

講義ノート 磁性 第14回

2022年7月13日 勝本信吾 東京大学物性研究所(理学系研究科物理学専攻)

前回、ようやくその「とぼ口」にたどり着いた自己無撞着 (self-consistent renormalization, SCR) スピンゆらぎ (spin fluctuation, SF) 理論について、見ていくことにしよう。前回も述べたように、SCR-SF 理論は、HF 近似の問題に対してモデルを一から取り直すのではなく、近似の改良によって解決しているというアプローチから生まれ、大きな成功を収めたものである [1]。「とぼ口」にたどり着くだけでも丸二週かかっており、最初の論文 [1] の詳細も、とても一回で紹介できるものではなく、ここでは、[2, 3] などに沿って、理論の「骨組み」を紹介する。詳細を知りたい方は、このトピックスのモノグラフ [4, 5, 6]、更には現論文などにあたっていただきたい*1。

6.5.1 弱い金属強磁性，パラマグノン

SCR-SP 理論の動機として、創始者の一人である川畑は、 $ZrZn_2$, Sc_3In , Ni_3Al のような弱い金属強磁性の発見が大きなものであった、と述べている [2]。また、SCR-SF 理論の代名詞でもある守谷の教科書 [4] では、伊豆山、久保によるパラマグノンの理論 [7] が SCR-SF 理論の前振りとして示されている。

そこで、まずパラマグノンについて考える。パラマグノンは、静的な強磁性発現には至っていないが、スピン間相互作用の影響があり強磁性発現条件に近い状態にある系に生じるスピン波である。こういった系としては、例えば合金化によって強磁性になりやすいパラジウム (Pd) など、強磁性に近い金属や [8]、金属ではないが、核スピンを持つヘリウム 3 なども挙げることができる。超流動ヘリウム 3 のマグノン (パラマグノン) 系が BEC を起すことが見いだされたのはかなり以前の事である [9, 10]。反強磁性秩序に近い領域の酸化物高温超伝導体 [11]、鉄系の高温超伝導体 [12] などでもパラマグノンの存在が確認され、分散関係などが求められている。

遍歴電子系のマグノンについては、動的帯磁率に対する平均場近似である RPA において、強磁性基底状態に対して記述されていることをすでに見た。これは、「マグノン系」を考えることで、スピンゆらぎが励起状態として考慮されていることを示す。そして、スピンの集団励起を考慮することで、励起状態のエネルギーが静的 HF 近似に比べて著しく低くなることを示唆している。にも関わらずこの単純な RPA では、有限温度での帯磁率の温度変化等の平均場理論の問題を解決できていない。これは、有限温度の熱平衡状態に対してスピンゆらぎが取り込まれていないためと考えられる。そこで、それをまず常磁性状態に対して考えよう、というのがパラマグノンの理論である。

Hellmann-Feynman の定理

まず、次の一般的定理を証明する。一般に、パラメーター p を含むハミルトニアン

$$\mathcal{H}(p) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(p) \quad (6.95)$$

の、規格化固有状態を $|p, n\rangle$ 、その固有エネルギーを $E_n(p)$ とする。 δp を微小量として、 $\mathcal{H}(p + \delta p)$ の固有状態の変化を、元の固有状態の 1 次結合で表し、

$$|p + \delta p, n\rangle = |p, n\rangle + \sum_m C_m |p, m\rangle \quad (6.96)$$

とする。 $C_m = c_m \delta p$ と線形近似できるとすると、

$$\langle p + \delta p, n | p + \delta p, n \rangle = |1 + c_n \delta p|^2 \langle p, n | p, n \rangle + \sum_{m \neq n} |c_m|^2 |\delta p|^2 \langle p, m | p, m \rangle$$

*1 国際的には、磁性の教科書では、ロジックを追うのが大変なスピンゆらぎ理論を紹介しているものは希で、遍歴電子磁性の解説では、単純 HF 近似の後すぐに DFT や改良型の GGA の話が始まることが多い。これら第一原理計算も、HF の改良型と思えば、何を計算しているのかわからないだけでほぼ同じことを行っているものと思われる。

であるから、規格化条件によって $c_n = 0$ すなわち、 δp の1次の範囲では $C_n = 0$ である。したがって、 δp の1次の範囲で

$$\langle p + \delta p | \mathcal{H}(p) | p + \delta p \rangle = \langle p | \mathcal{H}(p) | p \rangle = E_n(p) \quad (6.97)$$

である。これにより、

$$\begin{aligned} E_n(p + \delta p) &= \langle p + \delta p, n | \mathcal{H}(p + \delta p) | p + \delta p, n \rangle \\ &= \left\langle p + \delta p, n \left| \mathcal{H}(p) + \delta p \frac{\partial \mathcal{H}(p)}{\partial p} \right| p + \delta p, n \right\rangle \\ &= E_n(p) + \delta p \left\langle p, n \left| \frac{\partial \mathcal{H}(p)}{\partial p} \right| p, n \right\rangle. \end{aligned} \quad (6.98)$$

