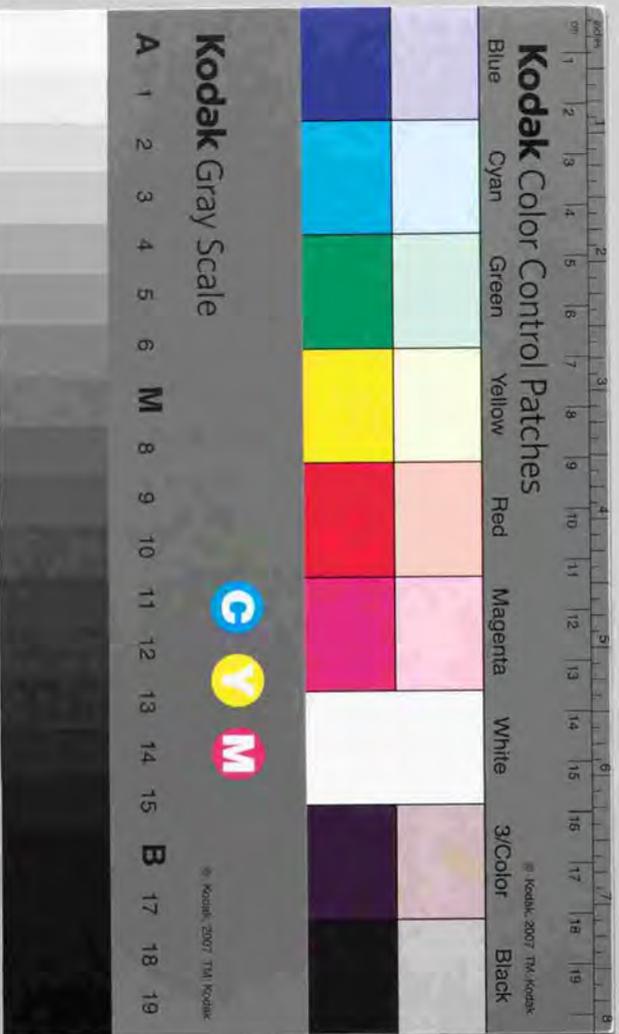


ペロブスカイト型マンガン酸化物の軌道自由度
に関する理論的研究

前 函 集



①
ペロブスカイト型マンガン酸化物の軌道自由度
に関する理論的研究

Orbital degrees of freedom in perovskite manganites

2000年2月

前園 涼

Ryo MAEZONO

目次

1章	はじめに	1
2章	ペロブスカイト型マンガン酸化物の物性	3
2.1	マンガン酸化物の特徴的性質	3
2.1.1	二重交換相互作用; キャリアと局在スピンのフント結合	3
2.1.2	軌道縮退系の超交換相互作用; 母体物質の秩序相	3
2.1.3	軌道縮退とヤーンテラー歪み	3
2.1.4	巨大磁気抵抗	4
2.1.5	混晶域における磁気秩序	5
2.1.6	電荷整列	5
2.1.7	格子変形, 構造転移	6
2.1.8	相制御	8
2.1.9	異常物性	8
2.2	各種理論の概観	9
2.2.1	構造同定とその記述	9
2.2.2	母体絶縁体の記述~超交換模型	10
2.2.3	二重交換の理論	10
2.2.4	第一原理計算	10
2.2.5	巨大磁気抵抗と二重交換模型	11
2.2.6	種々の理論	11
3章	系のモデルとその定式化	13
3.1	マンガン酸化物に内在する相互作用	13
3.2	モデルハミルトニアン	14
3.3	補助場の導入	15
3.4	平均場近似による有効作用の導出	17
3.4.1	t_{2g} スピンの取り扱い	17
3.4.2	格子自由度の取り扱い	18
3.4.3	電子の自由度に関する積分	19
3.5	乱雑位相近似によるスピン波の有効作用	21
3.5.1	$J_s=0$ におけるスピン波の有効理論	22
3.5.2	t_{2g} 系の寄与を含めた考察	24
3.6	秩序状態の記述	25
3.7	定式化のまとめとパラメタ値の設定	28
4章	母体物質の磁気/軌道秩序	30
4.1	e_g キャリアの超交換強磁性と t_{2g} スピンの反強磁性との競合	30
4.2	超交換中間状態の複数チャネル間の競合	31
4.2.1	層状反強磁性相における軌道構造	31
4.2.2	超交換模型を用いた計算結果との比較	32
4.2.3	t_{2g} スピン間の反強磁性相互作用との競合	34

4.3	ヤーンテラー結合と超交換相互作用の競合	34
4.3.1	競合のエネルギースケール	34
4.3.2	層状反強磁性の安定性への影響	35
4.4	まとめ	37
5章	立方ペロブスカイト混晶域の磁気/軌道秩序	38
5.1	磁気相図上の軌道構造	38
5.2	状態密度	39
5.2.1	状態密度の構造	39
5.2.2	状態密度の次元性と形状	40
5.3	二次元的軌道秩序と二重交換相互作用	41
5.4	現実的なパラメタに対する相図	42
5.4.1	組成依存の磁気構造転移	42
5.4.2	超交換相互作用と二重交換相互作用の競合	43
5.5	軌道液体状態	45
5.5.1	軌道液体状態の可能性	45
5.5.2	異常物性に関する考察	46
5.6	層状反強磁性とキャンテイング	46
5.6.1	層状反強磁性相の安定性	46
5.6.2	メタリックキャンテイングの出現条件	48
5.6.3	母体物質近傍でのキャンテイングによる相境界のシフト	48
5.7	軌道自由度の偏極	49
5.7.1	軌道偏極	49
5.7.2	軌道の重ね合わせの種々の形態～軌道の線形結合、混成、液体状態	50
5.8	まとめ	51
6章	層状ペロブスカイトの磁気/軌道秩序	53
6.1	層状ペロブスカイトの構造と磁気転移	53
6.2	層状構造の記述	55
6.3	混晶比に依存した磁気構造転移	55
6.4	メタリックキャンテイング	56
6.4.1	n -spin Fと p -spin A間の転移の場合	56
6.4.2	p -spin Fと p -spin A間の転移の場合	57
6.5	格子歪みの効果	60
6.6	実験との対応	61
6.7	格子歪みと軌道状態	62
6.8	まとめ	64
7章	立方ペロブスカイトのスピンの波動起	65
7.1	立方ペロブスカイトのスピンの波動起(実験的背景)	65
7.2	分散曲線	66
7.3	剛性率の混晶比依存性	69
7.3.1	J_s の算定	69
7.3.2	混晶比依存性	69

7.4	考察	70
7.4.1	ソフト化の起源	70
7.4.2	軌道固体と軌道液体、軌道偏極	71
7.4.3	剛性率の定量比較	72
7.4.4	ポーラロニックな効果の不在と軌道偏極	73
7.5	まとめ	74

8章 まとめ 76

8.1	母体絶縁体のスピン/軌道秩序	76
8.2	立方ペロブスカイト混晶域におけるスピン/軌道秩序	76
8.3	層状ペロブスカイトのスピン/軌道秩序	77
8.4	立方ペロブスカイトのスピン波動起	77

参考文献 78

発表論文 83

謝辞 84

附録 86

A.	軌道縮退下での電子格子相互作用	85
B.	アイソスピン空間の自由度	87
C.	オンサイト相互作用の取り扱い	90
D.	補助場の導入	94
E.	t_{2g} スピンの鞍点解	95
F.	e_g 軌道間の遷移強度、 t_{2g} スピン間の交換相互作用	97
G.	平均場の鞍点方程式	101
H.	§3.5に対する補足	104
I.	非線形シグマ模型の取り扱い	106
J.	軌道形状と磁気異方性	111
K.	交換相互作用に対するポーラロニック効果	112
L.	強束縛模型による剛性率の見積もり	115

1章 はじめに

本研究の対象となるペロブスカイト型マンガン酸化物 $A_{1-x}B_xMnO_3$ ($A=La, Pr, Nd, Sm; B=Ca, Sr, Ba$)及び、 $A_{2-2x}B_{1+2x}Mn_2O_7$ は、7桁以上にも及ぶ巨大磁気抵抗効果を示す物質として、近年大きく注目を浴びている物質である[CHA93, HEL93, TOK95, URU95, JIN94, RAM87, MRT95]。このようなペロブスカイト型マンガン酸化物に対する研究は古く、1950年代には、 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ の $0.2 < x < 0.4$ の混晶比において強磁性相が出現し、これに伴い電気伝導度が上昇するという実験事実が、Jonker, van Santenらによって見出されている[JON50]。この実験事実は、これ続く、Zener[ZEN51]、Anderson-Hasegawa[AND55]、de Gennes[DEG60]等による二重交換相互作用の理論によって微視的な電子配置から次のように説明される:

$x=0$ の母体物質 $LaMnO_3$ のマンガン価数は+3となるから、各マンガンサイトの電子配置は $3d^4$ となる。これら4つの電子は立方対称な結晶場によって、それぞれ2重、3重に分裂した e_g 軌道、 t_{2g} 軌道に収容されるから、その電子配置は下図(a)のようになる。

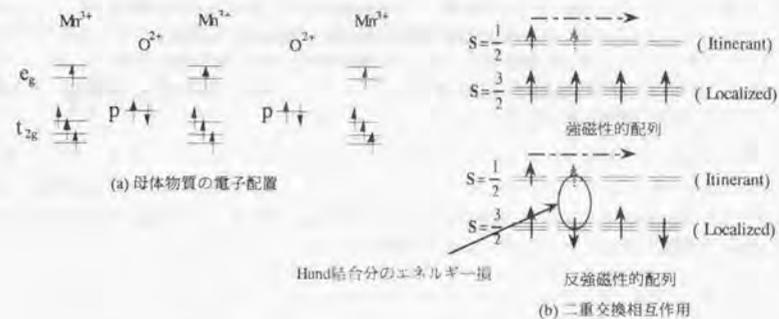


Fig. 1.1.1 ペロブスカイト型マンガン酸化物の微視的な電子配置

混晶によって、母体物質にドーピングを施すと、各サイトに1個ずつ存在した e_g 電子が部分的に抜け、ホールが発生する。このホールは酸素サイトを介した軌道の重なりを通じてサイト間を動き回る。この際、 e_g 軌道を動き回るキャリアと、 t_{2g} 軌道の局在スピンの間に強いフント結合が働く事から、 t_{2g} スピンの向きが揃わない場合にはフント結合分だけのエネルギー損が生じる(→Fig.1.1.1(b))。したがって、系の運動エネルギーを最適化するように t_{2g} スピンは強磁性配列をとる。このような運動エネルギーを介した実効的な強磁性結合を二重交換相互作用と呼ぶ。上記の、混晶による強磁性の出現と、電気伝導度の上昇は、この機構により理解出来る。

これら一連の研究から、この系(二重交換系)はフント結合を介してスピン自由度と電荷自由度が結合する系(スピン-電荷結合系)として認識されるようになった。このような系は磁性と伝導が密接にからみ合う舞台を提供する。

遷移金属酸化物に対する実験、理論的手法は、1980年代の銅酸化物高温超伝体の発見以来、大きく進展した。近年、こうした新たな手法、視点を以て、ペロブスカイト型マンガン酸化物の輸送現象、結晶構造、磁気構造に関する系統的な相図の解明がなされた[TOK95, URU95, MRT95]。その成果の一つが、冒頭に述べた巨大磁気抵抗効果(colossal magnetoresistance; CMR)の発見である。こうした近年の精力的研究の結果、上記の二重交換機構のみではなく、電子間相互作用、電子格子相互作用といった要因が複雑に絡みあった物性が、この系において発現する事が明らかになってきた。例えば低温相ではスピンだけでなく、マンガンサイト周りの局所的格子歪みや、電荷密度に対する長距離秩序(電荷整列)が観測される。これらの理解に関して、今日では、強い電子間相互作用や軌道縮退、さらには電子格子相互作用、相分離といった新たな機構の重要性を強調する幾つものシナリオが提起され百家争鳴の状態にある[ISH97]といえる。

こうした中で、注目を集めているのは軌道自由度の役割である。軌道自由度は、希土類化合物における重い電子系でも重要な概念をなすなど、広く強相関電子系における主要トピックスの一つでもある。Fig. 1.1.1に見るように、ペロブスカイト型マンガン酸化物の軌道縮退は2重であり、軌道自由度の振る舞いに関して、見通しのよいプロトタイプを提供している。

本研究はペロブスカイト型マンガン酸化物の軌道自由度の役割を明らかにする目的で行なわれた。「強い電子間相互作用の下での軌道自由度」の記述を念頭においたモデルハミルトニアンを出発点として、基底状態の相関と、そこでのスピン波動起を取り扱う。具体的には $A_{1-x}B_x\text{MnO}_3$ (113系)の基底状態の相関、 $A_{2-3x}B_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (327系)の磁気秩序、及び、113系のスピン波動起を取り扱い、実験との比較から、軌道自由度がどのような形で物性を支配しているのかを考察する。

本論文の構成は以下の通りである:2章ではペロブスカイト型マンガン酸化物の物性を概観する。§2.1を実験に、§2.2を理論にあて、これまでの進展を概観する事で、マンガン酸化物の物性を支配するいくつかの機構を描き出し、3章では、モデルを定式化し、その取り扱い(平均場近似、RPA)について論じる。§3.4で平均場相関を与える自由エネルギーの表式が、§3.5で、スピン波動起を与える有効作用が与えられる。4章以降では、これらの定式化に基づいて、上記3点の各トピックスを考察する。4章では113系の母体物質の磁気構造を論じる。5章では、113系混晶における基底状態の磁気/軌道相関を考察する。これら考察によって、軌道自由度の偏極が基底状態の記述に不可欠であるという知見が得られる。6章では、層状物質(327系)の磁気/軌道相関を論じる。そこでは、113系(4, 5章)で明らかになった軌道偏極をもたらす次元性に加え、結晶格子の次元性との絡み合いが問題となる。7章では、RPAの有効作用に基づいて、113系のスピン波動起を考察する。8章に本研究の成果をまとめる。

述語に起因した混乱を避けるために、これらに関して記述した節を前もって示しておく。軌道が偏極する事と軌道縮退が解ける事の違いについては§3.4.2, §4.3.1に記述されている。 e_g 軌道の2つの基底である $|x^2-y^2\rangle$, $|3z^2-r^2\rangle$ の線形結合基底、混成、そして動的結合(軌道液体状態)の違いについては§5.7.2に述べた。ヤーンテラー結合の有無とヤーンテラー歪みの有無の違いに関する記述を§6.7で行った。

2章 ペロブスカイト型マンガン酸化物の物性

本章では、マンガン酸化物に関する実験的(→§2.1)、理論的(→§2.2)研究の進展を概観する。これによって、この系に内在する幾つかの物性機構を明らかにし、3章でのモデル構築に繋げる事を目的とする。

2.1 マンガン酸化物の特徴的性質

2.1.1 二重交換相互作用；キャリアと局在スピンのフロント結合

ペロブスカイト型マンガン酸化物 $A_{1-x}B_x\text{MnO}_3$ ($A=\text{La, Pr, Nd, Sm}$; $B=\text{Ca, Sr, Ba}$)が最初に注目を浴びるのは、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ に関するJonker, van Santenらの実験である[JON50]。母体物質 CaMnO_3 ($x=1.0$)では e_g 電子が存在せず、超交換相互作用で結合した t_{2g} 局在スピンの反強磁性的配列が観測される。混晶により e_g 電子を導入すると、1章に述べたように強磁性が出現するが、母体の反強磁性秩序が何故、強磁性秩序に転じるかというのが興味の対象であった。これに対する理解は1章に述べたように、Fig. 1.1.1のような微視的な電子構造に注目する事で与えられた。すなわち、電気伝導度の上昇を伴う強磁性相の出現は、キャリアと局在スピンのフロント結合により理解され、この機構に基づいた磁気抵抗効果の計算などがなされた[KUB72]。

2.1.2 軌道縮退系の超交換相互作用；母体物質の秩序相

微視的な電子構造に注目すると、伝導を担う e_g 軌道に2重縮退した軌道自由度が存在する。 $x=0$ の母体物質では、 e_g 電子の数がマンガンのサイト数と同数とふり、電子間相互作用の強い場合には、これらが各サイトに局在する。各サイトの e_g スピン間にはホッピングによる振動に起因する超交換相互作用が働いて磁気秩序が構成される。軌道縮退の無いHubbard模型の場合には、超交換相互作用は反強磁性秩序を与えるが、 e_g 軌道の2重縮退がある場合には、どのような秩序が安定化されるのか、あるいは t_{2g} スピンとフロント結合する場合には全体としてどのような秩序を生じるのかといった研究がなされた[ROT66, KUG72, CYR75, INA75, CAS78, ISH96] (→§2.2.2)。こうした二重縮退系の超交換相互作用の理論[ISH96, KUG72]によって、中性子散乱実験で観測される $x=0$ の母体物質での層状反強磁性秩序(A-type, →Fig. 2.1.1) [WOL55]が説明される。

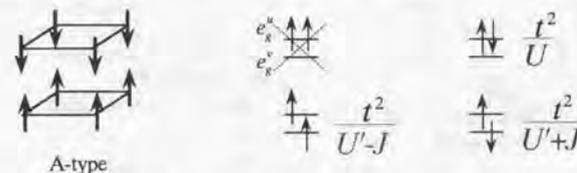


Fig. 2.1.1 $x=0$ の母体物質で観測される磁気秩序と、これを説明する2-バンド系の超交換相互作用。右側に記されたような4種類の仮想中間状態を経由する2次振動のエネルギー利得の比較が、その骨子となっている。§4.1参照。

2.1.3 軌道縮退とJahn-Teller歪み

軌道自由度が縮退すると、これを解くような格子振動との結合(Jahn-Teller結合)が存在する事が知られている[KAM76]。マンガンサイトを取り囲む6つの頂点酸素で構成される MnO_6 八面体において、Fig. 2.1.2 (a)に示されるような基準振動モードを $Q_1^{(e_g)}$, $Q_2^{(e_g)}$ と書く時、これらは b を結合定数として、

$$H_{JT} = b \cdot [(d_x^2 - d_y^2)Q_1^{(e_g)} + (d_x^2 - d_z^2)Q_2^{(e_g)}] \quad (2.1.1)$$

という形で電子系と結合し、軌道縮退を解く(→付録A) [KAM76]。但し、 $d_x^2-y^2, d_{xy}$ は電子の消滅演算子で、添字は e_g 軌道の2つの基底に対応する。このような電子格子結合が結晶全体に亘って生じると、各 MnO_6 八面体の歪みが、Fig. 2.1.2(b)のように、結晶全体で互いを侵すことなく協力的に生じる事が知られている[KAN60]。このような格子歪みの長距離秩序は、 $x=0$ の母体物質において実験的に観測される[MAI70]。

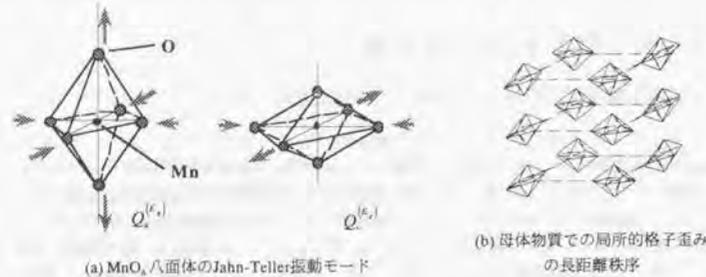


Fig. 2.1.2 マンガン酸化物の格子変形

2.1.4 巨大磁気抵抗

近年の実験技術の向上により、良質な単結晶試料作成が可能となり、信頼性の高いデータが得られるようになった。また、混晶等の細かな物質制御も可能となり、マンガン酸化物の物性を系統的に調べる事が可能となった。このような実験技術によって、Fig. 2.1.3に示すような7桁にも及ぶ巨大磁気抵抗が明らかになった[TOK95, URU95]。

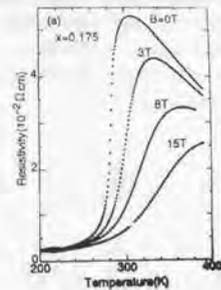


Fig. 2.1.3 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0.175$)で観測される巨大磁気抵抗。(参考文献[TOK95]より引用)

巨大磁気抵抗の発見は、応用的見地からの期待を喚起しただけではなく、その機構をめぐる基礎的研究と、それをとりまく論争の契機となった。単結晶試料による測定は輸送現象に対して信頼性の高いデータをもたらし、実験と理論の定量的な比較が可能となった。これを受けて、磁気抵抗効果の標準理論とされてきた二重交換理論(→§2.2.3)が、このような巨大磁気抵抗を定量的に再現するかという事が検討された(→§2.2.5)。こうした中、二重交換機構以外の機構、例えば、二重交換理論で取り落とされた電子間相互作用、軌道縮退、ヤーンテラー結合(電子格子相互作用)といった要因が巨大磁気抵抗に重要な役割を果たしているのではないかと指摘がなされた。第一原理計算からも同様の事が指摘され(→§2.2.4)、このような自由度に注目した基礎的研究の契機となった。

2.1.5 混晶域における磁気秩序

混晶比に対する系統的な実験により、層状反強磁性(A-type)絶縁体相、強磁性金属相といったこれまでに知られていた磁気構造の他に、層状反強磁性秩序を伴った金属相、ロッド状(C-type)反強磁性相、あるいは電荷秩序相といった多彩な秩序構造が混晶比に依存して出現する事が明らかになった。Fig. 2.1.4に立方ペロブスカイト系(113系)の典型的な相図を示す。

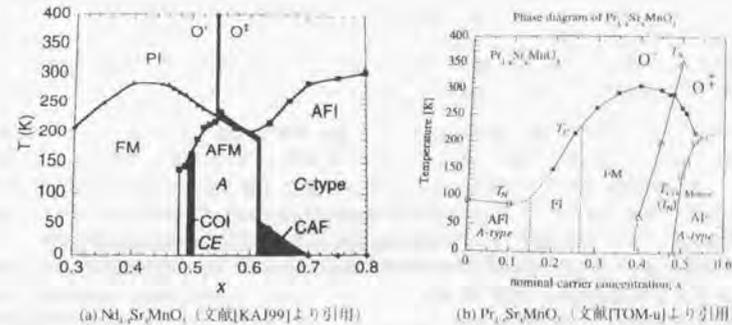


Fig. 2.1.4 113系の典型的な相図。Pが常磁性、Fが強磁性、AFMが反強磁性、COが電荷秩序相、Iが絶縁相、Mが金属相の略号である。

母体絶縁体($x=0$)の反強磁性秩序が、ドーピングにより強磁性金属に変化する事(例えば、上図、 $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$; $x < 0.48$)は古くから知られていたが、さらにドーピングした領域でA-type反強磁性(上図、 $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$; $0.48 < x < 0.6$)、C-type反強磁性(上図、 $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$; $x > 0.6$)が見られる。途中、 $x=0.5$ 近傍には電荷整列相(COI相)が出現する。混晶域におけるA-type反強磁性相のリエントラントは $Pr_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ で見出され[KAW97]、次いで $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ [KUW98, KUW97, KUW99, KAJ99]、 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [MRT98a]でも確認された。C-type反強磁性相は、古くは多結晶試料を用いた $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ で存在が報告されているが[WOL55]、単結晶試料では $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ で確認された[KUW98, KUW97, KAJ99]。 $x=1.0$ 側の母体物質はNaCl型(G-type)反強磁性であるので[WOL55]、混晶に伴うA→F→A→C→G-typeという磁気転移のトポロジーが、113系の一般的特徴と捉えられる(COI相で見られる複雑な磁気構造(CE-type、→§2.1.6)は、上記の磁気転移上で x が整合値をとる時に生じる不安定性(charge order instability)であると解釈される。これらの実験と前後して、軌道秩序を考慮した平均場理論による相図(本論文4章)が、このトポロジーを再現する[MAE98a, MAE98b]。 $x \neq 0$ でのA-type及びC-type反強磁性相に関しては、この平均場理論で帰結される軌道秩序に基づいた物性の解釈がなされている[KAJ99]。

2.1.6 電荷整列

x の整合値における電荷整列への不安定性(charge order instability)は、この系においてしばしば観測されるが、その不安定性の程度は、バンド幅および結晶構造の次元性[立方ペロブスカイト、層状ペロブスカイト]に依存しているようである。電荷整列の顕著な系は $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ で、古くから知られている $x=1/2$ 近傍の電荷秩序相[WOL55, CHE96, RAD97]に限らず、 $x=2/3, 3/4, 4/5$ といったあらゆる整合値において電荷整列が報告されている[CHE97, MR198a, MR198b, CNG99]。 $x=1/2$ における電荷整列相は、Fig. 2.1.5に示すようなCE-typeと呼ばれる複雑な秩序構造によって電荷整列とスピン整列が共存しており、バンド幅の比較的狭い系($Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ [JIR85, YOS95]、 $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ [KNI92, KAW97, KAW98]、 $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ [KAW97, KAW98])によく見出されている。これに対してバンド幅の広い系の代表例である $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ では電荷整列相は生じない[MRT98a]。

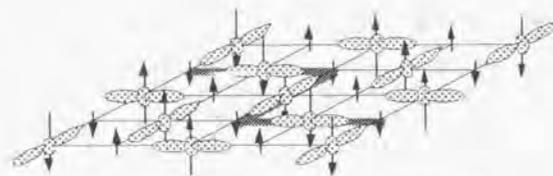


Fig.2.1.5 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.5$)で観測される電荷秩序相

$x \neq 1/2$ では、バンド幅の狭い系 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ において、3個のマンガンサイトと4個のサイトが縞状に整列するストライプ構造と呼ばれる秩序相が広く報告されている[CH97, MR198a, MR198b, CNG99]。

電荷整列相が x の整合値において観測される事は、この電荷整列が近接サイト間のクーロン斥力に因るものである事を示唆する。上記のバンド幅依存性は、したがって、電荷整列による絶縁化と、金属相に留まる場合の運動エネルギーの利得の競合として理解出来る。 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の強磁性金属相とストライプ電荷秩序の共存[MR198a] (古い報告[WOL55]ではCE-typeの電荷整列とされている)や、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の中性子回折で観測される電荷整列ピークとA-type金属相ピークの共存[KAW98]は、絶縁化と金属化の競合が微妙なバランスで生じている事を反映しており、この系が強相関電子系の舞台を為している事を示している。この競合バランスは結晶構造の次元性にも影響されるようである。層状ペロブスカイト $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (single layer, $x=1/2$; 214系) [STE96, MUR98a]及び、 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (double layer, $x=1/2$; 327系) [KBT99]においてCE-typeの電荷整列相が観測される。214系は広い組成域($x=0 \sim 0.7$)で絶縁体であるが[MRT95]、これは強い次元性による電子の局在傾向によるものと思われる。この場合には、金属化との競合は生じず電荷整列絶縁相が安定化されるのであろう。一方、327系では中性子回折の電荷秩序ピークが、ある温度以下で一旦成長するものの、絶対零度に近づくとき再び強度を失い、A-type反強磁性金属相にとって代わられるという奇妙な振舞いが観測される[KBT99]。

