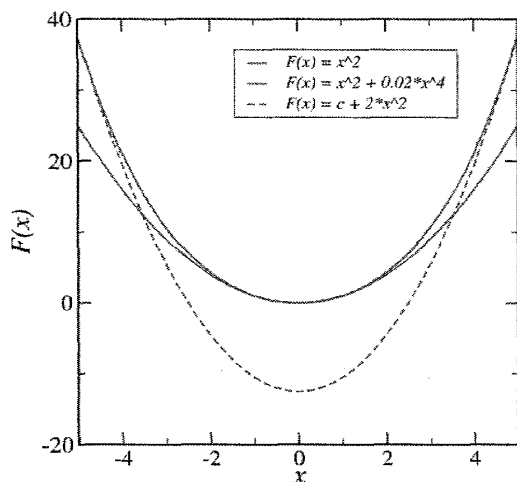


図 2: 非線形ポテンシャルとその近似

簡単な例: 非線型項を有するポテンシャル

$$F(x) = a_0 x^2 + b_0 x^4 \\ \simeq a_{\text{eff}} x^2$$

振幅の増大 $\rightarrow$ 係数 a の増加

$$a_{\text{eff}} = \begin{cases} a_0, & \langle x^2 \rangle \simeq 0 \\ a_0 + \Delta a, & \langle x^2 \rangle \text{ の増大} \end{cases}$$

$$\Delta a \propto \langle x^2 \rangle$$

非線形項の存在 $\Rightarrow a_0$ の値の変化

Thermodynamics of SCR Model SCR理論にしたがって、自由エネルギーに対する非線形項の影響を考慮する方法について説明する。分配関数は、ゆらぎの変数 $\mathbf{M}_q$ に依存するエネルギーで決まるボルツマン因子を、すべての変数についての和をとることで得られる。このうちStoner-Wohlfarth理論の自由エネルギーの寄与は $\mathbf{M}_q$ 依存性がないので分離することができる。

$$e^{-\beta F(M,T)} = \sum_{\{\mathbf{M}_q\}} \exp[-\beta \Psi(\{\mathbf{M}_q\})] \\ = e^{-\beta F_{\text{sw}}(M,T)} \sum_{\{\mathbf{M}_q\}} \exp[-\beta \Phi(\{\mathbf{M}_q\})] \quad (46)$$

得られた自由エネルギーを、磁化で微分すれば熱力学的な関係式として磁化曲線が求められる。

$$H = \frac{\partial F(M,T)}{\partial M} = \frac{1}{\chi(T)} M + b(T) M^3 + \dots \quad (47)$$

Variational Approach 非線形項が含まれている (46) を実際に計算することは難しく、変分法を用いて近似することにする。そのために、以下のように変分パラメータを含む調和 (汎) 関数を導入する。

$$\Phi(\{\mathbf{M}_q\}) \simeq \Phi_0(\{\mathbf{M}_q\}) = \sum_{q \neq 0} (\Omega_q^{\parallel} |\mathbf{M}_q^{\parallel}|^2 + \Omega_q^{\perp} |\mathbf{M}_q^{\perp}|^2) \quad (48)$$

$\Omega_q^{\parallel}$ と $\Omega_q^{\perp}$ が変分パラメータである。(45) の2次の項と比較すれば、これらは波数に依存した磁化率の逆数を意味し、添字の $\parallel$ は磁気モーメントと同じ方向に振動するゆらぎを表し、 $\perp$ は垂直方

向に振動するゆらぎの成分を表わす。平行成分が1つであるのに対して、垂直成分は2つあることに注意が必要である。

$$\Omega_q^{\parallel} = \frac{1}{2\chi^{\parallel}(\mathbf{q})}, \quad \Omega_q^{\perp} = \frac{1}{2\chi^{\perp}(\mathbf{q})} \quad (49)$$

(48) を用いて自由エネルギー, $F - F_{SW}$, は次のように書き換えることができる。

$$\begin{aligned} e^{-\beta(F-F_{SW})} &= \sum_{\{\mathbf{M}_q\}} \exp[-\beta\Phi(\{\mathbf{M}_q\})] = \sum_{\{\mathbf{M}_q\}} e^{-\beta\Phi_0(\{\mathbf{M}_q\})} \exp(-\beta[\Phi - \Phi_0]) \\ &= e^{-\beta F_0} \frac{1}{Z_0} \sum_{\{\mathbf{M}_q\}} e^{-\beta\Phi_0(\{\mathbf{M}_q\})} \exp(-\beta[\Phi - \Phi_0]) \\ &= e^{-\beta(F_0 + \Delta F)}, \quad e^{-\beta\Delta F} \equiv \langle \exp[-\beta(\Phi - \Phi_0)] \rangle \\ F &= F_{SW}(M, T) + F_0 + \Delta F \end{aligned} \quad (50)$$

ただし、 Z_0 や F_0 、平均値 $\langle \dots \rangle$ を次で定義した。

$$Z_0 = e^{-\beta F_0} = \sum_{\{\mathbf{M}_q\}} e^{-\beta\Phi_0(\{\mathbf{M}_q\})}, \quad \langle \dots \rangle = \frac{1}{Z_0} \sum_{\{\mathbf{M}_q\}} e^{-\beta\Phi_0(\{\mathbf{M}_q\})} \dots \quad (51)$$

自由エネルギーの補正項 ΔF を求めるための平均値 $\langle \exp[-\beta(\Phi - \Phi_0)] \rangle$ の計算も難しいため、次の不等式が利用される。

$$\Delta F \lesssim \langle \Phi - \Phi_0 \rangle \quad (52)$$

つまり、 $\Delta F = \langle \Phi - \Phi_0 \rangle$ と置いた変分自由エネルギー $\bar{F}(\Omega^{\perp}, \Omega^{\parallel}, M_0, T) = F_{SW}(M, T) + F_0 + \langle \Phi - \Phi_0 \rangle$ が自由エネルギーの上限値を与えることがわかり、この値を最小になるように変分パラメータを決めることによって最適近似の自由エネルギーが得られる。

参考まで、上の不等式が成り立つことについて、確率変数 x の指数関数の平均値から定義される X と x の平均値の間に次の不等式が成り立つ。

$$\begin{aligned} e^{-X} &\equiv \langle e^{-x} \rangle = 1 - \langle x \rangle + \frac{1}{2} \langle x^2 \rangle + \dots \\ &= \exp[-\langle x \rangle + \frac{1}{2}(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2) + \dots], \quad \langle x \rangle - X \simeq \frac{1}{2}(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2) \geq 0 \end{aligned} \quad (53)$$

2.4.3 A Simple Example of Non-Linearity

実際の計算は少し煩雑になるので、まず簡単なモデルとして次のような1変数の非線形なポテンシャルを用いた計算の例を示す。

$$\phi(x) = \frac{1}{2}ax^2 + \frac{1}{4}bx^4, \quad e^{-\beta F} = \int dx e^{-\beta\phi(x)} \quad (54)$$

ただし、 $b < 0$ とする。非線形の効果を含む自由エネルギーは、ボルツマン因子を x に関して積分することによって求められる。ここでは、あえて以下のような3つの近似法を用いて自由エネルギーを求めてみる。

1. ゆらぎを無視した場合

Stoner-Wohlfarth 理論に相当し、自由エネルギーが $\phi(x)$ の極小値 $\phi(x_0)$ で近似される。

$$F \simeq \phi(x_0) = \frac{1}{2}ax_0^2 + \frac{1}{4}bx_0^4, \quad ax_0 + bx_0^3 = 0 \quad (55)$$

2. 調和近似: $x = x_0 + \delta x$ として、 δx について 2 次までで近似 (非線形効果は無視)

調和近似では、Stoner-Wohlfarth 理論に当たる関数 $\phi(x)$ の極小値をまず決めた後、その周りで自由エネルギーを放物線で近似することにより、パラマグノン理論に対応する。2 次のゆらぎの影響が Stoner-Wohlfarth 理論の自由エネルギーに付け加わる。

$$\begin{aligned}\phi(x) &\simeq \phi(x_0) + \frac{1}{2}a^*\delta x^2, \quad a^* = \left. \frac{d^2\phi}{dx^2} \right|_{x=x_0} = a + 3bx_0^2 \\ e^{-\beta[F-\phi(x_0)]} &= \int dx e^{-\beta[\phi(x)-\phi(x_0)]} \simeq \int d\delta x e^{-\beta a^* \delta x^2/2} = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{a^*}} \\ \therefore F &= \phi(x_0) + f_0(a^*), \quad f_0(a^*) = -\frac{1}{2}k_B T \log \left(\frac{2\pi k_B T}{a^*} \right)\end{aligned}\quad (56)$$

3. 非線形のゆらぎの寄与を考慮した場合: モード間結合理論に相当し、変数を $x = x_0^* + \delta x$ と置き、ポテンシャルを δx について放物線近似をするが、 x_0^* の値や 2 次の展開係数を変分パラメータとするところに違いがある。

まず、自由エネルギーは調和近似のポテンシャルを用いて以下の形に表される。

$$\begin{aligned}\phi(x) &\simeq \phi(x_0^*) + \frac{1}{2}a^*\delta x^2 \\ e^{-\beta[F-\phi(x_0^*)]} &= \int dx e^{-\beta[\phi(x)-\phi(x_0^*)]} \\ &= e^{-\beta F_0} e^{\beta F_0} \int dx e^{-\beta a^* \delta x^2/2} e^{-\beta[\phi(x)-\phi(x_0^*)-a^* \delta x^2/2]} \\ &= e^{-\beta F_0} \langle e^{-\beta[\phi(x)-\phi(x_0^*)-a^* \delta x^2/2]} \rangle = e^{-\beta(F_0+\Delta F)}\end{aligned}\quad (57)$$

ΔF は、非線形項による自由エネルギーへの補正を表す。 F_0 と平均値は次で定義した。

$$e^{-\beta F_0} = \int d\delta x e^{-\beta a^* \delta x^2/2} = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{a^*}}, \quad \langle \dots \rangle \equiv e^{\beta F_0} \int d\delta x e^{-\beta a^* \delta x^2/2} \dots \quad (58)$$

ここで、不等式を利用して自由エネルギーの最適近似が次のように求まる。

$$F(x_0^*, a^*) = \phi(x_0^*) + F_0 + \Delta F, \quad \Delta F = \langle \phi(x) - \phi(x_0^*) - \frac{1}{2}a^* \delta x^2 \rangle \quad (59)$$

ただし、変分パラメータ x_0^*, a^* は、 F が極小となる条件から決定される。

最後の 3. の場合の補正項の計算に必要な ΔF を x_0^*, a^* の関数として計算すると、

$$\begin{aligned}\phi(x) - \phi(x_0^*) &= \frac{a}{2}(x_0^* + \delta x)^2 + \frac{b}{4}(x_0^* + \delta x)^4 - \phi(x_0^*) \\ &= \frac{a}{2}\delta x^2 + \frac{b}{4}(6x_0^{*2}\delta x^2 + \delta x^4) + x_0^*[a + b(x_0^{*2} + \delta x^2)]\delta x\end{aligned}\quad (60)$$

が得られる。平均操作でこの内の δx に関する奇数次項は消える。(59) の定義に従って平均値を求めると、 ΔF について次の結果が求まる。

$$\begin{aligned}\Delta F &= \frac{a}{2}\langle \delta x^2 \rangle + \frac{b}{4}(6x_0^{*2}\langle \delta x^2 \rangle + \langle \delta x^4 \rangle) - \frac{a^*}{2}\langle \delta x^2 \rangle \\ \langle \delta x \rangle &= \langle \delta x^3 \rangle = 0, \quad \langle \delta x^2 \rangle = \frac{k_B T}{a^*}, \quad \langle \delta x^4 \rangle = 3 \left(\frac{k_B T}{a^*} \right)^2\end{aligned}\quad (61)$$

以上の結果から、変分自由エネルギーが3個の項、つまり Stoner-Wohlfarth 理論による自由エネルギー $\phi(x_0^*)$ 、調和近似したゆらぎの影響による自由エネルギー $F_0(a^*)$ 、非線形項に起因する補正項 ΔF の和として求まる。

$$\begin{aligned}
 F(x_0^*, a^*) &= \phi(x_0^*) + F_0(a^*) + \Delta F \\
 \phi(x_0^*) &= \frac{1}{2}ax_0^{*2} + \frac{1}{4}bx_0^{*4}, \quad F_0(a^*) = -\frac{1}{2}k_B T \log \left(\frac{2\pi k_B T}{a^*} \right) \\
 \Delta F &= \frac{1}{2}a \left(\frac{k_B T}{a^*} \right) + \frac{1}{4}b \left[6x_0^{*2} \left(\frac{k_B T}{a^*} \right) + 3 \left(\frac{k_B T}{a^*} \right)^2 \right] - \frac{1}{2}k_B T
 \end{aligned} \tag{62}$$

第1項、第2項は変分パラメータ x_0^* 、 a^* を含むため、厳密には Stoner-Wohlfarth 理論や調和近似で求まる自由エネルギーとは異なる。第3項の ΔF は非線形の効果を検討に入れたために現れる補正項である。この結果を極小にする条件から、2つの変分パラメータの値が下記のように決まる。

- a^* に関する極小の条件

$$\frac{\partial F}{\partial a^*} = 0 : \therefore a^* = a + 3b(x_0^{*2} + \langle \delta x^2 \rangle), \quad \langle \delta x^2 \rangle = \frac{k_B T}{a^*} \tag{63}$$

- x_0^* に関する極小の条件

$$\frac{\partial F}{\partial x_0^*} = 0 : \therefore x_0^* [a + 3b(x_0^{*2} + \langle \delta x^2 \rangle)] = 0 \tag{64}$$

いずれの式にも自由エネルギーの極小値を与える x_0^* の周りの非線形ゆらぎの影響が現れている。特に (64) の $x_0^* \neq 0$ の場合には、 $a + 3b(x_0^{*2} + \langle \delta x^2 \rangle) = 0$ の条件から x_0^{*2} の値が決まる。(63) の a^* についての式の右辺に現れる $\langle \delta x^2 \rangle$ は、 a^* と温度 T の関数である。この条件を a^* について解くことにより、調和振動子の ω^2 に対応する2次の係数 a^* に温度依存性が現れる。式の両辺に a^* が現れるため、 a^* の温度依存性を求めるには、この式を a^* に関して self-consistent に解く必要がある。

2.5 SCR Spin Fluctuation Theory

2.5.1 Approximate Free Energy of SCR Model

(45) の SCR モデルの自由エネルギーも、例として説明した簡単なモデルと同様に変分計算によって求めることができる。その時必要となる自由エネルギー $\bar{F} = F_{SW} + F_0 + \langle \Phi - \Phi_0 \rangle$ に含まれる項のうち、 F_0 と $\langle \Phi - \Phi_0 \rangle = \langle \Phi \rangle - \langle \Phi_0 \rangle$ についての計算結果を示す。まず F_0 は、

$$\begin{aligned}
 e^{-\beta F_0} &= \sum_{\{\mathbf{M}_q\}} e^{-\beta \Phi_0(\{\mathbf{M}_q\})} = \Pi_q \int d\mathbf{M}_q e^{-\beta \Phi_0(\{\mathbf{M}_q\})} = \Pi_q \left[\left(\frac{\pi k_B T}{\Omega_q^{\parallel}} \right)^{1/2} \left(\frac{\pi k_B T}{\Omega_q^{\perp}} \right) \right] \\
 F_0 &= -k_B T \sum_{q \neq 0} \left[\frac{1}{2} \log \left(\frac{\pi k_B T}{\Omega_q^{\parallel}} \right) + \log \left(\frac{\pi k_B T}{\Omega_q^{\perp}} \right) \right]
 \end{aligned} \tag{65}$$

と表される。次に熱平均値 $\langle \Phi \rangle$ 、

$$\langle \Phi \rangle = \sum_{q \neq 0} \frac{1}{2\chi_0(q)} \langle \mathbf{M}_q \cdot \mathbf{M}_{-q} \rangle + \frac{1}{4}b \sum_{\{q_i\}} \langle \mathbf{M}_{q_1} \cdot \mathbf{M}_{q_2} \mathbf{M}_{q_3} \cdot \mathbf{M}_{q_4} \rangle + \dots \tag{66}$$

の第2項は、次のように表される。

$$\begin{aligned} \sum_{\{\mathbf{q}_i\}} \langle \mathbf{M}_{\mathbf{q}_1} \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{q}_2} \mathbf{M}_{\mathbf{q}_3} \cdot \mathbf{M}_{-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_3} \rangle &= M_0^2 \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \left[2 \langle \mathbf{M}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{M}_{-\mathbf{q}} \rangle + 4 \langle M_{\mathbf{q}}^{\parallel} \cdot M_{-\mathbf{q}}^{\parallel} \rangle \right] \\ &+ \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}' \neq 0} \left[\langle \mathbf{M}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{M}_{-\mathbf{q}} \rangle \langle \mathbf{M}_{\mathbf{q}'} \cdot \mathbf{M}_{-\mathbf{q}'} \rangle + 2 \sum_{\alpha} \langle M_{\mathbf{q}}^{\alpha} \cdot M_{-\mathbf{q}}^{\alpha} \rangle \langle M_{\mathbf{q}'}^{\alpha} \cdot M_{-\mathbf{q}'}^{\alpha} \rangle \right] \end{aligned} \quad (67)$$

上の右辺の第1項は、左辺の波数についての和のうち、4つの波数の2つが同時にゼロとなる ($\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_2 = \mathbf{0}$ 、または $\mathbf{q}_3 = \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{0}$) の場合と、($\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_3 = \mathbf{0}$ 、または $\mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3 = \mathbf{0}$) の場合を表している。後者の場合に現れる $\langle \mathbf{M}_0 \cdot \mathbf{M}_{\mathbf{q}} \mathbf{M}_0 \cdot \mathbf{M}_{-\mathbf{q}} \rangle$ の値は、発生するモーメントと同じ平行成分のゆらぎだけが寄与し、 $M_0^2 \langle M_{\mathbf{q}}^{\parallel} M_{-\mathbf{q}}^{\parallel} \rangle$ で与えられる。第2項はどの波数もゼロにならない場合を表している。ガウス分布についての平均では、2つの波数の和がゼロとなるときだけ、つまり $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = 0$ 、または $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_3 = 0$ が成り立つときにだけ平均値が有限に残る。この後者の場合はすべてが同じ成分のときにだけ平均値が残る。ゆらぎの2乗振幅の値は以下の通りである。

$$\begin{aligned} \langle |\mathbf{M}_{\mathbf{q}}^{\parallel}|^2 \rangle &= \langle \mathbf{M}_{\mathbf{q}}^{\parallel} \cdot \mathbf{M}_{-\mathbf{q}}^{\parallel} \rangle = \frac{k_B T}{2\Omega_{\mathbf{q}}^{\parallel}}, \quad \langle |\mathbf{M}_{\mathbf{q}}^{\perp}|^2 \rangle = \langle \mathbf{M}_{\mathbf{q}}^{\perp} \cdot \mathbf{M}_{-\mathbf{q}}^{\perp} \rangle = \frac{k_B T}{\Omega_{\mathbf{q}}^{\perp}} \\ \langle |\mathbf{M}_{\mathbf{q}}|^2 \rangle &= \langle \mathbf{M}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{M}_{-\mathbf{q}} \rangle = \langle |\mathbf{M}_{\mathbf{q}}^{\parallel}|^2 \rangle + \langle |\mathbf{M}_{\mathbf{q}}^{\perp}|^2 \rangle = k_B T \left(\frac{1}{2\Omega_{\mathbf{q}}^{\parallel}} + \frac{1}{\Omega_{\mathbf{q}}^{\perp}} \right) \end{aligned} \quad (68)$$

したがって、熱平均 $\langle \Phi_0 \rangle$ も以下のように求まる。

$$\langle \Phi_0 \rangle = \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \left(\Omega_{\mathbf{q}}^{\parallel} \langle |\mathbf{M}_{\mathbf{q}}^{\parallel}|^2 \rangle + \Omega_{\mathbf{q}}^{\perp} \langle |\mathbf{M}_{\mathbf{q}}^{\perp}|^2 \rangle \right) = \frac{3}{2} k_B T \sum_{\mathbf{q} \neq 0} 1 = \frac{3}{2} N_0 k_B T \quad (69)$$

以上の結果をまとめると、変分自由エネルギーは次のように表される。

$$\begin{aligned} \bar{F}(\Omega^{\perp}, \Omega^{\parallel}, M_0, T) &= F_{SW}(M_0, T) + F_0(\Omega^{\perp}, \Omega^{\parallel}) + \langle \Phi - \Phi_0 \rangle \\ F_{SW} &= \frac{1}{2\chi_0(\mathbf{0})} M_0^2 + \frac{1}{4} b M_0^4 \\ F_0 &= -k_B T \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \left[\frac{1}{2} \log \left(\frac{\pi k_B T}{\Omega_{\mathbf{q}}^{\parallel}} \right) + \log \left(\frac{\pi k_B T}{\Omega_{\mathbf{q}}^{\perp}} \right) \right] \\ \langle \Phi - \Phi_0 \rangle &= -\frac{3}{2} N_0 k_B T + k_B T \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \left\{ \frac{1}{2\chi_0(\mathbf{q})} \left(\frac{1}{2\Omega_{\mathbf{q}}^{\parallel}} + \frac{1}{\Omega_{\mathbf{q}}^{\perp}} \right) + \frac{1}{2} b M_0^2 \left(\frac{3}{2\Omega_{\mathbf{q}}^{\parallel}} + \frac{1}{\Omega_{\mathbf{q}}^{\perp}} \right) \right\} \\ &+ \frac{1}{4} b k_B^2 T^2 \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}' \neq 0} \left\{ \left(\frac{1}{2\Omega_{\mathbf{q}}^{\parallel}} + \frac{1}{\Omega_{\mathbf{q}}^{\perp}} \right) \left(\frac{1}{2\Omega_{\mathbf{q}'}^{\parallel}} + \frac{1}{\Omega_{\mathbf{q}'}^{\perp}} \right) + 2 \left(\frac{1}{4\Omega_{\mathbf{q}}^{\parallel} \Omega_{\mathbf{q}'}^{\parallel}} + \frac{1}{2\Omega_{\mathbf{q}}^{\perp} \Omega_{\mathbf{q}'}^{\perp}} \right) \right\} \end{aligned} \quad (70)$$

2.5.2 Variational Minimum Conditions

得られた自由エネルギーの最適化の条件から、変分パラメータ $\Omega_{\mathbf{q}}^{\parallel}$, $\Omega_{\mathbf{q}}^{\perp}$, M_0 の値を決める必要がある。その結果は次のようになる。

- $\Omega_{\mathbf{q}}^{\perp}$ ($\mathbf{q} \neq 0$) に関する変分条件: $\frac{\partial \bar{F}(\Omega_{\mathbf{q}}^{\perp}, \Omega_{\mathbf{q}}^{\parallel}, M_0, T)}{\partial \Omega_{\mathbf{q}}^{\perp}} = 0$

$$\Omega_{\mathbf{q}}^{\perp} = \frac{1}{2\chi_0(\mathbf{q})} + \frac{1}{2} b M_0^2 + \frac{1}{4} b k_B T \sum_{\mathbf{q}' \neq 0} \left(\frac{1}{\Omega_{\mathbf{q}'}^{\parallel}} + \frac{2}{\Omega_{\mathbf{q}'}^{\perp}} \right) + \frac{1}{2} b k_B T \sum_{\mathbf{q}' \neq 0} \frac{1}{\Omega_{\mathbf{q}'}^{\perp}} \quad (71)$$

- $\Omega_q^\parallel$ ($\mathbf{q} \neq \mathbf{0}$) に関する変分条件: $\frac{\partial \bar{F}(\Omega_q^\perp, \Omega_q^\parallel, M_0, T)}{\partial \Omega_q^\parallel} = 0$

$$\Omega_q^\parallel = \frac{1}{2\chi_0(\mathbf{q})} + \frac{3}{2}bM_0^2 + \frac{1}{4}bk_BT \sum_{\mathbf{q}' \neq \mathbf{0}} \left(\frac{1}{\Omega_{q'}^\parallel} + \frac{2}{\Omega_{q'}^\perp} \right) + \frac{1}{2}bk_BT \sum_{\mathbf{q}' \neq \mathbf{0}} \frac{1}{\Omega_{q'}^\parallel} \quad (72)$$

- M_0 に関する変分条件: $\frac{\partial \bar{F}(\Omega_q^\perp, \Omega_q^\parallel, M_0, T)}{\partial M_0} = h$

$$\frac{h}{M_0} = \frac{1}{\chi_0(\mathbf{0})} + bM_0^2 + \frac{3}{2}bk_BT \sum_{\mathbf{q}' \neq \mathbf{0}} \frac{1}{\Omega_{q'}^\parallel} + bk_BT \sum_{\mathbf{q}' \neq \mathbf{0}} \frac{1}{\Omega_{q'}^\perp} \quad (73)$$

(71)、(72) において左辺は逆磁化率を意味するが、右辺には調和的なゆらぎに起因する項に各成分毎に異なる非線形のゆらぎの寄与が付け加わっている。

常磁性状態 ($T > T_c$) の場合には $M_0 = 0$ となり、ゆらぎの振幅は等方的になる。したがって $\Omega_q^\perp = \Omega_q^\parallel$ が成り立ち、成分による違いがなくなるため1つの式になる。(71) または (72) より、

$$\Omega_q = \frac{1}{2\chi_0(\mathbf{q})} + \frac{5}{4}bk_BT \sum_{\mathbf{q}' \neq \mathbf{0}} \frac{1}{\Omega_{q'}} \quad (\mathbf{q} \neq \mathbf{0}) \quad (74)$$

が成り立つ。また、 $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ の場合も (73) より磁化率を計算すれば (74) の $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ の場合に帰着する (磁化率の計算は 3.4 節を参照)。

2.6 New Origin of Curie-Weiss Law

(74) の結果を利用し、SCR 理論で磁化率の温度依存性を求めるための式を導くことができる。そのためにこの右辺の第 2 項を、(68) の第 3 式の常磁性状態の場合の成り立つ次式を用いてまず書き換えてみる。

$$\langle \mathbf{M}_q \cdot \mathbf{M}_{-q} \rangle = \frac{3k_BT}{2\Omega_q} \quad (75)$$

(49) からわかるように (74) の左辺は磁化率の逆数に対応し、右辺の第 2 項は (75) を用いてゆらぎの振幅の熱平均として表される。この $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ の成分として磁化率の温度依存性を求めるための式が得られる。

$$\frac{1}{\chi(\mathbf{0})} = \frac{1}{\chi_0(\mathbf{0})} + \frac{5}{3}b \sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{M}_q \cdot \mathbf{M}_{-q} \rangle \quad (76)$$

この右辺には、Stoner-Wohlfarth 理論で得られる逆磁化率に加え、第 2 項に非線形のゆらぎの寄与が存在する。この項の係数として 4 次の展開係数 b が現れていることから非線形の効果によって生じた項であることがわかる。この項の熱ゆらぎの振幅の温度依存性を支配する原因には次の 2 つがある。

1. 熱エネルギー (量子力学的取り扱いの際に生じる、ボーズ分布関数の温度依存性)

2. 磁化率 $\chi(q)$ の温度依存性: 磁気的な相関距離 $\lambda(T)$ の温度依存性

熱ゆらぎの振幅の計算に必要な磁化率の波数依存性は、次のように表わされる。

$$\chi(q) = \frac{\chi(0)}{1 + q^2/\kappa^2(T)}, \quad \kappa^2(T) = \frac{1}{\lambda^2(T)} \equiv \frac{A'}{\chi(0)} \quad (77)$$

これからわかるように、 $\lambda(T)$ の変化は磁気的な励起スペクトルの形の温度変化に影響を及ぼす。ここで $\kappa^2(T)$ は、磁気相関長の 2 乗の逆数 $\lambda^{-2}(T)$ で定義され、静的磁化率 $\chi(0)$ の逆数に比例する。したがって、(76) を用いて磁化率の温度依存性を求めようとするとな必要な右辺の第 2 項の計算に、求めるべき値 $\chi(0)$ 自身の値が必要になる。このように、 $\chi(0)$ についての超越方程式 (76) の解を自己矛盾がないように求めようとするところから、この理論は SCR(Self-Consistent Renormalization) 理論と呼ばれるようになった。

2.6.1 Time-Dependence of Order Parameter

以上は説明を簡単にするために秩序パラメータである磁化の空間変化のみを考慮し、時間変化については無視した。一般的に時間変化を無視することは次のような意味がある。

- 量子力学では交換関係の存在によって力学的な運動が生ずる。したがって、時間変化を無視することは量子力学的な交換関係を無視することになる。つまり古典近似に相当する。
- 時間変化を無視した古典近似は、一般に高温で正当化される。

高温近似が成り立つ状況かどうかの判断に、系の励起エネルギーと温度との大小関係についての基準、

$$W \lesssim k_B T \quad (78)$$

を用いることができる。 W は対象としている系のエネルギー準位の分布幅を特徴づけるエネルギーを表し、その具体例としては、

- 格子振動の場合: 分布幅はデバイ温度で決まる。 $W \sim k_B \Theta$
励起エネルギー幅はデバイ温度で決まるため、デバイ温度よりも高温で高温近似が成り立ち、比熱についてのデュロン・プティの法則が成り立つ。低温では量子力学的な効果が現れる。
- 局在磁性の場合: 分布幅は交換相互作用 J で決まる。 $W \sim J \sim k_B T_c$
励起エネルギーの分布が交換相互作用と同程度であり、臨界温度よりも高温で高温近似が成り立ち Curie-Weiss 則が成り立つ。
- 遍歴磁性の場合: 上の 2 つの例とは異なり、通常は $k_B T \ll W$ が成り立つ。温度が系の特徴的なエネルギースケールに比べて非常に小さい状況が実現し、高温近似は一般に適用できない。

高温近似が適用できない場合には、高いエネルギー励起を要する自由度の凍結が起こる。励起エネルギーが波数に依存する場合には、波数によって熱的に励起される自由度が制限を受ける。つまり時間変化を考慮に入れた量子力学的な効果を取り入れることにより、平均値の計算に現れる波数積分には、温度に依存する上限波数が現れると考えることもできる。

2.6.2 Self-Consistent Equation

臨界温度を決める条件として、臨界温度での磁化率が発散する（あるいは逆磁化率が0になる）ことを用いることができる。ゆらぎの効果を取り入れることにより一般にこの温度は低下する。

$$0 = \frac{1}{\chi_0(0)} + \frac{5}{3}b \sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{M}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{M}_{-\mathbf{q}} \rangle (T_c) \quad (79)$$

この式を用いて (76) に現れる逆磁化率 $1/\chi_0(0)$ を消去すると、磁化率の温度依存性を求めるための方程式が次のように求まる。

$$\sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{M}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{M}_{-\mathbf{q}} \rangle (T) = \sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{M}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{M}_{-\mathbf{q}} \rangle (T_c) + \frac{3}{5b} \chi^{-1}(0) \quad (80)$$

この式を解いて磁化率の温度依存性が求まる。ただし、ゆらぎの振幅 $\langle \mathbf{M}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{M}_{-\mathbf{q}} \rangle (T)$ を計算する式の中にも磁化率の値が含まれていることに注意する必要がある。局在スピンモデルでは、上の右辺の第2項が存在せず、高温近似が成り立つ状況が実現している。左辺のスピンゆらぎの振幅の値を求めるには、揺動散逸定理を用いて次のように計算する必要がある。

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{M}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{M}_{-\mathbf{q}} \rangle &\propto \int_0^\infty d\omega n(\omega) \text{Im}\chi(q, \omega) \\ \text{Im}\chi(q, \omega) &= \chi(q) \frac{\omega \Gamma_q}{\omega^2 + \Gamma_q^2}, \quad \Gamma_q = \Gamma_0 q(\kappa^2 + q^2) \\ \chi(q) &= \frac{1}{1 + q^2/\kappa(T)^2}, \quad \kappa(T)^2 = \frac{1}{\lambda(T)^2} \propto \frac{1}{\chi(0)} \end{aligned} \quad (81)$$

金属磁性の取扱いでは高温近似を用いることはできない。周波数 ω に関する積分では、ボーズ分布関数をそのまま残して積分を計算する必要がある。このような数値計算を行って求めた磁化率の温度依存性の結果が Moriya, Kawabata (1973) によって示されている ([2] の Fig. 2)。計算で得られた逆磁化率の温度依存性は厳密には直線にならないものの、かなり直線に近い依存性を示す様子が図からわかる。実験的に得られた金属磁性体の逆磁化率の温度依存性も正確な直線になるわけではないことを考慮すれば、上記の計算結果は実験とよく一致すると考えられる。この数値計算の結果からもわかるように、SCR 理論によって遍歴電子磁性体で観測される磁化率の Curie-Weiss 則の温度依存性を説明できたと考えられた。

2.7 Summary

最後に SCR 理論から導かれる主な磁気的性質を、Stoner-Wohlfarth 理論と比較して表 3 に示す。2つの理論の一番の相違は相転移に関与する励起について、SCR 理論ではボーズ粒子的な励起を考えるのに対し、Stoner-Wohlfarth 理論ではフェルミ粒子的な励起を考える点にある。相転移現象についての関与については、ボーズ粒子的な集団励起を考えるのが自然であり、その点で Stoner-Wohlfarth 理論には無理がある。磁化率の温度依存性に関しては、SCR 理論は広い温度範囲で $(T - T_c)^{-1}$ に比例する Curie-Weiss 則に従う温度依存性を説明できる。一方 Stoner-Wohlfarth 理論では、広い温度範囲では $(T^2 - T_c^2)^{-1}$ に比例する温度依存性が現れ、臨界点近くに限って近似的に Curie-Weiss 則が成り立つ。自発磁化の温度依存性については、どちらも M^2 の変化が低温で T^2 に比例する。ただし、SCR 理論では臨界点近傍で M^2 は $(T_c^{4/3} - T^{4/3})$ に比例する。基底状態ではどちらもバンド理論が成り立つと考えている。有限温度の場合に熱ゆらぎの寄与を考え

	SCR Theory	SW Theory
相転移に関与する励起	集団励起 (Boson)	個別励起 (Fermion)
磁化率の温度依存性	$(T - T_c)^{-1}$	$(T^2 - T_c^2)^{-1}$
自発磁化 ¹⁾		
$T/T_c \ll 1$	$M^2 - M_s^2 \propto T^2$	$M^2 = M_s^2(1 - T^2/T_c^2)$
$T/T_c \lesssim 1$	$M^2 \propto (T_c^{4/3} - T^{4/3})$	
基底状態		バンド理論
磁化曲線		$H = aM + bM^3$
磁気熱膨張 ($T > T_c$)	有	無

1) SCR 理論の秩序状態についての取扱いは、スピン空間における球対称性が無視されている。

表 3: SCR 理論と Stoner-Wohlfarth 理論の比較

る点は、SCR 理論の特徴である。磁化曲線の形については、2 次の展開係数の温度依存性に違いがあるものの、 M 依存性の式はどちらも同じである。また、後で問題になることであるが、ここで挙げた SCR 理論の秩序状態での自発磁化の温度依存性の結果は、スピン空間における系の対称性を無視して得られたものである。

SCR 理論の基本的な考えを、次の様にまとめておく。

- スピンゆらぎの振幅が温度変化する

したがって、金属磁性の起源は局在磁性とは異なる。金属磁性の Curie-Weiss 則 の説明には、非線形のゆらぎの効果を取り入れることが重要である。

- 4 次の展開係数 (モード間結合係数) の重要性

– フェルミ面近傍の状態密度の形状を反映して値が決まる。

基底状態については、Stoner-Wohlfarth 理論と同様にバンド理論が成り立つと仮定する。

– 温度変化は小さく無視できる。

磁性が発生する状況では 2 次の係数はそもそも値が小さいので非線形効果の影響が大きく温度変化するが、4 次の係数にこれは当てはまらない。

- ゼロ点ゆらぎが存在するが、その温度、磁場依存性は無視できる

SCR 理論が発表されて以来、我が国の磁性の実験グループによって理論の結果を検証するための努力が行われた。その代表的なグループと、対象となった典型物質を挙げておく。

- 益田、安達グループ (名大)、石川グループ (東北大)、安岡グループ (物性研)、小川 (電総研)
- 主な典型物質: MnSi, Ni₃Al, ZrZn₂, Sc₃In

3 Successes and Difficulties of SCR Theory

SCR 理論は金属磁性体の多くの磁氣的性質の説明にたいへん成功した理論であると現在でも信じられているが、実際には色々と不都合な点もある。そのことについてもはっきりとさせておく必要があるように思われる。そこでまず、SCR 理論の評価の高い点について触れ、その後で問題点について述べていく。

3.1 Experimental Check of SCR Theory

SCR 理論ではスピンの熱ゆらぎの振幅の増大により、その温度依存性を反映して磁化率の Curie-Weiss 則に従う温度依存性が生じると考えている。つまり両者の間には密接な関係がある。

Curie-Weiss 則の起源 $\longleftrightarrow$ スピンの熱ゆらぎ振幅の増大

この考えが正しいかどうかの検証には、常磁性領域においてスピンゆらぎに相当する磁氣的な集団励起が存在し、それが温度変化することを実験的に明らかにすればよい。こうした検証に関わる中性子非弾性散乱実験が MnSi について、K. R. A. Ziebeck (1982) と Y. Ishikawa (1985) の 2 つのグループによって同じ頃に行われた。特に中性子散乱実験はスピンゆらぎの熱振幅の強度を周波数、波数に対してプロットすることができるため、目に見える形でスピンゆらぎの様子を実験的に取り出すことができる。これらの結果も紹介する。

3.1.1 Quantative Comparison with Experiments

実験的に得られた結果を SCR 理論による計算結果と定量的に比較するため、次の 3 個の独立なパラメータが定義されている。うち 2 個はゆらぎのスペクトル分布幅を特徴づけるパラメータであり、残り 1 つは非線形ゆらぎの間に働く結合の強さを表すパラメータである。

1. ゆらぎのスペクトル分布を特徴づけるパラメータ: T_0 , T_A

SCR 理論によれば、物質の磁性はスピンゆらぎのスペクトル分布によって大きな影響を受ける。そのため、実験との比較のためにはスペクトルの分布幅を表すパラメータの導入が必要であった。スピンゆらぎの振幅は動的磁化率の虚数部を用いて計算される。常磁性相の場合、低エネルギー、長波長領域におけるスピンゆらぎのスペクトル、つまり動的磁化率の虚数部の周波数、および波数依存性はどちらもローレンツ型 (2 重ローレンツ型、Double Lorentzian Form) の分布に従う。したがって、周波数依存性は、

$$\text{Im}\chi(q, \omega) = \chi(q, 0) \frac{\omega \Gamma_q}{\omega^2 + \Gamma_q^2}, \quad \Gamma_q = \Gamma_0 q(q^2 + \kappa^2(T, H)) \quad (82)$$

となり、 ω に関する奇関数である虚数部は、原点近傍で ω に比例する。波数依存性は、次のように表される。

$$\chi(q, 0) = \chi(0, 0) \frac{1}{1 + q^2/\kappa^2(T, H)}, \quad \kappa^2(T, H) = \frac{1}{\lambda^2(T, H)} \equiv \frac{N_0}{2A} \frac{1}{\chi(0, 0)} \quad (83)$$

ここで、 $\lambda(T, H)$ は磁気相関長、 N_0 は系に含まれる磁性原子の数、 A は波数依存性として現れる q^2 の比例定数である。(82) や (83) に含まれる相関波数の 2 乗 $\kappa^2(T, H)$ 、あるいは磁化率 $\chi(0, 0)$ の温度、磁場変化を通してスペクトルの形状が変化する。

上記のスピン揺らぎのスペクトルに対し、スペクトル幅 T_0 、 T_A は次のように定義される。

$$T_0 = \frac{\Gamma_0 q_B^3}{2\pi}, \quad T_A = \frac{N_0}{2} \left[\frac{1}{\chi(q_B, 0)} - \frac{1}{\chi(0, 0)} \right] \quad (84)$$

q_B はブリルアンゾーン境界を表す波数である。 T_0 は周波数スペクトル (82) の分布幅を表す。臨界点近傍では、磁気相関波数 κ の値が十分小さいためにこれを無視できる。原点でゼロの値をもつ (82) の減衰定数 Γ_q のゾーン境界での値は、

$$\Gamma_{q_B} = \Gamma_0 q_B (q_B^2 + \kappa^2) \sim \Gamma_0 q_B^3, \quad \therefore T_0 \equiv \frac{\Gamma_0 q_B^3}{2\pi} \quad (85)$$

となり、これを周波数スペクトルの幅として T_0 が定義できる。

一方 T_A は、磁化率の波数依存性の分布幅を表す。ここで用いる μ_B^2 で割った磁化率の逆数はエネルギーの単位をもつ。そこで、波数空間における (原子当たりの) 磁化率の逆数の分布幅 (原点と q_B での値の比較) からスペクトル幅に対応する温度 T_A を評価することができる。

$$T_A = \frac{N_0}{2} \left[\frac{1}{\chi(q_B, 0)} - \frac{1}{\chi(0, 0)} \right] = \frac{N_0}{2\chi(0, 0)} \frac{q_B^2}{\kappa^2} = A q_B^2 \quad (86)$$

