



Title	磁性体におけるスピン波不純物状態の理論的研究
Author(s)	田中, 稔次郎
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/922
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

磁性体におけるスピン波不純物状態の 理 論 的 研 究

昭和 50 年 12 月

田 中 稔 次 朗

概 要

置換型不純物スピンを含むハイゼンベルグ型フェリ磁性体および異方的交換相互作用磁性体におけるスピン波不純物状態を理論的に研究する。考察する不純物系は最近接交換相互作用と Zeeman エネルギーから成るスピンハミルトニアンによって記述される。スピン波不純物状態の理論は線型スピン波近似の範囲内でグリーン関数の方法を用いて展開されている。不純物モードのエネルギー準位は幾つかの不純物スピンの大きさについて、不純物-母体スピン間の交換積分の関数として計算される。フェリ磁性体の不純物状態は、その2部分格子模型において反強磁性的または強磁性的不純物スピンが存在する場合について詳しく研究される。数値計算は体心立方格子について行なうが、この結晶格子では s, p, d および f 型のスピン波不純物モードが存在する。不純物-母体スピン間の相互作用が母体スピン間のそれと比較して小さいとき、エネルギーギャップ内に局在 s 型モードが、あるいは音響型バンド内に共鳴 s 型モードが出現することが示された。なお、不純物と母体スピンの g -値が異なる場合の局在モードに対する外部磁場効果も考察されている。このことは Mn^{2+} を不

純物として含むフェリ磁性体 Fe_3O_4 の不純物状態を定性的に調べるために適用される。さて、交換相互作用が異方的な強磁性体および反強磁性体におけるスピン波不純物状態は、不純物—母体スピン間の交換相互作用が等方的または異方的な場合において詳細に研究される。不純物状態は任意の次元の結晶格子について展開するが、数値計算は強磁性的不純物を含む1次元異方的強磁性体について行ない、局在s,p型モードのエネルギー準位とそれらの波動関数を求める。異方的な不純物の場合、エネルギーギャップ内およびスピン波バンドの上側に二つの型の局在sモードが存在することが見いだされた。これらの結果を、 Mn^{2+} を不純物として含む異方的強磁性鎖 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に適用してその不純物状態を議論する。さらに、この系の低温におけるスピン波比熱および不純物磁化等の温度依存性が考察され、ギャップ内の局在s型モードが重要な役割を演じることが指摘された。

目 次

第1章 序 論	1
第2章 強磁性体におけるスピン波不純物状態	14
§ 2.1 強磁性的不純物の場合のスピン波理論	14
2.1.1 不純物スピン波に対する差分方程式	16
2.1.2 局在スピン波状態	21
2.1.3 共鳴スピン波状態	26
§ 2.2 反強磁性的不純物の場合のスピン波理論	32
2.2.1 不純物スピン波に対する差分方程式	32
2.2.2 局在スピン波状態	34
§ 2.3 スピン波状態密度	35
§ 2.4 不純物スピン波の物理像	40
第3章 フェリ磁性体におけるスピン波不純物状態	43
§ 3.1 フェリ磁性体のスピン波不純物理論	44
3.1.1 反強磁性的不純物の場合	47
3.1.2 強磁性的不純物の場合	51
§ 3.2 体心立方格子におけるスピン波 不純物状態	52
3.2.1 反強磁性的不純物の場合	52

3.2.2 強磁性的不純物の場合	55
§ 3.3 数値計算と議論	55
3.3.1 局在スピン波状態	56
3.3.2 共鳴スピン波状態	64
§ 3.4 Fe_3O_4 ; Mn^{2+} におけるスピン波不純物状態	69
§ 3.5 スピン波局在状態に対する磁場効果	72
3.5.1 局在スピン波モードの固有方程式	73
3.5.2 数値計算と議論	74
第4章 異方的交換相互作用磁性体における スピン波不純物状態	80
§ 4.1 異方的強磁性体におけるスピン波 不純物状態	81
4.1.1 1次元格子における局在スピン波状態	82
4.1.2 局在スピン波モードの波動関数	84
§ 4.2 熱力学的量に対する不純物効果	86
4.2.1 スピン波比熱	88
4.2.2 局所的磁化の温度変化	89
§ 4.3 異方的反強磁性体におけるスピン波 不純物状態	94
4.3.1 不純物スピン波に対する差分方程式	94
4.3.2 単純立方格子における局在スピン波 状態	96

§ 4.4	数値計算と議論	96
4.4.1	等方的不純物の場合	98
4.4.2	異方的不純物の場合	100
§ 4.5	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{Mn}^{2+}$ のスピン波不純物問題	103
第5章	結 論	110
謝 辞		117
参考文献		118
付 録		122
(A)	体心立方格子フェリ磁性体のグリーン関数	122
(B)	グリーン関数の計算方法	124

第1章 序 論

固体における素励起のエネルギースペクトルに対する不純物効果の研究は、この十数年間に非常に興味をもたれ著しく発展してきた。特にフォノン、電子およびスピン波系における不純物状態とそれに起因した物理的性質の研究は、固体物理学の重要な主題であり、実験技術の進歩と相俟って多くの実験的研究がなされ、また理論的にも考察されてきた。

本論文において、われわれは化合物磁性体のスピン波に対する不純物問題を理論的に研究する。

ところで、純粋結晶における素励起の1粒子励起スペクトルについての詳細な研究は、固体の多くの物理的性質を明らかにし、これまでに豊富な知識を累積してきた。しかしながら不純物は、現実の結晶においては絶えず付きまとうものであり、実際それに関する具体的な問題は実験面ではしばしば起っていた。純粋結晶での素励起の研究からさらに進めて、不純物を含む結晶での素励起が固体での基本的な問題の一つとして研究されてきたのは、次のような理由によるものと考えられる。その一つは、不純物状態が本質的な役割を演ずると思われる物理現象が存在することであり、他の一つは、局

所的な不純物振動を含む系での素励起を記述する方法が明らかになったことであろう。

さて、結晶の並進対称性を破る要因としては、不純物原子 (impurity atom) の他に空格子 (vacancy) および格子間原子 (interstitial atom) のような点状の欠陥が考えられるが、ここでは原子の平衡位置に入った置換型不純物の体系のみを考察する。ことに希薄な不純物の場合は、結晶の物性に興味ある効果を及ぼすにもかかわらず、不純物間の相互作用を無視して個々別々に取り扱うことが許されるので、その解析に不明確さの入り込む余地が少ない。したがって、希薄な不純物問題の研究は、結晶内の不純物原子の状態についての詳細な知見を得ることのみならず、そのような不純物の存在を媒介として、母体結晶自体の物性を探るという意味でも重要であると思われる。

結晶中に不純物が1個存在する場合の素励起状態は、希薄な不純物の極限として理論的に研究されてきた。この不純物問題が解き得るためには、不純物による振動がその大きさによらずに短距離的であることが必要である。不純物状態としてはそのエネルギー固有値が、純粋結晶における素励起のエネルギースペクトル(バンド)の外に離散的な値をとり、その波

動関数が不純物の近傍に局在化した束縛状態 (bound state)、あるいは局在状態 (localized state) と呼ばれる固有状態と、バンド内の連続固有値をとり、その波動関数が結晶全体に広がった散乱状態 (scattering state) との2種類があるが、これらは Schrödinger 方程式の異なる境界条件に基づく固有解として得られる。なお、散乱状態の中で特に散乱振幅の極大を与えるエネルギーの状態を共鳴状態 (resonant state)、そのエネルギーは共鳴準位と呼ばれる。

固体における不純物問題の最初の研究は、1943年 Lifshitz¹⁾ によって格子振動に対する不純物原子の効果に関してなされた。この理論が不純物問題の研究の発端となり、不純物フォノン状態は Montroll と Potts²⁾, Visser 等^{3,4)} 多くの人達によって詳細に論じられた。フォノン系における不純物振動を特徴付けるものは、不純物原子の質量と不純物-母体原子間の結合定数であり、それらの値の大きさによって局在または共鳴フォノン状態が出現することが示された。また、実験的には結晶の局在振動を考慮することによる不純物原子核の Mössbauer 効果、不純物フォノンモードによる光散乱および中性子非弾性散乱等多くの研究がなされており、これらの研究についてのレビューは Maradudin⁵⁾ によって与えられている。

電子系における不純物問題は、KosterとSlater⁶⁾およびKoster⁷⁾が金属における電子の励起スペクトルに対する不純物イオンの効果を議論したのが最初であった。この系における不純物振動は、不純物イオンに起因する余分の電荷ポテンシャルで、その大きさによって局在または共鳴電子状態が出現する。また、不純物イオンによって生じる状態密度の変化は、そのイオンの余分の電荷がどのように遮蔽されるかという問題と結びつけて議論され、さらに金属における局在磁気モーメントの出現と関連して研究されている⁸⁾。

磁性体のスピン波状態に対する不純物問題は、1963年にWolframとCallaway⁹⁾およびTakano¹⁰⁾によって最初に議論されて以来、非常に広範にわたって実験的および理論的に研究されてきた。彼等は、強磁性的な不純物スピンを1個含む等方的な最近接交換相互作用のハイゼンベルグ型強磁性体におけるスピン波不純物状態を、グリーン関数の方法を用いて厳密に解き不純物モードのエネルギー準位を求めた。

続いて、Ishii, KanamoriとNakamura¹¹⁾およびIzyumovとMedvedev¹²⁾は、強磁性体において不純物スピンの母体のスピンと反強磁性的に結合した場合の不純物状態を、線型スピン波近似を用いて考察し、局在スピン波のエネルギー準位

と基底状態でのスピンの零点振動による縮みを計算した。対応する系で不純物スピンの大きさが $\frac{1}{2}$ の場合に、その正確な基底状態が Wang と Callen 等^{13, 14)}によって求められている。なお、磁性体における不純物振動は、不純物スピンの大きさ S' 、不純物—母体スピン間の交換積分 J' および不純物の g -値等によって特徴付けられる。

さて、ハイゼンベルグ型反強磁性体における不純物状態は、Tonegawa と Kanamori¹⁵⁾、Tonegawa¹⁶⁾ および Housley¹⁷⁾によって線型スピン波近似の範囲で詳しく研究され、不純物モードのエネルギー準位のみならずそれらのモードの出現条件も求められた。彼等はその結果を典型的な反強磁性体 MnF_2 、 FeF_2 等の不純物問題に適用して、不純物スピン波の存在の可能性を調べている。局在モードに対する外部磁場の効果も論じられている。¹⁸⁾なお、反強磁性的不純物を含む強磁性体において Ishii 達¹¹⁾の展開した不純物状態の理論と反強磁性体における Tonegawa¹⁶⁾のそれは、反強磁性系の不純物問題を見通し良く取り扱う方法であり、それによって不純物スピン波の物理像がより明らかになったという意味で重要であると思われる。

これらの研究によれば、スピン波不純物状態は結晶の点対称性を反映したモード(mode)によって分類され、不純物スピ

ンの位置を中心としてそれらの状態の波動関数の対称性により s , p , d , ... 型モードと呼ばれる。1次元格子では二つの s 型および一つの p 型モードが存在し、単純立方格子では二つの s 型、三つの p 型および二つの d 型モードが存在する等である。

不純物スピンの2個存在するとき、すなわち不純物の間の干渉効果が無視できないような場合の不純物状態が、強磁性体では White と Hogan 等¹⁹⁻²¹⁾により、また、反強磁性体では Miyazima と Okiji²²⁾によって論じられた。これらの2不純物問題の考察は、1個の不純物が存在する場合のスピン波不純物状態がさらに不純物の導入により、どのような影響を受けるかを調べることによって、不純物スピン波の物理像をより明らかにするものであった。

ところで、上述の結果はすべて絶対零度におけるスピン波の不純物問題であるが、ここで不純物状態の低温における物理的性質への寄与に触れておこう。Maradudin と Dixon²³⁾は強磁性体の自発磁化の温度変化に対する不純物の効果を最初に議論した。その後、不純物準位、比熱および局所的磁化等の温度依存性が強磁性体²⁴⁻²⁶⁾および反強磁性体²⁷⁾において考察され、これらの物理量に対する共鳴準位からの寄与が調べ

られた。

一般に、磁気物質は3次元結晶であってもそのスピン構造に注目すると、1次元的あるいは2次元的系と見なせるものなど、勿論3次元系を含めて非常に多彩であり、それらのスピン構造を余り変えることなく不純物を混入できるので、多くの詳細な実験的研究が行われてきた。実際、これらの豊富な系におけるスピン波不純物状態は、赤外吸収²⁸⁾、ラマン散乱²⁹⁾、中性子非弾性散乱³⁰⁾、Mössbauer効果³¹⁾、磁気共鳴³²⁾および比熱の実験³³⁾等によって観測されており、不純物-母体スピン間の交換積分や不純物イオンの電子状態に対する重要な知見が得られている。これらの実験についてのすぐれたレビューはCowleyとBuyers³⁴⁾によって与えられている。

ところで、これまでに研究されたスピン波不純物状態は典型的な強磁性体および反強磁性体におけるもので、フェリ磁性体や交換相互作用が異方的な磁性体における不純物状態については、理論的にほとんど調べられていないのが実情であった。しかしながら、自然にはフェライトと呼ばれる一連の磁性酸化物等多くのフェリ磁性体や、 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FeCl_2 , KCoF_3 など異方的交換相互作用によって記述される磁性体が存在している。HoustonとHeeger³⁵⁾は M_n^{2+} を不純物として

含むフェリ磁性体 Fe_3O_4 のスピン波不純物状態を核磁気共鳴を用いて観測した。また、Motokawa と Date³⁶⁾ は Fe^{3+} または Mn^{2+} を含む FeCl_2 の不純物状態を、さらに Fujii, Motokawa と Date³⁷⁾ は Mn^{2+} を含む $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ におけるそれを、電子スピン共鳴によって観測している。したがって、これらの磁性体におけるスピン波不純物状態の描像を明らかにし、さらにその状態がそれぞれの系の物理的性質に対してどのような効果を及ぼすかを考察することは重要なことであると思われる。

本論文の目的は、置換型不純物スピンを1個含むフェリ磁性体および異方的交換相互作用をもつ磁性体におけるスピン波不純物状態を理論的に研究することである。まず、フェリ磁性体の不純物問題において、われわれはこの系を記述する模型として大きさの異なる二つのスピン S_A , S_B が、それぞれ上向きおよび下向き部分格子を構成する2部分格子模型 (two sublattice model) を考える。交換相互作用は異なる部分格子に属する最近接スピンの間にのみ働くと仮定し、外部磁場は磁化容易軸方向に加えられているとする。また、不純物スピンとしては、母体スピンと反強磁性的および強磁性的な相互作用をする二通りの場合を考える。さて、われわれは上述の Ishii 達¹¹⁾ および Tonegawa¹⁶⁾ によって展開された

方法をフェリ磁性体に適用して、スピン波不純物モードのエネルギー準位を決める固有方程式を導く。すなわち、スピンハミルトニオンを Holstein - Primakoff³⁸⁾ に従ってボーズ生成、消滅演算子を用いて表わし、線型スピン波近似の範囲内で不純物状態を取り扱う。固有方程式の数値計算は体心立方格子について行ない、局在および共鳴 s , p , d , f 型モードのエネルギー準位を求める。局在モードのエネルギーの磁場依存性も調べられている。なお、フェリ磁性体の局在スピン波モードに対する描像を明らかにするために、1次元格子について局在モードのエネルギーおよび波動関数を計算したが、これについてはすで³⁹⁾に出版されている。

さて、得られた結果は、不純物-母体スピン間の交換相互作用が母体スピン間のそれに比べて十分大きいとき、音響および光学型スピン波バンドの外側に局在モードが出現し、小さい場合にはエネルギーギャップ内に局在モードあるいはバンド内に共鳴モードが現われる。特に、バンドから離れたエネルギーをもつ局在 s 型モードは局在性が非常によく、不純物濃度を適当に大きくしても、別の不純物の影響をほとんど受けないと考えられるので、電子スピン共鳴または局所的な探りとして有力な核磁気共鳴によって観測可能であると思わ

れる。なお、低エネルギー励起の共鳴S型モードは長い寿命をもち、スピン波状態密度の鋭いピークを与える。この共鳴準位は不純物スピンの大きさにほとんど依らず、不純物—母体スピン間の交換積分⁴⁰⁾の大きさに依存しているが、これは *Izyumov* と *Medvedev* によって近似的に求められた結果と一致している。フェリ磁性体における不純物モードの出現の仕方は、反強磁性体の場合と違ってどちらの部分格子に不純物が置換するかによって非常に異なることがわかる。さらに、これらの結果をフェリ磁性体 Fe_3O_4 に Mn^{2+} が不純物として含まれる系 $(\text{Fe}_3\text{O}_4; \text{Mn}^{2+})^{*})$ に適用して、その不純物スピン波を定性的に調べる。

次に、異方的交換相互作用磁性体におけるスピン波不純物状態について述べる。この系のスピンハミルトニアンは、最近接交換相互作用および Zeeman エネルギーで表わされ、交換積分の縦成分 J_z と横成分 $J_\perp (= J_x = J_y)$ が異なるものと仮定する。ただし、不純物—母体スピン間の交換積分は等方的 ($J_\perp = J'_\perp$) または異方的 ($J_\perp \neq J'_\perp$) であるとする。異方的強磁性体および反強磁性体のスピン波不純物状態に対する固有方程式を、任意の次元の結晶格子について導いたが、数値計算は

*) これ以後、不純物イオンを含む磁性体をこのように表わす。

1次元異方的強磁性体について行ない局在スピン波モードのエネルギーと波動関数を求めた。不純物-母体スピン間の交換積分が母体スピン間のそれに比べて十分小さいときは、エネルギーギャップ内に局在S, P型モードが常に出現する。一方、不純物摂動が十分大きいときスピン波バンドの上側に局在モードが出現するが、異方的な不純物の場合には特に二つのS型モードが現われる⁴¹⁾。なお、エネルギーギャップ内に存在する局在モードを、これ以後ギャップモードと呼ぶことにする。さて、異方的磁性体では、基底状態と最初の励起状態の間にエネルギーギャップが存在するので、この系の物理的性質に不純物の効果が顕著に現われることが期待される。そこで、われわれは希薄な不純物を含む異方的強磁性体の低温におけるスピン波比熱および不純物磁化等の温度変化に対するギャップモードの寄与を計算する。

さて、得られた結果を、異方的強磁性体の1次元鎖としてかなりよく記述される $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に Mn^{2+} 不純物が含まれる場合に適用して、その不純物状態を考察する。この系では、 $\text{Mn}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ スピン間の交換積分は $\text{Co}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ のそれに比較して十分小さいので、ギャップ内にのみ局在S, P型モードが出現する。これらのギャップモードの比熱への寄与は低温にお

いては本質的であり、われわれが得た結果は最近 Takeda³³⁾ によって行なわれた $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{Mn}^{2+}$ の比熱の実験と半定量的に一致する。さらに、不純物磁化の温度変化は、母体スピンのそれと比較して急激に減少することがわかる。不純物磁化のこの振舞い、すなわち S 型ギャップモードの存在は、核磁気共鳴によって観測できることが指摘されている。

最後に、本論文の構成は次の通りである。第 2 章では強磁性体における不純物問題をレビューすることによって、スピン波不純物状態の理論の構造を示し、スピン波不純物モードの物理像を明らかにする。第 3 章ではフェリ磁性体においてスピン波不純物理論を展開し、反強磁性的および強磁性的不純物について不純物モードのエネルギーを決める固有方程式を導く。数値計算は体心立方格子について行ないフェリ磁性体のスピン波不純物状態を考察する。第 4 章では異方的交換相互作用磁性体におけるスピン波不純物状態を明らかにし、ギャップモードに起因する熱力学的量の温度変化を議論する。また、1 次元異方的強磁性鎖 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{Mn}^{2+}$ における局在モードのエネルギー準位、スピン波比熱および不純物磁化の温度依存性が調べられている。最後の章では、本研究で得られた結果についての考察とまとめを行なう。付録ではフェ

り磁性体におけるグリーン関数の解析的な表式の導出とそれらの数値計算の方法が示してある。

第2章 強磁性におけるスピン波不純物状態

置換型不純物スピンの1個存在する強磁性体のスピン波不純物問題は、強磁性的不純物の場合が Walfram と Callaway⁹⁾ および Takeno¹⁰⁾ によって研究され、続いて反強磁性的不純物の場合が Ishii, Kanamori と Nakamura¹¹⁾ によって論じられた。この章では、Ishii 達の方法に従って強磁性体におけるスピン波不純物理論をレビューし、不純物を含む結晶でのスピン波理論の構造と不純物状態の物理像を示す。なお、ここで述べる不純物理論は、第4章で議論する異方的交換相互作用の磁性体における不純物状態の定式化を含めて、交換相互作用が異方的なスピンハミルトニアンに基づいて展開される。まず、スピン波不純物状態についての定差方程式をグリーン関数の方法を用いて束縛状態および散乱状態について解き、不純物モードのエネルギー固有値を与える固有方程式を導く。次に不純物スピンの導入に起因するスピン波状態密度の変化についての一般的表式を求め、その変化とエネルギーバンド内に出現する共鳴スピン波状態との関連を議論する。

§ 2.1 強磁性的不純物の場合のスピン波理論

この節では、強磁性体において不純物スピンと母体スピン

が強磁性的に結合している場合のスピンの不純物状態を議論する。母体結晶のスピンの間および不純物—母体スピン間には、最近接交換相互作用のみが働くと仮定すると、ハイゼンベルグ型スピンハミルトニアンは、異方的交換相互作用および Zeeman エネルギーを含めて次のように表わされる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -J_z/2 \sum_j \sum_{\substack{\rho \\ (j, j+\rho \neq 0)}} (S_j^+ S_{j+\rho}^- + S_j^- S_{j+\rho}^+) - J_z \sum_j \sum_{\substack{\rho \\ (j, j+\rho \neq 0)}} S_j^z S_{j+\rho}^z - g\mu_B H \sum_{j(\neq 0)} S_j^z \\ & - J'_z \sum_{\rho} (S_0^+ S_{\rho}^- + S_0^- S_{\rho}^+) - 2J'_z \sum_{\rho} S_0^z S_{\rho}^z - g'\mu_B H S_0^z \end{aligned} \quad (2.1)$$

ただし、 $S_j^{\pm} = S_j^x \pm iS_j^y$ で、 S_j^x 、 S_j^y および S_j^z は j 番目の格子点における原子のスピン演算子である。 J_z および J'_z はそれぞれ母体結晶の最近接スピン間の異方的交換積分 ($J_z, J'_z > 0$) で、 J_z と J'_z は不純物と最近接母体スピンの間の交換積分 ($J_z, J'_z > 0$) である。さらに、スピンの z 軸方向を向くように、交換積分に $J_z \geq J'_z$ および $J_z \geq J'_z$ を仮定し、外部磁場 H は z 軸方向に加えられているものとする。 j についての和は不純物とその最近接格子点を除くすべての格子点についてとる。 $j+\rho$ は j の最近接格子点を示し、 ρ についての和はその最近接格子点について行なう。ここで、不純物スピンの位置を原点にとる。式 (2.1) の第 1 と 2 項は母体スピン間の強磁性的交換相互作用

を表わし、第3項は磁場による母体スピンのZeemanエネルギーの項である。最後の3つの項は、不純物-母体スピン間の交換相互作用および不純物スピンのZeemanエネルギーを表わす。 g および g' はそれぞれ母体および不純物スピンの g -値、 μ_B はBohr磁子である。これらの記号は今後説明なしで用いる。なお、 $J_1 = J_2 = J$ 、 $J'_1 = J'_2 = J'$ と置くと式(2.1)は等方的交換相互作用の強磁性体のスピンハミルトニアンになる。

2.1.1 不純物スピン波に対する差分方程式

強磁性体に強磁性的不純物が存在するときの基底状態は不純物スピンも含めてすべてのスピンの方向(z 軸方向とする)にそろった状態であり、ハミルトニアン(2.1)の固有状態になっている。いま、この基底状態からのスピン反転状態を考察するが、それにはHolstein-Primakoff³⁸⁾によって導入されたスピン反転についてのボーズ(Bose)生成、消滅演算子を用いるのが便利である。母体スピンに対しては、

$$\begin{aligned} S_j^+ &= \sqrt{2S} f_j a_j, & S_j^- &= \sqrt{2S} a_j^* f_j \quad (j \neq 0) \\ S_j^z &= S - a_j^* a_j, & f_j &= (1 - a_j^* a_j / 2S)^{1/2} \end{aligned} \quad (2.2a)$$

で定義され、不純物スピンに対しては、

$$S_0^+ = \sqrt{2S'} f_0 a_0, \quad S_0^- = \sqrt{2S'} a_0^* f_0 \quad (2.2b)$$

$$S_0^z = S' - a_0^* a_0, \quad f_0 = (1 - a_0^* a_0 / 2S')^{1/2}$$

となる。ただし、これらのボーズ演算子は交換関係、

$$[a_j, a_{j'}^*] = \delta_{jj'} \quad (2.3)$$

を満足し、これ以外の演算子同志はすべて可換である。

式(2.2)を式(2.1)に代入して、定数項およびボーズ演算子について高次の項を省略して、すなわち、スピン波間の相互作用を無視した線型スピン波近似を用いて2次の項まで残すと、ハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -J_{\perp} S \sum_j \sum_{\substack{f \\ (j, j+f \neq 0)}} (a_j a_{j+f}^* + a_j^* a_{j+f}) + J_z S \sum_j \sum_{\substack{f \\ (j, j+f \neq 0)}} (a_j^* a_j + a_{j+f}^* a_{j+f}) \\ & + g \mu_B H \sum_{j \neq 0} a_j^* a_j - 2 J_{\perp} \sqrt{S S'} \sum_f (a_0 a_f^* + a_0^* a_f) \\ & + 2 J_z' S' \sum_f a_f^* a_f + 2 J_z' S \sum_f a_0^* a_0 + g' \mu_B H a_0^* a_0 \end{aligned} \quad (2.4)$$

