

Localized Magnetic Moments on the Virtual Bound State

金 吉 敬 人 (京大理)

(1月11日受理)

1° 最近 dilute metallic alloy の localized magnetic moments の存在を解明する幾つかの理論が提出されている。それらは Friedel¹⁾ に始まる virtual bound state の考えに基づいている。

Friedel は localized magnetic moments が存在するための条件として (a) virtual level が縮退していること、(b) exchange correlation が spin up と spin down の energy level を分離すること、(c) spin up or down の energy level が Fermi level の近傍にあり、その結果 (b) により他方の spin level が conduction band の上に存在することが本質であることを指摘しておつた。それに対し Anderson²⁾ は spin up と spin down の energy level を split するのは d-d coulomb repulsion によることを指摘し、virtual level が縮退していない場合にも Hartree-Fock 近似で localized moment の存在する解を求めた。

しかし Friedel と Anderson とは virtual level の考え方に本質的な相違がある。Friedel は Bloch wave function を用い、impurity の近傍でその wave function が大きな amplitude を持ち、energy E_K は δE の幅を有している。一方 Anderson は impurity にある d electron を localized wave function で記述している。

最近 Schrieffer と Mattis³⁾ が Green function の diagram expansion を行い、self-energy part に low density approximation を用い、 $\langle n_{ds} \rangle \lesssim 0.3$ or $1 - \langle n_{ds} \rangle \lesssim 0.3$ ($s = \pm$) の範囲で d-d Coulomb repulsion が screen されるために Anderson が指摘した d-state が縮退していない場合に localized moment が存在する解は否定されることを証明し、localized moment が存在するためには (a)(b) の条件が存在しなければならないことを証明している。

金吉敬人

本論では Anderson model で Anderson が無視した density fluctuation term を計算し、d-state が縮退していない場合には Schriffier と Mattis が指摘したように常に localized moment が存在しないことを指摘し、更に susceptibility を求める。mixing term による virtual level の幅を Δ とすると $\Delta \gg kT$ の場合に susceptibility は Pauli paramagnetism となり、 $\Delta \ll kT$ の場合に Langevin paramagnetism となる。従つて Au, Cu, Zn 及び Al と Ni (one d-hole virtual level) の alloy で localized magnetic moment が常温で観測されないのは $\Delta \gg \frac{1}{40}$ eV であるためと考えられる。

2° Hamiltonian は Anderson と同じものを用いる。

$$(1) \quad H = \sum_{K,\sigma} \epsilon(k) a_{K\sigma}^+ a_{K\sigma} + \sum_{\sigma} E_d n_{d\sigma} + U n_{d\sigma} n_{d-\sigma} \\ + \sum_{K,\sigma} V_{dK} (a_{d\sigma}^+ a_{K\sigma} + a_{K\sigma}^+ a_{d\sigma})$$

$\ll a_{d\sigma}; a_{d\sigma}^+ \gg$ の運動方程式は

$$(2) \quad \{E - E_d - U \langle n_{d-\sigma} \rangle - \sum_K \frac{|V_{dK}|^2}{E - \epsilon(K)}\} \ll a_{d\sigma}; a_{d\sigma}^+ \gg = \frac{1}{2\pi} \\ + U \ll (n_{d-\sigma} - \langle n_{d-\sigma} \rangle) a_{d\sigma}; a_{d\sigma}^+ \gg$$

Anderson は右辺の density fluctuation term $\ll (n_{d-\sigma} - \langle n_{d-\sigma} \rangle) a_{d\sigma}; a_{d\sigma}^+ \gg$ を落しているために localized moment が存在する解を得ることができた。しかしこの項は s-d mixing により d-state の density fluctuation を与える項で、U repulsion を screen する方向に働いている。故にこの項は localized moment が存在するか否かに関して重要な働きをしているので、この項を計算する。