(83) から、 $\kappa^2(H, T)\chi(0, 0) \equiv N_0/2A$ が定数になることに注意する。

スペクトル幅を表す T_0 や T_A は、格子振動のデバイ温度 Θ_D に対応すると思えばよい。または、Heisenberg モデルの交換相互作用に対応するとも考えてもよい。したがって、Heisenberg モデルでは、これら 2 つの値がほぼ同じ値となると考えられる。遍歴磁性の場合はこれに対し、2 つの独立なパラメータが必要であるという特徴がある。実際に、実験的にはこれらについて全く異なる値が得られ、場合によっては 1 桁も大きさが違う。

2. ゆらぎの非線形項の係数: 自由エネルギーの展開係数 b

非線形の効果を表す自由エネルギーの展開係数 b も、実験から直接求めることができる。例えば磁化曲線の Arrott プロット、

$$H = aM + bM^3 \quad \therefore M^2 = -\frac{a}{b} + \frac{1}{b} \frac{H}{M} \quad (87)$$

を利用し、磁化測定で得られた M^2 の値を、 M/H に対してプロットして得られる勾配の値から b の値を求めることができる。

3.1.2 Determination of Parameters of the Theory

理論で導かれた結果が正しいことを定量的に実験で検証するためには、上で説明した 3 個のパラメータの値がすでに決まっていることが前提となる。パラメータの決定に用いた実験とは全く異なる別の性質についての実験結果を、既存のパラメータの値を用いた理論計算と定量的に比較することによって検証が可能となる。

すでに述べたように、SCR 理論に含まれる独立なパラメータは、スペクトル幅に関係する T_0 、 T_A と、非線形のモード間結合定数 b の 3 個である。この b 以外の値については、以下の方法で実験的に評価することができる。

- T_0, T_A :
中性子散乱を利用してスピンゆらぎのスペクトルを直接測定することができる。得られた強度の波数、周波数領域における分布幅から評価できる。
- T_0 :
NMR の緩和時間 T_1 を測定し、その温度依存性から T_0 を決定できる。
- 基底状態の原子あたりのモーメントと臨界温度 T_c の間に成り立つ関係式の利用

$$\frac{\sigma_s^2}{4} = \frac{5T_0 C_{4/3}}{T_A} \left(\frac{T_c}{T_0} \right)^{4/3}, \quad C_{4/3} \sim 1 \quad (88)$$

σ_s は基底状態における磁気モーメントの大きさを μ_B 単位に直したものである。磁化測定を用いて自発磁化 σ_s と臨界温度 T_c の値が求められれば、SCR 理論で得られた (88) の関係式を利用し、NMR の緩和時間の測定で得られた T_0 の値から T_A を決めることができる。

例えばこのようにして 3 個のパラメータが決定できれば、理論計算で磁化率の温度依存性を計算し、その逆磁化率の温度勾配からキュリー一定数を求めることによって有効磁気モーメントの値が得られる。この値を磁化率の温度依存性の実験結果と定量的に比較することができる。このような方法を用いて行われた定量的な検証の例が、すでに報告されている。具体的な実験結果との比較は第 6 章で取り上げる。

3.1.3 Neutron Scattering Experiments

非弾性中性子散乱の実験について簡単に紹介する。中性子散乱実験では、図 3 に示すように、原子炉から取り出された中性子を磁性体に照射し、散乱される中性子の強度を別の場所で観測する。入射中性子と散乱中性子のエネルギー差から、散乱に伴う試料内部の励起の周波数 $\hbar\omega$ を見積もることができる。一方運動量保存則から、散乱角は励起の波数に対応する。このようにして散乱強度 $S(\mathbf{q}, \omega)$ を中性子のエネルギー変化 $\hbar\omega$ と、散乱角から決まる波数 $\mathbf{q}$ の関数として求めることができる。中性子散乱で求まる散乱強度は、ある温度因子を乗じた動的磁化率の虚数部の値に比例することが知られている。

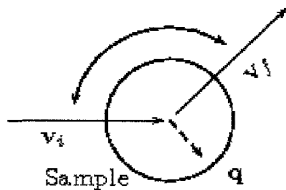


図 3: 中性子散乱の模式図

$$S(\mathbf{q}, \omega) \propto \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \text{Im}\chi(\mathbf{q}, \omega) = \begin{cases} [1 + n(\omega)] \text{Im}\chi(\mathbf{q}, \omega), & \omega \geq 0 \\ n(|\omega|) \text{Im}\chi(\mathbf{q}, |\omega|), & \omega < 0 \end{cases} \quad (89)$$

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

$$\hbar\omega = \varepsilon(v_i) - \varepsilon(v_f), \quad \varepsilon(v) = Mv^2/2$$

後の説明で必要となるので、ここで $S(\mathbf{q}, \omega)$ が $\omega = 0$ に関して非対称であることに注意しておく。常磁性の場合、磁化率の虚数部は変数 ω に関して奇関数であるが、付随する温度因子は ω の符号の変化に関する対称性を持たない。この温度因子を ω の正負の場合に分けて考えてみる。 ω が

正の場合この因子は $1 + n(\omega)$ と表され、負の場合はボーズ因子 $-n(|\omega|)$ に等しい。ボーズ因子との積 $n(\omega)\text{Im}\chi(q, \omega)$ は、熱的な励起によるものであることから熱ゆらぎの寄与を表す。また、ボーズ因子を含まない項 $\text{Im}\chi(q, \omega)$ は、絶対零度でも有限の値をもつことからゼロ点ゆらぎの寄与であると考えられる。 ω が負の部分は、入射した中性子が試料からエネルギーを受け取り (gain) 高いエネルギーとなって散乱される過程を表し (磁化率の虚数部も $\text{Im}\chi(q, \omega) = -\text{Im}\chi(q, |\omega|)$ の関係から負になるので強度は正である)、温度が低いほどその絶対値は小さくなる。一方 ω が正の場合は、入射された中性子が試料にエネルギーを与え (loss)、低いエネルギーとなって散乱される過程に対応する。Isikawa のグループはこの非対称性に注目した。 ω が正の部分はゼロ点ゆらぎと熱ゆらぎ双方の振幅が寄与するため非常に大きな強度をもつ。一方 ω が負の強度にはゼロ点ゆらぎの寄与が含まれないため、この部分から単独で熱ゆらぎの温度依存性だけを求めることができる。

MnSi について行った中性子散乱実験の結果が Ishikawa et al. (1985) によって報告されている [3]。この論文の Fig. 3 は波数を横軸 q とし、周波数を縦軸 $\hbar\omega$ とする平面内で、散乱強度を等高線の形でプロットしたものである。参考までに述べると、この物質の臨界温度は 30K である。温度の増大とともにスペクトルの幅が広がる傾向がわかる。常磁性状態で観測されたこの Fig. 3 の散乱強度のプロファイルを用い、周波数領域の分布幅の波数依存性について ローレンツ型の分布を仮定して解析した結果が同じ論文の Fig. 7 である。いずれの温度でも、スペクトル幅が $q(\kappa^2 + q^2)$ に比例することから、特に長波長領域で寿命の長い励起が存在することがわかる。これは金属強磁性の場合の減衰定数の波数依存性、 $\Gamma_q \propto q(\kappa^2 + q^2)$ 、を実験的に支持する結果でもある。

Ishikawa は、Fig. 3 の負の周波数領域の散乱強度を、周波数に関して積分することにより、つまり $\int_{-\infty}^0 S(q, \omega) d\omega$ の値から熱ゆらぎの振幅を求めた。3つの温度についてのそれぞれの積分値に $4\pi q^2$ をかけた値の波数依存性が Fig. 6 として示されている。この値を波数 q で積分すれば、局所的な熱ゆらぎの振幅が求まる。この図をみればわかるように、ほぼ全ての波数領域で温度とともに振幅の値が増大し、波数についての積分値も同様に増大する。つまり、常磁性領域で温度とともに熱ゆらぎの振幅が増大する様子がはっきり示された。これにより Ishikawa は、SCR 理論の主張する熱ゆらぎの振幅の温度依存性を直接実験的に確かめることができたと考えた。

この結果は、SCR 理論を支持する決定的な証拠のように考えられた。ただし、解析に用いられた負の周波数領域の強度は弱く、そのため誤差も大きい。強度が強い正の領域のデータを用いずに、わざわざかなり苦労して熱ゆらぎの成分だけを取り出すために行った解析であったことを指摘しておきたい。

3.1.4 Temperature Dependence of Squared Local Moments

遍歴電子磁性体のスピンゆらぎの振幅の温度依存性の特徴について、局在磁性の場合との相違を際立たせる目的で図 4 がよく用いられる。この図の縦軸は、局所的なスピンの 2 乗振幅を表している。Heisenberg モデルの場合は、局所的なスピンの 2 乗振幅は保存量であるため、(38) に示したように温度によらず一定である。図では温度変化のない温度軸と平行な直線を用いてその温度依存性が示されている。それに対し、SCR 理論の場合はゼロ点ゆらぎの寄与を無視するため、発生した自発磁化と熱ゆらぎの両方がこのスピン振幅に寄与すると考えられる。自発磁化は温度上昇に従って減少し、臨界温度より高温では消失する。一方、熱ゆらぎの振幅は温度の増加とともに増大する。 T_c 以上では (76) により、スピンの 2 乗振幅は磁化率の逆数に比例し、Curie-Weiss 則を反映した温度に比例する増加を示す。基底状態では、局所的なスピンの 2 乗振幅は自発磁化の 2 乗

σ_s^2 で与えられ、臨界温度では熱ゆらぎの振幅のみがこれに寄与する。また、臨界点での熱ゆらぎの振幅と σ_s^2 の値の関係式、

$$\langle S_i^2 \rangle_T(T_c) = \frac{3}{5} \sigma_s^2 \quad (90)$$

が成り立つことが知られている。これらのことを考慮に入れて局所振幅の温度依存性をプロットしたのが図 4 である。上の直線が Heisenberg モデルの場合を表し、下の曲線は SCR 理論の場合である。ただし、この図を見る場合に少し注意が必要である。両者で同じ値が比較されているの

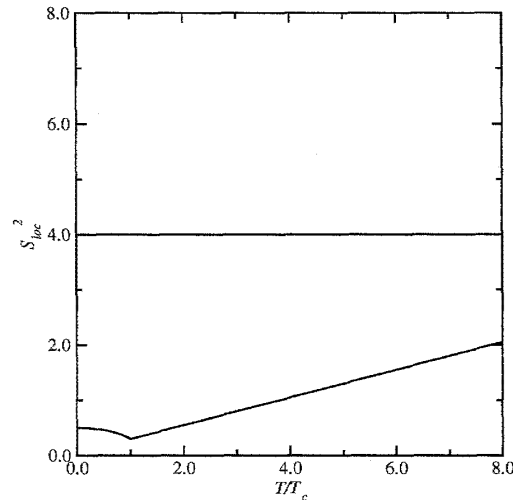


図 4: 磁気モーメントの振幅の温度依存性

ではないからである。局在モデルでスピンの大きさを S とすれば、縦軸にプロットされているのは、 $S(S+1)$ の値である。これには基底状態で S に比例するゼロ点ゆらぎの寄与が含まれている。遍歴モデルの場合はゼロ点ゆらぎの寄与を無視するため、局在モデルの S^2 に当たる部分だけがプロットされている。したがって、局在モデルの場合もスピン波の寄与を差し引けば、基底状態での値は S^2 となり、温度依存性が現れる。

3.2 Achievements of the Theory

SCR スピンゆらぎ理論の成果については次のようにまとめることができる。

- 磁化率の温度依存性について、Curie-Weiss 則の温度依存性の起源を明らかにした。

この成果は、以下の項目の重要性の認識に基づくものである。

- 磁気的低エネルギー励起の存在
- スピンの熱ゆらぎの自由エネルギーへの寄与
- ゆらぎの非線形のモード間相互作用

- 金属磁性と局在磁性との違いや新たな見解の確立に寄与した。

Stoner-Wohlfarth 理論との違いや、常磁性状態についての考え方などについて。

- 実験との定量的な比較による理論の検証に成功する。

ただし、これらは主に常磁性状態に関することであり、磁場効果については温度依存性と同程度の取扱いがなされたとは言い難い。

3.3 Difficulties in SCR Theory

次に、SCR 理論の問題点について説明する。SCR 理論には、1980 年代中頃の時点でも次のような未解決の問題が残されていた。

- 1 次相転移の困難

自発磁化の温度依存性は基底状態の値から温度上昇に伴い減少し、臨界温度で連続的にゼロになるはずである。しかし SCR 理論で自発磁化の温度依存性を計算すると、臨界温度である有限の値から突然ゼロになるという不連続な変化を示す。図 5 の左にその不連続の様子を示す。秩序状態では、系のもつ対称性を反映した取扱いが必要になるが、対称性を考慮した場合に不連続が生ずる。そこで初期の頃は、この困難を回避するため対称性を無視した取扱いがなされていた。

- 磁化曲線の Arrott プロットの勾配の温度変化

実験的には Arrott プロットの勾配は常に一定になるとは限られず、低磁場領域の勾配が少し急になる傾向がある。磁性体によっては、直線とはとても見なせないこともある（例：MnSi）。Wohlfarth は弱磁場領域の勾配に、 T^2 に比例する温度依存性が現れる（Ogawa による測定結果、[4] の Fig. 2、を図 5 右に示す）ことを指摘しているが、SCR 理論ではこのような直線からの外れや、勾配の温度依存性の取扱いはない。モード間結合理論を用いてこのような性質を説明することは難しい。

- ゼロ点ゆらぎの影響

SCR 理論では熱ゆらぎの温度依存性を考慮に入れるものの、ゼロ点ゆらぎの温度変化の影響は全く無視している。熱ゆらぎのみ考慮した場合に大きな温度依存性が現れても、ゼロ点ゆらぎの影響をさらに取り入れた場合に不都合が生ずる可能性もある。ゼロ点ゆらぎの温度依存性を考慮した場合、熱ゆらぎとの寄与が互いに打ち消し合い、全体としての温度変化が緩やかなものとなって Curie-Weiss 則をうまく説明できなくなる可能性がある。

図 6 の左の図は、Ziebeck らにより中性子散乱実験で得られた散乱強度を周波数と（正負の両方の部分）波数に関して積分した値の温度依存性を表す。実際は、散乱中性子のエネルギー分解をせず、すべての方向に散乱された中性子を集めた強度である。この図によれば、全スピンゆらぎの振幅が温度変化しているようには見えない。この論文が発表された当時、散乱強度のエネルギー分解をしていないことなどから、この実験結果についてはその精度の点で疑問視する声もあった。もし、この実験結果が正しいとすれば、ゼロ点ゆらぎの振幅も温度変化し、その温度依存性がほぼ熱ゆらぎの温度依存性を打ち消していると解釈できる。

- T_c 近傍の磁気比熱の異常

臨界温度直上の常磁性領域で磁気比熱の計算結果に異常な振る舞いが現れることも知られていた。Makoshi, Moriya による温度依存性の計算結果 ([5] の Fig. 4) を図 6 の右に示す。

これらのうちの自発磁化の 1 次転移的な不連続な変化と臨界温度近傍の比熱の異常については、早い時期から問題としての認識があった。ただし、1980 年頃の時点でも依然として解決されずに放置されていた。それほど本質的な問題ではないととらえられていた向きもある。

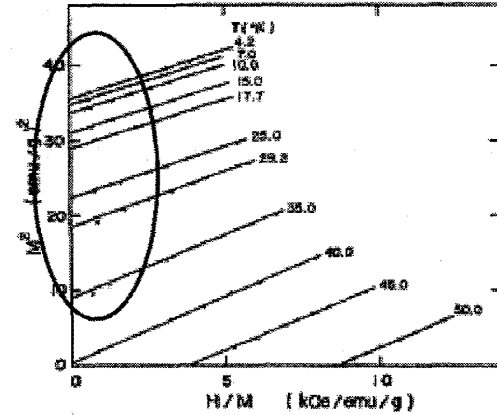
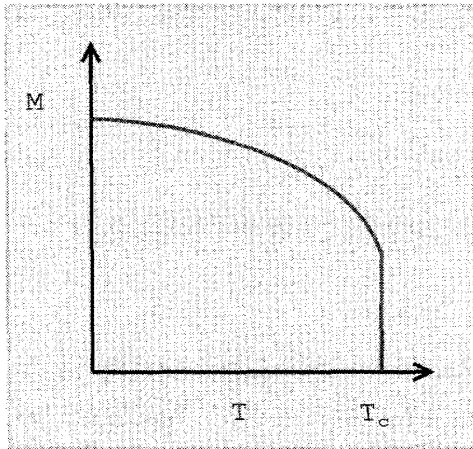


Fig. 2. An example of M^2 vs H/M plot. The sample is $\text{Zr}_{0.82}\text{Ti}_{0.08}\text{Zn}_2$.

図 5: SCR 理論の困難: 自発磁化の不連続な変化 (左) と、Arrott プロットの勾配の温度変化 (右)

3.4 Origin of Discontinuous Magnetization

まず自発磁化の温度依存性の不連続の原因を明らかにし、その後でこの不連続を如何にして解消できるかについて説明する。この原因について説明するための準備の必要性から、まず球対称性を有する系における磁化率の異方性について説明する。

z 軸方向の磁場 H により一様磁化 $\mathbf{M} = (0, 0, M)$ が発生したと考えることにする。自由エネルギーがスピン空間において球対称性を有することは、自由エネルギーの磁気モーメントに関する依存性が、 M_x 、 M_y 、 M_z の 3 つの成分の関数ではなく、モーメントの大きさを表す 1 つの変数の関数として表されることを意味する。

$$F(M_x, M_y, M_z, T) = F(M, T), \quad (M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2) \quad (91)$$

また、次の全微分の関係式、偏微分係数についての結果が成り立つことにも注意しておく。

$$\begin{aligned} M^2 &= M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 \\ 2M dM &= 2M_x dM_x + 2M_y dM_y + 2M_z dM_z \\ \therefore \frac{\partial M}{\partial M_z} &= \frac{M_z}{M} = 1, \quad \frac{\partial M}{\partial M_x} = \frac{M_x}{M} = 0 \end{aligned} \quad (92)$$

(92) を用いて、磁化の各成分についての自由エネルギーの微係数を求めると、熱力学の関係式、

$$\frac{\partial F}{\partial M_z} = \frac{M_z}{M} \frac{\partial F}{\partial M} = \frac{\partial F}{\partial M} = H, \quad \frac{\partial F}{\partial M_x} = \frac{M_x}{M} \frac{\partial F}{\partial M} = 0, \quad (y \text{ 成分についても同様}) \quad (93)$$

が得られる。この結果をさらに磁化について微分することにより、磁化率の逆数を表す 2 次の微係数、

$$\begin{aligned} \frac{1}{\chi^{\parallel}} &= \frac{\partial^2 F}{\partial M_z^2} = \left(\frac{1}{M} - \frac{M_z^2}{M^3} \right) \frac{\partial F}{\partial M} + \frac{M_z^2}{M^2} \frac{\partial^2 F}{\partial M^2} = \frac{\partial^2 F}{\partial M^2} = \frac{\partial H}{\partial M} \\ \frac{1}{\chi^{\perp}} &= \frac{\partial^2 F}{\partial M_x^2} = \frac{1}{M} \frac{\partial F}{\partial M} = \frac{H}{M} \end{aligned} \quad (94)$$

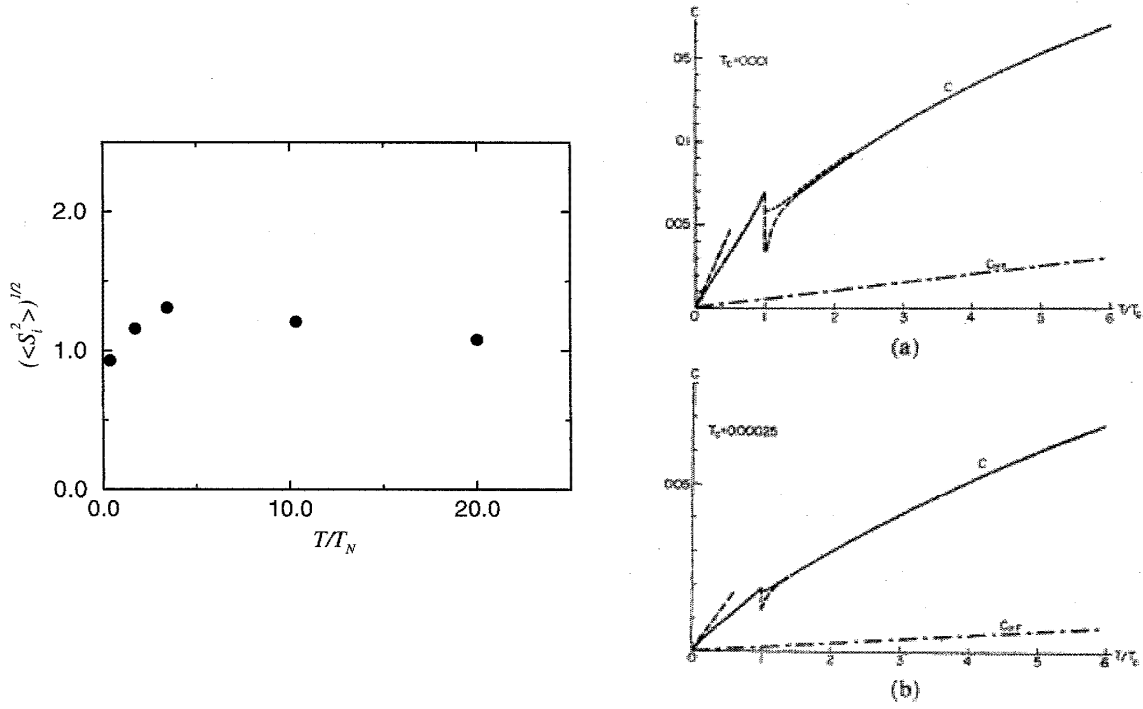


図 6: Ziebeck et al. による MnSi についての中性子非弾性散乱強度の温度依存性 (左) と、磁気比熱の温度依存性 (右)

が得られる。つまり、 z 成分に関する 2 次の微係数は磁場 H の磁化 M に関する微係数で表され、 x, y 成分に関する微係数は H と M の比で与えられる。特に秩序状態では発生する磁化の向きに対する磁化率の平行成分と垂直成分の値に違いが生じるため、磁化率が異方的であるとした取り扱いをしなければならない。

Arrott プロットの直線性が成り立つ自由エネルギーを例にとり、磁化率が異方的になることを調べてみる。

$$F(M, T) = F(0, T) + \frac{1}{2}a(T)M^2 + \frac{1}{4}b(T)M^4 + \dots \quad (95)$$

熱力学的な関係式として得られる磁化曲線と、異方的な磁化率の各成分の値は、

$$\begin{aligned} H &= \frac{\partial F}{\partial M} = a(T)M + b(T)M^3 + \dots \\ \frac{1}{\chi_{\parallel}} &= \frac{\partial H}{\partial M} = a(T) + 3b(T)M^2 + \dots, \quad \frac{1}{\chi_{\perp}} = \frac{H}{M} = a(T) + b(T)M^2 + \dots \end{aligned} \quad (96)$$

と表される。平行磁化率の逆数に現れる M^2 の係数は $3b$ となるが、垂直成分の場合は b になる。したがって磁気モーメントの発生によりこれらの値に差が生じ、磁化率が異方的になる。特に秩序状態の取扱いには、この差を適切に考慮に入れる必要がある。例えば外部磁場が 0 で、自発磁気モーメントが発生している状況 ($H \rightarrow 0, M \rightarrow M_0$ の場合) を仮定すると、次の結果が導かれる。

$$\frac{1}{\chi_{\perp}} = \frac{H}{M_0} = 0, \quad \frac{1}{\chi_{\parallel}} = 2b(T)M_0^2 > 0 \quad (97)$$

この場合、垂直磁化率の逆数の値は温度によらず常に 0 となる。一方、平行磁化率の逆数はキュリー温度で 0 となるが、さらに温度を下げるにつれて磁気モーメントの値と伴に増大する。この

ように、秩序状態での両者の違いは明らかである。一方で常磁性の場合、弱磁場領域でのこの差は非常に小さく無視できる。

3.5 Discontinuous Change of Magnetization

SCR 理論に従って秩序状態の取扱いをしたとき、系の対称性を考慮に入れた場合に発生する問題についてこれから説明する。

磁気秩序状態の場合に SCR 理論を適用すると、非線形の項を含む汎関数による自由エネルギーを、2 次の項まで含む調和近似の汎関数を用いて次の形に表すことができる。

$$\begin{aligned}\Psi[\{\mathbf{M}_{\mathbf{q}}\}, M, T] &= F_{SW}(M, T) + \Phi(\{\mathbf{M}_{\mathbf{q}}\}) \\ \Phi(\{\mathbf{M}_{\mathbf{q}}\}) &= F_0(T) + \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{2\chi_0(q)} \mathbf{M}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{M}_{-\mathbf{q}} + \frac{b}{4} \int M^4(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \dots \\ \exp[-\beta F(M, T)] &= \exp[-\beta(F_{SW}(M, T) + F_0 + \Delta F)]\end{aligned}$$

ここで、自由エネルギーが次のように近似される。

$$F \simeq F_{SW} + F_0 + \langle \Phi - \Phi_0 \rangle \quad (98)$$

調和近似に用いた汎関数 Φ_0 は次のように定義した。

$$\Phi_0 = \sum_{\mathbf{q}} (\Omega_{\mathbf{q}}^{\parallel} |\mathbf{M}_{\mathbf{q}}^{\parallel}|^2 + \Omega_{\mathbf{q}}^{\perp} |\mathbf{M}_{\mathbf{q}}^{\perp}|^2) \quad (99)$$

近似した自由エネルギー (98) の最適化の条件から、上の (99) に含まれる変分パラメータの値が決定される。

3.5.1 Minimum Conditions in Anisotropic Free Energy

すでに示した自由エネルギーを極小とする変分条件、(71)、(72)、(73) を改めて示す。

$$\begin{aligned}\Omega_{\mathbf{q}}^{\perp} &= \frac{1}{2\chi_0(\mathbf{q})} + \frac{1}{2}bM_0^2 + \frac{1}{4}bk_{\text{B}}T \sum_{\mathbf{q}' \neq 0} \left(\frac{1}{\Omega_{\mathbf{q}'}^{\parallel}} + \frac{2}{\Omega_{\mathbf{q}'}^{\perp}} \right) + \frac{1}{2}bk_{\text{B}}T \sum_{\mathbf{q}' \neq 0} \frac{1}{\Omega_{\mathbf{q}'}^{\perp}} \\ \Omega_{\mathbf{q}}^{\parallel} &= \frac{1}{2\chi_0(\mathbf{q})} + \frac{3}{2}bM_0^2 + \frac{1}{4}bk_{\text{B}}T \sum_{\mathbf{q}' \neq 0} \left(\frac{1}{\Omega_{\mathbf{q}'}^{\parallel}} + \frac{2}{\Omega_{\mathbf{q}'}^{\perp}} \right) + \frac{1}{2}bk_{\text{B}}T \sum_{\mathbf{q}' \neq 0} \frac{1}{\Omega_{\mathbf{q}'}^{\parallel}} \\ \frac{1}{\chi_0(\mathbf{0})} + bM_0^2 + \frac{3}{2}bk_{\text{B}}T \sum_{\mathbf{q}' \neq 0} \frac{1}{\Omega_{\mathbf{q}'}^{\parallel}} + bk_{\text{B}}T \sum_{\mathbf{q}' \neq 0} \frac{1}{\Omega_{\mathbf{q}'}^{\perp}} &= \frac{h}{M_0}\end{aligned} \quad (100)$$

$\Omega_{\mathbf{q}}$ は磁化率の逆数に対応する変数である。(100) の第 3 式より、静磁化率を求めるための式が得られる。

$$\begin{aligned}\Omega_0^{\perp} &= \frac{1}{2\chi(\mathbf{0})^{\perp}} = \frac{1}{2} \frac{h}{M_0} = \frac{1}{2\chi_0(\mathbf{0})} + \frac{1}{2}bM_0^2 + \frac{3}{4}bk_{\text{B}}T \sum_{\mathbf{q}' \neq 0} \frac{1}{\Omega_{\mathbf{q}'}^{\parallel}} + \frac{1}{2}bk_{\text{B}}T \sum_{\mathbf{q}' \neq 0} \frac{1}{\Omega_{\mathbf{q}'}^{\perp}} \\ \Omega_0^{\parallel} &= \frac{1}{2\chi(\mathbf{0})^{\parallel}} = \frac{1}{2} \frac{\partial h}{\partial M_0} = \frac{1}{2\chi_0(\mathbf{0})} + \frac{3}{2}bM_0^2 + \frac{3}{4}bk_{\text{B}}T \sum_{\mathbf{q}' \neq 0} \frac{1}{\Omega_{\mathbf{q}'}^{\parallel}} + \frac{1}{2}bk_{\text{B}}T \sum_{\mathbf{q}' \neq 0} \frac{1}{\Omega_{\mathbf{q}'}^{\perp}}\end{aligned} \quad (101)$$

(100) の最初の 2 式と (101) の対応する式の両辺の差をとることにより、次式が成り立つ。

$$\begin{aligned}\Omega_q^\perp - \Omega_0^\perp &= \frac{1}{2\chi_0(\mathbf{q})} - \frac{1}{2\chi_0(\mathbf{0})} + \frac{1}{2}bk_BT \sum_{\mathbf{q}' \neq \mathbf{0}} \left(\frac{1}{\Omega_{q'}^\perp} - \frac{1}{\Omega_{q'}^\parallel} \right) \\ \Omega_q^\parallel - \Omega_0^\parallel &= \frac{1}{2\chi_0(\mathbf{q})} - \frac{1}{2\chi_0(\mathbf{0})}\end{aligned}\quad (102)$$

上の (102) の第 1 式に、既に不都合が現れている。ゆらぎが等方的になる $T > T_c$ では問題が生じないが、秩序状態では右辺の第 3 項が有限の値として残り、 $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$ の極限で両辺に不一致が生ずる。今後の取扱いではこの第 3 項を無視することにする。

2 章で述べたように、これらは時間依存性を無視した高温近似を用いて得られた結果であるが、相転移現象の本質は、低エネルギー領域のゆらぎに支配されてきまる。したがって、SCR 理論に含まれる困難についての定性的な議論に対し、高温近似を用いることに全く問題はない。高温近似で現れる困難が、量子効果を考慮することによって解決されるわけではない。

以下では外部磁場が存在しない ($h \rightarrow 0$) 場合の自発磁化の温度依存性について考えてみる。この場合、磁化率の異方性についての (97) より、磁化率の一様成分について $\Omega_0^\perp = 0$, $\Omega_0^\parallel = bM_0^2$ が成り立つ。また、 $\chi_0(\mathbf{q})$ の波数依存性として、次の q^2 に比例する依存性を仮定する。

$$\frac{1}{\chi_0(\mathbf{q})} - \frac{1}{\chi_0(\mathbf{0})} = \frac{1}{\chi_P(\mathbf{q})} - \frac{1}{\chi_P(\mathbf{0})} = Aq^2 + \dots \quad (103)$$

つまり、(49) の対応関係から $\Omega_q^\perp, \Omega_q^\parallel$ が次のように表される。

$$\begin{aligned}\Omega_q^\perp &= \Omega_0^\perp + (\Omega_q^\perp - \Omega_0^\perp) = \Omega_0^\perp + \frac{1}{2}Aq^2 = \frac{1}{2}Aq^2 \\ \Omega_q^\parallel &= \Omega_0^\parallel + (\Omega_q^\parallel - \Omega_0^\parallel) = \Omega_0^\parallel + \frac{1}{2}Aq^2 = bM_0^2 + \frac{1}{2}Aq^2\end{aligned}\quad (104)$$

(104) の結果を代入することにより、(100) の第 3 式が以下のように表される。

$$\frac{1}{\chi_0(\mathbf{0})} + bM_0^2 + 3bk_BT \sum_{\mathbf{q} \neq \mathbf{0}} \frac{1}{Aq^2 + 2bM_0^2} + 2bk_BT \sum_{\mathbf{q} \neq \mathbf{0}} \frac{1}{Aq^2} = 0 \quad (105)$$

さらに 2 つの温度 T ($T < T_c$) と $T = T_c$ ($M_0 = 0$ となる) におけるこの式のそれぞれの両辺の差をとれば、結局次の式が得られる。

$$\begin{aligned}M_0^2 - 3k_BT \sum_q \left(\frac{1}{Aq^2 + 2bM_0^2} - \frac{1}{Aq^2} \right) + 5k_B(T - T_c) \sum_q \frac{1}{Aq^2} &= 0 \\ \therefore M_0^2 - c_1(T)M_0 + c_2(T) &= 0 \\ c_1(T) = \frac{3V}{8\pi} \sqrt{b} k_BT \left(\frac{2}{A} \right)^{3/2}, \quad c_2(T) = 5k_B(T - T_c) \sum_q \frac{1}{Aq^2} &< 0\end{aligned}\quad (106)$$

1 行目左辺の b に比例する第 2 項の波数積分より、この項が M_0 に比例することが導かれる。係数 $c_1(T)$ の値は正である。一方、秩序状態で温度因子 $(T - T_c)$ が負になるため、第 3 項は負である。キュリー温度でこの項は 0 になる。第 2 式の M_0 に関する 2 次方程式の定数項が負である ($c_2(T) < 0$) ことは、正負の 2 つの解の存在を意味する。物理的に意味があるのは、もちろん正の解である。

3.5.2 Mathematical Origin of Discontinuity

自発磁化の温度依存性を求めるための2次方程式、

$$M_0^2 - c_1 M_0 + c_2(T) = 0, \quad c_2 \propto (T - T_c) \quad (107)$$

の正の解は、極限 $T \rightarrow T_c$ で $M_0 \rightarrow c_1(T_c)$ となり、有限の値に留まりゼロにはならない。これが自発磁化の不連続な変化の原因である。一方で、常磁性状態から温度が臨界点に近づくと、磁化率は T_c で発散する。

原因となる (106) の M_0 に関する1次の項は、温度 T と相関波数 $\kappa_{\parallel}^2$ を変数とする熱ゆらぎの振幅 $\langle S_{loc}^2 \rangle_T$ の平行成分から生じている。この熱ゆらぎの振幅は、臨界点近傍 ($\kappa_{\parallel}^2 \sim 0$) で次の臨界挙動を示す。

$$\langle S_{loc}^2 \rangle_T(T, \kappa_{\parallel}^2) = \langle S_{loc}^2 \rangle_T(T, 0) - cT \sqrt{\frac{1}{\chi_{\parallel}}}, \quad \kappa_{\parallel}^2 \propto \frac{1}{\chi_{\parallel}} \propto bM_0^2 \quad (108)$$

このような臨界点近傍の異常な挙動に強く関与するのはあくまで熱ゆらぎであり、ゼロ点ゆらぎではない。磁気的な相関長が臨界点で発散する影響により、臨界現象特有の非解析的な $1/\sqrt{\chi_{\parallel}}$ 依存性が熱ゆらぎの振幅に現れる。以下に示すようにこの異常は、熱ゆらぎの振幅を求めるための波数積分の長波長領域 ($q = 0$ 近傍) における寄与によるものである。

$$\begin{aligned} \int_0^{q_B} dq \frac{q^2}{Aq^2 + 2bM_0^2} &= \frac{\varepsilon}{A} \int_0^{q_B/\varepsilon} dx \frac{x^2}{x^2 + 1} = \frac{\varepsilon}{A} \left[\frac{q_B}{\varepsilon} - \arctan\left(\frac{q_B}{\varepsilon}\right) \right] \\ &\simeq \frac{\varepsilon}{A} \left(\frac{q_B}{\varepsilon} - \frac{\pi}{2} \right) = \frac{q_B}{A} - \frac{\pi}{2A} \varepsilon \end{aligned} \quad (109)$$

ただし、 $q = \varepsilon x$, $\varepsilon = \sqrt{2bM_0^2/A}$ と定義した。臨界点近傍で、 M_0 の値がゼロに近づくことから $\varepsilon \ll 1$ が成り立ち、 $\arctan(q_B/\varepsilon) \sim \pi/2$ の近似が成り立つ。上の第2式に現れる ε に比例する項が、(106) 式の M_0 に比例する項に対応する。

3.5.3 How to Overcome the Difficulty

臨界点近傍における熱ゆらぎの振幅の挙動の解析から判明した自発磁化の不連続の原因は、次のようにまとめられる。

1. 縦(平行)成分の熱ゆらぎの振幅の示す臨界挙動の影響

系の対称性を考慮し、磁化率が異方的になる効果を取り入れて自発磁気モーメントの温度依存性を計算するとき、磁気的な相関長が発散する影響により熱ゆらぎの縦成分の振幅に $\sqrt{1/\chi_{\parallel}}$ に比例する項が現れる。初期の SCR 理論のように、系の対称性を破るような横成分のゆらぎ ($\langle S_{loc}^{\perp 2} \rangle$) だけを用いた取扱いでは、この困難は生じない。

2. 臨界点近傍での逆磁化率の縦成分の M_0 依存性

平行成分の磁化率が $\chi_{\parallel}^{-1} \propto bM_0^2$ で与えられる。

磁化曲線を反映した結果であり、磁化曲線の M 依存性と密接な関係がある。

これら2つが同時に起きたことが、臨界点における不連続な自発磁化の原因である。

この問題を解決するためには様々な試行錯誤があった。ここでは最終的な解決につながった考え方についてだけ紹介する。

- 問題となる平行成分の磁化率 $\chi_{\parallel}$ の M_0 依存性として M_0^2 以外の任意のべきを仮定してみる。 $\chi_{\parallel}^{-1} \propto M_0^{\alpha}$ を仮定すると、 $\alpha = 4$ の場合に $\sqrt{1/\chi_{\parallel}}$ は M_0^2 に比例し、 M_0 に比例する項が現れなくなるため、自発磁化は連続的に臨界点でゼロとなる。
- では、どうしたら $\alpha = 4$ と成り得るのか。これは自由エネルギーの4次の展開係数 b が、臨界点でゼロであることを意味する。Stoner-Wohlfarth 理論や SCR 理論では、臨界温度において磁場 H が M^3 に比例すると考えているが、 $b = 0$ は磁化曲線として $H \propto M^5$ が成り立つことを意味する。また、係数 b が温度変化し、臨界点で0になることも意味するが、これは SCR 理論の b が温度変化しないという仮定に抵触する。このように、系のもつ対称性に矛盾しないような取り扱いをしようとすれば、どうしても磁化曲線を問題にせざるを得ない状況に追い込まれる。

3.5.4 Inconvenience of Mode-Mode Coupling Idea

臨界温度近傍の磁化曲線について、 $H \propto M^5$ が成り立つとすれば問題は解決できそうである。ただし、これをモード間結合理論の考えで説明しようとするのは容易ではない。どのような困難があるかについて説明する。

SCR 理論は、次の自由エネルギー (状態方程式) の展開係数への繰り込み効果を取扱う。

$$H = a(T)M + b(T)M^3 + c(T)M^5 + \dots \quad (110)$$

- SCR 理論のモード間結合の考えによれば、高次の非線形項の存在が低次の展開係数に影響をおよぼす。そこで係数 $a(T)$ の温度依存性の説明のため4次の非線形項が必要となり、その係数 $b(T)$ が重要なパラメータとみなされた。したがって、係数 $b(T)$ が温度変化し、臨界点で $b(T_c) = 0$ となるためには、より高次項の係数 $c(T)$ の存在が前提となる。
- ならば、温度変化しない高次の係数 c を導入すればよいかというと、そう簡単ではない。なぜなら、低温での磁化曲線で高次の非線形項の存在が確認できない場合もある。低温極限で $c(0) \sim 0$ の磁性体が現実に存在する。
- 低温で、ほとんどゼロの値をもつ係数 $c(T)$ が、臨界温度近傍でだけ値をもつような温度変化の説明には、より高次項の存在を必要とする。

このように、臨界点近傍の自発磁化の不連続の問題の解決には、単に6次の非線形項を導入するだけでは済まない。高次項の取扱いの連鎖が発生し、收拾がつかなくなる恐れが生ずるからである。したがって、より根本的な考え方の修正が必要であるように思われた。

3.6 Summary of Discontinuous Magnetization

結局、臨界点における自発磁化の1次転移的な不連続性の問題解決のための鍵は、磁化曲線にある。したがって問題の解決には、スピンゆらぎの磁化曲線への影響についての考察が必要である。

ただし、SCR 理論の単なる延長線上でこの問題を解決しようとする、付随する次の新たな問題が発生することもわかる。

それは、関数関係を表す磁化曲線 (H や M との関係) と矛盾しない複数の独立の条件を導くことに困難が予想されるためである。磁気モーメント M を求めるための (100) の第 3 式は、外部磁場が存在する場合に M の値を磁場 H の関数として求める、つまり磁化曲線を求めるための条件である。(96) によれば、この式には熱ゆらぎの振幅の計算に必要な $\Omega_0^{\parallel}$, $\Omega_0^{\perp}$ の値が含まれる。これらはそれぞれ $\partial H / \partial M$, H / M の値で与えられた、磁化曲線によって決まる M についての関数である。つまり、この式は磁化曲線が満たすべき条件とみなされる。他の第 1 式、第 2 式も同様である。同一の磁化曲線という関数に対し、その決定のために 3 つの異なる条件があることは、それらが互いに矛盾しないという保障はない。近似の仕方にもよるが、全ての条件をすべて満足させるような取扱いは極めて難しいと思われる。

磁化曲線が決まればすべて求まるはずのパラメータを、自由エネルギーに関する複数の変分条件で決めようとするところに無理があるように思える。したがって、望ましい解決のための方法は、磁化曲線を求めるための条件を 1 つだけ導入することである。また、その条件として望まれるのは、一般的に成り立つことが予想される保存則に類するものが好ましい。