と表わされる。ただし、 S および S' はそれぞれ母体および不純物スピンの大きさ、 z は最近接スピン数である。このハミルトニアンは近似的であるが、われわれが考察する1個のスピン波励起状態に関する限り、そのエネルギー固有値は厳密に得られた結果に一致する。

ところで、全スピンの z 成分 $S^z \equiv \sum_j S_j^z$ はハミルトニアン(2.4)

と交換可能だから、ハミルトニアン H の固有状態の部分空間を S^z の固有値によって分類することができる。そうすると、スピン波励起(一粒子励起)状態は $S^z = NS - S + S' - 1$ の部分空間に属している。ここに、 N は結晶内のスピンの総数である。不純物擾動が局所的であることから上述の部分空間を張る基底として、規格直交系を作る格子点に局在した1スピン反転状態、

$$|j\rangle = a_j^* |0\rangle \quad (2.5)$$

を用いる。ここで $|0\rangle$ は系の基底状態を表わす。そうすると $|j\rangle$ の集合は N 次元空間を張る基底ベクトルを構成するので、スピン波不純物状態 $|\psi_\lambda\rangle$ はこれらの基底を用いて次のように展開される。

$$|\psi_\lambda\rangle = c_\lambda^* |0\rangle = \sum_j \Gamma_j^\lambda a_j^* |0\rangle \quad (2.6)$$

ただし、 Γ_j^λ は不純物スピン波モード λ の j 番目の格子点における確率振幅であり、 $|\psi_\lambda\rangle$ の規格化条件から

$$\sum_j |\Gamma_j^\lambda|^2 = 1 \quad (2.7)$$

を満足する。さて、不純物スピン波に対する状態方程式は次のように表わされる。

$$\mathcal{H} |\psi_\lambda\rangle = E_\lambda |\psi_\lambda\rangle \quad (2.8)$$

ここで E_λ は λ モードの励起エネルギーである。式(2.8)の左からブラ(bra)ベクトル, $\langle j|$ を作用させることによって不純物スピン波の振幅 Γ_j^λ に対する差分方程式を得る。それには式(2.4), (2.6), (2.8) および(2.3)と基底状態に対する消滅演算子 a_j の条件

$$a_j |0\rangle = 0 \quad (2.9)$$

を用いて次のように導かれる。

$$(-E_\lambda + 2J_z S_z + g\mu_B H) \Gamma_j^\lambda - 2J_\perp S \sum_g \Gamma_{j+g}^\lambda = 0 \quad , \quad (j \neq 0, g) \quad (2.10a)$$

$$\begin{aligned} (-E_\lambda + 2J_z S_z + g\mu_B H) \Gamma_0^\lambda - 2J_\perp S \sum_g \Gamma_g^\lambda \\ = -\{2(J_z' - J_z) S_z + \Delta g \mu_B H\} \Gamma_0^\lambda + 2(J_\perp' \sqrt{SS'} - J_\perp S) \sum_g \Gamma_g^\lambda \end{aligned} \quad (2.10b)$$

$$\begin{aligned} (-E_\lambda + 2J_z S_z + g\mu_B H) \Gamma_g^\lambda - 2J_\perp S \sum_g \Gamma_g^\lambda \\ = -2(J_z' S' - J_z S) \Gamma_g^\lambda + 2(J_\perp' \sqrt{SS'} - J_\perp S) \Gamma_0^\lambda \end{aligned} \quad (2.10c)$$

ただし、 $\Delta g = g' - g$ である。この差分方程式はスピン波不純物状態を記述する基礎方程式と見なすことができる。さて、式(2.10)は Γ_j^λ を成分にもつ縦表示ベクトル

$$\Gamma = \begin{bmatrix} \Gamma_0^\lambda \\ \Gamma_1^\lambda \\ \vdots \\ \Gamma_{N-1}^\lambda \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

を用いると、行列方程式の形に書きなおすことができ^{*)}、

$$(E\mathbb{1} - \hat{H}_0 - \hat{H})\Gamma = 0 \quad (2.12)$$

となる。ただし、 $\mathbb{1}$ は $N \times N$ 次の単位行列、 $\hat{H}_0$ は $N \times N$ 次の行列で、その要素は

$$\langle l | \hat{H}_0 | j \rangle = 2JS_z \delta_{lj} - 2JS \sum_p \delta_{l+p,j} \quad (2.13)$$

で与えられる。また、 $\hat{H}'$ は

$$\hat{H}' = \begin{pmatrix} \begin{array}{ccc|ccc} A & B & B & \cdots & B & \\ B & C & & & & \\ B & & C & & & \\ \vdots & & & \ddots & & \\ B & & & & C & \\ \hline & & & & & 0 \end{array} \\ \begin{array}{ccc|ccc} & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ \hline & & & & & 0 \end{array} \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

ただし、

$$A = 2(J'_z - J_z)S_z + \Delta g \mu_B H \quad (2.15a)$$

$$B = -2(J'_\perp \sqrt{S S'} - J_\perp S) \quad (2.15b)$$

$$C = 2(J'_z S' - J_z S) \quad (2.15c)$$

である。上述の行列表示の番号付けは、不純物格子点を0、その z 個の最近接格子点を自然数のうち最初の1, 2, ----- z

*) これ以後添字 l は必要のない限り省略する。

で表わす。したがって、式(2.14)は最初の $(z+1) \times (z+1)$ の部分だけが零でない行列要素をもち、他はすべて零である。

これは不純物擾動が局所的であることの反映であり、スピン波励起に対する不純物問題が解き得るために重要な点である。

ところで、式(2.12)の固有状態としては、そのエネルギー E が H_0 の固有スペクトル、すなわち母体結晶のスピン波エネルギーバンドの外側に離散的な値をとる局在(束縛)状態の場合と、その値がバンド内の値をもつ散乱状態に対応するものが考えられる。したがって、われわれは式(2.12)を局在および散乱状態に対する固有値問題として解かねばならない。まず局在スピン波状態を考察する。

2.1.2 局在スピン波状態

この不純物状態は結晶内を伝播しないので、そのエネルギー固有値 E は、ハミルトニアン H_0 の連続スペクトルの外にあり、式(2.12)における行列 $(E - H_0)$ はそのまま逆行列をもつ。そこで Γ を次のように定義される新しいベクトル V を用いて展開する。

$$\Gamma = \hat{G}V \quad (2.16)$$

ただし、行列 $\hat{G}$ は

$$(\hat{H}_0 - E1)\hat{G} = 1 \quad (2.17)$$

を満足するグリーン関数演算子である。 V は成分 $V_0, V_1, \dots, V_{N-1}$ をもつ縦表示ベクトルである。式(2.16)を式(2.12)に代入すると、 V_j についての連立線型斉次方程式を得るが、自明でない解をもつためにはその係数の行列式が零であればよい、すなわち次の永年方程式が導かれる。

$$\left| 1 + \hat{H}\hat{G} \right| = 0 \quad (2.18)$$

ところで、行列 $\hat{H}$ は式(2.14)からわかるように、最初の $(z+1) \times (z+1)$ の部分のみが零でない行列要素をもち、それ以外はすべて零であるから、永年方程式(2.18)は図2.1で示されるような構造をもつ。この図からわかるように式(2.18)は $(z+1) \times (z+1)$ の行列式に簡約されるので、

独立な V_j は最初の $(z+1)$ 個の $V_0, V_1, V_2, \dots, V_z$ であることがわかる。したがって、式(2.16)における成分 Γ_j を

次のように表わしてもよい。

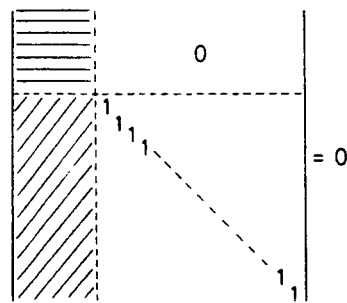


図2.1 不純物状態に対する永年方程式の構造を示す図的表現

$$\Gamma_j = V_0 G(j, 0; E) + \sum_p V_p G(j, p; E) \quad (2.19)$$

ここで、 $G(j, j'; E)$ は純粋結晶における強磁性体のグリーン

関数で、式(2.17)から、

$$G(j, j; E) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_j)} }{E_{\mathbf{k}} - E} \quad (2.20)$$

$$\text{ただし、} \quad E_{\mathbf{k}} = 2S_z(J_z - J_{\perp}\gamma_{\mathbf{k}}/z) + g\mu_B H \quad (2.21)$$

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \sum_{\rho} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{\rho}} \quad (2.22)$$

である。式(2.20)における $\mathbf{R}_j$ は j 番目のスピンの位置を表わす格子ベクトル、 $\mathbf{k}$ は波数ベクトルでその和は第1ブリルアン帯についてとる。 $E_{\mathbf{k}}$ は純粋結晶における強磁性体のスピン波エネルギースペクトルである。かくして、エネルギー固有値 E および V_0, V_{ρ} が求められれば、任意の格子点におけるスピン波振幅 Γ_j がわかる。上に述べた議論から、局在状態は $V_0, V_1, \dots, V_z$ についての行列方程式

$$(\hat{W}\hat{G} + \mathbb{1})V = 0 \quad (2.23)$$

を解けばよい。ここで $\hat{W}$ は式(2.14)で定義された $\hat{H}$ の最初の $(z+1) \times (z+1)$ の部分行列で与えられている。なお、この式の $\hat{G}$ は $(z+1) \times (z+1)$ のグリーン関数行列

$$(\hat{G})_{ij} = G(i-1, j-1; E) \quad (2.24)$$

で定義され、 $\mathbb{1}$ は $(z+1) \times (z+1)$ の単位行列である。さて、式(2.23)は任意の次元の結晶格子について局在スピン波のエネルギー固有値とスピン波振幅を決める方程式であるが、ここでは典

型的な3次元格子として単純立方格子についてその解を求める。

単純立方格子では、 $R_p = (n_x a, n_y a, n_z a)$ によって表わされる6個の最近接格子点が存在する($z=6$)。ただし、

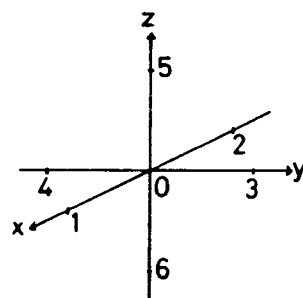


図2.2 単純立方格子

$|n_x|, |n_y|, |n_z|$ は1に等しく a は格子定数である。そこで不純物およびその最近接格子点を図2.2のように番号付けて表わすことにする。式(2.23)が意味のある解をもつための条件から、次の永年方程式を得る。

$$|\hat{W}\hat{G} + 1| = 0 \quad (2.25)$$

この行列式は、結晶格子の点対称性に基づく次のユニタリ行列によって対角型に交換することができる。すなわち、スピン波系において磁性不純物による擾動 $\hat{W}$ は結晶における点群の対称性をもつ。さて単純立方格子におけるユニタリ行列は、

$$U = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

で与えられる。上式の最初の2列はS状態に対応する固有ベクトルで、次の3列はP状態に、そして最後の2列はd状態に対応する。⁹⁾まず、式(2.26)を用いて $U^+ \hat{W} \hat{G} U$ を計算すると対角型になり

$$U^+ \hat{W} \hat{G} U = \begin{pmatrix} AG(0,0;E) + 6BG(0,1;E) & \sqrt{6} \{ AG(0,2;E) + BG_{S1} \} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{6} \{ CG(0,2;E) + BG(0,0;E) \} & CG_{S1} + 6G(0,2;E) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & CG_P & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & CG_P & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & CG_P & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & CG_d & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & CG_d \end{pmatrix}$$

ただし、

$$G_{S1} = G(0,0;E) + 4G(1,3;E) + G(1,2;E) \quad (2.28a)$$

$$G_P = G(0,0;E) - G(1,2;E) \quad (2.28b)$$

$$G_d = G(0,0;E) - 2G(1,3;E) + G(1,2;E) \quad (2.28c)$$

である。なお、上式を導くのにグリーン関数の対称性を使った。したがって、式(2.25)は

$$|U \hat{W} \hat{G} U^+ + 1| = D_S(E) D_P^3(E) D_d^2(E) = 0 \quad (2.29)$$

ただし、

$$D_S(E) = \begin{vmatrix} 1 + \{2(J'_z - J_z)S + \Delta g \mu_B H\} G(0,0;E) & \sqrt{6} \{ \{2(J'_z - J_z)S + \Delta g \mu_B H\} \\ -2(J'_L \sqrt{SS'} - J_L S) \sum_{\beta'} G(0,\beta;E) & \times G(0,\beta;E) \\ -2(J'_L \sqrt{SS'} - J_L S) \sum_{\beta'} G(\beta,\beta';E) \\ \sqrt{6} \{2(J'_z S' - J_z S) G(0,\beta;E) & 1 - 2(J'_L \sqrt{SS'} - J_L S) \sum_{\beta'} G(0,\beta;E) \\ -2(J'_L \sqrt{SS'} - J_L S) G(0,0;E) & + 2(J'_z S' - J_z S) \sum_{\beta'} G(\beta,\beta';E) \end{vmatrix} \quad (2.30a)$$

$$D_p(E) = 1 + 2(J'_z S' - J_z S) \{G(100, 100; E) - G(100, -100; E)\} \quad (2.30b)$$

$$D_d(E) = 1 + 2(J'_z S' - J_z S) \{G(100, 100; E) + G(100, -100; E) - 2G(100, 010; E)\} \quad (2.30c)$$

となる。グリーン関数 $G(0, \beta; E)$ は結晶の対称性から β によらない。なお、式(2.29)の $D_p(E)$, $D_d(E)$ の肩の数字は式(2.27)からわかるように、 p および d 状態のそれぞれ3重および2重縮退を示す。したがって、式(2.30)で $J_L = J_z = J$, $J'_L = J'_z = J'$ と置くと、等方的な交換相互作用の強磁性体におけるスピン波局在モードのエネルギー準位を決める固有方程式が得られる。

2.1.3 共鳴スピン波状態

ここでは、スピン波不純物状態のエネルギーが母体のスピン波バンド内の値をとる場合、すなわち結晶内を伝播する不純物状態を考察する。この場合は式(2.12)において、そのまま $(E - \hat{H}_0)$ の逆行列を求めることができないので、局在状態の固有方程式を導出した方法は使えない。したがって、不純

物状態を不純物によるスピン波の散乱問題として取り扱い、共鳴モードのエネルギーを決める固有方程式を導く。なお、磁性体の不純物散乱の問題は、Callaway⁹⁾ および Tonegawa¹⁶⁾ によって論じられている。

さて、散乱状態は不純物より十分遠方で、その波動関数が母体結晶の自由スピン波を表わす平面波に接続するという境界条件の下に、差分方程式(2.12)を解かねばならない。すなわち、散乱状態固有関数は波数 k およびそのエネルギーが E_k の入射平面波と散乱波の解の重ね合わせとして表わされる。

さて、上述の議論から、式(2.21)で定義されるエネルギー E_k をもつスピン波散乱状態の波動関数 Γ_j^k は

$$\Gamma_j^k = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikR_j} + V_0 G(j, 0; E_k^+) + \sum_p V_p G(j, p; E_k^+) \quad (2.31)$$

で表わされる。ただし $E_k^+ = E_k + i0_+$ である。式(2.10a)で $E_\lambda = E_k$ と置くと、 Γ_j^k は自動的にこの式を満たす。次に、式(2.31)を式(2.10b, c)に代入して $E_\lambda = E_k$ とすると V_0, V_p は T_0^k および T_p^k によって表わされ、

$$V_0 = -\{2(J_z' - J_z)S + 4g\mu_B H\}T_0^k + 2(J_\perp \sqrt{S'} - J_\perp S) \sum_p T_p^k \quad (2.32a)$$

$$V_p = 2(J_\perp \sqrt{S'} - J_\perp S)T_0^k - 2(J_z' S' - J_z S)T_p^k \quad (2.32b)$$

となる。さらに、この V_0, V_p を式(2.31)に代入すると、 Γ_j^k は T_0^k

および Γ_p^k によって次のように表わされる。

$$\begin{aligned} \Gamma_j^k = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikR_j} &+ [-\{2(J_z' - J_z)S + \Delta g \mu_B H\} \Gamma_0^k + 2(J_1 \sqrt{SS'} - J_1 S) \sum_p \Gamma_p^k] G(j, 0; E_k^+) \\ &+ \sum_p [2(J_1 \sqrt{SS'} - J_1 S) \Gamma_0^k - 2(J_z' S' - J_z S) \Gamma_p^k] G(j, p; E_k^+) \end{aligned} \quad (2.33)$$

この式から、独立な Γ_j^k は不純物およびその最近接格子点におけるスピン波振幅、 $\Gamma_0^k, \Gamma_1^k, \dots, \Gamma_z^k$ の $(z+1)$ 個で、これらの振幅は次の線型連立非斉次方程式の解として得られる。

$$[\hat{G}^+ \hat{W} + 1] \Gamma = \Phi \quad (2.34)$$

ただし、 $\hat{G}^+$ は式(2.24)において、 E を E_k^+ で置きかえたもので与えられ、 $\hat{W}$ は式(2.23)で定義されている。ベクトル Γ はその成分が $\Gamma_0^k, \Gamma_1^k, \dots, \Gamma_z^k$ で、 Φ は次のように表わされる。

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{bmatrix} 1 \\ e^{ikR_1} \\ e^{ikR_2} \\ \vdots \\ e^{ikR_z} \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

式(2.34)は任意の次元の結晶格子の散乱状態を記述する行列方程式であり、したがって、不純物によるスピン波散乱の問題は Γ_0^k, Γ_p^k に対する線型連立非斉次方程式を解く問題に帰着された。

さて、局在状態の場合と同様に、式(2.34)はグリーン関数 $\hat{G}$ と、 $\hat{W}$ の対称性を用いると解くことができ、単純立方格子については次の解が得られる。

$$\Gamma_0^* = \frac{F_0(E_k^*)}{D_s(E_k^*)} \quad (2.36)$$

$$\Gamma_p^* = \frac{1}{z} \frac{F_1(E_k^*)}{D(E_k^*)} + \frac{1}{z} \frac{3(e^{ikR_p} - e^{-ikR_p})}{D_p(E_k^*)} \frac{1}{\sqrt{N}} + \frac{1}{z} \frac{3(e^{ikR_p} + e^{-ikR_p}) - \delta_p}{D_d(E_k^*)} \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (2.37)$$

ただし

$$F_0(E_k^*) = \left| \begin{array}{c} \frac{1}{\sqrt{N}} \quad -2(J_1'\sqrt{SS'} - J_1S)G(0,0;E_k^*) + 2(J_z'S' - J_zS)G(0,p;E_k^*) \\ \frac{1}{\sqrt{N}}\delta_k \quad 1 - 2(J_1'\sqrt{SS'} - J_1S)zG(0,p;E_k^*) + 2(J_z'S' - J_zS)\sum_p G(p,p;E_k^*) \end{array} \right| \quad (2.38a)$$

$$F_1(E_k^*) = \left| \begin{array}{c} 1 + \{2(J_z' - J_z)Sz + \Delta g M_B H\}G(0,0;E_k^*) - 2(J_1'\sqrt{SS'} - J_1S)zG(0,p;E_k^*) \quad \frac{1}{\sqrt{N}} \\ \{2(J_z' - J_z)Sz + \Delta g M_B H\}zG(0,p;E_k^*) - 2(J_1'\sqrt{SS'} - J_1S)z\sum_p G(p,p;E_k^*) \quad \frac{1}{\sqrt{N}}\delta_k \end{array} \right| \quad (2.38b)$$

である。ここに、 $D_s(E_k^*)$ 、 $D_p(E_k^*)$ および $D_d(E_k^*)$ は、それぞれ式(2.30a)、(2.30b)および(2.30c)において E を E_k^* で置き換えた式で与えられる。ところで、グリーン関数の間の関係式¹¹⁾を用いると、 $F_0(E_k^*)$ および $F_1(E_k^*)$ は次のようになる。

$$F_0(E_k^*) = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{J_1'\sqrt{SS'}}{J_1S} \quad (2.39a)$$

$$F_l(E_k^+) = \frac{1}{\sqrt{N}} \left(\frac{J_z'}{J_l} + \frac{g\mu_B H}{2J_l S_z} - \frac{E_k}{2J_l S_z} \right) \quad (2.39d)$$

式(2.36), (2.37)を式(2.33)へ代入すると、 Γ_j^{lk} はちょうど中心力場による散乱の部分波展開に対応して、s, pおよびd波からの奇与として表わされることになる。散乱問題では、共鳴状態は散乱振幅の極大値を与えるエネルギー状態として定義される。したがって、共鳴モード λ のエネルギー準位は、式(2.36), (2.37)からそれらの振幅における $D_\lambda(E^+)$ のE依存性を調べることによって求めることができる。まず、 $D_\lambda(E^+)$ を実数および虚数部分に分けて

$$D_\lambda(E^+) = \text{Re} D_\lambda(E^+) + i \text{Im} D_\lambda(E^+) \quad (2.40)$$

を考える。 $D_\lambda(E^+)$ の虚数部分は、実数部分に比べてそのエネルギー変化が小さいと仮定する。そうすると、式(2.36), (2.37)からわかるように λ モードの振幅は $\text{Re} D_\lambda(E^+) = 0$ で決まるエネルギー E_λ の近傍で極値をもつが、この E_λ は共鳴準位と呼ばれ、§2.3で示されるように状態密度のピークの位置を与える。したがって、あるエネルギーEでs部分波の振幅が極大になれば共鳴sモードが存在することになる。さて、 $E = E_\lambda$ の近傍での散乱振幅の振舞いを見るために式(2.38)の $\text{Re} D_\lambda(E^+)$ を E_λ の近傍で展開し最低次で近似すると、次のようになる。

$$D_{\lambda}(E^+) \simeq \text{Re} D'_{\lambda}(E_{\lambda})(E - E_{\lambda}) + i \text{Im} D_{\lambda}(E) \quad (2.41)$$

ただし、 $\text{Re} D'_{\lambda}(E)$ は $\text{Re} D_{\lambda}(E)$ のエネルギー E についての微分を表わす。上式を式(2.36), (2.37)に代入して、それらのエネルギー依存性を調べると、散乱振幅は

$$E = E_{\lambda} - i \Gamma_{\lambda}(E_{\lambda}) \quad (2.42)$$

において特異点をもつことがわかる。ここで $\Gamma_{\lambda}(E_{\lambda})$ は

$$\Gamma_{\lambda}(E_{\lambda}) = \text{Im} D_{\lambda}(E_{\lambda}) / \text{Re} D'_{\lambda}(E_{\lambda}) \quad (2.43)$$

で定義され、これは共鳴モードの準位幅(level width of resonance)と呼ばれる。§ 2.3で議論されるように、 $\Gamma_{\lambda}(E_{\lambda})$ は散乱過程における終状態の密度、すなわち、不純物系の状態密度のピークの半値幅に対応する。したがって、スピン波共鳴モードのエネルギー準位を求めるためには、局在状態に対する固有方程式 $D_{\lambda}(E)$ を導き、それらに含まれる E を E^+ で置き換えた式の実数部分を零とした

$$\text{Re} D_{\lambda}(E^+) = 0 \quad (2.44)$$

の解を探せばよいことがわかる。その準位幅 $\Gamma_{\lambda}(E_{\lambda})$ は式(2.43)で与えられる。なお、これまでの議論で $J_1 = J_2 = J$, $J'_1 = J'_2 = J'$ とすると、等方的な交換相互作用の強磁性体におけるスピン波共鳴状態についての定式化になり、得られた結果は Wolfram⁹⁾達のそれに一致する。

§ 2.2 反強磁性的不純物の場合のスピン波理論

この節では、強磁性体に1個の反強磁性的不純物スピンの存在する場合のスピン波不純物状態を考察する。この系における不純物理論は、Jahn¹¹⁾達によって線型スピン波近似を用いて展開された。彼等の理論は近似的であるが、反強磁性スピン系の正確な基底状態が知られていない場合に有効である。ここではJahn¹¹⁾達に従って、任意の大きさの反強磁性的不純物スピンについて、不純物モードに対する固有方程式を導く。なお、この方法は反強磁性体およびフェリ磁性体の不純物問題に拡張されている。

2.2.1 不純物スピン波に対する差分方程式

反強磁性的スピンの存在する系のハミルトニアンは、式(2.1)で $J_2 \leq J_1 < 0$ の場合として与えられる。一般にこの系の正確な基底状態は知られていないので、スピン波理論の出発点として近似的な基底状態、すなわち Néel 状態をとる。この状態では、母体スピンはすべて正の z 方向にそろい、不純物スピンのみが負の z 方向を向いていると仮定する。さて、式(2.2)で導入したスピン反転についてのボーズ演算子の定義は、母体スピンについてはそのままであるが、不純物スピンについては次のようになる。

$$S_0^+ = \sqrt{2S'} a_0^* f_0, \quad S_0^- = \sqrt{2S'} f_0 a_0, \quad S_0^z = -S' + a_0^* a_0. \quad (2.45)$$

式(2.2a), (2.45)を式(2.1)に代入して、線型スピノ波近似を用いるとハミルトニアンはボーズ演算子について2次形式で表わされる。この不純物の場合は、系の正確な基底状態が知られていないので、運動方程式の方法を用いてハミルトニアンを対角化する。それには、まず a_j の線型結合で表わされる新しい演算子 c_λ を、不純物スピンの向きを考慮して次のように導入する。

$$c_\lambda = \Gamma_0^\lambda a_0^* + \sum_{j(\neq 0)} \Gamma_j^\lambda a_j \quad (2.46)$$