従つて $\ll (n_{d-\sigma} - \langle n_{d-\sigma} \rangle) a_{d\sigma}; a_{d\sigma}^+ \gg$ の運動方程式は

$$(3) \quad \{E - E_d - U(1 - \langle n_{d-\sigma} \rangle) - \sum_K \frac{|V_{dK}|^2}{E - \epsilon(K)}\} \ll (n_{d-\sigma} - \langle n_{d-\sigma} \rangle) a_{d\sigma}; a_{d\sigma}^+ \gg \\ = U \langle n_{d-\sigma} \rangle (1 - \langle n_{d-\sigma} \rangle) \ll a_{d\sigma}; a_{d\sigma}^+ \gg$$

$$\begin{aligned}
 & + \ll [(n_{d-\sigma} - \langle n_{d-\sigma} \rangle), H]_+ a_{d\sigma}; a_{d\sigma}^+ \gg \\
 & + \sum_K \frac{V_{dK}}{E - \epsilon(K)} \ll [(n_{d-\sigma} - \langle n_{d-\sigma} \rangle), H]_+ a_{K\sigma}; a_{d\sigma}^+ \gg.
 \end{aligned}$$

この右辺の才2項と才3項の中、例えば才2項は

$$\begin{aligned}
 & \ll [(n_{d-\sigma} - \langle n_{d-\sigma} \rangle), H]_+ a_{d\sigma}; a_{d\sigma}^+ \gg \\
 & = \sum_K V_{dK} \{ \ll a_{d-\sigma}^+ a_{K-\sigma} a_{d\sigma}; a_{d\sigma}^+ \gg - \ll a_{K-\sigma}^+ a_{d-\sigma} a_{d\sigma}; a_{d\sigma}^+ \gg \}
 \end{aligned}$$

で、この項は mixing term を通して $d\sigma$ state に $d-\sigma$ electron が出入することを示している。従つて localized moment の存在を更に否定する方向に働く項で、従つてこれらの項を無視することができる。

従つて(3)を(2)に代入すると、

$$\begin{aligned}
 (4) \quad & \{ E - E_d - U \langle n_{d-\sigma} \rangle - \sum_K \frac{|V_{dK}|^2}{E - \epsilon(K)} - \frac{U^2 \langle n_{d-\sigma} \rangle (1 - \langle n_{d-\sigma} \rangle)}{E - E_d - U(1 - \langle n_{d-\sigma} \rangle) - \sum_K \frac{|V_{dK}|^2}{E - \epsilon(K)}} \} \\
 & \times \ll a_{d\sigma}; a_{d\sigma}^+ \gg = \frac{1}{2\pi}
 \end{aligned}$$

ここで mixing term は

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_K \frac{|V_{dK}|^2}{E - \epsilon(K) \pm i\epsilon} = \Delta E_2 \mp i\Delta$$

となるので、 ΔE_2 は単に energy shift にほかならないので無視することにする。

従つて(4)は

$$(5) \quad \ll a_{d\sigma}; a_{d\sigma}^+ \gg_{E \pm i\epsilon} = \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{1 - \langle n_{d-\sigma} \rangle}{E - E_d \pm i\Delta} + \frac{\langle n_{d-\sigma} \rangle}{E - E_d - U \pm i\Delta} \right\}$$

又は

$$(6) \quad \ll a_{d\sigma}; a_{d\sigma}^+ \gg_{E \pm i\epsilon} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{E - E_d - U' \langle n_{d-\sigma} \rangle}$$

但し

金吉 敬人

$$U' = \frac{U}{1+U\phi}$$

$$\phi = \frac{\langle n_{d-\sigma} \rangle - 1}{E - E_d \pm i\Delta}$$

故に(6)より理解されるように density fluctuation term を計算すると U-repulsion を screen することになる。

従つて(5)より

$$\begin{aligned} (7) \quad d\sigma &\equiv \frac{1}{2} (\langle n_{d\sigma} \rangle - \langle n_{d-\sigma} \rangle) \\ &= -\frac{1}{\pi} d\sigma \left\{ \tan^{-1} \frac{E_F - \epsilon_+}{\Delta} - \tan^{-1} \frac{E_F - \epsilon_-}{\Delta} \right\} \end{aligned}$$