4 Spin Fluctuation Theory From Different Viewpoint

4.1 Introduction

自発磁化の不連続な温度依存性を解決しようとした研究から始まった、新たな理論の発展についてこれから説明する。まず復習として、この問題の根本的な原因と考えられたのは次の2つである。

- 熱ゆらぎの振幅の臨界挙動 (Critical Behavior)

SCR 理論は、臨界挙動の磁場効果の取扱い方に問題がある。

- 磁化曲線の形を固定する (温度変化を無視し、常に $b > 0$ を仮定) こと

むしろ Arrott プロットの直線性は、一般に成り立たないと考えるべきである。

これらの問題の解決のための方策として、私自身は次の2つの仮説の導入を考えてみた。

- Total Amplitude Conservation (TAC)

ゼロ点振幅を含む全スピン振幅が保存し、温度変化、磁場変化しない。

- Global Consistency (GC)

磁化曲線の広い範囲の磁場、温度依存性が、上の TAC 仮説と矛盾しない。

それぞれの意味についてはこれから詳しく説明する。

4.1.1 Total Amplitude Conservation

まず最初に、英国の Ziebeck のグループによって 1982 年に発表された MnSi についての実験を紹介する。この実験については 3.1.3 節ですでに説明し、図 6 左にその実験結果を示した。この結果は、スピンの全振幅の保存則を支持すると思われる。Ziebeck らは、すべての散乱方向の中性子を集めることにより、波数について積分した強度を求めた。エネルギーについても分解せず、次のように周波数についても積分した散乱強度 (積分強度) を求めたことになる。

$$I = \sum_{\mathbf{q}} \int_{-\omega_c}^{\omega_c} \frac{d\omega}{\pi} S(\mathbf{q}, \omega) = 2I_{\text{therm}} + I_{\text{zero-pt}}$$

$$S(\mathbf{q}, \omega) \propto \bar{S}(\mathbf{q}, \omega) = \begin{cases} S_Z(\mathbf{q}, \omega) + S_T(\mathbf{q}, \omega), & \omega \geq 0 \\ S_T(\mathbf{q}, |\omega|), & \omega \leq 0 \end{cases} \quad (111)$$

$S_Z(\mathbf{q}, \omega) \equiv \text{Im}\chi(\mathbf{q}, \omega)$: ゼロ点ゆらぎ, $S_T(\mathbf{q}, \omega) \equiv n(\omega)\text{Im}\chi(\mathbf{q}, \omega)$: 熱ゆらぎ

周波数の上限値 ω_c の値は、原子炉から出てくる熱中性子のエネルギーの上限 (室温程度) で決まる。Ishikawa の結果とは異なり、得られた強度は弱い温度依存性を示すに過ぎない結果となった。高温で、強度がゆるやかに減少する傾向は、温度の上昇によるスペクトル強度の分布幅の広がりにより、強度が ω_c の上限の範囲から漏れてしまう効果によると私自身は考えている。

また、TAC 仮説を導入した別の理由として、私自身が以前から SCR 理論で無視していたゼロ点ゆらぎの効果のことについて気になっていたこともある。SCR 理論の立場から、スピンのゼロ点

ゆらぎ成分の振幅の寄与をどう考えるべきかについて検討した様子が、理論の始まりとなる 1973 年の論文の §4 節 ([2] の p.672) に文章として残されている。文中の $\Delta_2 F(M, T)$ は、スピンゆらぎの自由エネルギーへの寄与を表し、 $\Delta_2 F(M, 0)$ は、そのゼロ点ゆらぎの寄与を表す。 $\delta F(M, T)$ は、ゼロ点ゆらぎの寄与を除いた熱ゆらぎの寄与である。この論文では、磁化率の $\chi_{\perp}$ 成分に対応するゆらぎのみ考慮し、系の対称性を考慮した取扱いではなかった。

私自身はこの論文を読んだときから、ゼロ点ゆらぎを無視することがずっと気になっていた。SCR 理論の方は最初の論文以降一貫してこの寄与を封印し、結局最後までそれが解かれることはなかった。

4.1.2 Global Consistency

低温で磁化曲線の Arrott プロットがよい直線性を示す場合、この勾配の逆数が自由エネルギーの磁化 M についての 4 次の展開係数 b に当たる。この b の値が臨界温度でゼロになる。このような磁化曲線の温度変化をモード間結合理論で理解するには無理がある。そうだとすれば、磁化曲線の関数形 (M 依存性) を最初に仮定することを諦め、むしろゼロの状態から磁化曲線を理論で決定しようとするのが、Global Consistency の考え方である。具体的には、次の事情によって生ずる H (または、 H/M) と M の間に成り立つ関係を利用する。

- 系にモーメントが発生している場合、発生したモーメントの方向に対して垂直方向と平行方向のそれぞれのゆらぎの振幅は、動的磁化率の虚数部分に含まれる逆磁化率 H/M , $\partial H/\partial M$ の値に影響されて決まる。これらの磁化率はどちらも変数 M の関数である。したがって、スピン振幅の保存則 (TAC) により、これら 2 つの関数の間に何らかの関係が生ずる。
- 逆磁化率 H/M と $\partial H/\partial M$ はどちらも同じ自由エネルギーの M 依存性から導かれ、したがって互いに独立ではない。何らかの数学的な関係で両者は結ばれている。例えば、スピン空間に球対称性がある場合には、次の関係がある。

$$\frac{\partial H}{\partial M} = \frac{\partial}{\partial M} \left(M \cdot \frac{H}{M} \right) = \frac{H}{M} + M \frac{\partial}{\partial M} \left(\frac{H}{M} \right) \quad (112)$$

つまり、振幅保存則 (TAC) によって関係付けられた変数 M についての 2 つの関数 H/M と $\partial H/\partial M$ は、互いに独立でなく、ある数学的な関係で結ばれている。両者の間に成り立つ (112) の関係に着目すれば、TAC の仮定は磁化曲線を求めるための微分方程式とみなされる。SCR 理論では、自由エネルギーの変分条件から得られる超越方程式の解によって磁化率の温度依存性を求める。これに対し、GC の考えに従えば、磁化曲線の関数を求めるための微分方程式が導かれる。この解として求まる磁化曲線から、磁化率、磁気モーメントの温度、磁場依存性などを、すべて求めることができる。

4.1.3 Comparison between Two Approaches

新たなスピンゆらぎ理論と SCR 理論との違いを、表の形にまとめておく (ただし、熱ゆらぎの振幅の温度変化については同じ)。

	TAC-GC 仮説に基づく理論	SCR 理論
ゼロ点ゆらぎの振幅	温度変化する 全振幅は温度変化せず不変	温度変化なし 全振幅も温度変化する
磁化曲線の形状	変化する	不変
基礎方程式	保存則を利用した微分方程式	変分条件の超越方程式
方程式の対象	磁化曲線 (関数)	磁化率、自発磁化 (値)

4.2 Behaviors of Thermal and Zero-point Amplitudes

4.2.1 Definition of Thermal and Zero-point Fluctuations

後の議論で必要となるので、ここでスピンの熱ゆらぎとゼロ点ゆらぎ成分についての定義を明確にしておく。

スピン振幅と動的磁化率との関係 (揺動散逸定理:(36))、

$$\langle \mathbf{S}_i^2 \rangle = \frac{3}{N_0^2} \sum_{\mathbf{q}} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\pi} \coth(\beta\omega/2) \text{Im}\chi(\mathbf{q}, \omega) \quad (113)$$

$$\coth(\beta\omega/2) = \frac{e^{\beta\omega} + 1}{e^{\beta\omega} - 1} = 1 + \frac{2}{e^{\beta\omega} - 1} = 1 + 2n(\omega)$$

を利用し、第2式の $\coth(\beta\omega/2)$ の分割にしたがって、ゼロ点ゆらぎと熱ゆらぎの成分を次のように分離して定義する。

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle &= \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle_Z + \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle_T \\ \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle_Z &= \frac{3}{N_0^2} \sum_{\mathbf{q}} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\pi} \text{Im}\chi(\mathbf{q}, \omega) \\ \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle_T &= \frac{3}{N_0^2} \sum_{\mathbf{q}} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\pi} 2n(\omega) \text{Im}\chi(\mathbf{q}, \omega) \end{aligned} \quad (114)$$

ボース因子 $n(\omega)$ を含むか、含まないかによって定義した。

4.2.2 Spectral Shape in the Low-Energy Region

スピンゆらぎのスペクトル、つまり動的磁化率の虚数部分 (強磁性の場合) については、SCR 理論と同様に2重ローレンツ型を仮定する。したがって、波数依存性と周波数依存性のそれぞれが (82) と (83) で与えられるものとする。

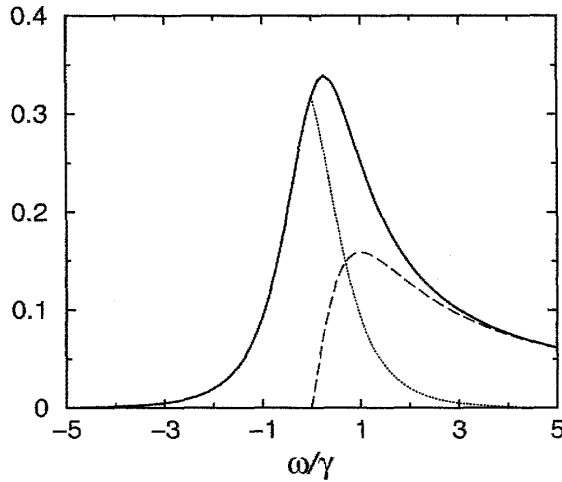
$$\text{Im}\chi(\mathbf{q}, \omega) = \chi(\mathbf{q}, 0) \frac{\omega \Gamma_q}{\omega^2 + \Gamma_q^2}, \quad \Gamma_q = \Gamma_0 q(\kappa^2 + q^2) \quad (115)$$

$$\chi(\mathbf{q}, 0) = \chi(0, 0) \frac{1}{1 + q^2/\kappa^2}, \quad \kappa^2 = \frac{1}{\lambda^2} \equiv \frac{N_0}{2A} \frac{1}{\chi(0, 0)} \quad (116)$$

相関波数の2乗 $\kappa^2(T, H)$ の温度、磁場変化を通してスペクトルの形状が変化する。

4.2.3 Frequency Dependence of Neutron Intensity

中性子散乱で観測される散乱強度の周波数依存性の形について、いま説明した2重ローレンツ型の分布を仮定した計算結果(実線)を図7に示す。波数 q をある値に固定したときのスペクトルに対応し、 $\omega = 0$ に関して非対称の形をしている。熱ゆらぎ(点線)については原点に関して対称に分布し、 $\omega > 0$ の領域だけに存在するゼロ点ゆらぎ(破線)の分布は非対称である。



$$\begin{aligned}
 S(q, \omega) &\propto \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \text{Im}\chi(q, \omega) \\
 &= \begin{cases} [1 + n(\omega)] \text{Im}\chi(q, \omega), & \omega \geq 0 \\ n(|\omega|) \text{Im}\chi(q, |\omega|), & \omega < 0 \end{cases} \quad (117) \\
 n(\omega) &= \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}
 \end{aligned}$$

図 7: 中性子散乱強度の周波数依存性

Ishikawa のグループによる MnSi についての実験(文献 [3] の Fig. 6)では散乱強度を負の周波数領域だけで積分した、つまり $\int_{-\infty}^0 S(q, \omega) d\omega$ の値から熱ゆらぎの振幅の温度依存性を取り出した。一方、Ziebeck et al (1982) による測定(図 6 左)は、原点を中心に、周波数についてのある限られた範囲で積分した強度を観測したことに対応する。つまり、ゼロ点ゆらぎの寄与を含む全強度の値を求めたことになる。ただし、積分範囲が有限であることから、ゼロ点ゆらぎの高周波数成分が積分から除かれている。すでに説明したように、波数依存性についても積分したと見なされる Ziebeck らの強度は、単に弱い温度依存性を示すだけであった。

4.2.4 Numerical Study of Spin Amplitudes for MnSi

Ziebeck のグループの実験結果を説明しようとする目的で、SCR 理論による中性子の散乱強度の計算が同じ頃、Takahashi-Moriya によって行われた [6]。エネルギー(周波数)については、実験条件に対応する積分範囲(図 8 の E_c)を用いて積分が行われた。この計算結果を示す図 8([6] の Fig. 7)からわかるように、ほとんど温度変化しない積分強度が得られ、Ziebeck の実験結果を再現できることがわかった。ただしこの論文では、周波数についての積分範囲が狭いことが、温度によらないこのような結果の原因であるとしている。より広い範囲(または、高いエネルギー)まで積分したことに対応する実験を行えば、ゼロ点ゆらぎを含めた全振幅の値は、SCR 理論と矛盾しない温度変化を示すはずだと主張している。

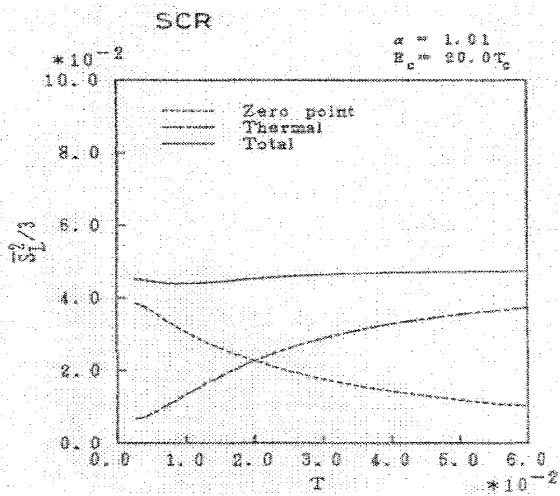


図 8: SCR 理論による計算結果

$$\bar{S}_L^2 \propto \sum_{\mathbf{q}} \int_{-E_c}^{E_c} d\omega S(\mathbf{q}, \omega)$$

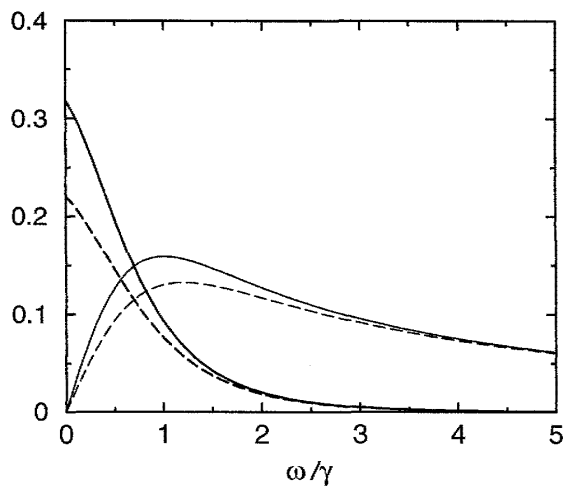
ゼロ点ゆらぎの振幅が減少する理由

以下のどちらかになる

- 積分範囲が狭すぎるため
実際には減少しないと考える
- 実際に減少する

4.2.5 Change of Spectral Shape

図7と同じ計算で、磁場効果の影響によるスペクトル変化の様子を調べる計算も行ってみた。温度変化がないため、ボース分布関数の値に変化はない。この計算も波数 q を固定した場合のスペクトルに相当する。その結果を図9に示した。この図では、 ω が正の場合の熱ゆらぎ、ゼロ点ゆらぎのそれぞれの成分についてのスペクトル強度の周波数依存性が示されている。実線のスペクトルに対し、外部磁場の効果として κ^2 の値を少し大きくして計算した結果が破線である。



κ^2 の値の変化 (増加)

- 磁場の影響と等価
- ゆらぎの振幅を抑制する効果

図 9: スペクトルの成分別の変化

低周波極限では熱ゆらぎの変化が大きいものの、減衰定数 γ と同程度の幅の周波数領域で、ゼロ点ゆらぎのスペクトル変化も無視できないことがわかる。また、高周波数領域でのゼロ点ゆらぎのスペクトル変化が小さいこともわかる。Ziebeck の実験がより高いエネルギーまで測定可能であっても、温度変化のないゼロ点ゆらぎの寄与が単に上乗せされるだけであり、温度変化は現れないと考えるのが妥当である。

4.2.6 Parametrization of Excitation Spectrum

SCR 理論と異なる考えに基づくスピンゆらぎ理論にしたがって磁氣的性質を議論する前に、すでに 3.1.1 節で述べたスピンゆらぎのスペクトル分布幅を特徴付けるパラメータについて復習する。まず、磁気相関波数とブリルアンゾーン境界 q_B との比から、無次元のパラメータ y を定義する。

$$y = \frac{\kappa^2(T)}{q_B^2} \quad (118)$$

$\kappa^2(T) \propto 1/\chi(0,0)$ の関係があるので、 y は規格化した逆磁化率の意味をもち、積 $\chi(0,0)y$ の値が定数となることに注意する必要がある。

スピンゆらぎの特徴として、そのスペクトルの分布幅に相当する温度 T_A 、 T_0 を、動的磁化率の虚数部の波数依存性 (115) と周波数依存性 (116) を利用して定義することができる。まず、強磁性が発生する状況での静的磁化率の逆数の波数依存性を考えてみる。このとき、臨界点近傍で $y \ll 1$ が成り立つことから、そのブリルアンゾーン境界 q_B での値が次のように求まる。

$$\frac{N_0}{\chi(\mathbf{q}_B, 0)} = \frac{N_0(1 + q_B^2/\kappa^2)}{\chi(0, 0)} = \frac{N_0(1 + 1/y)}{\chi(0, 0)} \simeq \frac{N_0}{\chi(0, 0)y} \quad (119)$$

ここで用いた単位系では、磁化率の逆数の単位はエネルギーと等しい。この値はしたがって、スピンゆらぎのスペクトル分布の波数空間での広がりを表すエネルギー尺度と見なせる。同様に、減衰定数のゾーン境界における値

$$\Gamma_{q_B} = \Gamma_0 q_B (\kappa^2 + q_B^2) = \Gamma_0 q_B^3 (y + 1) \simeq \Gamma_0 q_B^3 \quad (120)$$

も、周波数空間におけるスペクトル分布幅を特徴づけるエネルギーの尺度である。そこで、波数、および周波数空間におけるスペクトルのそれぞれの分布幅を表すパラメータとして T_A 、 T_0 を導入する。

$$T_A = \frac{N_0}{2\chi(0, 0)y}, \quad T_0 = \frac{\Gamma_0 q_B^3}{2\pi} \quad (121)$$

波数と温度についても規格化した x, t を使って表すことにする。

$$x = \frac{q}{q_B}, \quad t = \frac{T}{T_0} \quad (122)$$

また (121) より、 y は T_A を用いて次のように表される。

$$y = \frac{N_0}{2\chi(0, 0)T_A} \quad (123)$$

この節以降では、単純化のためスピンゆらぎの計算においてボルツマン定数 k_B を省略する。

4.2.7 Spectral Form in Reduced Units

以上のパラメータを用い、動的磁化率の波数、周波数依存性を規格化した形に書き換えることができる。まず、(115) と (116) の減衰定数と磁化率の波数依存性は次のように表される。

$$\begin{aligned} \Gamma_q &= \Gamma_0 q_B^3 (q/q_B) (\kappa^2/q_B^2 + q^2/q_B^2) = 2\pi T_0 \gamma(x), \quad \gamma(x) = x(y + x^2) \\ \frac{N_0}{\chi(\mathbf{q}, 0)} &= \frac{N_0(\kappa^2 + q^2)}{\chi(0, 0)\kappa^2} = 2T_A y \frac{(y + x^2)}{y}, \quad \therefore \chi(\mathbf{q}, 0) = \frac{N_0}{2T_A} \frac{1}{y + x^2} \end{aligned} \quad (124)$$

したがって (115) より動的磁化率の虚数部は、

$$\text{Im}\chi(\mathbf{q}, \omega) = \chi(\mathbf{q}, 0) \frac{\omega \Gamma_q}{\omega^2 + \Gamma_q^2} = \frac{N_0}{2T_A} \frac{1}{y + x^2} \frac{\nu \gamma(x)}{\nu^2 + \gamma^2(x)} \quad (125)$$

と書き換えられる。ただし、 $\nu = \omega/2\pi T_0$ を定義した。

熱ゆらぎとゼロ点ゆらぎの振幅も、これを用いて書き換えることができる。

$$\begin{aligned} \langle S^2 \rangle_Z(y) &= \frac{9T_0}{T_A} \int_0^1 dx x^3 \int_0^{\nu_c} d\nu \frac{\nu}{\nu^2 + \gamma^2(x)} \\ &= \frac{9T_0}{2T_A} \int_0^1 dx x^3 [\ln(\nu_c^2 + \gamma^2(x)) - 2 \ln \gamma(x)] \\ \langle S^2 \rangle_T(y, t) &= \frac{18T_0}{T_A} \int_0^1 dx x^3 \int_0^\infty d\nu \frac{\nu}{e^{2\pi\nu/t} - 1} \frac{1}{\nu^2 + \gamma^2(x)} \\ &= \frac{18T_0}{T_A} \int_0^1 dx x^3 \int_0^\infty d\xi \frac{\xi}{e^{2\pi\xi} - 1} \frac{1}{\xi^2 + u^2} = \frac{9T_0}{T_A} A(y, t) \\ A(y, t) &\equiv \int_0^1 dx x^3 \left[\ln u(x) - \frac{1}{2u(x)} - \psi(u(x)) \right], \quad u(x) \equiv \frac{x(y + x^2)}{t} \end{aligned} \quad (126)$$

$\psi(x)$ は digamma 関数を表し、gamma 関数 $\Gamma(x)$ の対数微分 $\psi(x) = d \log \Gamma(x)/dx$ で定義される。また、熱ゆらぎの振幅の周波数積分には変数 $\xi = \nu/t$ を用い、波数についての和と周波数についての積分が新たな変数で次のように表されることを用いた。

$$\begin{aligned} \frac{1}{N_0} \sum_{\mathbf{q}} \int_0^\infty d\omega &= \frac{1}{N_0} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{q_B} dq \, 4\pi q^2 \int_0^\infty d\omega = \frac{4\pi q_B^3 V}{(2\pi)^3 N_0} 2\pi T_0 \int_0^1 dx \, x^2 \int_0^\infty d\nu \\ &= 6\pi T_0 \int_0^1 dx \, x^2 \int_0^\infty d\nu, \quad \text{ただし、} \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi q_B^3}{3} = N_0 \end{aligned}$$

4.2.8 Amplitude of Thermal Fluctuations

熱ゆらぎの振幅 $\langle S^2 \rangle_T(y, t)$ には2つの変数 y, t が含まれる。臨界点近傍と低温極限に限ってこれらの変数についての依存性を以下に示す。

● 臨界温度 T_c 近傍

磁化率が発散する $y = 0$ 近傍では、被積分関数の長波長領域における積分の臨界挙動を反映し、それぞれの変数依存性は次のように表される。

$$\begin{aligned} A(y, t) &= A(0, t) - \frac{\pi t}{4} \sqrt{y} + \dots \\ A(0, t) &= \frac{1}{3} t^{4/3} \int_0^{1/t} du \, u^{1/3} \left[\ln u - \frac{1}{2u} - \psi(u) \right] \sim \frac{1}{3} C_{4/3} t^{4/3} \quad (t \ll 1) \\ C_\alpha &\equiv \int_0^\infty du \, u^{\alpha-1} \left[\ln u - \frac{1}{2u} - \psi(u) \right], \quad C_{4/3} = 1.00608928769441 \dots \end{aligned} \quad (127)$$

ここで、 $t = T/T_0$ を定義した。また、定数 $C_{4/3}$ はガンマ関数やツェータ関数などの値を用いて表される値であり、ほぼ1の値をもつ。臨界点における熱ゆらぎの振幅の特徴として、温度依存性については $t^{4/3}$ に比例し、 y については $\sqrt{y}$ に比例する依存性が現れる。一般に臨界現象が発生する臨界点において、物理量をその変数に関してべき級数で展開することが

できなくなる。つまり、非解析的な性質が現れることが知られている。今の例では、熱ゆらぎの振幅に $\sqrt{y}$ 依存性が現れ、熱ゆらぎの振幅が $y = 0$ の周りでテイラー展開できなくなるのがこれに当たる。

- 低温極限

低温極限においては、熱ゆらぎの振幅が T^2 に比例する温度依存性を示す。

$$A(y, t) = \frac{t^2}{24} \frac{1}{y(1+y)} + \dots \quad (128)$$

その係数は、臨界点近傍で $1/y$ に比例して増大する。この結果は、digamma 関数の漸近展開を利用して得られる。低温極限で Stoner-Wohlfarth 理論と同様に T^2 依存性が現れるが、その起源は全く異なる。

Properties of Digamma Function 熱ゆらぎの振幅の臨界点付近、あるいは低温極限での振舞いは、digamma 関数について成り立つ展開式を利用して導出できる。

- 原点の周りの展開 (臨界点近傍)

$$\begin{aligned} \psi(x) &= -\frac{1}{2x} - \gamma - \frac{\pi}{2} \cot \pi x - \sum_{n=1}^{\infty} \zeta(2n+1)x^{2n} \\ &= -\frac{1}{x} - \gamma + \frac{\pi^2}{6}x - \zeta(3)x^2 + \frac{\pi^4}{90}x^3 - \zeta(5)x^4 + \dots \end{aligned} \quad (129)$$

- 漸近展開 (低温極限)

$$\begin{aligned} \ln x - 1/2x - \psi(x) &\sim \frac{1}{12x^2} - \frac{1}{120x^4} + \frac{1}{252x^6} - \frac{1}{240x^8} - \dots \\ 1/x + 1/2x^2 - \psi'(x) &\sim -\frac{1}{6x^3} + \frac{1}{30x^5} - \frac{1}{42x^7} + \frac{1}{30x^8} - \dots \end{aligned} \quad (130)$$

γ はオイラーの定数と呼ばれる。

参考 臨界点における非解析的な $\sqrt{y}$ 依存性は、 $\psi(x)$ の原点の周りの展開の $1/x$ に比例する項に由来する。(129) の原点近傍の展開式を (126) の $A(y, t)$ の定義に適用して得られる

$$A(y, t) = \int_0^1 x^3 dx \left[\ln u(x) + \frac{1}{2u(x)} + \gamma - \frac{\pi^2}{6}u(x) + O(u^2) \right]$$

の、長波長極限で最も支配的となる項 (下線部) を取り出すと、この y 依存性は

$$\begin{aligned} \Delta A(y, t) &\equiv A(y, t) - A(0, t) \sim \frac{t}{2} \int_0^1 dx \left(\frac{x^2}{y+x^2} - 1 \right) = -\frac{t}{2} \int_0^1 dx \frac{y}{y+x^2} \\ &= -\frac{t}{2} y \frac{1}{\sqrt{y}} \tan^{-1} \frac{x}{\sqrt{y}} \rightarrow -\frac{\pi t}{4} \sqrt{y}, \quad (y \rightarrow +0) \end{aligned}$$

と表される。

低温極限の場合は漸近展開の初項である $1/x^2$ に比例する項だけ取り出すと、

$$A(y, t) \sim \int_0^1 dx x^3 \frac{1}{12u^2(x)} = \frac{t^2}{12} \int_0^1 dx \frac{x}{(y+x^2)^2} = \frac{t^2}{24} \frac{1}{y(1+y)}$$

の結果が得られる。

4.2.9 Amplitude of Zero-point Amplitude

ゼロ点ゆらぎの振幅 $\langle S^2 \rangle_Z(y)$ は、変数 y にのみ依存する。磁氣的性質に関係するのは、大きな磁化率の値に対応する $y = 0$ 、つまり臨界点近傍の依存性が特に重要である。直接的な温度依存性が含まれないとしても、変数 y の温度変化を通じた依存性が現れることに注意する必要がある。臨界点におけるゆらぎの振幅は、熱ゆらぎの場合ほど特異な挙動は示さない。一般に強磁性が発生する ($y = 0$) 近傍が問題になる場合、振幅は y に比例して減少する傾向を示す。

$$\langle S^2 \rangle_Z(y) = \langle S^2 \rangle_Z(0) - \frac{9T_0}{T_A}cy + \dots \quad (131)$$

c は比例係数である。後の計算の都合上、付随する係数 $9T_0/T_A$ を付けた。このように定義すると c は定数となり、その値は y に関する 1 階微分により次のように決まる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y} \langle S^2 \rangle_Z(y) &= \frac{3}{N_0^2} \sum_{\mathbf{q}} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\pi} \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \chi(q) \frac{\omega \Gamma(q, \omega)}{\omega^2 + \Gamma^2(q, \omega)} \right\} \\ &= \frac{3}{N_0^2} \sum_{\mathbf{q}} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\pi} \left\{ \frac{\partial [\chi(q) \Gamma(q, \omega)]}{\partial y} \frac{\omega}{\omega^2 + \Gamma^2(q, \omega)} \right. \\ &\quad \left. - [\chi(q) \Gamma(q, \omega)] \frac{2\omega \Gamma(q, \omega)}{[\omega^2 + \Gamma^2(q, \omega)]^2} \frac{\partial \Gamma(q, \omega)}{\partial y} \right\} \\ &\simeq -\frac{3}{N_0^2} \sum_{\mathbf{q}} \chi(q) \frac{\partial \Gamma_q}{\partial y} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\pi} \frac{2\omega \Gamma_q^2}{(\omega^2 + \Gamma_q^2)^2} = -\frac{3}{N_0^2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\pi} \chi(q) \frac{\partial \Gamma_q}{\partial y} \\ \therefore -\frac{9T_0}{T_A}c &= -\frac{3}{N_0^2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\pi} \chi(q) \left. \frac{\partial \Gamma_q}{\partial y} \right|_{y=0} \end{aligned} \quad (132)$$

一般に、ローレンツ型の分布は高い周波数領域までは成り立たない。そこでここでは、減衰定数 Γ に周波数依存性があると仮定した。第 2 式では $[\chi(q) \Gamma(q, \omega)]$ の積の y 依存性が弱いことを考慮し一部の項を無視できる。また、第 3 式の被積分関数に現れる周波数依存性は、 $\omega/[\omega^2 + \Gamma^2]^2 \sim 1/\omega^3$ となるから、高周波数領域は積分にあまり寄与しない。主に積分に寄与する低周波領域では Γ の周波数依存性を無視できる。このように考えて、ゼロ点ゆらぎの y に比例する係数を求める式が得られる。純粋なローレンツ型の場合には、(124) を代入することにより、

$$c = \int_0^1 dx \frac{x^3}{y + x^2} \Big|_{y=0} = \frac{1}{2} \quad (133)$$

が得られる。SCR 理論では、低いエネルギー領域でのゼロ点ゆらぎの振幅がほとんど変化しないと仮定するが、実際はそうではない。

4.3 New Explanation of Curie-Weiss Law

以上で必要な準備が整った。そこでこれから、新たなスピン揺らぎ理論に基づいて得られる種々の磁氣的性質、例えば磁化率の Curie-Weiss 則に従う温度依存性などについて説明する。SCR 理論では熱ゆらぎの振幅が温度変化し、またモード間結合を考慮に入れることが重要であった。これらに代わってこれから重要となるのは、すでに述べた 2 つの仮説である。

その 1 つは、熱ゆらぎの振幅とゼロ点ゆらぎの振幅の両方を合わせた全振幅の値が、常に一定の値であるとする (Total Amplitude Conservation) 条件を仮定することであり、低次元の有限サイ

ズの Hubbard モデルの数値計算でこの性質の成り立つことが確かめられている。式で表すと、以下で示すように熱ゆらぎの 2 乗振幅とゼロ点ゆらぎの 2 乗振幅の平均値に、発生した磁気モーメントの 2 乗を足した和が、常に一定に保たれることを意味する。

$$\langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{tot}} = \langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{T}}(y, y_z, T) + \langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{Z}}(y, y_z) + \frac{\sigma^2}{4} \quad (134)$$

σ は、 μ_B の単位で表した原子当たりの磁化 M の値として定義する ($M = N_0 \mu_B \sigma$)。ここで、異方性を考慮に入れた熱ゆらぎとゼロ点ゆらぎの振幅は、次のように表される。

- 熱ゆらぎの振幅

$$\langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{T}}(y, y_z, t) = \frac{3T_0}{T_A} [2A(y, t) + A(y_z, t)] \quad (135)$$

- ゼロ点ゆらぎの振幅

$$\langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{Z}}(y, y_z) = \langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{Z}}(0, 0) - \frac{3T_0}{T_A} c(2y + y_z) + \dots \quad (136)$$

SCR 理論の場合には、自由エネルギーの最適化の条件から磁化率の値やモーメントの値を直接決定しようとする。一方で新しい考え方に依れば、逆磁化率 H/M の値が磁化に対する垂直成分のゆらぎの振幅に影響を与え、 $\partial H / \partial M$ は平行成分のゆらぎに影響する。これら 2 つの逆磁化率、 H/M , $\partial H / \partial M$ の M 依存性は磁化曲線から求められる。つまり、任意の M の値に対する Total Amplitude Conservation (TAC) の条件は、磁化曲線を定めるための条件と見なされる。これが、第 2 の仮定、Global Consistency (GC) の具体的な意味である。2 つの異なる逆磁化率の成分 $y \propto H/M$, $y_z \propto \partial H / \partial M$ の間に成り立つ関係 (112)、

$$y \propto H/M, \quad y_z = y + \sigma \frac{\partial y}{\partial \sigma} \propto \frac{\partial H}{\partial M} \quad (137)$$

より、TAC の仮定 (134) は、 σ , y , $\partial y / \partial \sigma$ の値の間に成り立つ関係を与え、つまり常微分方程式と見なされる。この解として磁化曲線が得られる。

4.3.1 Another New Origin of Curie-Weiss Law

微分方程式の解から磁気的性質を導く例として、まず最初に常磁性状態の磁化率の Curie-Weiss 則を取り上げる。スピン振幅一定の条件から SCR 理論の結果に類似した式が得られる。以下では新たに得られる結果を、SCR 理論の結果と比較しながら示す。

- ゼロ点ゆらぎを考慮して新たに得られる結果

スピン振幅一定の条件により、常磁性状態 ($\sigma = 0$, $y = y_z$, $t > t_c$) とゼロ磁場における臨界点 ($\sigma = 0$, $y = y_z = 0$, $t = t_c$) におけるスピン振幅が等しいと置くことから、

$$\langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{T}}(y, y, t) + \langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{Z}}(y, y) = \langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{T}}(0, 0, t_c) + \langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{Z}}(0, 0) \quad (138)$$

が得られる。さらにゼロ点ゆらぎに関する (136) を上の (138) に代入することから、次式が得られる。

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{T}}(y, y, t) - \frac{9T_0}{T_A} cy &= \langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{T}}(0, 0, t_c) \\ \frac{9T_0}{T_A} cy &= \langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{T}}(y, y, t) - \langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{T}}(0, 0, t_c) \end{aligned} \quad (139)$$

上の第2式は第1式の左辺の熱ゆらぎの振幅を右辺に移項し、両辺の符号を反転して得られる。この左辺はゼロ点ゆらぎの y 依存性 (臨界点と常磁性状態における振幅の差) に由来し、右辺には熱ゆらぎの振幅の差が現れる。このように、振幅一定の条件を常磁性状態の場合に適用すれば、逆磁化率 y の温度依存性を求めるための式が得られる。

• SCR 理論の結果

比較のため、(76) を再度ここに示す。

$$\begin{aligned}\frac{1}{\chi(T)} &= \frac{1}{\chi_0} + \frac{5}{3}b \sum_{\mathbf{p}} \langle \mathbf{M}_{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{M}_{-\mathbf{p}} \rangle(T) \\ 0 &= \frac{1}{\chi_0} + \frac{5}{3}b \sum_{\mathbf{p}} \langle \mathbf{M}_{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{M}_{-\mathbf{p}} \rangle(T_c) \\ \therefore \frac{1}{\chi(T)} &= \frac{5}{3}b \left[\sum_{\mathbf{p}} \langle \mathbf{M}_{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{M}_{-\mathbf{p}} \rangle(T) - \sum_{\mathbf{p}} \langle \mathbf{M}_{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{M}_{-\mathbf{p}} \rangle(T_c) \right]\end{aligned}$$

この式は、(139) の第2式と全く同じ形をしている。

2つの式の違いを明らかにするため、これらを次の共通の形にまとめてみる。

$$\frac{1}{\chi(T)} = g [\langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{T}}(y, T) - \langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{T}}(0, 0, T_c)], \quad y \propto 1/\chi(T)$$

両者の違いは、この係数 g の意味合いの違いに帰着する。SCR 理論ではこの係数は、理論に含まれる独立なパラメータであり、磁化曲線の M^3 の展開係数 (あるいは自由エネルギーの4次の展開係数) b に等しい ($g \propto b$)。

$$\text{磁化曲線: } H = aM + bM^3 + \dots$$

一方新たな理論によれば、スピン振幅の保存則によってこの式が導かれる。この係数は、ゼロ点ゆらぎの磁場による抑制効果に関係する ($g \propto 1/C$)。

$$\langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{Z}}(y) = \langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{Z}}(0) - Cy, \quad C = \frac{9T_0}{T_A}c$$

そのため、スピンゆらぎのスペクトル分布が係数 C の値に影響する。これら2つの理論の結果についての実験による検証については第5節で述べる。

4.4 New Origin of Magnetic Isotherm

次に、基底状態と臨界点における磁化曲線について説明する。SCR 理論では、自由エネルギーの磁化についての2次の展開係数のみが主にゆらぎの効果の影響を受けるとし、4次以上の展開係数への影響を無視したため、磁化曲線が問題になることはなかった。

4.4.1 Magnetic Isotherm in the Ground State

スピン振幅一定の条件を、基底状態 ($\sigma \neq 0$, $y \neq y_z$, $t = 0$) とゼロ磁場の臨界点 ($\sigma = 0$, $y = y_z = 0$, $t = t_c$) における振幅が等しいとした形に表してみる。

$$\langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{T}}(y, y_z, 0) + \langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{Z}}(y, y_z) + \frac{\sigma^2}{4} = \langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{T}}(0, 0, t_c) + \langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{Z}}(0, 0) \quad (140)$$

ボース因子の存在のため、基底状態では熱ゆらぎの振幅が無視でき、熱ゆらぎとゼロ点ゆらぎについての (135)、(136) を代入すると、全振幅保存則 (TAC) は次のように表される。

$$\begin{aligned} \langle S_{\text{loc}}^2 \rangle_Z(0,0) - \frac{3T_0}{T_A} c(2y + y_z) + \frac{\sigma^2}{4} &= \frac{9T_0}{T_A} A(0, t_c) + \langle S_{\text{loc}}^2 \rangle_Z(0,0) \\ \therefore \frac{\sigma^2}{4} - \frac{3T_0}{T_A} c(2y + y_z) &= \frac{9T_0}{T_A} A(0, t_c) \end{aligned} \quad (141)$$

y と y_z は (137) の関係で結ばれている。これを微分方程式と考えてその解を求めることから基底状態の磁化曲線が求まる。

上の微分方程式は、 $y = y_1(\sigma^2 - \sigma_s^2)$ の形の解を仮定して解くことができる。まず、 y_z 、 $2y + y_z$ が次のように表される。

$$y_z = y + \sigma \frac{\partial y}{\partial \sigma} = y_1(3\sigma^2 - \sigma_s^2), \quad 2y + y_z = y_1(5\sigma^2 - 3\sigma_s^2)$$

これらの結果を方程式 (141) に代入して整理する。

$$\left(\frac{1}{4} - \frac{15T_0}{T_A} cy_1 \right) \sigma^2 + \frac{9T_0}{T_A} [cy_1\sigma_s^2 - A(0, t_c)] = 0 \quad (142)$$

任意の σ の値に対して方程式が恒等的に成り立つことから、解に含まれる未知のパラメータ y_1 、 σ_s^2 の値を決定できる。

$$\frac{15T_0}{T_A} cy_1 = \frac{1}{4}, \quad A(0, t_c) = cy_1\sigma_s^2, \quad \text{つまり、} \langle S_{\text{loc}}^2 \rangle_T(0,0,t_c) = \frac{9T_0}{T_A} A(0, t_c) = \frac{3}{5} \times \frac{\sigma_s^2}{4} \quad (143)$$

この内の σ_s の値は外部磁場 $h = 0$ ($y = 0$) の基底状態における自発磁化の値を表す。上の σ_s^2 の値についての結果は、SCR 理論で既に導出された関係式と全く同じである。これに対し y_1 の値についての結果は、SCR 理論とは全く異なるものである。この値は自由エネルギーの磁化に関する 4 次の展開係数 b に相当する。SCR 理論では、 b は理論の独立なパラメータとして扱われ、その値はフェルミ準位近傍の状態密度曲線の形状によって決まると考えられている。上の結果 (143) によれば、この値はむしろスピンゆらぎのスペクトル分布を特徴付けるパラメータ T_0 、 T_A によって決まることになる。

解が得られたことにより、基底状態の磁化曲線が決定できた。

$$\begin{aligned} h &= T_A \sigma y = T_A y_1 \sigma (\sigma^2 - \sigma_s^2) \\ H &= \frac{T_A y_1}{2N_0^3 \mu_B^4} \{ -(N_0 \mu_B \sigma_s)^2 + M^2 \} M \equiv aM + bM^3 \\ a &= -\frac{T_A y_1}{2N_0 \mu_B^2} \sigma_s^2 = -\frac{1}{2N_0 \mu_B^2} \frac{T_A^2}{60cT_0} \sigma_s^2, \quad b = \frac{T_A y_1}{2N_0^3 \mu_B^4} = \frac{1}{2N_0^3 \mu_B^4} \frac{T_A^2}{60cT_0} \end{aligned} \quad (144)$$

