

6.2 遍歴電子磁性体の理論

同じ金属の磁性でも、伝導電子の状態と局在原子軌道のようにはっきりと性質の異なる2種類の電子状態が存在するのではなく、1種類の伝導伝導電子が伝導と磁性の両方の性質に関与しているような場合もある。このような場合の磁性を議論する出発点として、絶縁体磁性で用いられた次の Hubbard モデルがよく用いられる。そこでまず、このモデルを用いて磁性の発生の条件を調べてみよう。

$$H = \sum_{k\sigma} (\varepsilon_k - \mu) c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (6.13)$$

ここでは軌道角運動量の寄与は無視することにし、 g -因子の値はスピン角運動量の寄与を反映して -2 で与えられると考える。また、簡単のために強磁性発生の場合について考えることにする。強磁性に関係する空間的に一様な磁化の値と全電子数は次のように表される。

$$\begin{aligned} M &= \frac{1}{2} \sum_k \langle n_{k\uparrow} - n_{k\downarrow} \rangle = \frac{N_0}{2} \langle n_\uparrow - n_\downarrow \rangle \\ N &= \sum_k \langle n_{k\uparrow} + n_{k\downarrow} \rangle = N_0 \langle n_\uparrow + n_\downarrow \rangle \end{aligned} \quad (6.14)$$

(6.13) の第2項として電子間相互作用が存在するために、このモデルの取扱いを難しくしている。そこでまず、分子場近似を用いた取扱いの方法と、それによって導かれる結果について説明する。

6.2.1 分子場近似 – Stoner-Wohlfarth 理論

分子場近似では相互作用の項を次のように近似する。

$$\begin{aligned} U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} &\longrightarrow U \sum_i (n_{i\uparrow} \langle n_\downarrow \rangle + n_{i\downarrow} \langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle \langle n_\uparrow \rangle) \\ &= U \sum_k n_{k\sigma} \langle n_{-\sigma} \rangle - N_0 U \langle n_\downarrow \rangle \langle n_\uparrow \rangle \end{aligned} \quad (6.15)$$

この近似を用いることにより、相互作用のあるモデルを相互作用のない自由電子ガスの問題として取り扱いが可能となる。 z 軸方向に一様な外部磁場が存在する場合を考えると、ハミルトニアンにはゼーマンエネルギーを表す項がさらに余分に付け加わる。

$$H_Z = -H \frac{g\mu_B}{2} \sum_k (n_{k\uparrow} - n_{k\downarrow}) = \frac{h}{2} \sum_{k\sigma} \sigma n_{k\sigma}, \quad (h = 2\mu_B H)$$

分子場近似を用いた場合のハミルトニアンは以下のように表される。

$$\begin{aligned} H &= \sum_{k\sigma} (\varepsilon_{k\sigma} - \mu) c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - I \left(\frac{N^2}{4} - M^2 \right), \quad (I = U/N_0) \\ \varepsilon_{k\sigma} &= \varepsilon_k + IN/2 + \sigma\Delta, \quad \Delta = IM + h/2 \end{aligned} \quad (6.16)$$

(6.16) 式のハミルトニアンに含まれる電子数に関する $N^2/4$ に比例する項は、電子数が一定の場合、定数となるので今後無視することにする。また、 $\varepsilon_{k\sigma}$ に含まれる N に比例する項も同じ理由から、エネルギー原点の選び方の問題として無視することにする。

分子場近似による自由エネルギーは次のように求められる。

$$F(h, \mu, T) = IM^2 + F_0, \quad F_0 = -kT \sum_{k\sigma} \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{k\sigma} - \mu)}) \quad (6.17)$$

熱力学的な関係より化学ポテンシャル、外部磁場 h と全電子数、磁化の関係が次のように導かれる。

$$\begin{aligned} N(h, \mu, T) &= -\frac{\partial F}{\partial \mu} = \sum_{k\sigma} f(\varepsilon_{k\sigma}) = \sum_{\sigma} \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) f(\varepsilon + \sigma\Delta) \\ M(h, \mu, T) &= -\frac{\partial F}{\partial h} = -\frac{1}{2} \sum_k \sigma f(\varepsilon_{k\sigma}) \\ &= -\frac{1}{2} \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) [f(\varepsilon + \sigma\Delta) - f(\varepsilon - \sigma\Delta)] \end{aligned} \quad (6.18)$$

ただし状態密度 $\rho(\varepsilon)$ は次のように定義した。

$$\rho(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}})$$

(6.18) の関係を導く際に、 Δ に含まれる M が μ および h の関数であると考えなければならない。ただし、 M は自由エネルギーの安定性の次の条件から決まる。

$$\frac{\partial F}{\partial M} = 2IM + \frac{\partial F_0}{\partial M} = 2IM + I \frac{\partial F_0}{\partial \Delta} = 0$$

つまり Δ に含まれるこれらの依存性は実質的には無視できる。例えば、 μ に関する導関数は次のように表され、

$$\frac{\partial F}{\partial \mu} = \left[2IM + \frac{\partial F_0}{\partial M} \right] \frac{\partial M}{\partial \mu} + \left. \frac{\partial F_0}{\partial \mu} \right|_M = \left. \frac{\partial F_0}{\partial \mu} \right|_M, \quad \frac{\partial F}{\partial h} = \left. \frac{\partial F_0}{\partial h} \right|_M$$