すなわち、

$$\frac{dE_n(p)}{dp} = \left\langle p, n \left| \frac{\partial \mathcal{H}_1(p)}{\partial p} \right| p, n \right\rangle \quad (6.99)$$

が成り立つ。これを **Hellmann-Feynman の定理** と呼ぶ。

この定理より、Hamiltonian $\mathcal{H}(p)$ に対する系の自由エネルギーを $F(p)$ と書くと、

$$\frac{\partial F(p)}{\partial p} = \frac{1}{Z} \sum_n \exp \left[\frac{-E_n(p)}{k_B T} \right] \frac{\partial E_n(p)}{\partial p} \quad (6.100)$$

である。

式 eq. (6.95) で、 $\mathcal{H}_1(p)$ を相互作用定数 I の関数の相互作用 Hamiltonian \mathcal{H}_I であるとする、相互作用定数を $I: 0 \rightarrow I$ として相互作用を導入したとすると、自由エネルギーの相互作用による補正項は、 I の関数として

$$F(I) = F(0) + \int_0^I \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}_{I'}}{\partial I'} \right\rangle dI' \quad (6.101)$$

で与えられる。

以上を応用して、強磁性条件に近い系でスピンゆらぎによる比熱に対する寄与を考えよう。ここで、Hubbard 模型、式 (6.29) で、

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}, s} \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s} + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I \quad (6.102)$$

としてみる。第1項目を変換した時と同様に、 \mathbf{R}_i を格子ベクトルとして、

$$c_{is} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{k}} a_{\mathbf{k}s} \quad (6.103)$$

として、(6.83c) の場合と同様に、 \mathcal{H}_I を

$$\mathcal{H}_I = \frac{U}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\downarrow} \quad (6.104)$$

と書こう。相互作用パラメーター $I = U/N$ とすることができる。さて、式 (6.78) の notation を若干変更して

$$\left. \begin{aligned} S_+(\mathbf{q}) &= \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}, \\ S_-(\mathbf{q}) &= \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow} \end{aligned} \right\} \quad (6.78)$$

のように書こう。式 (6.104) の右辺の和の中の2つの演算子を入れ替えて、フェルミオンの交換関係より

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_I &= I \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} (\delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}'-\mathbf{q}} - a_{\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\downarrow}^\dagger) \\ &= I \left[\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\downarrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} \right] \end{aligned} \quad (6.105)$$

とする. 和を取る \mathbf{q} について, $\mathbf{q} \rightarrow -\mathbf{q} + \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ という置換を行うと, $\mathbf{k} + \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{k} - \mathbf{q} + \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{q}$ で, 同様に, $\mathbf{k}' - \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{q}$ であるから, 式 (6.78) を使って

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_I &= I \left[\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} \right] \\ &= I \left[\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} - \sum_{\mathbf{q}} S_+(-\mathbf{q}) S_- (\mathbf{q}) \right] = I \left[\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{\mathbf{k}\uparrow} - \sum_{\mathbf{q}} S_+(\mathbf{q}) S_-(-\mathbf{q}) \right]\end{aligned}\quad (6.106)$$

である. 次に, \mathcal{H}_I はスピンを逆転しても変化しないことから, $\uparrow \leftrightarrow \downarrow$ としたものを加えて 1/2 とすることで,

$$\mathcal{H}_I = \frac{N_e U}{2} - \frac{I}{2} \sum_{\mathbf{q}} \{S_+(\mathbf{q}), S_-(-\mathbf{q})\}_+ \quad (6.107)$$

を得る. N_e は電子数, $\{A, B\}_+ = AB + BA$ は反交換関係である. なお, 式 (6.106) の和 \mathbf{k}, \mathbf{k}' において, \mathbf{k}' の和によるファクターは, \mathbf{R}_i の和から来ており, N になる.

以上より, 自由エネルギーの相互作用による変化分は

$$\Delta F = \frac{N_e U}{2} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \int_0^I dI' \langle \{S_+(\mathbf{q}), S_-(-\mathbf{q})\}_+ \rangle \quad (6.108)$$

と表される.