実験との直接的な比較が容易な式を導くため、無次元の単位で表した第 1 式の変数についての次の定義を用いて第 2 式を導いた。ただし、 $g = 2$ を仮定した。

● 磁気モーメントと磁場

$$M = N_0 g \mu_B \frac{\sigma}{2} = N_0 \mu_B \sigma, \quad H = \frac{h}{g \mu_B} = \frac{h}{2 \mu_B} \quad (145)$$

• 磁化率

$$\begin{aligned}\frac{M}{H} &= (g\mu_B)^2 \frac{N_0 \sigma / g}{h} = (g\mu_B)^2 \chi(0,0) \\ \frac{h}{N_0 \sigma / 2} &= \frac{1}{\chi(0,0)} = \frac{2T_A}{N_0} y \quad (\because (123)) \\ \therefore h &= N_0 \frac{\sigma}{2} \frac{2T_A}{N_0} y = T_A y \sigma\end{aligned}\tag{146}$$

係数 b は、磁化測定のアロットプロットの勾配の値から求めることができる。もし他の実験からスペクトルの幅 T_0 と T_A が求まれば、新たな理論によって得られた上の結果が正しいかどうかの検証が可能である。ここで重要なことは、基底状態（低温極限）における磁化曲線を定めるのは、ゼロ点ゆらぎということである。ゼロ点ゆらぎの影響を無視する SCR 理論から、このような結果が得られることは期待できない。

4.4.2 Critical Magnetic Isotherm

臨界温度において ($t = t_c$)、スピン振幅保存則を外部磁場がある場合 ($\sigma \neq 0$, $y \neq y_z$) とない場合 ($\sigma = 0$, $y = y_z = 0$) の振幅の比較として表し、

$$\langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{T}}(y, y_z, t_c) + \langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{Z}}(y, y_z) + \frac{\sigma^2}{4} = \langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{T}}(0, 0, t_c) + \langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{Z}}(0, 0)\tag{147}$$

臨界挙動を示す熱ゆらぎの振幅 $A(y, t_c)$ や、ゼロ点ゆらぎの振幅の y 依存性に関する (127), (131) を代入すると、上の式は次のように書ける。

$$\begin{aligned}\frac{\sigma^2}{4} - 3c \frac{T_0}{T_A} (2y + y_z) &= -\{\langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{T}}(y, y_z, t_c) - \langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{T}}(0, 0, t_c)\} \\ \therefore \sigma^2 &= \frac{3\pi T_c}{T_A} (2\sqrt{y} + \sqrt{y_z}) + O(y, y_z)\end{aligned}\tag{148}$$

臨界点では $y \ll 1$ が成り立つので、ゼロ点ゆらぎの y や y_z に比例する依存性よりも、熱ゆらぎの臨界挙動に起因する $\sqrt{y}$ 、 $\sqrt{y_z}$ 依存性の方が支配的になる。つまり、臨界温度における磁化曲線の臨界挙動を支配するのは、ゼロ点ゆらぎではなくて熱ゆらぎである。

y 、 y_z に比例する項を無視すれば、臨界磁化曲線の解を $y = y_c \sigma^{2\beta}$ と仮定して求めることができる。 $y_z = y_c (2\beta + 1) \sigma^{2\beta}$ が成り立つことに注意し、これらを代入すると (148) の右辺の y 依存性は、

$$2\sqrt{y} + \sqrt{y_z} = \sqrt{y_c} \cdot (2 + \sqrt{2\beta + 1}) \sigma^\beta$$

となり、(148) は次のように表される。

$$\sigma^2 = \frac{3\pi T_c}{T_A} \sqrt{y_c} \cdot (2 + \sqrt{2\beta + 1}) \sigma^\beta$$

この両辺を等しいとする条件から、仮定した解のパラメータを決定できる。

$$\beta = 2 \quad \therefore y = y_c \sigma^4, \quad y_c = \left\{ \frac{T_A}{3\pi T_c (2 + \sqrt{5})} \right\}^2\tag{149}$$

こうして臨界温度における y の σ 依存性のベキとして、4 の値が得られた。したがって、磁化曲線については H が M の 5 乗に比例し、臨界指数 δ が 5 となる。

$$h = T_A \sigma y = T_A y_c \sigma^5, \quad H = \frac{T_A^3}{\{3\pi T_c(2 + \sqrt{5})\}^2} \frac{M^5}{N_0^5 \mu_B^5} \quad (150)$$

この結果は、非線形のモード間結合係数 b が臨界点でゼロとなることを意味し、SCR 理論で発生する自発磁化の不連続の問題を解決できる可能性を示唆する。

以上、新たなスピンゆらぎ理論が正しいと仮定すれば、これら 2 つのスピンゆらぎ理論の比較により、SCR 理論の問題点を次のように指摘することができる。

- 基底状態の磁化曲線について、Stoner-Wohlfarth 理論の場合と全く同様に、バンド理論の考え方を単純に採用している。

新たなゆらぎの理論によれば、磁化曲線の形状に関する自由エネルギーの磁化に関する 4 次の展開係数 b は、スピンゆらぎのスペクトル分布を表すパラメータ T_A 、 T_0 で全て決まることが示された。

- 臨界点において、Arrott プロットの直線性は一般的に成り立たない。

新たなスピンゆらぎの理論によれば、低温極限で磁化曲線を支配するのはゼロ点ゆらぎであり、臨界点では熱ゆらぎである。臨界点では熱ゆらぎの臨界挙動を反映し、臨界磁化曲線として $H \propto M^5$ の関係が成り立つ。

いま説明した範囲でも、これらの点で 2 つのスピンゆらぎ理論に大きな違いがある。(143) の自発磁化と臨界点でのスピンの熱ゆらぎの振幅との関係のように、SCR 理論で得られる結果は新たな理論でも同様に成り立つことが示される。新たな理論で初めて導かれた結果が、実験結果を用いてどのように検証されているかについては、次の第 5 節で紹介する。

4.5 Summary

この節では、SCR 理論とは異なる新たなスピンゆらぎ理論について説明した。この理論では、スピン振幅の保存則から得られる、次の閉じた形の 1 階の常微分方程式が用いられる。

$$F\left(M^2, \frac{H}{M}, \frac{\partial H}{\partial M}\right) = 0 \quad (151)$$

この解を求めることにより、以下磁氣的性質が導かれることを説明した。

- 磁化率の Curie-Weiss 則の温度依存性

- 基底状態の磁化曲線

4 次の展開係数 b は、従来の SW 理論や SCR 理論と異なりスピンゆらぎのスペクトルパラメータ T_A 、 T_0 から求まる。

- 臨界磁化曲線

$$H \propto M^5, \quad (\text{臨界指数, } \delta = 5)$$

結局、この章のまとめと結論として以下の項目を挙げることができる。

- 2つの仮説に基づく理論であること

- Total Amplitude Conservation (TAC)

ゼロ点ゆらぎや熱ゆらぎの寄与、発生する自発磁化のそれぞれが、独自の温度依存性、磁場依存性を示しても、それらの和としての全スピン振幅の値は保存され、一定に保たれる。

- Global Consistency (GC)

磁化率の逆数の M 依存性がゆらぎの振幅に影響を及ぼすことから、TAC の仮説を磁化曲線の関数形の満たすべき条件と見なすことがこれに当たる。

- SCR 理論の困難を解消する新たな理論の特徴

- 磁氣的性質に対するスピンゆらぎの包括的な影響

スピンゆらぎの挙動が、磁氣的性質のほとんどすべてに影響を与える。例えば、基底状態の磁化曲線も例外ではなく、SCR 理論が考えた以上にスピンゆらぎの影響は多岐に渡る。

- 磁化曲線の温度変化

磁化曲線の形状が温度変化するため、Arrott プロットの直線性は一般に成り立たない。

- ゼロ点ゆらぎの温度、磁場変化の重要性の認識

- 局在モデルと比較したときの相違

常磁性状態では、局在モデルはゼロ点ゆらぎを無視し、熱ゆらぎの高温近似による取扱いが許される。新たなスピンゆらぎ理論も、ゆらぎが磁氣的性質の全てを決める点では共通するが、ゼロ点ゆらぎの影響のしかたや、一般に高温近似が成り立たない点などで違いがある。

- SCR 理論との比較

SCR 理論による結果が、より厳しい条件(独立なパラメータ数が減るなど)で成り立つことが示される。この理論により、多くの新たな性質が成り立つことが初めて明らかになった。

5 Analysis of Experiments

5.1 Introduction

これまで、第1節では金属磁性についての Stoner-Wohlfarth 理論について説明し、その後の第2節でスピンゆらぎの効果を取り入れた SCR 理論について説明した。SCR 理論は磁化率の Curie-Weiss 則の温度依存性の説明には成功したが、いろいろ困難も含まれている。第4節では、その困難を解消するために考えられた、SCR 理論と全く違った視点 (TAC, GC の仮定) に基づく新たなスピンゆらぎ理論について説明した。

これら2つのスピンゆらぎ理論の根本的な考え方に大きな違いがあるにも関わらず、SCR 理論で得られる結果の一部は、新たなスピンゆらぎ理論でも成り立つことが確かめられている。さらに TAC-GC の仮説に基づく理論では、SCR 理論の不都合がほとんど解消され、多くの新たな磁気的性質が成り立つことも初めて明らかにされた。そこでこの節では、新たなスピンゆらぎ理論から導かれた種々の性質が実験結果を用いてどのように検証されているかについて説明する。まず、最初に新たな理論によって得られた結果を実験との比較が容易な形にまとめ、比較のために必要な理論に含まれるパラメータの評価について復習する。

まず、TAC-GC スピンゆらぎ理論によって導かれた結果は以下の通りである。

1. 常磁性状態における磁化率の Curie-Weiss 則

温度依存性が、次の方程式の解から求められる (139)。規格化した逆磁化率 y の温度依存性はゼロ点ゆらぎの振幅の大きさが磁場や温度で抑制されることに起因する。係数 c の値が磁性体にほとんど依存しないことに大きな特徴がある。

$$cy = A(y, t) - A(0, t_c), \quad t = \frac{T}{T_0}, \quad y = \frac{N_0}{2\chi(0, 0)T_A} \quad (152)$$

2. 基底状態における自発磁化

SCR 理論と同様に、基底状態における自発磁化と臨界温度の間に関係式 (143) が成り立つ。以下の関係式の導出には合わせて式 (127) を用いた。

$$\frac{1}{4}\sigma_s^2 = \frac{5}{3}\langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_T(0, t_c) = \frac{5T_0}{T_A} C_{4/3} \left(\frac{T_c}{T_0} \right)^{4/3} \quad (153)$$

3. 自由エネルギーの4次の展開係数の値

(144) の磁化曲線をモーメントについて積分することから、自由エネルギーのモーメントによる展開が次式で表される。

$$F_m(M) = F_m(0) + \frac{1}{2(g\mu_B)^2\chi} M^2 + \frac{\bar{F}_1}{4(g\mu_B)^4 N_0^3} M^4, \quad \bar{F}_1 = \frac{2T_A^2}{15cT_0} \quad (154)$$

この式の大きな特徴は、磁化 M の4次の係数がゆらぎのスペクトル幅を表すパラメータ T_A や T_0 で決まることである。したがって、実験で直接的に T_A や T_0 が求められれば、上の式を用いて $\bar{F}_1$ の値を評価することができる。また $\bar{F}_1$ の値は、磁化測定で得られた磁化曲線の Arrott プロットの傾きから直接求めることもできる。この双方の値を比較すれば、式 (154) が成り立っているかどうか分かる。

4. 臨界磁化曲線について次の式が成り立つこと

臨界点において、磁場 H が磁化 M の 5 乗に比例する関係 (150) が得られる。理論と実験の比較には、臨界温度の磁化曲線のデータを用いて H が M^4 に比例するかどうかを確かめればよい。また、比例関係が成り立つ場合は、さらにその係数の値が合うかどうかについても確かめることができる。

$$y = \frac{h}{T_A \sigma} = \left\{ \frac{T_A}{3\pi T_c(2 + \sqrt{5})} \right\}^2 \sigma^4, \quad H = \frac{1}{2N_0^5 \mu_B^6} \frac{T_A^3}{\{3\pi T_c(2 + \sqrt{5})\}^2} M^5 \quad (155)$$

上から 2 番目の性質については、両方のスピンゆらぎ理論で共通に成り立つが、残りすべては TAC-GC の仮定に基づく理論によってはじめて得られた結果である。

5.2 Experimental Estimates of Spectral Parameters

理論に含まれる独立なパラメータと、それらを実験的に見積もる方法についても復習する。それぞれのスピンゆらぎ理論に現れるパラメータを示す。

- SCR 理論: 3 個の独立なパラメータが含まれる: T_0, T_A, b
- TAC-GC 理論: 独立なパラメータは 2 個である: T_0, T_A

自由エネルギーの 4 次の展開係数 b の値が、 T_0, T_A の値を用いて表されるため、TAC-GC 理論は独立なパラメータが 1 つ少なくて済む。実験結果と合わせるための調節可能な自由度が減る一方で、逆に検証のための手段は増える。

これらのスピンゆらぎのスペクトルパラメータの値を実験的に直接評価するには、次の 2 つの方法がある。

- 中性子の非弾性散乱実験におけるスペクトル幅: T_0, T_A
散乱強度を波数と周波数の関数として観測できれば、その分布幅の解析からパラメータの値を評価できる。
- NMR の緩和時間 T_1 の温度依存性: T_0
常磁性領域で観測された温度依存性を、理論を用いて解析することにより、 T_0 の値を求めることができる。この値が求まれば、磁化測定によって T_c, σ_0 の値を求め、(153) を利用して T_A の値を求めることができる。

5.2.1 4-th Expansion Coefficient of Free Energy

スピンゆらぎのスペクトルパラメータの値を、何らかの実験手段によって予め知ることができれば、(154) 式を用いて計算した値と磁化曲線の Arrott プロットの勾配から求まる値を比較することによってこの式の検証が可能である。表 4 に、このような比較の例を示す。

MnSi, Ni₃Al, Sc₃In, ZrZn₂ は、磁氣的性質が SCR 理論を用いてうまく説明できる化合物として知られている。これらの物質について、日本の磁性研究者によって精力的な研究が行われた。一方、Y(Co_{1-x}Al_x)₂ については Yosimura らによって得られたデータと解析結果が示されている。

表 4: Arrott プロットの勾配の逆数

化合物	$T_0(\text{K})$	$T_A(\text{K})$	$4T_A^2/15T_0(\text{K})$	$\bar{F}_1(\text{K})$ [obs.]
MnSi	231	2.08×10^3	5.0×10^3	8.2×10^3
Ni ₃ Al	3590	3.09×10^4	0.71×10^5	1.3×10^5
Sc ₃ In	565	1.18×10^4	0.66×10^5	1.6×10^3
ZrZn ₂	321	8.83×10^3	6.5×10^4	1.3×10^4
Y(Co _{0.87} Al _{0.13}) ₂	2290	1.16×10^4	1.57×10^4	2.1×10^4
Y(Co _{0.85} Al _{0.15}) ₂	2119	6.34×10^3	0.51×10^4	1.0×10^4
Y(Co _{0.83} Al _{0.17}) ₂	2093	7.03×10^3	0.63×10^4	1.6×10^4

太字は、中性子散乱実験によって求めた値、他は NMR と磁化測定から求めた。

太字で示した Ni₃Al のパラメータは、中性子散乱実験によって直接求められた値である。MnSi は、Ishikawa らによるもので、Ni₃Al はイギリスの Lonzarich らによる測定結果である。これら以外の化合物については、NMR の緩和時間の測定と、磁化測定から求めた自発磁化モーメント、 T_c の値から 2 つのパラメータ T_0 、 T_A を実験的に評価した。

実験で得られた T_0 、 T_A の値を用いて計算した、自由エネルギーの 4 次の展開係数 $\bar{F}_1$ に当たる $2T_A^2/15cT_0$ の値が表の第 4 列目に示されている ($c = 1/2$ を仮定)。第 5 列目は、磁化曲線の Arrott プロットの傾きから求めた $\bar{F}_1$ の値である。これら 2 つの列に示した値は、全く独立な異なる測定に基づいて得られたものである。2 つの値を比べると、どの化合物についても、大きさはほとんど同じであり、せいぜい 2 倍程度の範囲でよく一致していることがわかる。結晶構造や、含まれている元素、磁性に関与する電子軌道などの様々な点で異なるこれらの化合物について、上の表の 2 つ列の値がほぼ一致することは、自由エネルギーの 4 次の展開係数についての (154) 式が成り立つことを強く支持するものである。

5.2.2 Spectral Widths from Magnetic Measurements

自発磁化と T_c の関係式 (153) と自由エネルギーの展開式 (154) が共に正しいとすれば、スペクトルパラメータ T_0 、もしくは T_A のどちらかをこれらの式から消去することにより、新たな関係式が得られる。例えば、 $\bar{F}_1 = 2T_A^2/15cT_0$ の関係を用い ($c = 1/2$)、 T_0 、もしくは T_A をそれぞれ $\bar{F}_1$ と T_A 、または $\bar{F}_1$ と T_0 を用いて表し、その結果を (153) に代入すれば、

$$\begin{aligned} \left(\frac{T_c}{T_0}\right)^{5/6} &= \frac{\sqrt{3}\sigma_s^2}{8\sqrt{5}C_{4/3}} \left(\frac{\bar{F}_1}{T_c}\right)^{1/2} \\ \left(\frac{T_c}{T_A}\right)^{5/3} &= \frac{\sigma_s^2}{10^3\sqrt{30}C_{4/3}} \left(\frac{T_c}{\bar{F}_1}\right)^{1/3} \end{aligned} \quad (156)$$

が得られ、 T_0 、 T_A のそれぞれを Arrott プロットの勾配 $\bar{F}_1$ 、臨界温度 T_c 、自発磁化 σ_s の値を用いて求めるための式を得る。つまり、中性子散乱や NMR の実験に依らず、磁気測定だけでスピンのゆらぎのパラメータ T_0 、 T_A を評価することができる。

以上の結果に従って、磁化測定だけを用いて求めたスペクトル幅の評価と、他の NMR などの測定手段で求めた値が一致するかどうかを調べた結果を表 5 に紹介する。表 5 では、Yoshimura et al. (1987) による $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ と、Shimizu et al. (1990) による $Fe_xCo_{1-x}Si$ 合金についての結果を示した。第 2 列と第 4 列の値が磁化測定のみによって評価した値であり、第 3 列、第 5 列はそれとは異なる実験方法、解析手段で求めた値である。このうち太字が NMR の実験から求めた値であり、下線は後で述べる臨界磁化曲線の勾配から求めた値である。表を見ればわかるように、これら 2 つの値はよい一致を示すことがわかる。

表 5: 異なる解析方法で得られた T_0 , T_A の値の比較

化合物	$T_0(10^3 \text{ K})$	$T_0^*(10^3 \text{ K})$	$T_A (10^4 \text{ K})$	$T_A^* (10^4 \text{ K})$
$Y(Co_{1-x}Al_x)_2$				
$x = 0.13$	1.92	2.290	1.23	1.16
0.15	1.41	2.119	0.726	0.634
0.17	1.27	2.093	0.846	0.703
$Fe_xCo_{1-x}Si$				
$x = 0.36$	0.640		1.179	<u>0.727</u>
0.48	0.841		0.998	<u>0.727</u>
0.67	0.680		0.987	<u>0.725</u>
0.77	0.399		1.209	<u>0.824</u>
0.88	0.340		1.518	<u>0.917</u>
0.91	0.239		2.273	<u>1.268</u>

このように、新たなスピンゆらぎの理論に含まれるパラメータが 2 つしかないため、様々な方法で実験結果と比較し、理論で得られた結果を検証することができる。

5.2.3 Two Mechanisms of Magnetic Isotherm

新たなスピンゆらぎ理論の出現により、基底状態の磁化曲線を説明するための 2 つのメカニズムが並存することになった。

- 外部磁場を印加することによるエネルギーバンドのスピン分極の増大

バンド理論や Stoner-Wohlfarth 理論、SCR 理論ではこのメカニズムによって基底状態の磁化曲線が支配されると考える。したがって、現象を支配するパラメータは、状態密度のフェルミ面近傍の値や形状 (曲率など) によって決まる。このメカニズムに関わるパラメータの値のエネルギー尺度は、1 電子励起の励起スペクトルの分布幅に代表されるような、 10^4 K にも及ぶ非常に高いエネルギーとなる。

- ゼロ点ゆらぎが外部磁場によって抑制される効果

TAC, GC 仮説に基づくスピンゆらぎの理論から導かれるメカニズムである。磁化曲線を支配するパラメータはスピンゆらぎのスペクトル幅を表すパラメータ T_0 、 T_A である。これらのパラメータは、バンド幅などに比べると 1 ケタ、もしくは 2 ケタも小さい。

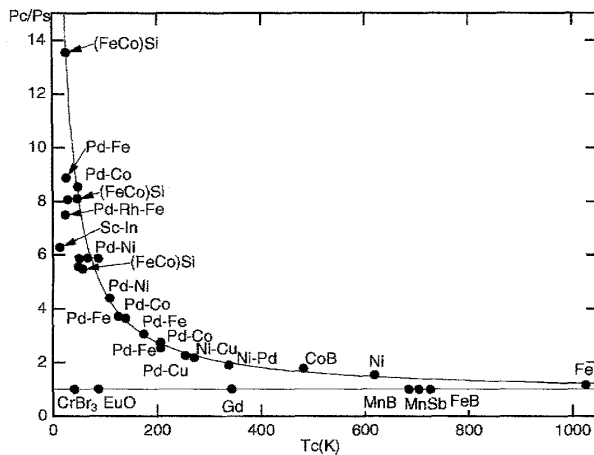
実験データに基づくこれまでの検証に依れば、後者が支持されることは明らかである。バンド理論を用いて自由エネルギーのモーメントに関する 4 次の展開係数の値を求め、それを実験結果 (Arrott プロットの勾配) と比較してみたらよいと思う。残念ながら今のところそのような計算はほとんど無いように思われる。半導体的な状態密度をもつ FeSi は、メタ磁性転移の発生が期待される。実際に Yamada によるバンド計算によって転移の生ずる可能性が明らかにされている。ただし、転移が起こる磁場は超強磁場の領域にあり、通常の磁場領域で観測される磁化曲線はバンド計算の結果と矛盾する。

5.3 Revised Rhodes-Wohlfarth Plot

5.3.1 Rhodes-Wohlfarth Plot

次に、金属磁性と絶縁体磁性との性質の違いをひと目で理解させるのに役立つ Rhodes-Wohlfarth Plot について紹介する。これは、縦軸に磁化率のキュリー定数から求まるモーメント p_C と低温で発生する磁気モーメント p_s との比 p_C/p_s をとり、いろいろな強磁性体に対してこの比をキュリー温度 T_c に対してプロットしたものである。このプロットの例を、図 10 に示す。

図 10: Rhodes-Wohlfarth Plot (p_C/p_s vs T_c)



p_C の定義

$$(g\mu_B)^2 \chi(T) = \frac{N_0 \mu_{\text{eff}}^2}{3(T - T_c)} \quad (157)$$

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \mu_B^2 p_C (p_C + 2)$$

p_s の定義

$$\mu = \mu_B p_s \quad (158)$$

ただし、 p_C は磁化率の Curie-Weiss 則から求まる有効モーメント μ_{eff} から、(157) にしたがって定義され、 p_s は μ_B の単位で表した原子当たりの自発磁気モーメントで、(158) で定義する (ここでは元の単位で表した磁化率が用いられていることに注意)。

Heisenberg モデルに従う絶縁体磁性の場合、この比は必ずちょうど 1 の値になる。一方、 T_c の値は磁性体によって異なる値をもつため、これらは図で示されているように、縦軸の値が 1 の水平線上に分布する。この水平線より上に分布するのが、金属磁性体である。元々 Rhodes-Wohlfarth Plot は、大きな比の値 p_C/p_s の磁性体の臨界温度 T_c が、多くの場合に低いという経験的な傾向を表すために考えられたものである。そのため次のような注意が必要である。

- 理論的な根拠がないこと。

p_C/p_s の比と T_c の2つの値の相関に関し、何ら理論的な根拠があるわけではない。図10に描かれている曲線も、単にできるだけ多くの点が載るように便宜的に引いた線に過ぎない。

- 縦軸に用いる p_C を定義することに意味がないこと。

絶縁体磁性の場合は磁性イオンの量子化されたスピンの磁性を担うので、その大きさを評価するため、キュリー定数から求まる有効磁気モーメントから p_C を求めることは理論的な根拠がある。金属磁性の場合は原子当たりの磁気モーメントが量子化されているわけではないので、 p_C を同じように定義することには何の意味もない。

- 横軸として T_c を使うことに意味がないこと。

絶縁体磁性の場合、 T_c の値はモデルに含まれるパラメータである交換相互作用 J の値と同程度の大きさである。この J の値は個々の磁性体の特徴であり、したがって、 T_c の値は普遍的な性質としてあまりふさわしくない。図の中では、絶縁体磁性が J の値に応じて分布する様子が単に現れているだけであり、 T_c でプロットすることについてのそれ以上の意味はない。

5.3.2 Universal Behavior of Magnetic Susceptibility

Rhodes-Wohlfarth Plot を別な観点から考えるために、まず TAC-GC スピン揺らぎ理論から導かれる磁化率の温度依存性に、普遍的 (universal) な性質が含まれていることについて指摘する。すなわち、磁化率の温度依存性が、磁性体に依らず同じ形の方程式 (152)、

$$cy = A(y, t) - A(0, t_c) \quad (159)$$

の解として得られることに関係する性質である。この式 (159) では、温度が $t = T/T_0$ 、原子当たりの磁化率の値が $y = N_0/2\chi(T)T_A$ を用いて表されている。臨界現象の取扱いで、物理変数の値をそのまま考える代わりに、ある値で割った比の値を用いることをスケールすると言う。適当な値でスケールした変数の間には、何らかの普遍的な関係が成り立つことがある。今の例に則して言うと、(159) の解として得られる y の温度勾配、つまり dy/dt の値は、磁性体に依らずほぼ同じ値になることが期待される。SCR 理論では、自由エネルギーの4次の展開係数によって上の式の定数 c の値が決まるため、普遍性は成り立たない。この値は磁性体によって様々な値をとる、独立なパラメータであるとむしろ考えられている。

さらに、磁化率 $\chi(T)$ の温度依存性が Curie-Weiss 則を満たすと仮定すれば、 $N_0/\chi(T)$ の温度勾配について

$$\begin{aligned} \frac{N_0}{\chi(T)} &= 2T_A y \sim 2T_A \frac{dy}{dt}(t - t_c) = 2\frac{T_A}{T_0} \frac{dy}{dt}(T - T_c) \\ \therefore \frac{N_0}{(T - T_c)\chi(T)} &= 2\frac{T_A}{T_0} \frac{dy}{dt} \end{aligned} \quad (160)$$

が成り立つことがわかる。

5.3.3 Proposal of New Plot

磁化率の Curie-Weiss 則を表す (160) と、自発磁化 σ_s と T_c についての関係式 (153) を組み合わせることによって興味深い関係式を導くことができる。有効磁気モーメントを用いて表した (160) と、SCR 理論と共通に成り立つ (153) をまず再度書き下す。

- 磁化率の Curie-Weiss 則

$$\frac{12}{\sigma_{\text{eff}}^2} = 2 \frac{T_A}{T_0} \frac{dy}{dt}, \quad (\sigma_{\text{eff}} = \mu_{\text{eff}}/\mu_B) \quad (161)$$

- 自発磁化と T_c との関係

$$\frac{\sigma_s^2}{4} = 5 \frac{T_0}{T_A} C_{4/3} \left(\frac{T_c}{T_0} \right)^{4/3} \quad (162)$$

これら 2 式に共通に現れる T_A/T_0 の比の値を消去することにより、次の関係式が得られる。

$$\left(\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\sigma_s} \right)^2 \simeq \frac{3}{10 C_{4/3} dy/dt} \left(\frac{T_c}{T_0} \right)^{-4/3} \quad (163)$$

右辺に現れる勾配 dy/dt は、普遍的な方程式 (159) の解から求められることから磁性体に依らない定数であるとみなされる。したがって、 $\sigma_{\text{eff}}/\sigma_s$ と T_c/T_0 の間に普遍的な関係が成り立つことが導かれた。種々の金属強磁性体の $\sigma_{\text{eff}}/\sigma_s$ の値を T_c/T_0 の比の値に対してプロットすれば、ある共通の曲線上に分布するはずであることを意味する。

Heisenberg モデルに従う絶縁体の場合は、キュリー温度は特徴的なエネルギースケールである交換相互作用とほぼ同程度の大きさとなる ($T_c \sim J$)。したがって、この場合の $\sigma_{\text{eff}}/\sigma_s$ の値を、同様に T_c/T_0 に対してプロットすれば、常に $\sigma_{\text{eff}}/\sigma_s \sim 1$ が満たされるため、すべてが T_c/T_0 が 1 程度の値をもつ限られた領域内に分布することが期待される。すなわち、Rhodes-Wohlfarth Plot のように水平線上に広く分布するのではなく、金属磁性体の分布を延長した $T_c/T_0 \sim 1$ の極限の、限られた領域に Heisenberg 磁性体が分布する。

5.3.4 Comparison of Two Plots

Rhodes-Wohlfarth Plot に代わるものとして Takahashi が提案した新たなプロットについて、実際にそれが正しく意味があるかどうかを確認するには、同じ実験データを 2 通りの方法でプロットして比較してみればよい。Y_xNi_y 合金について Tazuke らのグループは、自分らと他のグループによって得られたデータを 2 通りの方法でプロットした結果を報告している [7]。彼らの結果を図 11([7] の Fig. 4) に引用する。右図中の実線は、理論の結果 (163) に従って計算した値を表す。この図より、左の図で分散していたデータが、右の図では理論曲線の近くに集中する傾向がはっきりとわかる。この結果は、新たなスピンゆらぎ理論によって導かれた磁化率の温度依存性に関し、普遍性が成り立つことを実験的に支持するものである。

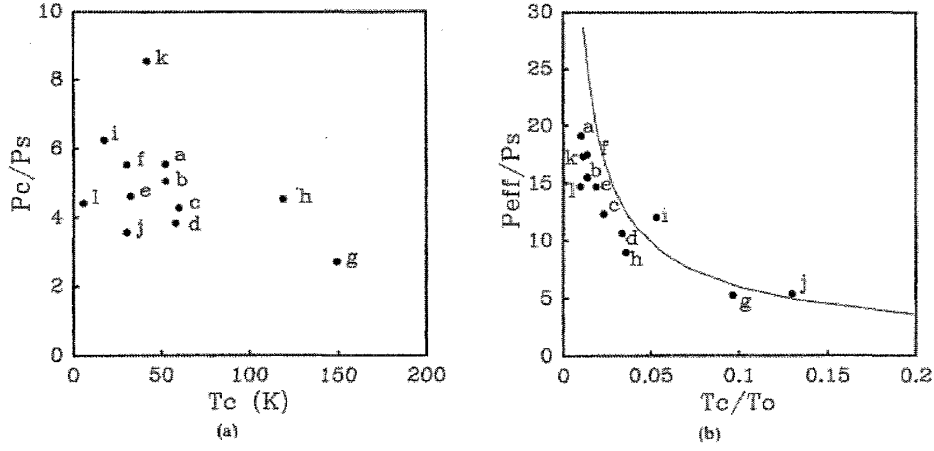


図 11: Rhodes-Wohlfarth プロット (a) と Takahashi によるプロット (b) との比較: a – h: Y_xNi_y 合金、i: $ZrZn_2$, j: $MnSi$, k: Ni_3Al , l: Sc_3In

5.4 Critical Magnetic Isotherm

臨界磁化曲線が実験でどのように検証されているかについても次に紹介する。臨界温度で成り立つ磁化曲線 (155) は、式の変形により、

$$H = \frac{1}{2N_0^5\mu_B^6} \frac{T_A^3}{\{3\pi T_c(2 + \sqrt{5})\}^2} M^5$$

$$\left(\frac{M}{M_s}\right)^4 = 2[3\pi(2 + \sqrt{5})]^2 N_0\mu_B^2 \frac{T_c^2}{T_A^3\sigma_s^4} \frac{H}{M} \quad (164)$$

と表される。ただし、 $\sigma_s = M_s/N_0\mu_B$ は、基底状態における原子当たりの磁化を表す。実験による検証のポイントは、 H/M と M^4 の間に比例関係が成り立つかどうかをまず確かめことと、さらに理論で得られた上の比例係数の結果を定量的に確認することである。実際には、 M^4 を H/M 対してプロットして得られる勾配から求めた T_A の値を、これとは異なる他の実験で得られた T_A の値と比較し、互いに一致するかどうかを確かめることになる。

5.4.1 Critical Magnetic Isotherm – MnSi

微小なモーメントが発生するほとんどの弱強磁性体の磁化曲線を Arrott プロットを用いて表すと、どの温度領域でもよい直線性を示すことが知られている。しかし、 $MnSi$ の Arrott プロットについては低温領域を除いて直線にはならず、上に凸の形をしている。この $MnSi$ の磁化曲線の Arrott プロットが D. Bloch et al. (1975) によって報告されている [8]。図 12 は、彼らの Fig. 2 の臨界温度 ($T = 29$ K) のデータについて、Takahashi (1986) が M^4 の値を H/M に対してプロットした結果である ([9] の Fig. 6)。この物質は、空間反転対称性を欠く結晶構造をもち、その影響で強磁性とは異なる長周期の helical な磁気構造が秩序状態で発生する。その影響で、低磁場領域の極限まではプロットの直線性がそのまま成り立たない。

図 12 の勾配から求められるスペクトル幅の値として、 $T_A = 1.29 \times 10^3$ K が得られる。これに対し、中性子散乱の散乱強度の波数依存性から直接求めた値は $T_A = 2.1 \times 10^3$ K であり比較的よい一致を示している。発生する磁気モーメントが他と比べて少し大きいという理由から、 $MnSi$ に

については例外的に Arrott プロットの直線性が成り立たないと最初の頃は考えられていた。現在の解釈では、これはむしろ例外ではなく、Arrott プロットの直線性は低温領域だけに限って成り立ち、自由エネルギーの4次の展開係数が臨界温度で0になるというのが一般的な性質である。

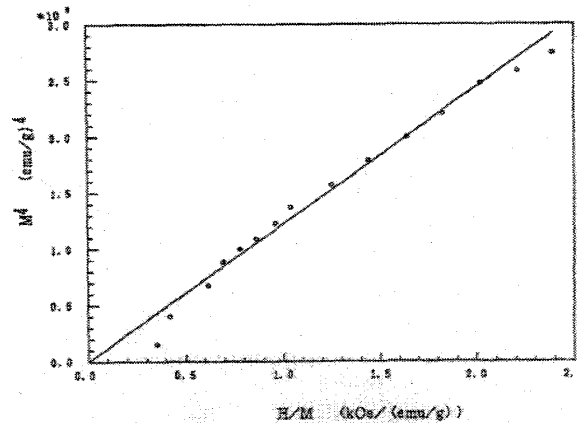


図 12: MnSi の M^4 vs H/M プロット

5.4.2 Critical Magnetic Isotherm – $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$

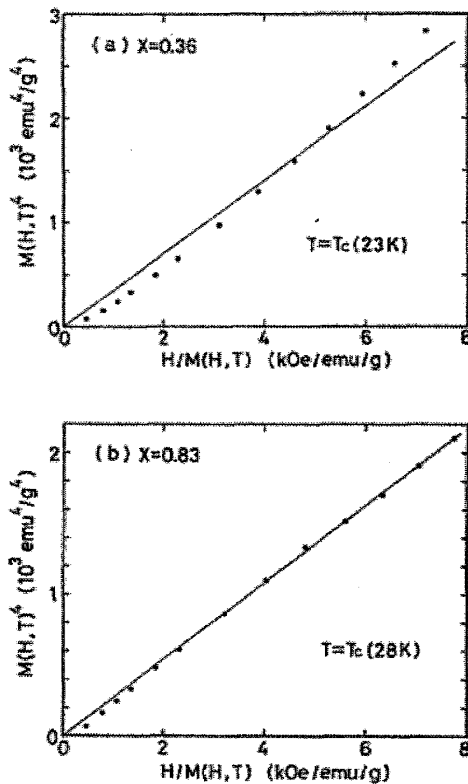
MnSi と同じ結晶構造をもつ半導体的な伝導性を示す FeSi に、Co をドーピングした合金 $(\text{Fe},\text{Co})\text{Si}$ で弱い遍歴強磁性の発生することが知られている。Shimizu et al. (1990) は、この物質で測定された臨界温度近傍の磁化曲線について、 M^4 を H/M に対してプロットした結果を報告している [10]。この論文の Fig. 10 を図 13 に示した。

この図 13 からわかるように、両者の間にはよい比例関係が成り立っている。図の右側の表の第 3 列目に、この比例係数の値から評価したスペクトル幅 T_A^* の値を太字で示してある。この値は、低温磁化曲線の Arrott プロットの勾配の値を用いて (156) に従って求めた第 2 列目の値とよい一致を示している。どちらも磁化曲線の解析から求められた値であるが、異なる温度領域のデータが用いられ、磁化曲線を支配する原因も全く異なる。基底状態の磁化曲線にはゼロ点ゆらぎの磁場による抑制効果が影響し、臨界磁化曲線は熱ゆらぎの臨界挙動の磁場効果を反映する。このようにして得られた 2 つの値が比較的よい一致を示すことは、背景にある理論の正しさが実験的に実証されたと言える。

5.4.3 Critical Magnetic Isotherm of Ni

最近では、Ni についての高温での磁化曲線の測定が Nishihara et al (2007) によって行われた。Ni の磁気モーメントは $0.6\mu_B$ であり、MnSi よりもさらに大きな値をもつ。この臨界温度における磁化測定の M^4 と H/M データの間により直線性が成り立つことを示したプロットが図 14(西原氏による提供) である。直線性が成り立つように ($H \propto M^\delta$ を仮定) 臨界磁化曲線の臨界指数を求めると、最適な値として $\delta = 4.78$ が得られ、スピンゆらぎ (TAC-GC) 理論で得られる $\delta = 5$ の値に近い値である。

この図 14 の勾配から、スピンゆらぎのスペクトルパラメータ $T_A = 1.76 \times 10^4 \text{K}$ を求めることができる。Ni については中性子散乱によるスピン波の測定結果があるので、その分散関係を利用

図 13: M^4 vs H/M プロットスペクトル幅の評価 (T_A^* : 勾配より)

化合物	T_A (10^4 K)	T_A^* (10^4 K)
$\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$		
$x = 0.36$	1.179	0.727
0.48	0.998	0.727
0.67	0.987	0.725
0.77	1.209	0.824
0.88	1.518	0.917
0.91	2.273	1.268

してスペクトル幅を見積もると $T_A = 1.26 \times 10^4 \text{K}$ が得られ、これら 2 つの値はよい一致を示している。

5.4.4 Critical Magnetic Isotherm of Fe

Fe についても、臨界温度を越える高温までの磁化過程の測定が Hatta, Chikazumi (1977) によって行われている [11]。彼らによる磁化曲線の Arrott プロットの結果 ([11] の Fig. 3) を図 15 に示す。臨界温度 ($T = 1033 \text{ K}$) における磁化曲線を用いて得られる臨界指数の値として、 $\delta = 4.6$ が得られている。この場合についても M^4 の値を H/M に対してプロットすればよい直線性が成り立つことが予想される。Fe の磁気励起についても中性子散乱の実験が行われているが、 M^4 vs H/M プロットの勾配の値についての解析は未だ行われていない。

5.5 Negative Mode Coupling?

定性的な面に限ったとして、バンド理論が磁化曲線の説明にどの程度役に立つかどうかの判断に利用できる例が FeSi である。この物質は半導体的な伝導性を示し、常磁性的な磁化率の特異な温度変化についての Jaccarino et al. の報告 [12] 以来、これまで多くの研究者の関心を集めてきた。低温での磁化率は、半導体的なエネルギーギャップを反映する指数関数的な温度変化を示して増大する。その後、400-500K の温度で最大値を示し、さらに高温では Curie-Weiss 則に従うような温

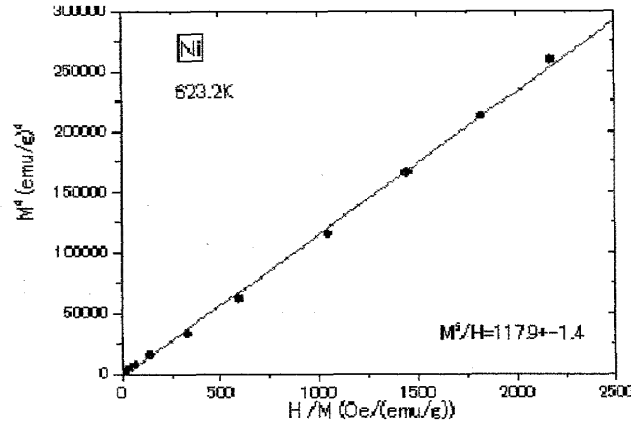


図 14: Ni の M^2 vs H/M プロット: 測定温度は $T = 623.2$ K

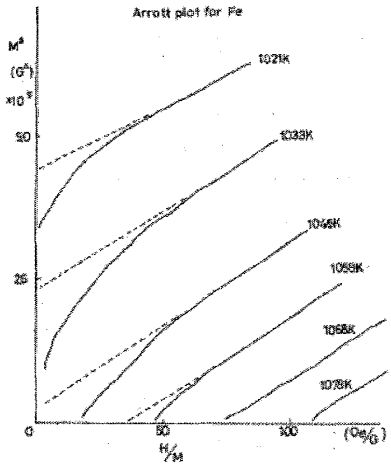


図 15: Fe の Arrott プロット: 臨界磁化曲線、 $M \propto H^{1/\delta}$ から求めた臨界指数の値は、 $\delta \simeq 4.6$