$\partial M/\partial \mu$, $\partial M/\partial h$ に比例する項は寄与しないからである。

ルジャンドル変換を用いることにより、上で求めた自由エネルギー $F(h, \mu, T)$ から磁化 M 、および全電子数 N の関数としての自由エネルギー $F(M, N, T)$ を次のように求めることができる。

$$F(M, N, T) = F(h, \mu, T) + hM + \mu N \quad (6.19)$$

ただし、この式の右辺に現れる $\mu(M, N, T)$, $h(M, N, T)$ は上で導いた熱力学の関係を用いて N , M の関数として表しておくものとする。新しい自由エネルギー $F(M, N, T)$ については次の熱力学的関係が成り立つ。

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

以下では簡単のために自由エネルギーの N 依存性をしばしば省略する。

一般に $F(M, T)$ は M について偶関数となるので、次のように M について展開した形として表せる。

$$F(M, T) = F(0, T) + \frac{1}{2}a(T)M^2 + \frac{1}{4}b(T)M^4 + \dots \quad (6.20)$$

ただし、発生するモーメントの値が微小であることを想定している。この自由エネルギーの形を用いているような磁気的性質を導くことができる。例えば、有限の M の値が自由エネルギーの極小を与えるための条件は $a < 0$ で与えられることがわかる。したがって、磁化の発生するための温度は、 $a(T_c) = 0$ の条件から求められる。以下で上の展開係数の求め方について簡単に説明する。

6.2.2 基底状態の自由エネルギーの M 依存性

まず温度依存性を無視することにし、絶対零度の場合について上で導いた熱力学の関係を解くことにより自由エネルギーの M 依存性を求めてみよう。基底状態で $\Delta = h = 0$ の場合の化学ポテンシャルを μ_0 とおき、 $\mu = \mu_0 + \delta\mu$ とおくと粒子数に関する条件は次のように表すことができる。

$$N = \int^{\mu_0 + \delta\mu + \Delta} \rho(\varepsilon) d\varepsilon + \int^{\mu_0 + \delta\mu - \Delta} \rho(\varepsilon) d\varepsilon = 2 \int^{\mu_0} d\varepsilon \rho(\varepsilon)$$

$\delta\mu$ や Δ の値が微小であると考え、この条件はこれらのパラメータに関するベキ展開の形として次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \left(\int_{\mu_0}^{\mu_0 + \delta\mu + \Delta} d\varepsilon + \int_{\mu_0}^{\mu_0 + \delta\mu - \Delta} d\varepsilon \right) \rho(\varepsilon) &= \rho(\mu_0)[(\delta\mu + \Delta) + (\delta\mu - \Delta)] \\ &\quad + \frac{1}{2} \rho'(\mu_0)[(\delta\mu + \Delta)^2 + (\delta\mu - \Delta)^2] + \dots \\ &= 2\rho_0 \delta\mu + \rho_0' \Delta^2 + \dots = 0 \end{aligned} \quad (6.21)$$

ρ_0, ρ_0' はフェルミ準位での状態密度、およびそのエネルギーについての微係数を表す。同様に磁化に関する条件についても次の展開式が成り立つ。

$$\begin{aligned} 2M &= \int_{\mu_0 + \delta\mu - \Delta}^{\mu_0 + \delta\mu + \Delta} d\varepsilon \rho(\varepsilon) = \rho_0[(\delta\mu + \Delta) - (\delta\mu - \Delta)] \\ &\quad + \frac{1}{2} \rho_0' [(\delta\mu + \Delta)^2 - (\delta\mu - \Delta)^2] + \frac{1}{3!} \rho_0'' [(\delta\mu + \Delta)^3 - (\delta\mu - \Delta)^3] + \dots \\ &= 2\rho_0 \Delta + 2\rho_0' \Delta \delta\mu + \frac{1}{3} \rho_0'' \Delta^3 + \dots = 2\rho_0 \Delta + \left(\frac{\rho_0''}{3} - \frac{\rho_0'^2}{\rho_0} \right) \Delta^3 + \dots \end{aligned} \quad (6.22)$$

これが $\Delta(M)$ と M の関係を与えるものであると考え、 Δ を M に関して展開した形として次のように表すことができる。

$$\Delta = \frac{1}{\rho_0} M + \frac{1}{2\rho_0^3} \left(\frac{\rho_0'^2}{\rho_0^2} - \frac{\rho_0''}{3\rho_0} \right) M^3 + \dots = IM + \frac{h}{2} \quad (6.23)$$

さらにこれを外部磁場 h と磁化 M の関係と考えれば、次の熱力学の関係を導かれたことになる。

$$\frac{h}{2} = \left(\frac{1}{\rho_0} - I \right) M + \frac{1}{2\rho_0^3} \left(\frac{\rho_0'^2}{\rho_0^2} - \frac{\rho_0''}{3\rho_0} \right) M^3 + \dots \quad (6.24)$$

熱力学の関係 $\partial F(M, 0)/\partial M = h$ が成り立つことから、これは基底状態の自由エネルギーの M 依存性が次のように表されることを意味する。

$$F(M, 0) = F(0, 0) + \left(\frac{1}{\rho_0} - I \right) M^2 + \frac{1}{4\rho_0^3} \left(\frac{\rho_0'^2}{\rho_0^2} - \frac{\rho_0''}{3\rho_0} \right) M^4 + \dots \quad (6.25)$$

6.2.3 自由エネルギーの温度依存性

自由エネルギーの温度依存性に関しても温度に関する Sommerfeld 展開* を利用することにより、同様な取り扱いが可能である。例えば、 $\Delta = 0$ とした場合の化学ポテンシャルの温度依存性については、電子数に関する熱力学の関係を利用して次のような条件を導くことができる。

