

金 属 強 磁 性 IV

金 森 順 次 郎

§5 Localized Magnetic Moment と Itinerant Electron Model

この節では、種々の実験事実が itinerant model でどこまで説明出来るかを Heisenberg model との関連において考察する。巨視的な量、たとえば磁化の温度変化や高温での帯磁率などは、Heisenberg model でも itinerant model でも大差のない結果を与えるので、その優劣についてははっきりした判断を下すことの出来ないのが現状である。

バンド理論の立場から巨視的な量を現象論的に扱ったものには Stoner の理論がある。この理論では + スピン、- スピンをもった電子のエネルギーが磁化に比例する量だけずれていると仮定して

$$\epsilon_{k\uparrow} = \epsilon_k - \alpha M$$

$$\epsilon_{k\downarrow} = \epsilon_k + \alpha M$$

とおき、バンド構造をとり入れた計算を行なって帯磁率等を求める。これらは定性的にはかなりよい結果を与えるが、定量的には問題が多い。たとえば、Curie 点近傍での帯磁率の温度変化を議論する際、準粒子状態のエネルギーレベルの広がりにはふれないわけにはいかない。このエネルギー巾は電気抵抗の値から評価することができて、Fe の Curie 点では

$$\frac{\hbar}{\tau} = 1.5 \frac{m}{m^*} Z \text{ eV} \quad (Z \text{ は原子当りのキャリア数})$$

となる。これは kT よりかなり大きい ($\sim 0.1 \text{ eV}$) と思われるが、Stoner モデルではこの巾を無視している。一般に itinerant model ではその基礎は十分に確立されておらず、多くのパラメタを残しているし、上のようなエネルギーレベルの広がりを正しくとり入れたものもない。

一方、もう少し微視的な量になると考察に値する実験がかなりある。低温での中性子非弾性散乱によってスピン波の存在に関する測定がある。スピン波の

金森順次郎

存在自体は元来 Heisenberg model に立つものであるが、バンド的な考えでも collective mode としてのスピン波の存在することは示されており (Herring-Kittel), 現在では itinerant model を否定するものではない。高温での臨界散乱については, Heisenberg model に立つ Van Hove の説明に対し, バンドモデルによる説明が Izuyama らによってなされている。(R.Kubo, T. Izuyama, D-J. Kim and Y. Nagaoka, J. Phys. Soc. Japan 17 Suppl. B-I 67 ('62); T. Izuyama, D-J. Kim and R. Kub, J. Phys. Soc. Japa 18 1025 ('63)) 以下この問題を解説しよう。

Van Hove によれば, 入射中性子が波数ベクトル k_0 の状態から $k_0 + \kappa$ の状態に散乱されてエネルギー $\hbar\omega$ を失う場合, その散乱断面積は次の公式で与えられる。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{|\kappa_0 + \kappa|}{|\kappa_0|} (1.91 \frac{e}{\hbar c})^2 (2\mu_\beta)^2 \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \frac{\kappa_\alpha \kappa_\beta}{\kappa^2}) S_{\alpha\beta}(\kappa, \omega)$$

$S(\kappa, \omega)$ はスピン密度相関関数のフーリエ成分である。

$$\begin{aligned} S_{\alpha\beta}(\kappa, \omega) &= \frac{1}{2\pi\Omega_0} \int_{\Omega_0} d^3r \int_V d^3r' \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[i\kappa(r'-r) - i\omega t] \langle S_\alpha(r', t) S_\beta(r, 0) \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle S_\alpha(\kappa, t) S_\beta(-\kappa) \rangle \end{aligned}$$

ここで Ω_0 は単位胞の体積, V は全空間を表わす。臨界点近傍ではこれは

$$S(q, \omega) \cong \langle S(q, t=0) S(-q, 0) \rangle \frac{Aq^2}{\pi(\omega^2 + A^2q^4)}$$