$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ では、その層状構造から d_{xy} 軌道秩序が強く示唆されるが(→6章)[MAE99b]、この軌道秩序による大きな運動エネルギー利得が金属相をより安定化させ、電荷整列が最低温度で抑えられるものと考えられる。電荷整列現象は当初、最近接クーロン斥力と運動利得の競合という単純なシナリオで理解されると考えられていたが、上記のような327系での電荷整列の温度依存性や、少量のCr不純物ドーピングにより電荷整列相が簡単に融解する事など[RAV97, IIZ99, KIM99]、興味深い現象が報告されている。また、実験的に報告されているストライプの周期にも食い違いがあり、単純なウイグナー結晶では説明出来ないという議論がある[RAD99]。これらの現象が、最近接クーロン斥力と運動利得の競合を基として理解出来るのか、それとも、それとも別の物理的機構が介在しているのか[BRK99]は定かではないが、この系において大きな注目を集めている主要なトピックスである。

2.1.7 格子変形、構造転移

格子変形は、ペロブスカイト型遷移金属酸化物において重要な自由度を為す。ペロブスカイト構造における代表的な格子変形としては、各 MnO_6 八面体を単位として見た時の個々の八面体の歪みであるヤーンテラー歪み(→Fig. 2.1.2)の他に、斜方晶の歪みあるいはバックリングと呼ばれる、八面体間の結合角の歪み(→Fig. 2.1.6)がある。斜方晶の歪みは、ペロブスカイトを構成する各イオンの半径の不整合に由来し、その度合い(理想的な立方晶からのずれ)を示す指標としてトレランス因子

$$\Gamma = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.1.2)$$

(r_A , r_B , r_O はそれぞれ、A-site, B-site, 酸素のイオン半径)

が用いられる。

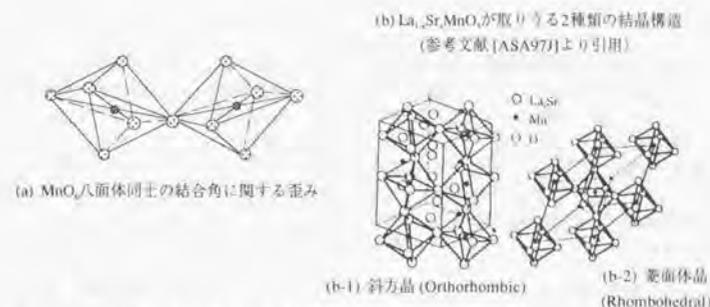


Fig.2.1.6 ペロブスカイト構造における代表的な格子変形

マンガン酸化物の母体物質では、基底状態でヤーンテラー歪み、斜方晶歪みが共に生じている(ヤーンテラー歪みを伴った八面体が上図(b-1)のように斜方晶を形成する)。これら歪みは、他の遷移金属酸化物に比較して大きく、特に第一原理計算においては、従来の計算手法で再現される歪みの程度を大きく上回り、興味深い研究対象となっている[TER97, FJW99]。そこでは格子歪みが磁気的性質など母体物質の物性に重要な役割を演じている事が強く示唆されている[TER97]。

混晶域では温度、組成に依存した構造相転移が観測される[KAW95, MIT95]。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ では、Fig. 2.1.7に示すように、基底状態のJahn-Teller歪みが $x=0.125$ あたりで消失し、次いで、 $x=0.2$ を越えた辺りで斜方晶の歪みも消失する(図中でO相と記されているのがヤーンテラー歪みと斜方晶の歪みを伴う斜方晶、O'相と記されているのはヤーンテラー歪みが消失した斜方晶歪みのみの相、R相と記されているのはヤーンテラー歪み、斜方晶歪みともに消失した菱面体晶(→Fig. 2.1.6 (b-2))である)。

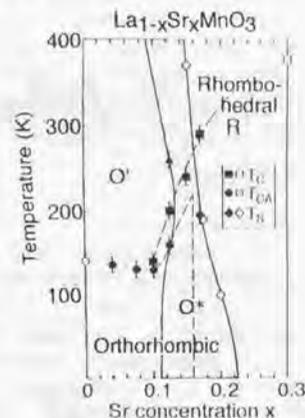


Fig. 2.1.7 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の構造相転移 [KAW95]より引用

混晶域における格子変形と電子物性との関連に注目した研究が多くなされている。格子変形の影響としてまず考えられるのは、バンド幅の格子歪み依存性である。バンド幅は二重交換相互作用を変化させ強磁性転移温度に反映されるであろう。実際、 $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ のA-site, B-site置換による転移温度の変化は、トレランス因子によって系統的に整理される事が報告されている[HWA95]。格子変形は軌道との静電結合を通じて、軌道秩序に影響をおよぼす。母体物質の軌道秩序は、そこでのヤーンテラー歪みが主要因(ヤーンテラー-driven)であると考えられている。実際、ヤーンテラー歪みがない場合に電子系のみエネルギー最適化から導かれる軌道秩序は観測される軌道秩序とは異なる[MAE98b]。一方、混晶域で格子歪みが消失する組成に於いては、軌道秩序は電子系のみエネルギーを最適化するような配向をとると考えられる(強相関-driven) [MAE98b, KUW99, KAJ99]。Fig. 2.1.7の $x=0.12$ 近傍におけるO相とO'相の相境界において、したがって、ヤーンテラー-drivenの軌道秩序から強相関-drivenの軌道秩序への転移が期待される。軌道秩序の存在はATS散乱と呼ばれるX線回折の手法[MUR98a, MUR98b]によって確認する事が出来るが、Jahn-Teller歪みの消失した組成 $x=0.12$ の基底状態において軌道秩序が観測される[END99]。 $x=0.12$ の組成で温度を上昇させる事でO相へのリエントラントを実現出来るが、そこでは各種電子物性に異常が観測される[END99, NOJ99]。これは、上記の、ヤーンテラー-driven → 強相関-drivenの軌道秩序転移によるものと解釈されている[END99, NOJ99]。

2.1.8 相制御

一般にペロブスカイト型遷移金属酸化物では、電荷、軌道、格子歪み、スピンといった異なる自由度が密接に関連しながら物性を支配している。軌道自由度は重なり積分を通じて交換相互作用に影響する事でスピン自由度と結合する。斜方晶の歪みも同様に重なり積分を介してスピンに反映する。一方、ヤーンテラー歪みは、 MnO_6 八面体の頂点酸素とマンガンの電子雲との静電結合を介して軌道に影響を与える。静的なヤーンテラー歪みは、金属相で電荷が運動することにより消失するが(例えば $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $x > 0.125$ [KAW95])、 x の整合値において電荷整列が生じると、電荷の局在に再び静的な歪みを生じる(電荷整列と歪みの結合)。こうした異なる自由度間の結合を利用して、これら自由度のいずれかに作用する外場によって、系に相変化をもたらす事が出来る。これを相制御と呼ぶ。

$x=0.5$ において観測されるCE-typeの電荷整列相(→Fig. 2.1.5)は、スピン、軌道、電荷、及び、電荷整列に伴う静的歪みの全てが関与するため、多様な相制御が期待される。例えば、磁場を印加して強磁性相を相対的に安定化すると、CE-typeの秩序相は、不安定な強磁性相に転移する。これに伴い、電荷秩序が融解し、同時に電荷秩序に伴うヤーンテラー歪みも消失し、伝導度と電荷秩序の消失により上昇する(磁場誘起相転移[TOK96])。この現象は、磁場と直接には結合しない電気的性質、構造的性質が磁場によりスイッチされる事を意味し興味深い。外場として圧力印加を考えると、歪みを介して軌道秩序が変化する事によって、CE-typeが不安定化され、電荷整列が融解する[MRT97]。光[MIY97, FIE98]やX線照射[KIR97]、また電場[ASA97]によって電荷自由度に働きかけることによっても、このような転移を駆動する事が出来る。

2.1.9 異常物性

マンガン酸化物の物性は、同じペロブスカイト型遷移金属酸化物に属する銅酸化物高温超伝導体において発展した「ドープしたMott絶縁体における異常金属状態」という問題意識の対象でもあり、種々の物性がこの視点から検討された。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性金属相における光学伝導度測定においては、最低温度で観測されるブロードなインコヒーレント部分と、全体の1/20程度の重みしかない比較的小さなドルーデ重み[OK95, OK97]の起源が非自明な問題とされている。二重交換機構の描像では、スピンが十分に偏極した半金属である強磁性金属相に、インコヒーレント部分の起源となりうる散乱要因を見出せない。実際、二重交換モデルに基づく計算では、このような大きなインコヒーレント部分は再現されない[FUR94]。小さなドルーデ重みの原因として、まず考え付くのは、有効質量の増大である。ホール係数の測定から見積られるキャリア数 $n \sim 1$ [OKU98]をとると、上記の小さなドルーデ重みは有効質量につき $m^*/m \sim 80$ という大きな増大を与える[ASA97]。有効質量の増大は、光電子分光で観測されるフェルミ面での状態密度の跳びからも見積れる事が出来る。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ では、この跳びが非常に小さく、したがって、有効質量の増大が大きく見積られる事が報告されている[SAR96, PAR96]。ところが、比熱測定から見積られる有効質量の増大は、せいぜい $m^*/m = 2 \sim 3$ 程度と報告されている[OKU98]。これらの結果は、有効質量の増大をもたらす散乱要因、すなわち、系の相互作用が、非自明な物理描像を持つ可能性を示唆する。散乱要因に関する情報を与える実験手段としては電気伝導の温度依存性 $\rho(T)$ の測定がある。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性金属相では、 $\rho(T) = \rho_0 + AT$ 、 $A \sim 500 \mu\Omega \text{ cm/K}^2$ という結果が報告されている[URU95, OKU98]。温度の自乗項を与えるのは電子間相互作用による散乱であるが、観測された係数 A は非常に大きく(通常の金属では $\sim 10^{-4} \mu\Omega \text{ cm/K}^2$ 程度)、この系が強相関電子系である事を示唆する。同じく大きな A を持つ系として知られる重い電子系では、電子間相互作用により A と共に比熱も増大するため、比 A/γ^2 は普遍的定数 $\sim 10^{-4} \mu\Omega \text{ cm}^2 \text{ K}^{-2} / (\text{mJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})^2$ とを定める事が知られており(Kadowaki-Woodsの法則)[UED98]。フェルミ液体理論の枠組みがこれを説明する[YMD96]。ところが、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ では上記のように、比熱の増大を伴わず、 A/γ^2 は上記の普遍定数の70倍もの値を与え[OKU98]、通常のフェルミ液体論の守備範囲を超えた異常金属相である可能性を示唆する。

電子格子相互作用に関しても非自明な実験事実が報告されている。同位体置換 $\text{O}^{16} \rightarrow \text{O}^{18}$ による顕著な磁気転移温度の変化が報告されており[ZHA96]。磁性と格子歪みの密接な関連を示しているが、一方、ラマン散乱による実験では、ヤーンテラーフォンの周波数は温度にあまり依存せず、特に強磁性転移温度に対して変化を示さないという報告がある[YMM99]。中性子散乱においても同様の特性が観測されており[MAR96]。これらは転移温度が同位体効果を示す事と一見矛盾している。

これら113系で明らかになった異常物性は、層状結晶構造(327系)において、より顕著になる。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ の強磁性相における光学測定からは、113系と同様の小さなドルーデ重みが観測される[ISK98]。また光電子分光におけるフェルミ面での状態密度の跳びは殆ど見えなくなってしまう[DES97]。これらの事実を、電荷動起における擬ギャップ形成という描像で解釈する事が提起されている[DES97]。

2.2 各種理論の概観

巨大磁気抵抗効果(CMR)の発見以降、CMR-強磁性金属相の物理描像の構築が一つの理論的課題と目されているが、本節では、現在提唱されている、いくつかの描像につき、巨大磁気抵抗効果発見以前からの研究の流れに位置づけて概観する。

二重交換系の理論的研究は、軌道自由度に着目した研究と、二重交換モデルを基盤とする研究の、二つの大きな流れとして捉える事が出来る。前者は、母体絶縁体の秩序状態の記述に端を発し、後者は強磁性金属相における電気伝導の記述に端を発している。この系の先駆的研究であるJonker-van Santen [JON50]の実験は、ドーピングによる強磁性相の出現と、その際の伝導度の上昇という2点を明らかにしたが、この各々が上記の2つの流れの根源とみなせる。前者は、ドーピングによる磁気転移を主眼に据えたWolff-Koehlerによる中性子構造解析に受け継がれ、その結果はさらにGoodenough[GOO55]、金森[KAN60]へと受け継がれ、軌道自由度に着目した研究の流れを形成していく。一方、後者の、伝導と磁性の結合現象は、二重交換というZenerの着想[ZEN51]から、Anderson-Hasegawa[AND55]、de Gennes[DEG60]へと受け継がれて二重交換模型という標準模型を確立し、これに基づいた研究の流れを作っていく。

2.2.1 構造同定とその記述

Jonker-van Santenが磁気抵抗効果を見出した物質 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ の磁気構造が、 x 全域に亘る多くの多結晶試料を用いて調べられた[WOL55]。Jonker-van Santenによって見出されていた層状反強磁性相(A-type)、強磁性相(F-type)の他に、 $x \sim 0.5$ 近傍にCE-typeと名付けられた電荷秩序相が出現する事、 $x \sim 0.8$ でロッド状(C-type)の反強磁性相が現れる事、さらに $x=1.0$ 側の母体物質ではNaCl型反強磁性(G-type)の磁気秩序をとる事が明らかになっている。尚、この構造同定[WOL55]において、磁気秩序がA \sim Gと分類されているが、今日用いられているA-type、C-type、G-typeといった記述は、この分類に由来しているようである。

Goodenoughは化学結合論の立場からsemi-covalent bondと呼ばれる一種の共有結合を考え、この結合対の配向が、所与の x に対して辻褄よく並ぶような配向秩序を考える事で、上記の構造同定の結果を説明した[GOO55]。この論文に記載されている配向秩序の図は、今日の軌道秩序を想起させるが、配向しているのは d 軌道ではなく、上記のsemi-covalent bondであって、そのアイデアはむしろZenerの二重交換機構に端を発している。この論文では、 $x=0$ で観測される格子歪み(→Fig. 2.1.2 (b))もsemi-covalent bondのモデルによって論じられている。この時点で歪みに関して明らかになっていたのは、上記の構造解析[WOL55]で報告された斜方晶の対称性だけであり、これを、現象論の範囲で、Fig. 2.1.2 (b)のような歪みに対応させているのは評価に値する。 LaMnO_3 で歪みがFig. 2.1.2 (b)のように同定されたのは、ずっと後の1970年前後であるが(文献[MAT70])、G. Will and D.E. Cox, private communicationとしてデータが引用されている)。同様の格子歪みは、 MnF_2 など[HEP57]遷移金属酸化物一般に広く観測される。金森は、この歪みを、錯体で知られているヤーンテラー歪みが結晶全体に亘って協力的に生じる現象と捉え、巨視的な歪みを秩序変数に組み入れる事で、こうした歪みの出現の記述に成功した[KAN60]。そこでは、 $x=0$ で観測される歪みに対して、 d 軌道の軌道秩序という描像が導入された。

2.2.2 母体絶縁体の記述～超交換模型 (→§4.2.2)

金森の理論では、軌道と格子歪みの結合が扱われたが、一方、軌道と磁気秩序の関連を扱ったのが、Kugel-Khomskiiの理論である[KUG72]。Kugel-Khomskiiは、軌道縮退系での超交換相互作用の理論[ROT66, INA75, CYR75]に、更に e_g 軌道の異方性を考慮し、スピン軌道構造に依存した超交換相互作用の有効ハミルトニアン(超交換模型)を構成した。これを平均場近似で最適化する事により母体物質の層状反強磁性(A-type)と軌道秩序が導かれる事を示した。Kugel-Khomskiiの理論では、 t_{2g} 局在スピンのフント結合が考慮されていないが、これを考慮すると、 e_g 軌道の超交換相互作用と t_{2g} 局在スピンの反強磁性相互作用の競合があるバランスの下でA-typeの磁気秩序を出現させる事が明らかにされた[ISH96]。その出現条件から、 t_{2g} 局在スピンの反強磁性相互作用の大きさを見積もり、更に母体物質でのスピン波動起の分散関係も計算されている[ISH96]。そこでの取扱いは、Kugel-Khomskiiの理論と同様、平均場近似した超交換相互作用の有効ハミルトニアンを、仮定された幾つかのスピン構造、軌道構造の中で最適化する事でもA-type磁気秩序の出現を論じている。同じ有効ハミルトニアンを厳密対角化して取り扱う事で、このような構造の仮定なしでも、A-type磁気秩序の出現が示される[KOS97]。同様の、 t_{2g} を考慮した有効ハミルトニアンは群論的考察からも独立に導き出されている[SHI97]。それ以前の扱い[ISH96]では、磁気/軌道構造の最適化においては、Fig. 2.1.1の3つの可能な中間状態のうち、最もエネルギーの低い中間状態のみが考慮されているが、それ以外の中間状態の相対的重みによって、導かれる磁気秩序が変化する結果が得られている[SHI97]。同様の結果は、有効ハミルトニアンを経由しない我々の取扱においても得られ[MAE98b]、その機構が明らかにされた(→§4.2.3)。

2.2.3 二重交換の理論

Jonker-van Santenの観測した強磁性相における伝導度上昇を、 e_g キャリアと t_{2g} スピンのフント結合と、そこでの電荷移動のスピン配向依存性に帰着させたのはZenerであって、この機構を二重交換相互作用と名付けた[ZEN51]。Anderson-Hasegawaは、Zenerの着想を2-サイトの問題で定式化し、サイト間のスピンのなす角 θ に対し、遷移強度が

$$t_{eg} = t \cos \frac{\theta}{2} \quad (2.2.1)$$

と書ける事を導いた[AND55]。de Gennesは上式の遷移強度による運動エネルギーの利得と、スピン間の交換相互作用によるエネルギー利得の競合の下での磁気相図を論じた[DEG60]。そこでは、Jonker-van Santenが観測した、ドーピングによる層状反強磁性から強磁性への磁気転移が再現され、さらに、この転移がキャンディングを経て生じる事、転移温度のドーピング依存性などが論じられている。このように、 e_g キャリアと t_{2g} スピンのHund結合を、(2.2.1)のような遷移強度の表式に実効的に繰り込む模型は二重交換模型と呼ばれ、以後、マンガン酸化物の磁気抵抗効果の標準的な模型とされてきた。Kubo-Ohataによって、この模型に基づく帯磁率、磁気抵抗効果の温度依存性などの計算がなされた[KUB72]。

2.2.4 第一原理計算

60年代以降、第一原理計算の枠組みが、従来の一体近似の意味を超えて大きく進展したが、高温超伝導体においては、しばしば基底状態が再現されないなど[HAM95]、遷移金属酸化物の強相関電子系は、克服されるべき難点として認識されるようになった。ペロブスカイト型マンガン酸化物に対しても、その適用可能性を含めて、精力的に研究が進んだが[TER97]、一連の研究[SOL95a, SAW97a, SAW97b]において注目されたのは、母体物質の電子構造につき、LDA, LSDA, GGA, LDA+Uといった計算手法では、格子のJT歪みを入れないと基底状態で金属状態が帰結してしまうという事である。この事は、系の電子格子相互作用の重要性を示唆していると読み取る事が出来る[HAM95]。また、電子間相互作用をより露に考慮するLDA+Uにより、この問題は、より改善されるが[SOL95a]、この事は系の電子間相互作用の重要性を示唆する材料となり得る。但し、これらの問題はマンガン酸化物に限らず、他の遷移金属酸化物について共通に見られる傾向で、特に後者(電子間相互作用の効果)は、マ

ンガン酸化物に関しては、LSDA法で絶縁体基底状態の再現は可能なので、これら計算結果を電子格子、及び電子間相互作用の重要性を示唆していると読み取るか、あるいは、計算手法の欠点を露呈しているとみなすかは注意が必要である[TER97]。いずれにしても、これらの研究は、この系における相互作用の重要性に目を向ける重要な契機となり、LSDA計算を用いて母体物質のA-type反強磁性の安定性がJT歪みに大きく依存する事[SOL95b]が示された。同様の結論が非制限ハートリーフォック計算によっても得られ[MIZ95]。母体物質のA-type反強磁性の実現において、ヤーンテラー歪みが不可欠であるとの議論がなされた。これらの結論は、一見、上記のKugel-Khomskiiと、それに続く一連の軌道縮退系の超交換相互作用の理論[ISH96, KOS97, SHI97, MAE98b]の結論と矛盾するように見える。なぜなら、ここでは電子格子相互作用なしにA-type反強磁性が最適化されているからである。但し、これらの理論では、結晶格子に完全な立方晶を仮定しているのに対し、第一原理計算では、実際の格子で生じている複雑なMn-O-Mnボンド角のバックリングなどを全て考慮している(歪みの大きさは実験値から経験的に取り入れている)。母体物質における複雑な格子歪みは通常の方法で第一原理的に再現出来る程度を大きく超えており[SAW97b, TER97, FJW99]、第一原理計算の視点では、とても無視出来る要素とは見做せない。したがって、超交換理論の帰結を、第一原理計算に矛盾すると一概に結論するのは早急に過ぎる[TER98p]。いずれにしても、これら第一原理計算は、母体物質における電子格子相互作用に注意を喚起する重要な契機となった。

2.2.5 巨大磁気抵抗と二重交換模型

一方、巨大磁気抵抗の出現する強磁性金属相においても、二重交換模型に基づいた研究から、電子格子相互作用の重要性が指摘された[MIL95]。二重交換模型から計算される磁気転移温度、及び、電気抵抗率の値は、実験値を定量的に再現せず、更に、定性的にも抵抗率の温度依存性が説明されない事が指摘された。そして、これらの不一致は、二重交換模型で取り落とされた相互作用の一つであるヤーンテラー結合による動的なポーラロン形成によるもの提起がなされた。これに続き、ヤーンテラー結合の導入によって、再現される磁気転移温度が下がり実験値に近づく事[ROD96]、及び、ヤーンテラー結合を動的平均場で取り扱う事により抵抗率の温度依存性の食い違いが改善される事[MIL96]などが示され、動的ヤーンテラーポーラロン形成を巨大磁気抵抗の本質とする研究の流れが形成された。但し、これらの論拠となった実験との不一致を良く吟味してみると、そこでの近似や計算における不適当な取扱いに由来するとの指摘もなされている[FUR97]。例えば、動的平均場によって量子ゆらぎがある程度取り入れる事により、二重交換模型の磁気転移温度は定量的にも正しく再現される[FUR94]。また、抵抗の温度依存性はスピンゆらぎによる散乱によって再現される[KAT97]。これらを勘案すると、巨大磁気抵抗は二重交換模型では再現出来ないとは一概には主張出来ない。

2.2.6 種々の理論

上述の動的平均場理論を用いた研究[FUR94, 97]は、量子ゆらぎの重要性を提起するものであって、これらは、量子モンテカルロ法を用いた研究に引き継がれている。二重交換模型の量子モンテカルロ計算によって、この模型が相分離への不安定性を持つ事が指摘された[YUN98a, YUN98b, DAG98]。さらに軌道縮退の自由度を考慮しても、この同様の傾向が見られる[YUN98c, MOR99a]。そこでの相分離状態は強磁性相/反強磁性相の相分離であるが、これら一連の研究は二重交換系のもっと広い意味での相分離状態という認識を喚起する契機となった。現在では、 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ のほとんどの整合混晶比で観測されるストライプ状態(→§2.1.6)[CHE97]を根拠として、強磁性金属相と電荷整列相の相分離状態が巨大磁気抵抗をもたらす主要機構であるとの提案がなされているが[MRI98b, MOR99, CNG99]。量子モンテカルロ計算によって示された相分離状態への可能性が、そこでの重要な論拠となっている。最近では、二重交換機構、軌道縮退に加えて、ヤーンテラー結合、電子間斥力を考慮した量子モンテカルロ計算がなされている。[MOT99a, MOT99b, NAK99a, NAK99b]。そこでは、電子格子、電子間の相互作用の絡み合いと、それらの量子ゆらぎが、格子歪み、光学応答などの定量的再現において重要である事が示されている。但し、量子ゆらぎを取り入れた計算では、次元性を犠牲にするという難点がある。動的平均場理論では自己エネルギーの波数依存性を落とすという、 ∞ 次元において正当化される近似がなされる。量子モンテカルロ計

$$H = H_k + H_{on-site} + H_{hubb} + H_{spin} + H_s \quad (3.1.1)$$

但し、

- H_k ... e_g 電子の運動エネルギー
- $H_{on-site}$... オンサイトのクーロン斥力
- H_{hubb} ... 電子格子相互作用(ヤーンテラー結合)とフォノンハミルトニアン
- H_s ... t_{2g} スピン間に働く反強磁性的超交換相互作用
- H_{hubb} ... t_{2g} スピンと e_g 電子のアント結合

と記した。

3.2 モデルハミルトニアン

(3.1.1)式のモデルハミルトニアンの各項に対する具体的な表式を与えよう。 e_g 電子の生成消滅演算子を $d_{i\sigma}$ と書く事にすると(i はサイトを指定する添字、 σ はスピンを指定する添字、 $\gamma=(a \text{ or } b)$ は縮退した2つの軌道のいずれかを指定する添字)、 H_k, H_s, H_{hubb} はそれぞれ以下のように書かれる。

$$H_k = \sum_{i,j} t_{ij}^{\gamma} d_{i\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma} \quad (3.2.1)$$

$$H_s = J_s \sum_{i,j} \vec{S}_{i\sigma} \cdot \vec{S}_{j\sigma} \quad (3.2.2)$$

$$H_{hubb} = -J_H \sum_{i,j} \vec{S}_{i\sigma} \cdot \vec{S}_{j\sigma} \quad ; \quad \vec{S}_{i\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} d_{i\sigma}^{\dagger} \vec{\sigma}_{\alpha} d_{i\sigma} \quad (3.2.3)$$

ここに、 $\vec{\sigma}_{\alpha}$ の各方向成分はパウリ行列である。スピン3/2の t_{2g} スピン $\vec{S}_{i\sigma}$ は以下、古典スピンとして扱う事にする。

H_{hubb} は軌道自由度に関して定義されるアイソスピン演算子

$$\vec{T}_i = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} d_{i\sigma}^{\dagger} \vec{\sigma}_{\alpha} d_{i\sigma} \quad (3.2.4)$$