さて、 c_λ についての方程式

$$[\mathcal{H}, c_\lambda] = -E_\lambda c_\lambda \quad (2.47)$$

から、不純物モードのエネルギー固有値 E_λ とスピノ波振幅 Γ_j^λ を決める差分方程式を導くことができる。このとき不純物スピンと母体スピンの向きの違いから、 E_λ は集団運動におけるスピンの歳差運動の回転の向きに対応して正または負の値をとる。しかしながら、不純物スピノ波の励起エネルギーはその絶対値 $|E_\lambda|$ で与えられる。これについては Ishii 達の¹¹⁾ 詳細な議論があり、正の z 軸方向から見て正時 (clockwise) のスピンの回転運動には正を、逆時 (counterclockwise) の方向のそれに

は負の符号を対応させる。このエネルギー E_λ の正負は、反強磁性系におけるスピン波の振動様式を示すものである。もし、 $E_\lambda > 0$ ならば母体スピンの歳差運動の回転に対応するもので式(2.46)から、 c_λ を次の条件を満たす消滅演算子と見なすことができる。^{*}

$$c_\lambda |0\rangle = 0 \quad (2.48)$$

ここで $|0\rangle$ は反強磁性的不純物スピンを含む系の基底状態である。また、 $E_\lambda < 0$ ならば式(2.46)のエルミート共役 c_λ^* を消滅演算子とみなす。そうすると、ハミルトニアンを対角化する演算子 c_λ の交換関係は $E_\lambda > 0$ のとき

$$[c_\lambda, c_{\lambda'}^*] = \delta_{\lambda\lambda'} \quad (2.49)$$

で定義され、 $E_\lambda < 0$ のときは上式で c_λ と $c_{\lambda'}^*$ を入れ換えた式になる。

さて、式(2.46)を式(2.47)に代入して、交換関係(2.3)を用いると式(2.10)のような差分方程式が得られる。これは強磁性的不純物の場合と全く同様な方法で解くことができる。

2.2.2 局在スピン波状態

まず、局在スピン波状態に対する固有方程式を単純立方格

^{*} 前節で議論した強磁性的不純物の場合は、すべてのスピンの歳差運動の回転の向きは正時の方向であり、 $E_\lambda > 0$ だから c_λ が消滅演算子になる。

子について導く。 $\bar{J}_j$ を式(2.19)のように展開し、 $V_0, V_1, \dots, V_z$ に対する線型連立斉次方程式に関する永年方程式を対角型にすると、局在モードについて次の方程式を得る。

$$D_S^{AF}(E) = \begin{vmatrix} 1 - \{2(J_2' S + J_2 S)z - 4g\mu_B H\} G(0, 0; E) & \sqrt{6} \{-2(J_2' S + J_2 S)z - 4g\mu_B H\} G(0, p; E) \\ + 2(J_1' \sqrt{SS'} + J_1 S)z G(0, p; E) & + 2(J_1' \sqrt{SS'} + J_1 S) \sum_p G(p, p'; E) \} \\ \sqrt{6} \{-2(J_1' \sqrt{SS'} - J_1 S) G(0, 0; E) & 1 - 2(J_1' \sqrt{SS'} - J_1 S)z G(0, p; E) \\ + 2(J_2' S' - J_2 S) G(0, p; E)\} & + 2(J_2' S' - J_2 S) \sum_p G(p, p'; E) \} \end{vmatrix} \quad (2.50)$$

= 0

ただし、 $D_S^{AF}(E)$ の AF は反強磁性的不純物の場合の表式を意味する。局在 p, d モードに対する固有方程式は、強磁性的不純物の場合の式(2.306, c)に一致する。これは p, d モードの歳差運動に、不純物スピンの関与しないことによる。

§ 2.3 スピン波状態密度

これまでに考察してきた置換型不純物スピンの1個存在する系のスピン波状態密度を議論する。この系の状態密度の一般的な表式は Wolfram と Callaway⁹⁾ によって導かれ、不純物による状態密度の変化を考察することにより共鳴スピン波モードのエネルギー準位を求めた。不純物スピンの系の状態密度を求めることは、母体結晶のスピン波バンド内に連続的に存

在するエネルギー準位を直接求める代りに、その分布を知ることである。実際、物理量の計算には固有値分布を知ればよい。興味があるのは、特に共鳴準位の近傍の状態密度の振舞いである。ここでは Wolfram⁹⁾ 達に従ってスピン波状態密度の表式を導き、散乱理論による共鳴準位とそれに起因する状態密度の変化を調べることによって、共鳴スピン波状態の描像を明らかにしたい。

さて、エネルギー E におけるスピン波状態密度 $N(E)$ は

$$N(E) = -\frac{1}{\pi} \Im m \left(\text{Tr} \frac{1}{E\mathbf{1} - \hat{H}} \right) \quad (2.51)$$

で定義される。ここで、 $\hat{H}$ は不純物振動を含むスピン波のハミルトニアン、 Tr はスピン波1個の励起状態 (1粒子状態) についての対角和 (Trace) を意味する。式 (2.51) は 次のように変形される。

$$\begin{aligned} N(E) &= -\frac{1}{\pi} \Im m \left[\text{Tr} \frac{d}{dE} \ln(E\mathbf{1} - \hat{H}) \right] \\ &= -\frac{1}{\pi} \Im m \left[\frac{d}{dE} \ln(\det |E\mathbf{1} - \hat{H}|) \right] \end{aligned} \quad (2.52)$$

ところで、対角和および行列式はユニタリ変換に対して不変だから、式 (2.52) は任意の表示について成り立つ。不純物による状態密度の変化を調べるために、 $E\mathbf{1} - \hat{H}$ を

$$(E^+ \mathbb{1} - \hat{H}) = (\mathbb{1} - \hat{H}' \frac{1}{E^+ \mathbb{1} - \hat{H}_0})(E^+ \mathbb{1} - \hat{H}_0) \quad (2.53)$$

のように表わす。ただし、 $\hat{H}_0$ および $\hat{H}'$ はそれぞれ式(2.13)および(2.14)で表わされる $N \times N$ の行列、 $\mathbb{1}$ は $N \times N$ の単位行列である。式(2.53)を式(2.52)に代入して、二つの行列の積の行列式は各々の行列式の積に等しいという性質を用いると、状態密度は次のように表わされる。

$$N(E) = N_0(E) + \Delta N(E) \quad (2.54)$$

ここに

$$N_0(E) = -\frac{1}{\pi} \Im m \left[\frac{d}{dE} \ln(\det |E^+ \mathbb{1} - \hat{H}_0|) \right] \quad (2.55)$$

$$\Delta N(E) = -\frac{1}{\pi} \Im m \left[\frac{d}{dE} \ln(\det |\mathbb{1} + \hat{H}' \hat{G}^+|) \right] \quad (2.56)$$

である。 $N_0(E)$ は純粋結晶のスピン波状態密度で、 $\Delta N(E)$ は不純物スピンによって生じた状態密度の変化の部分を表わす。 $\det$ は行列式を意味する。式(2.56)に含まれる行列式 $|\mathbb{1} + \hat{H}' \hat{G}^+|$ は式(2.18)の左辺で $\hat{G}$ を $\hat{G}^+$ で置き換えたものと同じである。したがって、図2.1の永年方程式の構造からわかるように、上述の行列式は最初の $(Z+1) \times (Z+1)$ の行列式に簡約され、ユニタリ変換によって次のように因子の積の形に表わされる。

$$\det |\mathbb{1} + \hat{H}' \hat{G}^+| = \prod_{\lambda} D_{\lambda}(E^+) \quad (\lambda = s, p, d, \dots) \quad (2.57)$$

ただし、 $D_\lambda(E^+)$ は入モードに対する行列式で、例えばその表式は、単純立方格子のs, p およびdモードについてそれぞれ式(2.30a, b, c)のEを E^+ で置き換えた式で与えられる。式(2.57)を式(2.56)に代入すると、状態密度の変化は

$$\Delta N(E) = -\sum_{\lambda} \mathcal{J}_m \left(\frac{d}{dE} \ln D_\lambda(E^+) \right) \quad (2.58)$$

となる。特定の不純物モード入からの $\Delta N(E)$ への寄与は

$$\Delta N_\lambda(E) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{J}_m \left[D'_\lambda(E^+) / D_\lambda(E^+) \right] \quad (2.59)$$

で表わされる。

さて、共鳴エネルギー準位の近傍における $\Delta N_\lambda(E)$ の振舞いを調べよう。散乱問題で議論したように、 $D_\lambda(E^+)$ を実数部分と虚数部分に分けて、それを式(2.59)に代入すると、 $\Delta N_\lambda(E)$ は

$$\Delta N_\lambda(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\operatorname{Re} D'_\lambda(E) \operatorname{Im} D_\lambda(E) - \operatorname{Re} D_\lambda(E) \operatorname{Im} D'_\lambda(E)}{(\operatorname{Re} D_\lambda(E))^2 + (\operatorname{Im} D_\lambda(E))^2} \quad (2.60)$$

となる。共鳴モードのエネルギー E_λ は式(2.44)の解で与えられるが、その近傍で $\Delta N_\lambda(E)$ は極値をとり、そのピークの鋭さは準位幅を反映することが予想される。これを見るために、 $\operatorname{Re} D_\lambda(E)$ を $E = E_\lambda$ の回りで式(2.41)のように展開し、これを式(2.60)に代入すると、近似的に

$$\Delta N_{\lambda}(E) \simeq \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{\lambda}(E_{\lambda})}{(E - E_{\lambda})^2 + \Gamma_{\lambda}^2(E_{\lambda})} \quad (2.61)$$

となる。ここで、 $\text{Im} D_{\lambda}(E^+)$ は小さく E についてゆっくり変化すると仮定した。すなわち、これは準位幅の小さい、きちんと定義し得る場合の共鳴モード λ の $\Delta N_{\lambda}(E)$ への寄与を表わす。ただし、 $\Gamma_{\lambda}(E_{\lambda})$ は式(2.43)で定義された準位幅である。したがって、式(2.61)からわかるように共鳴準位 E_{λ} 近傍の状態密度の変化は Lorentz 型になり、そのピークの半値幅は $\Gamma_{\lambda}(E_{\lambda})$ で与えられることがわかる。ここで注意しなければならないのは、 $\Gamma_{\lambda}(E_{\lambda})$ は正および負の両方の値をとり得ることである。もし、 $\Gamma_{\lambda}(E_{\lambda}) > 0$ ならば E_{λ} 近傍の状態密度は純粋結晶のそれと比べて増加し、 $\Gamma_{\lambda}(E_{\lambda}) < 0$ のときは減少する。このことは、 $\text{Re} D_{\lambda}(E) = 0$ の解がすべて共鳴状態を表わすのではなく、もう一つの条件として、 $\Gamma_{\lambda}(E_{\lambda}) > 0$ を満足しなければならない。また、 $\Gamma_{\lambda}(E_{\lambda}) < 0$ の場合は不純物によって E_{λ} 付近の状態密度が純粋結晶のそれより減少するので、共鳴状態と区別するために反共鳴状態 (antiresonance state) と呼ばれる。置換型不純物の場合には、スピンの総数が変化しないので一粒子状態数は保存する。すなわち、あるエネルギー近傍の状態密度の増加は、他の場所でのその減少をもたらすが、反共鳴状態

は状態密度の鋭い窪みを示すエネルギー状態であると解釈される。上述の議論は強磁性体だけでなく一般的に成り立ち、第3章においてフェリ磁性体の共鳴状態の考察に適用される。

§ 2.4 不純物スピン波の物理像

これまで述べてきたように、強磁性体におけるスピン波不純物状態は、幾人かの人達によって詳しく研究され、その物理像が明らかにされてきた。⁹⁻¹¹⁾ これらの研究によれば、単純立方格子では S , p および d 型の不純物モードが存在し、強磁性的不純物の場合には不純物-母体スピン間の交換積分または不純物スピンの大きさに比べて十分大きいとき、局在モードとして出現する。他方、反強磁性的不純物の場合は、上述のモード外に、不純物-母体スピンの交換積分および不純物スピンの大きさににかかわらず常に局在 S 型モードが存在することが知られている。これらの不純物モードの物理像は Jakic 達¹¹⁾ によって次のように与えられた。いま、あるスピンの z 軸方向の有効磁場を受けているとすると、そのスピンの安定方向は $+z$ 軸方向であり、その歳差運動の回転の向きは $+z$ 軸方向から見て正時 (clockwise) の方向である。有効磁場とスピンの方向が逆転したとき、スピンの歳差運動は z 軸方向からみると逆時 (counterclockwise) の方向になる。これ

らの歳差運動を回転の方向も含めて次のように定義する。スピ
ンが正時の回転方向をもつ歳差運動に正の振動数を対応さ
せ、逆時の回転方向のそれは負の振動数で表わす。

さて、上述の強磁性体で母体スピンの $+\pi$ 軸方向を向いて
いるとすると、不純物スピンの存在しない場合のスピン波は
正の振動数をもつ。したがって強磁性的不純物の場合は不純
物スピンも $+\pi$ 軸方向を向くので、不純物スピンによる局在
モードが母体結晶のスピン波バンドの頂上より上側に出現す
るためには、先に述べたように不純物振動が大きいことが必
要である。ところで、反強磁性的不純物の場合には、不純物
スピンの $-\pi$ 軸方向を向くので次の二つの S 型モードの描像
が考えられる。まず、不純物スピンの本来の歳差運動を行な
い、交換相互作用によってその周りの母体スピンの引きずら
れて本来の回転とは逆向きの運動するとき、このスピンの集
団運動は負の振動数をもつので、スピン波バンドの外の負の
振動数側に常に局在モードとして出現する。逆に母体スピン
が本来の歳差運動を行ない、不純物スピンのそれに引きずら
れて運動する場合は、スピンの集団運動は正の振動数をもつ。
したがって、スピン波バンドの上側に局在モードとして現わ
れるためには、強磁性的不純物のときと同様な条件が必要に

なる。前者は不純物スピンの主に関与した局在 S 型モードとして、Jahic 達¹¹⁾によって S_0 モードと名付けられ、後者は母体スピンの主に参加した局在 S モードとして S_1 モードと呼ばれている。^{*}さらに、バンド内の不純物モードは、その波動関数が結晶全体に広がっているけれども、スピン歳差の集団運動としての描像は局在モードのそれから類推できるであろう。これまで述べてきたスピン波不純物モードに対する物理像は、反強磁性体の不純物モードにも拡張され、それについては Tonegawa と Kanamori^{15, 16)}によって詳細に論じられている。また、その結果は次章で示されるように、フェリ磁性体の S 型不純物モードの分類に用いられる。

^{*}) これ以後、 S, P ----型モードを単に S, P ---モードと表わす。

第3章 フェリ磁性体におけるスピン波不純物状態

この章ではフェリ磁性体における不純物問題を、前章で展開したスピン波不純物状態の理論を適用して考察する。フェリ磁性体では、単位磁気胞内に幾つかの異なる大きさのスピンが存在し、それらは反強磁性的な結合によるスピン配列をとるが、一般に複雑な磁気構造をもつ。なお、反強磁性スピン系であっても全体として磁気モーメントは残り強磁性を示す。この系のスピン波エネルギースペクトルは、多種類の原子から成る格子のフォノンスペクトルと同様に、音響および幾つかの光学型分枝⁴²⁻⁴⁴⁾、またそれらの間にエネルギーギャップ等が存在するので、不純物スピンの導入によってこれらがどのように影響を受けるかを明らかにすることは興味あることである。特に、スピンの大きさの違いに起因したエネルギーギャップ内の局在スピン波状態は、フェリ磁性体の特徴を反映していることが期待される。

本章では、まずフェリ磁性体のスピン波不純物状態に対する差分方程式を求め、それを体心立方格子について解いて、不純物モードのエネルギー固有値を求める。さらに、得られた結果をフェリ磁性体 Fe_3O_4 に Mn^{2+} が不純物³⁵⁾として含まれる場

合に適用して、この物質のスピン波不純物準位を定性的に調べる。

§ 3.1 フェリ磁性体のスピン波不純物理論

この節で、われわれはフェリ磁性体に不純物スピンの1個存在する場合のスピン波理論を展開し、スピン波不純物モードに対する固有方程式を導く。われわれは、フェリ磁性系として、上向きスピンの部分格子に属するスピンと下向き部分格子のそれとは大きさが異なり、かつ反強磁性的な結合によるスピン配列をした2部分格子模型を考える。現実のフェリ磁性物質 Fe_3O_4 等は複雑なバンド構造をもつが、^{43,44)} 上述の模型はそれらのバンドの内の音響型および最もエネルギーの低い光学型バンドを近似的に記述しているので、フェリ磁性系の特徴を反映していることが期待される。実際、純粋結晶 Fe_3O_4 のスピン波エネルギーの温度依存性が2部分格子フェリ磁性体の模型で定性的に説明されている。⁴⁵⁾

さて、ここで展開する不純物理論は、反強磁性体におけるスピン波不純物状態についての Tonegawa¹⁶⁾ の理論と基本的に同じであり、反強磁性体の各部分格子のスピンの大きさを変えた単なる拡張にすぎないが、物理的には次節で示すようにフェリ磁性体の特徴を反映した興味ある結果が得られる。わ

れわれが考察する模型では、異なる部分格子に属する最近接スピン間にのみ等方的な交換相互作用が働くものと仮定する。外部磁場が存在する場合、この系のハイゼンベルグ・ハミルトニアンは次のように表わされる。

$$\mathcal{H} = 2J \sum_{j \neq 0} \sum_p \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_{j+p} + 2J' \sum_p \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_p - g_A \mu_B H \sum_{j \neq 0} S_j^z - g_B \mu_B H \sum_l S_l^z - g' \mu_B H S_0^z \quad (3.1)$$

ただし、 $\mathbf{S}_j$ は上向き(+)部分格子に属する j 番目の磁性原子のスピン演算子で、 $\mathbf{S}_l$ は下向き(-)部分格子上の l 番目の磁性原子のそれを表わす。 j についての和は、+部分格子の不純物を除くすべてのスピンについて行い、 l についての和は、-部分格子上のすべてのスピンについてとる。なお、不純物スピンは上向き部分格子に属し、その位置を原点($j=0$)に選ぶ。

式(3.1)の第1項は母体スピン間の反強磁性的交換相互作用($J > 0$)を表わし、第2項は不純物と母体スピンの間の交換相互作用で、反強磁性的不純物の場合は $J' > 0$ 、強磁性的不純物の場合は $J' < 0$ である。最後の三つの項は外部磁場によるZeemanエネルギー、 g_A および g_B はそれぞれ+および-部分格子に属する母体スピンの g -値で、フェリ磁性体の場合は一般に異なる。また g' は不純物スピンの g -値である。ここでは自発磁化の方向を z 軸に選び、磁場は z 方向に加えられてい

るものとする。

ところで、強磁性体の場合すべてのスピンの方向にそろった状態が、ハミルトニアン⁴²⁾の正確な基底状態になっているが、反強磁性スピン系の場合一つの部分格子に属するスピンの正の方向にそろい、もう一方の部分格子のスピンの方向がこれと逆方向にそろった古典的な基底状態、すなわち Néel 状態はハミルトニアン⁴²⁾の固有状態ではない。これまでに反強磁性系の正確な基底状態は知られていないので、スピン波理論を展開するとき出発点をどこにとるかが問題になるが、純粋結晶の反強磁性体におけるスピン波理論は上にのべた Néel 状態から出発している⁴²⁾。一方、純粋結晶におけるフェリ磁性体のスピン波理論も、反強磁性体の場合と同様に Néel 状態から出発している⁴²⁻⁴⁴⁾。したがって、不純物フェリ磁性体の場合もスピン波理論の出発点として Néel 状態をとることにする。これらの取り扱いにはスピン波励起状態を良く記述するのみならず、その系の基底状態を調べる上でも有効な方法であることが、スピン波のエネルギースペクトル等の計算によって明らかにされている。次の部分で各不純物の場合についてスピン波理論を展開しよう。

3.1.1 反強磁性的不純物の場合 ($J' > 0$)

スピン反転についてのボーズ生成、消滅演算子を Holstein-Primakoff³⁹⁾ の方法に従って導入するが、線型スピン波近似を用いるので式(2.2)で定義された f_j の展開による高次の項を予め省略すると、+部分格子に属するスピンに対しては

$$S_j^+ = \sqrt{2S_A} a_j, \quad S_j^- = \sqrt{2S_A} a_j^*, \quad S_j^z = S_A - a_j^* a_j \quad (3.2a)$$

-部分格子に属するスピンに対しては

$$S_\ell^+ = \sqrt{2S_B} b_\ell^*, \quad S_\ell^- = \sqrt{2S_B} b_\ell, \quad S_\ell^z = -S_B + b_\ell^* b_\ell \quad (3.2b)$$

また、不純物スピンに対しては

$$S_0^+ = \sqrt{2S_A'} a_0, \quad S_0^- = \sqrt{2S_A'} a_0^*, \quad S_0^z = S_A' - a_0^* a_0 \quad (3.2c)$$

である。ここに S_A , S_B および S_A' はそれぞれスピン演算子 S_j , S_ℓ および S_0 の大きさを表わす。式(3.2)で導入された演算子はボーズの交換関係

$$[a_j, a_{j'}^*] = \delta_{jj'}, \quad [b_\ell, b_{\ell'}^*] = \delta_{\ell\ell'} \quad (3.3)$$

を満足する。これ以外の演算子同志はすべて可換である。

式(3.2)を式(3.1)に代入して、ボーズ演算子について2次の項まで残すとハミルトニアンは次のように表わされる。

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} = & 2JS_B z \sum_{j(\neq 0)} a_j^* a_j + 2JS_A z \sum_{l(\neq 0)} b_l^* b_l + 2JS_A (z-1) \sum_p b_p^* b_p \\
& + 2J'S_B z a_0^* a_0 + 2J'S'_A \sum_p b_p^* b_p + 2J(S_A S_B)^{1/2} \sum_{j(\neq 0)} \sum_p (a_j b_{j+p} + a_j^* b_{j+p}^*) \\
& + 2J'(S'_A S'_B)^{1/2} \sum_p (a_0 b_p + a_0^* b_p^*) + g_A \mu_B H \sum_{j(\neq 0)} a_j^* a_j \\
& - g_B \mu_B H \sum_l b_l^* b_l + g'_B \mu_B H a_0^* a_0
\end{aligned} \quad (3.4)$$

式(3.4)は演算子に関して2次形式であるから §2.2で議論したように新しい演算子 C_λ を次のように導入することによって対角化することができる。

$$C_\lambda = \sum_j \Gamma_j^\lambda a_j + \sum_l \Gamma_l^\lambda b_l^* \quad (3.5)$$

さて、 C_λ についての方程式(2.47)からスピン波不純物状態のエネルギー固有値 E_λ およびスピン波振幅 Γ_j^λ , Γ_l^λ に対する差分方程式を得るが、このとき注意しなければならないのは、§2.2で議論したように、 E_λ は不純物モードにおけるスピンの歳差運動の回転の向きに対応して、それを符号に含むことである。したがって $E_\lambda > 0$ ならば C_λ は消滅演算子、 $E_\lambda < 0$ ならば C_λ^* を消滅演算子と定義する。式(2.48), (3.3), (3.4) および (3.5) を使って不純物スピン波に対する次の差分方程式を得る。

$$(-E_\lambda + 2JS_B z + g_A \mu_B H) \Gamma_j^\lambda - 2J\sqrt{S_A S_B} \sum_p \Gamma_{j+p}^\lambda = 0 \quad (j \neq 0) \quad (3.6a)$$

$$\begin{aligned}
 (-E_\lambda + 2JS_B z + g_A \mu_B H) \Gamma_0^\lambda - 2J\sqrt{S_A S_B} \sum_p \Gamma_p^\lambda \\
 = -\{2(J'-J)S_B z + 4g\mu_B H\} \Gamma_0^\lambda + 2(J'\sqrt{S_A S_B} - J\sqrt{S_A S_B}) \sum_p \Gamma_p^\lambda
 \end{aligned}
 \quad (3.54)$$

$$(-E_\lambda - 2JS_A z + g_B \mu_B H) \Gamma_\ell^\lambda + 2J\sqrt{S_A S_B} \sum_p \Gamma_{\ell-p}^\lambda = 0 \quad (\ell \neq p) \quad (3.6c)$$

$$\begin{aligned}
 (-E_\lambda - 2JS_A z + g_B \mu_B H) \Gamma_p^\lambda + 2J\sqrt{S_A S_B} \sum_{p'} \Gamma_{p-p'}^\lambda \\
 = 2(J'S_A' - JS_A) \Gamma_p^\lambda - 2(J'\sqrt{S_A S_B} - J\sqrt{S_A S_B}) \Gamma_0^\lambda
 \end{aligned}
 \quad (3.6d)$$

ここで $\Delta g = g' - g_A$ である。上述の差分方程式を解くために $\Gamma_j^\lambda, \Gamma_\ell^\lambda$ をフェリ磁性体における純粋結晶の場合のグリーン関数を用いて、それぞれ式(2.19)のように展開する。ただし、これらの式におけるグリーン関数は

$$G(j, j'; E) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{-E - 2JS_A z + g_B \mu_B H}{(E - E_{\mathbf{k}+})(E - E_{\mathbf{k}-})} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})} \quad (3.7a)$$

$$G(j, \ell'; E) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{2J\sqrt{S_A S_B} \Gamma_{\mathbf{k}}}{(E - E_{\mathbf{k}+})(E - E_{\mathbf{k}-})} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{\ell'})} \quad (3.7b)$$

$$G(\ell, j'; E) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{-2J\sqrt{S_A S_B} \Gamma_{\mathbf{k}}}{(E - E_{\mathbf{k}+})(E - E_{\mathbf{k}-})} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_\ell - \mathbf{R}_{j'})} \quad (3.7c)$$

$$G(\ell, \ell'; E) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{-E + 2JS_B z + g_A \mu_B H}{(E - E_{\mathbf{k}+})(E - E_{\mathbf{k}-})} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_\ell - \mathbf{R}_{\ell'})} \quad (3.7d)$$