と書ける。(q は還元波数ベクトル) Heisenberg model によれば A は T_c で 0 となるべき量である。一方この式を使って実験を解析するなら, A の値を評価することが出来るが, その値は T_c で 0 とはならない。

$$A(T_c) \sim 4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (\text{Fe})$$

$$3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (\text{Ni})$$

では itinerant model では T_c 近傍での A としてどのような値が期待され

るであろうか？ 相関をとり入れなければ，この巾は全く大きくなる。Bloch 波に生じた波数ベクトル q のスピン密度の揺らぎは，電子間の衝突がなければ時間 $(q v_F)^{-1}$ (v_F はフェルミ速度) でつぶれてしまう。従って ω の広がり A は

$$A = \frac{v_F}{q} \cong \frac{\hbar}{m^*} \frac{\kappa_F}{q} \cong 1$$

となる。電子間の衝突をとり入れるとこれはいくらか小さくなりうる。衝突の平均自由行程 ℓ が $\hbar^2$ に比べて充分小さいなら diffusion constant は

$$D \cong v_F^2 \tau = v_F \ell$$

であり，スピン波の寿命は $(q^2 v_F \ell)^{-1}$ となる。

A のオーダーは

$$A = v_F \ell = \frac{\hbar}{m} \kappa_F \ell \cong 0.1$$

であるが，やはり実測よりははるかに大きい値である。このことは itinerant model では臨界散乱は説明出来ないとされてきた根拠であった。

さて Izuyama らは相関をとり入れた model で議論を展開し，臨界散乱をかなり説明することに成功した。Van Hove によれば A は帯磁率 χ_0 に逆比例するが，彼らはそれまでのモデルにみられなかった χ_0 の効果をきちんと計算した。スピン相関関数と帯磁率とは次の式によって関係づけられている。

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} i [\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \omega + i0) - \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \omega - i0)]$$

一方，帯磁率のテンソル成分は，スピン密度によって表わされる応答関数のフーリエ変換で与えられるが，これを Bloch 関数の生成・消滅演算子を用いて表わすなら次のようになる。

$$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \omega) = |F(\mathbf{r})|^2 i \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \langle [\sum_k a_{k+\frac{1}{2}}^\dagger(t) \sigma_\alpha a_k(t), \sum_{k'} a_{k'}^\dagger + \sigma_\beta a_{k'+\mathbf{r}}] \rangle$$

各 $a^\dagger$, a はスピン状態に対応した成分をもつ二成分演算子， σ は Pauli のスピン行列， $F(\mathbf{r})$ は atomic form factor である。今，系の全ハミルトニアンを

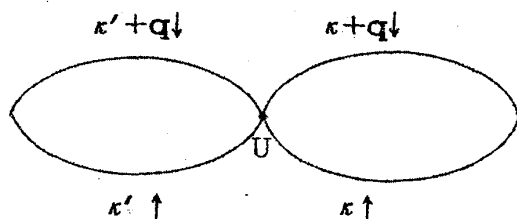
金森順次郎

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + \frac{U}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow} a_{\mathbf{k}'\downarrow}^+ a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\downarrow}$$

とにおいて (single band model) 運動方程式を作り, 上の $\chi_{\alpha\beta}$ を計算すると以下の結果が得られる。 $U=0$ の場合には帯磁率の成分は

$$\chi_{-+}(\mathbf{q}, \omega) = -|F|^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} - f_{\mathbf{k}\uparrow}}{\epsilon_{\downarrow}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - \epsilon_{\uparrow}(\mathbf{k}) - \hbar\omega}$$

となる。 $U \neq 0$ の場合には,



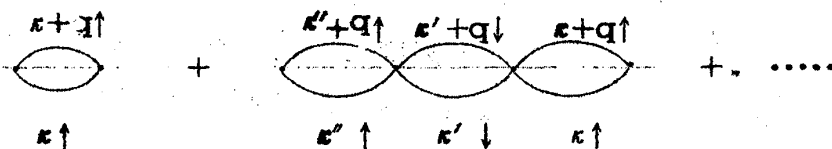
のような一電子正孔対に關与する摂動項のみを無限項までとり込むなら χ_{-+} 成分は次のようになる。

$$\chi_{-+}(\mathbf{q}, \omega) = |F|^2 \frac{-\Gamma_{-+}(\mathbf{q}, \omega)}{1 + \frac{U}{N} \Gamma_{-+}(\mathbf{q}, \omega)}$$