ここで, 揺動散逸定理を使うため, (6.74) 式を再掲する.

$$\mathcal{G}_{QP}^+(\omega) = \sum_{n, m} \langle n|Q|m\rangle \langle m|P|n\rangle \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{E_n - E_m + \hbar\omega + i\eta}. \quad (6.74)$$

これに対して, 複素平面の下側 $\eta \rightarrow -\eta$ を使うことで $\mathcal{G}_{QP}^-(\omega)$ についての同様な表式が得られる. 従って,

$$\mathcal{G}_{QP}^+(\omega) - \mathcal{G}_{QP}^-(\omega) = -2i \text{Im}[\chi_{QP}(\omega)]$$

より,

$$S_{QP}(\omega) = \frac{2}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \text{Im}[\chi_{QP}(\omega)] \quad (6.109)$$

である. また, (6.80) を,

$$\chi_{+-}(\mathbf{q}, \omega) = -(g\mu_B)^2 \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt \langle [S_-(-\mathbf{q}), S_+(\mathbf{q}, t)] \rangle e^{i\omega t} \quad (6.110)$$

と書く. 式 (6.102) の Hamiltonian の多体固有状態を $|n\rangle$, 固有エネルギーを E_n で表すと, $\chi_{+-}(\mathbf{q}, \omega)$ の虚部は,

$$\text{Im}[\chi_{+-}(\mathbf{q}, \omega)] = \frac{\pi(g\mu_B)^2}{\hbar} \sum_{m, n} (\rho_m - \rho_n) \delta(\omega - \Delta E_{mn}/\hbar) \langle n|S_-(-\mathbf{q})|m\rangle \langle m|S_+(\mathbf{q})|n\rangle \quad (6.111)$$

と書ける. ただし,

$$\text{ボルツマン因子: } \rho_n = \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right], \quad \Delta E_{mn} = E_m - E_n$$

である. 式 (6.111) の両辺に $\coth(\beta\omega\hbar/2)$ を乗じ, ω で積分する.

$$\begin{aligned}& \int_{-\infty}^\infty d\omega \text{Im}\chi_{+-}(\mathbf{q}, \omega) \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \\ &= \frac{\pi(g\mu_B)^2}{\hbar} \sum_{m, n} (\rho_m - \rho_n) \coth\left(\frac{\Delta E_{nm}}{k_B T}\right) \langle n|S_-(-\mathbf{q})|m\rangle \langle m|S_+(\mathbf{q})|n\rangle \\ &= \frac{\pi(g\mu_B)^2}{\hbar} \langle \{S_-(-\mathbf{q}), S_+(\mathbf{q})\}_+ \rangle\end{aligned}\quad (6.112)$$

であるから, (6.108) の自由エネルギー変化を

$$\Delta F = \frac{N_e U}{2} - \sum_{\mathbf{q}} \int_0^I dI' \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \text{Im}[\chi_{+-}(\mathbf{q}, \omega)] \quad (6.113)$$

と書くことができる.

これに式 (6.87) の RPA の表式を使用すると,

$$\Delta F = \frac{N_e U}{2} + \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \coth\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \text{Im}\{\log[1 - 2U\chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)]\} \quad (6.114)$$

が得られる. 比熱の計算のためには, ΔF の中でも温度依存部分のみ考慮する.

$$\coth\frac{\hbar\omega}{k_B T} = 1 + \frac{2}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (6.115)$$

で, 右辺第 1 項はパラマグソンのゼロ点振動であり, 比熱の計算では無視をする. また, 相互作用のない系の帯磁率 $\chi^{(0)}(q, \omega)$ で, 図 6.4 の (q, ω) 平面領域で, 領域 III の寄与が最も大きくなっており, ここでは,

$$\chi^{(0)}(q, \omega) = \frac{1}{2}\rho(\epsilon_F) \left[1 - A_0 \left(\frac{q}{k_F}\right)^2 + iC_0 \frac{\hbar\omega}{\epsilon_F} \frac{k_F}{q} \right] \quad (6.116)$$

のように展開され,

$$A_0 = \frac{1}{12}, \quad C_0 = \frac{\pi}{4} \quad (6.117)$$

である. $\chi^{(0)}(q, \omega)$ としてこれを用いる. 以上より, 相互作用定数を $\alpha \equiv U\rho(\epsilon_F)$ として,

$$\begin{aligned} \Delta F(T) &= \frac{N}{2}\rho(\epsilon_F)\epsilon_F^2 \int_0^{q_c} q^2 dq \int_0^{\infty} d\omega \frac{2}{e^{\beta\omega} - 1} \text{Im} \left[\log \left(1 - \alpha + \alpha A_0 q^2 - i\alpha C_0 \frac{\omega}{q} \right) \right] \\ &= -\frac{N}{2}\rho(\epsilon_F)\epsilon_F^2 \int_0^{q_c} q^2 dq \int_0^{\infty} d\omega \frac{2}{e^{\beta\omega} - 1} \arctan \left[\frac{\omega}{q} \frac{C_0}{K_0^2 + A_0 q^2} \right] \end{aligned} \quad (6.118)$$

と表される. 以前と同じように, 表示の簡潔のため波数 q の単位を k_F , $\hbar = 1$, エネルギー ω の単位を ϵ_F , とした. q_c は, 波数のカットオフで, 領域 III は q 有限であり, これを適当に入れる必要がある. これは, $1 (k_F)$ 程度である. また,

$$K_0^2 = \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (6.119)$$

である.