度依存性を示して減少する ([12] の Fig. 2)。結晶構造はこの論文の Fig. 1 に示されているように MnSi と同じ立方晶である。鉄原子は 4 サイトあり、空間的な反転対称性がない。

5.5.1 Candidate for Negative Mode-mode Coupling

遍歴電子磁性の観点からこの物質が関心をもたれる理由は、モード間結合係数 b の符号が負であることを仮定して、[12] の Fig. 2 の磁化率の温度依存性を説明しようとしたことによる。SCR 理論では、自由エネルギーの磁化による展開の 4 次の係数 b は、状態密度のフェルミ準位での微係数で決まり、例えばその 4 次の展開係数は次のように表される。

$$F(M) = F(0) + \frac{a}{2}M^2 + \frac{b}{4}M^4 + \dots, \quad b = \frac{1}{\rho^3} \left[\left(\frac{\rho'}{\rho} \right)^2 - \frac{\rho''}{3\rho} \right] \quad (165)$$

最も簡単な半導体のモデルとして、図 16 に示すような矩形の形をした状態密度がエネルギーギャップの両側に存在する場合を考えてみる。このとき、フェルミ準位における状態密度の 1 次の微係数はゼロ ($\rho'(\epsilon_F) = 0$) となり、2 次の微係数 $\rho''(\epsilon_F)$ の符号が問題となる。フェルミ準位近傍での状態密度が凹形をしている今の場合、フェルミ準位での 2 次の微係数は有限温度で正の値となり、(165) によって 4 次の展開係数 b は負になると考えられる。フェルミ分布関数の温度依存性により、ギャップの内部に状態密度が実質的に発生し、有限温度のフェルミ準位近傍の状態密度関数が正の

曲率をもつ放物線で近似できることによる。逆にフェルミ準位近傍の状態密度曲線が凸形の場合、その2次の微係数は負になり、4次の展開係数は正になる。

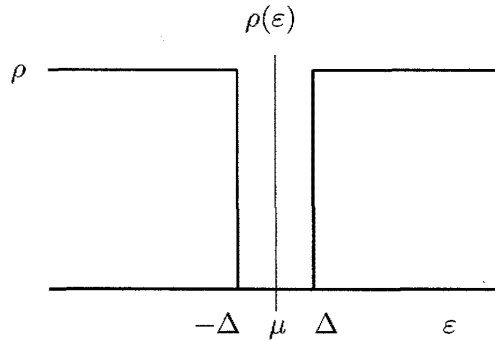


図 16: 半導体的な状態密度 (b が負になる場合)

図 16 の状態密度曲線を用い、相互作用がない場合の磁化曲線を計算した結果を図 17 に示す。基

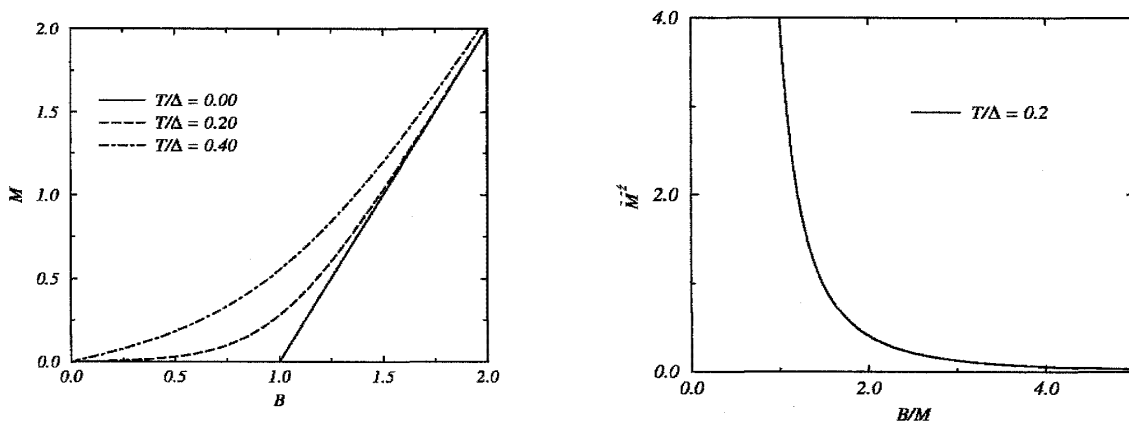


図 17: 磁化曲線: M vs B (左) と、Arrott プロット: M^2 vs B/M (右)

底状態と有限温度の場合について、外部磁場 B によって発生する磁化 M の値が左図に示されている。横軸の磁場はバンドギャップの大きさとスケールした値である。 $T = 0$ K の場合、磁場がギャップの値を越えるまでは磁気モーメントは全く発生しない。それ以上の磁場に対し、発生するモーメントは磁場の強度に比例して増加する。有限温度では、熱励起によって発生する磁気モーメントの寄与が付け加わり、磁化曲線の傾きの変化が連続的になる。

右図には、 $T/\Delta = 0.2$ の場合の磁化曲線を Arrott プロットで表示した結果を示した。このように磁化曲線をプロットしてみると、全ての磁場領域でその傾きが負の値になることがわかる。つまり、フェルミ準位近傍で状態密度曲線が凹形の場合、負の結合係数 b が得られることがバンド理論によって理解できる。

5.5.2 Observed Nonlinear M-H curve of FeSi

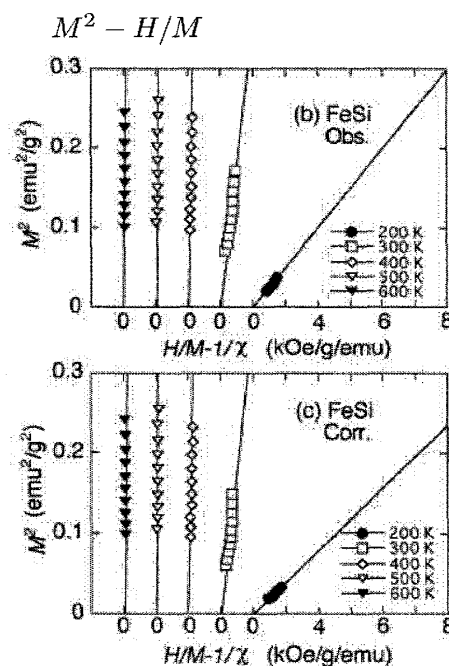
モード間結合定数 b の符号を実験的に確かめるには、磁化曲線の Arrott プロットの勾配の符号を調べればよい。この物質では低温で発生する磁気モーメントが微小であるために精度の高い測

定がなかなか難しかった。そのため負の勾配が実験で観測されたこともあった。純良な試料に対して SQUID を用いて行われた Koyama et al. の測定結果 ([13] の Fig. 3) を図 18 に示す。この図では、見やすくするために温度によって Arrott プロットの H/M の原点が移動していることに注意が必要である。図を見ればわかるように Arrott プロットの勾配は、バンド理論で期待される負の値とは異なり、正の値が得られた。負のモード間結合のメカニズムの検証になると期待されたが、結局は、 $\gamma > 0$ の結果が得られた。

図 18: FeSi の異常磁性: 磁化率の温度依存性の起源

- 温度誘起モーメント
- 負のモード間結合 ($\gamma < 0$)

$$\frac{H}{M} = \chi^{-1}(T) + \gamma(T)M^2 + \dots \quad (166)$$



5.5.3 Reason for Positive Coupling

測定によってモード間結合定数として正の値が得られたことは、バンド理論に基づく磁化曲線の考え方が定性的にも否定されたことを意味する。スピンの熱ゆらぎの寄与だけを考慮に入れる SCR 理論でも、モード間結合係数の起源についてはバンド理論と全く同じである。したがって、結合係数が正になることを理解するのはこの理論でも難しい。一方、新たな TAC-GC の考えに基づくスピンゆらぎ理論では、以下のような理解のしかたが可能である。

1. キャリアの熱的励起によって生ずる磁気励起

各温度 T において、熱的な励起によって生じたキャリアに付随して磁気励起が発生する。その場合、スピンゆらぎの全振幅はキャリア数に比例する。

$$\langle S_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{tot}} \propto \langle n \rangle(T) \sim \text{一定} \quad (167)$$

振幅が温度で決まるキャリア数に依存して決まると考えることが重要である。一方、バンドギャップのエネルギーに比べて十分低い通常の磁場領域では、磁場によるキャリア数への影響は無視でき、磁場効果については振幅保存則の成り立つことが期待される。

2. 振幅保存則によるゼロ点ゆらぎの振幅の変化

とくに低温領域ではゼロ点ゆらぎの磁場効果が磁化曲線に影響し、また、ゼロ点ゆらぎの振幅は、一般に逆磁化率に比例して減少する。したがって、振幅保存則によって逆磁化率とモーメント M^2 の増大が互いに釣り合う関係にある。この逆磁化率の M^2 に比例した増大は、自由エネルギーの M に関する 4 次の展開係数 b が正であることを意味する

結局、全スピン振幅の値に温度変化があるという違いがあるものの、磁場効果については何ら特別なことが起きているわけではない。それぞれの温度におけるスピン振幅保存則によって磁化曲線が決まるという基本的な考えに何ら変更はない。

上に述べた考え方に従い、TAC-GC スピン揺らぎ理論を少し修正した理論を用いて計算したモード間結合定数 γ の温度依存性を図 19(左) に示す。図 19(右) は Koyama et al. による磁化曲線の Arrott プロットの勾配から求めたモード間結合定数の温度依存性 ([13] の Fig. 4) である。いずれの図でも低温での温度変化が非常に急激であることから、縦軸には対数スケールが用いられている。理論ではキャリアの熱励起のための半導体のモデルとして、左の図の挿入図に示した状態密度

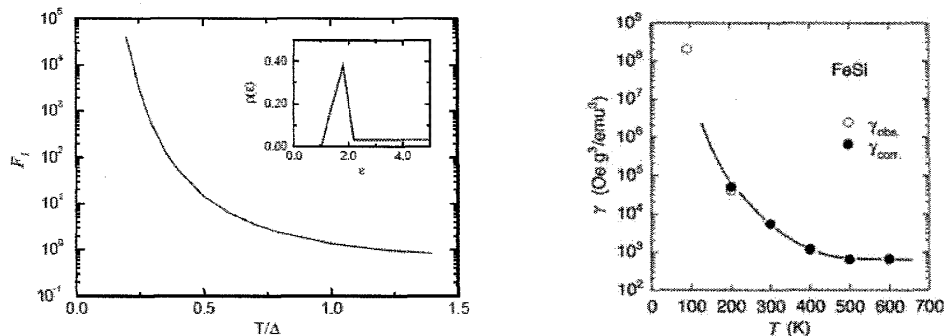


図 19: FeSi の非線形モード間結合定数 γ の温度依存性: (左) Takahashi による計算結果, (右) Koyama et al. による測定結果

(バンドギャップの中央が原点で正の部分だけ示した) の形を仮定して 4 次のモード間結合定数が計算された。定量的な比較はできないが、温度の低下によって結合定数の値が低温で 10^5 倍程度も急激に増大することは、理論でも同様な傾向が得られている。正のモード間結合定数が得られ、その温度依存性についても定性的に再現できたことは、磁場によるゆらぎの振幅の抑制が磁化曲線を決定するという我々の基本的な考え方が正しいことを支持する結果である。

5.5.4 Metamagnetic Transition of FeSi

モード間結合定数が負であるとすれば、自由エネルギーの磁化依存性に 2 つの極小値があることを意味し、(磁場によって磁化が不連続に変化する) メタ磁性転移が生ずる可能性がある。このような観点から、Fixed Spin Method と呼ばれるバンド計算の手法を用い、磁気モーメントと磁場との関係が Yamada et al. によって計算されている [15]。計算で得られた磁化曲線がこの論文の Fig. 4 に示されている。この結果に依れば、磁化 M が不連続に変化することからメタ磁性転移が確かに起き得ることがわかる。ただし、転移の発生には、数百テスラもの超強磁場を必要とする。一方、Koyama et al. による測定では数テスラ程度の磁場が用いられ、上の計算に比べてはるかに弱い磁場領域で行われた。また、超強磁場 ($H \sim 350$ T, 1 T = 10 kOe) を用いた実験によって Kudasov et al. (1999) がメタ磁性転移を確認したという Private Commun. もあった。こ

これらのことから判断すると、バンド理論による負のモード間結合の考え方が全く誤りであると考えべきではない。ただし負のモード間結合は、超強磁場のようなエネルギー尺度の高い測定手段を用いた観測で現れる現象であり、通常の低いエネルギー尺度に対応する磁場領域での磁化曲線は、全く異なる原因によって支配されると考えるべきである。

量子力学の考え方によれば、観測手段によって自然界のさまざまな現象は異なった現れ方をする。エネルギースケールは時間スケールと考えることもでき、高いエネルギーの手段を用いた観測は、瞬間的な観測ということができる。逆に低いエネルギーの手段を用いると、長時間で平均した現象を観測したことになる。このように我々の観測する現象が、測定手段のエネルギースケールによって異なる容貌を見せることは、量子力学的自然観に基づいて理解できる。通常の磁化測定等で観測されるのは、低いエネルギーの励起や相互作用などによって支配される現象であり、バンド理論が問題とする高いエネルギースケールの現象とは異なる。逆に、高いエネルギーの観測手段を用いて得られる現象も、低エネルギー領域で観測されるものと全く異なる可能性があり、これらはむしろバンド理論の計算で得られる状態密度などの影響を受ける。このように様々な物理現象を説明したり、理解するためには、現象を支配するエネルギースケールを適切に把握する必要があり、そうでないと誤った判断をしてしまう恐れがある。物理現象のそれぞれには、その現象特有のエネルギースケールが背景にあることをしっかり理解しておく必要がある。

5.6 Summary

この章では、SCR 理論の困難を解決するために考えられた TAC と GC の2つの仮説に基づくスピンゆらぎ理論によって導かれる結果の実験的検証について説明した。例として取り上げたのは、下記の項目である。

- 基底状態の磁化曲線を定める要因と、熱力学的磁化測定によるゆらぎのスペクトル幅の評価法
- Rhodes-Wohlfarth プロットに代わる新たなプロット
- 臨界磁化曲線の観測 (MnSi , $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$, Ni , Fe)
 M^4 vs H/M プロットの傾きを利用したスペクトル幅の評価
- 半導体的磁性体 FeSi の非線形磁化曲線について

これらのほとんどは、スピンゆらぎの磁化曲線(磁場効果)に関係する性質である。実験結果が理論の結果を支持することは明らかである。SCR 理論によって磁化率の Curie-Weiss 則の温度依存性が成り立つことは説明できたが、磁化曲線についての検討はほとんど行われることはなかった。新たな理論は磁化曲線に関して多くの新たな性質を導き、それらの正しいことが実験的に検証されている。特に重要であることは、いま述べた FeSi の磁化曲線の例も含めて磁場効果と温度依存性のそれぞれが、互いに異なるエネルギースケールで支配されるのではなく、両者が同一のエネルギースケールの原因によって生ずると考えることである。SCR 理論では Stoner-Wohlfarth 理論と同様に、基底状態の磁化曲線がバンド理論で決まると考えている。一方で、有限温度の磁化率の温度依存性にスピンゆらぎが影響すると考えることは、暗黙に両者が異なるエネルギースケールで支配されることを仮定する。ここで紹介した実験結果によれば磁場効果も例外ではなく、スピンゆらぎに関係する同一のエネルギースケールで支配されていることがわかる。基底状態も含めた通常の磁場領域や温度依存性では、スピンゆらぎが現象のすべてを支配していると考えられる。

6 Magnetic Properties in the Ordered Phase

6.1 Introduction

スピン振幅一定の条件を仮定し、それを磁気的な性質、特に磁化曲線を求めるための微分方程式とみなして利用できることを説明した。一般に、微分方程式を解くためには、初期条件があらかじめ決まっていることが前提となる。臨界温度を含む常磁性状態に関しては、微分方程式を用いて初期条件の決定が可能であり、特に問題が生ずることはない。また、基底状態についても解が得られている。ただし、有限温度の磁気秩序状態の場合には、必要な初期条件が決定できないという数学的な困難があるように思われていた。現在は関数の解析性を回復させることによりこの困難の決着がついている。

この節では、微分方程式の初期条件の問題についてまず説明する。その解決の方法、その結果として理論的に導かれる秩序状態における種々の磁気的な性質、およびそれらの実験による検証について紹介する。

6.1.1 Initial Condition of a Differential Equation

変数 x についての関数 y の導関数が次のように x と y の関数として与えられるとき、

$$\frac{dy}{dx} = F(x, y), \quad (\text{初期条件: } y = y_0 \text{ at } x = x_0) \quad (168)$$

これを 1 階の常微分方程式と呼ぶ。初期条件が与えられたとき、これを用いて $x = x_0, y = y_0$ における勾配 y' の値も求めることができる。

磁化曲線を決定する微分方程式の場合、磁気モーメント M 、逆磁化率 M/H 、逆磁化率の一階微分 $d(M/H)/dM$ の間に成り立つ関係は次式のような陰関数の形で与えられる。

$$\Phi'(M, H/M, d(H/M)/dM, T) = 0 \quad (169)$$

H/M を M の関数、つまり $H/M = f(M)$ とすれば、(169) を用い、 M 、 $f(M)$ の値から微係数 $df(M)/dM$ の値を求めることができる。この形の方程式を利用して初期条件を決定しようとするとき、常磁性状態であるか秩序状態であるかによって少し違いがある。

- 常磁性状態: ゼロ磁場極限 $H \rightarrow 0$ の場合の磁化率を決めることによって初期条件がすべて決まる。その磁化率の値は微分方程式を利用して求めることができる。
- 秩序状態: ゼロ磁場 $H = 0$ の場合の自発磁気モーメント M_0 が有限の値をもち、そのとき $H/M = 0$ が成り立つ。しかしながら微係数 $d(H/M)/dM$ は有限の値となる。つまり、1 つの微分方程式のみを用い、2 つの未知の値、 M_0 とこの微係数を決定することはできないように思われる。

後でもう少し具体的に述べるが、その前に今後の説明のための参考として、規格化した変数や関係式について、元の変数との対応関係を表の形で整理しておく。磁場は $2\mu_B$ をかけてエネルギーの単位とする一方で、磁化、逆磁化率はゆらぎのパラメータ T_A で割ることで無次元化している。また、以下では外部磁場が存在しない $H = 0$ ($h = 0$) の場合の変数を、以下の例のように添字の

物理量, 関係式	巨視的単位	規格化した単位
磁化	M	$\sigma = M/N_0\mu_B$
磁場	H	$h = 2\mu_B H$
逆磁化率 ($\perp$)	H/M	$y = (h/\sigma)/T_A$
逆磁化率 ($\parallel$)	$\partial H/\partial M$	$y_z = (\partial h/\partial \sigma)/T_A$
磁化曲線	$H/M = b(M^2 - M_0^2)$	$y = y_1(\sigma^2 - \sigma_s^2)$

表 6: 規格化した変数と関係式

0 をつけて定義したものを用いる。

$$M_0(T) \equiv M(H=0, T), \quad \sigma_0(t) \equiv \sigma(h=0, t), \quad y_{z0}(t) \equiv y_z(\sigma_0, t) \quad (170)$$

なお、 $\sigma_s \equiv \sigma_0(t=0)$ である。

6.1.2 Basic Differential Equation in the Ordered Phase

初期条件の問題をより具体的に見ていくことにする。まず、磁化曲線を決定するための微分方程式は 2 つの仮定 (TAC 条件、GC 条件) に基づいて導くことができる。

- 全スピン振幅の保存 (TAC) が成り立つことを仮定する。

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_{\text{tot}} &= \langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_T(y, y_z, T) + \langle \mathbf{S}_{\text{loc}}^2 \rangle_Z(y, y_z) + \frac{\sigma^2}{4} \\ \therefore \Phi(\sigma^2, y, y_z, t) &\equiv \frac{3T_0}{T_A} [2A(y, t) + A(y_z, t) - 3A(0, t_c) - c(2y + y_z)] + \frac{\sigma^2}{4} = 0 \end{aligned} \quad (171)$$

変数 y, y_z と H, M との対応関係は表 6 に示す ($y \propto M/H$ 、 $y_z \propto dM/dH$ であり共通の比例係数をもつ)。しばらくの間温度依存性は無視し、偏微分 $\partial/\partial \sigma$ の代わりに $d/d\sigma$ を用いることにする。全スピン振幅の 2 乗の期待値は、熱ゆらぎ、ゼロ点ゆらぎ、秩序パラメータによる寄与の和で表され、逆磁化率を表すパラメータ y, y_z の磁場による影響を通して磁場変化する。

- TAC 条件を磁化曲線の M 依存性が満たすべき条件であるとみなす (GC 条件)。

2 つの逆磁化率 y, y_z の温度、磁場依存性は温度、磁場 (または、磁気モーメント) の関数としての磁化曲線により決定される。これらの逆磁化率の関係 $y_z = y + \sigma(dy/d\sigma)$ に注目すると、TAC 条件を y を σ の関数として求める 1 階の微分方程式とみなし、これと矛盾しない磁化曲線を求めることができる。より具体的には、逆磁化率 $f(M) = H/M$ (y に対応) を M (σ に対応) の関数と考えると、TAC 条件は関数 $f(M)$ の M についての 1 階の常微分方程式、

$$\Phi'(M, f, f', T) = 0, \quad f(M) = \frac{H}{M}, \quad f'(M) = \frac{d}{dM} \frac{H}{M} \quad (172)$$

となり、この解として磁化曲線が求められる。このように TAC の仮定は、秩序状態についての種々の磁気的な性質を求めるための基礎方程式となる。

6.2 Simultaneous Equations for Initial Conditions

6.2.1 Difficulties in Initial Conditions

さて、磁化曲線を求めるための常微分方程式に必要な初期条件の決定について、詳しくみていくことにする。まず、秩序状態の状態方程式 (磁化曲線) の解が次の形に求まることを仮定する。

$$\begin{aligned}
 H &= aM + bM^3 + \dots = bM(M^2 - M_0^2) + \dots, \\
 \frac{H}{M} &= a + bM^2 + \dots = b(M^2 - M_0^2) + \dots, \\
 \frac{dH}{dM} &= a + 3bM^2 + \dots = 2bM_0^2 + 3b(M^2 - M_0^2) + \dots, \\
 \frac{d}{dM} \left(\frac{H}{M} \right) &= 2bM + \dots
 \end{aligned} \tag{173}$$

ただし、 M_0 は、自発磁化の値を表す。この時、閉じた形の微分方程式 (172) を利用した初期条件を表す ($M, H/M, d(H/M)/dM$) の値の決定は、次のようになると考えられる。

- 常磁性相の場合 ($H \rightarrow 0$)

逆磁化率が正 ($a > 0$) であることから、 $H \rightarrow 0$ の極限で $M = 0$ となり、 $H/M = a + bM^2 \rightarrow a$, $d(H/M)/dM = 2bM \rightarrow 0$, が成り立つ。これを微分方程式に代入すると、

$$\Phi'(0, a, 0, T) = 0 \tag{174}$$

が得られ、この解から磁場がゼロの極限の逆磁化率に当たる a の温度依存性が求まる。つまり初期条件を決定することで、磁化率の温度依存性を求める方程式が得られる。初期条件 $(0, a, 0)$ はすべて決定可能である。

- 秩序相の場合 ($H = 0, M = M_0$)

外部磁場が存在しない状況でも、ある有限の値のモーメント M_0 が発生し、 $H/M = 0$ が成り立つ。また (173) から、 $d(H/M)/dM = 2bM_0 > 0$ も成り立つ。これらを微分方程式に代入した結果は、

$$\Phi'(M_0, 0, 2bM_0, T) = 0 \tag{175}$$

と表される。2つの独立な未知のパラメータ (M_0, b) を求める必要があるにも関わらず、上の式が1つだけでは条件不足のように思えたことが問題であった。

6.2.2 Final Solution of Initial Value Problem

微分方程式の初期条件の決定問題の解決には時間がかかり、長い間磁気秩序状態についての満足のいく取扱いができない状況が続いていた。しかし最終的には、次のように考えることによって決着した。

- 微分方程式の解の解析性 (臨界温度を除く $T < T_c$) の仮定

臨界温度の場合を除き、物理的には磁化曲線を定める微分方程式とその解は、それらの変数に関して解析的、つまり変数のべき乗で展開できるはずだと考えられる。これを認めれば、

外部磁場がゼロで成り立つ $y = 0$ の近傍で微分方程式を微小なパラメータ y に関して展開することができる。秩序状態における自由エネルギーの磁化 M 依存性を考慮すると、閉じた形の微分方程式の引数に現れる変数 σ^2 、 y_z が y の 1 次の範囲で次のように表される。

$$\begin{aligned} y &= y_1(\sigma^2 - \sigma_0^2) \\ \therefore \sigma^2 &= \sigma_0^2 + \frac{y}{y_1} \\ y_z &= y_1(3\sigma^2 - \sigma_0^2) = 2y_1\sigma_0^2 + 3y \end{aligned} \quad (176)$$

- 磁化に垂直 ($\perp$) な熱ゆらぎの振幅の成分も、当然解析的であるはずである。パラメータ y に関して展開できるという要請を満たす必要がある。
- 関係式 (171) に示す $\Phi(\sigma^2, y, y_z, t) = 0$ の形の微分方程式を考えることにすれば、解析性の仮定から、方程式を y に関して原点の周りで展開することができる。その展開の 0 次と 1 次の係数から次の 2 つの条件が導かれる。

$$\Phi(\sigma_0^2, 0, 2y_1\sigma_0^2, t) = 0, \quad \left(\frac{1}{y_1} \frac{\partial}{\partial \sigma^2} + \frac{\partial}{\partial y} + 3 \frac{\partial}{\partial y_z} \right) \Phi(\sigma_0^2, 0, 2y_1\sigma_0^2, t) = 0 \quad (177)$$

これらを連立方程式として解を求めることにより、初期条件として必要な σ_0 と y_1 の値を求めることができる。

方程式の解析性を考慮することにより、初期条件が不足する問題はこのように解決できる。しかし微分方程式 (171) は、実際には非解析的であった。臨界点近傍 $y \sim 0$ では熱ゆらぎの振幅の y 依存性 (127) を反映し、方程式は次のように表される。

$$3[A(0, t) - A(0, t_c)] - \frac{\pi t}{4}(2\sqrt{y(t)} + \sqrt{y_z(t)}) + 5cy_1(0)\sigma^2 = 0 \quad (178)$$

ここで、 $y_1(0)$ は基底状態における y_1 の値 (143) である。

$$y_1(t=0) = \frac{T_A}{60cT_0} \quad (179)$$

熱ゆらぎの振幅の臨界挙動を表す $\sqrt{y}$ 、 $\sqrt{y_z}$ 依存性に対し、ゼロ点ゆらぎの y 、 y_z に比例する依存性は無視した。外部磁場 $H = 0$ のときの逆磁化率の垂直成分 y は、臨界温度以下で常にゼロの値に保たれる。したがって、 $\sqrt{y}$ 依存性が現れ $y = 0$ の周りで解析性が成り立たない。一方逆磁化率の平行成分 y_z については、 y_z が有限の値になるため解析性は問題にならない。 y_z 依存性に関して (127) を仮定すると、

$$\begin{aligned} A(y_z, t) &= A(y_{z0} + 3y, t) = A(y_{z0}, t) + 3A'(y_{z0}, t)y + \cdots \\ &= A(y_{z0}, t) - \frac{3\pi t}{8\sqrt{y_{z0}}}y + \cdots \end{aligned} \quad (180)$$

となり、 y に関して展開できる。ただし、 $y_{z0}(\sigma_0, t) \equiv 2y_1(t)\sigma_0^2(t)$ であり、 $A'(y, t)$ は $A(y, t)$ の y に関する導関数である。

解析性を欠く $\sqrt{y}$ 依存性のために生ずる不都合について、簡単な例を用いて説明する。次の解を代入すれば、これが微分方程式を満たすことがすぐわかる。

$$\begin{aligned} y &= \frac{8}{3} \left(\frac{5cy_1(0)}{\pi ts(t)} \right)^2 [\sigma^2 - s^2(t)]^3 \\ y_z &\sim 16 \left(\frac{5cy_1(0)}{\pi t} \right)^2 [\sigma^2 - s^2(t)]^2 \\ s^2(t) &= \frac{3}{5cy_1(0)} [A(0, t_c) - A(0, t)] \end{aligned} \quad (181)$$

ただし、次の 2 点からこれは物理的な解ではないといえる。

- $y = 0$ が成り立つように $\sigma \rightarrow s(t)$ とすると、 $y_z \rightarrow 0$ も成り立つ。ただしこれは、(173) で仮定した磁化曲線に矛盾する。本来は、 y_z の値は有限の値になるはずであると考えられる。
- $t \rightarrow 0$ の極限での σ^2 の値は $s^2(0) = 3A(0, t_c)/5cy_1 = 3\sigma_s^2/5$ で与えられ、これは基底状態 ($t = 0$) で得られた解 σ_s^2 と一致しない。つまり有限温度の解が、基底状態の解と連続的に接続しないこともわかる。

本来解析的であるべき方程式が、何らかの理由で解析性が失われてしまっている。したがって、微分方程式 (171) の解析性を復活させることが本来の物理的な解を得るために必要である。

6.2.3 Presence of Spin Wave Modes

秩序状態 ($t \leq t_c$) において物理的でない解が現れる原因が、微分方程式の非解析性にあることがわかった。またその非解析性が、ゆらぎの垂直成分の振幅の臨界挙動に関係がある $\sqrt{y}$ 依存性 (127) が、 $y = 0$ の周りで展開できないことに起因することもわかった。常磁性状態では y は常に正であり $y = 0$ の周りで展開する必要はない。したがって、解析性は問題にならない。臨界点を除き、物理的な性質はその変数について解析的であるはずということの再認識が、以下に述べる考え方に従ってスピン波の存在とその役割が注目されることにつながった。

- 非解析的な性質は、臨界温度 $t = t_c$ の場合にのみ許される。
- それ以外の温度 (秩序状態では、 $t < t_c$) では、 $y = 0$ の周りで必ず展開が可能である (解析的である) と考えられる。
- ゆらぎの垂直成分の振幅の示す臨界挙動の $\sqrt{y}$ 依存性は、 $q = 0$ 近傍の長波長領域における波数積分の寄与から生ずる。
- 強磁性の場合、問題となる $q = 0$ 近傍では実際にはスピン波が存在する。これまで用いられてきた熱ゆらぎの振幅の計算では、スピン波の影響は全く無視されている。

以上の推論により、ゆらぎの垂直成分のスペクトルに対しスピン波の存在を考慮に入れることが解析性の復活に重要であると予想される。

SCR 理論による初期の磁気秩序状態の取扱いにおいては、系の対称性を無視して垂直成分のゆらぎのみ考慮して自発磁化の温度依存性の取扱いがなされている。ただし、温度依存性だけが問題とされたため、いま述べたようなスピン波の影響について深刻に考えられることはなかった。原点

近傍の波数空間の微小領域 ($q < q_{sw}$) でのみスピン波が発生するような状況では、スピン波の影響は、せいぜい波数空間の微小な体積 q_{sw}^3 に比例する程度に過ぎず、定量的にも十分無視できると一般的に考えられていたからである。解析性の観点からのスピン波の重要性は、磁化曲線を考えることによって初めて明らかになったことであり、温度依存性だけを問題にする限りこの問題が顕在化することはなかったであろう。

切断 (cut-off) の導入による解析性の復活 最も簡単にスピン波の影響を取り入れるには、波数積分の下限としてある有限の値 (切断) を導入すればよい。つまり、垂直成分の熱ゆらぎの振幅 $\tilde{A}(y, t)$ が次の2つの和で与えられると考えることに相当する。

$$\begin{aligned}\tilde{A}(y, t) &= A_c(y, t) + A_{sw}(t), \\ A_c(y, t) &= \int_{x_c}^1 dx x^3 \left[\log u - \frac{1}{2u} - \psi(u) \right]\end{aligned}\quad (182)$$

右辺の第1項の $A_c(t)$ は、スピン波の影響を受けない波数領域に由来する熱ゆらぎの振幅を、第2項の $A_{sw}(t)$ は、原点から第1項の波数積分の下限値 x_c までの波数領域に存在するスピン波による寄与を表す。第1項の y 依存性は、原点近傍の長波長領域における波数積分の寄与により

$$A_c(y, t) \sim A(0, t) + \frac{1}{2} \int_{x_c}^1 dx x^3 \left[\frac{1}{u(x)} - \frac{1}{u_0(x)} \right] \sim A(0, t) - \frac{t}{2x_c} y \quad (183)$$

と表される。ここで、 $u_0(x)$ は $y = 0$ としたときの $u(x)$ である。つまり y に関して展開可能となり、 $y \sim 0$ においての解析性が復活する。このスピン波の存在する波数領域の上限波数 x_c は、低温では発生するモーメントに比例する温度依存性を示すことが知られている。さらにゆらぎの平行成分と垂直成分の磁場による抑制効果が互いに類似していると考え、(180) と (183) の y について比例係数の比較により切断波数 x_c が $\sqrt{y_z}$ に比例する、すなわち $y_{z0} = r x_c^2$ (r は比例係数) が成り立つことを現象論的に仮定することができる。詳細は省略するが、比例係数 r についても、臨界点において磁氣的性質に不連続が生じないという条件で決めることにしている。

6.2.4 Simultaneous Equations for Initial Conditions

上記のように cut-off を導入することによって基礎方程式 (171) が解析的となり、初期条件を決定するための連方程式を得ることができる。この方程式を逆磁化率の垂直成分 y について展開し、その1次と0次の係数の比較から導かれる (177) に対応する式として、初期値 $6\sigma_0^2(t)$ と $y_z(0, t)$ を求めるための2つの条件式が導かれる。

$$\begin{aligned}\Phi(\sigma_0^2, 0, 2y_1\sigma_0^2, t) &= 0 \\ \Rightarrow U - \frac{2}{5}V - \frac{3}{5} + \frac{1}{5A(0, t_c)}[2\tilde{A}(0, t) + A(y_{z0}, t)] &= 0 \\ \left(\frac{1}{y_1} \frac{\partial}{\partial \sigma^2} + \frac{\partial}{\partial y} + 3 \frac{\partial}{\partial y_z} \right) \Phi(\sigma_0^2, 0, 2y_1\sigma_0^2, t) &= 0 \\ \Rightarrow V \left[1 - \frac{2}{5c} \tilde{A}'(0, t) - \frac{3}{5c} A'(y_{z0}, t) \right] - U &= 0\end{aligned}\quad (184)$$

ここで、 U 、 V の定義は以下の通りである。それぞれ、基底状態での値で規格化した自発磁化の2乗、逆磁化率の平行成分を表す。

$$U(t) = \frac{\sigma_0^2(t)}{\sigma_0^2(0)}, \quad V(t) = \frac{y_{z0}(t)}{y_{z0}(0)} = \frac{2y_1(t)\sigma_0(t)^2}{2y_1(0)\sigma_0(0)^2} = \frac{y_1(t)}{y_1(0)} U(t) \quad (185)$$

基底状態で成り立つ関係式 (143) が、上の結果を導く際に用いられている。基底状態では熱ゆらぎの振幅 $A(y, t)$ がゼロになることから、上の第 1 式と第 2 式から連立方程式、 $V(0) = U(0)$ と $U(0) - 2V(0)/5 = 3/5$ が得られる。したがってその解として $U(0) = V(0) = 1$ が得られ、これらは定義式 (185) と合致する。一般の有限温度において U, V の値を求めるためには、(184) の非線形連立方程式の解を数値的に求める必要がある。

Results of Numerical Solutions 初期条件を決定するための連立方程式を数値的に解いた例を図 20 に紹介する。自発磁化の 2 乗 $\sigma_0^2(t)$ の値は臨界温度近傍で $(T_c - T)$ に比例して 0 になる。したがって、自発磁化 $\sigma_0(t)$ は $\sqrt{T_c - T}$ に比例する。自由エネルギーの 4 次の展開係数 b (y_1 に対応) についても、臨界点に近づくとき急速に 0 になる様子がわかる。臨界点で b が 0 となったときに 6 次の展開係数が現れる。

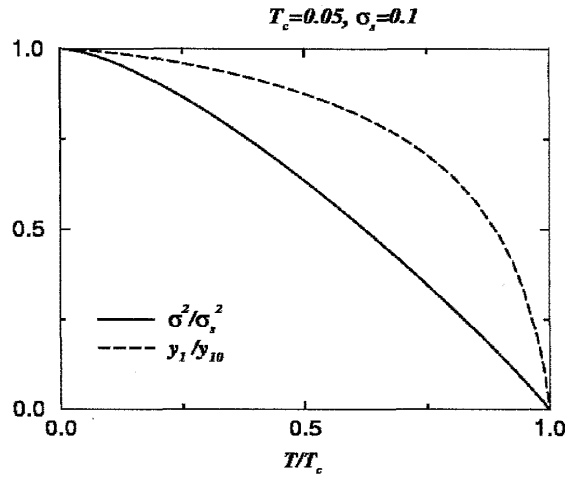


図 20: 初期条件を数値的に求めた解の例: 実線と破線は、それぞれ $\sigma_0^2(t)/\sigma_0^2(0)$ と $y_1(t)/y_1(0)$ の温度依存性を表し、用いたパラメータの値は、 $t_c = T_c/T_0 = 0.05$, $\sigma_s = \sigma_0(0) = 0.1$ である。

Temperature Dependence of Moment 低温極限と臨界温度近傍に限れば、(184) を用いて磁気的性質の温度依存性を解析的に求めることができる。

- 低温極限における温度依存性

digamma 関数についての漸近展開 (130) から、熱ゆらぎの振幅の温度依存性についての次式が得られる。

$$\begin{aligned} \tilde{A}(y, t) &\sim A_{sw}(t) + \frac{t^2}{24(y + x_c^2)}, & \frac{\partial \tilde{A}(y, t)}{\partial y} &\sim -\frac{t^2}{24(y + x_c^2)^2} \\ A(y_z, t) &\sim \frac{t^2}{24y_z}, & \frac{\partial A(y_z, t)}{\partial y_z} &\sim -\frac{t^2}{24y_z^2} \end{aligned} \quad (186)$$

したがって (184) 第 2 式より、

$$\begin{aligned} \frac{y_1(t)}{y_1(0)} &= \frac{V(t)}{U(t)} = \left[1 - \frac{2}{5c} \tilde{A}'(0, t) - \frac{3}{5c} A'(y_{z0}, t) \right]^{-1} = 1 - \frac{1}{5c} \frac{2r^2 + 3}{24y_{z0}^2(0)} t^2 + \dots \\ &= 1 - \frac{3c(2r^2 + 3)}{160C_{4/3}^2 t_c^{2/3}} \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 + \dots = 1 - \frac{a_0}{\sigma_s^4} \left(\frac{T}{T_A} \right)^2 + \dots \end{aligned} \quad (187)$$

が導かれる。この最後の式を導出する際に臨界温度の熱ゆらぎの振幅について成り立つ、 $cy_{z0}(0) = 2cy_1(0)\sigma^2(0) = 2A(0, t_c) = 2C_{4/3}t_c^{4/3}/3$ の関係 ((143) を参照) が用いられ、また T^2 の比例係数として $a_0 = 15c(2r^2 + 3)/2$ を定義した。定数 r はスピン波を考慮するために導入した波数積分の下限に關係する比例定数 $r = y_{z0}/x_c^2$ である。

一方 (184) の第 1 式は、まず次のように変形できる。

$$U(t) \left[1 - \frac{2}{3} \left(\frac{V(t)}{U(t)} - 1 \right) \right] = 1 - \frac{2\tilde{A}(0, t) + A(y_{z0}, t)}{3A(0, t_c)} \quad (188)$$

この結果に低温極限における熱ゆらぎの振幅と (187) で得られた $V(t)/U(t) - 1$ の温度依存性を代入すれば、 $U(t)$ についての次の結果が得られる。

$$\begin{aligned} U(t) = \frac{\sigma_0^2(t)}{\sigma_0^2(0)} &= \frac{1 - \frac{2}{3cy_{z0}(0)} \left(2A_{sw} + \frac{2r+1}{24y_{z0}(0)} t^2 \right) + \dots}{1 + \frac{2}{3} \frac{2r^2 + 3}{120cy_{z0}^2(0)} t^2 + \dots} \\ &= 1 - \frac{c(r^2 + 5r + 4)}{40C_{4/3}^2 t_c^{2/3}} \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 + \dots = 1 - \frac{a_T}{\sigma_s^4} \left(\frac{T}{T_A} \right)^2 + \dots \end{aligned} \quad (189)$$

ここで、 T^2 の比例係数として $a_T = 10c(r^2 + 5r + 4)$ を定義した。

- 臨界温度近傍の温度依存性

熱ゆらぎの振幅についての (180) と (183) の y または y_z についての微係数について、

$$\frac{\partial \tilde{A}(y, t)}{\partial y} = -\frac{t}{2x_c} + o(y) + \dots, \quad \frac{\partial A(y_z, t)}{\partial y_z} = -\frac{\pi t}{8\sqrt{y_z}} \quad (190)$$