ここで,

$$\Gamma_{-+}(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} - f_{\mathbf{k}\uparrow}}{\epsilon_{\downarrow}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - \epsilon_{\uparrow}(\mathbf{k}) - \hbar\omega}$$

同様にして χ_{zz} 成分についてもダイアグラム



の寄与をとり込むなら

$$\chi_{zz}(\mathbf{q}, \omega) = |F|^2 \frac{\Gamma_{\uparrow}(\mathbf{q}, \omega) + \Gamma_{\downarrow}(\mathbf{q}, \omega) - 2\frac{U}{N} \Gamma_{\uparrow}(\mathbf{q}, \omega) \Gamma_{\downarrow}(\mathbf{q}, \omega)}{1 - (\frac{U}{N})^2 \Gamma_{\uparrow}(\mathbf{q}, \omega) \Gamma_{\downarrow}(\mathbf{q}, \omega)}$$

$$\Gamma_{\uparrow}(q, \omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow} - f_{\mathbf{k}\uparrow}}{\varepsilon_{\uparrow}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - \varepsilon_{\uparrow}(\mathbf{k}) - \hbar\omega} \quad \text{etc.}$$

となる。キュリー点 T_c は $\chi_{-+}(q=0, \omega=0)$ が発散する温度であるから

$$1 + \frac{U}{N} \text{Re} \Gamma_{-+}(0, 0) = 0$$

によって与えられる。 $\Gamma_{-+}(0, 0)$ は次のように計算される。

$$\text{Re} \Gamma_{-+}(0, 0) = -\frac{3N}{4\varepsilon_F} \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right\}$$

T_c 近傍での帯磁率を求めるには Γ_{-+} を $q \approx 0$, $\omega \approx 0$ で展開すればよく, Γ_{-+} の虚数部分は

$$\mathcal{I}_m \Gamma(q, \omega) = \frac{V}{2\pi} \frac{m^2}{\hbar^3} \frac{\omega}{q} \quad (|\omega| < v_F q)$$

となるから, 結局

$$\begin{aligned} \chi_{-+} &= \frac{|F|^2 (-\text{Re} \Gamma - i \mathcal{I}_m \Gamma)}{1 + \frac{U}{N} \text{Re} \Gamma + i \frac{U}{N} \frac{V}{2\pi} \frac{m^2}{\hbar^3} \frac{\omega}{q}} \\ &= \frac{|F|^2 (-\text{Re} \Gamma - i \mathcal{I}_m \Gamma) (1 + \frac{U}{N} \text{Re} \Gamma - i \frac{U}{N} \mathcal{I}_m \Gamma) q^2}{(1 + \frac{U}{N} \text{Re} \Gamma)^2 q^2 + \frac{U^2}{N^2} \left(\frac{V}{2\pi} \frac{m^2}{\hbar^3} \right)^2 \omega^2} \end{aligned}$$

これは T_c では ω の巾は 0 であり, T_c よりはずれるとそれに応じて巾を生ずるが, それは q^2 ではなく q に比例することを示している。さらに ω についての積分を行なえば, 散乱断面積は

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{constant}}{q^2 + B(T - T_c)}$$

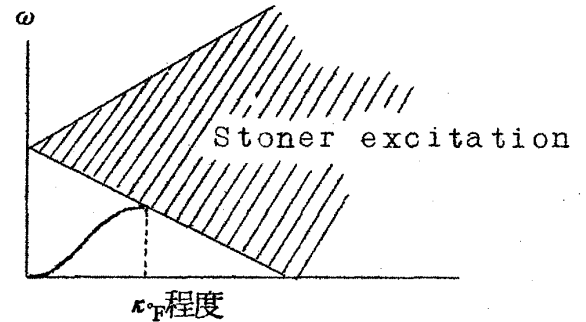
となり Van Hove の形と一致する。また実験ともよく合う。 T_c で巾が 0 とならない結果を与える理論はまだないが, 中性子散乱における q , ω 依存性についての実験が進めば, その点に関する何らかの情報が得られるかもしれない。