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon \rho(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{3} \rho'(\mu) (kT)^2 + \dots = \int_{-\infty}^{\mu_0} d\varepsilon \rho(\varepsilon)$$

つまり、次のような化学ポテンシャルの温度依存性が求まる。

$$\rho_0 \delta\mu(T) + \frac{\pi^2}{3} \rho_0' (kT)^2 + \dots, \quad \delta\mu(T) = -\frac{\pi^2}{3} \frac{\rho_0'}{\rho_0} (kT)^2 + \dots$$

同様に磁化 M に関する熱力学の関係の温度依存性が次のように表されることに注意し、

$$2M = 2\Delta \left[\rho(\mu) + \frac{\pi^2}{3} \rho''(\mu) (kT)^2 + \dots \right] + O(\Delta^3)$$

これに化学ポテンシャルの温度依存性 $\mu = \mu_0 + \delta\mu(T)$ を代入することにより、基底状態における M と Δ との関係が温度依存性により次のように修正されることがわかる。

$$2M = 2\Delta \rho_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{\rho_0''}{\rho_0^2} - \frac{\rho_0'''}{\rho_0} \right) (kT)^2 + \dots \right] + \dots \quad (6.26)$$

以上をまとめると、自由エネルギーの M および T 依存性が次のように表されることがわかる。

$$\begin{aligned} F(M, T) &= F(0, 0) + \left[\frac{1}{\rho_0} - I + \frac{\pi^2}{3\rho_0} \left(\frac{\rho_0''}{\rho_0} - \frac{\rho_0'''}{\rho_0^2} \right) (kT)^2 + \dots \right] M^2 + \frac{F_1}{4} M^4 + \dots \\ F_1 &= \frac{1}{\rho_0^3} \left(\frac{\rho_0''^2}{\rho_0^2} - \frac{\rho_0'''}{3\rho_0} \right) + O(T^2) \end{aligned} \quad (6.27)$$

M に関する 4 次の係数の温度依存性も同様に求めることができる。

* (参考) 電子ガスモデルの Sommerfeld (低温) 展開について
フェルミ分布関数 $f(x)$ を含む積分に関して以下の展開が成り立つ。

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) G(x) &= \int_{-\infty}^{\mu} dx G(x) + \sum_{n=1}^{\infty} g_n (kT)^{2n} \frac{\partial^{2n-1}}{\partial x^{2n-1}} G(x) \Big|_{x=\mu} \\ &= \int_{-\infty}^{\mu} dx G(x) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 G'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (kT)^4 G'''(\mu) + \dots \\ g_n &= (2 - 2^{-2(n-1)}) \zeta(2n) \end{aligned}$$

6.2.4 分子場理論を用いて得られる磁氣的性質

ここで得られた自由エネルギーの M および T 依存性を用いて以下に述べるような磁氣的な性質を導くことができる。

1. 自発磁化の発生条件

外部磁場が存在しないとき、自由エネルギーを M で展開した 2 次の係数 a が正の場合には、 $M = 0$ が一般に自由エネルギーの極小を与え、自発磁化は発生しない。一方、この値が負の場合には、有限の M の値のときに自由エネルギーが極小となり、自発磁化の発生が期待される。したがってそのための条件が以下のように求められる。

$$I\rho(\mu_0) > 1 \quad (6.28)$$

これは Stoner 条件とも呼ばれる。

2. 基底状態の飽和磁化

発生した自発磁化の値が小さいとして、自由エネルギーの展開を 4 次までで近似すれば、基底状態における自由エネルギーの極値を与える M の値は次の条件から求められる。

$$\frac{\partial F}{\partial M} = \frac{2}{\rho_0}(1 - I\rho_0)M + F_1M^3 + \dots = 0$$

これを解いて得られる M の値、

$$M_s = \left[\frac{2(I\rho_0 - 1)}{\rho_0 F_1} \right]^{1/2}$$

は飽和磁化と呼ばれる。ただし、金属磁性の場合は、絶縁体磁性体と異なり、実際には飽和磁化の値は飽和しているわけではなく、磁場をかけることにより一般には増大する。

3. 臨界温度

すでに説明したように、自由エネルギーの M に関する 2 次の展開係数 a の値がゼロとなることを、系に有限の自発磁化が発生のための条件とみなすことができる。得られた自由エネルギーのこの係数の値がゼロとなる温度として臨界温度 T_c を定義すると、これは次のように求まる。

$$\frac{\pi^2}{3} \left(\frac{\rho_0''}{\rho_0} - \frac{\rho_0'^2}{\rho_0^2} \right) (kT_c)^2 = I\rho_0 - 1 = \frac{\rho_0 F_1}{2} M_s^2$$

すでに求められている M_s についての結果を利用すると、上の T_c と M_s の間に比例関係が成り立つことも導かれる。飽和磁化や臨界温度の値を用いることによって、自由エネルギーの磁化、および温度依存性を次のような簡単な形に表すこともできる。

$$F(M, T) = F(0, 0) + \frac{F_1}{2} M_s^2 (T^2/T_c^2 - 1) M^2 + \frac{F_1}{4} M^4 + \dots$$

4. 等温磁化曲線 (磁気状態方程式)