で与えられ、式(3.6a), (3.6c)を満足する。ここに N は一つの部

分格子に属するスピンの数を表わし、波数ベクトル $\mathbf{k}$ についての和は第1ブリルアン帯についてとる。なお、 $E_{\mathbf{k}\pm}$ は純粹なフェリ磁性体のスピン波のエネルギースペクトルで

$$E_{\mathbf{k}\pm} = J(S_B - S_A)z + g_+ \mu_B H \pm \left[(JS_A z + JS_B z + g_- \mu_B H)^2 - 4J^2 S_A S_B \gamma_{\mathbf{k}}^2 \right]^{1/2} \quad (3.8)$$

ただし

$$g_+ = (g_A + g_B)/2, \quad g_- = (g_A - g_B)/2 \quad (3.9)$$

で表わされる。このスペクトルは $\pm$ の符号に対応して二つの分枝をもち、すなわち $\mathbf{k}=0$ で $E_{\mathbf{k}\pm}$ が零になる分枝は、格子振動の場合に類似して音響型、そうでない方は光学型分枝と呼ばれる。

さて、 $\Gamma_j^\lambda, \Gamma_\ell^\lambda$ を式(3.6)に代入することによって、係数 $V_0, V_1, V_2, \dots, V_z$ について式(2.23)の形の行列方程式を得る。

ただし、 $\hat{W}$ は次の式で表わされたものを用いる。

$$\hat{W} = \begin{pmatrix} A & -B & -B & \cdots & -B \\ B & -C & & & \\ B & & -C & & \\ \vdots & & & \ddots & \\ B & & & & -C \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

ただし

$$A = 2(J' - J)S_B z + 4g\mu_B H \quad (3.11a)$$

$$B = 2(J'\sqrt{S_A S_B} - J\sqrt{S_A S_B}) \quad (3.11b)$$

$$C = 2(J'S'_A - JS_A) \quad (3.11c)$$

で定義される。なお、上述の行列方程式は、任意の次元の結晶格子についてスピン波不純物状態を記述する方程式である。これを解く前に、強磁性的不純物の場合の対応する方程式を導こう。

3.1.2 強磁性的不純物の場合 ($J' < 0$)

この場合 *Nell* 状態では不純物スピンは負の z 方向を向き、下向きの部分格子のスピンの平行になるので、不純物のスピン演算子をボーズ演算子で表わすとき、式(2.4)のように負の z 方向からのスピン反転を示すように定義する。ただし、母体スピンに対しては式(3.2a, b)で与えられている。ハミルトニアンはボーズ演算子について 2 次形式で表わされるので、新しい演算子 $c_\lambda = \Gamma_0^\lambda a_0^* + \sum_{j \neq 0} \Gamma_j^\lambda a_j + \sum_l \Gamma_l^\lambda b_l^*$ を導入することによって、反強磁性的不純物の場合と類似な行列方程式を得る。この場合の $\hat{W}$ は式(3.10)の行列要素 $A, B, (-B)$ および C をそれぞれ次に定義する A', D', B' および C' で置き換えたもので与えられる。

$$A' = -2(|J| + J) S_B z + 4g M_B H \quad (3.12a)$$

$$D' = 2(|J| \sqrt{S_A' S_B} - J \sqrt{S_A S_B}) \quad (3.12b)$$

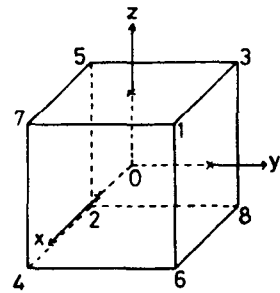
$$B' = 2(|J| \sqrt{S_A' S_B} + J \sqrt{S_A S_B}) \quad (3.12c)$$

$$C' = 2(|J'|S_A' - JS_A) \quad (3.12d)$$

さて、次節でこれらの行列方程式を体心立方格子(BCC)について解きエネルギー固有値を与える固有方程式を導出する。

§3.2 体心立方体におけるスピン波不純物状態

この節では、体心立方格子フェリ磁性体において、スピン波不純物モードのエネルギー固有値を与える固有方程式を導く。この結晶格子では $R_p = (n_x a/2, n_y a/2, n_z a/2)$ によって表わされる8つの最近接ベクトルが存在する($z=8$)。ただし、 $|n_x|, |n_y|, |n_z|$ は1に等しく、また a は格子定数である。不純物およびその最近接



格子点を図3.1で示されるように番号をつけて表わす。まず、反強磁性的不純物の場合を考察する。

3.2.1 反強磁性的不純物の場合

式(2.3)の形で得られた行列方程式は $V_0, V_1, \dots, V_8$ につい

*) 1次元格子における固有方程式および波動関数の計算結果はすでに報告されているので、本論文ではそれを引用する。
文献39参照、

ての連立方程式であるから、自明でない解をもつための条件より式(2.25)の形に永年方程式を得る。その永年方程式は前章で述べたように結晶の点対称性に基づくユニタリ交換によって対角型にできる。体心立方格子の場合のユニタリ行列 U は

$$U = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \omega & \omega & \omega & \omega & \omega & \omega & \omega & \omega \\ 0 & \omega & -\omega & -\omega & -\omega & \omega & \omega & \omega & -\omega \\ 0 & \omega & -\omega & \omega & \omega & -\omega & \omega & -\omega & -\omega \\ 0 & \omega & \omega & -\omega & -\omega & -\omega & \omega & -\omega & \omega \\ 0 & \omega & -\omega & -\omega & \omega & \omega & -\omega & -\omega & \omega \\ 0 & \omega & \omega & \omega & -\omega & \omega & -\omega & -\omega & -\omega \\ 0 & \omega & \omega & -\omega & \omega & -\omega & -\omega & \omega & -\omega \\ 0 & \omega & -\omega & \omega & -\omega & -\omega & -\omega & \omega & \omega \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

で与えられる。ここに $\omega = \frac{1}{\sqrt{8}}$ である。この行列の最初の2列は s 状態に、次の3つの列は p 状態、すなわち順に p_x, p_y, p_z 状態に対応し、その次の3列は d 状態、すなわち d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 状態を表わし、最後の1列は f 状態に対応している。

さて、上述の永年方程式を式(3.13)を用いて変換すると次のようになる。

$$|U^* \hat{W} \hat{G} U + 1| = D_s(\epsilon) D_p^3(\epsilon) D_d^3(\epsilon) D_f(\epsilon) = 0 \quad (3.14)$$

ただし、

$$D_s(\varepsilon) = g(0,0;\varepsilon) \left\{ \frac{2\beta(\alpha-1)}{1+\beta} + \left\{ \alpha\beta' + \alpha - 2 - \frac{\Delta g \hbar}{\beta} (\alpha\beta' - 1) \left(\varepsilon - \frac{2(\beta + g_A \hbar)}{1+\beta} \right) \right\} \right. \\ \left. + (\alpha\beta' - 1) \frac{1+\beta}{2\beta} \left(\varepsilon - \frac{2(\beta + g_A \hbar)}{1+\beta} \right)^2 \right\} \quad (3.15a)$$

$$+ \alpha\beta' - \alpha - 1 - \frac{\Delta g \hbar}{\beta} (\alpha\beta' - 1) + (\alpha\beta' - 1) \frac{1+\beta}{2\beta} \left(\varepsilon - \frac{2(\beta + g_A \hbar)}{1+\beta} \right)$$

$$D_p(\varepsilon) = 1 - \frac{2(\alpha\beta' - 1)}{1+\beta} \left\{ g(III, III; \varepsilon) + g(III, II-1; \varepsilon) \right. \\ \left. - g(III, II-1; \varepsilon) - g(III, I-1-1; \varepsilon) \right\} \quad (3.15b)$$

$$D_d(\varepsilon) = 1 - \frac{2(\alpha\beta' - 1)}{1+\beta} \left\{ g(III, III; \varepsilon) - g(III, II-1; \varepsilon) \right. \\ \left. - g(III, I-1-1; \varepsilon) + g(III, -1-1-1; \varepsilon) \right\} \quad (3.15c)$$

$$D_j(\varepsilon) = 1 - \frac{2(\alpha\beta' - 1)}{1+\beta} \left\{ g(III, III; \varepsilon) - 3g(III, II-1; \varepsilon) \right. \\ \left. + 3g(III, I-1-1; \varepsilon) - g(III, -1-1-1; \varepsilon) \right\} \quad (3.15d)$$

である。ただし p_x, p_y, p_z および d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 状態はそれぞれ3重に縮退している。また、式(3.15)における無次元のパラメータ (dimensionless parameters) およびグリーン関数 (dimensionless Green's functions) は次のように定義される。

$$\alpha = |J|/J, \quad \beta = S_B/S_A, \quad \beta' = S'_A/S_A, \quad \hbar = \mu_B H / 2J S_A z \quad (3.16a)$$

$$\varepsilon = E/J(S_A + S_B)z \quad (3.16b)$$

$$g(m, m'; \varepsilon) = J(S_A + S_B)z G(m, m'; E) \quad (3.17)$$

$$(m=j, l; m'=j', l')$$

式(3.15a, b, c, d)を零と置いた式は、それぞれ局在 s, p, d および f モードのエネルギーを決める固有方程式である。特に、 s モードに対する固有方程式は結晶構造にあらわによらず、1次元格子の場合と全く同じ形になるが³⁹⁾ 結晶の特徴はグリーン関数を通して入ってくる。

3.2.2 強磁性的不純物の場合

この場合も反強磁性的不純物の場合と同様な方法によって永年方程式を対角型にでき、局在モードに対する固有方程式を得る。局在 s モードについての固有方程式は式(3.15a)で α を $-\alpha$, β' を $-\beta'$ および Δg を $-\Delta g$ で置きかえた式で与えられる。なお、局在 p, d および f モードに対する固有方程式は、不純物スピンの依らずに式(3.15b), (3.15c) および (3.15d) でそれぞれ与えられる。

§ 3.3 数値計算と議論

この節では、固有方程式(3.14)を体心立方格子について数値的に解くことによって、局在および共鳴スピンモードのエ

エネルギー準位を求める。これらを計算するために必要な体心立方格子でのフェリ磁性体のグリーン関数 $g(0,0;\varepsilon)$, $g(\delta,\delta';\varepsilon)$ は式 (3.7), (3.8), (3.16) および (3.17) から波数 k についての3重積分で表わされるが、それらの形は体心立方格子反強磁性体のグリーン関数に類似しているので、Tomogawa¹⁶⁾ に従ってそれらの解析的表式を導くことができる。導出の詳細は付録に示してある。

3.3.1 局在スピン波状態

局在モードの場合、 ε は母体結晶のスピン波エネルギーバンドの外の値を取るから、これらのグリーン関数は特異点をもたないので直接に数値計算することができる。まず、反強磁性的または強磁性的不純物が含まれるときの局在モードのエネルギーを外部磁場が存在しない場合について計算する。なお、局在モードに対する磁場効果については3.5節で論じる。

(i) 反強磁性不純物の場合

まず、 $S_B > S_A$ ($\beta > 1$) の系、すなわち小さなスピンの部分格子に不純物スピンの置換したときの局在スピン波モードのエネルギー準位を計算する。この場合の母体結晶のスピン波エネルギーバンドは式 (3.8) と (3.16b) から

$$-\frac{2}{1+\beta} \leq \varepsilon_{ac} \leq 0, \quad \frac{2(\beta-1)}{1+\beta} \leq \varepsilon_{op} \leq \frac{2\beta}{1+\beta} \quad (3.18)$$

であり、エネルギーギャップは正の振動数側に存在する。ただし、 ε_{ac} および ε_{op} はそれぞれ音響および光学型のバンドを示す。

式(3.14)を $\beta = 2.0$ の場合について局在 s, p, d および f モードのエネルギースペクトルを、 $\alpha (=|\mathbf{J}|/J)$ の関数として $\beta' (=S_A'/S_A)$ の幾つかの値に対して図3.2に示す。音響および光学型バンド

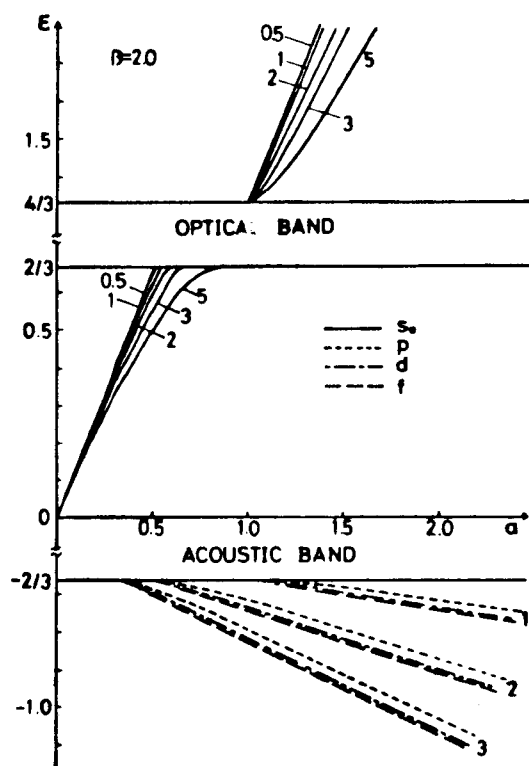


図3.2 反強磁性的不純物の場合の局在スピนวーブモードのエネルギー準位。各曲線の数字は $\beta' = S_A'/S_A$ の値を示す。

の外側の高振動数域には、反強磁性体における局在モードと類似なモードが現われる。フェリ磁性体のスピン波スペクトルの特徴を表わすエネルギーギャップ内に、局在Sモードが存在することがわかる。これ以後、われわれはエネルギーギャップ内に出現する局在モードをギャップモード(gap mode)と呼ぶことにする。図からわかるように常磁性的不純物(paramagnetic impurity)、すなわち $\alpha \ll 1$ の場合には不純物スピンの大きさに依らずに常にSギャップモードが出現することがわかる。これらの局在Sモードの描像を明らかにするた

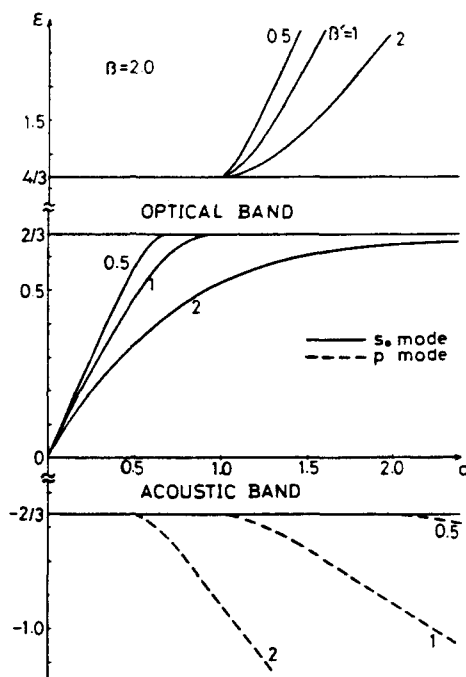


図3.3 反強磁性的不純物の場合の1次元格子における局在スピン波モードのエネルギー準位。各曲線の数字は $\beta' = S_A' / S_A$ の値を示す。

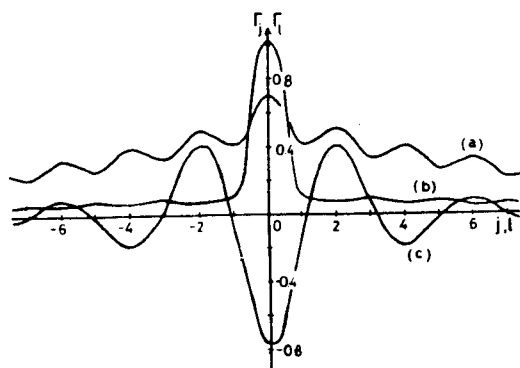
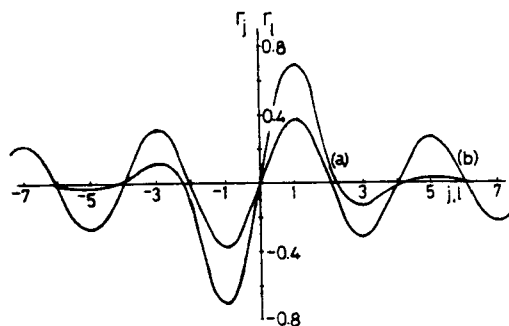


図3.4a 反強磁性的不純物の場合の局在Sモードの波動関数。
 $\beta=2.0$ および $\beta=1.0$ の系について:
 (a) $\alpha=0.825$ のとき エネルギー $\varepsilon=0.15$ の光学型バンド近くのギャップモード、
 (b) $\alpha=0.008$ のとき エネルギー $\varepsilon=0.01$ のギャップモード、
 (c) $\alpha=1.166$ のとき エネルギー $\varepsilon=1.4$ の光学型バンドより上側のモード。

図3.4b 反強磁性的不純物の場合の局在Pモードの波動関数。
 $\beta=2.0$ および $\beta=1.0$ の系について (a) $\alpha=2.232$ のとき エネルギー $\varepsilon=-1.0$ の音響型バンドから離れたモード、
 (b) $\alpha=1.063$ のとき エネルギー $\varepsilon=-0.67$ の音響型バンド近くのモード。



めに、1次元格子について対応するモードのエネルギー準位および波動関数を計算した。それらを図3.3および図3.4に示す。³⁹⁾ 図3.4における波動関数の挙動から推定して、体心立方格子での低エネルギー励起のSギャップモードは不純物位置によく局在していることがわかる。このSギャップモードでのスピンの歳差運動には、ほとんど不純物スピンのみが関与している筈である。このことは不純物—母体スピン間の交

換相互作用が十分弱い($\alpha \ll 1$)とき、不純物スピンはその近接スピンとほぼ独立に歳差運動していることを表わしている。なお、Sギャップモードは局在性が良く、不純物濃度を大きくしても不純物スピン間の干渉効果は小さいと考えられるので、電子スピン共鳴あるいは核磁気共鳴によって観測できると思われる。また局在p, dおよびfモードの励起エネルギーは、 α, β の一定な系で常にpモードのエネルギーが一番低く、次いでd, fモードの順である。この事情は次に示す $\beta=0.5$ の場合においても同様である。

ところで、フェリ磁性体における不純物Sモードを反強磁性体の場合のSモードの類別に従って次のように名付ける¹⁵⁾。反強磁性的不純物の場合、正の振動数($\epsilon_s > 0$)をもつSモードを S_0 モード、負の振動数($\epsilon_s < 0$)のSモードを S_1 モードと呼ぶことにする。さて、 S_0 モードでは+部分格子に属する不純物スピンが本来の向きに歳差運動しており、その最近接スピン(-部分格子に属する)は引きずられて本来の向きとは逆の歳差運動している。一方、 S_1 モードでは不純物スピンよりもむしろその最近接スピンが主に振動しており、それらが本来の向きの歳差運動しているモードになっている。また、次の部分で示すように強磁性的不純物の場合は、不純物およびその最

近接スピンは同じ方向を向くので、不純物モードにはこれらのスピンのクラスターの寄与する。したがって、この場合は上述の s_0 および s_1 モードの混り合ったモードになっていると考えられるので、単に S 型モードと呼ぶことにする。

次に $\beta < 1$ の場合、すなわち大きなスピンをもつ + 部分格子に不純物が入った系の局在スピン波モードを考える。この場

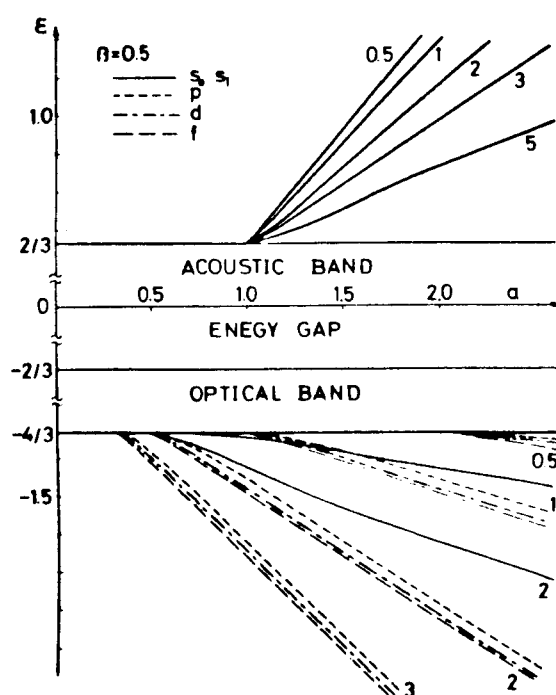


図3.5 反強磁性的不純物の場合の局在モードのエネルギー準位。各曲線の数字は β の値を示す。

合の純粋結晶のスピン波バンドは

$$0 \leq \varepsilon_{ac} \leq \frac{2\beta}{1+\beta}, \quad -\frac{2}{1+\beta} \leq \varepsilon_{op} \leq \frac{2(\beta-1)}{1+\beta} \quad (3.19)$$

であり、エネルギーギャップは負の振動数側に存在する。局在 S_0, S_1, p, d および f モードのエネルギー準位を $\beta = 0.5$ の系について計算し、 α の関数として図 3.5 に示す。この場合は 1 次元格子系^{39, 46)}とは異って、数値計算の範囲ではギャップモードは出現しないが、このことは定性的に次のように説明される。局在 S_1 モードでは、不純物の最近接位置の 8 個のスピンが主に振動に寄与しているので、不純物-母体スピン間の交換相互作用が非常に弱くなっても ($d \rightarrow 0$)、それらの母体スピン同志の傾きによるモードの励起エネルギーはバンド内の値になり、ギャップ内には局在しないものと考えられる。2 つのバンドの外側の局在準位の α 依存性は $\beta = 2.0$ の場合と本質的に同じであることがわかる。局在 S_0, S_1 モードの振舞いを見るために 1 次元格子における対応するモードの波動関数を図 3.6 に与える。これから局在 S モードに対する各スピンの寄

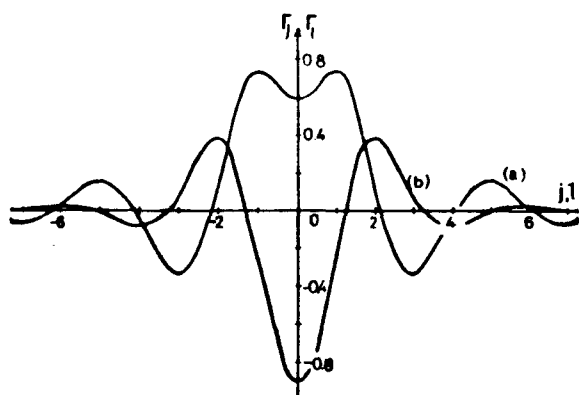


図 3.6 反強磁性的不純物の場合の局在 S_0, S_1 モードの波動関数。 $\beta = 0.5$ および $\beta = 1.0$ の系において; (a) $\alpha = 2.305$ のとき光学型バンドの下側のエネルギー $-E = -1.35$ の S_1 モード; (b) $\alpha = 2.226$ のとき音響型バンドの上側の S_0 モード。

与とこのモードの局在性の程度がわかる。

(ii) 強磁性的不純物の場合

この不純物の場合、 P, d, f モードに対する固有方程式が反強磁性的不純物の場合と全く一致するので、局在Sモードの準位のみを調べればよい。局在Sモードについての固有方程式は、式(3.16a)で α を $-\alpha$ 、 β を $-\beta$ および Δg を $-\Delta g$ によって置きかえたもので与えられる。まず、 $\beta=2.0$ の系での局在Sモードは、不純物スピンの最近接スピンと平行で負の

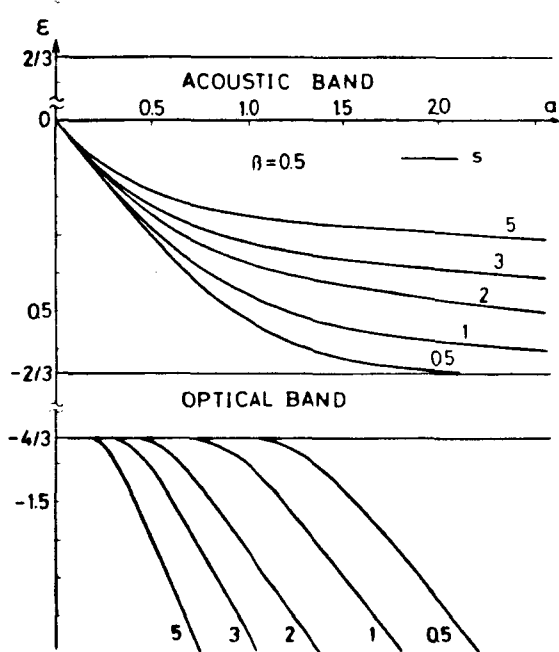


図3.7 強磁性的不純物の場合の局在Sモードのエネルギー準位。各曲線の数字は β の値を示す。

の方向を向いているので音響型バンドの下側の負の振動数域にのみ現われることが予想される。実際、そのエネルギースペクトルは次に示される図3.7において光学型バンドの下側に出現する局在S準位と似たよ

存性を示す。

最後に、 $\beta=0.5$ の系で局在Sモードのエネルギーを幾つかの β' の値について、 α の関数として図3.7に示す。この場合も常磁性不純物に対して、 β' の値に依らずにSギャップモードが存在する。興味があるのはこのギャップモードは α が大きくなっても光学型バンドモードに移らないことでこれは強磁性的不純物の特徴であると思われる。上述のSギャップモードのエネルギーの α 依存性から、このモードの描像を推定することができる。実際、 α が大きくなってもそのモードのエネルギーが高くないのは、不純物とその最近接スピンのほぼ同じ位相で本来の回転の向きに歳差運動していると考えれば理解される。したがって、もし強磁性的不純物が含まれるならば、 α の大きさに依らずSギャップモードの存在が期待され、磁気共鳴によって観測可能であると思われる。

3.3.2 共鳴スピン波状態

ここではスピン波不純物状態のエネルギー ε が純粋結晶のエネルギーバンド内にある場合を考察する。第2章で展開したように、この場合は散乱問題として取り扱われ、スピン波の共鳴エネルギーを決める固有方程式は局在状態についての固有方程式(3.14)で、 ε を $\varepsilon+i0_+$ でおきかえることによって