を用いて次のように与えられる[KAN60](→付録A)；

$$H_{hubb} = g \sum_i r_i \vec{T}_i \cdot \vec{v}_i + \frac{NM\omega^2}{2} r^2 + H_{hubb} =: H_{IT} + H_{ps} \quad , \quad \text{where, } \vec{v}_i =: \begin{pmatrix} \sin \Theta_i \\ 0 \\ \cos \Theta_i \end{pmatrix} \quad (3.2.5a)$$

$$H_{IT} = g \sum_i r_i \vec{T}_i \cdot \vec{v}_i \quad (3.2.5b)$$

H_{IT} は電子と格子のヤーンテラー結合、 H_{hubb} は高次の異方性エネルギーを表わし、 H_{ps} はフォノンのハミルトニアンである。 g はマンガサイトと酸素サイトの静電結合に由来する結合定数で、斥力的結合を再現するためには、正値をとる(→§B.2)。 $\{r_i\}$ は格子歪みの絶対値を、 $\{\vec{v}_i\}$ の方向が格子歪みの形状を規定する。 $\{\vec{T}_i\}$ の絶対値が軌道偏極の大きさ、方向が軌道の形状を表わす。これらについては附録Bに詳述した。

$H_{on-site}$ は次の3つの項からなる(→Fig. 3.1.1 (b))；

$$H_{on-site} = H_U + H_U' + H_J \quad (3.2.6)$$

$$H_U = \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i\sigma} = U \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i\sigma} \quad (3.2.7)$$

... (同一の e_g 軌道上の電子間に働くクーロン斥力)

$$H_U' = \frac{U'}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i\sigma} = U' \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i\sigma} = U' n_{i\sigma} n_{i\sigma} \quad (3.2.8)$$

$$\text{(where, } n_{i\sigma} = \sum_{\alpha} n_{i\sigma\alpha} \text{)} \quad (3.2.9)$$

... (異なる e_g 軌道上の電子間に働くクーロン斥力)

$$H_J = -\frac{J}{2} \sum_{i,j} d_{i\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} d_{j\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma} = -\frac{J}{2} \sum_{i,j} d_{i\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma} d_{i\sigma} \\ = J \sum_{i,j} d_{i\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} d_{j\sigma} \quad (3.2.10)$$

... (異なる e_g 軌道上の電子間に働く交換相互作用)

Racahの関係式から U, U', J の間に関係式が成立するので、これを用いると上式は、

$$H_{on-site} = -\sum_i (\tilde{\beta} \vec{T}_i^2 + \tilde{\alpha} \vec{S}_{i\sigma}^2) \quad (3.2.11)$$

$$\text{with correction for chemical pot. } \Delta\mu = \frac{U}{2} + U' - \frac{J}{2} \quad (3.2.13a)$$

$$\tilde{\alpha} = -\frac{J}{6} + \frac{U'}{3} + \frac{2}{3}U = U - \frac{J}{2} > 0 \quad , \quad \tilde{\beta} = -\frac{J}{2} + U' = U - \frac{3J}{2} > 0 \quad (3.2.13b)$$

と書き換える事が出来る(→付録C)。(3.2.11)は、クーロン斥力のエネルギースケール $\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}$ 程度のエネルギーで、スピン、及びアイソスピンのモーメントの偏極が誘起される事を意味し、本研究において以後、重要な物性機構をなす。

3.3 補助場の導入

(3.1.1)のモデルに現れる自由度は、§3.2より、 e_g 電子の自由度 $\{d_i^{\dagger}, d_i\}$ 、局在スピンの自由度 $\{\vec{S}_{i\sigma}\}$ 、格子系の自由度 $\{r_i, \vec{v}_i\}$ となったから、系の分配関数(大分配関数)の汎関数積分表式[NEG88]は、

$$\Xi = \int D\vec{S}_{i\sigma} D r_i D \vec{v}_i D \vec{a}_i D d_i \exp\{-\int d\tau L(\tau)\} \quad (3.3.1)$$

$$\text{where, } L(\tau) = U(\tau) + \sum_{i\sigma} \bar{a}_{i\sigma}(\tau)(\partial_{\tau} - \mu)d_{i\sigma}(\tau)$$

となる。 τ は虚時間、 $\{\bar{a}_i, d_i\}$ は $\{d_i^{\dagger}, d_i\}$ に対応するグラスマン数で経路積分形式で導入された量である。この汎関数積分を近似的に積分可能な形に持ち込む。 e_g 電子間の相互作用 (3.2.11)は、 d, d^{\dagger} に関して4次になるために d, \bar{a} に関する積分が実行出来ない。これを近似的に2次に置き換えてガウス積分に持ち込む手続きが通常、平均場近似として知られているもので、その手順は

$$d_i^{\dagger} d_i d_i^{\dagger} d_i \rightarrow d_i^{\dagger} d_i \langle d_i^{\dagger} d_i \rangle + \langle d_i^{\dagger} d_i \rangle d_i^{\dagger} d_i \quad (3.3.2)$$

という置き換えて与えられる。この手続きの物理的解釈は平均場近似の名で知られる通り、他の粒子からの影響を、 c 数の場 $\langle d_i^{\dagger} d_i \rangle$ で置き換えるというものである。こうした近似を我々のモデル

$$H = H_{on-site} + H_{IT} + H_s + H_k + H_{hubb} \\ = -\tilde{\alpha} \sum_i (\vec{S}_{i\sigma}^2 + \frac{J_H}{2\tilde{\alpha}} \vec{S}_{i\sigma}^2) - \tilde{\beta} \sum_i \vec{T}_i^2 + \frac{J_H}{4\tilde{\alpha}} \sum_i \vec{S}_{i\sigma}^2 + J_s \sum_{i,j} \vec{S}_{i\sigma} \cdot \vec{S}_{j\sigma} + H_k + H_{IT} + H_{ps} \\ =: H_{sp} + H_{hubb} + H_{IT} + H_k + H_{IT} + H_{ps} \quad (3.3.3)$$

に対して行おうとすると、平均場近似を適用すべき項が複数、しかも他の自由度と結合した形で含まれるので、積分の実行を最適化するような平均場の取り方に対して見通しがつきづらい。汎関数積分表式上で、こうした見通しを保ちつつ平均場を導入する方法が補助場の方法と呼ばれるものである[NEG88]。以下、この方法の粗筋を簡単な例を用いて述べ、(3.1.1)のモデルに対してはその結果のみを与える。詳細な手順は付録Dにて論じる。

d, \bar{d} に関する4次の項を与える相互作用として次のスピン間相互作用

$$H = \alpha \sum_i S_i^z \quad \therefore S_i \sim d, \bar{d} \text{ に関する2次形式} \quad (3.3.4)$$

を考えよう。このハミルトニアンに対する分配関数の汎関数積分表式は次の恒等関係で書き換える事が出来る:

$$Z = \int DdD\bar{d} \exp \left[-\int d\tau \left\{ \alpha \sum_i S_i^z \right\} \right] = \int DdD\bar{d} D\varphi \exp \left[-\int d\tau \sum_i \left\{ -\alpha \varphi_i^z \pm 2\alpha \varphi_i S_i^z \right\} \right] \quad (3.3.5)$$

d, \bar{d} は演算子 d, \bar{d} に対応するグラスマン数である。上式の最右辺では、新たな積分変数 φ が現れた代わりに d, \bar{d} に関する積分がガウス積分に持ち込まれ、直ちに積分を実行することが出来る:

$$Z = \int DdD\bar{d} D\varphi \exp \left[-\int d\tau \sum_i \left\{ -\alpha \varphi_i^z \pm 2\alpha \varphi_i d, \bar{d}_i \right\} \right] = \int D\varphi \exp \left[-\int d\tau \tilde{L}(\{\varphi_i\}) \right] \quad (3.3.6)$$

$\tilde{L}(\{\varphi_i\})$ は d, \bar{d} に関するガウス積分を実行した後の被積分関数である。ここで、粒子数 $N \rightarrow \infty$ の巨視的な系を考慮して、巨視的変数の平均値からの揺らぎを無視すると(鞍点近似)。

$$Z = \int D\varphi \exp \left[-\int d\tau \tilde{L}(\varphi(\tau)) \right] = \exp \left[-\int d\tau \tilde{L}(\bar{\varphi}) \right] = \exp[-\beta F] \quad (3.3.7)$$

と書ける。但し、 $\bar{\varphi}$ と書いたのは積分変数 $\varphi(\tau)$ に関する鞍点であり、もはや τ 依存性で表現される量子ダイナミクスを持たない。このとき、

$$F = \tilde{L}(\bar{\varphi}) \quad (3.3.8)$$

が、この鞍点近似の下での自由エネルギーを与えている事が分かる。以上のような数理の手順の中で導入された積分変数 $\varphi(\tau)$ は補助場と呼ばれるが、その物理的な意味は

$$\varphi = \pm(S) \quad ; \quad \text{複号は(3.3.6)と同順} \quad (3.3.9)$$

すなわち、分子場として知られているものに他ならない。この事は外場との結合項

$$H_{\text{inter}} = -h \sum_i S_i \quad (h: \text{外場})$$

を(3.3.4)に加え、上記と同様の手順で、自由エネルギー $F(\varphi, h)$ を計算し、

$$\langle S \rangle = - \frac{\partial F(\varphi, h)}{\partial h} \Big|_{h=0} \quad (3.3.10)$$

を実行する事により確かめられるが、(3.3.5)に与えられている補助場の導入過程

$$-\alpha S^z \rightarrow \alpha \varphi^z \pm 2\alpha \varphi S \quad (3.3.11)$$

が通常の分子場近似の手順(3.3.2)に対応している事に気が付けば直ちに分かる。

さて、我々のモデル(3.3.3)では、 d, \bar{d} に関する4次の項として $H_{\text{spin}}, H_{\text{inter}}$ の2つがあらわれるので、これらに対応して2種類の補助場 $\{\varphi\} = \{\varphi_s, \{\varphi_r\}$ が導入される:

$$\begin{aligned} \Xi &= \int D\bar{S}_{i\alpha}, D\bar{r}_i D\bar{d}, Dd \exp \left[-\int d\tau \left\{ H_{\text{spin}} + H_{\text{inter}} + H_{i\alpha} + H_s + H_r + H_{\text{ph}} \right\} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\alpha} \bar{d}_{i\alpha}(\tau) (\partial_t - \mu) d_{i\alpha}(\tau) \right] \\ &= \int D\bar{S}_{i\alpha}, D\bar{r}_i D\bar{d}, Dd, D\{\varphi\} \exp \left[-\int d\tau \{ L_s + L_r + H_{i\alpha} + H_{\text{ph}} \} \right] \quad (3.3.12) \end{aligned}$$

L_s は補助場の導入により d, \bar{d} に関して2次となった項、 L_r は(3.3.11)の第1項に対応する補助場の2次の項 (field term) を含んだ残りの項であり、

$$L_s = \sum_{\alpha} \bar{d}_{i\alpha}(\tau) (\partial_t - \mu) d_{i\alpha}(\tau) + \sum_{\alpha, \beta} \bar{d}_{i\alpha}(\tau) d_{i\beta}(\tau) - 2\bar{\alpha} \sum_{\alpha} \bar{S}_{i\alpha}(\tau) \cdot \bar{\varphi}_{s\alpha}(\tau) - 2\bar{\beta} \sum_{\alpha} \bar{r}_i(\tau) \cdot \bar{\varphi}_{r\alpha}(\tau) \quad (3.3.13)$$

$$L_r = J_s \sum_{\alpha} \bar{S}_{i\alpha}(\tau) \cdot \bar{S}_{i+1\alpha}(\tau) - J_h \sum_{\alpha} \bar{S}_{i\alpha}(\tau) \cdot \bar{\varphi}_{r\alpha}(\tau) + \bar{\alpha} \sum_{\alpha} \bar{\varphi}_{s\alpha}(\tau) + \bar{\beta} \sum_{\alpha} \bar{\varphi}_{r\alpha}(\tau) \quad (3.3.14)$$

と与えられる(→付録D)。ここに、導入された各補助場は

$$\bar{\varphi}_s = \langle \bar{S}_{i\alpha} \rangle + \frac{J_s}{2\bar{\alpha}} \langle \bar{S}_{i+1\alpha} \rangle, \quad \bar{\varphi}_r = \langle \bar{r}_i \rangle \quad (3.3.15)$$

の平均場に対応する。

3.4 平均場近似による有効作用の導出

(3.3.12)の汎関数積分において、注目する自由度である(3.3.15)の秩序変数以外の自由度を積分する事により、秩序変数に対する有効作用が導かれる。この有効作用をもとに、秩序変数の最適化や、ゆらぎの効果を議論する訳である。本節では、これら秩序変数以外の自由度を積分する事を考える。§3.4.1では、 t_{2q} スピンに関して、§3.4.2では格子自由度に対する取り扱いを述べ、§3.4.3において、 e_g 電子の自由度に関するガウス積分を実行し、有効作用を導出する。

3.4.1 t_{2q} スピンの取り扱い

t_{2q} スピン系は(3.3.14)式に現れる作用

$$L_{2q} := J_s \sum_{\alpha} \bar{S}_{i\alpha}(\tau) \cdot \bar{S}_{i+1\alpha}(\tau) - J_h \sum_{\alpha} \bar{S}_{i\alpha}(\tau) \cdot \bar{\varphi}_{r\alpha}(\tau) \quad (3.4.1)$$

$$\left(L_r = L_{2q} + \bar{\alpha} \sum_{\alpha} \bar{\varphi}_{s\alpha}(\tau) + \bar{\beta} \sum_{\alpha} \bar{\varphi}_{r\alpha}(\tau) \right) \quad (3.4.2)$$

によって支配される。これは e_g 系からの分子場を局所磁場として受けながら、隣同士で相互作用する古典スピン系の問題に対応し、その平均場解は、 $\bar{\varphi}_i$ を所与とした自己無撞着な方程式

$$\bar{\varphi}_i = -2J_s \sum_{\alpha} L(\beta S \bar{\varphi}_i) \frac{\partial \bar{\varphi}_i}{\partial \varphi_i} + J_h \bar{\varphi}_{r\alpha} \quad (3.4.3)$$

の解 $\bar{\varphi}_i$ を用いて、

$$\langle \bar{S}_{i\alpha} \rangle = L(\beta S \bar{\varphi}_i) \frac{\partial \bar{\varphi}_i}{\partial \varphi_i} \quad (3.4.4)$$

と表わされる(→付録E)。 $L(x)$ はランジュバン関数で、本研究では絶対零度の評価となる $L(\beta S \bar{\varphi}_i) \rightarrow L(\infty) = 1$ となる。この解は古典スピン $\bar{S}_{i\alpha}$ に関する積分の鞍点近似として得られたものであるから分配関数の汎関数積分

表式は

$$\begin{aligned} \Xi &= \int D\bar{S}_{i\alpha} D\bar{r}_i D\bar{d}_i Dd D\{\varphi\} \exp \left[-\int d\tau \left\{ L_{i\alpha} + L_{i\alpha} + \tilde{\alpha} \sum \bar{\varphi}_{i\alpha}^2(\tau) + \tilde{\beta} \sum \bar{\varphi}_{i\alpha}^2(\tau) + H_{i\alpha} + H_{i\beta} \right\} \right] \\ &= \int D\bar{r}_i D\bar{v}_i D\bar{d}_i Dd D\{\varphi\} \exp \left[-\int d\tau \left\{ L_{i\alpha} + \tilde{\alpha} \sum \bar{\varphi}_{i\alpha}^2(\tau) + \tilde{\beta} \sum \bar{\varphi}_{i\alpha}^2(\tau) + H_{i\alpha} + H_{i\beta} \right\} \right] \\ &\quad \times \int D\bar{S}_{i\alpha} \exp \left[-\int d\tau L_{i\alpha}(\bar{S}_{i\alpha} \rightarrow \langle \bar{S}_{i\alpha} \rangle) \right] \\ &= \int D\bar{r}_i D\bar{v}_i D\bar{d}_i Dd D\{\varphi\} \exp \left[-\int d\tau \left\{ L_{i\alpha} + L_{i\alpha}(\langle \bar{S}_{i\alpha} \rangle) + \tilde{\alpha} \sum \bar{\varphi}_{i\alpha}^2(\tau) + \tilde{\beta} \sum \bar{\varphi}_{i\alpha}^2(\tau) + H_{i\alpha} + H_{i\beta} \right\} \right] \quad (3.4.5) \end{aligned}$$

となり、被積分関数中の $\bar{S}_{i\alpha}$ が、(3.4.4) で与えられる平均場解 $\langle \bar{S}_{i\alpha} \rangle$ で置き換えられた形となる。

3.4.2 格子自由度の取り扱い

考えるべき格子系の自由度は、格子歪みの大きさ $\{r_i\}$ と、形状 $\{\bar{v}_i\}$ である(→§B.2)。これらは本来、格子系の作用(3.2.5a)を

$$H_{lattice} = g \sum_i r_i \bar{T}_i \bar{v}_i + \frac{NM\omega^2}{2} r_i^2 + H_{lattice} = H_{JT}(\bar{T}_i, r_i, \bar{v}_i) + H_{ph}^{(r)}(r_i) + H_{lattice}(\bar{v}_i) \quad (3.4.6)$$

と書き、電子系の作用をまとめて H_e と書く時、全体の作用

$$H = H_e(\bar{T}_i) + H_{JT}(\bar{T}_i, r_i, \bar{v}_i) + H_{ph}^{(r)}(r_i) + H_{lattice}(\bar{v}_i) \quad (3.4.7)$$

を、電子系、格子系全体で自己無撞着に解いて得られるものである。格子歪みの大きさ $\{r_i\}$ は、 $H_{ph}^{(r)}(r_i)$ と $H_e(\bar{T}_i) + H_{JT}(\bar{T}_i, r_i, \bar{v}_i)$ の拮抗から、歪みの形状 $\{\bar{v}_i\}$ は、 $H_{lattice}(\bar{v}_i)$ と $H_e(\bar{T}_i) + H_{JT}(\bar{T}_i, r_i, \bar{v}_i)$ の拮抗から自己無撞着に決まる。したがって、これら $\{r_i\}$ 、 $\{\bar{v}_i\}$ の最適化を実行する代わりに、実験的に観測される格子歪みをパラメタとして代用するならば、拮抗をもたらしている $H_{ph}^{(r)}(r_i)$ 、 $H_{lattice}(\bar{v}_i)$ を落として考える事が出来る、(3.4.7)は

$$H = H_e(\bar{T}_i) + H_{JT}(\bar{T}_i, r_i, \bar{v}_i) \quad (3.4.8)$$

で代用できる。 (\bar{T}_i, \bar{v}_i) は実験値で代用した格子歪みであり、もはや汎関数積分の自由度ではないから、(3.4.5)は、更に、

$$\Xi = \int D\bar{d}_i Dd D\{\varphi\} \exp \left[-\int d\tau \left\{ L_{i\alpha} + L_{i\alpha}(\langle \bar{S}_{i\alpha} \rangle) + \tilde{\alpha} \sum \bar{\varphi}_{i\alpha}^2(\tau) + \tilde{\beta} \sum \bar{\varphi}_{i\alpha}^2(\tau) + H_{JT}(\bar{T}_i, r_i, \bar{v}_i) \right\} \right] \quad (3.4.9)$$

と評価される。

ここで、 $H_{JT}(\bar{T}_i, r_i, \bar{v}_i)$ のもたらす影響について述べておこう。以下、簡単のため、Fig. 2.1.2(b)のような格子歪みを想定し、歪みの絶対値 $\{r_i\}$ は空間的に一様とし、その形状のみが副格子を組む可能性だけを考察する。この時、ヤーンテラー結合項は

$$H_{JT} = g \sum_i \bar{T}_i \cdot \bar{v}_i \quad (3.4.10)$$

となる。(3.3.13)より、 $L_{i\alpha} = -2\tilde{\beta} \sum \bar{T}_i \cdot \bar{v}_i$ であるから、(3.4.9)において、アイソスピン \bar{T}_i と結合する項は、

$\sum \bar{T}_i \cdot (-2\tilde{\beta} \bar{v}_i + g \bar{v}_i)$ となる。第1項は、 $\bar{v}_i = \langle \bar{T}_i \rangle$ より自己無撞着に決定される内部自由度であるのに対し、第2項はアイソスピンに作用する外場(軌道磁場)に相当する。§3.2に述べたように、第1項($\sim -|\bar{T}_i|^2$)は、有限の振幅 $|\bar{T}_i|$ を安定化するのに対して、第2項は \bar{T}_i のある方向を選択的に安定化する。軌道の言葉で言えば、第1項は軌道偏極自体を誘起するノバード分裂であるのに対し、第2項は、ある軌道形状を選択的に安定化する事で軌道縮退を解く効果に対応する。軌道偏極は、それ自身では偏極したモーメントの方向、すなわち、占有軌道の形状を規定するものではないから、決して縮退が解かれている訳ではないことに注意が必要である。

格子歪みは、ここで述べた結晶場分裂を介した影響の他に、ボンド長依存性を通じて遷移強度や交換相互作用 J_{ij} にも影響を及ぼす[ISH96]。これらの扱いは附録Fに考察した。これらの影響は(3.4.9)の作用において、遷移強度、交換相互作用を歪み絶対値 r に依存した形で、 $t_{ij}'' = t_{ij}''(r)$ 、 $J_{ij} = J_{ij}(r)$ と表現する事で取り込まれる。

3.4.3 電子の自由度に関する積分

ここまでで、分配関数の汎関数積分表式が

$$\Xi = \int D\bar{d}_i Dd D\{\varphi\} \exp \left[-\int d\tau \left\{ L_{i\alpha} + L_{i\alpha}(\langle \bar{S}_{i\alpha} \rangle) + \tilde{\alpha} \sum \bar{\varphi}_{i\alpha}^2(\tau) + \tilde{\beta} \sum \bar{\varphi}_{i\alpha}^2(\tau) \right\} \right] \quad (3.4.9)$$

と評価された。 d, \bar{d} の2次形式部分

$$L_{i\alpha} = \sum_{\sigma\sigma'} \bar{d}_{i\alpha}(\tau) (\partial_t - \mu) d_{i\alpha}(\tau) + \sum_{\sigma\sigma'} t_{ij}'' \bar{d}_{i\alpha}(\tau) d_{j\alpha}(\tau) - 2\tilde{\alpha} \sum \bar{S}_{i\alpha}(\tau) \cdot \bar{\varphi}_{i\alpha}(\tau) - 2\tilde{\beta} \sum \bar{T}_i(\tau) \cdot \left[\bar{\varphi}_{i\alpha}(\tau) - \frac{g}{2\tilde{\beta}} \bar{v}_i \right] \quad (3.3.13)$$

は運動量表示

$$d_{i\alpha} = \frac{1}{\sqrt{BN}} \sum_{\mathbf{k}} d_{i\alpha, \mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \quad \varphi_{i\alpha} = \frac{1}{\sqrt{BN}} \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{i\alpha, \mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \quad \bar{v}_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \bar{v}_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (3.4.11)$$

(φ は φ_s, φ_p を表わす。 ω_s はフェルミオンの松原周波数)

を用いて(\bar{v}_i は今や所与のパラメタとなるので、 τ 依存性(量子ダイナミクス)を持たない)、

$$\int d\tau L_{i\alpha}(\tau) = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{\sigma\sigma'} \bar{d}_{i\alpha, \mathbf{k}} G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{-1} d_{i\alpha, \mathbf{k}'} \quad (3.4.12)$$

$$G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{-1} := \begin{pmatrix} (-i\omega_s - \mu) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\alpha\alpha'} + \varepsilon_{\sigma\sigma'}^{\alpha\alpha'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} \\ -\frac{\tilde{\alpha}}{\sqrt{BN}} \bar{\alpha}_{\sigma\sigma'} \bar{\varphi}_{i\alpha}^{\sigma\sigma'} - \frac{\tilde{\beta}}{\sqrt{N}} \bar{\sigma}_{i\alpha} \left[\frac{1}{\sqrt{B}} \bar{\varphi}_{i\alpha}^{\sigma\sigma'} - \frac{g}{2\tilde{\beta}} \bar{v}_i \right] \delta_{\sigma\sigma'} \end{pmatrix} \quad (3.4.13)$$

$$\text{where } \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} t_{ij}'' e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} = \varepsilon_{\sigma\sigma'}^{\alpha\alpha'} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (3.4.14)$$

と書ける。 d, \bar{d} に関するガウス積分を実行すれば、

$$\Xi = \int D\{\varphi\} \exp \left(\text{Tr} \ln G_{i\alpha, i\alpha}^{-1} - \int d\tau L_{i\alpha}(\tau) \right) = \int D\{\varphi\} \exp \left(-S_{\varphi}[\varphi] \right) = e^{F(\varphi)} \quad (3.4.15a)$$

$$L_{i\alpha}(\tau) = L_{i\alpha}(\langle \bar{S}_{i\alpha} \rangle) + \tilde{\alpha} \sum \bar{\varphi}_{i\alpha}^2(\tau) + \tilde{\beta} \sum \bar{\varphi}_{i\alpha}^2(\tau) \quad (3.4.15b)$$

を得る。 $S_{\varphi}[\varphi]$ が秩序変数 $\varphi = \varphi_s, \varphi_p$ に対する有効作用、 F が系の自由エネルギー、 μd は化学ポテンシャルである。

補助場の量子ダイナミクスを無視し(平均場近似)、 $D\{\varphi\}$ の経路積分を鞍点近似すれば、(3.4.15a)は

$$\int D\{\varphi\} \exp(-S_{\varphi}[\varphi]) = \exp(-S_{\varphi}[\varphi^*]) =: e^{-\beta(F-\mu N)} \quad (3.4.16)$$

と評価される。但し、 φ^* は2つの補助場 $\{\bar{\varphi}_s, \varphi_s\}$ に関する鞍点を意味する。 $S_{\varphi}[\varphi]$ の定義式(3.4.15a)における τ 積分は、量子ダイナミクス(τ 依存性)を落とした鞍点近似に於いては、定数の積分となり、(3.4.16)は結局、

$$-\beta(F-\mu N) = -S_{\varphi}[\varphi^*] = \text{Tr} \ln G_{\omega}^{-1}(\varphi^*) - \beta \cdot L_{\varphi}(\varphi^*) \quad (3.4.17)$$

と与えられる。上式から平均場近似による自由エネルギーの表式として

$$F = \left(L_{\varphi}(\varphi^*) - \frac{1}{\beta} \text{Tr} \ln G_{\omega}^{-1}(\varphi^*) \right)_{\{\varphi_s, \bar{\varphi}_s\}} + \mu N \quad (3.4.18)$$

を得る。上式の $\text{Tr} \ln$ に含まれる ω_s に関する和は次のようにしてとる事が出来る。今、(3.4.13)を

$$I := \text{Tr} \ln G_{\omega}^{-1}(\varphi^*) = \text{Tr} \ln \{ (-i\omega_s - \mu) \mathbf{1} + M_{\omega}(\varphi^*) \} \quad (3.4.19)$$