低温近似で, $\omega \ll 1$ とし, $\arctan x \sim x$ とすると,

$$\frac{\Delta F(T)}{N} = -\frac{2\pi^2}{3}\rho(\epsilon_F)(k_B T)^2 \frac{C_0}{2\pi A_0} \log \frac{K_0^2 + A_0 q_c^2}{K_0^2} \quad (6.120)$$

である. β から $k_B T$ へ戻した. これより, 低温比熱へのスピンゆらぎの寄与が T に比例することがわかり,

$$C = \gamma T, \quad \gamma_0 \equiv \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 \rho(\epsilon_F) \quad (6.121)$$

のように書くと,

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 + \frac{C_0}{\pi A_0} \log \frac{K_0^2 + A_0 q_c^2}{K_0^2} \right) \quad (6.122)$$

である. γ_0 は, スピンゆらぎの影響を考えない場合の電子系の比熱係数である. (6.122) は, Stoner 強磁性条件 $\alpha \rightarrow 1$, $K_0 \rightarrow 0$ につれ, 比熱係数が対数発散することを示している.

6.5.2 SCR スピンゆらぎ理論

前副節では、Hellmann-Feynman の定理と揺動散逸定理を用いて動的帯磁率を使った熱平衡状態の自由エネルギー表式を求め、動的帯磁率に RPA を適用することでスピンゆらぎの効果を取り込むことができた。しかし、もちろん、このままでは常磁性の低温近似状態での記述にとどまっている。問題は、多体効果の常として、スピンゆらぎの効果を取り込んだ結果がスピンゆらぎの扱い自身に反映するという自己無撞着性が考慮されていない点である。このため当然ながら、自発磁化が生じているような強磁性状態へ適用することはできない。

そこで、次に、磁化 M が存在する場合の自由エネルギーを考える。式 (6.113) に対応する量に、相互作用がない場合の自由エネルギー $F_0(M, T)$ を加えて、

$$F(M, T) = F_0(M, T) + \frac{N_e U}{2} - bM - \sum_{\mathbf{q}} \int_0^I dI' \frac{1}{2\pi} \int d\omega \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \text{Im}[\chi_{+-}(M, I'; \mathbf{q}, \omega)] \quad (6.123)$$

とする。 $-bM$ は Zeeman 項である。 $F_0(M, T)$ は、相互作用がなく、磁化 M が存在する場合の自由エネルギーである。ここで、表記として動的帯磁率 χ_{+-} に、磁化 M と相互作用パラメーター I を明示した。

静的自発磁化 M は、GL 理論で見たように、 F の停留条件

$$\frac{\partial F(M, T)}{\partial M} = 0 \quad (6.124)$$

を満足する M の値で与えられる。上式は、**磁気状態方程式**と見ることもできる。

再び、近似を入れる前の出発点の式 (6.113) を考える。HF 平均場近似は、右辺第 2 項の非積分関数を相互作用がない場合 ($I = 0$) の値で代用して、これにより dI' による $[0, I]$ の積分が I による積を取って代用することに相当し、

$$\Delta F_{\text{HF}} = \frac{N_e U}{2} - I \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \text{Im}[\chi_{+-}(M, 0; \mathbf{q}, \omega)] \quad (6.125)$$

である。

元の Hubbard 模型の表式 (6.102) より、

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial I} \right\rangle_{I=0} &= N \sum_i \langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle_{I=0} = N \sum_i \langle n_{i\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle \\ &= \frac{N^2}{4} (n_+^2 - n_-^2) = \frac{N^2}{4} [n^2 - (2m)^2] = \frac{N_e^2}{4} - M^2 \end{aligned} \quad (6.126)$$

という量を考える。上式で、 n 、 m などの小文字はサイトあたりの数を表し、

$$n_+ = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}, \quad n_- = n_{\uparrow} - n_{\downarrow}, \quad m = \frac{n_-}{2}$$

である。磁化は $g\mu_B$ 単位で表し、スピン 1/2 を使用した。これに I を乗じたものが、(6.125) の I 比例項と考えることができる。そこで、形式的に

$$\begin{aligned} F(M, T) &= F_0(M, T) + I \left(\frac{N_e^2}{4} - M^2 \right) - bM && : \text{HF Approximation} \\ &- \sum_{\mathbf{q}} \int_0^I dI' \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \coth \frac{\hbar\omega}{k_B T} \text{Im}[\chi_{+-}(M, I'; \mathbf{q}, \omega) - \chi_{+-}(M, 0; \mathbf{q}, \omega)] && : \text{Correction} \end{aligned} \quad (6.127)$$