得られる。また共鳴準位の幅は式(2.43)で与えられている。

すなわち、スピン波共鳴状態は固有方程式

$$\operatorname{Re} D_{\lambda}(\varepsilon + i0_+) = 0 \quad (\lambda = s, p, d, f) \quad (3.20)$$

の解として求めることができる。その準位幅は無次元のパラメータ(3.16)を用いて

$$\Gamma_{\lambda}(\varepsilon_{\lambda}) = \operatorname{Im} D_{\lambda}(\varepsilon_{\lambda}) / \operatorname{Re} D'_{\lambda}(\varepsilon_{\lambda}) \quad (3.21)$$

である。ただし、前章で議論したように式(3.20)の解のすべてが共鳴状態に相当するのではなくて、第2番目の条件として $\Gamma_{\lambda}(\varepsilon_{\lambda}) > 0$ を満足しなければならない。さて、これらの式を数値的に解くために必要な体心立方格子のフェリ磁性体のグリーン関数 $g(0, 0; \varepsilon + i0_+)$, $g(p, p'; \varepsilon + i0_+)$ は、Walker, Catlin と Hone⁴⁷⁾ が反強磁性体において計算した値を用いる。なお、フェリ磁性体のグリーン関数と Walker 達のそれとの関係は付録に示してある。

(i) 反強磁性的不純物の場合

最初に、 $\beta > 1$ の系のスピン波共鳴状態を考える。音響および光学型バンドは式(3.18)で表わされ、これらのバンド内に共鳴モードの出現が期待される。式(3.20) および(3.21)から共鳴エネルギー準位およびその幅を計算する。 $\beta = 2.0$ の場合の光学型バンド内における共鳴 S_0 モードのエネルギー準位およ

びその幅を α の関数として図3.8 および3.9にそれぞれ示す。これらの図から共鳴 S_0 準位は β' および α の値に大きく依存していること、さらにバンド端ではそれらの準位幅が小さいことがわかる。共鳴 S_1 モードは音響型バンド内にお現しないが

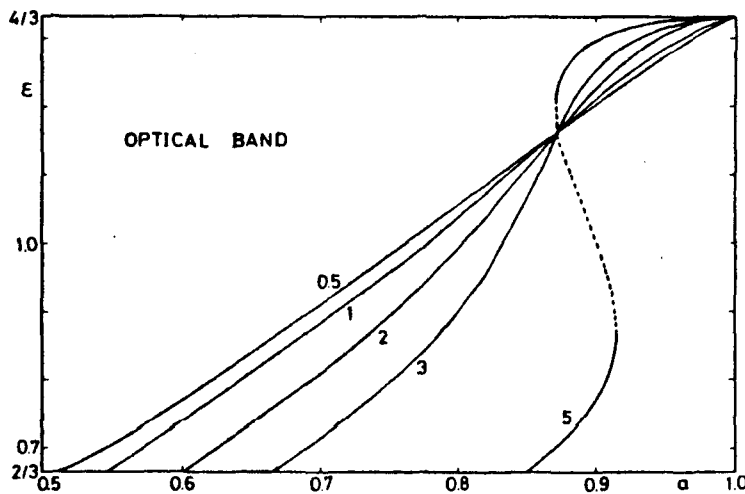


図3.8 反強磁性的不純物の場合の光学型バンド内の共鳴 S_0 モードのエネルギー準位。各曲線の数字は $\beta' = S_A'/S_A$ の値を示す。点線は反共鳴準位を表す。

p, d および f モードの共鳴準位はそのバンド内の高い振動数域に存在することがわかった。

次に、 $\beta < 1$ の場合、スピン波バンドは式(3.19)で表わされる。図3.10に $\beta = 0.5$ の系の音響型バンド内の共鳴

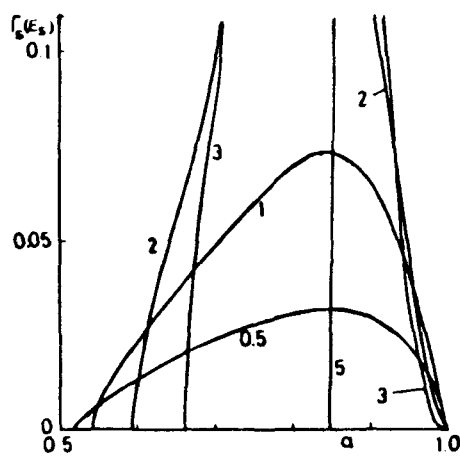


図3.9 光学型バンド内の共鳴 S_0 モードのエネルギー準位幅。各曲線の数字は β' の値を示す。

S_0 準位を α の関数として示す。ただしその準位幅は図3.11で与えられている。常磁性的不純物の場合共鳴 S_0 準位は β' にほとんど依らず、その幅も小さいことがわかる。なお、われわれが興味あるのは、不純物および母体イオンの電子状態につ

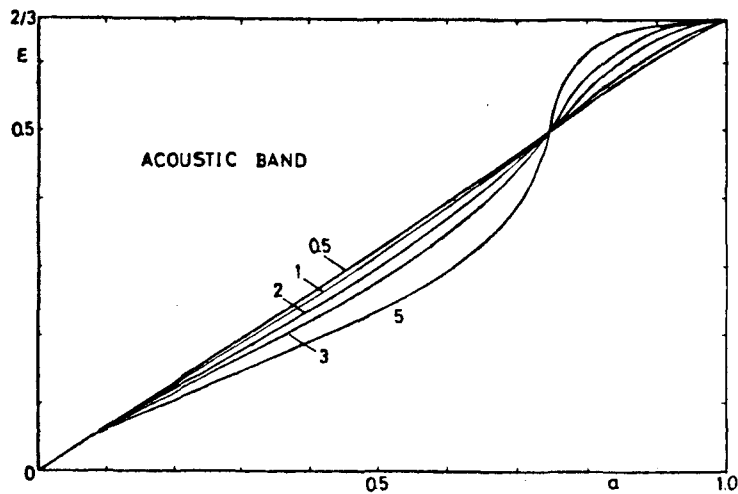


図3.10 反強磁性的不純物の場合の音響型バンド内における共鳴 S_0 モードのエネルギー準位。各曲線の数字は β' の値を示す。

いての知見をもつ低エネルギー励起の共鳴 S_0 モードであるので、共鳴 p, d および f モードも光学型バンドの高い振動数域に出現するが図には示さない。

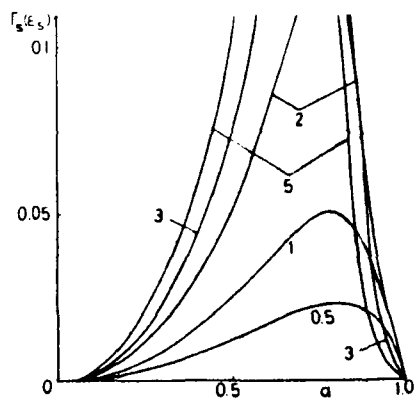


図3.11 音響型バンド内の共鳴 S_0 モードのエネルギー準位幅。各曲線の数字は β の値を示す。

iii) 強磁性的不純物の場合

まず、 $\beta = 2.0$ の場合には負の振動数側に音響型バンドがあるので、 $\alpha < 1$ に対して共鳴Sモードの出現が期待される。共鳴Sモードのエネルギー準位およびその幅をそれぞれ図3.12

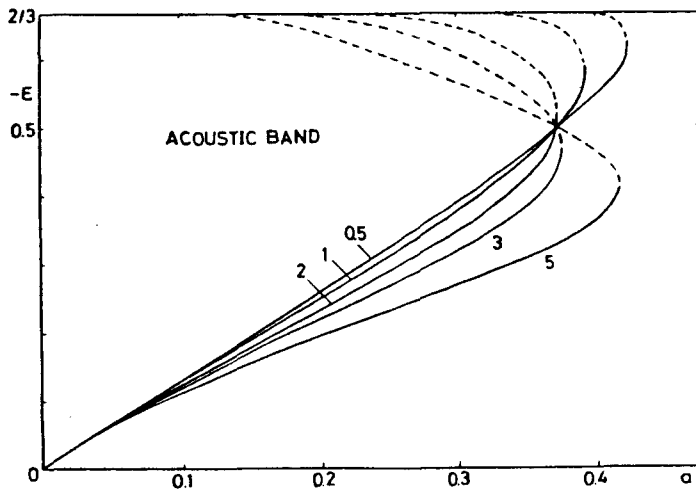


図3.12 強磁性的不純物の場合、音響型バンド内の共鳴Sモードのエネルギー準位。各曲線の数字は β の値を示す。

および3.13に示す。音響型

バンド内の共鳴準位の α 依

存性は不純物の大きさには

ほとんど依らない。また、 $\beta = 0.5$

の場合は共鳴Sモード状態が存在

しないことがわかった。こ

れは図3.7からわかるように、

不純物モードがギャップモ

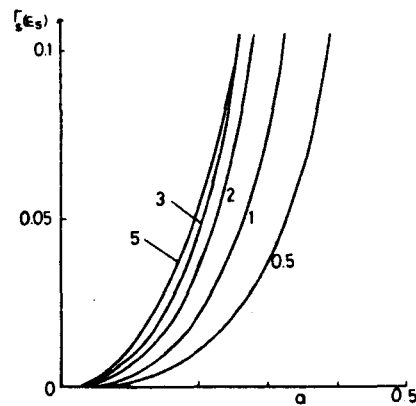


図3.13 音響型バンド内の共鳴Sモードのエネルギー準位幅。各曲線の数字は β の値を表す。

ードとして現われることによる。

これまで議論してきたように、反強磁性および強磁性的不純物のどちらの場合も、音響型バンド内の共鳴S準位は本質的に α に依存し、 β に余り依らない。特に、常磁性的不純物の場合にバンドの底近くに出現する低エネルギー励起の共鳴Sモードは長い寿命をもつことが明らかになった。したがって、この共鳴モードは低エネルギー励起のギャップモードと同様に、低温での比熱、局所磁化等の温度変化に重要な効果を及ぼすことが期待される。

§ 3.4 Fe_3O_4 ; Mn におけるスピン波不純物状態

この節でわれわれは、これまでのフェリ磁性体におけるスピン波不純物状態についての結果を Mn^{2+} が不純物として含まれる Fe_3O_4 系に適用して、その不純物スピン波を定性的に調べる。 Fe_3O_4 (マグネタイト) は、いわゆるフェライトと呼ばれるものの中で最も簡単なスピン構造であり、それは立方対称の逆スピネル型、すなわち単位胞内に16個の Fe^{3+} 、8個の Fe^{2+} および32個の O^{2-} の8分子を含む。これらのFeイオンは結晶学的に異なる二つの位置A, Bを占める、すなわち O^{2-} によって正四面体的に囲まれる8個のA位置は Fe^{3+} によって占有され、正八面体的に囲まれる16個のB位置は残りの Fe^{3+} および Fe^{2+} で占められ

る。さて、A位置のFeイオンとB位置のそれの間には、酸素を媒介にして強い反強磁性的な交換相互作用が働く。勿論、この他のもっと離れたFeイオン間の相互作用も存在するが、これらはいずれも弱く、フェリ磁性にとって本質的な相互作用はA—B位置間の相互作用であることが知られている。

Fe₃O₄の純粋結晶におけるスピン波のエネルギー・スペクトルはKaplan等^{43, 44)}によって理論的に研究されており、実験的にはこのスペクトルの幾つかの分枝の中で音響型およびそれとエネルギーギャップによって隔たった最も低い光学型分枝が、WatanabeとBrockhouse⁴⁵⁾によって中性子非弾性散乱を用いて観測されている。そこで、われわれはFe₃O₄; Mn²⁺におけるスピン波不純物状態を定性的に調べるために、Fe₃O₄におけるこの二つの分枝を近似的に記述するものと期待されるフェリ磁性体の2部分格子モデルでの不純物状態を考察する。

ところで、HoustonとHaegerはFe₃O₄にMn²⁺が不純物として含まれたMn_xFe_{3-x}O₄ (0.1 ≤ x < 1)系における⁵⁵Mnの核磁気共鳴(NMR)振動数の温度変化を観測し、それが不純物位置における局所的磁化のゆらぎに起因すること、すなわちスピン波不純物モードによる効果であることを指摘した。特に、Mn不純物が希薄な場合のMn_{0.1}Fe_{2.9}O₄およびFe₃O₄のNMRデータの解

析から、 $Mn-Fe$ 間の交換積分と $Fe-Fe$ のそれとの比として
 $\alpha = J'_{Mn-Fe} / J_{Fe-Fe} \simeq 0.7$ を得ている。この結果は、また $MnFe_3O_4$
 のNMRデータから得られた値とも一致している。

さて、われわれは上述の $Fe_3O_4; M^{2+}$ 系をA-B位置間の相互作用のみを考慮して、反強磁性的不純物の場合のスピン波不純物モードのエネルギー準位を計算する。 Fe_3O_4 でA位置のスピンが正のz方向、B位置のスピンが負のz方向を向いていると仮定する。 Fe_3O_4 の1分子に着眼するとA位置には $Fe^{3+}(S=\frac{5}{2})$ 、B位置には $Fe^{3+}(S=\frac{5}{2})$ と $Fe^{2+}(S=2)$ が存在する。これを2部分格子模型で記述すると+部分格子に属するスピン S_A はA位置のスピンで
 $S_A = \frac{5}{2}$ 、-部分格子に属するスピン S_B はB位置のスピン之和として
 $S_B = \frac{9}{2}$ と近似的に表わされるかもしれない。実際、部分格子のスピンに対するこの選び方は、 Fe_3O_4 の最も低い二つの分枝およびエネルギーギャップをかなり良く再現することが確かめられた。なお、 Mn^{2+} 不純物のスピンの大きさは $S=\frac{5}{2}$ なので、この模型では $S'_A = \frac{5}{2}$ となる。そうすると、 $Fe_3O_4; Mn^{2+}$ 系を特徴付ける量は
 $\beta = S_B / S_A = 1.8$, $\beta' = S'_B / S_A = 1.0$ および
 $\alpha \simeq 0.7$ である。ただし、異方性エネルギーは交換相互作用エネルギーに比べて十分小さいので無視する。これらの値を用いて固有方程式(3.14)を解くと不純物モードのエネルギー準位

として次の結果を得た。光学型バンド内にエネルギー $-\varepsilon_{s_0}=0.85$ およびその準位幅 $\Gamma_{s_0}(\varepsilon_{s_0})=0.05$ の共鳴 s_0 モードが存在し、さらに音響型バンド内にエネルギー $-\varepsilon_f=-0.68$ 、その幅 $\Gamma_f(\varepsilon_f)=0.01$ の共鳴 f モードおよび $-\varepsilon_d=-0.69$ 、 $\Gamma_d(\varepsilon_d)=0.02$ の共鳴 d モードも存在するが、共鳴 p モードおよびギャップモードは出現しないことが示された。したがって、不純物スピンの主に寄与する s_0 モードは余り結晶構造に依らないと考えられるので、上述の結果から Fe_3O_4 ; Mn^{2+} では光学型バンド内に共鳴 s_0 モードが存在すること、またエネルギーギャップ内およびバンドの外側には局在 s_0 モードは現われないことがわかる。このことは共鳴 s_0 モードの描像から考えて NMR 振動数の温度変化が示す結果に矛盾しない。すなわち、共鳴エネルギー近傍の状態密度は大きく、このモードの励起による Mn^{2+} 不純物位置の磁化の温度変化は、母体のそれよりかなり急に減少するので、局所的に異った内部磁場として核スピンは感じ、不純物原子の NMR 振動数は温度と共に急に減少する訳である。

§ 3.5 スピン波局在状態に対する磁場効果

これまでの議論は、外部磁場が存在しない場合のフェリ磁性体のスピン波不純物状態についてのものであった。しかしながら、不純物と母体スピンの g -値が異なる場合は、外部磁

場を変化させたとき不純物準位の興味ある磁場依存性が期待される。¹¹⁾特に、局在 S_0 モードは不純物スピンの歳差運動しているので、磁場に対する応答は不純物および母体スピンの g -値の違いとこのモードの局在性の程度を反映するものと考えられる。したがって、われわれはこの節でフェリ磁性体における局在モードのエネルギーの磁場依存性を考察する。

3.5.1 局在スピン波モードの固有方程式

局在スピン波モードのエネルギー準位を与える固有方程式は、外部磁場が存在する場合も含めて、一般的に§3.1で導かれている。われわれは局在 S_0 モードに興味があるので、反強磁性的不純物の場合のみを調べる。固有方程式(3.14)を数値的に解く前に、その解についての定性的な議論をしておこう。式(3.15b), (3.15c), (3.15d)から、 p , d および f モードに関してはいずれのモードのエネルギーの一樣な変化以外に磁場の影響はないことがわかる。この事情は p , d および f モードの描像を考えれば明らかである。勿論、局在 S モードについても不純物と母体スピンの g -値が等しい、 $\Delta g=0$ のときは事情は全く同じであるが、それらが著しく相違するときは磁場の増加と共に急激なエネルギー変化が期待される。

3.5.2 数値計算と議論

純粋フェリ磁性体の基底状態におけるスピン配列は、磁化方向に加えた外部磁場がある臨界磁場 h_c に達すると不安定になって、反強磁性体の場合と類似なスピン軸の回転が起こり、安定なスピントロップ状態 (spin flop phase) に相転移する。ここでは h_c より小さい磁場の範囲でその局在準位に対する影響を計算する。簡単のため、2つの部分格子に属するスピンの g -値は等しいと仮定し、それを g と置く。

(i) $\beta > 1$ の場合

この場合の基底状態における自発磁化の方向は負の z 方向だから、フェリ磁性スピン配列は正の z 方向に加えられた無限小の外部磁場に対して不安定であり、そのときスピン系は全スピンの z 成分 S_x^z が磁場に平行になるように回転し安定なフェリ磁性配列に移る。この状態は $\beta < 1$ の系に対応するので、ここでは磁場が負の z 方向 ($h < 0$) に加えられた場合を調べればよい。

さて、磁場が存在するときの母体結晶のスピン波エネルギーバンドは、式(3.8), (3.16a) から

$$-\frac{2(1-g\hbar)}{1+\beta} \leq \epsilon_{ac} \leq \frac{2g\hbar}{1+\beta}, \quad \frac{2(\beta-1+g\hbar)}{1+\beta} \leq \epsilon_{op} \leq \frac{2(\beta+g\hbar)}{1+\beta} \quad (3.22)$$

となる。そうすると母体スピンのフロップ転移を起す臨界磁場 h_c は、式(3.22)の光学型バンドの $k=0$ のモードが零になる(ソフト化)磁場として次のように得られる。

$$h_c = (1 - \beta)/g \quad (3.23)$$

いま、 $\beta = 2.0$ および $g = 2.0$ の系を考えると、臨界磁場は $h_c = -0.5$ である。この場合に $\alpha = 0.3$ および 1.5 の系についてそれぞれ存在する S_0 ギャップモードおよび光学型バンド

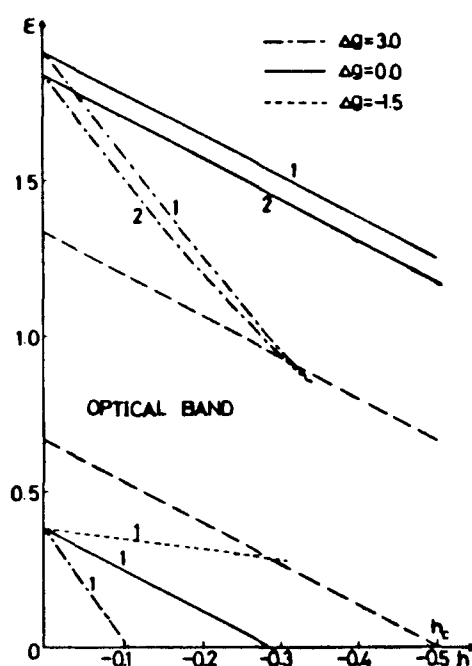


図5.14 エネルギーギャップ内および光学型バンドより上側の局在 S_0 モードのエネルギーの磁場依存性。各曲線の数字は β の値を示す。破線は光学型バンド端の磁場変化を表す。

の上側の局在 S_0 モードのエネルギーの磁場変化を図 3.14 に示す。この図から、 $g' > g$ のとき局在 S_0 モードは磁場の増加に従ってバンド内のモードになる可能性があることがわかる。さらに、常磁性的不純物の場合に出現する S_0 ギャップモードについてみると、ある磁場 h_0 でそのエネルギーが零になるが、これはギャップモードのソフト化、すなわち不純物スピンの配置が磁場によって不安定になることを意味している。このことは基底状態において、不純物スピンの S'_A から $S'_A - 1$ への反転による交換エネルギーの増加と磁場による Zeeman エネルギーの下りとの利得によって決まるスピン配列が実現するものと解釈される。この h_0 は式 (3.15a) の解として $\varepsilon_{S_0}(h_0) = 0$ を導く磁場として計算されるが、定性的には上の議論から磁場下での Néel 状態とその状態から不純物スピンのみが 1 だけ反転した状態のエネルギーを等しいと置くことによって次のように求められる。

$$h_0 \simeq \alpha \beta / g' \quad (3.24)$$

そうすると、 $\beta = 2.0$ 、 $\alpha = 0.3$ の系で $g' = 2.0$ あるいは 5.0 に対してそれぞれ $h_0 = 0.3$ および 0.12 となり、式 (3.15a) からの数値計算の結果と近似的に等しい。このことは、磁場によって生じる S_0 ギャップモードのソフト化と不純物イオンのスピ

ン状態の変化についての上述の議論がもっともらしいことを示している。磁場による不純物スピンの反転は、局所的な内部磁場の変化を引き起こすのでNMRによって観測されるかもしれない。

iii) $\beta < 1$ の場合

この場合は自発磁化は正のZ方向を向いているので、 $\beta < 1$ の場合と同様な議論で磁場が正のZ軸方向 ($h > 0$) に加えられた場合のみを考えればよい。このときの母体結晶のスピン波エネルギーバンドは次のようになる。

$$\frac{2g\hbar}{1+\beta} \leq \epsilon_{ac} \leq \frac{2(\beta+g\hbar)}{1+\beta}, \quad -\frac{2(1+g\hbar)}{1+\beta} \leq \epsilon_{op} \leq \frac{2(\beta-1+g\hbar)}{1+\beta} \quad (3.25)$$

そうすると、母体スピン系がフロップ転移を起こす磁場 h_c は $\beta > 1$ の場合と同様に式(3.23)で与えられる。いま、 $\beta = 0.5$, $\alpha = 1.5$ および $g = 2.0$ の系を考えると h_c は 0.25 となる。この系で音響型バンドの上側に存在する局在 S_0 モードのエネルギーの磁場依存性を、幾つかの不純物の g -値について図 3.15 に示す。この図から、 $g' < g$ のとき局在 S_0 準位は磁場の増加に従ってバンドに近付いて行くが、その場合このモードの波動関数は広がり、すなわち局在性が悪くなるので、そのエネルギーの磁場変化はゆるやかになることがわかる。また、 $g' > g$ の

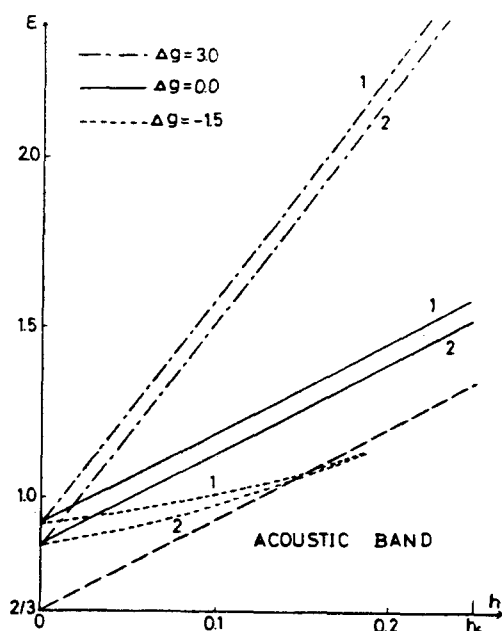


図3.15 音響型バンドの上側の局在 S_0 モードのエネルギーの磁場依存性。各曲線の数字は β の値を示す。破線は音響型バンドの上端の磁場変化を表わす。

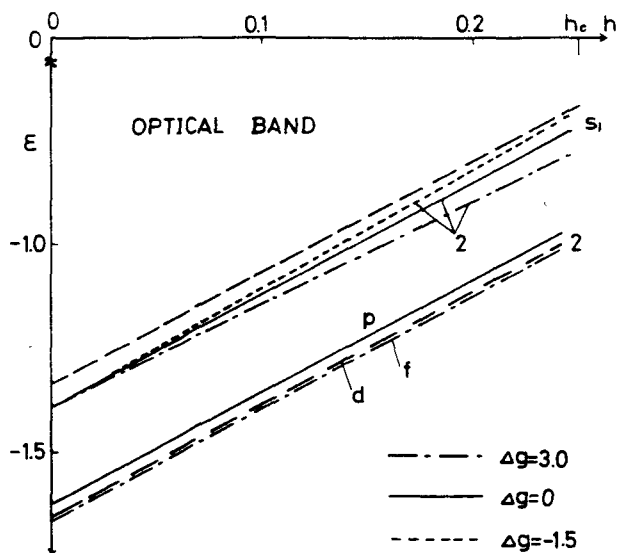


図3.16 光学型バンドの下側の局在 s_1, p, d および f モードのエネルギーの磁場依存性。各曲線の数字は β の値を表わす。破線は光学型バンド端の磁場変化を示す。

ときは磁場の増加と共に s_0 モードの局在性は良くなるが、そのエネルギーの磁場依存性は不純物の g -値がそのまま反映する。そこで、磁場が存在しない場合の s_0 準位と幾つかの磁場値に対するエネルギーシフトがわかれば、不純物の g -値を評価することができるはずである。