が成り立つ。(184) の第 2 式にこれらの結果を代入すれば、 $y_{z0} \rightarrow 0$ の極限で次の結果が得られる。

$$\begin{aligned} U - V \left[1 + \frac{2}{5c} \frac{\sqrt{r}t}{2\sqrt{y_{z0}}} + \frac{3}{5c} \frac{\pi t}{8\sqrt{y_{z0}}} \right] &= 0 \\ \therefore \frac{U(t)}{V(t)} &= 1 + \frac{(8\sqrt{r} + 3\pi)t}{40c} \frac{1}{\sqrt{y_{z0}(t)}} \sim \frac{(8\sqrt{r} + 3\pi)t}{40c} \sqrt{\frac{cU(t)/V(t)}{2A(0, t_c)U(t)}} \end{aligned} \quad (191)$$

ただし、 $V(t)$ についての定義 $cy_{z0}(t) = 2cy_1(t)\sigma_0^2(t) = 2A(0, t_c)U(t)[V(t)/U(t)]$ を用いた。したがって最後の式の両辺の 2 乗から、臨界点近傍で成り立つ次の結果が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{U^2(t)}{V^2(t)} &= \left(\frac{(8\sqrt{r} + 3\pi)t}{40c} \right)^2 \frac{c}{2A(0, t_c)U(t)} \frac{V(t)}{U(t)} \\ \therefore \frac{V(t)}{U(t)} &= \frac{2cC_{4/3}}{3t_c^{2/3}} \left[\frac{40}{8\sqrt{r} + 3\pi} \right]^2 U(t) \end{aligned} \quad (192)$$

また、臨界点近傍の (184) 式の第 1 式は、以下のように変形できる。

$$\begin{aligned} U(t) - \frac{2}{5}V(t) - \frac{3}{5} + \frac{1}{5A(0, t_c)} \left[3A(0, t) - \frac{\pi t}{4} \sqrt{y_{z0}(t)} \right] &= 0 \\ \therefore U(t) - \frac{2}{5}V(t) - \frac{\pi t}{20} \sqrt{\frac{2V(t)}{cA(0, t_c)}} &= \frac{3}{5} \left(1 - \frac{A(0, t)}{A(0, t_c)} \right) \end{aligned} \quad (193)$$

(192) により $V(t)$ は $U^2(t)$ に比例するため、上の左辺の $V(t)$ に比例する項を $U(t)$ に比べて無視すると、

$$\begin{aligned}\frac{\sigma_0^2(t)}{\sigma_0^2(0)} &\simeq b_0 \left(1 - \frac{A(0,t)}{A(0,t_c)}\right) = b_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{4/3}\right] \\ \frac{y_1(t)}{y_1(0)} &\simeq b_T \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{4/3}\right]\end{aligned}\quad (194)$$

が得られる。ここで、比例係数を以下のように定義した。

$$b_0 = \frac{3}{5} \frac{8\sqrt{r} + 3\pi}{8\sqrt{r} - \pi}, \quad b_T = \frac{640cC_{4/3}}{(8\sqrt{r} + 3\pi)(8\sqrt{r} - \pi)t_c^{2/3}} \quad (195)$$

これらの式に現れる c や r の値は磁性体によらない定数であり、これらを用いて上の温度依存性に現れる比例係数 a_0 、 a_T 、 b_0 、 b_T の具体的な数値を求めることができる。

6.3 Comparison with Experiments in Ordered Phase

臨界温度における秩序状態と常磁性状態の磁氣的性質についての連続性を仮定すれば、パラメータ r の値を決定でき、低温領域の温度依存性に現れる定数 a_T 、 a_0 の具体的な値が定まる。

低温極限での温度依存性については、(187)、(189) に $r = (\pi/2)^2$ (エントロピーの磁場依存性の臨界点における連続条件より決定)、 $c = 1/2$ (純粋な二重ローレンツ型の仮定 (133)) を代入することにより次のように実験との比較が容易な形に表すことができる。

$$\frac{M_0^2(T)}{M_0^2(0)} = U(t) = 1 - \frac{112}{\sigma_s^4} \frac{T^2}{T_A^2}, \quad \frac{b(T)}{b(0)} = \frac{V(t)}{U(t)} = 1 - \frac{56.9}{\sigma_s^4} \frac{T^2}{T_A^2} \quad (196)$$

この結果にさらに付け加えることとして、

- 適用範囲についての考察から、 $T_c/T_0 \ll 1$ の場合ほど T^2 依存性が低温領域に限られる傾向がある。
- この T^2 の温度係数からスペクトル幅 T_A の見積が可能である。

などが挙げられる。

Ni_3Al (Sasakura et al.[16] の Fig. 2) と $(\text{Fe,Co})\text{Si}$ 合金 (Shimizu et al.[10] の Fig. 7(b)) の場合について、磁化測定で得られた自発磁化の温度依存性を T^2 に対してプロットした結果が報告されている。図 21 の左図の Ni_3Al については、低温領域で観測される T^2 依存性に合わせるように直線が引かれている。右図の $(\text{Fe,Co})\text{Si}$ の場合には、すべての温度領域のデータをカバーできるように直線が引かれているが、 T^2 に対してプロットするのであれば、 Ni_3Al と同様に低温領域のデータに合わせるように直線を引くべきである。どちらについても低温領域で T^2 依存性が成り立っていることがわかる。

比較的最近では、 Ni-Pt 合金の自発磁化の温度依存性の測定が行われ、理論の結果との定量的な比較が Koyama et al. によってなされている [17]。図 22 に、自発モーメントの 2 乗を T^2 と $T^{4/3}$ に対してプロットした結果を示す ([17] の Fig. 4)。測定結果の温度依存性について、低温における T^2 依存性と臨界点近傍における $T^{4/3}$ 依存性のどちらもよく成り立っていることがわかる。また、図の左に低温領域で成り立つ T^2 の温度依存性の勾配から求めた T_A の値と、低温の Arrott プロットの勾配から求めた値とが比較されている。両者は互いにより一致を示している。

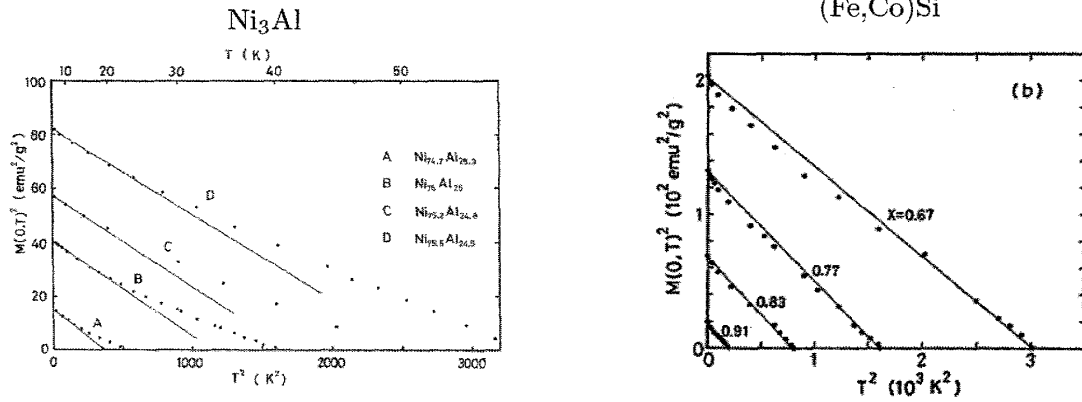


図 21: 低温極限における自発磁化の温度依存性

- 自発磁化の温度依存性

$$\frac{p_S^2(T)}{p_S^2(0)} = 1 - \frac{112}{p_S(0)^4} \left(\frac{T}{T_A} \right)^2 \quad (197)$$

$T_A = 1 \times 10^4 \text{ K}$ が得られる。

- 低温の Arrott Plot の勾配から求めた値

$T_A = 6.9 \times 10^3 \text{ K}$ が得られる。

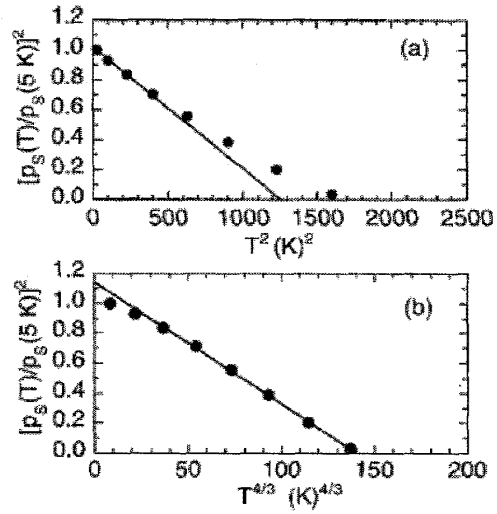


図 22: Ni-Pt 合金の自発磁化の温度依存性

Comparison with Experiments around T_c . 臨界温度近傍についても同様に、(195) を元の実験との比較が容易なように温度依存性を次の形に表すことができる。

$$\frac{M_0^2(T)}{M_0^2(0)} = 1.4 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{4/3} \right], \quad \frac{b(T)}{b(0)} = \frac{1.55}{t_c^{2/3}} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{4/3} \right] \quad (198)$$

図 21 と同じ物質についての温度依存性を、 $T^{4/3}$ に対してプロットした結果 ([16] の Fig. 3 と [10] の Fig. 7(a)) を図 23 に示す。右図の $(\text{Fe,Co})\text{Si}$ については、臨界点近くのデータとよく合わせるように直線を引くべきである。どちらの物質についても定性的に理論とよく一致する結果が得られている。

6.4 Magnetic Isotherm in the Ordered Phase

磁化曲線を求めるための初期値決定の問題が解決できたことから、常磁性状態も磁気秩序状態もすべての温度領域において磁化曲線を求めることが可能となった。具体的な計算結果の例を示す前

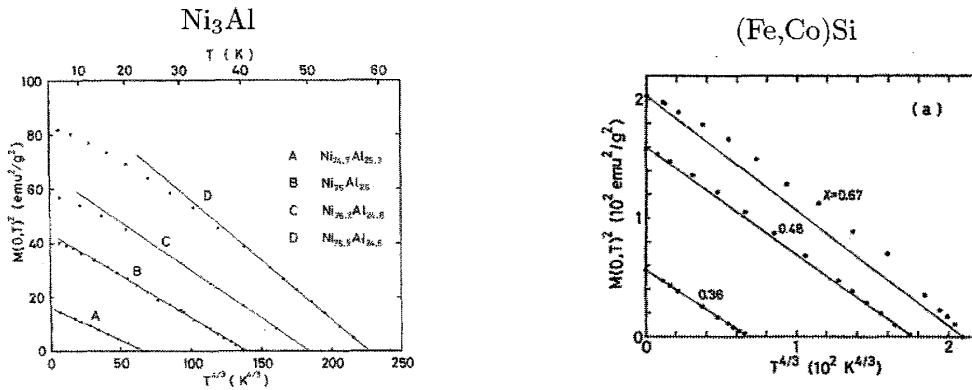


図 23: 臨界温度近傍の自発磁化の温度依存性

に、等温磁化曲線の計算方法について簡単に復習しておく。ある温度 $t = T/T_0$ において、逆磁化率 y を磁化 σ の関数として求めるための手続きは、次のように述べることができる。

- 与えられた y, σ に対し、次の式を数値的に解くことによって y_z を求める。

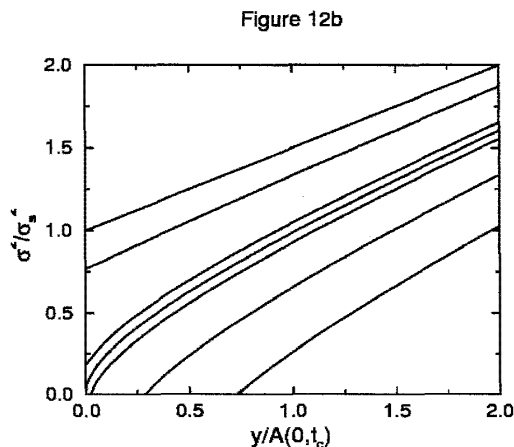
$$\Phi(\sigma^2, y, y_z, t) = \frac{3T_0}{T_A} [2A(y, t) + A(y_z, t) - 3A(0, t_c) - c(2y + y_z)] + \frac{\sigma^2}{4} = 0 \quad (199)$$

- y, σ の値の関数として求まる y_z に対し、次の関係式を用いて微係数 $\partial y / \partial \sigma$ が、 y, σ の関数として求まる。

$$\frac{\partial y}{\partial \sigma} = \frac{y_z - y}{\sigma} \quad (200)$$

- 後は、微分方程式を解くための適当な数値計算ライブラリを利用し、初期条件 $\sigma = \sigma_0(t)$, $y = 0$ から出発して任意の σ の値に対する $y(\sigma, t)$ の値を数値的に求めることができる。

Numerical Results of Magnetic Isotherm 実際に微分方程式をこのようにして数値的に解き、いろいろな温度で磁化曲線を求めた。例を図 24 に示す。



計算に用いたパラメータの値

- $t_c = T_c/T_0 = 0.2$
- $T/T_c = 0, 0.5, 0.9, 1, 1.1, 1.5, 2$ (上から順に)

図 24: 等温磁化曲線の計算の例

低温極限でよい直線性を示す Arrott プロットが、臨界点に近づくにつれて立ち上がりの勾配が急になる様子がよく現れている。特に臨界点近傍の低磁場領域では、 y が σ^4 に比例する臨界磁化

曲線のふるまいが現れている。実際の測定結果と比較する場合、 t_c の値が大きいほど臨界磁化曲線の振る舞いが現れる領域が広くなり、逆に t_c が小さくなると狭くなる傾向があることに注意する必要がある。

また、温度上昇に伴い低磁場領域の初期勾配が低温から臨界温度に向けて増大する傾向は、自由エネルギーの 4 次の展開係数が温度変化し臨界温度でゼロになるという今までの説明と一致している。計算で用いたパラメータは、図の右側に示されている。

6.5 Summary

磁気秩序状態における磁氣的性質についてこの節で述べたことを、この時点で以下のように要約しておく。

1. 磁化曲線を求めるための微分方程式の初期値問題の解決が可能となった経緯について説明した。
 - その結果、自由エネルギーの磁気モーメントに関する展開の、2 次と 4 次の展開係数 a , b の温度依存性についての連立方程式を導くことに成功した。(常磁性の場合、磁化率の温度依存性に対応する係数 a を求めるだけの方程式となる。)
 - 方程式を解くことにより、2 つの展開係数の温度依存性を求めることができる。その結果、4 次の展開係数 b も温度変化し、 $T = T_c$ でゼロとなることが明らかになった。
 - こららの結果は、「Arrott プロットの直線が一般に成り立たない」ことを意味し、Arrott プロットの直線性についての従来の思い込みは改める必要がある。
2. スピン波の影響を考慮に入れることの重要性が明らかになった。秩序状態において、熱ゆらぎの振幅の解析性の復活に不可欠である。
3. 低温極限と臨界点近傍の温度依存性について、実験との定量的な比較を可能とする理論の結果が得られている。
4. 自発磁化の温度依存性についての実験によれば、理論の結果と定量的により一致が得られている。

磁気秩序状態における磁化曲線の取扱いで特に重要なことは、熱ゆらぎの振幅のその変数に関する解析性である。その際にスピン波の存在を無視すると、本来あるべき解析性が失われた方程式が得られてしまうことがある。スピン波の影響を考慮に入れ、解析性を復活されることによって低温や臨界点近傍、常磁性状態を含むすべての温度領域で実験結果と定量的に比較可能な磁氣的性質を導くことができた。

7 Temperature and Magnetic Field Dependence of Heat Capacity

7.1 Introduction

この節では、磁気比熱の温度、磁場依存性へのスピン揺らぎの影響について説明する。この話題を取り上げる理由は、比熱についての興味以外に、次の節で取り上げる磁気体積効果についての準備という意味合いがある。

7.1.1 Difference between Two Spin Fluctuation Theories

最初にも、磁気比熱との関連に配慮しながら 2 つのスピン揺らぎ理論の特徴を、それぞれ対比させながら簡単に述べる。

- SCR 理論

- 磁化率の温度依存性の導出

スピン揺らぎの影響による自由エネルギーの補正を直接求めようとする。この補正項の寄与を含めた自由エネルギーを用い、その磁化による 2 次の微係数を直接計算することによって磁化率が求められる。

- 固い量子揺らぎの振幅

ゼロ点揺らぎに対応するスピンの量子揺らぎの周波数スペクトルには高周波数成分のみが含まれていると仮定し、温度や磁場変化によってその振幅はほとんど影響を受けないと考える。

- 温度変化する揺らぎの振幅

熱揺らぎの振幅の温度依存性を反映し、振幅が温度変化すると考える。

- 磁化曲線の形状を仮定する

自由エネルギーの 2 次の展開係数のみが、温度、磁場変化すると考え、4 次以降の係数への温度依存性は無視できると考える。

- 3 個の独立なパラメータ T_0 , T_A , $\bar{F}_1$

- 量子揺らぎの寄与を考慮した理論

- TAC 条件による種々の磁氣的性質の導出

自由エネルギーを用いる必要がない。

- 柔らかい量子揺らぎの振幅

量子揺らぎの振幅にも、低エネルギーの周波数成分が含まれると考え、したがってその振幅も温度、磁場変化する。

- 保存される揺らぎの振幅

ゼロ点揺らぎ成分を含めた全スピン振幅が保存すると考える。

- 磁化曲線の関数形がスピンゆらぎの影響により変化する
自由エネルギーの M に関する 2 次の展開係数だけに留まらず、4 次以上の他の高次の展開係数も温度変化する。
- 2 個のパラメータ T_0, T_A のみ

比較の最初の項目について、特に新たなゆらぎ理論では自由エネルギーの具体的な温度、磁化依存性についての関数形を知ることなしに、多くの磁氣的性質の取扱いが可能であるという大きな特徴がある。ただし、例外として比熱や磁気体積効果があり、これらを議論するためには自由エネルギーの具体的な関数形が必要となる。以下で述べる説明は、この自由エネルギーの関数形をどのように考えるかについてまず説明し、それに基づく磁気比熱と磁気体積効果の説明がこれに続く。

7.1.2 Temperature and Field Dependence by SCR Theory

磁気比熱についての説明に入るに先立って、SCR 理論による比熱の温度、磁場依存性の取扱いの問題点についてまず触れる。図 25 に、SCR 理論に基づいて計算した比熱の温度依存性についての結果 (左図: Makoshi, Moriya[5] の Fig. 4) を、 Sc_3In の比熱の磁場依存性についての実験結果と、それに対応する SCR 理論に基づく計算結果と比較した図 (右図: Takeuchi, Masuda [18] の Fig. 6) を示す。

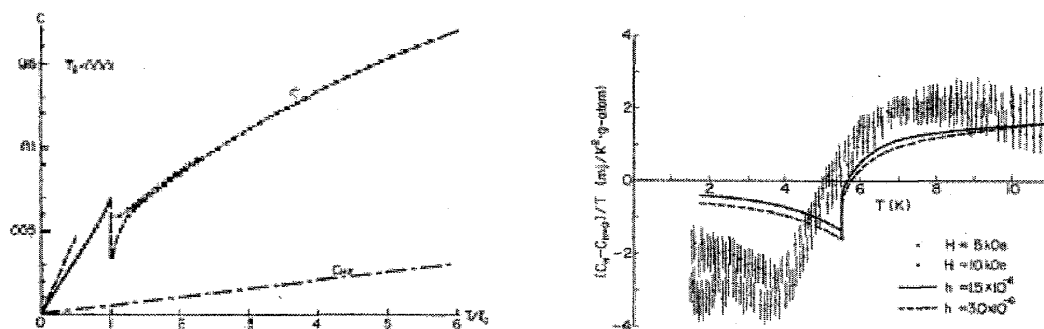


図 25: SCR 理論による比熱の温度依存性 (左) と磁場依存性 (右)

これらのそれぞれに対して、下記の問題点を指摘することができる。

- 系のもつ対称性を破る取扱い

自由エネルギーに対するスピンゆらぎの影響による補正に、磁化に対する垂直成分だけが寄与する形で考慮されている。

- 量子スピンゆらぎの寄与の無視

この寄与が最終的に無視できることが示されるのではなく、最初から無視してしまう点に気がかかる。

- 熱力学の Maxwell の関係式が成り立つことに対する配慮の欠如

特に右図の磁場依存性の取扱いにおいて、Maxwell の関係が成り立つかどうかは熱力学的な整合性の点で矛盾がないかどうかの重要な判断の基準である。

- 臨界点近傍の常磁性比熱の温度依存性の異常

左図の常磁性状態の温度依存性の計算結果に、臨界点近傍で奇妙な鋭い谷状のピークが現れる。Makoshi-Moriya 理論による比熱の温度依存性は複数の寄与の和として表され、この原因となる項は特定されていた。この項を無視すれば異常は消滅するが、無視できる理由がわからなかったと言い換えることもできる。

7.1.3 Basic Strategy of Our Approach

西暦 2000 年頃までの遍歴電子磁性体の比熱の理論に関する状況は、下記のように要約できる。

- 臨界点近傍で現れる温度依存性の異常の問題が未解決である。
- 強磁性体の場合の比熱の磁場依存性について、理論による取扱いはほとんど皆無であった。(ただし、Masuda グループによる研究を除く。)

異常な温度依存性の問題が解決されない状況で、磁場依存性の取扱いをすることはあまり意味がないとも言える。

このような状況下において、我々は比熱の理論を新たに構築するために下記の基本方針を置くことにした。

- 自由エネルギーの具体的な形 (関数形) をどのようにすべきかについて検討する。
これまでの保存則 (TAC) や GC 条件だけを利用する方法がそろそろ限界にきていることから、下記の点を考慮に入れ、この仮定と矛盾しない自由エネルギーを見出すことを意味する。
 - 自由エネルギーはスピン振幅の保存則と矛盾しない。
 - 自由エネルギーに、量子スピンゆらぎの寄与も取り入れる。
- スピン空間における回転対称性に充分注意を払い、スピンゆらぎの磁場の方向に対する平行、垂直両成分の寄与を同時に考慮に入れる。
つまり、磁場を印加したことにより、振幅が異方的となる影響も適切に考慮する。これは、秩序状態や磁場依存性の取扱いに必須である。
- 熱力学の Maxwell の関係式が成り立つ取扱いを行い、熱力学な整合性に留意する。
この関係式が成り立つことは、他の磁氣的性質の取扱いとの間に整合性の点で矛盾がないことが保証される。

7.2 Free Energy Consistent with Spin Amplitude Conservation

上に述べた基本的な方針に従って、スピンゆらぎの寄与による以下に示す自由エネルギーを最終的に採用することにした。SCR 理論などで用いられている自由エネルギーとの類似性と、スピン

振幅の保存則を満たすという両方を考慮した結果である。

$$F(y, \sigma, t) = F_0(y, \sigma, t) + \Delta F(\sigma, t)$$

$$\begin{aligned} F_0(y, \sigma, t) = & F_{sw} + \frac{2}{\pi} \left[\sum_{\mathbf{q}} \int_0^{\nu_c} d\omega \frac{\omega}{2} \frac{\Gamma_{\mathbf{q}}}{\Gamma_{\mathbf{q}}^2 + \omega^2} + \sum_{q_{sw} < q} \int_0^{\infty} d\omega T \ln(1 - e^{-\omega/T}) \frac{\Gamma_{\mathbf{q}}}{\Gamma_{\mathbf{q}}^2 + \omega^2} \right] \\ & + \frac{1}{\pi} \left[\sum_{\mathbf{q}} \int_0^{\nu_c} d\omega \frac{\omega}{2} \frac{\Gamma_{\mathbf{q}}^z}{(\Gamma_{\mathbf{q}}^z)^2 + \omega^2} + \sum_{\mathbf{q}} \int_0^{\infty} d\omega T \ln(1 - e^{-\omega/T}) \frac{\Gamma_{\mathbf{q}}^z}{(\Gamma_{\mathbf{q}}^z)^2 + \omega^2} \right] \\ & + \frac{1}{4} N_0 T_A y \sigma^2 \end{aligned} \quad (201)$$

$$\Delta F(\sigma, t) = -\frac{1}{3} N_0 T_A \langle S_i^2 \rangle_{\text{tot}} [2\mathbf{y}(\sigma, t) + \mathbf{y}_z(\sigma, t)] + \Delta F_1(\sigma, t) \quad (202)$$

F_0 の寄与の最初の 2 項は減衰をもつ調和振動子の集合体の自由エネルギーと見なすことができる。第 2 行目は、磁場に対する平行成分のゆらぎによる寄与を表す。一方、第 1 行目は垂直成分のゆらぎによる寄与を表し、その第 1 項 F_{sw} は、原点近傍に発生するスピン波による寄与である。特に垂直成分の熱ゆらぎに関しては、解析性を保つためにスピン波を考慮に入れる必要がある。したがって第 2 項ではスピン波の寄与を除くために波数についての和に下限 q_{sw} を設定した。これらは SCR 理論で用いられる自由エネルギーと類似しているが、ゼロ点ゆらぎの寄与が含まれる点に違いがある。また、 ΔF として新たな 2 つの項を導入したことも我々の取扱いの大きな特徴であり、これらの項の存在によってスピン振幅保存の条件が満たされる。この保存則の導出についてはすぐ次の節で説明する。

それぞれの成分のゼロ点ゆらぎの寄与 F_{zero} 、垂直成分と平行成分の熱ゆらぎの寄与 F_{therm} は次のように表せる。

$$\begin{aligned} F_{\text{zero}} = & 3N_0 T_0 \int_0^1 dx x^2 \int_0^{\nu_c} d\nu \left[2 \frac{\nu \gamma(x)}{\nu^2 + \gamma^2(x)} + \frac{\nu \gamma_z(x)}{\nu^2 + \gamma_z^2(x)} \right] \\ = & \frac{3N_0 T_0}{2} \int_0^1 dx x^2 \left[2\gamma(x) \{ \ln(\nu_c^2 + \gamma^2(x)) - 2 \ln \gamma(x) \} \right. \\ & \left. + \gamma_z(x) \{ \ln(\nu_c^2 + \gamma_z^2(x)) - 2 \ln \gamma_z(x) \} \right] \\ F_{\text{therm}} = & 3N_0 T_0 \left[2 \int_{x_c}^1 dx x^2 t \int_0^{\infty} \frac{d\xi}{\pi} \ln(1 - e^{-2\pi\xi}) \frac{u(x)}{\xi^2 + u^2(x)} \right. \\ & \left. + \int_0^1 dx x^2 t \int_0^{\infty} \frac{d\xi}{\pi} \ln(1 - e^{-2\pi\xi}) \frac{u_z(x)}{\xi^2 + u_z^2(x)} \right] \\ = & 3N_0 T_0 \left[2 \int_{x_c}^1 dx x^2 t \left\{ \ln \sqrt{2\pi} - u + \left(u - \frac{1}{2} \right) \ln u - \ln \Gamma(u) \right\} \right. \\ & \left. + \int_0^1 dx x^2 t \left\{ \ln \sqrt{2\pi} - u_z + \left(u_z - \frac{1}{2} \right) \ln u_z - \ln \Gamma(u_z) \right\} \right] \end{aligned} \quad (203)$$

ν 、 γ 、 ξ 、 u 、 Γ の定義は 4.2.7(p576) と同様である。ただし、下付き文字の z は磁場に対する平行成分であることを意味する。

7.2.1 Minimum Conditions of the Free Energy

ここで導入した自由エネルギー (201) の独立変数として、磁気モーメント σ 、逆磁化率を表す y 、及び規格化した温度 t の 3 つの変数を考えることにした。 y_z については、 $y_z = y + \Delta y_z$ により変数 Δy_z を定義し、 Δy_z は σ と t についての関数であると考えたことにした。また、 $\bar{F}_0$ を、 F_0 と ΔF の第 1 項の和として定義する。

この自由エネルギーが変数 y に関して極小点に存在する条件、ならびに熱力学的関係式 $\partial F / \partial M = H$ が常に満たされる条件を課すと、

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial F}{\partial y} \right|_{\Delta y_z, \sigma, t} &= \frac{\partial \bar{F}_0}{\partial y} = 0 \\ \therefore N_0 T_A \left[\frac{2}{3} \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle_Z(y) + \frac{6T_0}{T_A} \tilde{A}(y, t) + \frac{1}{3} \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle_Z(y_z) + \frac{3T_0}{T_A} A(y_z, t) + \frac{\sigma^2}{4} - \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle_{\text{tot}} \right] &= 0 \\ \frac{3T_0}{T_A} \{ 2\tilde{A}(y, t) + A(y_z, t) - c(2y + y_z) \} + \frac{\sigma^2}{4} &= \Delta \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle_{\text{tot}} \quad (204) \\ \left. \frac{\partial F}{\partial \sigma} \right|_t &= \frac{\partial \bar{F}_0}{\partial \sigma} + \frac{\partial \bar{F}_0}{\partial \Delta y_z} \frac{\partial \Delta y_z}{\partial \sigma} + \frac{\partial \Delta F_1}{\partial \sigma} = \frac{N_0}{2} h \\ \frac{\partial \bar{F}_0}{\partial \sigma} &= \frac{N_0}{2} h \text{ が成り立つので、} N_0 T_A \lambda \frac{\partial \Delta y_z}{\partial \sigma} + \frac{\partial \Delta F_1}{\partial \sigma} = 0 \end{aligned}$$

と表される。ただし、(204) において

$$\begin{aligned} \Delta \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle_{\text{tot}} &\equiv \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle_{\text{tot}} - \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle_Z(0) = \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle_T(0, t_c) \\ &= \frac{9T_0}{T_A} A(0, t_c) = \frac{3}{20} \sigma_s^2 \\ \lambda &\equiv \frac{1}{N_0 T_A} \left. \frac{\partial \bar{F}_0}{\partial \Delta y_z} \right|_{y, \sigma, t} = \frac{1}{3} \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle_Z(y_z) + \frac{3T_0}{T_A} A(y_z, t) - \frac{1}{3} \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle_{\text{tot}} \\ &= \frac{2T_0}{T_A} [A(y_z, t) - \tilde{A}(y, t) - c\Delta y_z] - \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma^2}{4} \right) \end{aligned} \quad (205)$$

を定義した。条件式 (204) には以下の特徴がある。

- 第 1 式は全スピン振幅の保存 (TAC) を表わす。第 2 式は熱力学の関係式を表し、これが成り立つためには、最後の式を満たす補正項 ΔF_1 の存在が必要である。 ΔF_1 についての条件の解析より、この項を次のように表すこともできる。

$$\Delta F_1 \equiv -N_0 T_A \Lambda(\sigma, t) \Delta y_z$$

- 変数 y は常に自由エネルギー $F(y, \Delta y_z, \sigma, t)$ の最適化条件によって決まる。一方、 Δy_z 依存性は、自由エネルギーの補正項 $\Delta F_1(\sigma, t)$ の存在と密接な関係がある。したがって、エントロピーや比熱の計算では、自由エネルギーに含まれる変数が常にこのような条件を満たすことを考慮に入れて温度微分する必要がある。

このようにして、TAC の仮定と矛盾せず、我々の基本方針をすべて満足する自由エネルギーが得られた。

7.3 Temperature Dependence of Specific Heat

自由エネルギーが求まれば、その温度微分を計算することによってエントロピーや比熱を導くことができる。そこで、新たに導入した自由エネルギー (201) の温度微分からエントロピーをまず最初に導き、その温度依存性について調べてみることにする。

7.3.1 Temperature Dependence of Entropy

常磁性状態の場合のエントロピーをまず求めてみる。この場合には、(201) でスピン波の寄与を無視し、さらに逆磁化率の y と y_z の違いや補正項 ΔF_1 を無視して得られる自由エネルギーが用いられる。先ほどの2つの条件 (204) の下で、その温度微分を求めることによってエントロピーの温度依存性を表す次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{S_m}{N_0} &= -\frac{1}{N_0 T_0} \frac{\partial F}{\partial t} \bigg|_{y, \sigma} \\ &= -9 \int_0^1 dx x^2 \left[\ln \sqrt{2\pi} - u + \left(u - \frac{1}{2} \right) \ln u - \ln \Gamma(u) \right] \\ &\quad + 9 \int_0^1 dx x^2 u \left[\ln u - \frac{1}{2u} - \psi(u) \right] \end{aligned} \quad (206)$$

ただし、 $\Gamma(u)$ は gamma 関数、 $\psi(u) = d \ln \Gamma(u) / du$ は digamma 関数、 $u = x(y + x^2)/t$ である。変数 x についての積分は波数積分を表す。この結果から次のことがわかる。

- エントロピーについての (206) と比較したとき、Makoshi-Moriya の比熱理論にはスピンの熱ゆらぎの振幅に比例する次の項がさらに含まれている。

$$-\frac{T_A}{T_0} \langle S_i^2 \rangle_{\text{therm}} \frac{\partial y}{\partial t} \quad (207)$$

我々の理論に従えば、熱ゆらぎの振幅によるこの項と、ゼロ点ゆらぎの寄与を合わせた全スピン振幅の値に比例する項が、変数 y についての変分の条件 ((204) 第1式) によって自動的に消失する。SCR 理論の自由エネルギーに含まれる y は、このような自由エネルギー極小の条件と無関係であり、またゼロ点ゆらぎの寄与も含まれない。したがって、この項が消えずにそのまま残ってしまう。

- T_c 近傍の常磁性比熱の異常な温度依存性は、この項をさらに温度で微分したとき現れる $\partial^2 y / \partial t^2$ に比例する項が原因である。

臨界温度近傍で発生する磁気比熱の異常な温度依存性は、このようにして解消することができた。変数 y に関する変分条件があるために、ゼロ点ゆらぎの寄与は自動的に消滅し、あたかも最初から熱ゆらぎの寄与だけを考慮に入れて導かれたような式が最後に残った。同じような計算方法により、外部磁場が存在する場合や、磁気秩序状態のために発生したモーメントが存在する場合の

エントロピーについても (206) に対応する式が得られている。

$$\begin{aligned}
\frac{S_m(\sigma, t)}{N_0} &= \frac{S_{m0}(\sigma, t)}{N_0} + \frac{\Delta S_m(\sigma, t)}{N_0} \\
\frac{S_{m0}(\sigma, t)}{N_0} &= -\frac{1}{N_0 T_0} \frac{\partial \bar{F}_0}{\partial t} \bigg|_{y, \Delta y_z, \sigma} \\
&= -6 \int_{x_c}^1 dx x^2 \left[\ln \sqrt{2\pi} - u + \left(u - \frac{1}{2}\right) \ln u - \ln \Gamma(u) \right] \\
&\quad + 6 \int_{x_c}^1 dx x^2 u \left[\ln u - \frac{1}{2u} - \psi(u) \right] \\
&\quad - 3 \int_0^1 dx x^2 \left[\ln \sqrt{2\pi} - u_z + \left(u_z - \frac{1}{2}\right) \ln u_z - \ln \Gamma(u_z) \right] \\
&\quad + 3 \int_0^1 dx x^2 u_z \left[\ln u_z - \frac{1}{2u_z} - \psi(u_z) \right]
\end{aligned} \tag{208}$$

ただし、 $u = x(y + x^2)/t$, $u_z = x(y_z + x^2)$ を定義した。実際には上の式にさらにスピン波による寄与が付け加わる。また、補正項 ΔS_m は、自由エネルギーの $\bar{F}_0$ に含まれる Δy_z の温度依存性と、補正項 ΔF_1 の温度微分に由来する。

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta S_m(\sigma, t)}{N_0} &= -\frac{1}{N_0 T_0} \left[\frac{\partial \Delta F_1}{\partial t} + \frac{\partial \bar{F}_0}{\partial \Delta y_z} \frac{\partial \Delta y_z}{\partial t} \right] \\
&= -\frac{1}{N_0 T_0} \frac{\partial \Delta F_1}{\partial t} - \frac{T_A}{T_0} \lambda \frac{\partial \Delta y_z}{\partial t} \\
&= \frac{T_A}{T_0} \left[\frac{\partial \Lambda}{\partial t} \Delta y_z - (\lambda - \Lambda) \frac{\partial \Delta y_z}{\partial t} \right]
\end{aligned} \tag{209}$$

外部磁場 $H = 0$ の場合におけるエントロピーの温度変化は次式で表され、 $\Lambda(h = 0) = \lambda_0(t)$ 、 $\Delta y_z(h = 0) = y_{z0} \equiv y_z(h = 0)$ より

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta S_m(\sigma_0, t)}{N_0} &= \frac{T_A}{T_0} \frac{d\lambda_0}{dt} y_{z0} \\
&= 3y_{z0} \left\{ \frac{\partial A(y_{z0}, t)}{\partial t} + [A'(y_{z0}, t) - c] \frac{dy_{z0}}{dt} \right\} \\
&= 3y_{z0} \left\{ -2 \frac{\partial A_t(0, t)}{\partial t} - 5cy_1(0) \frac{d\sigma_0^2}{dt} \right\}
\end{aligned} \tag{210}$$

λ_0 と y_{z0} は、外部磁場がゼロの場合の λ の値と逆磁化率の平行成分を表す。(204) 式の解析より $H = 0$ で $\Lambda = \lambda_0$ が成り立つことがわかる。また、 $A'(y, t)$ は $\partial A(y, t)/\partial y$ の省略形である。式 (210) の変形には、(204) の温度微分より得られる次式を用いた。

$$2 \frac{\partial A_t(0, t)}{\partial t} + \frac{\partial A(y_{z0}, t)}{\partial t} + [A'(y_{z0}, t) - c] \cdot \frac{dy_{z0}}{dt} + 5cy_1(0) \frac{d\sigma_0^2}{dt} = 0 \tag{211}$$

7.3.2 Temperature Dependence of Specific Heat

エントロピーについて得られた結果を、温度についてさらに微分することにより比熱の温度依存性が求まる。エントロピーの補正項 ΔS_m を加えた (208) を、温度について微分した結果は 2 つ

の寄与の和の形に表される。 $H = 0$ において磁気秩序が発生する場合の例を以下に示す。

$$\begin{aligned}
 \frac{C_m}{N_0 t} &= \frac{C_{m0}}{N_0 t} + \frac{C_{m1}}{N_0 t} \\
 \frac{C_{m0}}{N_0 t} &= \frac{1}{N_0} \frac{\partial S_{m0}}{\partial t} \Big|_{y, y_z, \sigma} \\
 &= \frac{6}{t} \int_{x_c}^1 dx x^2 u \left[-1 - \frac{1}{2u} + u\psi'(u) \right] + \frac{3}{t} \int_0^1 dx x^2 u_z \left[-1 - \frac{1}{2u_z} + u\psi'(u_z) \right] \\
 \frac{C_{m1}}{N_0 t} &= \frac{1}{N_0} \left(\frac{\partial S_{m0}}{\partial y} \Big|_{y_z, \sigma, t} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial S_{m0}}{\partial y_z} \Big|_{y, \sigma, t} \frac{dy_z}{dt} + \frac{\partial S_{m0}}{\partial \sigma} \Big|_{y, y_z, t} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{d\Delta S}{dt} \right) \\
 &= -3 \frac{\partial A(y_{z0}, t)}{\partial t} \cdot \frac{dy_{z0}}{dt} + \frac{d\Delta S}{dt} \\
 &= 3y_{z0} \left[\frac{\partial^2 A(y_{z0}, t)}{\partial t^2} + A''(y_{z0}, t) \left(\frac{dy_{z0}}{dt} \right)^2 + \frac{\partial A'(y_{z0}, t)}{\partial t} \frac{dy_{z0}}{dt} \right] \\
 &\quad + 3[A'(y_{z0}, t) - c] \left[\left(\frac{dy_{z0}}{dt} \right)^2 + y_{z0} \frac{d^2 y_{z0}}{dt^2} \right]
 \end{aligned} \tag{212}$$

$A''(y, t)$ は、 $A'(y, t)$ と同様であり、 y に関する 2 階の導関数である。

常磁性状態における比熱を表す第 1 項に相当する項は、すでに SCR 理論でも得られている。磁気不安定点に近づいたとき、この項のために温度に比例する低温比熱の係数が対数的な発散を示して増大する。第 2 項が、新たなスピンゆらぎ理論によって初めて得られた結果である。この項に含まれる太字で表される項も、低温極限での温度係数の値にかなり大きな影響を及ぼすことがわかっている。これらについては、すぐ次に説明する。

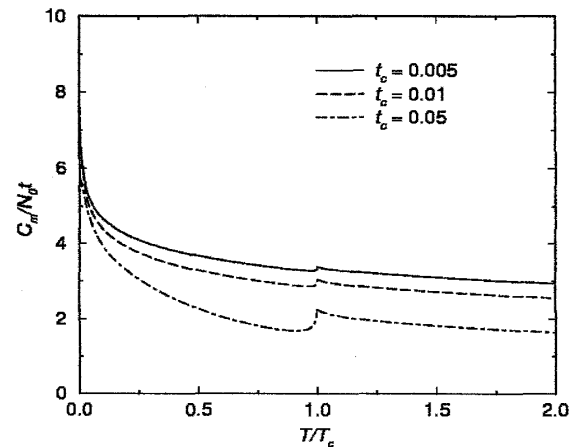
7.3.3 Numerical Results of Temperature Dependence