と書くことができる。

ここで、パラマグノン理論と同様に、 $\chi_{+-}(M, I'; \mathbf{q}, \omega)$ に対して RPA(式 (6.87)) を適用する。やはり I' での積分が実行でき、結果は次のようになる。

$$\begin{aligned} F(M, T) &= F_0(M, T) + I \left(\frac{N_e^2}{4} - M^2 \right) - bM \\ &- \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \coth \frac{\hbar\omega}{k_B T} \text{Im}[\log\{1 - 2U\chi^{(0)}(M; \mathbf{q}, \omega)\} + 2U\chi^{(0)}(M; \mathbf{q}, \omega)]. \end{aligned} \quad (6.128)$$

ただし,

$$\chi^{(0)}(M; \mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2N} \chi_{+-}(M, 0; \mathbf{q}, \omega) \quad (6.129)$$

と記している. 上の (6.128) で (6.124) の磁化による微分を計算することで, 磁気状態方程式

$$\frac{\partial F_0}{N \partial m} - 2Um - b - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \text{Im} \left[\frac{2U\chi^{(0)}(M; \mathbf{q}, \omega)}{1 - 2U\chi^{(0)}(M; \mathbf{q}, \omega)} 2U \frac{\partial \chi^{(0)}(M; \mathbf{q}, \omega)}{\partial m} \right] = 0 \quad (6.130)$$

が得られる. 先ほども使用したが, サイトあたりの磁化 $m = M/N$ に対する方程式として記した.

ここで, 常磁性の場合のサイトあたりの帯磁率を形式的に

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial b}, \quad \frac{1}{\chi} = \frac{\partial b}{\partial m} \quad (6.131)$$

と定義する. 相互作用を考えない場合のサイトあたり帯磁率を χ_0 と置く. 系の自由エネルギーに Zeeman 項を加えて $F_0 - bm$ とすると, 磁気状態方程式は

$$\frac{\partial F_0}{N \partial m} - b = 0 \quad (6.132)$$

である. b の項を移項して上記を適用すると

$$\frac{\partial^2 F_0}{N \partial m^2} = \frac{1}{\chi_0} \quad (6.133)$$

(6.130) で, 常磁性の場合を考え, 同様に b の項を移項して上記を適用すると,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0} - 2U \\ - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} (2U)^2 \\ \times \text{Im} \left[\chi(\mathbf{q}, \omega) \frac{\partial^2 \chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)}{\partial m^2} \Big|_{m=0} + \chi^2(\mathbf{q}, \omega) \left\{ \frac{1}{\chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)} \frac{\partial \chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)}{\partial m} \Big|_{m=0} \right\}^2 \right] \end{aligned} \quad (6.134)$$

が得られる. ただし, 最後の部分の計算は, RPA での式 (6.87) および式 (6.129) より

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)}{1 - 2U\chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)} \quad (6.135)$$

となることを用い,

$$\frac{\partial \chi}{\partial m} = \frac{\partial \chi}{\partial \chi^{(0)}} \frac{\partial \chi^{(0)}}{\partial m} = \frac{1}{(1 - 2U\chi^{(0)})^2} \frac{\partial \chi^{(0)}}{\partial m} = \chi^2 \frac{1}{\chi^{(0)2}} \frac{\partial \chi^{(0)}}{\partial m}$$

より得たものである.

式 (6.134) より, 式 (6.127) で HF 近似への「Correction」とした項から, 帯磁率への補正 (ω の積分で表される項) があることがわかる. この内, $\text{Im}[\dots]$ のところで, \dots の 2 項の内, 第 1 項はスピンゆらぎの 1 次, 第 2 項が 2 次の項である. ここでは, 1 次項のみを考える. 更に第 1 項の内, $\partial^2 \chi^{(0)}/\partial m^2|_{m=0}$ の部分を $q = 0, \omega = 0$ の値で代用する近似を行う. こうして

$$g = -(2U)^2 \chi_0 \frac{\partial^2 \chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)}{\partial m^2} \Big|_{m=0, q=0, \omega=0} \quad (6.136)$$

と置くと, 次が得られる.

$$\frac{\chi_0}{\chi} = 1 - 2U\chi_0 + \frac{g}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \text{Im}[\chi(\mathbf{q}, \omega)]. \quad (6.137)$$

更に, 相互作用のない場合の帯磁率 χ_0 の温度依存性を無視しよう. これは勿論, 実験との比較などにおいてはきちんと取り扱われるべきである. が, ここでは, SCR-SF 理論の構造を見るためにこのように簡単化する. ところが, (6.137) の結果に, 更に RPA の (6.135) を使用すると, 動的帯磁率 $\omega \neq 0$ の発散点と静的 $\omega = 0$ 帯磁率発散点が良い