最後に、光学型バンドの下側の局在 s_1 , p , d および π モードのエネルギーの磁場変化を図3.16に与える。この結果はあらかじめ予想したものであるが、 s_1 モードについて見ると、そのエネルギーの磁場変化は母体のバンドモードのそれに似ている。このことは、不純物よりむしろその最近接スピンが主に振動しているこのモードの特徴の反映である。したがって、これまで述べてきたように、局在 s_0 モードのエネルギーの磁場依存性を電子スピン共鳴¹¹⁾で調べることによって、不純物の g -値、すなわち結晶内の磁性イオンの電子状態についての知見を得ることが期待される。

第4章 異方的交換相互作用磁性体における スピン波不純物状態

これまで議論されたスピン波不純物状態は、すべて交換相互作用が等方的な磁性体の場合に限られていた。しかしながら、自然には異方的な交換相互作用によって記述される $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FeCl_2 , KCoF_3 等の磁性体が存在しており、これらの系のスピン波不純物状態の描像を調べ、さらに、その状態が系の物理的性質にどのような影響をおよぼすかを明らかにするために、異方的な交換相互作用磁性体におけるスピン波不純物問題を議論することは重要なことであると思われる。本章では、置換型不純物スピンを1個含む異方的強磁性体および反強磁性体におけるスピン波不純物問題を研究する。われわれが考察する系は、最近接スピン間の交換積分の縦成分 J_z と横成分 $J_\perp (= J_x = J_y)$ が相違する一軸性の異方性をもつものと仮定し、導入された不純物と母体スピン間の交換積分は等方的 ($J'_\perp = J'_z$)、または異方的であるとする。なお、異方的磁性体のスピン波不純物状態に対する固有方程式はすでに第2章において任意の次元の結晶格子について導いてある。ここでは、その結果を1次元異方的強磁性体に適用して局在

スピン波のエネルギーと波動関数を計算する。ところで、交換相互作用が異方的な磁性体ではスピン波励起スペクトルにエネルギーギャップが存在するので、常磁性的な不純物スピンの導入に対してギャップモードの出現が予想される。もし、このモードが出現するならば、この系の低温における物理量の温度変化に対して不純物の効果が顕著に現われることが期待される。そこでわれわれは、希薄な不純物を含む異方的強磁性体のスピン波比熱および不純物磁化等を計算する。さて、得られた結果を、異方的強磁性体の1次元鎖としてかなり良く記述される $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Mn^{2+} 系^{33,37)}に適用してその不純物状態を考察する。

§4.1 異方的強磁性体におけるスピン波不純物状態

この節では、等方的または異方的不純物スピンを含む異方性強磁性体のスピン波不純物モードのエネルギーを決める固有方程式を導く。第2章で述べたように、この系を記述するスピンハミルトニアンは最近接異方的交換相互作用および $Zeeman$ エネルギーから成り、すでに式(2.1)で与えられている。ここでは交換積分の異方性を $J_x > J_y > 0$ とする。

ところで、異方的交換相互作用は、スピンについてもともと等方的なものであるが、スピン・軌道($L \cdot S$)結合によって

スピンの軌道の影響を受けて異方性をもつことから生じる。いま、2つの磁性イオンを考え、その軌道の基底状態には縮退がなく軌道角運動量は消失しているものとする、この2つの磁性イオンの $L \cdot S$ 結合の和と、それらの間の交換相互作用から、3次の擾動によって異方的交換相互作用が導かれる。 Cu^{2+} のように $S = \frac{1}{2}$ のイオンに対しては1イオン異方性ハミルトニアンが全面的に消えるので、Cu化合物反強磁性体の磁気異方性にはこのような異方的交換相互作用が重要な役割を演じる。また、 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ について見ると Co^{2+} イオンのクラマースの2重項 (Kramers doublet) 間のエネルギー差が十分大きく、最低の2重項のみを考慮すればよい。この2重項は、大きさ $\frac{1}{2}$ の仮想的スピン (fictitious spin) によって記述できる。 Co^{2+} イオンの実際のスピンの大きさは $S = \frac{3}{2}$ であるが、この仮想的スピンの導入によって交換相互作用が異方的になる訳である。⁴⁹⁾ 次のところで1次元格子における局在スピン波状態を議論する。

4.1.1 1次元格子における局在スピン波状態

異方的強磁性体におけるスピン波不純物状態を記述する差分方程式は式(2.10)で与えられている。これを単純立方格子の場合と全く同様に1次元格子について解くと、この系の局在

モードに対する固有方程式は次のように得られる。sモードについては

$$D_s(\varepsilon) = \begin{vmatrix} 1 + (\alpha - 1 + \Delta g h) g(0, 0; \varepsilon) & \sqrt{z} \{ (\alpha - 1 + \Delta g h) g(0, 1; \varepsilon) \\ - (\xi \alpha \sqrt{\beta} - \eta) g(1, 0; \varepsilon) & - \frac{1}{z} (\xi \alpha \sqrt{\beta} - \eta) \sum_p g(p, p'; \varepsilon) \\ \frac{1}{\sqrt{z}} \{ (\alpha \beta - 1) g(1, 0; \varepsilon) & 1 - (\xi \alpha \sqrt{\beta} - \eta) g(0, 1; \varepsilon) \\ - (\xi \alpha \sqrt{\beta} - \eta) g(0, 0; \varepsilon) \} & + \frac{1}{z} (\alpha \beta - 1) \sum_p g(p, p'; \varepsilon) \end{vmatrix} = 0 \quad (4.1)$$

pモードについては

$$D_p(\varepsilon) = 1 + \frac{1}{z} (\alpha \beta - 1) \{ g(1, 1; \varepsilon) - g(1, -1; \varepsilon) \} = 0 \quad (4.2)$$

である。ただし、異方的交換相互作用をもつスピン系の無次元のパラメータは

$$\eta = J_z / J_z, \quad h = \mu_B H / 2 J_z S_z, \quad \varepsilon = E / 2 J_z S_z \\ \alpha = J_z' / J_z, \quad \beta = S' / S, \quad \xi = J_z' / J_z \quad (4.3)$$

で定義され、また無次元のグリーン関数は

$$g(j, j'; \varepsilon) = 2 J_z S_z G(j, j'; E) \quad (4.4)$$

である。 $g(j, j'; \varepsilon)$ の解析的な表式は式(4.4), (2.20), (2.21)から k についての和を積分で表わし、留数の方法を用いることによって次のように得られる。

$$g(j, j'; \varepsilon) = - \frac{\{-t(\varepsilon) - \sqrt{t^2(\varepsilon) - 1}\}^{1j-j'-1}}{\eta \sqrt{t^2(\varepsilon) - 1}}, \quad (\varepsilon > 1 + \eta + gh) \quad (4.5a)$$

$$g(j, j'; \varepsilon) = \frac{\{-t(\varepsilon) + \sqrt{t^2(\varepsilon) - 1}\}^{1j-j'-1}}{\eta \sqrt{t^2(\varepsilon) - 1}}, \quad (\varepsilon < 1 - \eta + gh) \quad (4.5b)$$

$$g(j, j'; \varepsilon) = i \frac{\{-t(\varepsilon) - \sqrt{1 - t^2(\varepsilon)}\}^{1j-j'-1}}{\eta \sqrt{1 - t^2(\varepsilon)}}, \quad (1 - \eta + gh \leq \varepsilon \leq 1 + \eta + gh) \quad (4.5c)$$

ただし

$$t(\varepsilon) = (\varepsilon - 1 - gh)/\eta \quad (4.6)$$

である。ところで、固有方程式(4.1), (4.2)は幾つかの不純物パラメータを含んでいるが、 p モードのそれは α, β のみに依存して η に依らない。これは p モードのスピン波励起において、不純物スピンはその集団運動に関与しないことによる。式(4.1), (4.2)についての数値計算および局在スピン波についての詳細な議論は§4.4で与えられる。

4.1.2 局在スピン波モードの波動関数

異方的交換相互作用のスピン系における局在モードの描像を明らかにするために、波動関数を計算する。スピン波の格子点 j における確率振幅は式(2.19) Γ_j^λ で与えられる。さて、永年方程式から式(4.1), (4.2)を導いた変換から、 S モードに対して $V_0^S \neq 0$, $V_1^S = V_{-1}^S \equiv V_S/\sqrt{2}$ が得られ、 p モードに対しては $V_0^P = 0$, $V_1^P = -V_{-1}^P \equiv V_P/\sqrt{2}$ となる。そうすると局在 S モード

のスピン波振幅 Γ_j^S の表式は式(2.19)から

$$\Gamma_j^S = (V_0^S/2J_z S_z) [g(j, 0; \epsilon_s) + (V_s/\sqrt{2} V_0^S) \sum_p g(j, p; \epsilon_s)] \quad (4.7)$$

となる。ここで ϵ_s は局在 S モードのエネルギーである。

$(V_0^S/2J_z S_z)$ の値は規格化条件(2.7)から計算でき、 $(V_s/\sqrt{2} V_0^S)$ の値は行列方程式(2.23)から次のように得られる。

$$\frac{V_s}{\sqrt{2} V_0^S} = \frac{(\xi\alpha\sqrt{\beta}-\eta)g(0, 0; \epsilon_s) - (\alpha\beta-1)g(1, 0; \epsilon_s)}{2 - 2(\xi\alpha\sqrt{\beta}-\eta)g(1, 0; \epsilon_s) + (\alpha\beta-1)\sum_p g(1, p; \epsilon_s)} \quad (4.8)$$

したがって、 Γ_j^S はすべての格子点について求められた。グリーン関数は距離 $|j-j'|$ だけに依存するので、不純物の位置に関して当然のことながら S 対称性 $\Gamma_j^S = \Gamma_{-j}^S$ を満足する。

最後に、局在 p モードに対するスピン波振幅の表式 Γ_j^P は式(2.19)から

$$\Gamma_j^P = (V_p/2\sqrt{2} J_z S_z) [g(j, 1; \epsilon_p) - g(j, -1; \epsilon_p)] \quad (4.9)$$

で表わされる。ここで ϵ_p は局在 p モードのエネルギー、また $(V_p/2\sqrt{2} J_z S_z)$ の値は規格化条件(2.7)から計算できる。そうすると、 Γ_j^P は不純物の位置に関して P 対称性 $\Gamma_0^P = 0$, $\Gamma_j^P = -\Gamma_{-j}^P$ もつことは容易にわかる。したがって、式(4.7), (4.9)から局在 S, p モードのスピン波振幅を計算することができる。

§ 4.2 熱力学的量に対する不純物効果

この節では、異方的強磁性体における熱力学的量の温度変化に対する不純物スピン波の寄与を議論する。交換相互作用が等方的な系での熱力学的量に対する不純物効果についてはこれまでに詳しく考察されてきた。²³⁻²⁶⁾ 希薄な不純物を含む強磁性体のスピン波比熱は、²⁶⁾ Takeno 達によって線型スピン波近似の範囲内で考察され、それに対する共鳴Sモードからの寄与の著しいことが指摘された。また、Izyumov 達²⁷⁾ は不純物系における自発磁化が十分低温では純粹結晶の場合と同様に $T^{3/2}$ で減少するが、さらに温度が上って共鳴Sモードが励起されるようになると、磁化は急速に減少することを示した。ここに T は絶対温度である。彼等はこれらの熱力学的量の測定から共鳴Sモードの熱励起検出が可能であり、また不純物振動のパラメータ、 J_z'/J_z 、 S'/S および g' 等が評価できることを指摘している。ところで、異方的強磁性体での上述の熱力学的量の温度変化に対する不純物効果は、これまで考察されていない。この系において、もしギャップモードが存在するならば、それは、母体結晶のスピン波バンドモードがほとんど励起されていないような十分低温において、スピン波比熱、局所的磁化等の温度変化に重要な役割を演じると思われる。

る。したがって、われわれは希薄な不純物を含む異方的強磁性体におけるスピン波比熱および不純物磁化に対する表式を Takeno²⁶⁾ 達に従って線型スピン波近似の範囲で導き、ギャップモードに起因するこれらの熱力学的量の温度依存性を議論する。励起エネルギー E_λ のスピン波モードの固有状態は式(2.6)で与えられるので、ハミルトニアン(2.1)は C_λ について対角型になる。ところで、不純物スピン1個を含む磁性体の λ モードのスピン波状態密度の変化は §2.3 で議論したように、式(2.60)から

$$\Delta N_{\lambda 1}(E) = \frac{1}{\pi N} \frac{\text{Re} D'_\lambda(E) \text{Im} D_\lambda(E) - \text{Re} D_\lambda(E) \text{Im} D'_\lambda(E)}{(\text{Re} D_\lambda(E))^2 + (\text{Im} D_\lambda(E))^2} \quad (4.10)$$

となる。ただし、 $\Delta N_{\lambda 1}(E)$ の添字の 1 は、不純物が1個存在するときの1スピン当たりの状態密度の変化を意味する。ここでは、希薄な不純物の場合、すなわち不純物濃度が十分小さく、それらの間の相互作用を無視して個々別々に扱うことが許される場合を議論する。さて、濃度 c で不純物スピが含まれているときの状態密度の変化は近似的に次のように表わされる。

$$\Delta N_\lambda(E) = N_{im} \Delta N_{\lambda 1}(E) \quad (4.11)$$

ここで $N_{im} = cN$ は結晶に含まれる不純物スピンの個数である。

そうすると不純物系のスピン波の全状態密度は

$$N(E) = N_0(E) + \sum_{\lambda} \Delta N_{\lambda}(E) \quad (4.12)$$

となる。ここに $N_0(E)$ は純粋結晶における状態密度で、式(2.55)から

$$N_0(E) = \frac{N}{\pi} \Im_m G(b, 0; E^+) \quad (4.13)$$

と表わされる。さて、次のところでスピン波比熱および局所的磁化の表式を導こう。

4.2.1 スピン波比熱

異方性強磁性体におけるスピン波比熱 $C(T)$ の表式は純粋結晶のそれと不純物からの寄与とで表わすと次のようになる。

$$C(T) = C_0(T) + \Delta C(T) \quad (4.14)$$

ただし

$$C_0(T) = k_B \int_0^{\infty} N_0(E) (E/2k_B T)^2 / \sinh^2(E/2k_B T) dE \quad (4.15)$$

$$\Delta C(T) = \sum_{\lambda=S, F} k_B \int_0^{\infty} \Delta N_{\lambda}(E) (E/2k_B T)^2 / \sinh^2(E/2k_B T) dE \quad (4.16)$$

である。 $C_0(T)$ は純粋結晶におけるスピン波比熱、 $\Delta C(T)$ は不純物による比熱の変化、 k_B は Boltzmann 定数である。式(4.14)は任意の結晶格子について成り立つ式であるが、これを、先に議論した1次元異方的強磁性体にギャップモードが出現す

る場合に適用して、その比熱を調べる。まず、式(4.15), (4.16)を無次元の量を用いて表わすと

$$C_0(t) = \frac{Nk_B}{\pi} \int_{1-\eta+g_h}^{1+\eta+g_h} d\varepsilon (\varepsilon/2t)^2 \operatorname{Im} f(0, 0; \varepsilon^+) / \sin k^2(\varepsilon/2t) \quad (4.17)$$

$$\Delta C(t) = k_B \sum_{\lambda=S,P} \int_0^\infty d\varepsilon (\varepsilon/2t)^2 \Delta \Omega_\lambda(\varepsilon) / \sin k^2(\varepsilon/2t) \quad (4.18)$$

となる。ただし

$$t = k_B T / 2 J_z S_z \quad (4.19)$$

$$\Delta \Omega_\lambda(\varepsilon) = 2 J_z S_z \Delta N_\lambda(\varepsilon) \quad (4.20)$$

である。さて、ギャップモードが存在するときは、低温ではそれらの励起による比熱への寄与が重要であると考えられるので、バンド内の不純物モードの励起による寄与を無視すると、式(4.18)は次のようになる。

$$\Delta C(t) \simeq N_C \sum_{\nu=S,P} (\varepsilon_\nu/2t)^2 / \sin k^2(\varepsilon_\nu/2t) \quad (4.21)$$

この式はギャップモードの比熱への寄与を表わす。

4.2.2 局所的磁化の温度変化

ここでは、不純物およびその最近接スピン磁化の低温における温度変化を議論する。不純物とその最近接スピンのz成分の熱平均値は、スピン波近似を用いて次のように表わされる。

$$\langle S_0^z \rangle = S' - \langle a_0^* a_0 \rangle \quad (4.22a)$$

$$\langle S_p^z \rangle = S - \langle a_p^* a_p \rangle \quad (4.22b)$$

ここで $\langle \dots \rangle$ はハミルトニアン(2.4)についての熱平均を意味する。さて、式(2.6)の演算子の定義から

$$a_j^* = \sum_{\lambda} \tilde{\Gamma}_j^{\lambda} c_{\lambda}^* \quad (4.23)$$

が得られる。ただし、 $\tilde{\Gamma}_j^{\lambda}$ は Γ_j^{λ} の複素共役を表わす。この式の導出に $c_{\lambda}, c_{\lambda}^*$ の交換関係(2.49)を用いた。式(4.23)を(4.22)に代入すると

$$\langle S_0^z \rangle = S' - \sum_{\lambda} |\Gamma_0^{\lambda}|^2 n_{\lambda}(T) \quad (4.24a)$$

$$\langle S_p^z \rangle = S - \sum_{\lambda} |\Gamma_p^{\lambda}|^2 n_{\lambda}(T) \quad (4.24b)$$

ただし

$$n_{\lambda}(T) = \langle c_{\lambda}^* c_{\lambda} \rangle = [\exp(E_{\lambda}/k_B T) - 1]^{-1} \quad (4.25)$$

が得られる。式(4.24)におけるスピン波振幅 $\Gamma_0^{\lambda}, \Gamma_p^{\lambda}$ はモード λ のエネルギーがバンドの外にあるときは局在状態の、またバンド内の場合には散乱状態の波動関数として求めなければならない。ここでは、式(4.24)を1次元異方的強磁性体の場合について計算しよう。さて、振幅 $\Gamma_0^{\lambda}, \Gamma_p^{\lambda}$ を局在モードに対しては $\Gamma_0^{\nu}, \Gamma_p^{\nu}$ ($\nu = s, p$) で表わし、バンド内のモードについては Γ_0^k, Γ_p^k と表わす。局在スピン波モードの不純物およ

びその最近接格子点での振幅は、前節で議論したようにSモードについては式(4.7)で、Pモードについては式(4.9)から計算される。一方、バンド内のスピン波不純物モードについての Γ_0^k, Γ_p^k は第2章で展開した散乱状態に対する方法から求めることができる。式(2.36), (2.37)を導出した方法を1次元格子の場合に適用すると、 Γ_0^k および Γ_p^k の表式は容易に得られて、それぞれ式(2.36)と、式(2.37)の第2項まで残したもので与えられる。ただし式(2.37)の第2項の $\frac{3}{2}$ を $\frac{1}{2}$ でおきかえなければならない。さて、その Γ_0^k を式(4.24a)に代入すると、不純物スピンに対する表式は

$$\begin{aligned} \langle S_0^z \rangle &= S' - \sum_{\nu=S,P} |\Gamma_0^\nu|^2 n_\nu(T) - \frac{1}{N} \sum_k \left(\frac{J_\perp}{J_\parallel} \right)^2 \frac{S'}{S} \frac{n_k(T)}{|D_S(E_k^+)|^2} \\ &= S' - \sum_{\nu=S,P} |\Gamma_0^\nu|^2 n_\nu(T) - \frac{\alpha^2 S^2 \beta}{\pi \eta^2} \int_{1-\eta+gh}^{1+\eta+gh} d\varepsilon \frac{\Im m g(0,0;\varepsilon^+)}{|D_S(\varepsilon^+)|^2} n_\varepsilon(T) \end{aligned} \quad (4.26)$$

となる。ここで式(2.20), (4.3)および(4.4)から得られる次の関係式を使った。

$$\Im m g(0,0;\varepsilon^+) = \frac{\pi}{N} \Im m \sum_k \delta(\varepsilon_k - \varepsilon) \quad (4.27)$$

全く同様に、式(4.24b)と Γ_p^k から、不純物の最近接スピンの温度変化に対する表式は、

$$\begin{aligned}
\langle S_p^z \rangle &= S - \sum_{\nu=S,p} |\Gamma_p^\nu|^2 n_\nu(T) - \frac{1}{N} \sum_k \left\{ \frac{J_z}{J_1} + \frac{g' M_B H}{2 J_1 S_z} - \frac{E_k}{2 J_1 S_z} \right\}^2 \frac{1}{|D_s(E_k^+)|^2} \\
&\quad + \frac{1}{2} \frac{1 - \cos 2kR_p}{|D_p(E_k^+)|^2} \Big\} n_k(T) \\
&= S - \sum_{\nu=S,p} |\Gamma_p^\nu|^2 n_\nu(T) - \frac{1}{\pi \eta^2} \int_{1-\eta+gh}^{1+\eta+gh} d\varepsilon \frac{(\alpha + g'h - \varepsilon)^2}{|D_s(\varepsilon^+)|^2} \Im m \frac{g(0,0;\varepsilon^+)}{n_\varepsilon(T)} n_\varepsilon(T) \\
&\quad - \frac{1}{2\pi} \int_{1-\eta+gh}^{1+\eta+gh} d\varepsilon \frac{n_\varepsilon(T)}{|D_p(\varepsilon^+)|^2} \Im m \{ g(1,1;\varepsilon^+) - g(1,-1;\varepsilon^+) \} \quad (4.28)
\end{aligned}$$

となる。ここで、上式の導出に次の関係式を用いた。

$$\Im m \{ g(1,1;\varepsilon^+) - g(1,-1;\varepsilon^+) \} = \frac{\pi}{N} \sum_k (1 - \cos 2kR_p) \delta(\varepsilon_k - \varepsilon) \quad (4.29)$$

なお、式(4.28)の表式は結晶の対称性により \$p\$ によらない。
次に純粋結晶におけるスピンの \$z\$ 成分の温度変化を考えると、
その表式は容易に導くことができ次のようになる。

$$\langle S^z \rangle = S - \frac{1}{N} \sum_k \langle a_k^* a_k \rangle = S - \frac{1}{\pi} \int_{1-\eta+gh}^{1+\eta+gh} d\varepsilon \Im m \frac{g(0,0;\varepsilon^+)}{n_\varepsilon(T)} n_\varepsilon(T) \quad (4.30)$$

ところで、われわれが注目するギャップモードは、それらの波動関数で示されるように局在性が非常によく、不純物あるいはその最近接位置に大きなスピン波振幅をもつ、すなわ

ちギャップモードの励起は局所的なスピン反転を引き起こすことになる。このことは、スピン波バンド内モードが余り励起されないような低温では、不純物磁化等の温度変化に対してギャップモードが本質的であることを意味する。したがって、磁化の温度変化に対するギャップモードからの寄与のみ考えると、式(4.26), (4.28)から不純物およびその最近接スピン磁化の表式は近似的に次のようになる。

$$M_0(T)/g\mu_B S' = 1 - \frac{1}{S'} \sum_{\nu=S, P} |\Gamma_0^\nu|^2 n_\nu(T) \quad (4.31a)$$

$$M_P(T)/g\mu_B S = 1 - \frac{1}{S} \sum_{\nu=S, P} |\Gamma_P^\nu|^2 n_\nu(T) \quad (4.31b)$$

また、純粋結晶における1スピン当たりの磁化は式(4.30)から

$$M(T)/g\mu_B S = 1 - \frac{1}{\pi S} \int_{1-\eta+gh}^{1+\eta+gh} d\varepsilon \sum_m g(0,0;\varepsilon^+) n_\varepsilon(T) \quad (4.32)$$

である。

ところで、熱力学的量の計算で注意することは、ギャップモードの局在性が非常によいため、温度の増加と共にこの準位のスピン波が多く励起されるとスピンが完全に反転してしまい、ボーズ粒子としてのスピン波(マグノン)による系の記述

が有効でなくなることである。このスピン波近似が有効でなくなる温度は、ギャップモードが存在するとき、それらの内の最低準位 ε_λ とすると

$$\left[\exp(\varepsilon_\lambda / t - 1) \right]^{-1} < 1 \quad (4.33)$$

の条件から評価することができ、大体 $t \sim \varepsilon_\lambda$ の程度であると考えられる。しかしながら実際には、結晶に有限濃度で不純物スピが含まれるので、ギャップモードは各々の不純物位置に平均的に励起され、スピン波近似の有効な温度域は式(4.33)で決まる温度よりも幾分上がるかもしれない。

§ 4.3 異方的反強磁性体におけるスピン波不純物状態

この節では、交換相互作用が、異方的な反強磁性体に1個の反強磁性的不純物スピが含まれる場合のスピン波不純物状態に対する固有方程式を導く。その結果は、交換相互作用の異方性の強い2次元反強磁性体 K_2CoF_4 や3次元 KCoF_3 等の不純物状態を調べるために適用することができるかもしれない。ここでの取り扱いは、第3章で展開したフェリ磁性体における不純物問題の場合と基本的に同じである。

4.3.1 不純物スピン波に対する差分方程式

フェリ磁性体の場合に考察したように、2つの部分格子が

ら成る異方的反強磁性体を考え、交換相互作用は異った部分格子に属する最近接スピン間にのみ働くと仮定する。また、反強磁性スピン系のスピン波理論の出発点として、やはりここでも Néel 状態を選ぶことにする。異方的反強磁性体のスピンハミルトニアンは、式(2.1)において交換積分を $J_z < J_\perp < 0$ および $J'_z \leq J'_\perp < 0$ と見なし、さらに下向き部分格子に属するスピンの Zeeman エネルギー、 $-g\mu_B H \sum_{\mathbf{r}} S_{\mathbf{r}}^z$ の項を付け加えたもので表わされる。