数値計算によって求めた磁気比熱の温度依存性の結果の例を、図 26 に示す。図の左に温度領域別の特徴を説明してある。

温度依存性の特徴

- 低温領域
温度に比例する係数に新たな増強が存在する。
- 臨界温度近傍
従来と比較し、鋭いピークが現れる。

図 26: 比熱の温度依存性の数値計算の例



Numerical Results at Low Temperatures 低温極限で $C_{m0}/N_0 t$ は、発生するモーメントの減少 ($\sigma_s \rightarrow 0$) に伴い、 $\log(1/\sigma_s)$ に比例して発散する傾向を示す。一方、発散はしないものの、

C_{m1}/N_0t も低温極限でかなり大きな寄与がある。2つの寄与のそれぞれの温度依存性について、低温領域を拡大して示したのが、図 27 である。横軸の温度を対数目盛でプロットしていることに注意が必要である。図の太い実線が2つの比熱の和を表し、上から $t_c = 0.005, 0.01, 0.05$ の場合に対応する。

- $\log(1/\sigma_s)$ に比例する項: 細い実線

$$C_{m0}/N_0t \sim \frac{3}{2} \log\left(\frac{1}{\sigma_s}\right) \quad (213)$$

- $A(y_{z0}, t)$, y_{z0} の温度に関する2階微分に関する項: 破線

$$C_{m1}/N_0t \sim 2.50 \dots \quad (214)$$

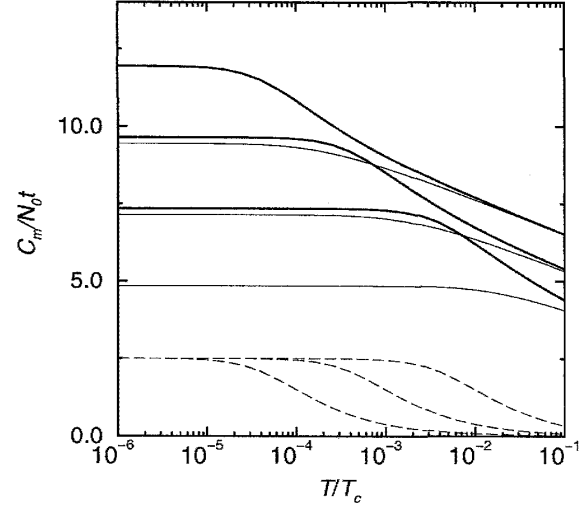


図 27: 低温比熱の温度依存性

Critical Peak Anomaly 次に臨界温度近傍の比熱の温度依存性の実験結果について紹介する。MnSi と Sc_3In についての測定で得られた比熱の温度依存性が、それぞれ Fawcett et al. [19] と Ikeda, Gschneidner [20] によって報告されている。低温で発生するモーメントが比較的大きい MnSi の場合 ($t_c \sim 0.13$)、臨界温度で鋭いピークが観測され ([19] の Fig. 2)、大きな t_c に対して明瞭なピークが現れるとする理論の結果を支持している。それに対し、低温で極めて微小なモーメントが発生する Sc_3In は、0.01 程度の微小な t_c の値をもつことが知られている。臨界点での磁場ゼロの場合の温度依存性 ([20] の Fig. 2) は、MnSi のようなはっきりしたピークを示さない。両者の比較によって明らかな t_c の違いによるピークの現れ方の違いは、理論の予想とよく一致する。どちらのグラフも C/T の値を T^2 に対してプロットし、破線で示した T^2 に比例する寄与は格子振動によるものである。

7.4 Field Dependence of Specific Heat

温度が一定で外部磁場によってモーメントが $\sigma_0(t)$ から σ の値に変化したとき、逆磁化率の垂直成分 $y(\sigma, t)$ は 0 から有限の値となる。また、平行成分 $y_z(\sigma, t)$ の値も変化する。

$$y(\sigma, t) = y_1(t)[\sigma^2 - \sigma_0^2(t)] > 0, \quad y_z(\sigma, t) = y_1(t)[3\sigma^2 - \sigma_0^2(t)] > y_{z0}(t) \quad (215)$$

そこで、比熱の磁場依存性について調べる前に、磁場を加えることにより、 y と y_z の値に変化が生ずることによるエントロピー (208) の変化 $\delta S_m = S_m(h) - S_m(h=0)$ についてまず調べてみる。得られたエントロピー変化については、Maxwell の関係式が成り立つかどうかを確認する必要がある。

7.4.1 Field Dependence of Entropy: $T < T_c$

磁場誘起されたエントロピー δS_m は、逆磁化率の変分 y 、 $y_z - y_{z0}$ に関して、次の形に表すことができる。

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta S_{m0}(\sigma, t)}{N_0} &= \frac{1}{N_0} \left[\frac{\partial S_{m0}}{\partial y} \Big|_{y_z, \sigma, t} y + \frac{\partial S_{m0}}{\partial y_z} \Big|_{y, \sigma, t} (y_z - y_{z0}) \right] \\
 &= -3 \left[2 \frac{\partial A_t(0, t)}{\partial t} y + \frac{\partial A(y_{z0}, t)}{\partial t} (y_z - y_{z0}) \right] \\
 \frac{\delta \Delta S_m(\sigma, t)}{N_0} &\sim \frac{T_A}{T_0} \left[\frac{d\lambda_0}{dt} (\Delta y_z - \Delta y_{z0}) - (\lambda - \lambda_0) \frac{dy_{z0}}{dt} \right] \\
 &= 3 \left\{ \frac{\partial A(y_{z0}, t)}{\partial t} + [A'(y_{z0}, t) - c] \frac{dy_{z0}}{dt} \right\} (y_z - y_{z0} - y) \\
 &\quad - 3[A'(y_{z0}, t) - c] (y_z - y_{z0}) \cdot \frac{dy_{z0}}{dt} \\
 &= 3 \left[2 \frac{\partial A_t(0, t)}{\partial t} y + \frac{\partial A(y_{z0}, t)}{\partial t} (y_z - y_{z0}) \right] + \frac{T_A}{4T_0} y \frac{d\sigma_0^2}{dt} \\
 \frac{\delta S_m(\sigma, t)}{N_0} &= \frac{\delta S_{m0}(\sigma, t)}{N_0} + \frac{\delta \Delta S_m(\sigma, t)}{N_0} = \frac{T_A}{4T_0} y(\sigma, t) \frac{d\sigma_0^2(t)}{dt}
 \end{aligned} \tag{216}$$

$\delta \Delta S_m$ の式変形には等式 (211) を用いた。すでに述べたように、 ΔS_m の項は自由エネルギーの補正項に関係して現れる。最終的に極めて簡素な式が得られたが、この結果の導出には補正項の存在が如何に重要な役割を果たしているかがわかる。最終的に残る項が補正項の中に含まれ、これ以外の多くの項が互いに相殺した結果が上の式である。

この (216) の結果から、熱力学の Maxwell の関係式を表す次の結果が成り立つ。

$$\frac{\partial}{\partial \sigma} \left[\frac{\delta S_m(\sigma, t)}{N_0} \right] = \frac{T_A \sigma}{2T_0} y_1(t) \frac{d\sigma_0^2(t)}{dt} = 15A(0, t_c) y(\sigma, t) \frac{d^2 u(t)}{dt^2} \tag{217}$$

ただし $\partial y(\sigma, t)/\partial \sigma = 2y_1(t)\sigma$ が成り立つことを用いた。また、 $u(t) = \sigma_0^2(t)/\sigma_s^2$ である。

Maxwell relation: consistency check 念のため、Maxwell の関係式が実際に成り立つことを確かめておく。まず、自由エネルギーの全微分について次の式が成り立つ。

$$dF(M, T) = -S_m dT + H dM, \quad -S_m = \frac{\partial F}{\partial T}, \quad H = \frac{\partial F}{\partial M} \tag{218}$$

さらに、温度と磁化についての偏微分係数である S_m と H を、それぞれ M と T について偏微分することから、

$$-\frac{\partial S_m}{\partial M} = \frac{\partial^2 F}{\partial M \partial T}, \quad \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial M}, \quad \therefore \frac{\partial S_m}{\partial M} = -\frac{\partial H}{\partial T} = -M \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{H}{M} \right) \Big|_M \tag{219}$$

が得られる。これが、よく知られる Maxwell の関係式である。最後の式の温度 T に関する偏微分は、 M が一定の条件を考慮して上のよう書き換えた。無次元化したパラメータを用いると、

$$\frac{\partial}{\partial \sigma} \left(\frac{S_m}{N_0} \right) = -\frac{T_A \sigma}{2T_0} \frac{\partial y(\sigma, t)}{\partial t} \Big|_\sigma \tag{220}$$

として表すことができる。ただし、 $M = N_0 \mu_B \sigma$, $H = h/2\mu_B$, $y = h/T_A \sigma$, $t = T/T_0$ の定義を用いた。さらに $y(\sigma, t)$ は (215) のように振る舞うため、 $\sigma \simeq \sigma_0(t)$ が成り立つ弱磁場中では、

$$\left. \frac{\partial y}{\partial t} \right|_{\sigma} = \frac{dy_1(t)}{dt} [\sigma^2 - \sigma_0^2(t)] - y_1(t) \frac{d\sigma_0^2(t)}{dt} \simeq -y_1(t) \frac{d\sigma_0^2(t)}{dt} \quad (221)$$

が成り立つ。これを (220) の右辺に代入すれば、我々が求めたエントロピーの磁場依存性の結果 (217) と一致することが確認できる。

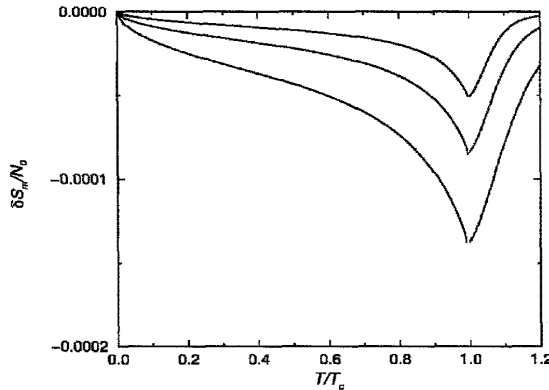
Entropy Change Under External Field 常磁性の場合には、(216) の $\delta S_{m0}(\sigma, t)$ がエントロピーの磁場効果を表す項に相当する。

$$\begin{aligned} \frac{\delta S_{m0}(\sigma, t)}{N_0} &= -3 \frac{\partial A(y_0, t)}{\partial t} [2(y - y_0) + (y_z - y_0)] \\ &= 3[A'(y_0, t) - c] \frac{dy_0(t)}{dt} \cdot [2(y(\sigma, t) - y_0(t)) + (y_z(\sigma, t) - y_0(t))] \end{aligned} \quad (222)$$

上記の式変形には常磁性状態において保存則 (204) の温度微分より得られる式

$$\frac{\partial A(y_0, t)}{\partial t} + [A'(y_0, t) - c] \frac{dy_0}{dt} = 0 \quad (223)$$

を用いた。(222) 右辺の熱ゆらぎの振幅を表す関数に現れる y_0 は、規格化した常磁性磁化率の逆数を表す。磁場中エントロピーの温度依存性について、秩序状態についての (216) と上の式を用いて計算した例を示す。秩序状態から常磁性状態までを含む温度範囲についての数値計算の結果が図 28 である。図に示す温度変化は、磁場をかけるとゆらぎが抑制され、エントロピーは減少するという予想とも合致している。計算で用いたパラメータは図の右に示した。



用いたパラメータ

- $t_c = T_C/T_0 = 0.01$
- $h = 0.05, 0.1, 0.2 (\times 10^{-5})$

図 28: 磁場中エントロピーの温度依存性

また、図 28 中からは臨界点近傍と低温極限での温度変化が特に急であることがわかる。この温度変化は磁場中比熱の温度依存性にも反映される。

7.4.2 Field Dependence of Specific Heat

秩序状態の場合について、磁場中比熱の温度依存性について簡単に説明する。これは磁場誘起されたエントロピーの温度依存性を表す (216) を、さらに磁場一定の条件下で温度で微分することに

よって得られる。その結果、磁場誘起された比熱の温度依存性は2つの寄与の和として表すことができる。

$$\begin{aligned}\frac{\delta C_m(\sigma, t)}{N_0 t} &= \frac{1}{N_0} \frac{d\delta S_m(\sigma, t)}{dt} = \frac{\delta C_{m1}(\sigma, t)}{N_0 t} + \frac{\delta C_{m2}(\sigma, t)}{N_0 t} \\ \frac{\delta C_{m1}(\sigma, t)}{N_0 t} &= 15A(0, t_c)y(\sigma, t) \frac{d^2 u(t)}{dt^2} \\ \frac{\delta C_{m2}(\sigma, t)}{N_0 t} &= 15A(0, t_c) \frac{du(t)}{dt} \left. \frac{\partial y(\sigma, t)}{\partial t} \right|_h\end{aligned}\quad (224)$$

この取扱いでは、磁化 σ は自由エネルギーの独立変数である。したがって、外部磁場が一定である実験条件の場合と比較するには、最後の式の逆磁化率 y の温度微分の計算に少し注意が必要である。たとえば、 $y = h/T_A \sigma$ の関係を利用し、この微係数は次のように表される。

$$\left. \frac{\partial y}{\partial t} \right|_h = -\frac{h}{T_A \sigma^2} \left. \frac{\partial \sigma}{\partial t} \right|_h = -\frac{y}{\sigma} \left. \frac{\partial \sigma}{\partial t} \right|_h$$

つまり、一定の値の磁場中での磁気モーメントの温度微分の値を計算で求める必要がある。また比熱への寄与の第1項には、磁気モーメントの2乗の温度についての2階の微係数が含まれる。これが原因で、低温極限と臨界点近傍でこの温度依存性を反映した特徴が現れる。

また、常磁性状態における比熱の磁場依存性は同様に (222) を微分することで得られ、次のようになる。

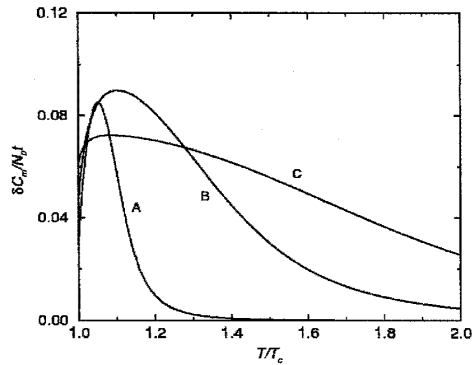
$$\begin{aligned}\frac{\delta C_m(\sigma, t)}{N_0 t} &= \frac{1}{N_0} \frac{d\delta S_m(\sigma_0, t)}{dt} = \frac{\delta C_{m0}(\sigma, t)}{N_0 t} + \frac{\delta C_{m1}(\sigma, t)}{N_0 t} \\ \frac{\delta C_{m0}(\sigma, t)}{N_0 t} &= 3 \left[\left\{ A''(y_0, t) \frac{dy_0(t)}{dt} + \frac{\partial A'(y_0, t)}{\partial t} \right\} \frac{dy_0(t)}{dt} \right. \\ &\quad \left. + \{ A'(y_0, t) - c \} \frac{d^2 y_0}{dt^2} \right] (2y(\sigma, t) + y_z(\sigma, t) - 3y_0(t)) \\ \frac{\delta C_{m1}(\sigma, t)}{N_0 t} &= 3[A'(y_0, t) - c] \frac{dy_0}{dt} \cdot \left(2 \left. \frac{\partial y}{\partial t} \right|_h + \left. \frac{\partial y_z}{\partial t} \right|_h - 3 \frac{dy_0}{dt} \right)\end{aligned}\quad (225)$$

$\delta C_{m0}/N_0 t$ は臨界温度近傍のみで支配的であり、高温になると $\delta C_{m1}/N_0 t$ の寄与の方が大きくなる。

Specific Heat Change Under External Field 磁場中比熱の温度依存性について、常磁性状態 ($T_c < T$) の場合について数値計算で求めた結果を図 29 に示す。用いたパラメータは図の右側に示した。臨界温度より少し上の温度でピークが現れるが、その幅は t_c の値が小さいほど広がる傾向がある。図 29 では、実際の温度ではなく T_c の値でスケールした温度でプロットしていることに注意が必要である。

一方、磁気秩序状態 ($T < T_c$) の場合の磁場中比熱の温度依存性の計算例が、図 30 である。特に臨界温度近傍と低温極限で比熱の値が急激な減少を示すが、ここに自発磁化の温度についての2階微分の影響が反映されている。図 28 からわかるように、これらは温度領域での磁場中エントロピーの急な温度変化に対応している。

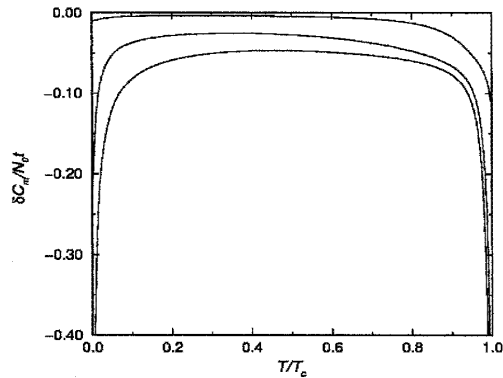
通常の磁気測定などに比べ、磁気比熱の温度依存性や磁場効果についての実験は、残念ながら現状ではあまり見当たらない。したがって、理論で導かれた比熱の性質についての実験結果を用いた検証は、今後の課題であると考えている。



用いたパラメータ

- $h = 1.0 \times 10^{-5}$
- $t_c = T_c/T_0 = 0.05$ (A), 0.01 (B), 0.005 (C)

図 29: 常磁性状態における磁場中比熱の温度依存性



用いたパラメータ

- $h = 1.0 \times 10^{-5}$
- $t_c = T_c/T_0 = 0.005, 0.01, 0.05$ (下から順に)

図 30: 秩序状態における磁場中比熱の温度依存性

7.5 Summary

この節の最初に指摘したように、SCR 理論による磁気比熱の取扱いには多くの問題が含まれていた。その後新たなスピンゆらぎ理論が発展し、振幅が一定であるという条件に矛盾しない自由エネルギーを考えることでそれらはすべて解決した。その結果は熱力学な整合性を満たし、また実験結果を用いて検証可能な比熱の温度依存性と磁場依存性についての結果が得られている。それらの成果と現状を以下のようにまとめることができる。

- SCR 理論による比熱の取扱いで現れる、臨界点近傍の常磁性比熱の異常な温度依存性の問題は解決した。
- 熱力学的な整合性 (Maxwell の関係式) を満たす、エントロピーの磁場依存性を導くことに成功した。

この導出には、新たに導入した自由エネルギーの補正項 ΔF が、重要な役割を果たしている。

- 比熱の磁場効果に $d^2\sigma_0^2(t)/dt^2$ に比例する項の存在が新たに明らかになった。

Takeuchi, Masuda: JPSJ **46** (1979) p.468 とは異なる結果が得られている。

- SCR 理論と比較した場合、比熱の温度依存性 (外部磁場が存在しない場合) として、下記の特徴がある。

- 低温領域で C_m/T に、従来とは異なる余分な増強が存在する。
- 臨界温度近傍で鋭いピークが現れる。

- 磁場依存性の特徴

- 弱磁場領域で、 T_c より高温で幅の広い山が現れる。
- 低温領域で比熱の温度に比例する係数に、磁場による強い抑制効果が現れる。

また、この比熱の理論で導いた自由エネルギーは磁気体積効果の説明に必要なになる。

8 Magnetovolume Effects

最後のこの節では、遍歴磁性体における磁気体積効果についての最近の研究の進展について紹介する。スピンゆらぎの影響が、この効果にどのように反映するかという内容となる。

新たなスピン揺らぎ理論のそもそものきっかけとなったのは、スピン振幅が一定に保たれる (TAC) という仮定である。この仮定は磁気体積効果の存在と矛盾し、この効果を説明できない困難に直面するはずだとの批判が以前からあった。したがって、こうした批判に応えるためにも磁気体積効果を新たな理論の立場から説明する必要性を長い間持ち続けてきた。ただそのためには、他の磁気的な性質を導くために用いられる自由エネルギーと矛盾しない取扱いが必要であるとも考えていた。これが、充分満足のいく磁気比熱について理論の確立をまず先行させた理由である。

8.1 Introduction

磁気体積効果とは、結晶の体積と磁性との相関のことである。体積変化によって物質の磁性が影響を受け、また逆に磁性の発生や消滅によって体積が変化するという効果のことである。中でもこの性質が際立って現れる磁性材料がインバー合金である。インバー合金では、温度を下げてでも格子振動の抑制による体積の収縮とスピン分極に付随した体積の増大が打ち消しあい、ある温度領域で熱膨張が著しく小さくなる。そのため精密機械などの工業的な利用に役立っている。

以下の説明においては、金属磁性体に現れる 2 種類の磁気体積効果と磁気体積効果を取り扱う 2 つの理論についてまず紹介する。今後は体積 V の代わりに体積歪、 $\omega = \delta V/V$ を用いることにし、その温度依存性や磁場効果が問題となる。

- 自発体積磁歪

外部磁場が存在しない磁気秩序超体において自発磁気モーメントが発生することにより体積が膨張する効果を表す。実験においては格子振動による体積変化等も合わせて観測するため、それぞれの寄与に分離するのは困難である。理論的には次に示す 2 通りの解釈がなされる。

- Stoner-Edwards-Wohlfarth (SEW) 理論

バンド理論に基づく理論で、秩序状態で発生する自発磁化 M_0 の 2 乗に比例する体積歪が発生するという理論である。

$$\omega(T) = \frac{KC}{V} M_0(T)^2$$

- Moriya-Usami (MU) 理論 (1980)

SEW 理論に対し、スピンゆらぎの影響で体積歪が次式で与えられるとする理論である。

$$\omega(T) = \frac{KC}{V} [M_0(T)^2 + \xi^2(T)], \quad \xi^2(T) = \sum_{\mathbf{q}} \langle \delta \mathbf{M}_{\mathbf{q}} \cdot \delta \mathbf{M}_{-\mathbf{q}} \rangle$$

これら 2 つの理論とも共通に K 、 C はそれぞれ圧縮率、磁気体積結合係数である。

- 強制体積磁歪 (外部磁場の影響)

外部磁場を印加することで誘起された磁気モーメントにより体積が膨張する効果を表す。磁場を印加した場合とそうでない場合における体積変化に相当する。 C_h を強制体積磁歪の結合係数と定義すると (値は自発磁歪の係数 C と同じ)、次式のように表せる。

$$\omega = \frac{KC_h}{V} [M^2 - M_0^2(T)], \quad C_h = C$$

1980 年以降は現在に至るまで、MU 理論の考え方が広く受け入れられている。まず、上のそれぞれの理論についてももう少し詳しく説明し、その後で最近の理論に発展について述べる。

8.1.1 Theories of Magnetovolume Effect

Stoner-Wohlfarth 理論では、電子間相互作用の近似によって生ずる分子場の影響で伝導電子がスピン分極し、その自由エネルギーの磁気モーメント M の依存性より種々の磁氣的性質が導かれる。Stoner-Edwards-Wohlfarth (SEW) 理論は、これと同じ自由エネルギーの体積依存性を利用し、磁気体積効果を理解しようとする。具体的には、磁化に関する自由エネルギーの展開係数が、温度依存性以外に体積にも依存すると考えることになる。Stoner-Wohlfarth 理論では、展開係数 a や b はフェルミ準位近傍の状態密度の大きさやエネルギー依存性で決まる。体積変化による状態密度の変化がこれらの値に影響を及ぼし、これによって体積依存性が生ずると解釈できる。

$$F(M, T, V) = \frac{V}{2K} \omega^2 + F(0, T, V) + \frac{1}{2} a(T, V) M^2 + \frac{1}{4} b(T, V) M^4 + \dots \quad (226)$$

$$\omega(T, M) = \rho K C [M_0^2(T) + \xi^2(T)] + \rho K C [M^2 - M_0^2(T)], \quad C = -\frac{1}{2} \frac{\partial a(T, V)}{\partial \omega}$$

ただし、 K は圧縮率を表す。体積歪 ($\omega = \delta V/V$) はこのように、自由エネルギーの体積についての安定条件、 $\partial F/\partial V = 0$ 、から得られる。磁気体積結合定数 C は、自由エネルギーの 2 次の展開係数 $a(T, V)$ の体積依存性に関係がある。

SEW 理論では体積歪には M^2 や M_0^2 のみが現れるが、体積歪にスピンゆらぎ効果を取り入れるための Moriya-Usami (MU) 理論では、現象論的にさらに熱ゆらぎの影響を取り入れた (45) を用いている。

8.1.2 Difference between SEW and MU Theories

SEW 理論と比較したときの MU 理論の特徴は、体積歪の温度依存性に対して熱ゆらぎの寄与を取り入れた点にある。これら 2 つの理論による熱膨張の温度依存性の違いを図 31 に示す。図の右に MU 理論の 2 つの特徴が示されている。

MU 理論の熱膨張への寄与

- 臨界温度 $T = T_c$

$$\eta = \frac{\omega(T_c)}{\omega(0)} = \frac{3}{5}$$

- 常磁性状態 $T > T_c$

$$\beta(T) = \frac{d\omega(T)}{dT} \simeq \text{const.}$$

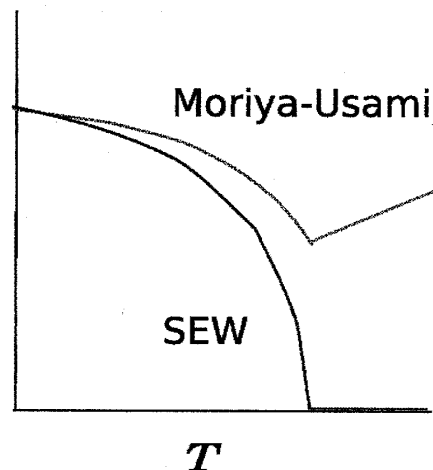


図 31: 自発体積磁歪の温度依存性: 熱ゆらぎの振幅 $\xi^2(T)$ の影響によって違いが生ずる。

秩序状態で臨界温度に近づくと、SEW 理論では温度の上昇によって基底状態で発生したモーメント M_0^2 の値が臨界温度で完全に消失するため、その影響で体積が急激に収縮する。一方で MU 理論では、自発磁気モーメントは消失するが他方で熱ゆらぎの振幅が温度によって増大し、その値が臨界点で $\xi^2(T_c) = 3M_0^2/5$ の大きさになる。そのために発生する熱膨張との差し引きにより、臨界温度における体積収縮が SEW 理論の場合の $2/5$ に留まる。また常磁性状態においても、SEW 理論では磁性の影響による熱膨張への寄与がないのに対し、MU 理論では温度による熱スピン揺らぎの振幅増大の影響による熱膨張への寄与が存在する。熱膨張率の温度依存性の詳しい解析により、これら 2 つの効果が実際に存在するという報告がある。

以上のようにいずれの理論でも 2 次の展開係数の体積依存性を用いて磁気体積効果を議論するが、臨界温度以下で発生する自発体積磁歪の値と常磁性状態での熱膨張の存在の点で異なる性質を示す。

8.1.3 Difficulties involved in SEW and MU Theories

SEW 理論に対し、スピン揺らぎの影響を MU 理論が取り入れたとしても、これらの理論については、下記に述べるような点で問題が依然として残されていたと考えられる。

- 磁気体積効果を記述するパラメータの数、温度依存性

磁気体積効果を記述する理論のパラメータが、磁気体積結合定数 C が 1 個あるに過ぎないこと。また、係数 C が温度変化することは想定されていない。(伝導電子の状態密度の形状を反映した T^2 に比例する弱い依存性を別にすれば。)

- 自発磁化 M_0 と T_c の圧力依存性

これら 2 つの理論では、圧力勾配 dM_0/dp と dT_c/dp の値が必ず両方とも同符号となる。実際には、異なる符号が観測されることもあり、その説明のためには自由度が不足している可能性がある。

- 強制体積磁歪の取り扱い

SEW 理論では、磁場により誘起された一様磁化の変化が磁気体積効果の原因であると考えられる。スピン揺らぎの振幅が磁場の影響を受ける以上、当然強制体積磁歪もゆらぎの影響があると予想される。これらの理論ではゆらぎの磁場効果についての取扱いが全く欠けている。

- 磁気比熱の温度依存性との整合性

スピン揺らぎの効果を考慮に入れる場合、SW 理論の自由エネルギーを単に拡張するだけでよいかは疑問である。すぐ後で触れるように、格子振動による熱膨張への寄与について、Grüneisen の関係式が成り立つことが知られている。これによれば、熱膨張係数と比熱との間に比例関係が成り立つ。磁性体の場合にも当然同様の関係が磁気比熱の場合にも成り立つことが期待される。

8.1.4 Thermal Expansion from the Lattice Vibrations

MU 理論による磁気体積効果の取扱いを見ると、あまりにも直感に頼りすぎている印象を受ける。熱膨張は、熱力学的には自由エネルギーの体積微分で決まる。このような観点からの熱膨張の

理論的な取扱いとして、格子振動による熱膨張についての Grüneisen の理論がある。磁気体積効果の取り扱いにも大いに参考になることが期待される。

そこでまず、格子振動による熱膨張と比熱との間に成り立つ Grüneisen の関係式について説明する。格子振動による熱膨張を説明するために、以下のデバイモデルに基づいた自由エネルギーがよく用いられる。

$$F(T, V) = \frac{V}{2K} \omega^2 + \sum_{qs} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_{qs} + kT \ln(1 - e^{-\hbar \omega_{qs}/k_B T}) \right]$$

この第1項は、弾性エネルギーを表す。熱膨張は格子振動の非線形項が存在して初めて生ずることが知られている。この非線形項の影響を受けて、振動の周波数が体積によって変化し、そのために熱膨張が生ずると考えることもできる。そこで、振動の周波数は、体積歪に比例する体積依存性をもつと仮定する。

$$\frac{\delta \hbar \omega_{qs}}{\hbar \omega_{qs}} = -\gamma \frac{\delta V}{V} \quad \therefore \quad \frac{d \hbar \omega_{qs}}{dV} = -\gamma \frac{\hbar \omega_{qs}}{V} : \quad \left(\gamma = -\frac{d \ln \Theta_D}{d \ln V} = -\frac{d \ln \Theta_D}{d \ln \omega} \right)$$

比例係数 γ は Grüneisen パラメータと呼ばれる。

熱膨張 $\omega(T)$ は、自由エネルギーが体積の変分に関して極小である条件から求められる。

$$\begin{aligned} \omega(T) &= -K \frac{\partial \hbar \omega_{qs}}{\partial V} \sum_{qs} \hbar \omega_{qs} \left[\frac{1}{2} + n(\hbar \omega_{qs}) \right] \\ &= \frac{K\gamma}{V} \sum_{qs} \hbar \omega_{qs} \left[\frac{1}{2} + n(\hbar \omega_{qs}) \right] \end{aligned}$$

得られた $\omega(T)$ をさらに温度で微分すると、熱膨張率 $\beta(T)$ が求まる。

$$\begin{aligned} \beta(T) &\equiv \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{d\omega}{dT} = \frac{K\gamma}{V} \sum_{qs} \hbar \omega_{qs} \frac{d}{dT} \left[\frac{1}{2} + n(\hbar \omega_{qs}) \right] \\ c_V(T) &= \frac{1}{V} \sum_{qs} \hbar \omega_{qs} \frac{\partial n(\hbar \omega_{qs})}{\partial T}, \quad \left(n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\hbar \omega_{qs}/k_B T} - 1} \right) \end{aligned}$$

上の第2式には、参考のために定積比熱の温度依存性も示した。これら2つの式の比較から、熱膨張率と体積当りの比熱の間に比例関係が成り立つことが導かれる。

$$\beta(T) = K\gamma c_V(T) \propto T^3$$

これが、Grüneisen の関係式であり低温領域での熱膨張率は、格子比熱と同じ T^3 依存性を示す。このように熱膨張率と比熱は同一の自由エネルギーを体積、または温度に関して微分する相違がなく、密接な関係を持っている。したがって磁気体積効果を議論する場合でも、比熱の温度依存性に矛盾しないような熱膨張率を与えるような議論が必要である。

Needs for New Approach 以上の説明からわかるように、MU 理論にも幾つかの問題点がある。

- 低温比熱に関する Grüneisen の関係を満足しない。

パラマグノン理論などにより、磁気不安定点近傍で低温比熱の温度係数に増強効果が現れることが知られている。Grüneisen の関係が成り立つとすれば、熱膨張にも低温で T^2 に比例する温度依存性が存在し、その係数は比熱の温度係数と密接な関係があるはずである。

- 局在性が強い場合の磁気体積効果との接続性が望まれる。

遍歴電子磁性体の磁気体積効果はスピンゆらぎの体積依存性から説明される一方で、局在電子磁性体の磁気体積効果は交換相互作用の体積依存性から生ずるとされる。この局在磁性 $\leftrightarrow$ 遍歴磁性の間で、磁気体積効果に関する性質が連続的に移り変わる可能性が見える理論であることが望ましい。

- スピンゆらぎの寄与を補正項として付加するだけの現象論的取扱いが妥当であるか。

Makoshi-Moriya の比熱の取扱いで用いられた自由エネルギーは、磁化率の温度依存性を導くために用いた自由エネルギーと同じである。一方で MU 理論では、磁気体積効果の説明には直感的な考え方を優先し、その自由エネルギーは SEW 理論の自由エネルギーにスピンゆらぎの効果による補正項を加えただけに過ぎない。このように磁気比熱との整合性を全く考慮していない取扱いは明らかに問題がある。

以上から、磁気体積効果へのスピンゆらぎの影響を調べるには、原点に立ち戻った取り扱いが必要である。比熱の取扱いで用いた自由エネルギーを用い、その直接的な体積依存性から磁気体積効果を議論すべきであると我々は考えた。

8.2 Volume Dependence of Free Energy

磁気体積効果の取扱いに際し、我々は比熱の取扱いで用いたものと全く同じ自由エネルギーを用いることにした。その自由エネルギーに含まれる直接的な体積依存性から、磁気体積効果が導かれると考えた。

$$\begin{aligned}
 F(y, \sigma, \omega, t) &= F_{\text{vib}} + F_{\text{therm}} + F_{\text{res}} \\
 F_{\text{vib}} &= \frac{V}{2K} \omega^2 + F(\omega, T) \\
 F_{\text{therm}} &= \frac{2}{\pi} \sum_{q_{\text{sw}} < q} \int_0^\infty d\nu \, T \ln(1 - e^{-\nu/T}) \frac{\Gamma_q}{\nu^2 + \Gamma_q^2} \\
 &\quad + \frac{1}{\pi} \sum_q \int_0^\infty d\nu \, T \ln(1 - e^{-\nu/T}) \frac{\Gamma_q^z}{\nu^2 + (\Gamma_q^z)^2} \\
 F_{\text{res}} &= \frac{1}{\pi} \sum_q \int_0^{\nu_c} d\nu \, \frac{\nu}{2} \left\{ 2 \frac{\Gamma_q}{\nu^2 + \Gamma_q^2} + \frac{\Gamma_q^z}{\nu^2 + (\Gamma_q^z)^2} \right\} + \frac{1}{4} N_0 T_A y \sigma^2 \\
 &\quad - \frac{1}{3} N_0 T_A \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle_{\text{tot}} (3y + \Delta y_z) + \Delta F_1
 \end{aligned} \tag{227}$$

ω を体積歪として (226) と同じように弾性エネルギーを表す項を追加し、それ以外のスピンゆらぎの寄与に含まれる周波数に関する積分変数を $\omega \rightarrow \nu$ に置き換えている。

Stoner-Edwards-Wohlfarth 理論と比較するため、また熱膨張による Grüneisen の関係式との対応を見るため、(227) ではこの自由エネルギーを 3 つの寄与に分離することにした。 F_{vib} は格子振動による熱膨張を考える場合と共通する項である。残りの項は、熱ゆらぎの寄与を表す F_{therm} 、それ以外のゼロ点ゆらぎや補正項の寄与は F_{res} として表されている。体積依存性については、次に示すように自由エネルギーに含まれるパラメータが体積依存性をもつと仮定した。

Magnetic Grüneisen Parameters 格子振動による熱膨張についての Grüneisen の理論を参考に、自由エネルギーに含まれる以下の 3 個のパラメータに対して体積依存性を導入することにした。

- スピンゆらぎのスペクトル幅

これらは、それぞれ減衰定数と静的逆磁化率の波数空間における分布幅を表す独立なパラメータである。格子振動のデバイ温度 Θ_D 、Heisenberg モデルの交換相互作用に対応すると考えられる。

$$k_B T_0 \sim \langle \Gamma_q \rangle, \quad k_B T_A \sim \langle \chi^{-1}(q, 0) \rangle$$

- スピンゆらぎの振幅

全ゆらぎの振幅とゼロ点ゆらぎの振幅の差が、体積に依存すると考えた。差であることから、どちらが変化するとしても構わない。(204) 参照。

$$\Delta \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle = \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle_{tot} - \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle_Z(0) = \frac{3}{20} \sigma_s^2$$

格子振動の場合を参考に、これらの値の体積歪 ω に関する対数微分から、3 個の Grüneisen パラメータを定義することにした。

$$\gamma_0 = -\frac{d \ln T_0}{d\omega}, \quad \gamma_A = -\frac{d \ln T_A}{d\omega}, \quad \gamma_m = \frac{d \ln \sigma_s^2}{d\omega}$$

8.3 Spontaneous Magnetostriction

詳しい導出方法については省略するが、自由エネルギーに含まれるパラメータが体積依存性をもつとして、自由エネルギーの体積歪に関する 1 次の微係数についての熱力学の関係式が得られる。

$$\frac{\partial F}{\partial \omega} = \frac{V}{K} [\omega - \omega_0(T) - \omega_{\text{therm}}(t) - \omega_{\text{res}}(t)] = -pV$$

$$\omega_{\text{therm}}(t) = -\frac{K}{V} \frac{\partial F_{\text{therm}}}{\partial \omega}, \quad \omega_{\text{res}}(t) = -\frac{K}{V} \frac{\partial F_{\text{res}}}{\partial \omega}, \quad \left(t = \frac{T}{T_0} \right)$$

ここでは外部磁場がゼロである場合 ($H = 0$) を考えている。圧力 p がゼロの場合、この右辺をゼロとおいた条件から自発体積磁歪 ω の温度依存性が決まる。 $\omega_0(T)$ は、格子振動などによる磁性とは無関係な寄与を表す。残りの ω_{therm} と ω_{res} の項が磁気体積効果に関係する寄与である。この

うち、 ω_{therm} は、(201) より、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F_{\text{therm}}}{\partial \omega} &= 3N_0(T_0 t) \left[2 \int_{x_c}^1 x^2 \frac{\partial u}{\partial \omega} \frac{\partial}{\partial u} \left\{ \ln \sqrt{2\pi} - u + \left(u - \frac{1}{2}\right) \ln u - \ln \Gamma(u) \right\} \right. \\
&\quad \left. + \int_0^1 x^2 \frac{\partial u_z}{\partial \omega} \frac{\partial}{\partial u_z} \left\{ \ln \sqrt{2\pi} - u_z + \left(u_z - \frac{1}{2}\right) \ln u_z - \ln \Gamma(u_z) \right\} \right] \\
&= -3N_0 T_0 \gamma_0 t \left[2 \int_{x_c}^1 dx x^2 u \left(\ln u - \frac{1}{2u} - \psi(u) \right) \right. \\
&\quad \left. + \int_0^1 dx x^2 u_z \left(\ln u_z - \frac{1}{2u_z} - \psi(u_z) \right) \right] \\
\therefore \omega_{\text{therm}}(t) &= 3\rho K T_0 \gamma_0 t \left[2 \int_{x_c}^1 dx x^2 u \left(\ln u - \frac{1}{2u} - \psi(u) \right) \right. \\
&\quad \left. + \int_0^1 dx x^2 u_z \left(\ln u_z - \frac{1}{2u_z} - \psi(u_z) \right) \right]
\end{aligned} \tag{228}$$

と ω についての微分計算により導かれる。一方、 ω_{res} の導出は、まず F_{res} を $y_0 = 0, \Delta y_{z0} = 0$ に関して展開し、 $y_0, \Delta y_{z0}$ に関する一次の項までを取り出すことから始まる。(添字の 0 は $H = 0$ を意味する。)

$$F_{\text{res}}(y_0, \Delta y_{z0}) = F_{\text{res}}(0, 0) + \left. \frac{\partial F_{\text{res}}}{\partial y_0} \right|_{y_0=0, \Delta y_{z0}=0} y_0 + \left. \frac{\partial F_{\text{res}}}{\partial \Delta y_{z0}} \right|_{y_0=0, \Delta y_{z0}=0} \Delta y_{z0} + \cdots \tag{229}$$

ここで、 $\lambda(y = y_z = 0) = \sigma^2/12$ 、 $\Delta \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle = \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle_{\text{tot}} - \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle_{\text{Z}}(0)$ に注意して、

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial F_{\text{res}}}{\partial y} \right|_{y_0=0, \Delta y_{z0}=0} &= N_0 T_A \left(-\Delta \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle + \frac{\sigma^2}{4} \right) \\
\left. \frac{\partial F_{\text{res}}}{\partial y_z} \right|_{y_0=0, \Delta y_{z0}=0} &= \frac{1}{3} N_0 T_A \left(-\Delta \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle + \frac{\sigma^2}{4} \right)
\end{aligned} \tag{230}$$