ここで

$$\epsilon_+ = E_d + U \quad \epsilon_- = E_d.$$

(7)の解として、 $\Delta \neq 0$ の場合には

$$(8) \quad d\sigma = 0 \quad \therefore \langle n_{d\sigma} \rangle = \langle n_{d-\sigma} \rangle$$

故に mixing term が存在する場合には Anderson が指摘したように localized moment の存在は否定される。特に $\Delta \rightarrow 0$ の場合には(7)の右辺の $\{ \dots \}$ の値が $-\pi$ となり(7)は恆等式となる。しかし(5)で $\Delta \rightarrow 0$ とすると、その式は Hubbard⁴⁾ が narrow band correlation の問題で求めた解と一致する。

このように density fluctuation term まで考慮に入れると nondegenerate d state では Schriffner と Mattis が指摘したように localized moment の存在は否定される。

3° susceptibility を求めるために Anderson の Hamiltonian に field term と chemical potential の項を付加える。2° と同様の議論により再び(5)を求めることができる。但し energy 及び mixing term は例えば spin up に対し

$$\epsilon_+ \rightarrow \epsilon_+ = E_+ - \mu_B \cdot H \quad E_+ = E_d + U - \mu$$

$$\Delta \rightarrow \Delta_+ \quad (H = \text{external field}, \mu = \text{chemical potential})$$

Δ_+ の + sign は mixing term の中に field dependence があることを示している。しかしその field term E_+ の中にくり込んでしまうと $\Delta = \Delta_+$ として良い。

故に

$$(9) \quad \langle n_{d\sigma} \rangle = - \int_{-\infty}^{\infty} dE \mathcal{I}m [\langle \langle a_{d\sigma}; a_{d\sigma}^+ \rangle \rangle_{E+i\epsilon} - \langle \langle a_{d\sigma}; a_{d\sigma}^+ \rangle \rangle_{E-i\epsilon}] \frac{1}{e^{\beta E} + 1}$$

に(5)を代入すると

$$(10) \quad \langle n_{d\sigma} \rangle = (1 - \langle n_{d-\sigma} \rangle) \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{1}{e^{\beta E} + 1} \frac{\Delta}{(E - E_+^{\sigma})^2 + \Delta^2} \\ + \langle n_{d-\sigma} \rangle \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{1}{e^{\beta E} + 1} \frac{\Delta}{(E - E_+^{\sigma})^2 + \Delta^2}$$

field H で展開し linear な近似をとると

$$(11) \quad \langle n_{d\sigma} \rangle = (1 - \langle n_{d-\sigma} \rangle) \frac{1}{\pi} \left\{ F(E_-) + g(E_-) \frac{\mu_B H}{kT} \right\} \\ + \langle n_{d-\sigma} \rangle \frac{1}{\pi} \left\{ F(E_-) - g(E_-) \frac{\mu_B H}{kT} \right\}$$

但し

$$(12) \quad g(E_+) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{e^{\beta(E_+ + \Delta x)} + 1} \left(1 - \frac{1}{e^{\beta(E_+ + \Delta x)} + 1} \right) \frac{1}{x^2 + 1}$$

$$(13) \quad F(E_+) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{e^{\beta(E_+ + \Delta x)} + 1} \frac{1}{x^2 + 1}$$

故に magnetic moment は

$$(14) \quad m = \mu_B (\langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle) = \frac{(2-n)g(E_+) + ng(E_-)}{\pi + (F(E_+) - F(E_-))} \cdot \frac{\mu_B^2 H}{kT}$$

但し free electron との s-d mixing により $\langle n_{\uparrow} \rangle + \langle n_{\downarrow} \rangle = n (< 1)$ を用いた。mixing term が存在しない場合には $\langle n_{\uparrow} \rangle + \langle n_{\downarrow} \rangle = 1$ となる。

金吉敬人

a) $\beta A \ll 1$ の場合

$$\beta \rightarrow 0; F(E_+) = F(E_-) = \frac{\pi}{2}, \quad g(E_+) = g(E_-) = \frac{\pi}{4}$$