ここで仮定しているように、磁化について 4 次までの展開で自由エネルギーがよく近似できる場合には、熱力学的な関係式により、外部磁場と磁化の間に次の関係が成り立つ。

$$h = F_1(T^2/T_c^2 - 1)M + F_1M^3$$

つまり、外部から加えた磁場 h に対して系に誘起された磁化 M を測定して求めた磁化測定の結果は、得られた M^2 の値と h/M の比の値の間により比例関係があることが予想される。このような理由からよく金属磁性体についての磁気測定によって得られた実験データは、 M^2 の値を h/M の比の値に対してプロットする方法がよく用いられる。これを Arrott プロットと呼んでいる。自発磁化の値が微小な金属磁性体については、このプロットをするとよい直線性が得られることが知られている。各温度における直線と縦軸の切片から自発磁化の値が、また直線の傾きの逆数から F_1 の値が求められる。

5. 常磁性磁化率

臨界温度より高温でも、外部磁場の印加することにより、次のように与えられる h に比例する磁化が発生する。

$$h = F_1(T^2/T_c^2 - 1)M$$

この比例係数から磁化率の温度依存性が次のように得られる。

$$\chi(T) = \frac{T_c^2/F_1}{T^2 - T_c^2}$$

この温度依存性は、絶縁体磁性のハイゼンベルグモデルの示すキュリー・ワイス則とは異なる温度依存性であることに注意する必要がある。実際には、多くの金属磁性ではキュリー・ワイス則によく従う温度依存性が観測されている。

6.2.5 分子場近似に基づく相転移モデルの妥当性

ハイゼンベルグモデルの相転移温度は、各磁性原子の磁気モーメントが消失する温度を表すものではない。ハイゼンベルグモデルの背景にあるモット絶縁体の場合、モーメントの大きさを変化させるためのエネルギーは Hund 則に関係したり、原子内のクーロン相互作用エネルギーに関係するため極めて大きな値をもっている。したがって、転移温度より高温の常磁性相においてもモーメントが消失することはなく、磁気モーメントは、依然として存在する。磁気モーメント間の配向についての秩序が失われる温度が相転移温度である。金属中の不純物原子上に局在モーメントが発生する問題に関しても、モーメントが発生するための条件と、発生後のモーメントの磁気的な性質に関係する温度尺度は異なるものである。多数の不純物が含まれる場合には、不純物スピン間の相対的な空間的配向の自由度を支配する RKKY 相互作用などによって磁気的性質が決まる。

金属磁性の相転移温度も、その温度で磁気モーメントの値が完全に消失する温度であると簡単には考え難い。このような視点に立つと、分子場近似を用いて求めた相転移温度は、普通の意味での磁気的な相転移温度のことではなく、むしろ磁気モーメントの発生の条件に対応するものと見なすべきである。一般に金属の場合に、各原子位置で磁気モーメントを発生させようとする、金属結合エネルギーが不利になるのでバンド幅の尺度で決まるエネルギーを必要とする。バンド幅はフェルミエネルギーと同程度の高いエネルギーをもつので、金属の場合には一般に大きなスピン分極が発生することはない。また、分極した隣あう原子の電子スピンの向きを自由に換えようとする場合にも、一般的にバンド幅の尺度で決まる高いエネルギーが必要である。Stoner-Wohlfarth 理論として紹介した考え方では、モーメント自身がいろいろな値をもつ比較的高いエネルギーをもつ状態だけを考慮に入れ、相転移を議論したことに対応する。

通常の場合に問題となる固体の磁気的性質は、フェルミ温度などよりずっと低温の常温以下の温度領域に関係するものである。このことから、よりエネルギーの低い励起がこれに関与しているものと考えざるを得ない。例えば、強磁性体の場合、空間的に一様にそろって発生した磁気モーメントを、方向がそろったまま別な方向へ向きを変える場合には、ほとんどエネルギーを要しない。隣あうスピンの相対的な配向がほんのすこしずつ変化するようなスピン配置についても、それほど大きなエネルギーが必要でないことも直感的に理解できる。これは、ハイゼンベルグモデルのとき考えたスピン波に対応するものと考えられる。

低温相における秩序が相転移によって消失することについて、ボース粒子的なゆらぎが重要であることについてもすでに説明した。このゆらぎに対応するものとしては、モーメントの値自身の変化を伴うものではなく、ハイゼンベルグモデルにおける低温のスピン波に対応するような、モーメント間の配向の変化に対応するような低いエネルギーの励起モードを考えるべきである。つまり、金属磁性体の性質の理解には、どのような低エネルギーの励起が存在するかをまず理解しておく必要がある。一見すると、Stoner-Wohlfarth 理論を用いてうまく説明できるように見える現象も存在するが、金属磁性（遍歴電子磁性）の問題を包括的に理解するためには、系のもつ低いエネル

ギー領域の磁気励起（スピンゆらぎ）の寄与を熱力学に反映させる必要があることが現在知られている。

磁性体の低エネルギー励起の問題について詳しく説明する前に、ここではまず磁化率の異方性や金属磁性体のスピン波について簡単に触れておく。

6.2.6 磁化率の異方性とスピン波の存在

自由エネルギー F が磁化の絶対値の関数である場合について考えてみよう。これは自由エネルギーが次のような形に表されることに対応する。

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

系が球対称性をもつ場合がこれに対応する。 z 軸方向にかけた外部磁場によりいま様な磁化が同じ方向を向いている場合、つまり $\mathbf{M} = (0, 0, M)$ 、の場合を考えると次の関係が成り立つ。

$$\frac{\partial M}{\partial M_z} = \frac{M_z}{M} = 1, \quad \frac{\partial M}{\partial M_x} = \frac{M_x}{M} = 0$$