さて、スピンハミルトニアンはボーズ演算子で表わすと式(3.4)の形になる。ただし、そこでスピンを $S_A = S_B = S$ と置き演算子について対角項の交換積分を J_z または J'_z に、非対角項における交換積分を $J_\perp$ または $J'_\perp$ に置き換える。次に第3章で展開した方法で、このハミルトニアンを対角化する。その場合異方的反強磁性体における純粹結晶のグリーン関数は、式(3.7)で $S_A = S_B = S$, $g_A = g_B = g$ とし、さらに式(3.7a, d)の分子の J を J_z で、式(3.7c, d)のそれを $J_\perp$ で置き換えることによって得られる。ただし、 $E_{\mathbf{k}\pm}$ は異方性反強磁性体のスピン波のエネルギースペクトル

$$E_{\mathbf{k}\pm} = \pm \left[2S \sqrt{(J_z \gamma_{\mathbf{k}}^2 - J_\perp^2 \gamma_{\mathbf{k}}^2)} \pm g\mu_B H \right] \quad (4.34)$$

を用いる。

4.3.2 単純立方格子における局在スピン波

先に述べた行列方程式から導かれる永年方程式を式(2.26)で定義されたユニタリ行列を用いて対角型にすると、次の局在 s, p および d モードに対する固有方程式を得る。 s モードに対する式は、強磁性体の場合の式(4.1)において $z=6$ と置き、行列式の2行目に含まれるグリーン関数の符号を逆にしたものを与えられる。また、 p, d モードに対する固有方程式は、式(2.30b, c)で J および J' をそれぞれ J_z および J'_z で置き変えた式を無次元のパラメータによって表わしたもので与えられる。なお、これらの結果において $\eta = J_\perp / J_z = 1$, $\xi = J'_\perp / J'_z = 1$ とすると、等方的交換相互作用の反強磁性体の固有方程式に帰着する。これで異方的磁性体におけるスピン波局在モードのエネルギー準位を決める固有方程式が導かれた。次節で異方的強磁性体の不純物スピン波に対する数値計算を行う。

§4.4 数値計算と議論

異方的な交換相互作用をもつ磁性体には、そのスピン構造に注目すると近似的に1次元強磁性鎖と見なせる物質 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3)_3\text{NHCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などが存在しており、これらの系のスピン波不純物問題は、電子スピン共鳴³⁷⁾や比熱の測定など実験的

に研究されてきている。したがって、1次元異方性系の不純物状態を理論的に考察することは興味あることである。

この節では、1次元異方的強磁性体における局在スピン波モードのエネルギー準位とそれらのモードの描像を明らかにするために波動関数を計算する。さて、この系のスピン波エネルギースペクトルは式(2.21)からわかるように、交換積分の異方性によるギャップ^oをもち磁場によってそれは変化するが、ここでは簡単のため磁場の存在しない場合を考える。そうすると、母体結晶のスピン波バンドの広がり^は、式(2.21)(4.3)から

$$1-\eta \leq \varepsilon \leq 1+\eta \quad (4.35)$$

となる。エネルギーギャップ^o Δ は、 $\Delta=1-\eta$ で表わされ、母体スピン間の交換積分の異方性($\eta=J_{\perp}/J_z$)が大きい程、バンド幅は狭くなりギャップは大きくなる。ところで、1イオンタイプの異方性エネルギー、 $-D\sum_j (S_j^z)^2$, ($D>0$)に起因するエネルギーギャップ内の局在モードについては、等方的交換相互作用の反強磁性体において Tonegawa¹⁶⁾ および Lovesey¹⁷⁾ によって詳しく調べられている。この系のSギャップモードは、不純物スピンが主に振動した局在性の非常に良いモードであることが示された。なお、この異方性系と異方的な交換相互

作用によって記述される系でのギャップモードの振動様式の違いにも興味がある。さて、次のところでわれわれは、母体結晶の異方性が $\eta (=J_x/J_z) = 0.5$ の系で、不純物-母体スピンの間の交換相互作用が等方的および異方的な場合について、局在スピン波状態を考察する。

4.4.1 等方的不純物の場合 ($J_x'/J_z' = 1$)

最初に、等方的な不純物スピンを含む系の局在モードのエネルギーを固有方程式 (4.1), (4.2) から計算する。

図4.1 に局在 s, p モードのエネルギー準位が $\beta (=S'/S)$ の幾つかの値について、 $\alpha (=J_z'/J_z)$ の関数として示してある。この図からエネルギーギャップおよびスピン波バンドの上側に局在 s, p モードが出現することがわかる。特に、常磁性不純物 ($\alpha \ll 1$) の場合には、二つの異なる型

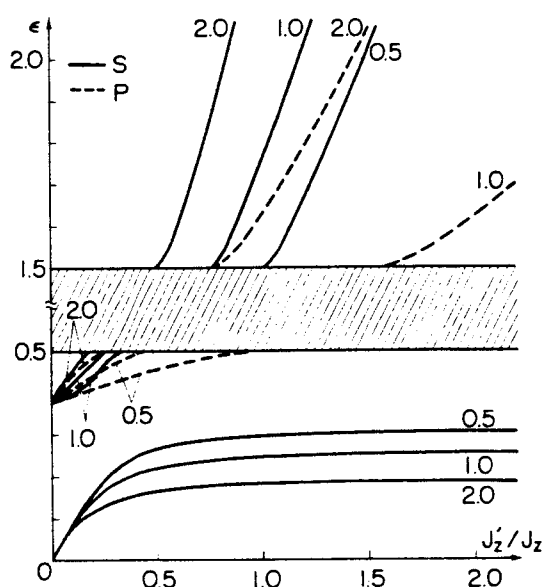


図4.1 等方的不純物の場合の局在スピン波モードのエネルギー準位を $\alpha = J_z'/J_z$ の関数として表わす。各曲線の数字は $\beta = S'/S$ の値を示す。斜線の部分はスピン波バンドを表わす。

の S モードが存在し、その一つは α が零に近づくとき、エネルギーが零になるモードであり、他方は P モードと同じ励起エネルギー $\varepsilon = (1 - \eta^2)/2$ に近づく。後者の型の S ギャップモードは、1 次元フェリ磁性体の場合にも出現した。^{39, 46)}

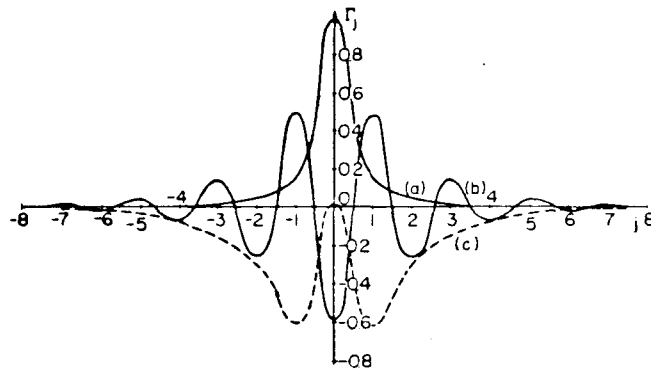


図4.2 局在 S モードの波動関数 $\beta=1.0$ に対して、(a)および(b)はそれぞれ $\alpha=0.118$, $\varepsilon=0.1$ および $\alpha=0.875$, $\varepsilon=1.6$ の不純物スピンの、また (c) は $\alpha=0.008$, $\varepsilon=0.378$ の不純物の最近接スピンの主に振動している S モードである。

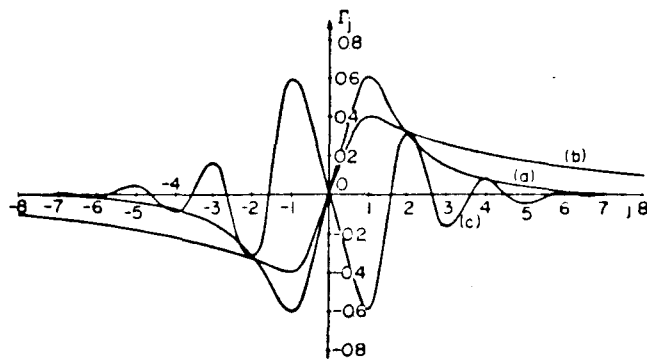


図4.3 局在 P モードの波動関数 $\beta=1.0$ に対して (a) および (b) は $\alpha=0.008$, $\varepsilon=0.378$ および $\alpha=0.39$, $\varepsilon=0.49$ のギャップモード、(c) は $\alpha=1.932$, $\varepsilon=1.6$ のスピン波バンドの上側のモードを表わす。

実際これらの S モードの振動様式の相違は、図 4.2 に示される波動関数の振舞いから容易に理解される。常磁性的不純物の場合に存在する低エネルギー励起の S ギャップモードは、図 4.2 の (a) から局存性が非常によいことがわかる。なお、二つの S ギャップモードの内、一つの S モードは交換積分 J_z が大きくなるとバンド内のモードに移行するが、もう一つの S モードは J_z が大きくなってもギャップモードのままである。したがって、等方的不純物の場合は、不純物—母体スピン間の相互作用の大きさにかかわらず、S ギャップモードの出現が期待される。この型の S ギャップモードは、1 イオンタイプの異方性エネルギーで記述される系には出現しない。上述の S ギャップモードは、低温におけるスピン波比熱や局所的磁化等の熱力学的量の温度変化に重要な役割りを演じることが予想される。次に、図 4.3 に局在 p モードの波動関数を示す。ギャップ内の p モードとスピン波バンドの上側のそれとではスピンの振動様式が異なり、それぞれのバンド端のモードの描像を反映している。

4.4.2 異方的不純物の場合 ($0 \leq J_L/J_z' < 1$)

前節で述べたように、局在 p モードのエネルギー準位は不純物の異方性 $\chi = J_L/J_z'$ に依存しないので、ここでは局在 S

モードのみを考えればよい。固有方程式(4.1)から不純物異方性が $\gamma=0.1$ のとき局在Sモードのエネルギー準位を α の関数として図4.4に表わす。この場合も常磁性的不純物に対して

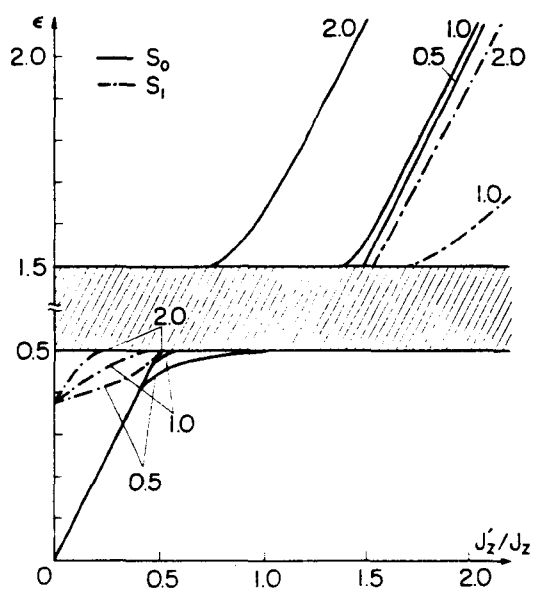


図4.4 異方的不純物の場合の局在スピン波モードのエネルギー準位。各曲線の数字は $\beta=S'/S$ の値を示す。斜線の部分はスピン波バンドを表す。

ギャップ内に二つのSモードが現われるが、さらに、スピン波バンドの上側にも二つのSモードが出現する。異方的不純物の場合、これらの二つのSモードを次のように類別する。Sモードの中でそのスピン波振幅が不純

物位置に局在しているモード、すなわち不純物スピンの主に集団運動に関与しているモードを S_0 モードと呼び、不純物よりもむしろその最近接位置で振幅が大きいモードを S_1 モードと名付ける。このバンドの上側における二つのSモードの存在は異方的不純物の特徴であり、それらの描像を明らかにするために波動関数を計算して図4.5に示す。波動関数の振舞いから、 S_0 モードでは不純物とその最近接スピンの

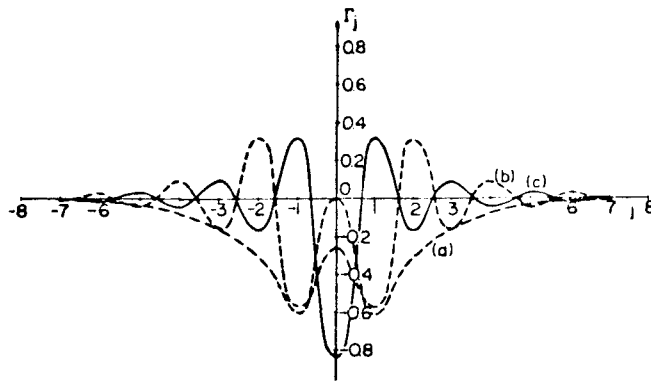


図4.5 局在 S_0, S_1 モードの波動関数 $\beta' = 1.01$ について (a) は $\alpha = 0.013$
 エネルギー $\varepsilon = 0.38$ の S_1 ギャップモード, (b) および (c) はそれぞれ
 $\alpha = 2.028$, $\varepsilon = 1.6$ の S_1 モードおよび $\alpha = 1.54$, $\varepsilon = 1.6$ の S_0 モードの波動関数を表す。

横成分は互に逆向きになっており、 S_1 モードではそれが同じ向きの振動様式であることがわかる。この描像から、図4.4における局在 S_0 および S_1 モードのエネルギー準位の差が容易に説明され、またギャップ内ではそれらのエネルギー準位の関係が逆になることも理解される。

最後に、異方的不純物の特別な場合として J_{ring} 的不純物 ($J_x \neq 0, J_z = 0$) を含む系の局在モードについて触れておく。この系の不純物スペクトルは、先の $\xi = 0.1$ の場合の図4.4に類似しているが、この不純物スピンの場合は、ある一定の α , β の値に対して S_1 モードと p モードのエネルギー準位は一致する。したがって、等方的あるいは異方的ないずれの不純物

の場合も、局在 s モードの存在は磁気共鳴等によって観測することができ、^{36, 37)} 不純物—母体スピン間の交換積分やまたそのモードのエネルギーの磁場依存性を調べることによって、不純物スピンの g -値等を評価することができる。

§ 4.5 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{Mn}^{2+}$ におけるスピン波不純物状態

この節では、異方的強磁性体において得た結果を $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{Mn}^{2+}$ 系の不純物問題に適用してそのスピン波不純物状態を考察する。 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造は単斜晶系 (monoclinic) で、 Co^{2+} イオンは c 軸にそって $-\text{CoCl}_2-\text{CoCl}_2-$ の 1 次元強磁性鎖を作る。しかし、この物質は鎖間の弱い反強磁性的相互作用のために 17.2°K 以下で反強磁性を示すが、同じ鎖内の Co^{2+} のスピン間の交換相互作用が強磁性的で最も強く、 b 軸を容易軸とする一軸性の異方性をもつことが知られている。⁴⁹⁾ そうすると、鎖間の交換相互作用を内部磁場として考慮することにより、 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を近似的に 1 次元異方的強磁性とみなすことができる。実際、この物質を異方的強磁性体の 1 次元鎖として取り扱うことによって、スピנקラスタ共鳴⁵⁰⁾、遠赤外吸収等⁵¹⁾ が非常にきれいに説明されている。

ここで考察するのは、スピン $5/2$ の Mn^{2+} 不純物が、スピン

$1/2$ の Co^{2+} の異方的強磁性鎖に含まれる場合である。母体スピ
ン系の磁氣的パラメータとしては、Torrance と Tinkham⁵²⁾
の遠赤外吸収の 1 次元模型による解析から決められた値

$J_z = 12.5 \text{ cm}^{-1}$, $J_1/J_z = 0.16$, $g = 6.71$ および内部磁場 $H_{\text{int}} =$
 35.8 K oe を用いる。なお、Fujii, Motokawa および Date³⁷⁾ は
 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{Mn}^{2+}$ においてスピン波スペクトルのギャップ内に
エネルギーが $E = 3.43 \text{ cm}^{-1}$ の局在状態を電子スピン共鳴によっ
て観測している。彼等はこの状態を低エネルギー励起の局在
性のよい不純物状態と考え、分子場近似に基づいた簡単な取
り扱いで、 $\text{Mn}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ スピン間の交換積分の縦成分の値を鎖内
では $J_z' = 0.59 \text{ cm}^{-1}$, 最近接鎖間のそれに対しては $J_{1z}' = -0.73 \text{ cm}^{-1}$
および第 2 近接鎖間のそれについては $J_{2z}' = -0.23 \text{ cm}^{-1}$ と評価し
た。そうすると、 J_{1z} , J_{2z} から Mn^{2+} に働く内部磁場は $H_{\text{int}} =$
 24.1 K oe になる。したがって、これらの実験値から無次元の
パラメータ, $\eta = 0.16$, $\beta = 5.0$, $h_i = 0.062$, $h_{\text{ci}} = 0.047$,
 $d = 0.049$ および $\Delta g = -4.71$ を得る。ただし、 Mn^{2+} の g -値は
 $g' = 2.0$ を用いた。ここで h_{ci} は母体の Co^{2+} スピンに働く内部磁
場で、 h_i は不純物の Mn^{2+} スピンに働く内部磁場である。また、
 $\text{Mn}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ 間の交換積分は等方的 ($\xi = J_1'/J_z'$) であると仮定
する。これらの値を用いて固有方程式 (4.1), (4.2) を数値的に

解くと、スピン波不純物モードのエネルギー準位 $\varepsilon_{S1} = 0.138$, $\varepsilon_P = 1.022$ および $\varepsilon_{S2} = 1.028$ を得る^{*)}。この系のスピン波バンドの底のエネルギー準位が $\varepsilon_b = 1.256$ であるから、これらはいずれもギャップモードであることがわかる。また、不純物スピンが主に集団運動に寄与している低エネルギー励起の S1 ギャップモードの準位と電子スピン共鳴から得られた不純物準位との一致はよい。Fujii 達の観測したこのモードは、バンドから十分離れた局在モードで、そのエネルギーは不純物とその最近接スピン間の交換相互作用の大きさによって決まり、母体スピン系の異方性に余り依らない。実際、この S1 準位はバンド幅を広げてほとんど変わらないことが数値計算によって確かめられている。したがって、 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に Mn^{2+} が存在する場合の低エネルギーの S1 ギャップモードについては、Fujii 達の分子場近似による取り扱いで十分であるが、もう一つの S2 および P ギャップモードは、それらの波動関数が不純物の回りに広がっているので、その最近接スピンも含めたクラスター的な取り扱いが必要であると思われる。

次に、低温でのスピン波比熱に対する上述のギャップモー

*) $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{Mn}^{2+}$ 系では 2 つの S ギャップモードが存在するので、エネルギーの低い順に 1, 2 と添字を付けて区別する。

ドの寄与を調べる。 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{Mn}^{2+}$ 系を記述する種々のパラメータは先の実験から決めた値を用いて、式(4.14), (4.17) および(4.21)から不純物濃度が0%, 3%および5%の場合についてスピン波比熱を計算して、その結果を、最近Takeda³³⁾によって測定された $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{Mn}^{2+}$ の比熱の実験と共に図4.6に示す。この図における低温側での比熱のなだらかな丘は、

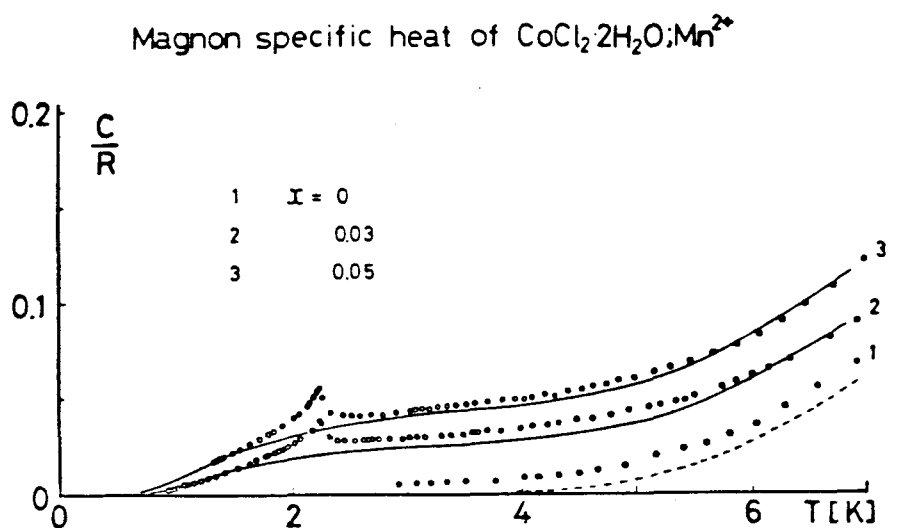


図4.6 低温における $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{Mn}^{2+}$ のスピン波比熱。○印は不純物濃度が(1)0%, (2)3%, (3)5%の場合のTakeda³³⁾による実験値。点線および実線はそれぞれの濃度に対する理論値を示す。ただし、 $R = Nk_B$ である。

明らかにギャップモードに起因する特徴である。図に示された3%および5%の場合の実験値で、2.3°K付近の小さな比熱のピークは、 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶に共存する少量の $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の相転移点における比熱の異常によるものと推定されている。

また、Takeda の実験によると格子比熱は 7°K 付近でもスピン波比熱より十分小さく、測定された比熱の特徴は不純物フォノンからの寄与ではないと言える。³³⁾ ところで、純粋結晶での比熱の計算値は実験値と比較して小さいが、これは $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 1 次元鎖として近似したこと、すなわち鎖間を伝播するスピン波の励起を無視して取り扱ったことによると考えられる。実際、母体結晶のスピン波バンドを広げると母体の比熱の計算値は大きくなることが確かめられている。ここで重要なことは、われわれの比熱の計算ではすべて実験値から決められた値を用い、調節可能なパラメータは含まれていないということである。これらの事情を考慮すると実験と理論値は半定量的に一致すると言える。ここで注意すべきことは高温側での計算結果についてであるが、§ 4.2 で議論したように温度の上昇と共に、多数のギャップモードの励起による局所的なスピン反転が生じ、スピン波近似が有効でなくなる。この温度を式(4.33)から評価すると $\sim 6^{\circ}\text{K}$ 程度であり、そうすると図 4.6 における 6°K より上側で、実験と理論値の良好一致は余り意味のあることではない。

ところで、上述のスピン波比熱に対する不純物効果は、等方的な交換相互作用磁性体においても、もし 1 イオンタイプ

の異方性エネルギー、あるいは外部磁場によるエネルギーギャップ内に局在モードが存在するならば、同様に期待される。
 VogelsangとHome⁵³⁾は磁場によって誘起されたギャップ内に、もし不純物の g -値が母体スピンのそれより十分小さいならば、局在モードの出現の可能性があり、それが熱力学的量に重要な効果を及ぼすであろうことを指摘した。しかしながらこの磁場中比熱はまだ測定されていない。

最後に、低温における局所的磁化の温度依存性を考察する。

特に、不純物磁化

の振舞いには、 SI

ギャップモードの

存在が最も顕著に

現われることが期

待される。さて、

比熱の計算の場合

と同じパラメータ

を用い、二つの S

および p ギャップ

モードが存在する

ときの局所的磁化

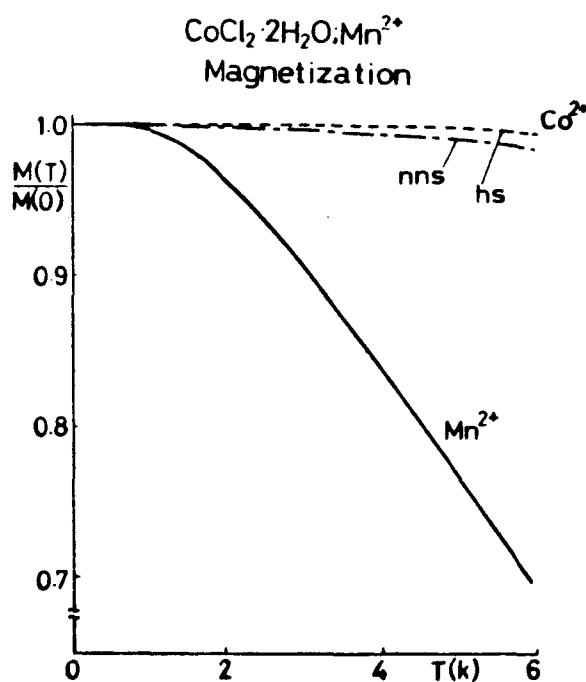


図4.7 低温における $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{Mn}^{2+}$ の不純物, その最近接および母体スピン磁化の温度変化。
 nns は不純物の最近接スピン, hs は母体スピンを意味する。

を式(4.31), (4.32)によって計算した。図4.7に、不純物とその最近接スピンの磁化および純粋結晶の場合のスピン当たりの磁化の温度変化を示す。この結果から、不純物磁化はSIギャップモードの励起に対して非常に敏感であることがわかる。すなわち、このモードの波動関数は不純物位置に非常によく局在しているので、低温でのスピン波励起は極めて局所的に起こり、不純物のスピン反転をもたらす訳である。図に示されるような不純物磁化の急激な温度変化は、母体スピンのそれと比較すると、著しい局所的なスピンのゆらぎとして核スピンの影響を及ぼすので、NMR振動数の温度変化の測定によって観測できると思われる。局所的な探りとして有力な実験手段を用いて、上述の不純物磁化の挙動を調べることにより、ギャップモードのエネルギー準位、不純物—母体スピン間の交換積分や不純物スピンの g -値等の大きさを評価することができる。したがって、実験が望まれる訳である。実際 Co^{2+} スピン鎖内の不純物 ^{55}Mn のNMRを観測して、その振舞いを明らかにすることは興味あることである。

第5章 結 論

本論文でわれわれは、置換型不純物スピンを1個含むフェリ磁性体および異方的磁性体におけるスピン波不純物状態の理論を線型スピン波近似の範囲内で展開し、それらのエネルギースペクトルに対する不純物の効果を詳しく研究した。特に、エネルギーギャップ内の局在状態が、低温における熱力学的量の温度変化に重要な役割を演じることを明らかにした。われわれが考察した系は最近接交換相互作用およびZeemanエネルギーから成るハイゼンベルグ型スピンハミルトニアンによって記述される。これらの系のスピン波不純物状態を記述する差分方程式からグリーン関数の方法を用いて固有方程式を導き、それを数値的に解くことによって局在および共鳴スピン波モードのエネルギー準位を求めた。さらに、スピン波比熱、局所的磁化等の熱力学的量に対する不純物効果を考察した。本研究で得られた結果をまずフェリ磁性体の場合について述べる。