と分けて $M_{\omega}(\varphi^*)$ を定義すると、平均場近似においては補助場の τ 依存性がなくなる事により、 $M_{\omega}(\varphi^*)$ の虚時間の足が落ちて $M_{\omega}(\varphi^*) = M_{\omega}(\varphi^*) \cdot \delta_{\omega}$ となる。 $M_{\omega}(\varphi^*)$ の固有値を $\{E^{(1)}, E^{(2)}, \dots\}$ と書くと、上式は

$$I = \sum_s \sum_j \ln(-i\omega_s - \mu + E^{(j)}) \quad (3.4.20)$$

となる。フェルミオンの松原周波数 ω_s の和に関する公式

$$\frac{1}{\beta} \sum_{\omega_s} f(i\omega_s) = -\oint_{\text{C}} \frac{dz}{2\pi i} \cdot f(z) F(i\omega_s \rightarrow z) \quad (3.4.21)$$

($f(x)$ はフェルミ分布関数、積分路Cは右図)

を用いて

$$I = \sum_j \ln \left[1 + \exp \left\{ -\beta(E^{(j)} - \mu) \right\} \right] \quad (3.4.22)$$

を得るから、自由エネルギーの表式は

$$F = \left(L_{\varphi}(\varphi^*) - \frac{1}{\beta} \sum_j \ln \left[1 + \exp \left\{ -\beta(E^{(j)} - \mu) \right\} \right] \right)_{\{\varphi_s, \bar{\varphi}_s\}} + \mu N \quad (3.4.23)$$

となる。(3.4.23)より、 $\{E^{(j)}(\vec{k})\}$ はエネルギーバンドに対応する事が分かる。 μ を決める式は $N(1-x) = -\frac{\partial F}{\partial \mu}$ より、所与の x に対して

$$(1-x) = \frac{1}{N} \sum_j f(E^{(j)} - \mu) \quad (3.4.24)$$

と与えられる。

平均場(鞍点)近似に付随して、 $\varphi_{s,x}$ に対する自己無撞着な方程式が得られるが(→附録H)、本研究の対象となる現実的なパラメタ領域(強相関領域: $t_0/\tilde{\alpha}_s, t_0/\tilde{\beta} \gg 1$)に対して、これを評価すると、大略、

$$\varphi_{s,x} = \varphi_{s,T}^0 \cdot (1-x) \quad (3.4.25)$$

($\varphi_{s,T}^0$ は、(3.3.15)で、 $\langle \cdot \rangle = \langle \cdot \rangle_T$ と記述されるフェルミーメント)

に従う事がわかるので(→附録G)、計算時間の省略上、所与の x に対し(3.4.25)によってモーメントの長さを与えた。

与えられた混晶比 x に対して、実験的に出現と思われる幾つかの平均場の空間構造(スピン/軌道秩序)を仮定して、(3.4.23)を計算し、その値を比較する事で、仮定した秩序のうち、どの秩序が最も安定であるかを知る事が出来る。これによって平均場相図を得る。秩序の仮定については、§3.6に述べる。

3.5 乱雑位相近似(RPA)によるスピン波の有効作用

以下、スピン波の取り扱いにおいては格子自由度は考慮しない。スピンダイナミクスに着目するために、§3.4.1に述べた t_{2s} スピンに関する積分を実行前の形に戻し、

$$\Xi = \int D\bar{S}_{s,\tau} \cdot D\bar{d}, Dd, D\{\varphi\} \exp \left[-\int d\tau \{ L_s + L_{\varphi} \} \right] \\ = \int D\bar{S}_{s,\tau} \cdot D\{\varphi\} \exp \left[\text{Tr} \ln G_{\omega}^{-1}(\varphi^*) - \int d\tau \cdot L_{\varphi}(\tau) \right] \quad (3.5.1)$$

と書く。系のスピン波に担うのは、 e_s ($S=1/2$)及び t_{2s} スピン($S=3/2$)がフロント結合 J_{II} で結びついたものである。スピン波のエネルギーに寄与するのは、 e_s スピン間、及び、 t_{2s} スピン間の交換相互作用である。スピン波は、スピン自由度の量子ゆらぎに起因しているが、我々の定式化においては、 t_{2s} スピンを既に古典スピンとして扱っているため、分配関数の表式(3.4.15)からは、 t_{2s} スピンからの寄与を正しく評価する事は出来ない。これを正しく評価するためには、 t_{2s} スピンの量子ゆらぎであるベリ一位相項を加えて評価する必要がある。そこで、以下では、 $J_s=0$ とおき、 e_s スピン間の相互作用からの寄与のみを扱い、 J_s からの寄与については別の考察から導くことにする。最後に両者からの寄与を併せて、実験と比較可能なトータルの剛性率(stiffness)に合成する。以下、この取扱いを定式化する:

$$L_s = J_s \sum_{\langle ij \rangle} \bar{S}_{s,i}(\tau) \cdot \bar{S}_{s,j}(\tau) - J_{II} \sum_{\langle ij \rangle} \bar{S}_{s,i}(\tau) \cdot \bar{\varphi}_{s,j}(\tau) + \tilde{\alpha} \sum_{\langle ij \rangle} \bar{\varphi}_{s,i}^z(\tau) + \tilde{\beta} \sum_{\langle ij \rangle} \bar{\varphi}_{s,j}^z(\tau) =: L_{s,II} + L_s^0 \quad (3.3.14)$$

$$L_{s,II} := J_s \sum_{\langle ij \rangle} \bar{S}_{s,i}(\tau) \cdot \bar{S}_{s,j}(\tau) - J_{II} \sum_{\langle ij \rangle} \bar{S}_{s,i}(\tau) \cdot \bar{\varphi}_{s,j}(\tau), \quad L_s^0 := \tilde{\alpha} \sum_{\langle ij \rangle} \bar{\varphi}_{s,i}^z(\tau) + \tilde{\beta} \sum_{\langle ij \rangle} \bar{\varphi}_{s,j}^z(\tau)$$

として、

$$\Xi = \int D\bar{S}_{s,\tau} \cdot D\{\varphi\} \exp \left[\text{Tr} \ln G_{\omega}^{-1}(\varphi^*) - \int d\tau \cdot L_{\varphi}(\tau) \right] \\ = \int D\{\varphi\} \exp \left[\text{Tr} \ln G_{\omega}^{-1}(\varphi^*) - \int d\tau \cdot L_{\varphi}^0(\tau) \right] \cdot \int D\bar{S}_{s,\tau} \cdot \exp \left[-\int d\tau \cdot L_{s,II}[\varphi_s](\tau) \right] \\ =: \Xi^0 \cdot \int D\bar{S}_{s,\tau} \cdot \exp \left[-\int d\tau \cdot L_{s,II}[\varphi_s](\tau) \right] \quad (3.5.2)$$

と書き、 e_s スピンからの寄与

$$\Xi^0 := \int D\{\varphi\} \exp \left[\text{Tr} \ln G_{\omega}^{-1}(\varphi^*) - \int d\tau \cdot L_{\varphi}^0(\tau) \right] \\ = \int D\{\varphi\} \exp \left[\text{Tr} \ln G_{\omega}^{-1}(\varphi^*) - \int d\tau \cdot \left[\tilde{\alpha} \sum_{\langle ij \rangle} \bar{\varphi}_{s,i}^z(\tau) + \tilde{\beta} \sum_{\langle ij \rangle} \bar{\varphi}_{s,j}^z(\tau) \right] \right] \\ =: \int D\{\varphi\} \exp \left[-S_{\varphi}^0[\varphi] \right] \quad (3.5.3)$$

と、 t_{2s} スピン間の交換相互作用 J_{II} からの寄与

$$\int D\bar{S}_{s,\tau} \cdot \exp \left[-\int d\tau \cdot L_{s,II}[\varphi_s](\tau) \right] \quad (3.5.4)$$

に分離する。(3.5.3)につき、

$$-S_{\varphi}^0[\varphi] := \text{Tr} \ln G_{\omega}^{-1}(\varphi^*) - \int d\tau \cdot \left[\tilde{\alpha} \sum_{\langle ij \rangle} \bar{\varphi}_{s,i}^z(\tau) + \tilde{\beta} \sum_{\langle ij \rangle} \bar{\varphi}_{s,j}^z(\tau) \right] \quad (3.5.5)$$

を、スピンの秩序変数 φ_s について、鞍点 φ_s^0 からのゆらぎ $\delta\varphi_s$ で

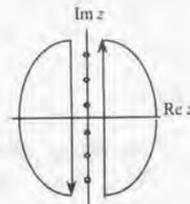


Fig. 3.4.1 積分路

$$S_{\sigma}^0 [\varphi_s] = S_{\sigma}^0 [\varphi_s + \delta\varphi_s] = S_{\sigma}^0 [\varphi_s] + \delta S_{\sigma}^0 [\delta\varphi_s] \quad (3.5.6)$$

と展開する事で、 $J_s=0$ の場合のスピンの有効作用を得る事が出来る(→§3.5.1)。

3.5.1 $J_s=0$ におけるスピン波の有効理論

(3.5.5)の $\delta\varphi_s$ に関する展開を実行する。第1項については、(3.4.19)を展開して

$$\text{Tr} \ln G^{-1}(\vec{q}_s; +\delta\vec{q}_s) = \text{Tr} \ln [G^{-1}(\vec{q}_s) + \delta M(\delta\vec{q}_s)] = \text{Tr} \ln G^{-1} - \sum_{\alpha} \frac{1}{\alpha} \text{Tr} [(-G_s \cdot \delta M(\delta\vec{q}_s))^{\alpha}] \quad (3.5.7a)$$

となる。但し、

$$G_s^{-1} := G^{-1}(\vec{q}_s) \quad (3.5.7b)$$

である。(3.5.7)を代入すれば、(3.5.5)の展開として、 $\delta\varphi_s$

$$S_{\sigma}^0 [\varphi_s + \delta\varphi_s] = S_{\sigma}^0 [\varphi_s] + \delta S_{\sigma}^{(1)} [\delta\varphi_s] \quad (3.5.8a)$$

$$\delta S_{\sigma}^{(1)} [\delta\varphi_s] := \tilde{\alpha} \int d\tau \sum_{\alpha} \delta\varphi_{s,\alpha}^{\dagger}(\tau) + \frac{1}{2} \text{Tr} [(G_s \cdot \delta M(\delta\varphi_s))^2] \quad (3.5.8b)$$

を得る。 $\delta S_{\sigma}^{(1)}$ は、 $\delta\varphi_s$ に関する2次の展開項を意味する。 $\delta\varphi_{s,\alpha}(\tau)$ を(3.4.11)と同様に運動量表示して、 \vec{q}_s に平行(垂直)な成分 $\vec{\sigma}$ ($\vec{\pi}$)を用いて、

$$\delta\varphi_{s,\alpha} = \vec{\sigma}_{s,\alpha} + \vec{\pi}_{s,\alpha} \quad (3.5.9)$$

と分解すると、(3.5.8b)の第1項は

$$\tilde{\alpha} \int d\tau \sum_{\alpha} \delta\varphi_{s,\alpha}^{\dagger}(\tau) = \tilde{\alpha} \sum_{\alpha} \left(|\vec{\sigma}_{s,\alpha}|^2 + |\vec{\pi}_{s,\alpha}|^2 \right) \quad (3.5.10)$$

となる。(3.5.8b)の第2項を評価するには、スピン、松原周波数の足について、

$$G_s^{-1} := [M_1(i\omega_s) \cdot \delta_{s\alpha} + M_2 \vec{n} \cdot \vec{\sigma}_{s\alpha}] \delta_{s\alpha} \quad (3.5.11)$$

と分割すると便利である。ここで、 \vec{n} は \vec{q}_s 方向の単位ベクトルである。この時、上式の逆行列は、スピンに関する射影演算子を用いて、

$$G_s = [G_1(i\omega_s) \cdot \delta_{s\alpha} + G_2(i\omega_s) \vec{n} \cdot \vec{\sigma}_{s\alpha}] \delta_{s\alpha} \quad (3.5.12a)$$

$$G_1(i\omega_s) := \frac{(M_1(i\omega_s) + M_2)^{-1} + (M_1(i\omega_s) - M_2)^{-1}}{2} \quad (3.5.12b)$$

$$G_2(i\omega_s) := \frac{(M_1(i\omega_s) + M_2)^{-1} - (M_1(i\omega_s) - M_2)^{-1}}{2} \quad (3.5.12c)$$

と与えられる事が分かる(→附録H.1)。これを用いて、(3.5.8b)の第2項は

$$\begin{aligned} & \frac{BN}{2\tilde{\alpha}^2} \text{Tr} [G_s \cdot \delta M \cdot G_s \cdot \delta M] \\ &= \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k_1, k_2} \left\{ G_1^{h_1 h_2}(\omega_s) + G_2^{h_1 h_2}(\omega_s) \right\} \sigma(k_1, -k_2; \omega_s) \cdot \sigma(k_1, -k_2; -\omega_s) \\ &+ \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k_1, k_2} \left\{ G_1^{h_1 h_2}(\omega_s) G_1^{h_2 h_1}(\omega_s) - G_2^{h_1 h_2}(\omega_s) G_2^{h_2 h_1}(\omega_s) \right\} \pi(k_1, -k_2; \omega_s) \cdot \pi(k_1, -k_2; -\omega_s) \\ &+ i \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k_1, k_2} \left\{ G_1^{h_1 h_2}(\omega_s) G_2^{h_2 h_1}(\omega_s) - G_2^{h_1 h_2}(\omega_s) G_1^{h_2 h_1}(\omega_s) \right\} \pi(k_1, -k_2; \omega_s) \cdot [\vec{n} \times \vec{\pi}(k_1, -k_2; -\omega_s)] \end{aligned} \quad (3.5.13)$$

と表わされる。縦成分 σ の励起には有限のエネルギーを必要とする(massive)から、以降、低エネルギー励起として、横成分 π のみに着目すると、 π に対する有効作用は結局、

$$\begin{aligned} S_{\sigma}^{(1) \text{spin}} &= \tilde{\alpha} \sum_{\alpha} \left[\pi(k, \omega) \right]^2 + \frac{\tilde{\alpha}^2}{BN} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k_1, k_2} \left\{ G_1^{h_1 h_2}(\omega_s) G_1^{h_2 h_1}(\omega_s) - G_2^{h_1 h_2}(\omega_s) G_2^{h_2 h_1}(\omega_s) \right\} \pi(k_1, -k_2; \omega_s) \pi(k_1, -k_2; -\omega_s) \\ &+ i \frac{\tilde{\alpha}^2}{BN} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{k_1, k_2} \left\{ G_1^{h_1 h_2}(\omega_s) G_2^{h_2 h_1}(\omega_s) - G_2^{h_1 h_2}(\omega_s) G_1^{h_2 h_1}(\omega_s) \right\} \pi(k_1, -k_2; \omega_s) \cdot \left\{ \vec{n} \times \pi(k_1, -k_2; -\omega_s) \right\} \end{aligned} \quad (3.5.14)$$

となる。スピン波励起の有効作用 S_{sw} は、 $S_{\sigma}^{(1) \text{spin}}$ を波数、周波数につき鞍点($\vec{q}_s (= -\vec{q}_s)$ 、 $\omega = 0$)周りで展開する事によって得られるから、

$$\omega_s = 0 + \Omega, \quad \vec{k}_1 - \vec{k}_2 = \vec{q}_1 + \vec{q}, \quad \vec{k}_1 - \vec{k} = -\vec{q}_1 - \vec{q} \quad (3.5.15)$$

において、

$$S_{\text{sw}} = \sum_{\vec{q}} K_s(q, \Omega) \cdot \pi(\vec{q}_1 + q, \Omega) \pi(-\vec{q}_1 - q, -\Omega) + \sum_{\vec{q}} K_s(q, \Omega) \cdot \vec{\pi}(\vec{q}_1 + q, \Omega) \cdot \left\{ \vec{n} \times \vec{\pi}(-\vec{q}_1 - q, -\Omega) \right\} \quad (3.5.16)$$

と得られる。スピン波励起がギャップレスのゴールドストーンモードである事を反映して、ギャップレス条件

$$K_s(0, 0) = 0, \quad K_s(0, \Omega) = 0 \quad (3.5.17a, b)$$

が示される(→附録H.2)。(3.5.16)は

$$S_{\text{sw}} = \sum_{\vec{q}} \left(\pi_s(\vec{q}_1 + q, 0 + \Omega), \pi_s(\vec{q}_1 + q, 0 + \Omega) \right) \begin{pmatrix} K_s & -K_s \\ K_s & K_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \pi_s(\vec{q}_1 + q, 0 + \Omega) \\ \pi_s(\vec{q}_1 + q, 0 + \Omega) \end{pmatrix} \quad (3.5.18)$$

の形をしているので、これを対角化すると

$$K_+ = K_s + iK, \quad K_- = K_s - iK, \quad (3.5.19)$$

が対角化されたモードの係数となり、

$$K_{\pm}(\vec{q}, \Omega) = \tilde{\alpha} + \frac{\tilde{\alpha}^2}{BN} \sum_{\alpha} \sum_{k_1, k_2} G_{\alpha}^{h_1 h_2}(\omega_s) G_{\alpha}^{h_2 h_1}(\omega_s) (\omega_s - \Omega) \quad (3.5.20)$$

と与えられる。但し、(3.5.11)より

$$G_+ = (M_1 + M_2)^{-1}, \quad G_- = (M_1 - M_2)^{-1} \quad (3.5.21)$$

とした。

(3.5.16)の有効作用を用いて、久保公式、松原形式の定式化を進めると、 K_s の零点

$$K_s(q, \Omega = -i\omega) = 0 \quad (3.5.22)$$

がギャップレス励起であるスピン波励起の分散関係 $\omega = \omega(\vec{q})$ を与える事が分かる。分散関係における波数の係数は、スピン波励起の動的剛性率(スピン波の速度)を与え、これが実験的に観測される量である。しかしながら、以下の理由により、我々の計算では動的剛性率を算定することが原理的に困難であるため、以下、

$$\frac{K_s(q, 0)}{\tilde{\alpha}} = \sum_{\alpha} C_{\alpha} q_{\alpha}^2 \quad (3.5.23)$$

で定義される静的剛性率 \tilde{c}_{α} のみを取り扱う事にする。静的剛性率と動的剛性率の換算については、通常のハイゼンベルク模型で与えられる関係式を援用して、実験(動的剛性率)との比較を行なう。

動的剛性率を正しく評価する事が出来ない理由は以下の通りである：金属相($\epsilon \neq 0$)に対してはラングウダンピング

$$K(\vec{q}, \Omega) = A q^2 + C(\vec{q}) \cdot i\Omega \quad (3.5.24)$$

$$\text{Im} \chi(\vec{q}, \omega) = \text{Im} \left(\frac{1}{K_s(q, \Omega = -i\omega)} \right) = \frac{\omega}{\Gamma_s^2 + \omega^2} \quad (3.5.25)$$

が導かれるべきであるが、数値計算においてはブリルアンゾーンを離散化するためにギャップレスの個別励起が正しく評価されず、(3.5.24)を再現する事が出来ない。絶縁相においては、ハワード模型+RPAによる解析は、動的剛性率を、交換相互作用 J ではなく、遷移強度 t にスケールさせるという本質的欠陥を持っている(静的剛性率は J にスケールする) [FRA91]。

(3.5.20)はさらに、(3.4.21)を用いて、

$$\frac{K_{||}(q, \Omega)}{\alpha} = 1 + \frac{\tilde{\alpha}}{N} \sum_{k, z} \text{Tr} G_s(k, i\omega_s) G_s(k - q_s - q, i\omega_s - i\Omega) \\ = 1 - \frac{\tilde{\alpha}}{N} \sum_{k, z} \oint_{2\pi i} \frac{dz}{z} f(z) \cdot \text{Tr} G_s(k, z) G_s(k - q_s - q, z - i\Omega) \quad (3.5.26)$$

と変形される。平均場解 $M_{k, \sigma, \tau, \mu, \nu} = M_{k, \sigma, \tau, \mu} \delta_{\nu}$ の固有値 $\{E^{(1)}, E^{(2)}, \dots\}$ から、 $\Xi^{(1)}(k) := E^{(1)}(k) - \mu$ とする時、(3.4.19)より、 $G_s(k, z)$ は $\Xi^{(1)}(k)$ を極にもつから、(3.5.26)の被積分関数の極 $\{z_s\}$ は

$$z_s \in \{\Xi^{(1)}(k, \sigma), \{\Xi^{(1)}(k - q_s - q, \bar{\sigma}) + i\Omega\}\} \quad (3.5.27)$$

と与えられる。(3.5.27)に対しては、これらは1位の極となるから、留数

$$\gamma(z_s; \bar{q}, \Omega) = f(z_s) \cdot \lim_{z \rightarrow z_s} (z - z_s) \text{Tr} G_s(k, z) G_s(k - q_s - q, z - i\Omega) \quad (3.5.28)$$

を用いて、(3.5.26)は

$$\frac{K_{||}(q, \Omega)}{\alpha} = 1 - \frac{\alpha}{N} \sum_{k, \sigma} \gamma(z_s(k); \bar{q}, \Omega) \quad (3.5.29)$$

と評価される。

3.5.2 t_{2g} 系の寄与を含めた考察

実験値に対応する量を構成するには、 t_{2g} 系の交換相互作用 $J_S \neq 0$ からの寄与を考慮しなければならない。これは、原理的には、(3.5.2)の全体の分配関数

$$\Xi = \Xi^0 \cdot \int D\bar{S}_{i\sigma} \exp[-\int d\tau \cdot L_{i\sigma}[\bar{q}_i, \bar{S}]] \quad (3.5.2)$$

において、 t_{2g} スピンのベレー位相項を加えて評価する事に対応する。これを、実効的に次のように評価する:

Ξ^0 ($J_S=0$ の場合)から導かれる \bar{q}_i 間の静的剛性率を $\{D_{i\sigma}^{(0)}\}$ としよう。但し、上添え字の S は

$$S_{i\sigma} = \sum_{\mu, \nu} D_{i\sigma}^{(\mu, \nu)} \cdot q_{\mu}^{\nu} \quad (3.5.30)$$

で定義される静的剛性率を表わし、 α はボンドの方向を規定する。非線形モデルとの対応から、 $\{D_{i\sigma}^{(0)}\}$ は、数値的に見積もられた(3.5.23)の $\{C_{\sigma}\}$ から

$$D_{i\sigma}^{(0)} = \alpha C_{\sigma} \cdot |q_{\sigma}|^2 \quad (3.5.31)$$

と与えられる(→附録1.2)。次に、 J_S で相互作用する(e_g 系と結合していない) t_{2g} スピン系に対する静的剛性率 $D_{i\sigma}^0$ を考える。非線形モデルより $D_{i\sigma}^0$ は、

$$D_{i\sigma}^0 = J_S \cdot S_{i\sigma}^2 \quad (3.5.32)$$

と与えられる(→附録1.2)。然る後に、静的剛性率 $\{D_{i\sigma}^{(0)}\}$ 、 $D_{i\sigma}^0$ を持つ2つの(実効的な)非線形シグマモデルを考え、各々のモーメントが各サイトで平行であるという拘束条件を課す事で、強いフント結合を実効的に取り込む。そこでの、全モーメントに対する静的剛性率が、実験で観測される動的剛性率に反映されると考えるのである。

この時、トータルモーメントに対する静的剛性率は、

$$D_{tot}^0 = D_{i\sigma}^{(0)} + D_{i\sigma}^0 \quad (3.5.33)$$

と与えられる(→附録1.3)。但し、複号はスピン秩序の空間配列による。実験的に観測される量は、

$$\omega_s(\bar{q}) = \sum_{\sigma} D_{i\sigma}^0 \cdot q_{\sigma}^2, \quad \omega_d(\bar{q}) = \sqrt{\sum_{\sigma} D_{i\sigma}^{(0)} \cdot q_{\sigma}^2} \quad (3.5.34)$$

と定義される動的剛性率 D_d である。ハイズンベルク模型に基づけば、動的剛性率 D_d と静的剛性率 D^0 は、

$$D^0 = S \cdot D_d^0, \quad D_d^0 = \frac{D_{tot}^0}{4 \sum_{\sigma} |v_{\sigma}|} \quad (1.2.14)$$

と関係付く。

3.6 秩序状態の記述

平均場理論による自由エネルギーの表式 (3.4.23)にも、RPAによるスピン波励起の有効作用の表式 (3.5.29)にも、(3.4.19)で定義される行列 $M_{k, \sigma, \tau, \mu, \nu}$ の固有値 $\{E^{(1)}, E^{(2)}, \dots\}$ が必要となる。これは、一般には、波数、松原周波数の足につき、 ∞ 次元の行列となるが、平均場、RPAでは、補助場の量子ダイナミクス(τ 依存性)を無視して、

$$M_{k, \sigma, \tau, \mu, \nu} = M_{k, \sigma, \tau, \mu} \frac{1}{\sqrt{\beta}} \delta_{\nu} \quad (3.6.1a)$$

$$M_{k, \sigma, \tau, \mu, \nu} = E_{\sigma}^{(1)} \delta_{\mu, \nu} \delta_{\sigma, \tau} - \frac{\tilde{\alpha}}{N} \tilde{\alpha}_{\sigma, \tau} \tilde{q}_{\sigma}^{\tau+1} \delta_{\nu} - \frac{\tilde{\beta}}{N} \tilde{\sigma}_{\tau} \left[\tilde{q}_{\tau}^{\sigma+1} - \frac{\tilde{\sigma}_{\tau}}{2\beta} \tilde{v}^{\sigma+1} \right] \delta_{\mu} \quad (3.6.1b)$$

となり、補助場 $\{\tilde{q}_{\sigma}\}$ 、 $\{\tilde{\sigma}_{\tau}\}$ の空間的秩序構造(スピン/軌道秩序に対応する)を仮定すれば有限サイズの具体的な行列形が定まる。§2.1.5に述べたように、電荷整列相を相図上の不安定性(instability)と考えて記述対象から外せば、実際に観測されている秩序相として、スピン秩序については、F-, A-, C-, G-typeの4パターンと、F-, A-type間のキヤントを取り扱えばいいだろう(→Fig. 3.6.1)。