これらを利用すると、自由エネルギーの磁化の各成分についての導関数が次のように表されることがわかる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial M_z} &= \frac{M_z}{M} \frac{\partial F}{\partial M} = \frac{\partial F}{\partial M}, \quad \frac{\partial F}{\partial M_x} = \frac{M_x}{M} \frac{\partial F}{\partial M} = 0 \\ \frac{\partial^2 F}{\partial M_z^2} &= \left(\frac{1}{M} - \frac{M_z^2}{M^3} \right) \frac{\partial F}{\partial M} + \frac{M_z^2}{M^2} \frac{\partial^2 F}{\partial M^2} = \frac{\partial^2 F}{\partial M^2} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial M_x^2} &= \frac{1}{M} \frac{\partial F}{\partial M} \end{aligned}$$

磁化率の値は自由エネルギーの磁化に関する 2 次の導関数に關係している。上で得られた結果は、低温で自発磁化が発生した場合、外部磁場を発生した自発磁化にたいして同じ（平行）方向にかけると垂直にかけるとで、磁化率の値がそれぞれ以下に示すように異なる値をもつことがわかる。

$$\chi_{\perp}^{-1} = \frac{\partial H}{\partial M}, \quad \chi_{\parallel}^{-1} = \frac{H}{M} \quad (6.29)$$

外部磁場が存在しない $H = 0$ 場合、磁化の垂直方向の自由エネルギーの曲率がゼロであることがわかる。これは、すべての磁気モーメントの方向を揃えたまま、全体の方向を変えようとしてもエネルギーを要しないことに対応している。

互いの向きを揃えたままの全体の磁気モーメントの方向の微小変化は、波数 $q = 0$ のエネルギー励起であると考えられる。一方、お互いの相対的なモーメントを少しずつ変化させることは、小さな波数 q の値に対応する長波長の励起と考えることができる。金属磁性体の場合も、例えば強磁性の場合は波数空間の原点近傍の限られた領域において、ハイゼンベルグモデルのスピン波に対応する、寿命の長いスピン波が存在することが知られている。そのエネルギーと波数との分散関係は、ハイゼンベルグモデルの場合と同様に、長波長の極限で次のように与えられる。

$$\omega_q = Dq^2, \quad (q \simeq 0) \quad (6.30)$$

ハイゼンベルグモデルとの違いは、金属の多くの場合にスピン波の存在が波数空間の狭い一部の領域だけに限られることである。それ以外の領域では、存在しても有限の短い寿命をもつモードとして存在するだけである。

このようなスピン波に対応する低エネルギーの励起モードは、Stoner-Wohlfarth の分子場近似に基づく理論には考慮されていない。とりあえず、金属磁性体特有の低エネルギー磁気励起のふるまいを以下に説明する。

6.3 遍歴電子磁性体の磁気励起

基底状態からのエネルギー励起を理解するために格子振動の場合を例にとりて考えてみる。結晶中の原子（簡単のため 1 次元を考える）の平衡位置 x_i からのずれを δx_i とすると、調和近似を用いた場合の格子歪みによるポテンシャルエネルギーの増加は、原子間距離の平衡値からのずれの 2 乗、つまり $(\delta x_i - \delta x_j)^2$ の和で表すことができる。このようなポテンシャルエネルギーの存在により、原子変位 δx_i は結晶中で振動運動を行なう。この原子変位の運動を調べることによって系の励起エネルギーについての知見を得ることができる。結晶中の変位と歪みエネルギーとの関係は弾性率によって決まるが、これは外力を加えたことによる結晶の変形（応答）と結び付いている。

磁性体の励起エネルギーについても同様に考えることができる。その場合、外力は外部から加えられた磁場に、原子変位には原子スピンの熱平均値からのずれが対応する。以下では、分子場近似に基づき熱平衡状態からの変位が小さいと仮定し、遍歴電子磁性体の磁気的な励起エネルギーについて調べてみよう。

6.3.1 Random Phase Approximation – RPA

磁性体の励起エネルギーについて知るには、外部から磁場を加えたときの系の応答について調べる必要がある。そこで、ここでは空間的、時間的に変動するような磁場、

$$\mathbf{B} = (B \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t), B \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t), 0)$$

を加えた場合の系の応答について調べてみよう。ゼーマンエネルギーは次のようになる。

$$\begin{aligned} H_Z &= 2\mu_B \sum_i \mathbf{B}_i \cdot \mathbf{S}_i = \mu_B B \sum_i \left[e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i - \omega t)} (S_i^x - iS_i^y) + e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i - \omega t)} (S_i^x + iS_i^y) \right] \\ &= \mu_B B \sum_i \left[e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i - \omega t)} S_i^- + e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i - \omega t)} S_i^+ \right] \end{aligned}$$

実空間におけるスピン演算子が波数に関する和として次のように表されることを利用し、

$$S_i^- = \frac{1}{N_0} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_i} c_{\mathbf{k}+\mathbf{p}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}$$

これを上のゼーマンエネルギーの式に代入し、原子位置 i に関する和を実行すると H_Z は次のように表される。

$$H_Z = \mu_B B \sum_{\mathbf{k}} \left(e^{-i\omega t} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} + \text{h.c.} \right) \quad (6.31)$$