違うという矛盾が生じる。かなりゴールが迫っていると思われたものの、まだ単純に RPA を入れたのでは自己無撞着性を満足できていない。

この困難を次のような方法で避ける。絶対零度で、

$$\frac{\chi_0}{\chi(T=0)} = 1 - 2U\chi_0 + \frac{g}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \text{Im}[\chi(\mathbf{q}, \omega)]_{T=0} \quad (6.138)$$

と書いてみると、右辺第3項は、絶対零度で $q \neq 0$ のスピンゆらぎ、すなわちゼロ点振動の寄与を示している。このように、RPA の表式の分母にスピンゆらぎによる寄与が入り、強磁性発現条件が厳しくなることがわかる。

これによって、RPA にスピンゆらぎ効果を最も単純に入れたと考え、再び (6.115) の場合と同じようにスペクトルに現れる方のゼロ点振動の温度依存性は無視をして、式 (6.137) と式 (6.138) の差を取る。この近似によりスペクトルのゼロ点振動項は消えて

$$\frac{\chi_0}{\chi} = \frac{\chi_0}{\chi(T=0)} + \frac{g}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \frac{2}{e^{\hbar\omega\beta} - 1} \text{Im}[\chi(\mathbf{q}, \omega)] \quad (6.139)$$

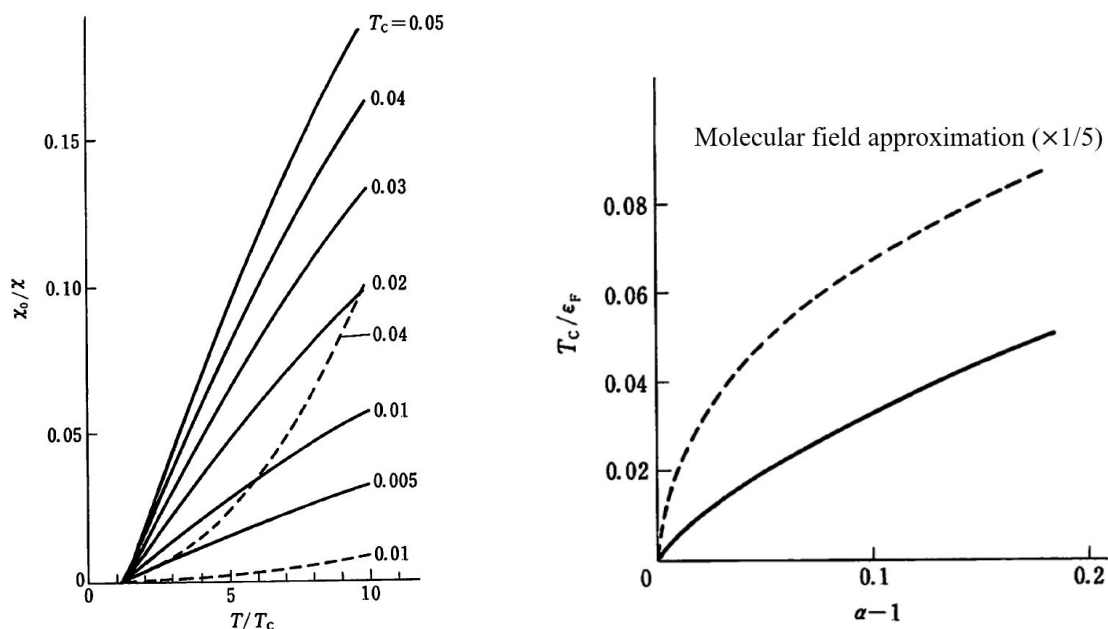
である。ここで、 $\chi^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$ は、式 (6.116) と同様に $(q, \omega) = (0, 0)$ の周りで展開することができ、関数形は

$$\frac{\chi_0}{\chi(\mathbf{q}, \omega)} = \frac{\chi_0}{\chi(+0, +0)} + A \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 - iC \frac{\omega}{\epsilon_F} \frac{k_F}{q} \quad (6.140)$$

である。この展開形は、 $q \rightarrow +0$, $\omega \rightarrow +0$ に対して $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ が静的帯磁率と一致することを要請している。

結局、(6.139) と (??) を用いて、 $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ を求めれば、自己無撞着性を満たす解が得られることになる。実際の計算は、ずっと複雑で、展開係数も多数必要である [1] が、SCR-SF 理論の基本的な骨組みは以上である。

図 6.6 に、単純なパラボラバンド構造を仮定して SCR-SF 理論によって計算した帯磁率の温度依存性、および相互作用の強さ $\alpha = I\mathcal{D}(\epsilon_F)$ に対する臨界温度 T_C を示している [1]。図 6.6(a) で、分子場理論 (破線) に比較して直線性が良く、広い温度範囲で Curie-Weiss 則に従う温度依存性が現れている。また、図 6.6(b) のように、熱平衡状態での



(a)

(b)