(1) フェリ磁性体の2部分格子模型におけるスピン波不純物状態を考察し、数値計算は体心立方格子について行った。この結晶格子では、 S , P , d および f 型の不純物モードが存

在するが、特に不純物イオン等についての知見をもち、しかも余り結晶構造に依らないと考えられるSモードについて詳しく調べた。さて、フェリ磁性体を特徴付けるパラメータは $\beta (=S_B/S_A)$ で、不純物振動は $\alpha (=|J'|/J)$ および $\beta' (=S_A'/S_A)$ で表わされる。フェリ磁性体は反強磁性体と異なって、上向きおよび下向き部分格子のスピンの大きさが等しくないの
 で、不純物スピンのどちらの部分格子に属する母体スピンと置換するかによって、不純物モードのエネルギースペクトルは異なることがわかった。これは各部分格子のスピンの異なる大きさの有効磁場を見ることによる振動様式の違いの結果である。不純物スピンの小さいスピンの部分格子に属するとき、 $|J'|/J < 1$ に対してSギャップモードが反強磁性的不純物の場合に出現する。特に、常磁性不純物($|J'|/J \ll 1$)に対しては低エネルギー励起のSギャップモードが常に存在することがわかった。このモードの描像は、不純物の近傍に非常によく局在した振動様式であり、そのエネルギーは不純物の回りの制限された領域に捕えられている。また、不純物振動 $|J'|/J$ が1より十分大きいとき、局在s, p, α および β モードが音響と光学型バンドの外側に存在するが、これらのモードは反強磁性体の局在モードと本質的に同じ振舞いを示すこ

とがわかった。さて、上述の局在Sモードは不純物スピンの g -値(g')を通して、母体スピンと異なる外部磁場の影響を受け、特に不純物の g -値と母体のそれが著しく異なるとき、磁場の増加に従って局在モードがバンド内のモードに移行することがわかった。また、局在Sモードのエネルギーの磁場依存性を電子スピン共鳴で観測することによって、共鳴振動数—磁場図のグラフの傾きから不純物の g -値、すなわち不純物イオンの電子状態についての知見を得ることができる。

スピン波共鳴状態は $|J'|/J < 1$ のときに音響あるいは光学型バンド内に現われる。さて、大きなスピンの部分格子へ不純物スピンが置換した場合に、音響型バンド内に出現する共鳴Sモードのエネルギー準位は $|J'|/J$ に依存し、 S'_A/S_A の値にはほとんど依らないことが示された。なお、音響型バンド内の低エネルギー励起の共鳴Sモードは長い寿命をもち、ギャップモードと共に低温での比熱、部分格子磁化の温度変化に対して重要な寄与をすることが期待される。

ところで、上述のフェリ磁性体において得られた不純物状態についての結果をスピネル型結晶構造をもつ Fe_3O_4 ; Mn^{2+} 系に適用して、そのスピン波不純物モードと定性的に調べた。この系を2部分格子フェリ磁性体として近似的に記述し、

Houston と Heeger³⁵⁾ の評価した値 $|J'|/J \simeq 0.7$ を用いて、光学型バンド内にエネルギー準位 $\varepsilon_s = 0.85$ の共鳴 s_0 モードおよび音響型バンド内に $\varepsilon_f = -0.68$ の共鳴 f モードと $\varepsilon_d = -0.69$ の共鳴 d モードを得た。これから Fe_3O_4 ; Mn^{2+} 系では、おそらく共鳴 s_0 モードは最も低いエネルギーの光学型バンド内に存在し、また局在モードは出現しないと言える。次に、異方的磁性体の不純物問題について述べる。

(2) 交換相互作用が異方的な強磁性体および反強磁性体において、それぞれ強磁性的および反強磁性的不純物スピンの存在する場合のスピン波不純物状態を、不純物—母体スピン間の交換相互作用が等方的または異方的な場合について考察した。これらの異方的磁性体を特徴付けるパラメータは $\eta (= J_{\perp}/J_{\parallel})$ であり、不純物振動は $\alpha (= J'_z/J_z)$, $\xi (= J'_{\perp}/J'_{\parallel})$ および $\beta (= S'/S)$ で表わされる。スピン波不純物モードのエネルギーを決める固有方程式は、異方的強磁性体および反強磁性体について導出したが、数値計算は1次元異方的強磁性体について行ない、局在 s , p モードのエネルギー準位とそれらの波動関数を求めた。さて、常磁性的不純物スピン ($J'_z/J_z \ll 1$) の場合は、不純物—母体スピンの結合の異方性に依らずに、二つの s 型ギャップモードと一つの p ギャップモードが出現する。

不純物振動が十分大きい場合は、等方的交換相互作用の強磁性体と同様に局在 S, P モードが出現するが、異方的不純物の場合はこれら以外に新しいタイプの局在 S_1 モードが存在することを見いだした。なお、異方的不純物の場合に不純物スピンのみに集団運動に関与している S モードを S_0 モード、またその最近接スピンのみに集団運動に関与している S モードを S_1 モードと名付けた。この局在 S_1 モードの出現は不純物—母体スピン間の異方的結合によるものであり、 S_0 モードのエネルギー準位より常に低いエネルギー準位をもつ。さて、上述の局在モードのうち低エネルギー励起の S ギャップモードは、バンド内のモードが余り励起されない低温において物理量に重要な影響を及ぼす。

ところで、異方的強磁性体における不純物状態についての結果を、異方的強磁性体の近似的な1次元鎖として記述される $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に Mn^{2+} 不純物が含まれる場合に適用して、そのスピン波不純物状態を考察した。この場合、強磁性鎖間の相互作用は鎖内の各スピンの働く内部磁場として考慮することにより、二つの S および一つの P ギャップモードを得た。最も低い準位の S ギャップモードのエネルギーと Fujie³⁷⁾ 達の電子スピン共鳴の実験の結果は一致する。これは、低エネルギー

ギー励起の S モードの局在性が非常によいので分子場近似による取り扱いで十分であることを意味する。さて、低温での $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に不純物 Mn^{2+} が 0%, 3% および 5% の濃度で含まれる場合についてスピン波比熱を線型スピン波近似の範囲内で計算し、それに対するギャップモードの寄与を明らかにした。この計算において、パラメータはすべて実験から決められた値を用い、調節できるものは含んでいない。不純物スピンの影響は、純粹結晶 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の比熱が非常に小さい低温側にギャップモードによる比熱のなだらかな丘として現われるが、この新しい型の比熱の振舞いは、最近 Takeda³³⁾ によって測定された $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{Mn}^{2+}$ の低温での比熱と半定量的に一致する。

さらに、S ギャップモードの存在が最も顕著に表われると期待される局所的磁化の温度変化を計算して、不純物磁化が温度と共に急激に減少することを示した。この不純物磁化の振舞い、すなわち S ギャップモードの励起は、局所的な探りとして極めて有力な ^{55}Mn の NMR によって観測できることを指摘した。

われわれは、不純物スピンを含むフェリ磁性体および異方的磁性体におけるスピン波不純物モードの存在形態を、それ

らのエネルギー準位，波動関数および外部磁場効果等を調べることによって明らかにした。さらに、これらの不純物モードは、純粋結晶のスピン波スペクトルにエネルギーギャップが存在する上述の系において、低温での熱力学的量の温度変化に重要であることを指摘した。とりわけ、低エネルギー励起の σ ギャップモードは局在性が非常によく、このモードを磁気共鳴等で観測することによって、不純物イオンの電子状態に関する詳細な知見の得られることが期待される。

最後に、化合物磁性体における希薄不純物の問題は、スクリュースピン構造をもつ磁性体 MnO_2 ， VF_2 等のスピン波エネルギースペクトルに対する不純物効果を考察することであり、不純物スピンの起因する基底状態のスピン構造の変化と関連して興味ある問題であろう。

謝

辞

本研究は大阪大学工学部応用物理学教室において、庄司一郎教授の御指導の下に行われたものである。研究を遂行するにあたり終始暖かく見守って頂き、御指導下さいました庄司一郎先生に心からお礼申し上げます。また、本研究について有益な御助言ならびに本論文を御検討頂きました興地斐男助教授、本研究に終始興味と有益な御助言を頂いた宮島佐介博士に深く感謝致します。博士課程の寺川澄雄君には、この研究の最初の段階で重要な指摘と議論をして頂き感謝致します。大阪大学基礎工学部物性物理学教室の竹田和義博士には、出版する前の比熱の実験データを提供して頂きました。ここに記してお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) I.M. Lifshitz, Advances in Phys. 13 (1964), 483.
- 2) E.W. Montroll and R.B. Potts, Phys. Rev. 100 (1955), 525.
- 3) W. Visscher, Phys. Rev. 129 (1963), 28.
- 4) Y. Mitani and S. Takeno, Progr. Theor. Phys. 33 (1965), 779.
- 5) A.A. Maradudin, Solid State Physics, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, 1966) Vol.18, p.273, Vol.19, p.1.
- 6) G.F. Koster and J.C. Slater, Phys. Rev. 95 (1954), 1167;
96 (1954), 1208.
- 7) G.F. Koster, Phys. Rev. 95 (1954), 1936.
- 8) 芳田 奎: 磁性Ⅱ(朝倉書店, 1972), p87
- 9) T. Wolfram and J. Callaway, Phys. Rev. 130 (1963), 2207;
J. Callaway, Phys. Rev. 132 (1963), 2003.
- 10) S. Takeno, Progr. Theor. Phys. 30 (1963), 565; 731.
- 11) H. Ishii, J. Kanamori and T. Nakamura, Progr. Theor. Phys.
33 (1965), 795.
- 12) Y.A. Izyumov, Advances in Phys. 14 (1965), 569.
Y.A. Izyumov and M.V. Medvedev, Soviet Phys. JETP 24 (1967),
347.
- 13) Y. Wang and H. Callen, Phys. Rev. 160 (1967), 358.
- 14) T. Oguchi and I. Ono, J. Phys. Soc. Japan 26 (1969), 32.
- 15) T. Tonegawa and J. Kanamori, Phys. Letters 21 (1966), 130.
- 16) T. Tonegawa, Progr. Theor. Phys. 40 (1968), 1195; 41 (1969),
1.; Thesis Osaka University, 1968 (unpublished).
- 17) S.W. Lovesey, J. Phys. C 1 (1968), 102; 118.
- 18) V.G. Bar'yakhta, A.E. Dikshtein, I.E. Dikshtein and
V.V. Tarasenko, Soviet Phys. JETP 32 (1971), 971.
I.E. Dikshtein and V.V. Tarasenko, Soviet Phys. Solid State
14 (1972), 1221.
- 19) R.M. White and C.M. Hogan, Phys. Rev. 167 (1968), 480.

- 20) E. Frikee, J. Phys. C 2 (1969), 345.
- 21) T. Tonegawa, J. Phys. Soc. Japan 33 (1972), 348.
- 22) S. Miyazima and A. Okiji, J. Phys. Soc. Japan 32 (1972), 1188.
- 23) A.A. Maradudin and P.A. Dixon, J. Appl. Phys. 31 (1960), 329S.
- 24) D. Hone, H. Callen and L.R. Walker, Phys. Rev. 144 (1966), 283.
- 25) Y.A. Iz'yumov and M.V. Dedvedev, Soviet Phys. JETP 22 (1966), 1289.
- 26) S. Takeno and S. Homma, Progr. Theor. Phys. 40 (1968), 452.
- 27) S. Watarai and T. Kawasaki, Solid State Commu. 8 (1970), 2177; J. Phys. Soc. Japan 32 (1972), 346.
- 28) R. Weber, Phys. Rev. Letters 21 (1968), 1260; J. Appl. Phys. 40 (1969), 995.
R. Blewitt and R. Weber, J. Appl. Phys. 41 (1970), 884.
M.A. Lowe, A. Misetich and C.R. Abeledo, Journal de Physique Suppl. 32 (1971), C1-1068.
- 29) A. Oseroff and P.S. Pershan, Phys. Rev. Letters 21 (1968), 1563.
P. Moch, G. Parisot, R.E. Dietz and H.J. Guggenheim, Phys. Rev. Letters 21 (1968), 1596.
G. Parisot, S.J. Allen, Jr., R.E. Dietz, H.J. Guggenheim, R. Moyal, P. Moch and C. Dugautier, J. Appl. Phys. 41 (1970), 890.
- 30) T.M. Holden, W.J.L. Buyers and R.W.H. Stevenson, J. Appl. Phys. 40 (1969), 991.
- 31) G.K. Wertheim, H.J. Guggenheim and D.N.E. Buchanan, J. Appl. Phys. 40 (1969), 1319.
C.R. Abeledo, R.B. Frankel, A. Misetich and N.A. Blum, J. Appl. Phys. 42 (1971), 1723.

- 32) M. Butler, V. Jaccarino and N. Kaplan, Phys. Rev. B 1 (1970), 3058.
- 33) K. Takeda, J. Phys. Soc. Japn to be published.
- 34) R.A. Cowley and W.J.L. Buyers, Rev. Mod. Phys. 44 (1972), 406.
- 35) T.W. Houston and A.J. Heeger, J. Appl. Phys. 38 (1967), 1285.
- 36) M. Date and M. Motokawa, Phys. Rev. Letters 15 (1965), 854.
M. Motokawa and M. Date, J. Phys. Soc. Japan 23 (1967), 1216.
- 37) N. Fujii, M. Motokawa and M. Date, J. Phys. Soc. Japan 25 (1968), 700.
- 38) T. Holstein and H. Primakoff, Phys. Rev. 58 (1940), 1908.
- 39) T. Tanaka, S. Terakawa and S. Miyazima, Progr. Theor. Phys. 51 (1974), 973; 49 (1973), 1750; 49 (1973), 705.
- 40) Y.A. Izyumov and M.V. Medvedev, Soviet Phys. Solid State 9 (1967), 435.
- 41) T. Tanaka, J. Phys. Soc. Japan 36 (1974), 1010.
- 42) For a general review of antiferromagnetism see F. Keffer ed. Encyclopedia of Physics (Berlin, Springer-Verlag), Vol.18 (1967), 1.
- 43) H. Kaplan, Phys. Rev. 86 (1952), 121.
T.A. Kaplan, Phys. Rev. 109 (1958), 782.
- 44) M.L. Glasser and F.J. Milford, Phys. Rev. 130 (1963), 1783.
- 45) T. Nakamura and M. Bloch, Phys. Rev. 132 (1963), 2528.
- 46) T. Tanaka, S. Terakawa and S. Miyazima, Progr. Theor. Phys. 49 (1973), 705; Osaka University, Faculty of Engineering, Technical Report, 25 (1975), 9.
- 47) L.R. Walker, B.B. Cetlin and D. Hone, J. Phys. Chem. Solids 30 (1969), 923.
- 48) H. Watanabe and B.N. Brockhouse, Phys. Letters 1 (1962), 189.
- 49) T. Oguchi, J. Phys. Soc. Japan 12 (1965), 2236.
- 50) 竹田 和義 : 日本物理学会 1975年秋の分科会予稿集 3 , p51
- 51) M. Date and M. Motokawa, J. Phys. Soc. Japan 24 (1968), 41.

- 52) J.B. Torrance, Jr., and M. Tinkham, Phys. Rev. 187 (1969),
595.
- 53) K. Vogelsang and D. Hone, J. Appl. Phys. 40 (1969), 1118.

付 録

(A) 体心立方格子フェリ磁性体のグリーン関数

フェリ磁性体のグリーン関数の解析的な表式は、反強磁性体の場合と同様な方法を用いて導くことができる。体心立方格子における反強磁性体のグリーン関数は、Tonegawa¹⁶⁾によって計算されているので、ここではグリーン関数(3.8)をその方法に従って取り扱う。ところで、固有方程式(3.14)に含まれるグリーン関数は $g(0,0;\epsilon)$, $g(p,p';\epsilon)$ であるから、それらについての表式を求めると、式(3.8a,d), (3.17)から次のようになる。

$$\begin{aligned} g(0,0;\epsilon) &\equiv J(S_A + S_B) \Sigma G(0,0;\epsilon) \\ &= -\frac{(1+\beta)^2}{4\beta} \left(\epsilon + \frac{2(1-\beta h)}{1+\beta} \right) U(\epsilon', 000) \end{aligned} \quad (A.1a)$$

$$\begin{aligned} g(p,p';\epsilon) &\equiv J(S_A + S_B) \Sigma G(p,p';\epsilon) \\ &= -\frac{(1+\beta)^2}{4\beta} \left(\epsilon + \frac{2(\beta + g_A h)}{1+\beta} \right) U(\epsilon', lmn) \end{aligned} \quad (A.1b)$$

ただし、

$$U(\epsilon', p) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{-\pi}^{\pi} d^3k \frac{e^{ikp}}{\epsilon'^2 - (1+\delta)^2 + \cos^2\left(\frac{k_x}{2}\right) \cos^2\left(\frac{k_y}{2}\right) \cos^2\left(\frac{k_z}{2}\right)} \quad (A.2)$$

ここに、

$$\varepsilon' = \frac{1+\beta}{2\sqrt{\beta}} \left(\varepsilon - \frac{\beta-1+2g+h}{1+\beta} \right) \quad (\text{A.3a})$$

$$1+\delta \equiv (1+\beta+2g+h)/2\sqrt{\beta} \quad (\text{A.3b})$$

である。ただし、 $\mathbf{P} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ で、 $\mathbf{r}$ 、 $\mathbf{r}'$ は零ベクトル、あるいは最近接ベクトル $\mathbf{R}_g$ を表わす。また、式(A.1)で $\mathbf{P} = (l, m, n)$ の表現を用い、格子定数 a は1にとった。したがって、グリーン関数(A.1)を求めるためには、 $\mathcal{U}(\varepsilon', \mathbf{P})$ を ε' の関数として計算すればよい。

なお、式(3.8), (3.17)から、グリーン関数 $g(0, 0; \varepsilon)$, $g(0, \rho; \varepsilon)$, $g(\rho, 0; \varepsilon)$ および $g(\rho, \rho'; \varepsilon)$ の間の関係式を導くことができ、次のようになる。

$$\begin{aligned} g(0, \rho; \varepsilon) &= -g(\rho, 0; \varepsilon) \\ &= -\frac{1+\beta}{2\sqrt{\beta}} \left\{ 1 + \left(\varepsilon - \frac{2(\beta+gAh)}{1+\beta} \right) g(0, 0; \varepsilon) \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.4a})$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{\rho} g(\rho, \rho'; \varepsilon) &= -\frac{(1+\beta)^2}{4\beta} \left(\varepsilon - \frac{2(\beta+gAh)}{1+\beta} \right) \\ &\quad \times \left\{ 1 + \left(\varepsilon - \frac{2(\beta+gAh)}{1+\beta} \right) g(0, 0; \varepsilon) \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.4b})$$

これらの関係式は、本文の式(3.15a)の導出に用いられた。

(B) グリーン関数の計算方法

ここでは、グリーン関数 $g(0,0;\varepsilon)$, $g(\beta,\beta';\varepsilon)$ の数値計算方法について述べる。エネルギー ε が純粋結晶のスピン波のエネルギーバンドの外の値をとるときは、式(A.1)の被積分関数の分母は零になることはないので、そのまま数値積分を実行すればよい。一方、 ε がバンド内の値のときは、これらの被積分関数は実数の ε に対して発散するので、 ε を $\varepsilon^* = \varepsilon + i\eta$ ($\eta = 0$) とおいて式(A.1)の積分を計算しなければならない。

まず、 ε がバンドの外にある場合について、これらのグリーン関数を計算する。それには、 $U(\varepsilon', 000)$, $U(\varepsilon', 001)$, $U(\varepsilon', 011)$ および $U(\varepsilon', 111)$ を次のように表わす。

$$U(\varepsilon', 000) = \varphi_0(t) \quad (\text{A.5a})$$

$$U(\varepsilon', 001) = \{2\varphi_1(t) - \varphi_0(t)\} \quad (\text{A.5b})$$

$$U(\varepsilon', 011) = \{4\varphi_2(t) - 4\varphi_1(t) + \varphi_0(t)\} \quad (\text{A.5c})$$

$$U(\varepsilon', 111) = \{8 - 12\varphi_2(t) + 6\varphi_1(t) - (1+8t)\varphi_0(t)\} \quad (\text{A.5d})$$

ただし

$$t = (\varepsilon')^2 - (1+\varepsilon)^2 \quad (\text{A.6})$$

である。ここで $\varphi_0(t)$, $\varphi_1(t)$ および $\varphi_2(t)$ は、

$$\varphi_0(t) = \frac{8}{\pi^3} \iiint_0^{\pi/2} \frac{1}{t + \cos^2 x \cos^2 y \cos^2 z} dx dy dz \quad (\text{A.7a})$$

$$\varphi_1(t) = \frac{8}{\pi^3} \iiint_0^{\pi/2} \frac{\cos^2 z}{t + \cos^2 x \cos^2 y \cos^2 z} dx dy dz \quad (\text{A.7b})$$

$$\varphi_2(t) = \frac{8}{\pi^3} \iiint_0^{\pi/2} \frac{\cos^2 y \cos^2 z}{t + \cos^2 x \cos^2 y \cos^2 z} dx dy dz \quad (\text{A.7c})$$

である。ここに、 $x = k_x/2$, $y = k_y/2$, $z = k_z/2$ と置いた。
式(A.7)をエネルギー ε がバンドの外にある条件, $t > 0$, $t < -1$ について x の積分を実行すると、 $\varphi_0(t)$, $\varphi_1(t)$ および $\varphi_2(t)$ は反強磁性体の場合と同様に、第1種および第2種積分を用いて、1重積分の形に表わすことができる¹⁶⁾。われわれは、 $\varphi_0(t)$, $\varphi_1(t)$ および $\varphi_2(t)$ の数値積分を Simpson 公式を用いて行なった。

次に、 ε がバンド内の値のとき、グリーン関数 $g(0,0;\varepsilon^+)$, $g(\delta,\delta';\varepsilon^+)$ の値は特異点の存在する場合の3重積分を実行しなければならない。それには式(A.1)における $U(\varepsilon',P)$ で ε' を ε'_+ で置き換えた式を計算すればよい。ここでは、4重積分を導入することによって被積分関数の特異点を除く方法を用いる。式(A.2)は $(2\delta + \delta^2)^{1/2} \leq \varepsilon'_+ \leq 1 + \delta$ の範囲に特異点をもつので、それを次のように変形する。

$$U(\varepsilon^+, P) = \frac{1}{(2\pi)^3} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{2[(1+\delta)^2 - (\varepsilon + i\eta)^2]^{1/2}} \int_{-\pi}^{\pi} dk_x \int_{-\pi}^{\pi} dk_y \int_{-\pi}^{\pi} dk_z e^{ik \cdot P} \\ \times \left[\frac{1}{\delta(k) - [(1+\delta)^2 - (\varepsilon + i\eta)^2]^{1/2}} - \frac{1}{\delta(k) + [(1+\delta)^2 - (\varepsilon + i\eta)^2]^{1/2}} \right] \quad (\text{A.8})$$

ただし、

$$r(k) = \cos^2\left(\frac{kx}{2}\right) \cos^2\left(\frac{kx}{2}\right) \cos^2\left(\frac{kx}{2}\right) \quad (\text{A.9})$$

である。ここで、次に定義する新しい変数 χ を導入する。

$$\chi = [(1+\delta)^2 - \varepsilon^2]^{1/2} \quad (\text{A.10})$$

そうすると、 $U(\varepsilon^+, P)$ の表式は

$$\begin{aligned} U(\varepsilon^+, P) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \left(-i \frac{\text{sgn} \varepsilon}{2\chi} \right) \lim_{\eta \rightarrow 0_+} \int_{-\pi}^{\pi} d^3k e^{ikP} \int_0^{\infty} ds e^{-s\eta} e^{-i s \chi \text{sgn} \varepsilon} 2 \cos sr(k) \\ &= -i \frac{\text{sgn} \varepsilon}{\chi} \int_0^{\infty} ds e^{-i s \chi \text{sgn} \varepsilon} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{\pi} d^3k e^{ikP} \cos sr(k) \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

となる。さらに、 $U(\varepsilon^+, P)$ は次のように表わされる。

$$U(\varepsilon^+, P) = -i \frac{F(\chi, P)}{\chi} \quad ; \quad (2\delta + \delta^2)^{1/2} \leq \varepsilon \leq 1 + \delta \quad (\text{A.12a})$$

$$= i \frac{\tilde{F}(\chi, P)}{\chi} \quad ; \quad -(1 + \delta) \leq \varepsilon \leq (2\delta + \delta^2)^{1/2} \quad (\text{A.12b})$$

ただし、 $\tilde{F}(\chi, P)$ は $F(\chi, P)$ の複素共役を意味する。ここに、

$$F(\chi, P) = \int_0^{\infty} e^{-i s \chi} Q(s, P) ds \quad (\text{A.13})$$

ただし、

$$Q(s, P) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{\pi} d^3k e^{ikP} \cos sr(k) \quad (\text{A.14})$$

である。式(A.13)はWalker, CatlinとHone⁴⁷⁾によって、
 $\text{IP} = (0, 0, 0), (0, 0, 1), (0, 1, 1)$ および $(1, 1, 1)$ について、 χ の
関数として詳細に数値計算されている。その結果は、体心立
方格子の反強磁性体においてTonegawaが求めたグリーン関数
の値と数値計算の誤差の範囲で一致している。¹⁶⁾したがって、
 $U(\varepsilon^+, 000)$, $U(\varepsilon^+, 001)$, $U(\varepsilon^+, 011)$ および $U(\varepsilon^+, 111)$ の値は、
Walker達⁴⁷⁾の数表から求めることができ、式(A.1)からフェ
リ磁性体のグリーン関数が計算される。