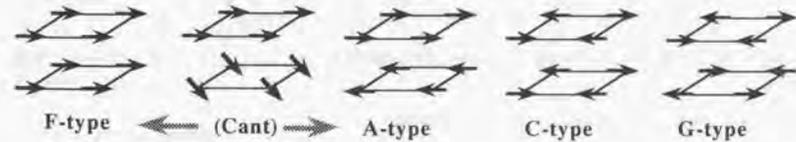


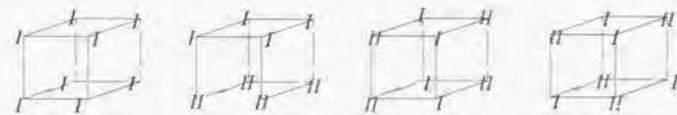
Fig. 3.6.1 スピン秩序として仮定した構造

軌道については、各サイトで $|x^2 - y^2\rangle$ と $|3z^2 - r^2\rangle$ の線形結合を考え、その秩序状態として、

$$|\theta_x\rangle = \cos \frac{\theta}{2} \cdot |x^2 - y^2\rangle + \sin \frac{\theta}{2} \cdot |3z^2 - r^2\rangle \quad (3.6.2a)$$

$$|\theta_y\rangle = \cos \frac{\theta}{2} \cdot |x^2 - y^2\rangle + \sin \frac{\theta}{2} \cdot |3z^2 - r^2\rangle \quad (3.6.2b)$$

の2副格子がFig. 3.6.2のように配列する状態を考えた。アイソスピンの定義式(3.2.4)において、 $\uparrow=|a\rangle = d_{x^2-y^2}, \downarrow=|b\rangle = d_{3z^2-r^2}$ と量子化軸をとると、上式で $|\theta\rangle$ と規定される軌道状態は、量子化軸(z軸)から、 xy 面内で θ だけ傾いたアイソスピン配向に対応する(→附録BB.3)。



orbital F-type orbital A-type orbital C-type orbital G-type

I means the sublattice described by θ_I
 II means the sublattice described by θ_{II}

Fig. 3.6.2 アイソスピンの副格子配列

例えば、 $\theta_{I,II} = \pm \pi/3$ に対応する軌道秩序状態は、下図ようになる。

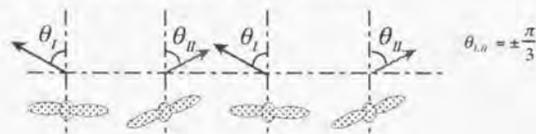


Fig. 3.6.3 キヤントしたアイソスピン配列

以上から、仮定すべきの配列パターンとして、Fig. 3.6.1、Fig. 3.6.2の各々4種類のスピン/軌道の副格子配列の組み合わせを考えればよい。その各々に対して軌道キヤント角 θ_I, θ_{II} の全ての組み合わせが付随する(スピンキヤンティングを考慮する場合には、スピンキヤント角も付随する)。

この時、(3.6.1)の行列要素は、次のように書ける: スピン(軌道)の各々につき、その秩序を規定する波数ベクトルを $\vec{q}_{s/r}$ とすると、F-, A-, C-, G-typeにつき、これらは、

$$\vec{q}_{s,r} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{q}_{s,r} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \pi \end{pmatrix}, \quad \vec{q}_{s,r} = \begin{pmatrix} \pi \\ \pi \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{q}_{s,r} = \begin{pmatrix} \pi \\ \pi \\ \pi \end{pmatrix} \quad (3.6.3)$$

F-type A-type C-type G-type

と与えられる。この時、キヤントを含めたスピン、アイソスピンの配列は、Fig. 3.6.4のよう一様、交番成分に分解する事で、

$$\vec{\varphi}_{s/r,i} = \vec{\varphi}_{s/r}^i + \vec{\varphi}_{s/r}^{AF} \cos(\vec{q}_{s/r} \cdot \vec{R}_i) \quad (3.6.4a)$$

と書ける。但し、この時、原点 $\vec{R}_i = 0$ で

$$\vec{\varphi}_{s/r}(\vec{R}_i = 0) = \vec{\varphi}_{s/r}^i + \vec{\varphi}_{s/r}^{AF} = \vec{\varphi}_{s/r}^i \quad (3.6.4b)$$

となるから、原点での I -副格子のモーメントをスピン、アイソスピン空間の z 方向に対応させている。スピンについては、スピン軌道相互作用を考えない限り、スピン空間は等方的であるから、 r 方向をどのように選んでも定式化に影響を与えない(したがって、スピンに関してはスピンの配向の絶対角 $\theta_{s/r}^i$ は意味を持たず、相対的なキヤント角 η のみで規定できる)。一方、アイソスピン空間には等方性がないから、(3.6.4)のようことなる事、すなわち、 I 軌道副格子の軌道配向をアイソスピン空間の z 軸にとる事に呼応して、遷移強度の行列

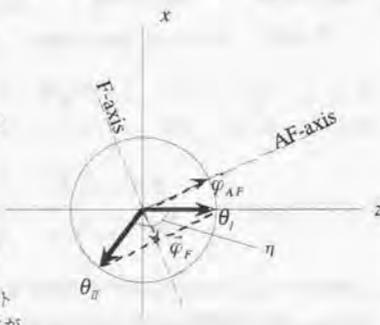


Fig. 3.6.4

$$t_{\alpha}^{\alpha} = \begin{pmatrix} t_{\alpha\alpha}^I & t_{\alpha\alpha}^{II} \\ t_{\alpha\alpha}^{II} & t_{\alpha\alpha}^I \end{pmatrix}; \quad \alpha = x, y, z \quad (3.6.5)$$

を、附録(F.1.2)に与えられている行列

$$t_{\alpha}^{\alpha} := \begin{pmatrix} \langle 2|2 \rangle & \langle 2|3 \rangle \\ \langle 3|2 \rangle & \langle 3|3 \rangle \end{pmatrix}; \quad |2\rangle = |x^2 - y^2\rangle, \quad |3\rangle = |3z^2 - r^2\rangle,$$

$$t_{\alpha}^{\alpha} = t_{\alpha} \begin{pmatrix} -\frac{3}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{4} \end{pmatrix}, \quad t_{\alpha}^{\alpha} = t_{\alpha} \begin{pmatrix} -\frac{3}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{4} \end{pmatrix}, \quad t_{\alpha}^{\alpha} = t_{\alpha} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.6.6)$$

から

$$t_{\alpha}^{\alpha}(\theta_i) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_i}{2} & \sin \frac{\theta_i}{2} \\ -\sin \frac{\theta_i}{2} & \cos \frac{\theta_i}{2} \end{pmatrix} \cdot t_{\alpha}^{\alpha} \cdot \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_i}{2} & -\sin \frac{\theta_i}{2} \\ \sin \frac{\theta_i}{2} & \cos \frac{\theta_i}{2} \end{pmatrix} \quad (3.6.7)$$

と回転させる必要がある。この時、(3.6.4)及び、Fig. 3.6.4で定義される $\vec{\varphi}_{s/r}^{AF}(\theta_i, \theta_{II})$ と併せて、上式で与えられる遷移強度は

$$t_{11}^{\alpha}(\theta_i) = \langle \theta_i | \theta_i \rangle, \quad t_{12}^{\alpha}(\theta_i) = t_{21}^{\alpha}(\theta_i) = \langle \theta_i | \theta_{II} \rangle, \quad t_{22}^{\alpha}(\theta_i) = \langle \theta_{II} | \theta_{II} \rangle \quad (3.6.8)$$

となる。但し、 $|\theta_{II}\rangle$ は(3.6.2)で定義される線形結合である。

次に、ヤーンテラー重みの空間構造について考えてみよう。(3.2.5a)で定義されるヤーンテラー重みの形状を規定するベクトル \vec{v} は、アイソスピン空間に属するから(→附録B)、Fig. 3.6.4の量子化軸方向に対しては、 I, II 副格子の格子変形は、

$$\vec{v}_{I,II} = \begin{pmatrix} \sin(\theta_{I,II} - \theta_i) \\ 0 \\ \cos(\theta_{I,II} - \theta_i) \end{pmatrix} \quad (3.6.9)$$

と表現される。但し、 $\theta_{I,II}$ は(B.2.2)で定義される。ヤーンテラー重みは軌道状態と結合するから、両者の秩序は一致し、同じ波数 \vec{q} で規定されるであろう。このとき、一樣成分 \vec{v}_s と、交番成分 \vec{v}_A を用いて

$$\vec{v}(\vec{R}) = \vec{v}_s + \vec{v}_A \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}, \quad \vec{v}_{s,A} = \frac{1}{2}(\vec{v}_I \pm \vec{v}_{II}) \quad (3.6.10)$$

と書く事が出来る。

(3.6.4)、(3.6.10)は、運動量表示で

$$\vec{\varphi}_{s/r}^i = \sqrt{N} \left\{ \vec{\varphi}_{s/r}^i \delta_{i-i} + \vec{\varphi}_{s/r}^{AF} \delta_{i-i-\vec{q}_{s/r}} \right\} \quad (3.6.11a)$$

$$\vec{v}^i = \sqrt{N} (\vec{v}_s \cdot \delta_i + \vec{v}_A \cdot \delta_{i-\vec{q}}) \quad (3.6.11b)$$

と書けるから、これらを代入して、(3.6.1)は、

$$M_{s,r} = \epsilon_{s,r}^i \delta_{i,i} \delta_{i,i} - \alpha \left\{ (\varphi_s^i \delta_{i-i} + \varphi_s^i \delta_{i-i-\vec{q}_s}) \sigma_{s,r}^i \right\} \delta_{i,i} \\ + (-\varphi_s^i \delta_{i-i} + \varphi_s^i \delta_{i-i-\vec{q}_s}) \sigma_{s,r}^i \\ - \beta \left(\varphi_r^i + \frac{|g_r|}{2\beta} v^i \right) \delta_{i-i} \sigma_r^i \delta_{i,i} - \beta \left(\varphi_r^i + \frac{|g_r|}{2\beta} v^i \right) \delta_{i-i-\vec{q}_r} \sigma_r^i \delta_{i,i} \\ - \beta \left(-\varphi_r^i + \frac{|g_r|}{2\beta} v^i \right) \delta_{i-i} \sigma_r^i \delta_{i,i} - \beta \left(\varphi_r^i + \frac{|g_r|}{2\beta} v^i \right) \delta_{i-i-\vec{q}_r} \sigma_r^i \delta_{i,i} \quad (3.6.12)$$

と与えられる。但し、各変数は次式で定義される:

$$\eta_r = \theta_r - \theta_{ll}, \quad \eta_l = (\text{スピンのキヤント角})$$

$$\varphi_{s(r)}^A = \varphi_{s(r)} \cos^2 \frac{\eta_{l(r)}}{2}, \quad \varphi_{s(r)}^B = \varphi_{s(r)} \sin^2 \frac{\eta_{l(r)}}{2}, \quad \varphi_{s(r)}^C = \varphi_{s(r)} \sin^2 \frac{\eta_{l(r)}}{2} \quad (3.6.13a,b,c)$$

$$v^{AB} = \sin\left(\frac{\Theta_r + \Theta_{ll}}{2} - \theta_l\right) \cos\left(\frac{\Theta_r - \Theta_{ll}}{2}\right), \quad v^A = \cos\left(\frac{\Theta_r + \Theta_{ll}}{2} - \theta_l\right) \cos\left(\frac{\Theta_r - \Theta_{ll}}{2}\right) \quad (3.6.13d,e)$$

$$v^{BA} = \cos\left(\frac{\Theta_r + \Theta_{ll}}{2} - \theta_l\right) \sin\left(\frac{\Theta_r - \Theta_{ll}}{2}\right), \quad v^B = -\sin\left(\frac{\Theta_r + \Theta_{ll}}{2} - \theta_l\right) \sin\left(\frac{\Theta_r - \Theta_{ll}}{2}\right) \quad (3.6.13f,g)$$

(3.6.12)は、 $\eta=0$ で $\varphi_s^A = \varphi_s^B = 0$ となってF-typeに帰着し、 $\eta=\pi$ の場合には $\varphi_s^A = \varphi_s^B = 0$ となってAFに帰着する事が分かる。

最後に t_{2g} スピンの秩序を考えよう。フント結合が強い極限を考えているから、 $\vec{S}_{i,r}$ と \vec{q}_i は平行で、 $\vec{S}_{i,r}$ に対してもFig. 3.6.4の状況を考えればよい。(3.4.18)に含まれる

$$L_{i,r}(\vec{S}_{i,r}) = J_s \sum_{\langle ij \rangle} (\vec{S}_{i,r} \cdot \vec{S}_{j,r}) - J_H \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_{i,r} \cdot \vec{q}_i \quad (3.6.14)$$

につき、第1項がキヤント角の影響を受ける。 $\vec{S}_{i,r}$ の2つの副格子を $\vec{S}_{i,r}^+$ と書くと、

$$J_s \sum_{\langle ij \rangle} (\vec{S}_{i,r}^+ \cdot \vec{S}_{j,r}^+) = \frac{N}{2} J_s (A \cdot \vec{S}_i^+ \cdot \vec{S}_i^+ + B \cdot \vec{S}_i^+ \cdot \vec{S}_i^-) \quad (3.6.15)$$

となる。但し、F, A, C, Gの各磁気相で(A, B)_F = (6,0), (A, B)_A = (4,2), (A, B)_C = (2,4), (A, B)_G = (0,6)とした。 $\vec{S}_{i,r}^+$ は、一様成分 \vec{S}^+ 、交番成分 \vec{S}^{AC} を用いて

$$\vec{S}_{i,r}^+ = \vec{S}^+ + \vec{S}^{AC}, \quad \vec{S}_{i,r}^- = \vec{S}^+ - \vec{S}^{AC} \quad (3.6.16)$$

と書けるから、 $\vec{S}_i^+ \perp \vec{S}_i^-$ に注意して、

$$\vec{S}_{i,r}^+ \cdot \vec{S}_{j,r}^+ = \vec{S}_{i,r}^+ \cdot \vec{S}_{j,r}^- = \vec{S}_i^+ \cdot \vec{S}_j^+ = S_i^+ S_j^+ \quad (3.6.17)$$

$$\vec{S}_{i,r}^+ \cdot \vec{S}_{j,r}^- = \vec{S}_{i,r}^- \cdot \vec{S}_{j,r}^+ = -S_i^+ S_j^+ \cos(\pi - \eta) = S_i^+ S_j^+ \cos \eta \quad (3.6.18)$$

を得る。この時、(3.6.15)は

$$\sum_{\langle ij \rangle} J_s \vec{S}_i^+ \cdot \vec{S}_j^+ = \frac{N}{2} J_s S_i^+ (A + B \cos \eta) = \frac{N}{2} J_s S_i^+ \gamma(\eta) \quad (3.6.19)$$

と書ける。

3.7 定式化のまとめとパラメタ値の設定

平均場理論におけるエネルギーバンド $\{E^{(i)}\}$ は、(3.6.12)で与えられる $M_{k,r,m}$ を対角化して得られる。 $M_{k,r,m}$ を与える諸量は、所与の秩序配列(スピン配列; (q_s, η_s) 、軌道配列; (q_r, θ_r, η_r) 、格子歪み配列; (Θ_r, Θ_{ll}))に対して(3.6.7)、(3.6.13)で与えられる。また、モーメントの長さ $\varphi_{s,r}(x)$ 、及び、化学ポテンシャル μ は、(3.4.25)、(3.4.24)によって与えられる。格子歪みの大きさ r は、附録SF.2にしたがって遷移強度 $\{t_{l'}^r\}$ 、及び、交換相互作用 $\{J_s^r\}$ に反映される。(3.4.3)、(3.4.4)から評価される t_{2g} スピンの平均場解 $\{\vec{S}_{i,r}\}$ を用いて、(3.4.15b)で定義される $L_{i,r}$ を計算すれば、これと $\{E^{(i)}\}$ から、(3.4.23)によって自由エネルギーを評価できる。これを幾つか仮定した秩序構造について計算比較すれば、どの秩序構造がエネルギー的に安定化を知る事が出来る。これに基づいて、スピン/軌道秩序の相図を作成する事が出来る。

バンド構造 $\{E^{(i)}\}$ が知れば、(3.5.26)~(3.5.29)を用いて、(3.5.23)で定義される $\{C_s^r\}$ を数値的に算定出来る。この算定値から、 \vec{q}_i 間の静的剛性率 $\{D_{ij}^{(s)}\}$ ($J_s=0$ の場合)は、(3.5.31)により与えられる。所与の J_s (t_{2g} スピン間の交換相互作用)に対して、(3.5.32)、(3.5.33)から、 e_g と t_{2g} の結合系全体の静的剛性率 $\{D_{ij}^{(s)}\}$ を得る事が出来る。

以上の定式化において、 t_{2g} 、 \vec{q}_i 、 J_s 、 g 、 r 、 v といったパラメタが必要となる。隣接サイト間の遷移強度 t_{2g} はLaMnO₃の光電子分光[SAI95]で報告されている値 $t_{2g} \sim 0.72$ eVを採用する。電子間相互作用 $\tilde{\alpha}$ 、 $\tilde{\beta}$ についても同様で、光電子分光で報告されている $U=6.3$ eV、 $J=1.0$ eVを参照して[SAI95]、(3.2.13b)より、 $\tilde{\alpha}=8.4t_{2g}$ 、 $\tilde{\beta}=6.67t_{2g}$ ($\tilde{\alpha}/\tilde{\beta}=1.21$)が現実的な状況に対応するパラメタとなる。フント結合定数 J_H は、 e_g 軌道内交換相互作用 J と同一起源であるから、 $J_H=J=1.0$ eVと採った。 t_{2g} の局在スピン間の反強磁性結合定数 J_s については、実験値[GOOS5]及び、平均場理論から見積った値[ISH96]が報告されているが(→§7.3.1)、ここでは固定したパラメタとは扱わずに、相図の変数として扱う上記報告値のエネルギースケール(～数meV)を参考に变化させる。格子変形のパラメタ r 、 \bar{v} については、実験的に報告されている値[MAT70.MRT98b]を基に値を設定した(→§F.2)。電子格子結合定数 g に関しては、結晶についての適当な実験報告がないため、上記の J_s と同様、計算上の変数として取り扱う事にする。

主に、4章で扱う母体物質の秩序状態については、本研究の比較対象となるべきいくつかの計算結果が、既に報告されている[ISH96, KOS97, SHI97]。これら超交換模型に基づいた計算結果に帰着するようなパラメタ設定を考えたい。(3.2.11)式より、スピン、及び、軌道に関するハバード分裂はそれぞれ、 $\tilde{\alpha}$ 、 $\tilde{\beta}$ となる。

Fig. 2.1.1の3つの超交換中間状態のエネルギー($U'-J$)、 U 、($U'+J$)について、($U'-J$)は軌道のハバード分裂エネルギー、 U はスピンのハバード分裂エネルギー、($U'+J$)は、軌道とスピン両方のハバード分裂エネルギーの和に対応するから、

$$U'-J-\tilde{\beta}, \quad U-\tilde{\alpha}, \quad U'+J-\tilde{\alpha}+\tilde{\beta} \quad (3.7.1)$$

となる(→下図)。超交換模型に基づいた計算[ISH96, KOS97]では、これら中間状態のうち、($U'-J$)以外のチャンネルを無視した取り扱いとなっている。これは、 $\tilde{\alpha}/\tilde{\beta} \gg 1$ に相当するから、これら計算結果との比較を行うために、 $\tilde{\alpha}=70t_{2g}$ 、 $\tilde{\beta}=2.5t_{2g}$ ($\tilde{\alpha}/\tilde{\beta} \gg 1$)のパラメタセットを、現実的なパラメタセット $\tilde{\alpha}/\tilde{\beta}=1.21$ とは別に用いる事にする。

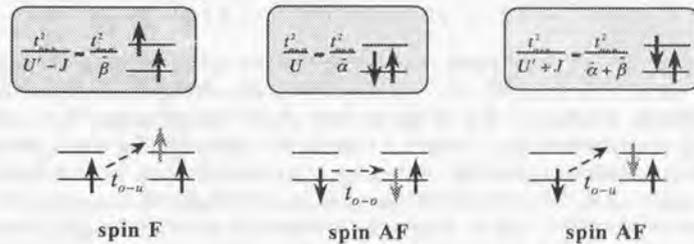


Fig. 3.7.1 計算における超交換相互作用の中間状態の複数チャンネル

4章 母体物質の磁気/軌道秩序

本章では、母体絶縁体 AMnO_3 の磁気/軌道秩序を取り扱う。§4.1, §4.2では、ヤンテラー結合がない場合を取り扱う。§4.1は e_g, t_{2g} 両者の超交換相互作用の競合、§4.2は、 e_g の複数の超交換チャンネル(→Fig. 3.7.1)間の競合に関する考察に当てられる。超交換模型(→§2.2.2)による結果との比較を§4.2.2において行う。§4.3ではヤンテラー結合の影響について論じられる。§4.4で本章のまとめを行なう。

4.1 e_g キャリアの超交換強磁性と t_{2g} スピンの反強磁性との競合

Spin F, A, C, G の各磁気構造で軌道を最適化した場合の自由エネルギーを、 t_{2g} 局在スピ間に働く超交換相互作用 J_S の関数としてプロットした。 $\tilde{\alpha}/\tilde{\beta} \gg 1$ に対する計算結果をFig. 4.1.1に示す。

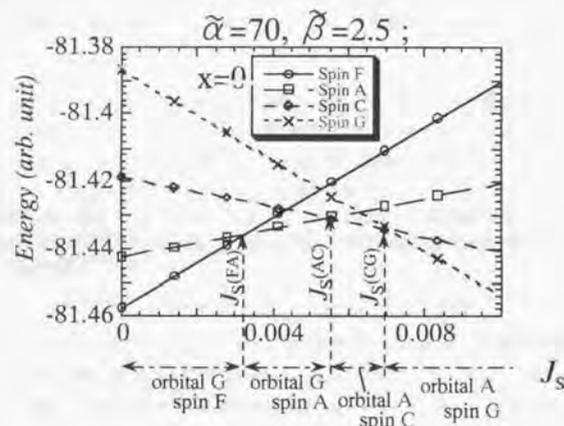


Fig. 4.1.1 母体物質における自由エネルギー。キャンテイング、格子歪みは考慮されていない。

$J_S=0$ では、エネルギーを最適化する機構は、 e_g キャリアの超交換機構(→Fig. 3.7.1)のみとなるから、中間状態のエネルギーが最も低いチャンネルの利得 $t_{eg}^2/(U'-J)$ を最適化するように spin F が実現される[ROT66, INA75, CYR75]。 J_S を増加させると、この強磁性相互作用と反強磁性相互作用 J_S の競合により、磁気構造は $F \rightarrow A \rightarrow C \rightarrow G$ と変化する。これは、反強磁性ボンドの数が、この順で多くなり反強磁性結合分を徐々に得るからであり、超交換模型を用いた計算結果[ISH96, KOS97, SHI97]とも一致する。Fig. 4.1.1で最適化されているスピ/軌道構造をFig. 4.1.2に示す。Spin F, C, G に対しては同じ軌道構造 $(\theta_i, \theta_{ij}) = (0, 180)$ が最適化されるが、spin A の領域では、 $(\theta_i, \theta_{ij}) = (90, -90)$ への最配列が起こる。これは、超交換模型を用いた厳密対角化の計算結果と一致し、次のように説明される[KOS97]。 J_S の増加に伴う磁気転移は、 e_g キャリアの超交換相互作用 $t_{eg}^2/(U'-J)$ (t_{eg} は占有-非占有軌道間の遷移強度)と J_S の反強磁性の競合で生じている。今、軌道構造を $(\theta_i, \theta_{ij}) = (0, 180)$ に固定してFig. 4.1.1の最適化を行なうと、spin A の磁気秩序は実現されず、 J_S の増加に伴い、spin $F \rightarrow C \rightarrow G$ と変化する。これは、 $(\theta_i, \theta_{ij}) = (0, 180)$ に対しては $t_{eg}^2/(U'-J) \sim t_{eg}$ が面間より面内の方が大きくなるため、反強磁性ボンド数がより小さい spin A に移行するよりも先に、強磁性結合の弱い面内のボンドが反強磁性に転移して spin C が生じてしまうのである。こうした軌道構造の制限が無ければ、フラストレーションを少なくするために、反強磁性ボンド数の少ないものから、 $F \rightarrow A \rightarrow C \rightarrow G$ と変化するはずである。そこで、spin A の領域で、軌道構造を $(\theta_i, \theta_{ij}) = (90, -90)$ へと最配列させる事で、面間の強磁性結合の方を弱くして、 $F \rightarrow A \rightarrow C \rightarrow G$ の転移を実現しているのである。

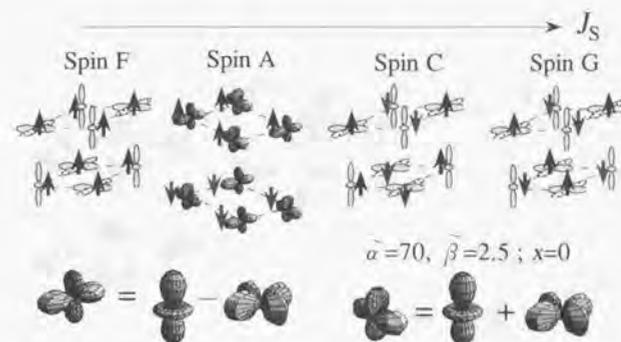


Fig. 4.1.2 母体物質で最適化される軌道構造。キャンテイング、格子歪みは考慮されていない。

4.2 超交換中間状態の複数チャンネル間の競合

4.2.1 層状反強磁性相における軌道構造

母体物質で観測される磁気/軌道秩序は、spin A, orbital $G(\theta_i, \theta_{ij}) = (60, -60) ((3y^2 - r^2, 3x^2 - r^2))$ である[MAT70]。この軌道秩序の起源は、協力的ヤンテラー歪みとの結合であると考えられてきたが[KAN60]、ヤンテラー結合を考慮しない厳密対角化による計算[KOS97]において、 $(3y^2 - r^2, 3x^2 - r^2)$ の属する軌道相関の成長が示された事から、電子間相互作用のみでも $(3y^2 - r^2, 3x^2 - r^2)$ の軌道秩序が安定化されるのではないかと期待が高まった。そこで、我々の計算において、spin A で最適化される軌道構造に興味をもたれるが、次の2点が明らかになった。

- 1) spin A で最適化される軌道構造は電子間相互作用のパラメタ比 $\tilde{\alpha}/\tilde{\beta}$ に依存する。
- 2) いかなる $\tilde{\alpha}/\tilde{\beta}$ に対しても、 $(3y^2 - r^2, 3x^2 - r^2)$ の軌道構造は安定化されない。