外部磁場によるゼーマンエネルギーの存在のために期待値、 $\langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle$ や $\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \rangle$ が有限の値を持つと考えて、この期待値に関する運動について調べて見よう。全ハミルトニアン H_{tot} はハバードモデルとゼーマン項の和として与えられるものとする。

$$H_{tot} = H + H_Z$$

一般に演算子 $A(t)$ の運動方程式は次のように与えられる。

$$i \frac{\partial A(t)}{\partial t} = [A(t), H] \quad (6.32)$$

まず、 $c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}$ と運動エネルギーとの交換関係は次のように求められる。

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}'\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}'} [c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}, c_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma}] &= \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger [c_{\mathbf{k}\uparrow}, c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}] + \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} [c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}] c_{\mathbf{k}\uparrow} \\ &= (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} \end{aligned}$$

ゼーマン項との交換関係も同様に次のように計算できる ($\hbar = \mu_B B$)。

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}'} [c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}, c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\downarrow}] &= c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger [c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}] + [c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}, c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger] c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\downarrow} \\ &= c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} - c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} \end{aligned}$$

クーロン相互作用についての交換関係の計算は少し面倒であるが、ここではまずこの項が次のように波数についての和の形として表されることに注意する。

$$H_U = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} = \frac{U}{N_0} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', p} c_{\mathbf{k}+\mathbf{p}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\downarrow}$$

外部磁場の影響で分子場が発生したと考え、この項は次のように近似することができる。

$$\begin{aligned} H_U &\simeq -I \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', p} \left(\langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\downarrow} \rangle c_{\mathbf{k}'-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} + \langle c_{\mathbf{k}'-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle c_{\mathbf{k}+\mathbf{p}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\downarrow} \right) \\ &= -I \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', p} \left(\langle c_{\mathbf{k}'+(\mathbf{k}+\mathbf{p}-\mathbf{k}')\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\downarrow} \rangle c_{\mathbf{k}+(\mathbf{k}'-\mathbf{p}-\mathbf{k})\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} + \langle c_{\mathbf{k}+(\mathbf{k}'-\mathbf{p}-\mathbf{k})\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle c_{\mathbf{k}'+(\mathbf{k}+\mathbf{p}-\mathbf{k}')\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\downarrow} \right) \\ &= -I \sum_{\mathbf{k}} \left(\sum_{\mathbf{k}'} \langle c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\downarrow} \rangle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} + \sum_{\mathbf{k}'} \langle c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \right) \end{aligned}$$

ここでは、外部磁場と同じ波数をもつ期待値だけが有限の値をもつと考えた。この結果は外場によるゼーマンエネルギーと同じ形をしているので、相互作用の影響は \hbar に次のような余分な項が付け加わったものと見なすことができる。

$$-I \sum_{\mathbf{k}'} \langle c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle, \quad -I \sum_{\mathbf{k}'} \langle c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\downarrow} \rangle$$

ここでさらに期待値が外部磁場と同じ時間依存性をもつと考えてその時間依存性を次のように仮定する。

$$\langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle (t) = u_{\mathbf{k}q} e^{i\omega t}$$

すると、運動方程式から係数 $u_{\mathbf{k}q}$ に対する以下の関係が導かれる。

$$-\omega u_{\mathbf{k}q} = (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) u_{\mathbf{k}q} + (\hbar - I \sum_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'q}) (n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} - n_{\mathbf{k}\uparrow})$$

これは次のように表すこともできる。

$$(\omega + \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) u_{\mathbf{k}q} = -\hbar (n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} - n_{\mathbf{k}\uparrow}) + I (n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} - n_{\mathbf{k}\uparrow}) \sum_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'q}$$

したがって、外部磁場によって誘導された磁化の期待値が次のように求まる。

$$\langle S_q^- \rangle = \sum_k u_{kq} e^{i\omega t} = -h e^{i\omega t} \sum_k \frac{n_{k+q\downarrow} - n_{k\uparrow}}{\omega + \varepsilon_k - \varepsilon_{k+q}} + I \sum_k \frac{n_{k+q\downarrow} - n_{k\uparrow}}{\omega + \varepsilon_k - \varepsilon_{k+q}} \sum_{k'} u_{k'q} e^{i\omega t}$$

波数および周波数に依存した磁化率を $\chi(q, \omega) = \sum_k \langle c_{k+q\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow} \rangle / (-h e^{i\omega t})$ で定義すると、 $\chi(q, \omega)$ は、ここで用いた近似の範囲で次のように与えられる。

$$\chi(q, \omega) = \chi_0(q, \omega) + I \chi_0(q, \omega) \chi(q, \omega), \quad \chi(q, \omega) = \frac{\chi_0(q, \omega)}{1 - I \chi_0(q, \omega)} \quad (6.33)$$

ただし、 $\chi_0(q, \omega)$ は以下のように定義される相互作用のない場合の磁化率である。

$$\chi_0(q, \omega) = \sum_k \frac{n_{k+q\downarrow} - n_{k\uparrow}}{\omega + \varepsilon_k - \varepsilon_{k+q}} = \sum_k \frac{f(\varepsilon_{k+q}) - f(\varepsilon_k)}{\omega + \varepsilon_k - \varepsilon_{k+q}} \quad (6.34)$$

周波数に依存した磁化率のことを動的磁化率と呼ぶこともある。一方、この $\omega = 0$ 成分は静的磁化率と呼ばれる。上の式で波数 k に関する和が分母をゼロにする項を含むことからわかるように、動的磁化率は有限の ω の値に対して虚数成分をもつことがわかる。これは減衰の効果を表す。動的磁化率の実部、虚部は次のように定義される。

$$\lim_{\delta \rightarrow 0^+} \chi(q, \omega + i\delta) = \chi'(q, \omega) + i\chi''(q, \omega)$$