図 6.6 (a) SCR-SF 理論による強磁性体の帯磁率の温度依存性。相互作用パラメーターを変化させて T_C を変えてプロットしている。破線は分子場理論によるもの。 (b) SCR-SF 理論による相互作用の強さと臨界温度の関係。破線は分子場理論によるものでスケールは 1/5 にしている (原論文ではそのままのスケールでプロットされている)。相互作用の強さは、 $\alpha = I\mathcal{D}(\epsilon_F)$ で表されている。 [1] より。

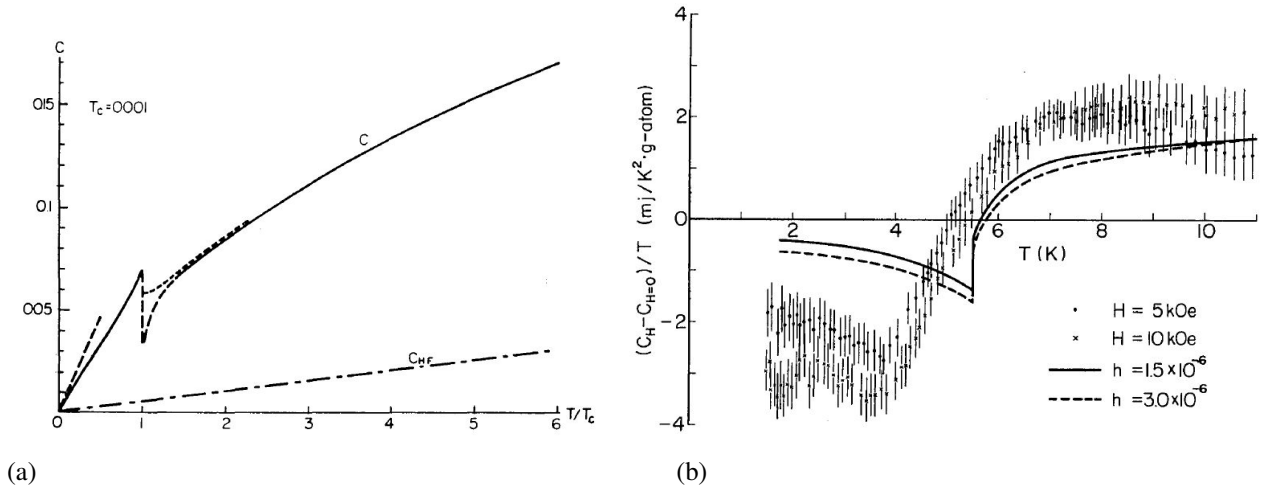


図 6.7 (a) SCR-SF 理論により計算した強磁性転移付近での比熱. [13] より. (b) 遍歴電子弱強磁性体 Sc_3In で測定された T_c 付近での磁場中比熱. ゼロ磁場の値を差し引いている. 実線および破線は, 数値計算結果. [14] より.

スピンゆらぎが考慮されたことで, 常磁性状態のエネルギーが下がって, 強磁性状態の安定性の過剰評価が大幅に改善され, 分子場理論に比べて T_c が大幅に下がっている.

一方, 問題点も多数残されており, 図 6.7 に示したように, 比熱の計算結果と測定結果は定性的な振舞いも大きく違っている. これらについては, 永く研究が続けられており, それらの成果は, 最初にも紹介した, [5] などにまとめられている.

付録 14A: (6.111) の計算

Green 関数を用いる計算等には頻出するものなので恐らくお馴染みだとは思 (6.74) の計算もほぼ同じ) が, 念のため, (6.111) の計算を少しだけ書いておく. 項の内から,

$$\frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt \langle S_+(\mathbf{q}, t) S_-(\mathbf{q}) \rangle e^{i\omega t} = (**)$$

を見ておけば十分であろう.

$$\begin{aligned} (**) &= \frac{i}{\hbar Z} \int_0^\infty dt \text{Tr} \left[e^{-\beta \mathcal{H}} e^{(i/\hbar) \mathcal{H} t} S_+(\mathbf{q}) e^{-(i/\hbar) \mathcal{H} t} S_-(\mathbf{q}) \right] e^{i\omega t} \\ &= \frac{i}{\hbar Z} \int_0^\infty dt \sum_{n,m} \langle n | e^{-\beta \mathcal{H} + (i/\hbar) \mathcal{H} t} S_+(\mathbf{q}) | m \rangle \langle m | e^{-(i/\hbar) \mathcal{H} t} S_-(\mathbf{q}) | n \rangle e^{i\omega t} \\ &= \frac{i}{\hbar Z} \int_0^\infty dt \sum_{n,m} e^{(-\beta + (i/\hbar)t) E_n} \langle n | S_+(\mathbf{q}) | m \rangle \langle m | S_-(\mathbf{q}) | n \rangle e^{-(i/\hbar) E_m t} e^{i\omega t}. \end{aligned} \quad (14A.1)$$