金森順次郎

さらに，より高温でのエネルギー巾が，Heisenberg modelでは $\frac{J}{N} (qa)^2$ (aは格子定数) 程度なのに対し，band model ではどんどん大きくなっていくが，これについても実験的検証が待たれる。最後に低温におけるスピン波のスペクトルであるが，これは χ_{-+} の分母=0より求めることが出来て

$$\omega(q) \propto q^2 \quad (q: \text{小})$$

となる。さらにスピン波間の相互作用についても議論がある。 T_c での χ の発散の次数をitinerant modelで調べてみることは残された興味ある問題であろう。



Itinerant model を別の角度から取扱ったものにA.Blandin and P.Ledrer (Nottingham Conference)があるから簡単に紹介しておこう。彼らの議論は，paramagnetic な状態にスピン波 $\vec{S}(q)$ を起こした場合系のエネルギーはどのように変化するであろうか？という問に発し， $\vec{S}(R)$ を固定した上でエネルギーを最小にする状態を変分を用いて求めようとするものである。 $U=0$ の時には，帯磁率 $\chi(q, 0)$ がわかっているものとすれば，SDW $\vec{S}(q)$ を起こした時の系エネルギーは

$$\Delta E \propto \frac{|\vec{S}(q)|^2}{\chi(q, 0)}$$

だけ上る。(外部磁場はないとしてである。)

U を考慮すれば，これは

$$\Delta E = \frac{1}{N} \sum_q \left\{ \frac{|\vec{S}(q)|^2}{\chi(q, 0)} - U |\vec{S}(q)|^2 \right\}$$

となる。ここで元の状態にはHartree-Fock 的に求められたものを考えている。フーリエ変換

$$S(q) = \sum_i S(R_i) e^{iqR_i}$$

によって real space に戻すなら，

$$\Delta E = [\phi(0) - U] \sum_i \vec{S}(R_i)^2 + \sum_{i \neq j} \phi(R_i - R_j) \vec{S}(R_i) \vec{S}(R_j)$$

ここで $\phi(R_i)$ は

$$\phi(R_i) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i}}{\chi(\mathbf{q}, 0)} d^3 \mathbf{q}$$

$$\phi(0) = \left\langle \frac{1}{\chi(\mathbf{q}, 0)} \right\rangle_{\text{Av}}$$

である。エネルギーの変化の符号を $\phi(0)$ と U の大小によって分けて考えれば、次の結果が得られる。

- ① $\phi(0) < U$ の時，localized moment が各格子点に生じ，第二項はその間の相互作用を与えると考えられる。そして $\chi(\mathbf{q}, 0)$ を最大ならしめる波数 $\mathbf{q}_{\text{max}}$ でならぶ。
- ② $\phi(0) > U$ の時，第一項は正となるが $U\chi(\mathbf{q}_{\text{max}}, 0) > 1$ は実現されるかもしれない。その場合には，SDW が出来る方がエネルギーが低いが localized moment は存在しない。Cr がこの場合に当ると思われる。（ C_r は高温では中性子散漫散乱が消える，すなわち localized magnetic moment がない。）
- ③ $\phi(0) > U$ でかつ $U\chi(\mathbf{q}_{\text{max}}, 0) > 1$ が実現されないなら nonmagnetic である。温度を考慮に入れるなら，臨界点は $U\chi(\mathbf{q}_{\text{max}}, 0) = 1$ で与えられ，それ以上では $\phi(0) < U$ は実現出来ない。しかし以上の議論では localized moment の存在によるエントロピーの効果がとり入れられていない。これを考慮すれば， ΔE を小さくするように働き，Curie 点以上で localized moment の存在を出せるかもしれない。これは Fe などの場合に相当する。

附 記

最近 Ni について常磁性状態 ($T = 1.6 T_c$) での中性子の非弾性散乱の実験が報告されている。(J.W.Cable, R.D.Lowde, C.G.Windsor and A.D.B.Woods, J. Appl. Phys. **38**, 1247 (1967))

これは $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$ の Imaginary part の直接測定である。Lowde と Windsor (preprint) の解析によれば，Itinerant Model (free electron gas + random phase approximation of the electron-electron inter-

金森順次郎

action) でよく説明することができる。