6.3.2 電子ガスモデルに対する動的磁化率

動的磁化率の波数、および周波数依存性を簡単な電子ガスモデルを用いて調べてみることにする。まず、相互作用のない場合に対する $\chi_0(q, \omega)$ の基底状態の場合についての計算のしかたについて簡単に説明する。エネルギーの分散関係が $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$ で与えられることに注意し、波数の和を積分で置き換えると、 $\chi_0(q, \omega)$ は次のように表される。

$$\begin{aligned} \chi_0(q, \omega) &= \frac{V k_F^3}{(2\pi)^3 \varepsilon_F} \int d^3x \left[\frac{1}{\nu + (\mathbf{x} - \mathbf{p})^2 - x^2} - \frac{1}{\nu + x^2 - (\mathbf{x} + \mathbf{p})^2} \right] \\ &= \frac{2\pi V k_F^3}{(2\pi)^3 \varepsilon_F} f(p, \nu) \end{aligned} \quad (6.35)$$

ここで、波数とエネルギーについてはそれぞれフェルミ波数 k_F 、フェルミエネルギー ε_F を用いて規格化を行なった。つまり、 $k = k_F x$, $\varepsilon_k = \varepsilon_F x^2$, $\omega = \varepsilon_F \nu$ 。また、上の第1項は $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$ の置換えを行ない、新たな波数 \mathbf{k}' の原点についての半径 k_F の球内の積分の形として表した。半径 1 の球内についての積分を極座標で表し、角度積分をまず実行すると次の結果が得られる。

$$\begin{aligned} f(p, \nu) &= \int_0^1 dx x^2 \int_{-1}^1 dz \left(\frac{1}{\nu + p^2 - 2xpz} - \frac{1}{\nu - p^2 - 2xpz} \right), \quad (z = \cos \theta) \\ &= \frac{1}{2p} \int_0^1 dx x \left[-\ln \left(\frac{\nu + p^2 - 2xp}{\nu + p^2 + 2xp} \right) + \ln \left(\frac{\nu - p^2 - 2xp}{\nu - p^2 + 2xp} \right) \right] \\ &= \frac{1}{2p} \int_0^1 dx x \left[-\ln \left(\frac{p_+ + x}{p_+ - x} \right) + \ln \left(\frac{p_- + x}{p_- - x} \right) \right] \\ p_+ &= -\frac{\nu + p^2}{2p}, \quad p_- = -\frac{\nu - p^2}{2p} \end{aligned}$$

動径方向に関する積分も参考に示した不定積分の式を利用して実行でき、最終的に以下の結果が得られる。

$$f(p, \nu) = \frac{1}{2p} \sum_{\sigma=\pm 1} \sigma \left[\frac{1}{2}(p_\sigma^2 - 1) \ln \left(\frac{p_\sigma + 1}{p_\sigma - 1} \right) - p_\sigma \right] \quad (6.36)$$

• 参考: 以下の不定積分が成り立つ。

$$\begin{aligned} \int dx x \log(a+x) &= \frac{1}{2}(x^2 - a^2) \log(a+x) - \frac{1}{4}x^2 + \frac{1}{2}ax \\ \int dx x \log(a-x) &= \frac{1}{2}(x^2 - a^2) \log(a-x) - \frac{1}{4}x^2 - \frac{1}{2}ax \\ \int dx x \log\left(\frac{a+x}{a-x}\right) &= \frac{1}{2}(x^2 - a^2) \log\left(\frac{a+x}{a-x}\right) + ax \end{aligned}$$

動的磁化率の q, ω 依存性について調べてみる。まず、 ω 依存性に関しては実部は偶関数、虚部は奇関数であることを示すことができる。実部に関しては、長波長の極限で $|p_\pm| \ll 1$ が成り立つことから、次のような展開が成り立つ。

$$\begin{aligned} f'(p, \nu) &= -\frac{1}{2p} \sum_{\sigma=\pm} \sigma [2p_\sigma - (1 - 1/3)p_\sigma^3 - (1/3 - 1/5)p_\sigma^5 + \dots] \\ &= 1 - \frac{1}{4}p^2 - \frac{1}{12}(\nu/p)^2 - \dots \end{aligned} \quad (6.37)$$

ただし、定義から次の関係が成り立つことを利用した。

$$\begin{aligned} p_+ - p_- &= -p \\ p_+^3 - p_-^3 &= (p_+ - p_-)(p_+^2 + p_+p_- + p_-^2) = -p[p^2 + (\nu^2 - p^4)/4p^2] \end{aligned}$$

虚数部は関数 $f(p, \nu)$ に含まれる対数関数の引数が負になる場合に現れる。 $\sigma = \pm$ のそれぞれに対して、 $|p_\sigma| > 1$ の場合は引数は正となり虚数部への寄与が現れない。この条件は次のように表される。

$$\begin{aligned} \nu < -(p+1)^2 + 1 = \nu_+^l(p), & \quad \left(1 < p_+ = -\frac{\nu + p^2}{2p} \right) \\ \nu > -(p-1)^2 + 1 = \nu_+^u(p), & \quad \left(p_+ = -\frac{\nu + p^2}{2p} < -1 \right) \end{aligned}$$