ここで, 無限区間でのフーリエ積分をする際に良く使用するトリックで, 指数関数の肩の純虚数に無限小の実部を加える. 以下, η は $\eta \rightarrow +0$ を取るものとする.

$$\begin{aligned} (**) &= \sum_{n,m} \langle n | S_+(\mathbf{q}) | m \rangle \langle m | S_-(\mathbf{q}) | n \rangle \frac{i e^{-\beta E_n}}{\hbar Z} \int_0^\infty dt e^{(i/\hbar)(E_n - E_m + \hbar\omega + i\eta)t} \\ &= \sum_{n,m} \langle n | S_+(\mathbf{q}) | m \rangle \langle m | S_-(\mathbf{q}) | n \rangle \rho_n \left[\frac{e^{(i/\hbar)(\hbar\omega - \Delta E_{mn} + i\eta)t}}{\hbar\omega - \Delta E_{mn} + i\eta} \right]_0^\infty \\ &= \sum_{n,m} \langle n | S_+(\mathbf{q}) | m \rangle \langle m | S_-(\mathbf{q}) | n \rangle \frac{-\rho_n}{\hbar} \frac{1}{\omega - \Delta E_{mn}/\hbar + i\eta} \end{aligned}$$

$$= \sum_{n,m} \langle n | S_+(\mathbf{q}) | m \rangle \langle m | S_-(-\mathbf{q}) | n \rangle \frac{-\rho_n}{\hbar} \left[\frac{1}{\omega - \Delta E_{mn}/\hbar} - i\pi\delta(\omega - \Delta E_{mn}/\hbar) \right] \quad (14A.2)$$

より, (6.111) が得られることがわかる.

最後のところでは,

$$\lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{1}{x \pm i\eta} = \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x) \quad (14A.3)$$

を使った. この式自身は, 極限による δ -関数の表現

$$\lim_{\eta \rightarrow +0} \frac{1}{\pi} \frac{\eta}{x^2 - \eta^2} = \delta(x)$$

より容易に示せる.

参考文献

- [1] Tôru Moriya and Arisato Kawabata. Effect of spin fluctuations on itinerant electron ferromagnetism. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 34, No. 3, pp. 639–651, March 1973.
- [2] 川畑有郷. 電子相関 (パリティ物理学コース クローズアップ). 丸善, 3 1992.
- [3] 上田和夫. 磁性入門 (物性科学入門シリーズ). 裳華房, 9 2011.
- [4] Toru Moriya. *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism (Springer Series in Solid-State Sciences, 56)*. Springer, 10 2012.
- [5] 高橋慶紀, 吉村一良. 遍歴磁性とスピンゆらぎ. 内田老鶴圃, 単行本, 4 2012.
- [6] Yoshinori Takahashi. *Spin Fluctuation Theory of Itinerant Electron Magnetism (Springer Tracts in Modern Physics)*. Springer, 5 2015.
- [7] Takeo Izuyama and Ryogo Kubo. Some considerations on the magnetic carriers in ferromagnetic transition metals. *Journal of Applied Physics*, Vol. 35, No. 3, pp. 1074–1081, 1964.
- [8] R. Double, S. M. Hayden, Pengcheng Dai, H. A. Mook, J. R. Thompson, and C. D. Frost. Direct observation of paramagnons in palladium. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 105, p. 027207, Jul 2010.
- [9] A. S. Borovik-Romanov, Y. M. Bunkov, V. V. Dmitriev, and Y. M. Mukharskiy. *JETP Lett.*, Vol. 40, p. 1033, 1984.
- [10] G. E. Volovik. Twenty years of magnon bose condensation and spin current superfluidity in 3He-b. *Journal of Low Temperature Physics*, Vol. 153, No. 5-6, pp. 266–284, October 2008.
- [11] Jagat Lamsal and Wouter Montfrooij. Extracting paramagnon excitations from resonant inelastic x-ray scattering experiments. *Phys. Rev. B*, Vol. 93, p. 214513, Jun 2016.
- [12] M. C. Rahn, K. Kummer, N. B. Brookes, A. A. Haghighirad, K. Gilmore, and A. T. Boothroyd. Paramagnon dispersion in β -fese observed by fe l -edge resonant inelastic x-ray scattering. *Phys. Rev. B*, Vol. 99, p. 014505, Jan 2019.
- [13] Kenji Makoshi and Tôru Moriya. Effect of spin fluctuations on the specific heat of weakly and nearly ferromagnetic metals. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 38, No. 1, pp. 10–20, 1975.
- [14] Jun Takeuchi and Yoshika Masuda. Low temperature specific heat of itinerant electron ferromagnet sc3in. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 46, No. 2, pp. 468–474, 1979.