Fig. 4.2.1に、最適化される軌道構造の $\tilde{\alpha}/\tilde{\beta}$ 依存性を示す。 $x=0$ における軌道構造は、Fig. 3.7.1に示した超交換利得を最適化するように決まる。§3.7で述べたように、パラメタ $\tilde{\alpha}/\tilde{\beta} \gg 1$ はエネルギー $U, U'+J$ の中間状態が無視できる極限に相当する。この場合には、強磁性ボンド上で $t_{eg}^2/(U'-J) \sim t_{eg}$ を最大化するような軌道構造が実現される。実際、軌道構造 $(\theta_i, \theta_{ij}) = (90, -90)$ は強磁性結合である面内の t_{eg} を最大化する。一方、逆の極限 $\tilde{\alpha}/\tilde{\beta} \ll 1$ (これは、(3.2.13)より非物理的なパラメタ領域となる)は、エネルギー $U \pm J$ の中間状態が無視できる場合に相当し、この場合には、反強磁性ボンド上で $t_{eg}^2/(U - t_{eg}^2)$ を最大化する軌道構造 $(\theta_i, \theta_{ij}) = (180, -180)$ が最適化されている。これら $\tilde{\alpha}/\tilde{\beta} \gg 1, \tilde{\alpha}/\tilde{\beta} \ll 1$ を極限として、Fig. 3.7.1の複数チャンネルの重みが $\tilde{\alpha}/\tilde{\beta}$ によって変化する事に対応して、軌道の鞍点が $(\theta_i, \theta_{ij}) = (90, -90)$ と $(180, -180)$ の間を移り変わって行くものとして、Fig. 4.2.1を理解する事が出来る。超交換模型によるこれまでの研究では、簡単のため、 $t_{eg}^2/(U'-J)$ 以外のチャンネルからの寄与を無視する事がしばしば行われてきたが[ISH96, KOS97]、超交換相互作用によって最適化される軌道構造を議論する場合には、これら全てのチャンネル間の競合が本質的である事が分かる。

Fig. 4.2.1では、実験的に観測される $(\theta_i, \theta_{ij}) = (60, -60) ((3y^2 - r^2, 3x^2 - r^2))$ の構造がいかなる $\tilde{\alpha}/\tilde{\beta}$ に対しても最適化されていない事がわかる。むしろ、これと占有非占有軌道を入れ替えた関係にある $(\theta_i, \theta_{ij}) = (120, 120) ((x^2 - z^2, y^2 - z^2))$ の軌道配列が最適化されている ($\tilde{\alpha}/\tilde{\beta} = 1$)。 $(\theta_i, \theta_{ij}) = (60, -60), (120, -120)$ の各々に対応する軌道配列をFig. 4.2.2に示す。

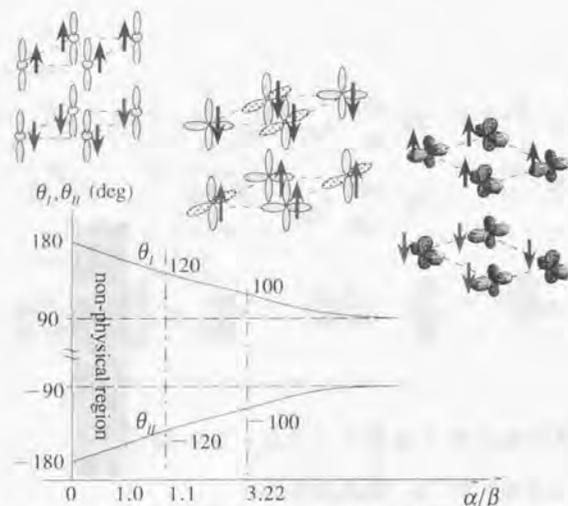


Fig. 4.2.1 軌道構造の電子間相互作用パラメータ比への依存性 (模式図)。
キャンテニング、格子歪みは考慮されていない。

$(3y^2 - r^2, 3x^2 - r^2)$ よりも、むしろ $(z^2 - x^2, y^2 - z^2)$ が最適化される理由は、Fig. 3.7.1の超交換利得を考える事によって理解出来る。両者は互いに、占有、非占有軌道を入れ替えた関係にあるから、占有/非占有軌道間の遷移強度 t_{ij} は同じとなる。したがって、この遷移を用いたチャンネル $t_{ij}^2/(U \pm J)$ の利得は同じである。一方、占有軌道間の遷移を用いたチャンネル t_{ij}^2/U に関しては、利得を生じる面間の反強磁性対(面内の強磁性対に対してはバウリ則より禁止される)について遷移強度 t_{ij} を比較すれば、 $(z^2 - x^2, y^2 - z^2)$ の方が大きい。したがって、超交換機構による全体のエネルギー利得は常に $(z^2 - x^2, y^2 - z^2)$ の方が大きい。このように、 $(3y^2 - r^2, 3x^2 - r^2)$ に対しては、常に、より安定な軌道配列 $(z^2 - x^2, y^2 - z^2)$ が存在するために、超交換機構からは、 $(3y^2 - r^2, 3x^2 - r^2)$ は実現し得ないのである。

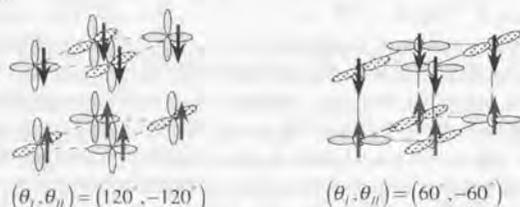


Fig. 4.2.2

4.2.2 超交換模型を用いた計算結果との比較

超交換相互作用から導かれる軌道秩序に関しては、超交換模型に基づいたいくつかの研究が知られている[KUG72, ISH96, KOS97, SHI97, OKA99]。 e_g 軌道の異方向性を考慮した現実的な遷移強度を持つ超交換模型は、Kugel-Khomskiiによって最初に調べられた[KUG72]。そこでは、 $U = U', J/U \ll 1$ として、Fig. 3.7.1の全てのチャンネルを考慮し、平均場近似によってスピン軌道の最適化構造を議論している。但し反強磁性的に相互作用する

t_{ij} スピンとのアント結合は考慮されていない。これを考慮した超交換模型は石原[ISH96]によって導出された。この模型自身は全てのチャンネルを含むが、簡単のため、 $t_{ij}^2/(U' - J)$ 以外のチャンネルを落として秩序状態の支配機構が検討された[ISH96, KOS97]。このうち、小椎八重らによる厳密対角化計算[KOS97]は、スピン軌道構造の仮定なしに、これらを最適化したもので、エネルギーの鞍点構造に、より信頼のおける情報を与えている。従来の、秩序構造を仮定して最適化する扱いでは、上記全てのチャンネルを考慮した計算も行なわれた[OKA99]。一方、群論的考察を駆使した、より詳細な超交換模型の導出が椎名ら[SHI97]によって行なわれた。そこでは、 $t_{ij}^2/(U' - J)$ 以外のチャンネルの重みを1パラメータで記述し、その影響が論じられている。以上の研究の関係をTable 4.2.1にまとめた。

	中間状態	備考
Kugel & Khomskii (72)	全て。但し $U = U', J/U \ll 1$	摂動 (超交換模型)、平均場近似 (t_{ij} なし)
Ishihara <i>et al.</i> (96)	$t_{ij}^2/(U' - J)$ のみ ($U' = J$)	摂動 (超交換模型)、平均場近似
Koshibae <i>et al.</i> (97)	$t_{ij}^2/(U' - J)$ のみ ($U' = J$)	摂動 (超交換模型)、厳密対角化
Shiina <i>et al.</i> (97)	全て	摂動 (超交換模型)、平均場近似、群論的導出
Maezono <i>et al.</i> (98)	全て	非摂動 (拡張Hubbard)、平均場近似
Okamoto <i>et al.</i> (99)	全て	摂動 (超交換模型)、平均場近似

Table 4.2.1 各理論の比較。Maezono *et al.* (98)が本研究である。

Kugel-Khomskiiの取扱いは、 $(\theta_i^*, \theta_n^*) = (120, -120)$ の軌道構造(→Fig. 4.2.2)を帰結し、これを以て、実験で観測される $(\theta_i^*, \theta_n^*) = (60, 120)$ の軌道秩序を再現するにはヤンテラー結合が不可欠であると論じている[KUG72]。椎名らの計算[SHI97]においても $(\theta_i^*, \theta_n^*) = (120, -120)$ の軌道秩序が帰結される。一方、小椎八重らの計算では、実験的に観測される $(\theta_i^*, \theta_n^*) = (60, 60)$ の軌道秩序が属する空間相関関数の成長が示されたが、 $t_{ij}^2/(U' - J)$ のチャンネルのみを考慮しているの、 $(\theta_i^*, \theta_n^*) = (60, 60)$ と $(120, -120)$ が縮退し(→§4.2.1)、区別出来ず、Kugel-Khomskii、椎名の結論と食い違うのか、一致するのかが明らかではない。一方、 $\alpha/\beta \gg 1$ での我々の結果は、 $t_{ij}^2/(U' - J)$ のチャンネルが $(\theta_i^*, \theta_n^*) = (90, 90)$ を最適化し、その機構は t_{ij} の最大化という理由で説明された(→§4.2.1)。これは、同じく $t_{ij}^2/(U' - J)$ のチャンネルのみで最適化した小椎八重らの計算結果と一見食い違ってしまうように見えるが、これを矛盾とするのは早急である。

超交換模型においては、 $t_{ij}^2/(U' - J)$ のチャンネルは、スピンハミルトニアン $\propto \frac{t_{ij}^2}{U' - J} \bar{S}_i \bar{S}_j T_i^x T_j^x$ の項で表現される[ISH96]。一般に、異なる軌道秩序に対して、 t_{ij}^2 だけでなく、 $\bar{S}_i \bar{S}_j T_i^x T_j^x$ の値も異なる値をとる。平均場近似を用いた我々の取扱いは、絶対考慮(フルモーメント)で後者の依存性を落とす事に相当し、したがって、そこでは、 t_{ij}^2 のみで軌道構造を最適化している。これに対し、厳密対角化の方法では $\bar{S}_i \bar{S}_j T_i^x T_j^x$ の部分も厳密に評価する。この場合には軌道構造の差異は $\bar{S}_i \bar{S}_j T_i^x T_j^x$ の値にも反映される可能性がある。これが、厳密対角化と平均場近似での鞍点の食い違いをもたらしている可能性がある。岡本らによる超交換模型の平均場による扱い[OKA99]では、 $\alpha/\beta \gg 1$ の極限に相当する領域で、我々と同様、 $(\theta_i^*, \theta_n^*) = (90, 90)$ の鞍点が再現されている。

Table 4.2.1から分かる通り、Kugel-Khomskii、厳密対角化の各々がカバーするパラメータの範囲は、 J (e_g 軌道内交換相互作用)に関して互いに相補的であり、実験的に観測される $(\theta_i^*, \theta_n^*) = (60, 60)$ の鞍点が、超交換相互作用から帰結され得るかどうかについては、考察が不十分であった。本研究は、これらを含む全てのパラメータの範囲をカバーした事で、超交換相互作用からは、 $(\theta_i^*, \theta_n^*) = (60, 60)$ が帰結されない事を示した。この事は母体物質の軌道配列における、ヤンテラー結合の重要性を示唆するものである。

4.2.3 t_{2g} スピン間の反強磁性相互作用との競合

$\tilde{\alpha}/\tilde{\beta}$ の値の変化は、§4.1 で述べた t_{2g} スピンの反強磁性との競合に対しても若干の影響を与える。 $\tilde{\alpha}/\tilde{\beta} \sim 1$ のパラメタ領域では、 $J_s=0$ に対しても、spin A が実現される (→ Fig. 5.4.1)。これは $\tilde{\alpha}/\tilde{\beta} < 1$ では、強磁性結合を安定化する $t_{2g}^+/(U'-J)$ のチャンネルに対して、反強磁性結合を安定化する t_{2g}^-/U のチャンネルからの寄与が相対的に大きくなっていくため、この場合、相対的に、超交換相互作用による強磁性への傾向が弱まる。この結果、Fig. 4.1.1 の spin F の領域 ($J_s < 0.003$) が spin A の領域 ($0.003 < J_s < 0.005$) に押しやられて消えてしまったものと思われる。同様の結果は、超交換模型を用いた計算によっても得られている (SHI97)。

4.3 ヤーンテラー結合と超交換相互作用の競合

母体絶縁体で観測される軌道秩序 ($|3y^2-r^2\rangle, |3x^2-r^2\rangle$) は、電子間相互作用のみでは再現出来ない事が、前節より明らかになった。この軌道秩序は、したがって、協力的ヤーンテラー歪 (KAN60) による軌道磁場 (→ §3.4.2) が安定化したものであると考えられる。電子間相互作用 (超交換相互作用) が安定化する軌道配列とヤーンテラー歪みが安定化するそれとは鞍点異なるため、両者は競合する事となる。この競合がどの程度のエネルギースケールで起こっているのかが問題となる。

4.3.1 競合のエネルギースケール

ヤーンテラー結合項 (→ §3.2)

$$H_{JT} = g r \sum_i \vec{T}_i \cdot \vec{v}_i \quad (4.3.1)$$

を考慮して、最適化される軌道秩序を、無次元化した結合の強さ gr/t_0 の関数として計算した。結果を Fig. 4.3.1 に示す。

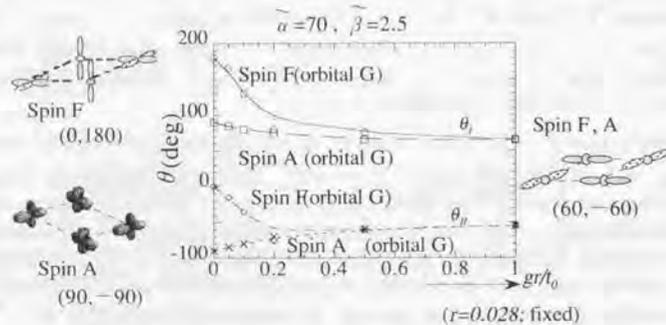


Fig. 4.3.1 ヤーンテラー結合の軌道秩序への影響。キヤントの可能性は取り入れていない。

g は結合定数で、歪みの形状として、

$$\vec{v}_{i,n} = \begin{pmatrix} \sin \Theta_{i,n} \\ 0 \\ \cos \Theta_{i,n} \end{pmatrix}, \quad (\Theta_i, \Theta_{ij}) = \left(-\frac{2\pi}{3}, \frac{2\pi}{3} \right) \quad (4.3.2)$$

の2-副格子をとると、 r は Fig. 2.1.2 (b) に示されているような MnO_4 八面体の歪みの大きさを表わし (→ §3.4.2, §B.2), gr の増加は軌道秩序 ($|3y^2-r^2\rangle, |3x^2-r^2\rangle$) を安定化する。観測される格子歪み [MAT70] の大きさを参考に、 $r=0.028$ に固定し (→ §F.2.1), g を変化させている。 $gr/t_0 > 0.5$ で、軌道秩序は、ほぼ ($|3y^2-r^2\rangle, |3x^2-r^2\rangle$) に飽和している事がわかる。バンド幅の半分程度という比較的小さな結合エネルギーで ($|3y^2-r^2\rangle, |3x^2-r^2\rangle$) に飽和するのは、強い電子間相互作用 $\tilde{\beta}$ が、既に軌道自由度を偏極させているからである。偏極していない e_g 軌道の縮退を、ヤーンテラー結合単体で分裂させようとするれば、互いのバンドの重なりが完全になくなる程度のエネルギースケール (バンド幅の数倍程度) が必要とされるであろう。ところが、 $\tilde{\beta}$ が既に軌道を偏極させている場合には、2つの e_g 軌道に僅かなエネルギー差があれば、エネルギーの低い方の軌道が占有軌道となり、直ちに非占有軌道との間に $\tilde{\beta}$ だけのエネルギー分裂が生じる。ヤーンテラー結合がない場合には、この僅かなエネルギー差は、超交換利得の差 ($r/\tilde{\beta}$ 程度) から決まる (→ §4.2)。このエネルギー差で安定化している鞍点との競合になるから、軌道偏極下では、したがって、必要とされるヤーンテラー結合のエネルギースケールは、 $r/\tilde{\beta}$ 程度であり、これが、Fig. 4.3.1 での $gr/t_0 = 0.5$ として現れているのである。

尚、上のシナリオで「軌道縮退が解けている事」と「軌道が偏極している事」との違いに注意したい (→ §3.4.2, §5.7.2)。例えば、共有結合のない錯体において、縮退した e_g 軌道にヤーンテラー結合を導入する場合と、電子間斥力 $\tilde{\beta}$ を導入した場合の違いを考えてみよう。両者とも、エネルギー分裂という描像で捉えられるが、前者では、軌道縮退が解かれているのに対して、後者では、(共有結合のない錯体では) 決して、縮退が解けている訳ではない。縮退した軌道の一方を占有軌道とした時に、もう一方の非占有軌道との間に $\tilde{\beta}$ だけのエネルギー分裂が生じるといっただけであって、いずれの軌道も同等に占有軌道となり得るという意味で縮退は解けていないのである (軌道偏極)。錯体ではなく、結晶の場合には共有結合が生じるため、2つの e_g 軌道は、もはや縮退しない (例えば、 $|x^2-y^2\rangle$ と $|3z^2-r^2\rangle$ とでは、運動エネルギーが異なる)。この場合には縮退を解いているエネルギースケールは $O(t_0)$ であるが、分裂幅は $O(\tilde{\beta})$ となるのである。

4.3.2 層状反強磁性の安定性への影響

ヤーンテラー結合の導入は、母体物質の A_{1g} 磁気秩序の安定性にも影響を与える。Fig. 4.1.1 における spin F と spin A の相境界 $J_s(\text{FA})$ がヤーンテラー結合によってどのように変化するかを調べた。結果を Fig. 4.3.2 に示す。

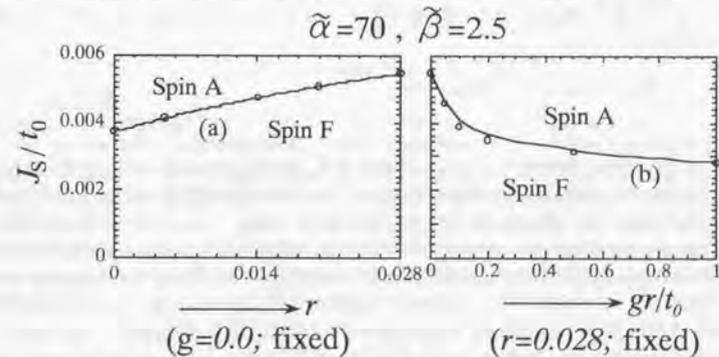


Fig. 4.3.2 ヤーンテラー結合による相境界の変化。キヤントの可能性は取り入れていない。

最初にヤーンテラー結合なしで($g=0$), ヤーンテラー歪みを観測される大きさ($r=0.028$, →附録§F.2.1)まで導入し (Fig. 4.3.2 (a)), 次いで, 歪みの大きさを $r=0.028$ に固定して, ヤーンテラー結合($g \neq 0$)を導入する (Fig. 4.3.2 (b)). 結合定数 g の下で, $J_s=0$ として計算した運動エネルギーをspin F, A に対して各々, $E_{s,r}(g)$ とする。 $E_{s,r}(g)$ は, 強磁性結合を安定化する e_g 系の超交換相互作用の利得に相当する。一方, 反強磁性結合を安定化する t_{2g} 系の J_s は, 反強磁性結合1本当たり $S^2 J_s$ のエネルギー利得を担う。相境界は隣接する相のエネルギー利得を等置して得られるから,

$$E_r(g) = E_s(g) - 2S^2 J_s(FA;g) \\ \therefore 2S^2 J_s(FA;g) = E_s(g) - E_r(g) \quad (4.3.3)$$

となる。したがって, 相境界の上方(下方)へのシフトはspin F (A)相の安定化を意味し, 相図上で各々の領域が広がる事で直観的に理解される。 Fig. 4.3.2 (a)で, spin Fが安定化するの, 格子の c 軸収縮によって増加した c 軸方向への遷移強度が(→F.2.8)式, spin Fの c 軸方向の強磁性結合をより安定化するためである(同時に J_s も増加して反強磁性結合を安定化するが, これはspin F, Aに対して共通に効くので競合には影響を与えない)。次に, 同図(b)において, ヤーンテラー結合($g \neq 0$)を導入するとspin Aが安定化される事を考察してみよう。(4.3.3)より, g の導入による相境界の変化は,

$$2S^2 [J_s(FA;g=0) - J_s(FA;g=\infty)] \\ = [E_s(g=0) - E_s(g=\infty)] - [E_r(g=0) - E_r(g=\infty)] \quad (4.3.4)$$

と与えられる。今, $\tilde{c}/\tilde{b} \gg 1$ のパラメタで計算しているから, $E_{s,r}(g)$ は殆ど $t_{2g}^2/(U-J) \sim t_{2g}$ のエネルギー利得によって決まっていると見做せる(→§4.2.1)。したがって,

$$E_{s,r}(g) \propto \sum_{\text{From Bonds}} t_{2g}^2(g) \quad (4.3.5)$$

である。 g の導入に伴う軌道配向の変化が t_{2g} を変化させ, (4.3.5), (4.3.4)を通じて相境界を変化させる。この変化を見積ると, Fig. 4.3.3のようになる。

ここに, I_s は $\sum_{\text{From Bonds}} t_{2g}^2(g)$ に対応する量で,

$$I_s = \frac{1}{2} \left[\sum (t_{2g}^2)^2 + \sum (t_{2g}^2) \right], \quad I_r = \frac{1}{2} \sum (t_{2g}^2)^2 \quad (4.3.6)$$

と定義され, $t_{2g}^2/(U-J)$ の利得を生じている強磁性結合 (spin Fについては全方向, spin Aについては面内のみ)について計算した。このとき,

$$2S^2 [J_s(FA;g=0) - J_s(FA;g=\infty)] \\ \propto -(I_s^{g=0} - I_s^{g=\infty}) + \left\{ (I_s^{g=0} - I_s^{g=\infty}) + (I_s^{g=0} - I_s^{g=\infty}) \right\} = 0.875 > 0 \quad (4.3.7)$$

となるから, g の導入がA-typeが安定化している事が理解出来る。すなわち, ヤーンテラー歪みとの結合はA-typeの磁気構造を安定化する。この見積りでは, 母体絶縁体と考え, エネルギー利得として超交換利得しか考慮しなかったが(ドーピングした場合には二重交換相互作用の利得が加わる), ヤーンテラー歪みの消失する $x=0.125$ 辺り [KAW95]まででは, 超交換相互作用が支配的であると考えられ, 歪みの消失に伴ってspin Aが相対的に不安定化しspin Fに転じるという, 磁気転移の1つの要因を与えているものと思われる。ヤーンテラー歪みによるspin Aの安定化は, 第一原理計算[SOL95b]及び, ハートリーフォック計算[MIZ95]によっても示されている。但し, 上記の機構では, 歪みと結合する軌道秩序が本質的であるのに対し (spin Aの安定化を与えている $0.875 > 0$ を決定付けているのは軌道構造 $(3y^2-r^2, 3x^2-r^2)$ であり, この軌道構造が異なれば, (4.3.7)の最右辺は負に転じて逆の傾向を与え得る), 第一原理計算などでは, 斜方晶の歪み(バッキング)による t_{2g} 軌道の混成やこれに伴う J_s の変化といった別の要因の重要性が指摘されている[TER97J]。

		$g=0$	$g \rightarrow \infty$
		(G; 0, -180)	(G; 60, -60)
Spin F	intra-plane	$I_s^{g=0} = 1.25/2$ (per bond)	$I_s^{g=\infty} = 1.5/2$ (per bond)
	inter-plane	$I_r^{g=0} = 1.0$ (per bond)	$I_r^{g=\infty} = 0.375$ (per bond)
		(G; 90, -90)	(G; 60, -60)
Spin A	intra-plane	$I_s^{g=0} = 1.75/2$ (per bond)	$I_s^{g=\infty} = 1.5/2$ (per bond)

$I_{s,y}$ (Intra-Plane)



a) x-direction



b) y-direction



I_r (Inter-Plane)



Fig. 4.3.3 超交換相互作用の利得の見積り。

4.4 まとめ

本章では, 母体絶縁体($x=0$)の秩序構造を支配する機構を考察した。 e_g 系の強磁性の超交換相互作用($\sim t_{2g}^2/(U-J)$)と, t_{2g} スピン間の反強磁性超交換相互作用 J_s との競合は, 実際に観測されるspin Aだけでなく, spin F, C, Gといった全ての磁気構造を実現させる(→§4.1) [ISH96, KOS97, MAE98b]。この際, spin A相において軌道の再配列が生じ [KOS97, MAE98b], 両者の競合を最適化する。この軌道再配列はspin A相の出現において本質的である(→§4.1)。 e_g 系の超交換相互作用では, 中間状態として可能な3つのチャンネル(→Fig. 3.7.1)間の競合が重要であり, 最適化される軌道構造は, これらの比に敏感に依存する [MAE98b] (→§4.2.1)。このチャンネル間の競合バランスは, e_g 系と t_{2g} 系との競合(→§4.1)にも影響を与える(→§4.2.3)。実験的に観測される軌道秩序 $(3y^2-r^2, 3x^2-r^2)$ は超交換機構のみからはいかなるパラメタに対しても出現しない(→§4.2.1)。この軌道秩序は, したがって, ヤーンテラー歪みとの結合によって出現しているが, その安定化に必要なエネルギーのスケールは, 軌道偏極の存在により, $O(t^2/U)$ 程度となり, 偏極の存在しない場合に比べて小さくなる(→§4.3.1)。ヤーンテラー歪みとの結合は, 軌道配列の変化を通じて, spin A相を安定化する(→§4.3.2)。

5章 立方ペロブスカイト混晶域の磁気/軌道秩序

本章では、立方ペロブスカイト $A_xB_{1-x}MnO_3$ ($x \neq 0$) の磁気/軌道秩序について論じる。ここでは、前章で論じた超交換機構と、ドーパされたキャリアの運動による二重交換機構の競合が問題となる。金属領域 ($x \neq 0$) で最適化される軌道構造は、大略、キャリアの運動エネルギーの最適化という機構で理解される (\rightarrow §5.1)。ここでは、強い電子間相互作用をもたらす軌道分極と状態密度の次元性が重要な役割を演じる (\rightarrow §5.2, 5.3)。現実的なパラメータに対して計算された相図は組成依存する磁気構造転移を帰結する (\rightarrow §5.4)。強磁性金属相の等方性は量子ゆらぎによる軌道秩序の融解という可能性を導く。§5.5では、こうした軌道液体状態の、物性との関連について論じられる。§5.6では、層状反強磁性相のキャンディに対する安定性が論じられる。§5.7では軌道偏極の役割について論じた後、軌道の重ねあわせの種々の形態について述べる。§5.8に本章のまとめを行なう。

5.1 磁気相図上の軌道構造

横軸を混晶比 x 、縦軸を t_{ij} スピン間の反強磁性相互作用 J_s にとった平面上で、磁気/軌道構造を最適化し、相図を作成した。Fig. 5.1.1に $\bar{\alpha}/\bar{\beta} \gg 1$ に対して計算した相図を示す。