および、

$$\begin{aligned} \nu < (p-1)^2 - 1 = \nu_-^l(p), & \quad \left(1 < p_- = -\frac{\nu - p^2}{2p} \right) \\ \nu > (p+1)^2 - 1 = \nu_-^u(p), & \quad \left(p_- = -\frac{\nu - p^2}{2p} < -1 \right) \end{aligned}$$

これらの条件が成り立たない $\nu_\sigma^l(p) < \nu < \nu_\sigma^u(p)$ の場合に虚数部分が現れる。虚数部分は上の条件を利用して次のように表すこともできる。

$$\text{Im}f(p, \nu + i\delta) = \text{Im} \frac{1}{4p} \sum_{\sigma=\pm 1} \sigma (p_\sigma^2 - 1) \ln \left(\frac{\nu_\sigma^u(p) - \nu - i\delta}{\nu_\sigma^l(p) - \nu - i\delta} \right) \quad (6.38)$$

低い周波数の場合で、上の2つの条件が両方とも成り立たない場合には虚数部は次のように与えられる。

$$f''(p, \nu) = \frac{\pi}{4p}(p_+^2 - p_-^2) = \frac{\pi\nu}{4p}$$

以上をまとめると、動的磁化率の波数依存性は長波長、低周波数の極限で次のように表される。

$$\begin{aligned} \chi^{-1}(q, \omega) &= \chi_0(0, 0)^{-1} [1 - p^2/4 + i\pi\nu/p + \dots]^{-1} - I \\ &= \chi_0(0, 0)^{-1} - I + Aq^2 - iC\omega/q + \dots \end{aligned} \quad (6.39)$$

相互作用がない自由電子ガスモデルの場合の動的磁化率の値が有限となる境界を図1に示す。図2には動的磁化率の実数部(実線)、虚数部(破線)の周波数依存性を参考のため示した。常磁性の場合は、それぞれ周波数に関して偶関数、奇関数である。

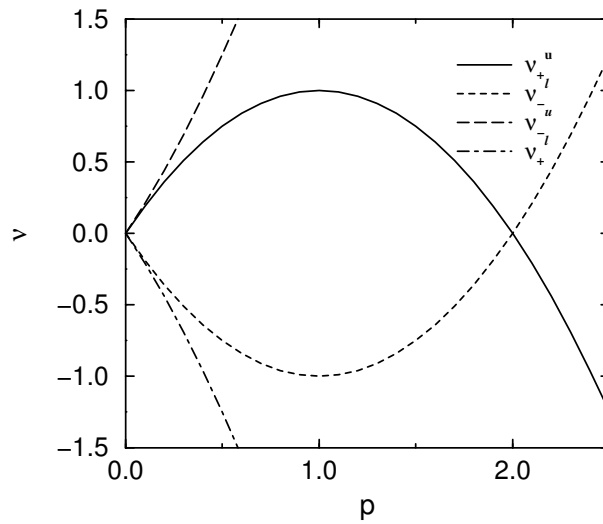


図1: 電子ガスモデルの動的磁化率の虚数部

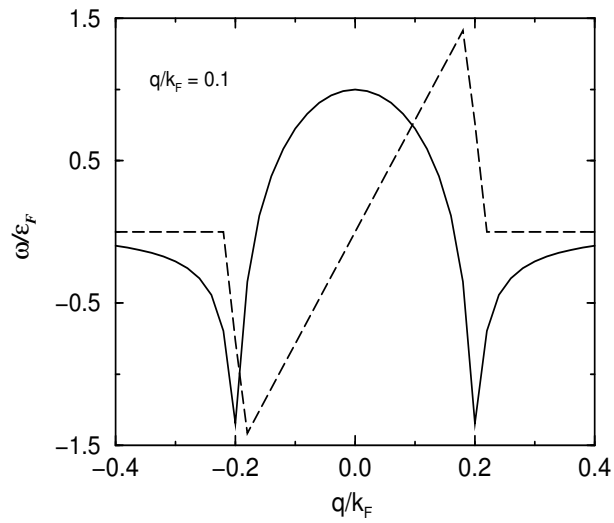


図 2: 電子ガスモデルの動的磁化率の実数部、虚数部の周波数依存性

相互作用が存在する場合の動的磁化率の虚数部分の周波数依存性を図 3 に示す。図の個々のグラフは $\alpha = 0.9$ の場合について、波数がそれぞれ $q/k_F = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ に対応する $\text{Im}\chi(q, \omega)$ の ω 依存性を表している。

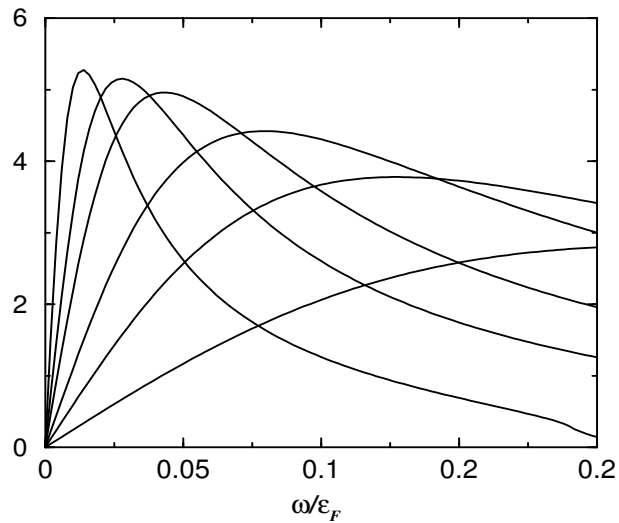


図 3: 動的磁化率の虚数部の周波数依存性