が成り立つことを用いれば、 ω に関する微分計算は次のようになる。

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F_{\text{res}}}{\partial \omega} &\sim \frac{\partial F_{\text{res}}}{\partial \omega}(0, 0) + \frac{\partial}{\partial \omega} \left[\frac{1}{3} N_0 T_A \left(-\Delta \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle + \frac{\sigma^2}{4} \right) (3y_0 + \Delta y_{z0}) \right] \\
&\sim \frac{1}{3} N_0 \left(\gamma_A T_A \Delta \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle - \gamma_m T_A \Delta \langle \mathbf{S}_i^2 \rangle - \frac{1}{4} \gamma_A T_A \sigma^2 \right) (3y_0 + \Delta y_{z0}) \\
\therefore \omega_{\text{res}} &= \frac{1}{20} \rho K T_A \gamma_m \sigma_s^2 \left[1 - \frac{\gamma_A}{\gamma_m} \left(1 - \frac{5\sigma_0^2(t)}{3\sigma_s^2} \right) \right] (3y_0 + \Delta y_{z0})
\end{aligned} \tag{231}$$

この結果は次のように書き直すことができる。

$$\begin{aligned}
\omega_{\text{res}}(t) &= \rho K C_s(t) \frac{2y_0(t) + y_{z0}(t)}{2y_1(t)} \\
C_s(t) &= \frac{2y_1(t)}{5y_1(0)} C_{h0} \left[1 - \frac{\gamma_A}{\gamma_m} \left(1 - \frac{5\sigma_0^2(t)}{3\sigma_s^2} \right) \right] \\
C_{h0} &= \frac{1}{4} T_A y_1(0) \sigma_s^2 \gamma_m
\end{aligned} \tag{232}$$

ここで、 C_{h0} は基底状態における強制磁歪の結合定数である。その導出については、後で述べる。

基底状態の場合、(228) で与えられる熱ゆらぎによる ω_{therm} の寄与はないが、(232) の ω_{res} の寄与が存在する。したがって基底状態における自発体積磁歪は次のようになる。

$$\begin{aligned}\omega_{s0} &= \rho K C_{s0} \sigma_s^2 \\ C_{s0} &= \frac{1}{10} T_A y_1(0) \sigma_s^2 \left(\gamma_m + \frac{2}{3} \gamma_A \right) = \frac{2}{5} C_{h0} \left(1 + \frac{2}{3} \frac{\gamma_A}{\gamma_m} \right)\end{aligned}\quad (233)$$

8.3.1 Two Components of Spontaneous Magnetostriction

自由エネルギーの (227) による分割に従って、自発体積磁歪を 2 つの寄与の和として表すことができる。

$$\omega_s(t) = \omega_{\text{therm}}(t) + \omega_{\text{res}}(t)$$

これらについての (228), (232) の解析により、それぞれの温度依存性には次の特徴があることがわかる。

- $\omega_{\text{therm}}(t)$: 定義よりスピンの熱ゆらぎの影響によって生じる熱膨張である。MU 理論では無視されており、我々によって初めて明らかにされた寄与である。
 - 低温で T^2 に比例し、格子振動による T^4 に比例する熱膨張に相当する
 - 磁気体積結合の大きさは、スペクトル幅 T_0 の体積依存性 (パラメータ γ_0) によって決まる。
 - Grüneisen の関係を満たすためにはこの項が必要である。
- $\omega_{\text{res}}(t)$: 熱ゆらぎを除いた自由エネルギーの体積依存性から生じ、MU 理論と類似した温度依存性を示す。しかし、MU 理論と異なった次の特徴をもつ。
 - 磁気体積結合係数 C_s は温度依存性を示す。
 - 磁気体積結合係数の基底状態における値 C_{s0} と強制磁歪の結合係数 C_{h0} との間に、 $C_s(0) \sim 2C_{h0}/5$ の関係が成り立つ。
 - 磁気体積結合係数は、主にパラメータ γ_m の値で決まる。

秩序状態と常磁性状態のそれぞれの温度依存性を次のように表すことができる。

$$\omega_{\text{res}}(t) = \rho K C_s(t) \times \begin{cases} \sigma_0^2(t), & (T < T_c) \\ \frac{3y_0(t)}{2y_1(t)}, & (T > T_c) \end{cases}\quad (234)$$

ω_{res} は、秩序状態では $y_0 = 0$, $y_{z0} = 2y_1\sigma_0^2 > 0$ となるため自発磁化の 2 乗 $\sigma_0^2(t)$ に比例する。一方、常磁性状態では $y_0 = y_{z0}$ となるため、磁化率の逆数 $y_0(t)$ に比例する。 $(y_1(t))$ は、磁気モーメントに関する自由エネルギーの 4 次の展開係数である。

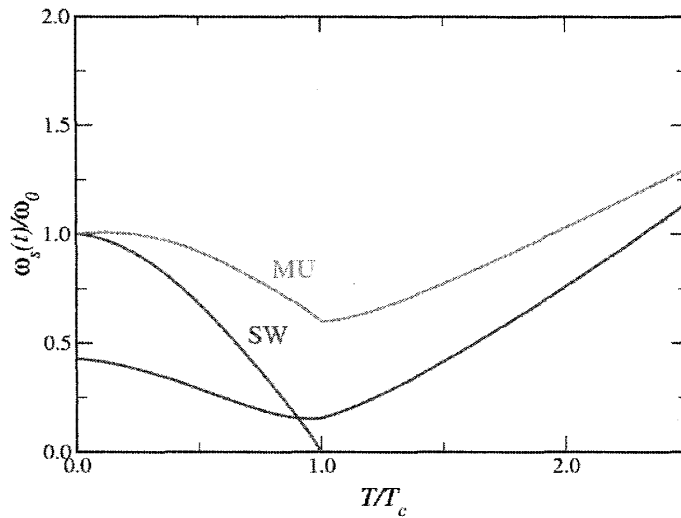


図 32: 理論による熱膨張の温度依存性の違い

8.3.2 Temperature Dependence of Magnetostriction

新たに見出された自発体積磁歪の温度依存性を、数値的に計算して求めた例を図 32 に示す。SEW 理論と MU 理論の温度依存性は図 31 と同じである。我々の理論によれば、自発体積磁歪の結合係数が従来の SEW 理論や MU 理論の約 2/5 程度の大きさになる。それが、基底状態 ($T = 0$) での体積膨張が従来の理論に比べて小さくなる理由である。また、スピンの熱ゆらぎの影響で秩序状態においても MU 理論では考慮していなかった T^2 に比例する熱膨張が存在する。したがって、MU 理論の場合と比較して高温領域でこの分だけ余分な体積膨張が現れる。

以上をまとめ、自発体積磁歪の温度依存性についての我々の得た結果は、従来の理論と下記の点で大きな違いがある。

1. 低温極限で T^2 に比例する項が存在する。これは熱スピンゆらぎの影響によって生じ、比熱の場合と同様に磁気不安定点への接近に伴い熱膨張率の温度係数の増大をもたらす。つまりこの寄与の存在が、低温極限において熱膨張率と磁気比熱との間に Grüneisen の関係が成り立つことを保証する。
2. 自発体積歪の結合係数が、強制磁歪の場合の係数と異なる値をもつ。それらの値の間には低温で、 $C_s \sim 2C_h/5$ の関係が成り立つ。
3. 基底状態と臨界温度における体積歪の比、 $\eta = \omega(T_c)/\omega(0)$ が 3/5 の値に限られない。SCR 理論では常に $\eta = 3/5$ が成り立つことを予測する。我々の場合には、複数の Grüneisen パラメータが存在するために C_s/C_h の値が正確に 2/5 の値に限られないことや、さらに低温でスピンの熱ゆらぎによる T^2 に比例する熱膨張成分が存在することにより、この比はいろいろな値を取り得ることができる。実際にも実験的な評価で得られた η の値は分布し、3/5 には限られない。

8.4 Forced Magnetostriction

磁気体積効果の取扱いで我々が用いた自由エネルギーは、磁気比熱で用いたものと全く同じである。磁気比熱の磁場効果に関する説明からわかるように、この自由エネルギーを用いて熱力学の Maxwell の関係式が成り立つことと矛盾しない取扱いが可能である。そこで、今回は最初から Maxwell の関係式が成り立つことを仮定し、この関係式を利用して強制体積磁歪を取り扱うことにする。

まず、独立変数を σ, p とした自由エネルギーの全微分と、これから導かれる次の Maxwell の関係式に着目する。

$$dF(\sigma, p) = V\omega dp + \frac{N_0}{2}h d\sigma, \quad V \left. \frac{\partial \omega}{\partial \sigma} \right|_p = \frac{N_0}{2} \left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_\sigma \quad (235)$$

上の第 2 式が Maxwell の関係式である。この右辺の圧力微分を、次のように書き換えることができる。

$$\frac{\partial h}{\partial p} = \sigma \frac{\partial}{\partial p} \left(T_A \cdot \frac{h}{T_A \sigma} \right) = \sigma \frac{\partial(T_A y)}{\partial p} = -\sigma K \frac{\partial(T_A y)}{\partial \omega}, \quad \frac{\partial}{\partial p} = -K \frac{\partial}{\partial \omega}$$

ここでは、 $y = h/T_A \sigma$ の定義を用い、圧縮率 $K = -\partial \omega / \partial p|_\sigma$ を用いて圧力微分を ω 微分に変換した。結局、(235) の Maxwell の関係式は、以下のように書き換えられる。

$$\frac{\partial \omega}{\partial \sigma} = -\frac{N_0}{2V} K \sigma \frac{\partial(T_A y)}{\partial \omega}$$

さらに、Grüneisen パラメータ γ_A の定義を用いることにより、強制磁歪を求めるための変数 σ に関する微分方程式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \omega_h}{\partial \sigma} &= -\frac{N_0}{2V} K T_A \sigma \left(\frac{1}{T_A} \frac{\partial T_A}{\partial \omega} y + \frac{\partial y}{\partial \omega} \right) = 2\rho K C_h(\sigma, t) \sigma \\ C_h(\sigma, t) &= \frac{T_A}{4} \left[\gamma_A y(\sigma, t) - \frac{\partial y(\sigma, t)}{\partial \omega} \right], \quad \rho = \frac{N_0}{V} \end{aligned} \quad (236)$$

基底状態における強制体積磁歪は、 $y = y_1(0)(\sigma^2 - \sigma_s^2) \sim 0$ ($\sigma \sim \sigma_s$) に注意すると、

$$\begin{aligned} C_{h0} &= \frac{T_A}{4} \left[\gamma_A y(\sigma, t) - \frac{\partial y(\sigma, t)}{\partial \omega} \right] \\ &\sim -\frac{T_A}{4} \frac{\partial}{\partial \omega} [y_1(0)(\sigma^2 - \sigma_s^2)] = \frac{1}{4} T_A y_1(0) \gamma_m \sigma_s^2 \end{aligned} \quad (237)$$

この体積歪は磁場効果によるものであることから ω を ω_h の記号で表している。この結果から、次のことがわかる。

- (236) 第 1 式の右辺を σ について積分することによって、強制体積磁歪 $\omega_h(\sigma, t)$ が求まる。
- 強制磁歪の磁気体積結合係数 $C_h(\sigma, t)$ は、一般に磁気モーメント σ と温度に依存する。ただし、絶対零度においては Grüneisen パラメータ γ_m のみに依存する値となる。
- 結合係数 $C_h(\sigma, t)$ の σ 依存性のため、実際の積分には等温磁化曲線を表す y とその体積微分 $\partial y / \partial \omega$ の σ 依存性が必要となる。

8.4.1 Magnetization Dependence of Forced Magnetostriction

強制磁気体積効果について、(236) の微分方程式を数値的に解いた結果を図 33 に示す。秩序状態において温度が $T/T_c = 0.10, 0.50, 0.90, 0.99$ の場合の体積磁歪 ω_h の計算結果を、 σ^2 の値に対してプロットした結果である。低温では結合係数 $C_h(\sigma, t)$ の σ 依存性が弱く、 ω_h が σ^2 によく比例する様子がわかる。臨界温度では、2 次の展開係数が小さくなるため、 y が σ^4 に比例する臨界磁化曲線の振る舞いをみせる (第 5 節)。同様に、(236) の C_h の値が弱磁場極限で減少するため、強制磁歪も σ^4 に比例する依存性を示すはずである。計算結果にもこのような傾向がはっきり現れている。臨界温度に近づくにつれて ($T \rightarrow T_c$)、低温における σ^2 に比例する直線的なふるまいが、 $T/T_c = 0.99$ で見られるような臨界強制磁歪 $\omega \propto \sigma^4$ の依存性を示す放物線的なふるまいに移り変わっている。

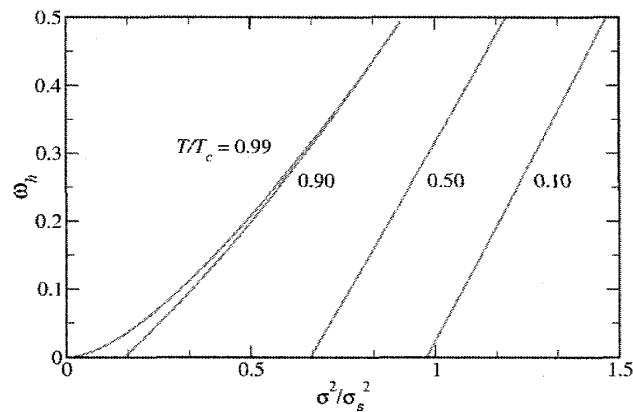


図 33: 強制磁歪の計算結果の例 ($T_c/T_0 = 0.05$)

8.4.2 Forced Magnetostriction of MnSi

すでに説明したように、MnSi については臨界磁化曲線が実際に観測されている。この MnSi で、臨界強制磁歪が観測されているように思われる。図 34 に Matsunaga et al. (1982) によるこの物質の磁気体積効果に関する論文から引用した図 ([21] の Fig. 8) を示す。図では、強制磁歪 (試料の

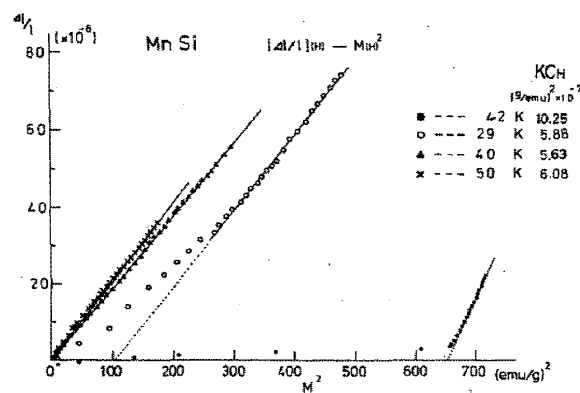


図 34: MnSi における強制磁歪の観測 (Matsunaga et al., 1982)

長さ変化 $\Delta\ell/\ell$ が M^2 に対してプロットされているが、臨界温度 $T_c = 30\text{K}$ 近傍において比例関係から外れる様子がわかる。この図から臨界温度のデータを読み取り、改めて M^4 に対してプロットし直すと、よい直線性が得られる。私の知る限り、臨界強制磁歪がはっきり観測されたと思われるのはこの例だけである。

8.5 Temperature Dependence of Magnetovolume Coupling

我々の理論によれば、磁気体積結合定数の値は温度変化せず一定に保たれるのではなく、温度によって変化する。これも、SEW 理論や MU 理論との間の大きな違いのひとつである。実際にそれらの温度依存性を求めるには、自発磁歪や強制磁歪についての (232) と (236) の結果についての数値的な計算が必要である。弱磁場極限について得られた結合係数の温度依存性の計算結果の例を図 35 に示す。

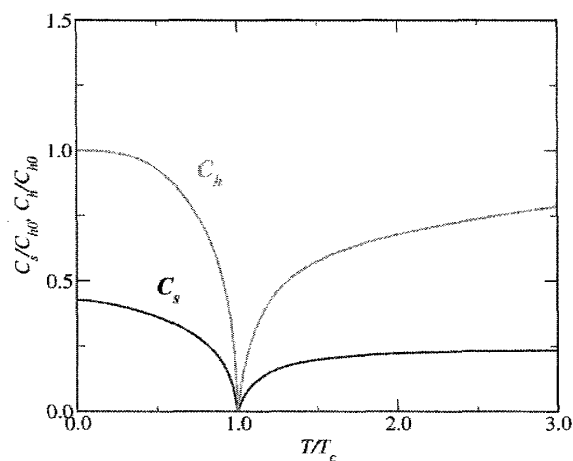


図 35: 磁気体積結合係数の温度依存性: $T_c/T_0 = 0.05$

磁気体積結合定数は M^2 に比例する項の係数に相当するため、これらの値が臨界温度でゼロとなるのは、そこで M^4 に比例する臨界強制磁歪が現れることと辻褃があう。

常磁性状態では自発磁化がゼロである。図 35 では、その場合にも自発体積磁歪の結合係数 C_s の温度依存性が示されているため、少しおかしいと感じられるかも知れない。秩序状態において磁化曲線 $H = aM + bM^3$ を考えたとき、自発磁化の値はこの展開係数と $M_0^2 = -a/b$ の関係にある。常磁性状態においても、第 1 項の係数 a の値が常磁性状態では逆磁化率に対応すると考えれば、 $\chi^{-1}(T)/b(T)$ の値が秩序状態の M_0^2 に当たると見なせる。このような対応関係を用いて、 C_s ($T_c < T$) の値が計算されている。

8.5.1 Two Different Magnetovolume Coupling Constants

自発磁歪と強制磁歪の結合係数が互いに異なる値を持ち、それらの比の値がほぼ $C_s/C_h \sim 2/5$ 程度になる点も、我々の理論と従来の理論との大きな違いである。これが成り立つかどうかを実験的に検証する方法についても検討を行った。

まず、(234) の常磁性状態における磁気体積歪の成分 $\omega_{res}(t)$ (以下では $\omega_p(t)$ で表す) の結果と、自発体積磁歪の結合係数 $C_s(t)$ は次の式で表される。

$$\frac{\omega_p(t)}{\omega_{s0}} = \frac{C_s(t)}{C_{h0}} \frac{3y_0(t)}{2y_1(t)\sigma_s^2}, \quad C_s(t) \simeq \frac{2(1-g_A)y_1(t)}{5y_1(0)} C_{h0} \quad (238)$$

ここでパラメータの比として、 $g_A = \gamma_A/\gamma_m$ を定義した。この成分 $\omega_p(t)$ は、磁化率の Curie-Weiss 則の温度依存性を反映し、温度に比例する依存性を示すと考えられる。自発磁歪の単位として定義した ω_{s0} の値は、低温での強制磁歪の結合係数 C_{h0} の値と自発磁化 σ_s^2 の値から実験的に求めることができる。逆磁化率 $y_0(t)$ の温度勾配について成り立つ式 (161)、自発磁化とゆらぎのパラメータの関係式 (153) を利用すれば、(238) の左辺を温度で微分して得られる熱膨張率 β に T_c/ω_{s0} をかけた値について、次の結果を導くことができる。

$$\begin{aligned} \frac{T_c \beta(t)}{\omega_{s0}} &= \frac{T_c}{T_0} \frac{d}{dt} \left(\frac{\omega_s(t)}{\omega_{s0}} \right) = \frac{3}{5} \frac{t_c(1-g_A)}{y_1(0)\sigma_s^2} \frac{dy_0}{dt} \\ &\simeq \frac{3}{50} \frac{ct_c(1-g_A)}{A^2(0, t_c)} \frac{\sigma_s^2}{\sigma_{eff}^2} = \frac{27c(1-g_A)}{50C_{4/3}} \frac{2t_c^{5/3}}{t_c^2} \frac{\sigma_s^2}{\sigma_{eff}^2} \end{aligned} \quad (239)$$

逆磁化率 $y_0(t)$ が Curie-Weiss 則に従うとしているため、その温度微分からは有効磁気モーメント σ_{eff}^2 が現れる。磁化率の温度依存性については、5.3.3 節で説明を行い、(163) に磁気モーメントの比 σ_{eff}/σ_s と $t_c = T_c/T_0$ の値との間に成り立つ関係について示した。この節での議論より、(239) の左辺の比の値は T_c/T_0 の値だけで決まることがわかる。ここで問題となる β の値は、常磁性領域での熱膨張率の観測データから、温度変化のない成分を取り出すことによって求められる。(239) の式の右辺を数値的に求め、それを T_c/T_0 の関数としてプロットした結果を図 36 に実線で示す。

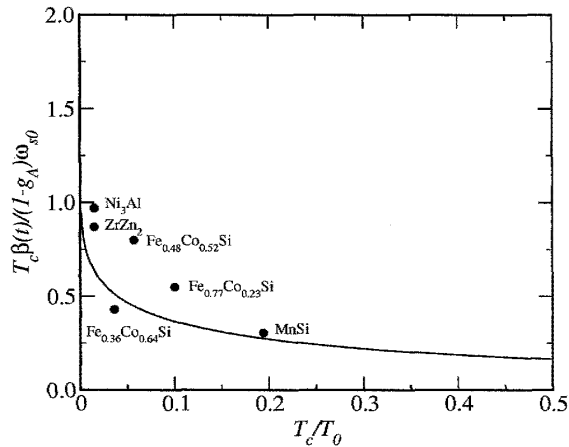


図 36: 常磁性熱膨張率の測定による 2 つの磁気体積結合係数の比

常磁性状態での熱膨張率を実験で求めるのはそれほど容易ではない。得られた測定データから格子振動などによる影響を適切に引き去り、磁気的な寄与だけを取り出すことが難しいためである。図には、文献で熱膨張率の値が入手可能な化合物について求めた (239) の左辺の比の値も、合わせてプロットしてある。

(238) の $C_s(t)$ の式からわかるように、 C_s/C_h の比として $2/5$ 程度の値が図の実線の計算に用いられていることが重要である。もしこの値を 1 として計算すれば、縦軸の値が 2.5 倍となりその分実線が上に移動する。現在入手可能な実験データを用いてプロットしたこの図の分布によれば、 C_s/C_h の比についての我々の結果が支持されているように見える。

8.6 Pressure Dependence of T_c and σ_s

磁気体積効果の一つとして、低温極限の自発磁化の値 $\sigma_s = \sigma_0(0)$ と臨界温度 T_c の圧力効果についての多くの実験がこれまでに行われてきた。ただし、これら多くの実験結果をどのように理解するかについては、必ずしも明確ではなかったように思える。我々の理論はこの問題の取扱いに関し、スピンゆらぎのスペクトル幅の体積依存性を考慮に入れる点で、SEW 理論や MU 理論と大きな違いがある。以下に我々の立場から、両者の圧力依存性の間に成り立つ関係について説明する。

- 自発磁化 σ_s と T_c の間の関係 (153) に注目する。これは SCR 理論と我々の理論で共通に成り立つ関係であり、体積磁歪の値に依らずに常に保証される。

$$\sigma_s^2 = \frac{T_0}{T_A} 20C_{4/3} \left(\frac{T_c}{T_0} \right)^{4/3}$$

- σ_s と T_c がいずれも圧力 (体積) 依存すると仮定すれば、 σ_s^2 は Grüneisen パラメータの定義により、 T_c は上式の両辺の対数をそれぞれ圧力に関して微分することにより、次の結果が得られる。

$$\frac{d \ln \sigma_s^2}{dp} = -K\gamma_m, \quad \frac{d \ln T_c}{dp} = -\frac{3K}{4} \left(\gamma_m - \gamma_A - \frac{1}{3}\gamma_0 \right) \quad (240)$$

(240) の結果において γ_m を消去すれば、次の関係を導くことができる。

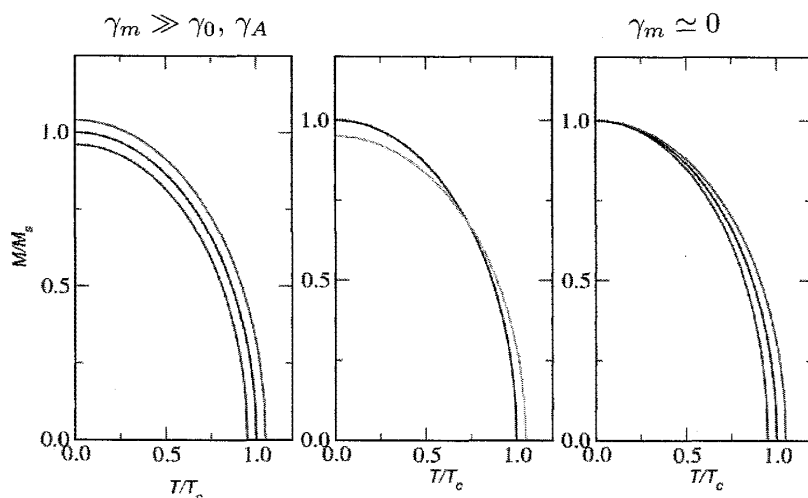
$$\frac{d \ln T_c}{dp} - \frac{3}{4} \frac{d \ln \sigma_s^2}{dp} = \frac{K}{4} (\gamma_0 + 3\gamma_A) = K\gamma_0A \quad (241)$$

この関係により、スピンゆらぎのスペクトル幅の圧力依存性を実験的に見積もることが可能となる。SEW 理論では σ_s^2 と T_c が比例関係にあり、 $d \ln \sigma_s^2 / dp = d \ln T_c / dp$ が成り立つ。また、MU 理論では体積歪の温度依存性だけが問題にされ、 σ_s や T_c の圧力依存性については全く触れられていない。MU 理論に従ってスペクトル幅の体積依存性を無視すれば、(241) の右辺をゼロとした関係が得られる。それぞれの理論の結果が異なるため、圧力依存性の測定によって理論の検証が可能である。我々の理論によれば、(241) の左辺の値を実験的に検証することにより、スピンゆらぎのスペクトル幅の圧力依存性を評価することができる。

8.6.1 Variety of Pressure Dependence of σ_s and T_c

Kanomata によれば (私信)、自発磁気モーメントとキュリー温度の圧力変化についてはその符号を含め、磁性体によって様々である。それらの変化の様子を図 37 に示すように大別できるという。左の図では、 σ_s^2 と T_c の圧力変化が同じ符号であり、パラメータ γ_m の値が他に比べて支配的な場合に対応する。右の図では、低温で自発磁気モーメントの値に変化がなく、 γ_m が微小で無視できる場合に対応する。基底状態でモーメントが飽和し、圧力変化しない局在磁性に近い状況である。中央の図では、 σ_s^2 と T_c の圧力変化が逆符号となる。これも、3つのパラメータがほぼ同程度の値をもつと考えれば理解できる。

このように複数の Grüneisen パラメータを導入することにより、金属電子磁性、局在磁性的な場合のどちらの圧力依存性についても理解することができ、実験で見出されている多様な圧力効果を各パラメータの大小関係の違いにより理解する道が拓かれた。

図 37: 観測される多様な σ_s と T_c の圧力効果 (T. Kanomata によるもの)

8.6.2 Pressure Effect of Magnetic Moment and T_c

磁性体に圧力をかけ、磁気モーメントとキュリー温度の変化を測定する実験が数多く行われている。(240) によれば、これらの圧力依存性は Grüneisen パラメータと関係をもつ。また (241) を利用すれば、これらの値からスピンゆらぎのスペクトル幅の圧力変化を見積もることも可能である。いろいろな化合物についての圧力効果の測定結果と、(241) によって求めたパラメータの値 (鹿又氏の協力による) を表 6 に示す。この表を見ればわかるように、スピンゆらぎのスペクトル幅の体積依存性を表す γ_0, γ_A の値は決して無視できるものではない。

compounds	$-\frac{d \ln M_0^2}{dp}$	$-\frac{d \ln T_c}{dp}$	$K\gamma_{0,A}$	$\gamma_{0,A}/\gamma_m$	Ref.
TiFe _{0.5} Co _{0.5}	27.6	19.3	1.4	0.051	Beille et al. '78
Ni ₇₅ Al ₂₅	17.4	11.6	1.45	0.083	Buis et al. '81
Y(Co _{0.85} Al _{0.15}) ₂	240	113	67	0.279	Armitage '90
Co ₂ ZrAl	3.6	2.2	0.5	0.139	Kanomata '05
Fe ₆₇ Ni ₃₃	13.8	8.9	1.45	0.105	Shiga '93
ZrZn _{1.9}	88	46.7	19.3	0.219	Huber '75
Ni ₄₅ Pt ₅₅	42	18	13.5	0.321	Kanomata
Fe _{0.3} Co _{0.7} Si	32	12	12	0.375	Beille '79, Miura '05
MnSi	24.4	38	-19.7	-0.807	Koyama '00
Co ₂ TiGa	5.8	9.5	-5.2	-0.897	Sasaki '99, '01
Sc _{75.7} In _{24.3}	-18.8	-32.5	18.4	-0.979	Grewe '89
Rh ₂ NiGe	3.0	5.3	-3.1	-1.033	Adachi '05

表 7: T_c と M_0 の圧力効果より求めた Grüneisen パラメータの値

SEW 理論では 2 行目の $-d \ln M_0^2/dp$ と 3 行目の $-d \ln T_c/dp$ が一致し、MU 理論では 2 行目の $-d \ln M_0^2/dp$ は 3 行目の $-d \ln T_c/dp$ の 4/3 倍になるはずである。例えば MnSi は T_c の圧力変化

が σ_s^2 に比べて大きくこれらの理論では説明できないが、パラメータの数を増やすことによりこの問題は解決する。

これらのパラメータが独立であることを確かめるため、我々の導入した Grüneisen パラメータ間の相関の有無について調べた。表 7 に示す実験データを用いて γ_m を γ_{0A} に対してプロットした図が、図 38 である。

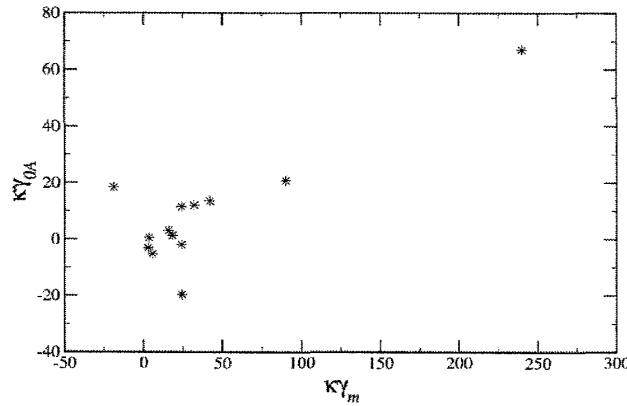


図 38: Grüneisen パラメータ間の相関

この図を見る限り相関はないと思われる。したがって、これらすべては遍歴磁性体の磁気体積効果の特徴づける重要なパラメータであると考えて差し支えない。

8.7 Summary of Magnetovolume Effects

この節で説明した磁気体積効果に関する我々の理論の特徴について要約する。

- スピンゆらぎの寄与による自由エネルギーの、直接的な体積依存性に基づく理論である。
したがって、磁化率の温度依存性、磁化曲線、磁気比熱などの取扱いとの整合性の点で、全く矛盾がない。一方、MU 理論は SCR 理論の自由エネルギーに基づくものではない。SEW 理論に対し、熱ゆらぎの寄与を現象論的に付け加えたにすぎないため、磁気比熱との間の整合性が欠けている。
- 3 個の磁気 Grüneisen パラメータ $\gamma_m, \gamma_0, \gamma_A$ を導入した。
特に、スペクトル幅 T_0, T_A の体積依存性に関するパラメータ γ_0, γ_A の導入に特色がある。
- 体積膨張に 2 種類の寄与が存在することを明らかにした。
自由エネルギーに含まれるスピンの熱ゆらぎ成分による熱膨張 $\omega_{therm}(t)$ は、 γ_0 と関係し、残りの成分による $\omega_{res}(t)$ は、主に γ_m に関係する。つまり、
$$\gamma_0 \rightarrow \omega_{therm}(t), \quad \gamma_m \rightarrow \omega_{res}(t)$$
- 2 つの異なる磁気体積結合係数 C_s, C_h が存在する。
自発磁歪と強制磁歪に対し、異なる結合係数が関与することを明らかにした。両者はそれぞれ値が異なり ($C_s \sim 2C_h/5$)、どちらも温度依存性を示す。

- 圧力係数 $d \ln T_c / dp$, $d \ln \sigma_s / dp$ の符号や大小が個別に変化する。

Grüneisen パラメータとの関係から、これらの符号が同符号にも逆符号にもなりえる可能性を示し、実験的にパラメータを評価する方法を提案した。

- その他、臨界温度で臨界強制磁歪 ($\omega \propto M^4$) が成り立つことなど

以上のように、我々の理論はスピン揺らぎの自由エネルギーと矛盾のない磁気体積効果の理論の確立に寄与し、新たな興味ある多くの性質の導出に成功した。

9 Final Summary of Lectures

最後に今回の集中講義で話した内容全体について簡単に要約する。主な内容については、次の3点に集約される。

- Stoner (1938) から始まる現在に至るまでの約 70 年間の金属磁性理論の発展について
- スピンゆらぎの効果に基づく金属磁性の統一的な理解の現状について
- SCR スピンゆらぎ理論に含まれる困難と、その解決を目指したスピンゆらぎ理論の今日までの発展について

この講義全体を通して主張したいことは、「SCR 理論についての評価を見直すべき時期に来ている」ということである。その理由は、SCR 理論の中で用いられた、特に次の2つの基本的な考え方に問題があるためである。

1. ゼロ点ゆらぎの影響を無視し、ゆらぎの振幅全体が温度変化するという仮定
2. 非線形のモード間結合の考え方

自由エネルギーに含まれるスピンゆらぎの寄与の高次項が、低次項の展開係数に影響するという考えは、格子振動による熱膨張の例のように、相転移が発生しないような状況では有効であると思われる。ただし、磁氣的相転移が発生するような状況に適用するのは問題である。

これらの具体的な内容についてはこの講義の中で詳しく説明したつもりである。また、熱力学的な整合性の点で問題が発生することについても述べた。SCR 理論では、臨界現象のスケーリング則が破綻していることもわかっている (最後の補足 A を参照)。その原因も、温度依存性と磁場依存性の両者の取扱いの間の整合性の欠如による。常磁性状態について、磁化率の Curie-Weiss 則の温度依存性をうまく説明できたとしても、磁気秩序状態の取扱いに問題があり、磁化曲線については全く問題にもしていない。

最終的に問題が解決はしたが、それを SCR 理論の枠組の中で、モード間結合の考え方の発展によって解決することは難しいと思われる。結局、我々が用いたのは、つぎの TAC, GSC の2つの仮定と、磁気秩序状態におけるスピン波の果たす役割であった。

1. Total Amplitude Conservation (TAC)

ゼロ点ゆらぎを考慮に入れたスピン振幅の保存則が成り立つこと

2. Global Self-Consistency (GSC)

任意の値の磁場が存在する状況で TAC が常に成り立つことは、磁化曲線の形状決定の条件と見なされること

この結果、磁場効果についても温度依存性と整合性が取れた取扱いが可能となった。常磁性状態に限り、SCR 理論はこの理論の初期条件の決定の問題に対応する。

3. Recovery from Non-Analyticity (RNA)

秩序状態の取扱いに際し、熱ゆらぎの横 (transverse) 成分のゆらぎのスペクトルに生ずるスピン波の役割に、ゆらぎの振幅の解析性を復活される効果があることを見出した。

参考に、SCR 理論と TAC-GC 理論のそれぞれの立場や現象との対応状況などをまとめたものを表 8 に示す。また、今回の講義は [9], [14], [22], [23], [24] の内容に基づいている。

磁氣的性質など	SCR 理論	TAC-GC 理論
有限温度と基底状態	SW 理論と棲み分け	統一した取扱い
磁化曲線の形状	バンド理論で決まる	理論で決定
非線形結合定数 b の起源	状態密度の形状	ゆらぎのスペクトル幅
独立なパラメータ	3 個	2 個
b の温度依存性	×	○
臨界磁化曲線	×	○
Arrott プロット	線形	一般に非線型
自発磁化の温度依存性	△	○
p_{eff}/p_s vs T_c/T_0	—	○
FeSi の非線形磁化曲線	—	○
磁気比熱の温度依存性	×	○
比熱と熱膨張率の関係	×	○

表 8: 2つのスピン揺らぎ理論の立場や実験結果への対応状況

A Critical Indices of Magnetic Phase Transition

講義の中では説明を省いたが、SCR 理論の温度依存性と磁場依存性の取扱いの整合性を、臨界現象の立場からチェックすることができる。講義の一環として行われた一般講演でこのことについて触れたが、その内容を補足としてここに掲載する。ここでは相転移の指数を問題にするが、指数の値自身に関心があるわけではなく、複数の異なる指数の間の整合性を問題にする。

A.1 Magnetism Related Critical Indices

まず、磁性に関係がある温度依存性と磁場依存性に関する臨界指数の値について以下の結果が成り立つことが知られている。

- 温度依存性に関する臨界指数

磁化率と自発磁化について、SCR 理論によって導かれた臨界温度近傍の温度依存性を表 9 に示す。比較のため、SW 理論についても載せてある。

	SCR Theory	SW Theory
$\chi^{-1}(T)$	$(T - T_c)^2$	$(T - T_c)$
$M^2(T)$	$(T_c - T)$	$(T_c - T)$

表 9: 臨界点近傍の温度依存性: SCR 理論と SW 理論との比較

- 磁場依存性に関する指数

SCR 理論による磁化曲線は、 $H = aM + bM^3$ と表される。自由エネルギーの M についての 4 次の展開係数 b の温度依存性を無視するため、臨界点において、 $H = bM^3$ の関係が成り立つ。SW 理論でも同じである。

A.2 Scaling Law Relation among Critical Indices

臨界現象では、温度依存性と磁場依存性に対して以下の臨界指数が定義されている。

- 磁化率の温度依存性: $\chi^{-1} \propto (T - T_c)^\gamma$
- 自発磁化の温度依存性: $M \propto (T - T_c)^\beta$
- 臨界磁化過程: $H \propto M^\delta$

また、これらの指数の間にスケーリング則、 $\gamma = \beta(\delta - 1)$ 、が成り立つことが知られている。そこで、SCR 理論と SW 理論から得られる指数 α, β, γ の値と、それらをスケーリング則に代入し、その左辺から右辺を引いた値を表 10 に示す。この差がゼロであるかどうかでスケーリング則を満たすかがわかる。結果として、SCR 理論ではスケーリング則が破綻している。その原因は、温度依存性に比べ磁場効果の取扱いが適切でないためである。磁化曲線については、係数 a の温度依存性だけしか考慮されていない。磁化率の逆数の温度依存性のべきについて、 $\beta = 2$ であれ

	γ	β	δ	$\gamma - \beta(\delta - 1)$
Stoner-Wohlfarth	1	1/2	3	0
SCR Theory	2	1/2	3	1

表 10: 臨界指数の値とスケーリング則の検証

ば、 $H \propto M^5$ が成り立つはずである。一方、我々の理論では、臨界磁化曲線に対応する $\delta = 5$ が得られ、スケーリング則が満たされている。

参考文献

- [1] Ishikawa, Y. and Shirane, G. and Tarvin, J. A. and Kohgi, M., Phys. Rev. B 16, (1977) 4956-4970
- [2] Moriya, T. and Kawabata, A., JPSJ vol.35, (1973) p.669-676
- [3] Ishikawa, Y. and Noda, Y. and Uemura, Y. J. and Majkrzak, C. F. and Shirane, G., Phys. Rev. B 31, (1985) p.5884
- [4] Ogawa, S., JPSJ 25, (1968) p.109-119
- [5] Makoshi, K. and Moriya, T., JPSJ 38, (1975) p.10-20
- [6] Takahashi, Y. and Moriya, T., JPSJ 52, (1983) p.4342-4348
- [7] Nakabayashi, R., Tazuke, Y. and Maruyama, S., JPSJ 61, (1992) p.774-777
- [8] Bloch, D., Voiron, J., Jaccarino, V. and Wernick, J. H., Phys. Lett. A 51, 1975 p.259-261
- [9] Takahashi, Y., JPSJ 55, (1986) p.3553-3573
- [10] Shimizu, K. and Maruyama, H., Yamazaki, H. and Watanabe, H., JPSJ 59, (1990) p.305-318
- [11] Hatta, S. and Chikazumi, S., JPSJ 43, (1977) p.822-830
- [12] Jaccarino, V. and Wertheim, G. K. and Wernick, J. H. and Walker, L. R. and Araj, S., Phys. Rev. 160, (1967) p.476-482
- [13] Koyama K., Goto, T., Kanomata, T., Note, R. and Takahashi, Y., JPSJ 69, (2000) p.219-224
- [14] Takahashi, Y., JPCM, (1998) **10** L671
- [15] Yamada, H. and Terao, K. and Ohta, H. and Arioka, T. and Kulatov, E., J. Phys.: CM 11, (1999) p.L309-L315
- [16] Sasakura, H. and Suzuki, K. and Masuda, Y., JPSJ 53, (1984) p.754-759

- [17] Koyama, K., Sasaki, H., Kanomata, T., Watanabe, K. and Motokawa, M., JPSJ 72, (2003) p.767-768
- [18] Takeuchi, J. and Masuda, Y., JPSJ vol.46, (1979) p.468-474
- [19] Fawcett, E. and Maita, J. P. and Wernick, J. H., Intern. J. Magnetism, vol.1 (1970) p.29-34
- [20] Ikeda, K. Gschneidner, K. A. Jr., JMMM **30** (1983) p.273-284
- [21] Matsunaga, M., Ishikawa, Y. and Nakajima, T., JPSJ vol. 51, (1982) p.1153-1161
- [22] Takahashi, Y., JPCM, (2001) **13** 6323-6358
- [23] Y. Takahashi & H. Nakano, JPCM, (2003) **16** 4505-4540
- [24] Y. Takahashi & H. Nakano, JPCM, (2006) **18** 521-556