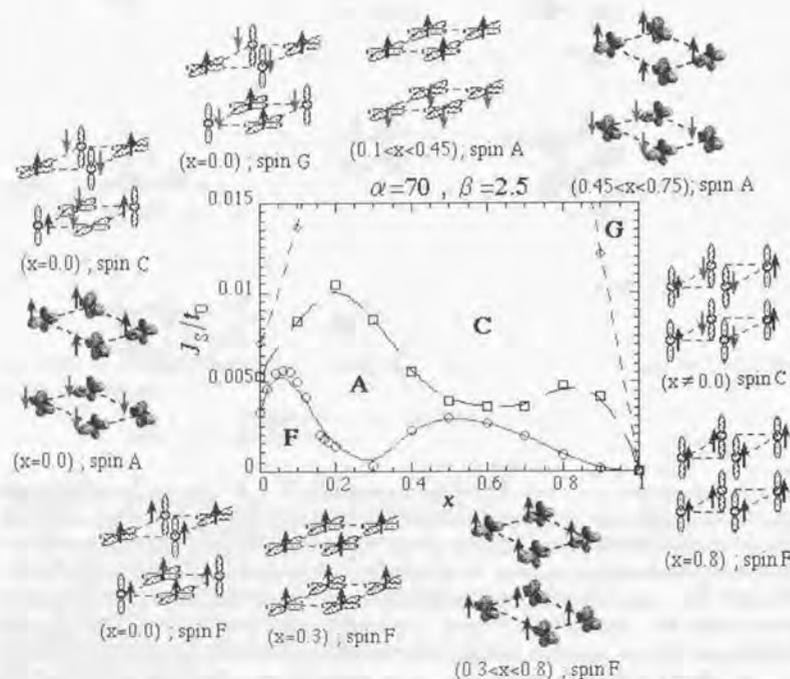


Fig. 5.1.1 $\bar{\alpha}/\bar{\beta} \gg 1$ に対して計算された相図。キャンピングの可能性と、格子歪みとの結合は考慮されていない。

図中に描かれている軌道は、自由エネルギーを最適化する軌道構造に対応する (\rightarrow §5.2.1)。混晶域においては、この形状の軌道が局在している訳ではないので、その意味については注意が必要である (\rightarrow §5.7.2)。混晶域では、超交換機構と二重交換機構の競合が問題となるが、 $\bar{\alpha}/\bar{\beta} \gg 1$ の場合には、超交換機構は強磁性を導く $\vec{e}_i \cdot (U_i - J)$ のチャネルのみが重要となるから (\rightarrow §3.7)、計算結果の解析が容易となる。§5.4にて、現実的なパラメータ ($\bar{\alpha}/\bar{\beta} = 1.21$) に対する相図を論じるが、そこでの大域的な特徴は、 $\bar{\alpha}/\bar{\beta} \gg 1$ のそれと殆ど同じである。そこで、まず、解析の容易な $\bar{\alpha}/\bar{\beta} \gg 1$ の場合について、相図の支配機構について明らかにした後に (\rightarrow §5.1, §5.2)、 $\bar{\alpha}/\bar{\beta} = 1.21$ の結果について述べる事にする。

Fig. 5.1.1の混晶域 ($x \neq 0$) では、spin Aが $|x^2 - y^2\rangle$ ($0.1 < x < 0.45$)、spin Cが $|3z^2 - r^2\rangle$ ($x \neq 0$) の軌道構造を最適化する傾向が読み取れる。これは、各々の磁気構造において強磁性バンド方向に軌道の重なりが大きくなるような軌道構造になっており、二重交換機構に起因するものと理解される。spin A相の $0.45 < x < 0.75$ の領域では、 $|x^2 - y^2\rangle$ と異なる軌道構造が最適化されているが、これは、偏極した軌道間の分裂幅 ($\sim (1-x)$) が狭まることによって軌道の混成が強くなり (\rightarrow §5.2.1)、占有軌道の形状がぼけてくる事に起因するものと考えられる。spin G相においては、自由エネルギーは軌道構造に殆ど依存しない。これは、全てのバンドが反強磁性結合となり、二重交換機構が抑えられるため、軌道構造がどうであれ、キャリアのホッピングがエネルギーの利得につながらないためである。これに対して、spin F相では、全てのバンドが強磁性結合となるため、遷移強度の差異が二重交換機構によるエネルギー利得に大きく影響する。spin F相で最適化される軌道構造が x に敏感に変化しているのは、このような事情による。この軌道構造の変化は、軌道の次元性を反映した状態密度の形状変化から理解する事が出来る (\rightarrow §5.2.2)。

5.2 状態密度

最適化される軌道構造は、所与の混晶比 x に対してサイト当り $(1-x)$ 個の電子を状態密度に詰めていった時の運動エネルギーの和が最小化されるように決まる。この際、 $\bar{\alpha}$ 、 $\bar{\beta}$ といった電子間斥力のエネルギースケールは、状態密度のノバード分裂として反映され (\rightarrow §5.2.1)、軌道のバンド幅と異方性は、最低バンドの次元性 (ファンホブ特異性) として反映される (\rightarrow §5.2.2)。

5.2.1 状態密度の構造

電子間相互作用 (3.2.11) の2つの項は、状態密度に、スピン自由度 (分裂幅 $\propto \bar{\alpha}$)、及び、軌道自由度 (分裂幅 $\propto \bar{\beta}$) に関するノバード分裂をもたらす。Fig. 5.2.1に状態密度の模式図を示す。

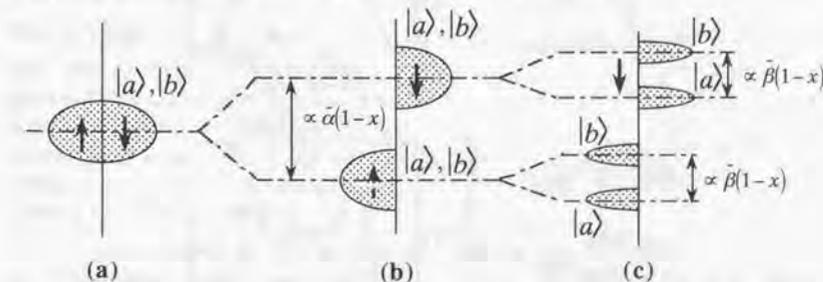


Fig. 5.2.1 状態密度のノバード分裂

4つに分裂したバンドは、下のバンドから、各々、(スピン↑、アイソスピン↑)、(スピン↑、アイソスピン↓)、

(スピン↓, アイソスピン↑), (スピン↓, アイソスピン↓)に対応し, 各バンドはサイト当り1個の電子を収容する。したがって, $0 < x < 1$ では, 最低バンドのみが占有される。バンド間の分裂幅は, (3.3.13)の平均場近似から, スピン自由度につき, $\tilde{\alpha}|t_{xy}| \propto \tilde{\alpha}(1-x)$, 軌道自由度につき, $\tilde{\beta}|t_{xy}| \propto \tilde{\beta}(1-x)$ となる。最低バンドと上位バンド間の分裂が十分大きい場合($(1-x) \gg t_{xy}/\tilde{\beta}$)には, 上位バンドとの混成は無視出来るから, 占有バンドに収容される電子の軌道状態は, (3.6.2)で与えられるもの, すなわち, Fig. 5.1.1に描かれているものと同一視出来る。一方, x が大きくなって, 上下バンド間の分裂が狭まると, 両者の混成が効いてきて, このような同一視が出来なくなる。実際の軌道状態は, (θ_i, θ_{ij}) を「主成分」とした軌道(→§5.7.2)である事を思い起こす必要が生じる((θ_i, θ_{ij}) の軌道と, これに直交する軌道をそれぞれ, Fig. 3.1.2の(a), (b)として, これらが t_{xy} で混成した軌道が実現される。→§5.7.2)。§5.1で spin A相の $0.45 < x < 0.75$ の領域で $|x^2 - y^2\rangle$ と異なる軌道構造が最適化されて事について触れたが, ここでは, 上記のように混成した軌道が面内の運動エネルギーを最適化しているのである。

5.2.2 状態密度の次元性と形状

占有バンドの状態密度の形状は, ファンホブ特異性を通じて, 軌道の次元性を反映する。spin F相で実現される幾つかの軌道状態に対して計算された状態密度の形状を, Fig. 5.2.2に示す(但し, 状態密度は, $x=0$ で計算した)。

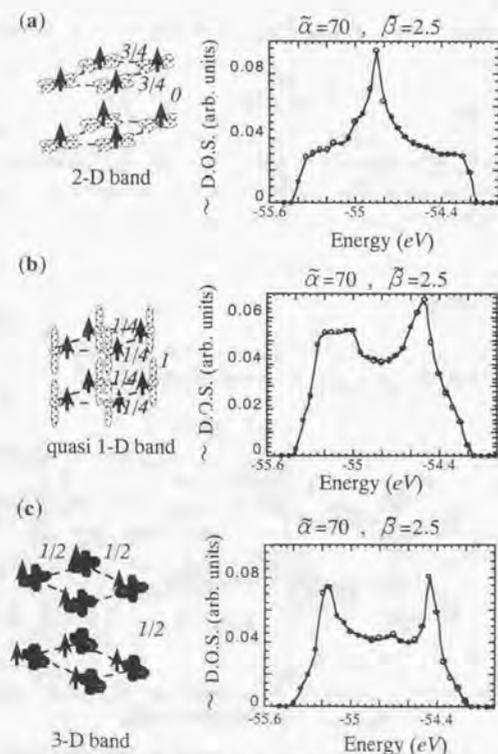


Fig. 5.2.2 最低バンドの状態密度の形状

軌道構造に附記されている数字は各バンドに対する遷移強度を表す。Fig. 5.2.2 (a)は, $x=0.3$ で出現するorbital F: $|x^2 - y^2\rangle$ に対する状態密度の形状である。 $x=0$ で実現されるorbital G: $|x^2 - y^2\rangle / |3z^2 - r^2\rangle$ に対しても同様の形状となる。これらの軌道では, 占有軌道間の面内遷移強度 t_{xx} が0となるため伝導が2次元的となり, 状態密度は, バンド中央の特異点(ファンホブ特異性)を持つ2次元バンド特有の形状となる。Fig. 5.2.2 (b)は, $x \sim 1$ で実現されるorbital F: $|3z^2 - r^2\rangle$ に対する状態密度である。ここでは, t_{xx} が擬1次元的となるので, 状態密度の特異性も, 1次元バンド特有のバンド上下端に特異点(ファンホブ特異性)を持つ構造となっている。同図(c)は, $0.3 < x < 0.8$ で実現されるorbital A $(|3z^2 - r^2\rangle + |x^2 - y^2\rangle) / (|3z^2 - r^2\rangle - |x^2 - y^2\rangle)$ の状態密度である。この軌道構造では t_{xx} が全て同じ値をとるから, 軌道混成 t_{xx} がなければ, 完全な3次元バンドを与えるはずであるが, 計算された状態密度は, バンド上下端に特異点を持ち, 擬一次元的な性質を向わせる。これは, 混成強度 t_{xx} が擬1次元的となっている事を反映している。Fig. 5.2.2の状態密度は全てほぼ等しいバンド幅を与えている。混成を無視すれば, spin F相のバンド幅は t_{xx} の各方向の遷移強度の和となるから, 図に示されている数値から, (a)~(c)が等しいバンド幅を与える事が理解される。状態密度の占有部分の重心が全運動エネルギーに相当する。バンド幅が等しい場合には, 特異点の位置が重心位置を支配する。例えば, $x \sim 1$ で, キャリアが殆どバンドに底にある場合には, 底近くに特異点を持つ同図(b)のような構造の方が, フェルミ面を低くとれるから重心も低く, 運動エネルギーは小さくなる。 $x \sim 1$ で $|3z^2 - r^2\rangle$ の軌道秩序が出現する事は, このようにして理解される。 $x \sim 0.3$ では, 逆に, フェルミ面はバンド中央より上に位置するため, 上下端に特異点を作るよりも, 2次元的な軌道構造 $|x^2 - y^2\rangle$ をとって, バンド中央に特異点を作ったほうが重心を下げる事が出来る。このように, ファンホブ特異性を通じて, 全運動エネルギー(=状態密度の重心)を最適化するような次元性が, 軌道秩序によって制御されている事が分かる。

5.3 二次元的軌道秩序と二重交換相互作用

$x=0.3$ では交換相互作用は, 殆ど二重交換機構によって支配されると考えられるから, orbital F: $|x^2 - y^2\rangle$ では, $t_{xx} = 0$ となり, 面内の交換相互作用は殆ど消えてしまう($x=0$ のorbital G: $|x^2 - y^2\rangle / |3z^2 - r^2\rangle$ も $t_{xx} = 0$ であるが, この場合には超交換機構が支配的であるから, 占有-非占有遷移強度 t_{xx} が交換相互作用を支配する)。Fig. 5.1.1の $x=0.3$ 近傍に見られる相境界 $J_A(\text{FA})$ のディップ構造は, この事に起因する。すなわち, $J_A = 0$ であれば, 面間に殆ど交換相互作用は働かず, spin FとAは縮退するから, (4.3.3)式より, 相境界は0に向かう。Fig. 5.1.1では, 僅かに $J_A(\text{FA})$ が有限の値を持っているが, これは非占有の上位バンドとの混成から, orbital F: $|x^2 - y^2\rangle$ も, 面間にわずかな交換相互作用を持つからである: 上位バンドとの混成は $O(t_{xx}/\tilde{\beta})$ で生じるが(→Fig. 5.2.1), orbital F: $|x^2 - y^2\rangle$ では $t_{xx} = 0$ であるので(→附録F), 上位バンドとの混成を担うチャンネルは, $t_{xx} \neq 0$ のみであって, そのプロセスの実空間での描像は, 右図のようになる。すなわち,

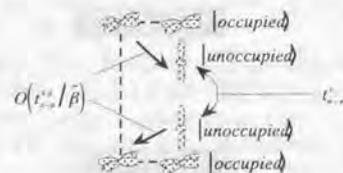


Fig. 5.3.1

面内の電荷移動において, $O(t_{xx}/\tilde{\beta})$ の割合で $|3z^2 - r^2\rangle$ 軌道へ遷移したキャリアが, $|3z^2 - r^2\rangle$ 軌道間の $t_{xx} \neq 0$ の遷移を用いて面間を移動する事が可能となる。実際, 計算において人為的に $t_{xx} = 0$ と置くと, このチャンネルは閉ざされ $J_A(\text{FA})$ は0となる。同様に, $\tilde{\beta} \rightarrow \infty$ (上位バンドとの分裂幅が ∞ となり, 単一バンドと見做せる極限)でも, $J_A(\text{FA}) \rightarrow 0$ となり, spin FとAは縮退する。

このように, $x=0.3$ 近傍に於いては, spin FとAが殆ど縮退する事により, t_{xx} スピン間の反強磁性相互作用 J_B が spin Aをより安定化し, したがって, spin A相が出現する。そこで本質的なのは, 系の運動エネルギーを最適化する二次元的軌道秩序 $|x^2 - y^2\rangle$ である。標語的に言えば, 軌道の異方向性を考慮すると, 二重交換機構(運動エネルギーの最適化)によって spin Aが帰結されるという事になる。これは通常の二

重交換理論が強磁性を帰結する事と極めて対照的である。強いクーロン斥力 β が軌道縮退の自由度を偏極させて、系に $|x^2 - y^2\rangle$ という次元性をもたらすという機構(→§5.7)が非自明でない帰結(spin Aが出現する事)をもたらしているのである。

5.4 現実的なパラメタに対する相図

5.4.1 組成依存の磁気構造転移

現実的なパラメタ($\tilde{a}/\beta=1.21$, →§3.7)について計算された相図を下图に示す。相図の大域的なトポロジーは、 $\tilde{a}/\beta \gg 1$ に対する相図(→Fig. 5.1.1)と殆ど同じとなる事がわかる。

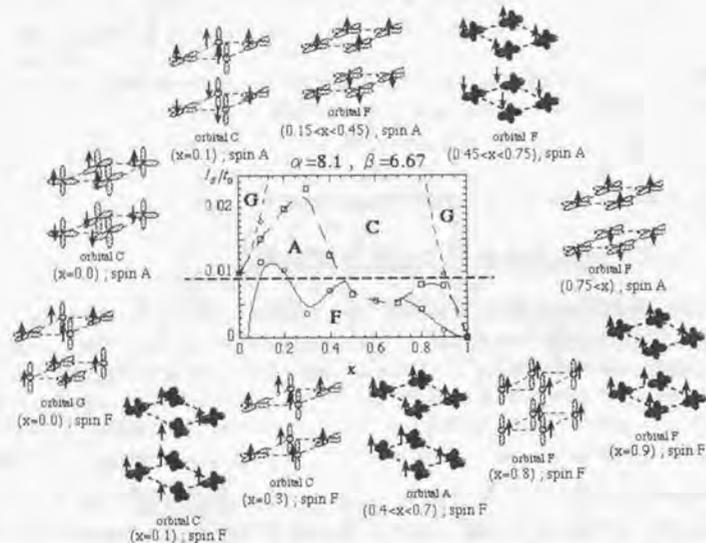


Fig. 5.4.1 現実的なパラメタに対して計算された相図。キャンテイングの可能性および電子格子結合は考慮されていない。描かれている軌道形状の意味については、Fig. 5.1.1と同じく§5.7.2を参照すること。

図中破線は現実的な J_0 の値に対応する J_0 を精緻に見積った報告はこれまでに余り見当たらない。CaMnO₃ ($x=1.0$)のNéel温度の実測値($T_N=130$ K)から平均場理論($J_0 = T_N/7.5$)で算定した $J_0 = 1.7$ meV = $0.0023 \cdot t_0$ という見積り[WOL55]の他には、LaMnO₃ ($x=0$)の平均場相図から見積られた $J_0 = 8$ meV = $0.011 \cdot t_0$ という値[ISH96]が知られている程度である。実際の物質では、 J_0 は x に依存するが(→§6.6)、ここでは、上記の値を参考に、 $J_0 = 0.009 \cdot t_0$ と採り、図中破線として示した。

(※ J_0 の x 依存性の起源としては以下が考えられる。 J_0 は酸素サイトへの電荷移動を伴ったマンガン t_{2g} 軌道間の実効的な遷移強度であるから(→§F.2)、ボンド長、電荷移動のポテンシャルといった種々の要因に影響される。例えば、混晶による格子変形の変化(ボンド長を変化させ)や、電子構造の変化(電荷移動ポテンシャルを変化させ)、あるいは、軌道秩序の変化にも影響され得る(e_g 軌道間の遷移強度を担うのは主として酸素の σ 軌道であるが、 t_{2g} のそれは π 軌道となる[TOK-p]) σ 軌道と π 軌道は、対称性の要請などを通じて、互いに関係しているから、 e_g の軌道秩序の変化は、 t_{2g} 軌道を経た電荷移動ポテンシャルを変化させ得る[TOK-p].)

破線の J_0 に沿うと、混晶比 x の増加に伴って、スピン構造がspin A→spin F→spin A→spin C→spin Gと転移する事が帰結される。spin Aのリエンタラント、及び、高ドープ域でのspin Cの出現が注目される。これらを出現させているのは、相境界 $J_0(FA)$ の非単調な振舞いである。 $J_0(FA)$ の大域的振舞いは $\tilde{a}/\beta \gg 1$ の場合(→Fig. 5.1.1)と同じであるから、そこでの解析(→§5.2, 5.3)を基に、これら反強磁性金属相の出現機構を理解する事が出来る。強い電子間斥力によって偏極した異方的軌道が、伝導に次元性をもたらす結果、状態密度にファンホブ特異性が生じる。 $|x^2 - y^2\rangle$ や $|3z^2 - r^2\rangle$ といった低次元伝導をもたらす軌道構造の場合、この特異点で収容数を稼ぐことにより、フェルミ面を下げて、運動エネルギー利得を大きくする事が出来る(→§5.2.2)。中ドープ域では $|x^2 - y^2\rangle$ が、高ドープ域では $|3z^2 - r^2\rangle$ が有利である(→§5.2.2)。このような低次元伝導は交換相互作用に著しい異方性を与える。 $|x^2 - y^2\rangle$ は、面間の二重交換相互作用を抑える事によりspin Aを導き、 $|3z^2 - r^2\rangle$ は、面内のそれを抑える事で、spin Cを導く。混晶比増加に伴うspin A→spin F→spin A→spin C→spin Gの磁気構造転移のトポロジーは、Pr_{1-x}Sr_xMnO₃[KAW97]、Nd_{1-x}Sr_xMnO₃[KUW98, KUW97, KUW99, KAJ99]、La_{1-x}Sr_xMnO₃[MRT98]で実際に観測されている(→§2.1.5)。

5.4.2 超交換相互作用と二重交換相互作用の競合

母体物質の強磁性結合の起源は軌道縮退系での超交換相互作用[ROT66, INA75, CYR75]である。一方、高ドープ域では、二重交換相互作用がその起源となっている。したがって、低ドープ域で両者の移り変わりが生じる。超交換、二重交換のどちらの機構が支配的であるかは、軌道構造に反映される。超交換相互作用が支配的な領域では、占有-非占有軌道間の遷移強度 t_{σ} が最適化される(→§4.2.1)のに対し、二重交換相互作用が支配的な領域では、占有-占有軌道間の遷移強度 t_{π} が最適化されるからである。 $\tilde{a}/\beta \gg 1$ に対する相図(→Fig. 5.1.1)のspin F相では、 $x=0.3$ で $|x^2 - y^2\rangle$ の軌道構造が最適化されている。これは明かに t_{π} を最適化する軌道構造である。この事から、 $x=0.3$ では、超交換から二重交換への移り変わりがほぼ終了していると考えられる($\tilde{a}/\beta = 1.21$ (→Fig. 5.4.1)の場合には、spin Fでの軌道構造が t_{π} を最適化している事は読み取りにくい。が、 $\tilde{a}/\beta \gg 1$ の場合と同様に見られる $x=0.3$ でのディップ構造(→§5.3)は、spin F相での $|x^2 - y^2\rangle$ の名残りを意味している。したがって、この場合にも、超交換から二重交換への移り変わりの目安となる x は0.3辺りと考えられる)。

超交換から二重交換への移り変わりは平均場理論に於いては次のように表現される。バンド構造を与える固有エネルギーは(3.6.12)の行列 $M_{i\sigma, j\sigma}$ の固有値として大略、次のように与えられる。

$$E_i = \sqrt{\epsilon^2(\vec{k}) + U_{\sigma}^2(x)} \quad (5.4.1)$$

ここで、 $\epsilon(\vec{k}) = O(t_0)$ は $M_{i\sigma, j\sigma}$ の対角要素に対応する。超交換相互作用による強磁性は、orbital AFによって実現するから(→§4.1)、これが波数の足に関する非対角要素 $U_{\sigma}(x) = U_{\sigma} - U_{\sigma}(1-x)$ を与えている(U_{σ} は特徴的なオンサイト斥力のエネルギー、 φ は軌道モーメントの長さである)。 $\epsilon(\vec{k})$ の最大値を与える波数を $\vec{k} = \vec{k}_0$ とすると、(5.4.1)で与えられるバンド構造の幅 $w(x)$ は、ハバード分裂 $U_{\sigma}(x)$ だけのエネルギーシフトを差し引いて

$$w(x) = E_{i, \vec{k}_0} - U_{\sigma}(x) \quad (5.4.2)$$

と与えられる。(5.4.2)は、強相関極限($t_0/U_{\sigma} \ll 1, x \ll 1$)で、超交換相互作用のエネルギースケール

$$w(x=0) = t_0^2/U_{\sigma} \quad (5.4.3)$$

を与える。低ドープ域ではドープされたキャリアが全てバンドの底にあると見做せるから、運動エネルギー利得は

$$\Delta E = w(x=0) \cdot x = (t_0^2/U_{\sigma}) \cdot x \quad (5.4.4)$$

と見積られる。上式で二重交換機構の起源であるキャリアの運動エネルギー利得に、超交換機構のエネルギー

スケールが反映されている事に注意したい。低ドープ域から中ドープ域に移行するに当たって、 $U_{\sigma}(x) \rightarrow 0$ がバンド幅を $w(x) \rightarrow t_0$ と変化させ、 t_0/U_{σ} のエネルギースケールが従来の二重交換のエネルギースケール t_0 へと移っていく。この様子を概念図として右図に示す。

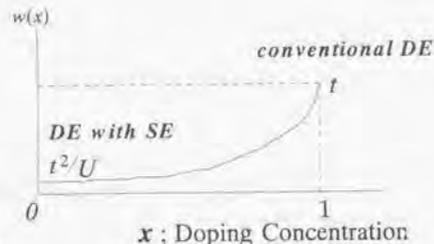


Fig. 5.4.2 超交換から二重交換への移り変わり

強磁性結合の起源が、低ドープ域、高ドープ域でそれぞれ、超交換機構、二重交換機構と異なった機構に由来する事はパラメタ変化による相境界 $J_s(FA)$ の変化にも見て取る事が出来る。

Fig. 5.4.3 (a)は、 t_0 固定の下で α, β の値を変化させた場合の相境界の変化である。低ドープ域($x < 0.3$)では、相境界が上方にシフトして強磁性相がより安定化されている(\rightarrow 84.3.2)。一方、高ドープ域($x > 0.3$)では、交換相互作用が t_0 (固定)にスケールするため、相境界は低ドープ域の変化に比べてそれほど変化していない。両者の変化の違いが、強磁性結合の起源の違いを反映しているものと思われる。比較の為に、Fig. 5.4.3 (b)では、逆に α, β 固定の下で t_0 を変化させた場合の結果を示した。この場合には、超交換($\sim t_0/U_{\sigma}$)、二重交換($\sim t_0$)共に増加するため、同図(a)に比べると、相境界の変化は、 x 全域に平均的に生じている様子が分かる。

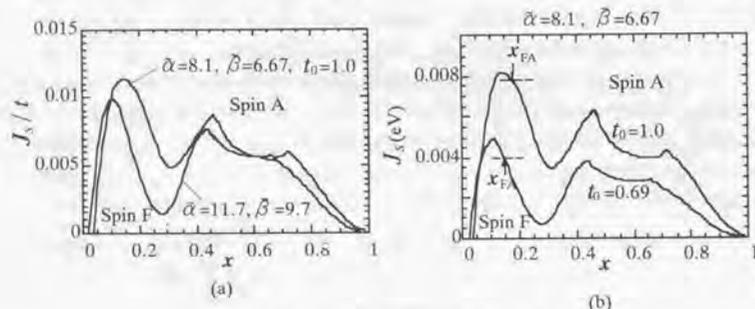


Fig. 5.4.3 パラメタ変化による相境界への影響

低ドープ域を支配する超交換起源の強磁性は、軌道構造最適化において占有-非占有軌道間遷移強度 t_{σ} を最大化するが、高ドープ域を支配する二重交換起源の強磁性は、逆に、占有-占有軌道間遷移強度 t_{σ} を最大化しようとする。このため、両者は軌道構造の最適化において競合しながら移り変わっていく事になる。この競合は、後述する、層状物質におけるキャンティングの理解においても重要となる(\rightarrow 86.4, Fig. 5.4.2の概念図に対応する軌道形状変化の計算結果がFig. 6.4.1に示されている)。