従つて susceptibility χ は

$$(15) \quad \chi = \frac{\mu^2}{2kT}$$

$$A \rightarrow 0; \frac{1}{\pi} F(E_+) \simeq \frac{1}{e^{\beta E_+} + 1}, \quad \frac{1}{\pi} g(E_+) \simeq \frac{1}{e^{\beta E_+} + 1} \left(1 - \frac{1}{e^{\beta E_+} + 1}\right)$$

$\langle n_{\uparrow} \rangle + \langle n_{\downarrow} \rangle = 1$ を用いると

$$(16) \quad m = \frac{f(E_-)(1-f(E_-)) + f(E_+)(1-f(E_+))}{1 + (f(E_+) - f(E_-))} \cdot \frac{\mu_B^2 H}{kT}$$

特に $E_d + U > \mu > E_d$ である場合には $\beta \rightarrow \infty$ ($T=0$) で $f(E_+) \simeq 0$,
 $f(E_-) \simeq 1$.

従つて susceptibility は

$$(17) \quad \chi = \frac{\mu_B^2}{kT} = \infty$$

となる。

b) $\beta A \gg 1$ の場合

$$\beta \rightarrow \infty; \frac{1}{\pi} F(E_+) \simeq \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{\pi}{2} - \tan^{-1} \left(\frac{E_+}{A} \right) \right\}$$

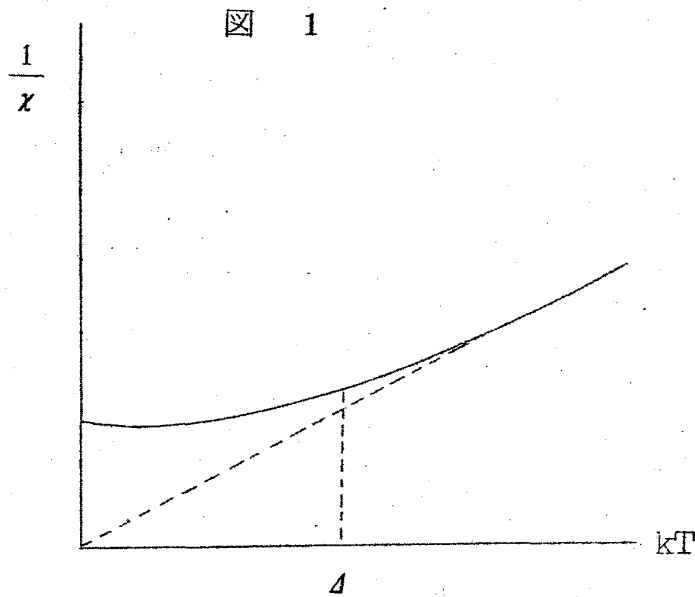
$$\frac{1}{\pi} g(E_+) \simeq \frac{kT}{\pi} \frac{A}{E_+^2 + A^2}$$

故に susceptibility は

$$(18) \quad \chi = \frac{(2-n) \frac{A}{E_+^2 + A^2} + n \frac{A}{E_-^2 + A^2}}{\pi - \tan^{-1} \frac{E_+}{A} + \tan^{-1} \frac{E_-}{A}} \mu^2 = \text{constant.}$$

故に susceptibility は図 1 のようになる。

Localized Magnetic Moments



このように Pauli paramagnetism より Langevin paramagnetism への移行が求められる。

従つて Au, Cu, Zn 及び Al と Ni (one d-hole virtual level) の alloy で localized magnetic moment が常温で観測されないのは $\Delta \gg \frac{1}{40} \text{ eV}$ であるためと考えられる。従つて

$\Delta \ll \frac{1}{40} \text{ eV}$ (小さな mixing term を有する) 場合には常温以下で Pauli paramagnetism より Langevin paramagnetism への移行が観測されるであろう。

終りに松原研の皆様に感謝します。

References

- 1) J. Friedel, "Metallic Solid Solutions"
- 2) P. W. Anderson, Phys. Rev. 124 41 (1961)
- 3) J. R. Schrieffer and D. C. Mattis, Phys. Rev. 140 A1412 (1965)
- 4) J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A276 238 (1963)