Fig. 5.4.3では、超交換相互作用 t_0/U_{σ} の増加に伴って、 $x \sim 0.1$ のピークが成長し、 $x \sim 0.3$ のディップが埋められている様子が読み取れる。Fig. 5.1.1とFig. 5.4.1を比較すると、前者のディップの方が深くなっているが、これは、前者において超交換相互作用が抑えられている事を意味している。前者では $t_0 = 0.2$ eV、 $\beta = 2.5$ eV、後者では、 $t_0 = 0.7$ eV、 $\beta = 6.7$ eVと、 $t_0/(U_{\sigma} - J) \sim t_0/\beta$ の利得には差がないようにパラメタをとっている。前者では、 $\alpha/\beta \gg 1$ により、 $t_0/(U_{\sigma} - J)$ 以外の超交換チャネルが効かない事が、 $\alpha/\beta = 1.21$ の場合と比べて、超交換相互作用を抑えている原因となっている。

5.5 軌道液体状態

85.3に述べたように、縮退した異方的な軌道自由度は、強いオンサイト斥力によって偏極し、伝導に異方性をもたらす。こうした「軌道偏極による次元制御」が、spin A相のリエントラントという形で相図上に体现されているのであった。spin A相のリエントラントは実験的にも観測されるが[KAW97, KUW98, KUW97I, KUW99, KAJ99, MRT98]、この事は、リエントラントが観測される高ドープ域(\rightarrow Fig. 2.1.4)で、大きな軌道偏極が存在する事を示唆する。軌道偏極の大きさは大略、モーメントの長さ $q_{\sigma} \sim (1-x)$ にスケールするから、より低ドープ域の強磁性金属相(\rightarrow Fig. 2.1.4)でも大きな軌道偏極が存在する事が帰結される。上述のように、大きな軌道偏極は伝導に異方性を与える。ところが、113系の強磁性金属相では結晶構造、スピン構造共に等方的であり、実際、観測される物性も等方的である。そこでは、したがって、大きな軌道偏極が等方性を抵触せずに存在出来る機構が必要となる。この機構を与えるのが、本節で述べる軌道液体状態である。

5.5.1 軌道液体状態の可能性

85.4.2の末尾に述べたように、 $\alpha/\beta \gg 1$ に対する相図(\rightarrow Fig. 5.1.1)は、現実的なパラメタに対する相図(\rightarrow Fig. 5.4.1)に比べて、混晶域での超交換機構がより抑えられた場合に相当する。前者の相図における、 $x \sim 0.3$ での軌道構造は、したがって、二重交換機構が二次元的な軌道 $|x^2 - y^2\rangle$ を導く事を意味していた(\rightarrow 85.3)。その成因は、 $|x^2 - y^2\rangle$ による2次元伝導によってバンドの中央付近に特異性を作り、運動エネルギーを下げるという、軌道偏極による次元性制御の機構であった(\rightarrow 85.2.2)。このように、二重交換機構は二次元的な軌道を最適化するが、軌道秩序状態では、軌道自由度が固定されてしまうので(軌道固体)、この場合、二次元的な軌道秩序をとると、面間方向に遷移強度を失い、したがって、面間のエネルギー利得を犠牲にしなければならない。全てのバンドが強磁性結合をとるspin F相では、二次元的な軌道固体は、この点で、エネルギー的に不利となる。現実的なパラメタに対する計算(\rightarrow Fig. 5.4.1)では、 $x \neq 0$ での超交換機構がより大きくなるので、 t_{σ} (占有-非占有軌道間の遷移強度)を最適化する超交換機構と、二次元的な軌道を好む二重交換機構との競合(\rightarrow 85.4.2)において前者がまがり、超交換機構を最適化する軌道構造をもったspin F相が実現されているのである。

平均場理論では、軌道構造の量子ダイナミクスを考慮しない「軌道固体」の制限下でエネルギーを最適化して安定相を決めている。それでは、平均場の範囲を超えて軌道の量子ゆらきを許せばどうなるであろうか？

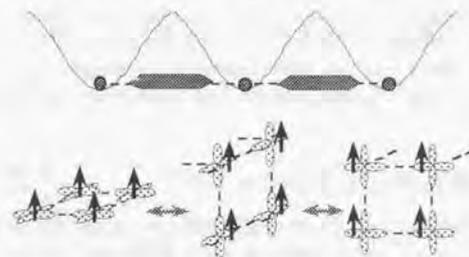


Fig. 5.5.1 軌道液体状態

二重交換機構が最適化する二次元的な軌道は、spin F相に対しては、上図のような3つの配向が縮退する。鞍点周りの量子ゆらぎが大きければ、これらの配向は量子力学的に共鳴する事でエネルギーを下げるから、こうした共鳴状態がFig. 5.4.1の $x \sim 0.3$ で最適化されている超交換起源の平均場解に取って代わる可能性がある。量子ゆらぎによって二重交換機構が再び安定相を勝ち得る可能性である。このような軌道配向の共鳴状態は、二次元的な軌道固体の量子力学的融解という描像で捉えられる。これを軌道液体状態と呼んでいる[ISH97]。アイソスピンの言葉で表現すれば、軌道固体はモーメントの方向が一意に定まった状態、軌道液体状態は一意に定まらず回

転している状態である。§5.5の末尾に述べた「軌道偏極と等方性の折合い」は、大きく偏極したモーメントが回転によって等方性を回復する形で実現されていると考えられる。これは、スピンモーメントの場合の1重項基底状態の描像に対応する[NAG98]。

このような軌道液体状態が実現する条件としては、Fig. 5.5.1に描かれている鞍点間のエネルギー障壁が低いことが必要である。平均場理論では軌道液体状態それ自身の記述は出来ないが、エネルギー障壁の高さを計算する事で、軌道液体状態の可能性を論じる事が可能である。Fig. 5.5.2に計算結果を示す。軌道状態としてはorbital F(→Fig. 3.6.2)をとり、そこでの軌道配向 θ を変化させた時のエネルギー変化をspin F, Aにつきプロットした。spin Fのエネルギー障壁は、spin Aのそれに比べ1桁小さく、鞍点周りの量子ゆらぎが大きくなる可能性を示している。

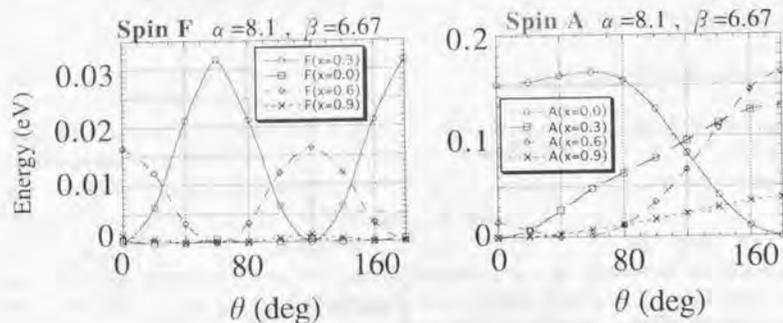


Fig. 5.5.2 軌道液体状態の可能性

5.5.2 異常物性に関する考察

軌道液体状態の描像は、光学伝導度に対する石原らの理論によって最初に与えられた[ISH97]。強磁性金属相で観測される光学伝導スペクトルのインコヒーレント部分は最低温まで観測される為(→§2.1.9)、その起源となるゆらぎを二重交換機構におけるスピン散乱に求める事は出来ない。そこで、ゆらぎの起源を軌道自由度の量子ゆらぎと考え、それを与える描像として、Fig. 5.5.1のような液体状態を考えたのである。この描像における二次元的な軌道が実際に、二重交換機構によって最適化されるという事が本研究で示された。こうした意味で、本研究は軌道液体状態の描像の基盤を与えている。強磁性金属相では、§2.1.9で述べたように、幾つかの未解決な異常物性が報告されているが、軌道液体状態による量子ゆらぎは、これらの成因として有力視される1つの機構である(→§7.4.1, §7.4.2)。

5.6 層状反強磁性相とキャンティング

母体物質の層状反強磁性(spin A)がドーピングによって強磁性相(spin F)に転移する際にスピンキャンティングが出現する事がde Gennesによって示されている[DEG60]。強磁性相にさらにドーピングすると、磁気構造は再びspin Aにリエンタラントする事がFig. 5.4.1で明らかになった。このリエンタラントにおいて再びスピンキャンティング(メタリックキャンティング(metallic canting))と呼ぶ事になる事が出現する可能性が考えられる。本節では、このメタリックキャンティングの可能性について考察する。

5.6.1 層状反強磁性相の安定性

spin A, Fの相境界では、面間を強磁性結合にするか反強磁性結合にするかという競合が生じる。反強磁性結合を安定化するのは、 t_z スピン間の反強磁性相互作用 J_z で、キャント角 η とすると、

$$\Delta E_m = J_z \cos \eta = J_z (2\xi^2 - 1) \quad , \quad \xi = \cos \frac{\eta}{2} \quad (5.6.1)$$

だけのエネルギー利得で安定化する。一方、キャリアの存在下では、面間ホッピングによる二重交換相互作用が強磁性結合を安定化する。面間が強磁性結合をとった時に遷移強度を t_z とすると、キャント角 η となった場合の実効的な遷移強度はキャント角に対し、 $t_z \cdot \cos(\eta/2)$ となる[AND55]。この面間ホッピングによって、バンドが

$$\Delta = t_z \cos \frac{\eta}{2} = t_z \cdot \xi \quad (5.6.2)$$

だけ、結合反結合分裂を生じて運動エネルギーに利得を生じる。このエネルギー利得 ΔE_m が強磁性結合を安定化している。de Gennesが考察したspin A絶縁相($x=0$)とspin F相の競合の場合には、導入される少数のキャリアが全てバンドの底にいると見做せるために[DEG60]、運動エネルギー利得は $\Delta E_m = -\Delta \cdot x = -t_z \cdot \xi \cdot x$ と見積られる。この場合、 ΔE_m と ΔE_m の競合において、 ξ の次数が異なるために、 $\Delta E_m \propto x^2$ の鞍点 $\xi=0$ ($\eta=0$; spin A)は、より低次の $\Delta E_m \propto -\xi$ によって必ず非零の鞍点(キャント相)に2次転移し、spin A絶縁相はキャンティングに対し不安定となる事が導かれる[DEG60]。

一方、spin A金属相とspin F金属相間での競合では、有限のキャリア数がフェルミ面まで詰まっている事情を考慮すると、結合反結合分裂によって利得を受けるキャリア数は差し引きで $\Delta \cdot N_F$ だけとなるから(→Fig. 5.6.1(a))、運動エネルギーの利得は $\Delta E_m = -\Delta \cdot (\Delta \cdot N_F) = -t_z^2 N_F \xi^2$ と見積られ、 ξ の自乗で立ち上がる。

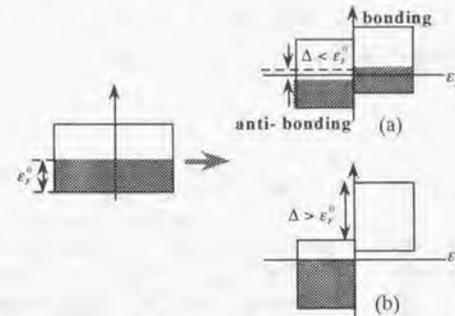


Fig. 5.6.1 有限のキャリア数の場合の結合反結合分裂

この場合には、 ΔE_m と ΔE_m の競合が ξ の同じ次数で起こるから、spin A相から出発した場合、両者の係数の大小が逆転するまでは、 $\xi=0$ (spin A)の鞍点が保たれる。spin A金属相は、したがって、キャント相(非零鞍点)への安定性を回復する(→Fig. 5.6.2)。

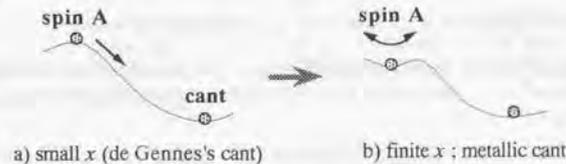


Fig. 5.6.2 de Gennesのキャントとメタリックキャンティングの安定性の相違

spin A金属相が実験的に見つかった当初[KAW97]、「spin A相は二重交換機構の出現に伴って不安定化する」というde Gennesの帰結との整合性が問題とされたが、上記によってspin A金属相の安定存在が説明される。ここでは、 $|x^2 - y^2\rangle$ の軌道状態により面間の二重交換相互作用が切れている事(spin A相が元々、結合反結合分裂を生じていない状態にある事)、及び、磁気転移が有限のキャリア数において生じている事が本質的となっている。

5.6.2 メタリックキャンティングの出現条件

spin A金属相が鞍点の安定性を回復するため、この相から他の磁気秩序への転移は1次となる(→§6.4)。この際、1次転移先としてキャンティングを経てspin Fに移行するか、それともキャンティングをスキップして、spin F相に移行するかという2つの可能性がある。簡単のため、Fig. 5.6.1のような矩形バンドを考えると、 ΔE_{in} は ξ の関数として

$$\Delta E_{in}(\xi) = \begin{cases} -x^2 N_s \xi^2 & \text{for } \xi < \xi_c = \frac{x}{N_s J_s} \\ -J_s \cdot x \cdot \xi & \text{for } \xi > \xi_c \end{cases} \quad (5.6.3)$$

と与えられる。 ξ はFig. 5.6.1で $\Delta = e_i^0$ を与える ξ で、 $e_i^0 = x/N_s$ である。分裂が小さいうち($\Delta < e_i^0$)は、運動エネルギー利得は分裂幅の自乗で立ち上がり(Fig. 5.6.1(a), →§5.6.1)、反結合軌道の下端がフェルミ面を離れるようになる($\Delta > e_i^0$, 同図(b))。全キャリアが利得を受けるようになり、 ΔE_{in} は分裂幅 Δ に比例するようになる(de Gennesのキャンティングと同じ依存性を回復する)。Fig. 5.6.2 (b)で、spin Aの鞍点周りの障壁内の領域が(5.6.3)上段に対応し、下段が障壁を踏み越えた領域に対応する。結合反結合分裂の言葉では、前者が分裂の立ち上がりの領域、後者が十分分裂して、上式下段の依存性に移った領域に対応する。(5.6.3)式下段の領域では、再び、 ξ の2次と1次の競合になるから、de Gennesの得た鞍点解

$$\tilde{\xi} = \frac{J_s x}{4J_s} = \xi_c \quad (5.6.4)$$

が回復する。ここで、 $\xi_c = \cos(\eta/2)$ であるから、上式がキャンティングとなる条件は、

$$\frac{J_s x}{4J_s} \leq 1 \quad (5.6.5)$$

と与えられる。de Gennesの考察した母体物質近傍では、 $x \ll 1$ より、上式が t_s/J_s の値に依らず満たされ、キャンティングが実現される。一方、メタリックキャンティングの場合には、 x が有限となるので、 t_s/J_s が小さくならないと、上の条件式は満たされない。ここで、§3.7に述べたように、ホッピングの特徴的なエネルギー t_s は、 J_s より桁大きい事に注意する必要がある。軌道が丸い場合には、 t_s は t_s 程度となり、上の条件式は満たされず、キャンティングは出現しない。Fig. 5.4.1のspin A相のリエントラントで実現されている軌道は、spin Fでorbital C (90,90)とほぼ丸い軌道、spin Aではorbital F $[x^2 - y^2]$ という二次的な軌道である。したがって、spin A金属相から出発して、 x を減少させて、spin F相に移行する際に、軌道が丸い形状に変化してしまう為に、直ちに(5.6.5)の条件式が崩れてキャンティング解をスキップし、spin F($\xi \geq 1$)に転移してしまう事になる。113系では、したがって、メタリックキャンティングは生じない事が帰結される。この事は、実験的に観測されるspin A金属相の安定存在と、基底状態でのキャンティングの不在[KAW97]を説明する。尚、327系では、これとは対照的にメタリックキャンティングがしばしば観測されている。これについては、§6.4で詳しく論じる。

5.6.3 母体物質近傍のキャンティングによる相境界のシフト

母体物質近傍ではde Gennesの機構によりキャンティングが生じる。このキャンティングによるFig. 5.4.1の相境界 $J_s(FA)$ のシフトを見積ろう。de Gennesのキャンティング(5.6.4)を(5.6.3)に代入する事で、キャンティングのエネルギー E_{in} は、spin A相のエネルギー E_A に対して、

$$E_{in} = E_A - \frac{N_s t_s^2}{8J_s^2 S^2} x^2 \quad (5.6.6)$$

だけ下がる事が導かれる[DEG60]。Nは全サイト数、zはc軸方向のボンドの数(=2)、Sはスピンの大きさである。(4.3.3)と同様にして、上式から、相境界の表式

$$J_s(F - Cant) = J_s(FA) - \frac{N t_s^2}{36J_s^2 S^2} x^2 \quad (5.6.7)$$

が得られ、相境界がキャンティングにより下方にシフトする事が導かれる。

5.7 軌道自由度の偏極

5.7.1 軌道偏極

強い電子間斥力は大きな軌道偏極をもたらす。これが x による磁気構造転移において重要な役割をする事を述べた(→§5.2, 5.3)。大きな軌道偏極は、軌道の異方性を刻み出しにする結果、伝導に次元性をもたらす。軌道偏極が小さければ、軌道の異方性は上下バンドの混成によって弱められ、このような次元制御機構は失われる(→Fig. 5.7.1)。

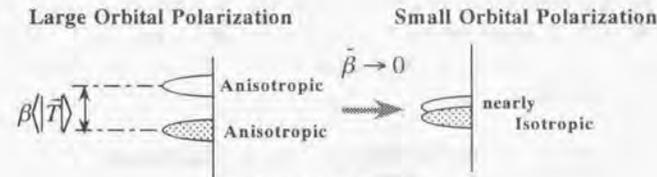


Fig. 5.7.1 軌道偏極

この事を見るために、 $\tilde{\beta} = 0$ として軌道偏極をなくした場合の相図を計算した(→Fig. 5.7.2)。Fig. 5.4.1に見られた相境界の非単調な振舞いは消え、Fig. 5.4.1の破線で示されている現実的な J_s の値に対しては、殆どの混晶比に対してspin F相が帰結される。これは、上述のように軌道混成によって軌道異方性が弱まる結果、ホッピングがほぼ等方的となり、これに対応して交換相互作用も丸くなくなってしまうからである。

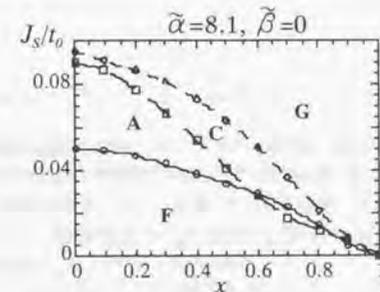


Fig. 5.7.2 軌道偏極のない場合に対応する磁気相図

Fig. 5.4.1で出現しているspin A相のリエントラントやspin C相の起源が大きな軌道偏極にあるという事が、Fig. 5.7.2との比較から見て取れる。こうした相が実験的に観測される事は、したがって、大きな軌道偏極が金属相において生き残っている事を示唆する。

(※軌道混成のみを考慮した二重交換模型(オンサイト斥力を考慮しないもの)で、spin A, C金属相を再現した計算がある[BRK98, SHE98]。これは、軌道偏極のない、Fig. 5.7.2の計算結果に相当する。Fig. 5.7.2でも、 J_s を大きくする事で、こうした反強磁性相の出現を軌道偏極なしでも説明する事が出来る。但し、その場合には、母体物質で、spin Fが帰結されてしまい、spin A金属相をリエントラントとして再現する事が出来ない。オンサイト斥力を持たない二重交換模型による計算では基本的に超交換相互作用が取り入れられないので、 $x=0$ 近傍を正しく記述する事が出来ない。そこで再現されたspin A金属相は、したがって、spin A絶縁相からのリエントラントとして再現されるのかどうかは明らかでない事に注意する必要がある。)

5.7.2 軌道の重ね合わせの種々の形態 ~ 軌道の線形結合、混成、液体状態

4章で扱った絶縁体の場合と異なり、混晶域、特に実験的にも金属状態が観測される領域では、軌道状態の表記がしばしば混乱を招く；母体物質や混晶絶縁体においては、キャリアが各サイトに局在するので、例えばFig. 4.2.2のように表現された軌道秩序は、文字通り、図のような形状を持った軌道が局在しているものと考えてよい。ところが、反強磁性金属相において $|x^2-y^2\rangle$ の軌道秩序が生じている(→§5.1)といった場合、キャリアが止まっている訳ではないので、これをFig. 5.4.1に描かれた軌道の形状が並んでいる状態と考える事は出来ないのである。相図上に描かれている軌道形状は形式的には次の事を意味する：自由エネルギーの計算に於いて、パラメタ (θ_u, θ_m) によって遷移強度が規定された(→(3.6.8)式)。自由エネルギーを最適化する $(\bar{\theta}_u, \bar{\theta}_m)$ は(3.6.2)の線形結合を規定するが、この線形結合の形状を相図上に示しているのである。金属領域に於いては、(3.6.2)の軌道 $|\theta_{lm}\rangle$ は二義的で、むしろ、 (θ_u, θ_m) は単に遷移強度を規定していると考えるのが一義的である。 $|\theta_{lm}\rangle$ は物理的には下図のような意味を持つ：

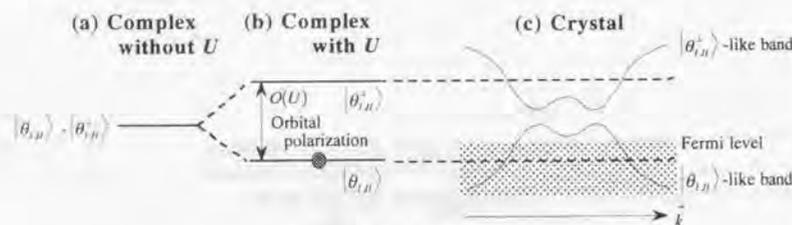


Fig. 5.7.3

$|\theta_{lm}\rangle$ に直交する軌道を

$$|\theta_{lm}^{\pm}\rangle := -\sin\frac{\theta_{lm}}{2} \cdot |x^2-y^2\rangle + \cos\frac{\theta_{lm}}{2} \cdot |3z^2-r^2\rangle \quad (5.7.1)$$

と書く、オンサイトの斥力のない錯体の場合には、 $|\theta_{lm}^+\rangle$ 、 $|\theta_{lm}^-\rangle$ の2つの軌道が縮退する(→上図(a))。オンサイトの斥力のある錯体の場合にも、この縮退は解かれないが、どちらかの軌道が占有されると、もう一方の軌道は $O(U)$ だけ上方へバンド分裂する(軌道偏極、(→上図(b))。ここで、偏極する事と縮退が解かれる事の違いに注意したい(→§4.3.1))。上図(b)で、 $|\theta_{lm}^+\rangle$ を占有軌道、 $|\theta_{lm}^-\rangle$ を非占有軌道としてもエネルギーは同じである(偏極下での軌道縮退)。こうした錯体が共有結合して結晶を構成した場合には、上図(c)のように、各々のエネルギー準位が分散を持つ。この時、注意したいのは、(3.6.5)の遷移強度の非対角要素 t_{lm} が、上下バンド間の混成をもたらす事である。このため、結晶中を結晶運動量 \vec{k} で運動する電子の軌道状態は、 $|\theta_{lm}^+\rangle$ 軌道と $|\theta_{lm}^-\rangle$ 軌道が混成したものとなり、その混成の度合いは \vec{k} に依存する。占有バンド($|\theta_{lm}^+\rangle$ -like band)のバンド幅は θ_{lm} に依存するため、もはや、 $|\theta_{lm}^+\rangle$ 、 $|\theta_{lm}^-\rangle$ は縮退しない(錯体の場合と異なり、 $|\theta_{lm}^+\rangle$ -like bandを占有バンドとした場合には運動エネルギーがより高くなってしまふ)。

Fig. 5.1.1及び5.4.1の相図上に描かれている軌道は、エネルギーを最適化する(すなわちバンド幅を最大化する) $|\theta_{lm}^+\rangle$ -like bandに対して、 $|\theta_{lm}^-\rangle$ の軌道形状を描いたもので、厳密には、実際に運動している電子の軌道状態を表しているものではない。但し、上下バンド間の混成は $O(\bar{t}_{lm}/U)$ であるから、軌道偏極 $O(U)$ が十分大きい場合には、 $|\theta_{lm}^+\rangle$ を電子の軌道状態と同一視する事が可能となる。反強磁性金属相で観測される伝導異方性や格子歪み[KUW99]が、 $|x^2-y^2\rangle$ 軌道の配列として直感的に理解されるのは、このような事情が根底にあるからである。

こうした意味で、「線形結合」、「混成」といった用語を注意して使い分ける必要がある。例えば、 $|x^2-y^2\rangle$ と $|3z^2-r^2\rangle$ の線形結合

$$|\theta\rangle = \cos\frac{\theta}{2} \cdot |x^2-y^2\rangle + \sin\frac{\theta}{2} \cdot |3z^2-r^2\rangle \quad (5.7.2)$$

がエネルギーの鞍点を与える」と云った場合、実現している軌道状態は $|\theta\rangle$ を主成分として、これに直交する軌道が波数に依存して混成した軌道である。しばしば、 $|x^2-y^2\rangle$ と $|3z^2-r^2\rangle$ の線形結合 $|\theta\rangle$ が混成比 $\cos\frac{\theta}{2}/\sin\frac{\theta}{2}$ で $|x^2-y^2\rangle$ と $|3z^2-r^2\rangle$ が混成した軌道状態と混同されている。§5.3で、 $|x^2-y^2\rangle$ は面間にも二重交換相互作用を持つ事を述べたが、これも同じ事情である。結晶の場合には、錯体と異なり、遷移強度の非対角要素 t_{lm} が問題となるためであるが、上の言葉で云えば、

$$|x^2-y^2\rangle_m = |x^2-y^2\rangle_{mp} \text{を主成分として} |3z^2-r^2\rangle_{mp} \text{が波数に依存して混成した軌道}$$

と表現出来る。但し、結晶における $|x^2-y^2\rangle$ ($|x^2-y^2\rangle_m$)と、錯体における $|x^2-y^2\rangle$ ($|x^2-y^2\rangle_{mp}$)の違いを下添字で表した。 $|3z^2-r^2\rangle_{mp}$ の混成成分が $|x^2-y^2\rangle_m$ に対する面間の二重交換相互作用を導くのである。

軌道液体状態も「線形結合」、「混成」と混同されやすい。

$$|y^2-z^2\rangle = -\frac{1}{2} \cdot |x^2-y^2\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot |3z^2-r^2\rangle \quad (5.7.3a)$$

$$|z^2-x^2\rangle = -\frac{1}{2} \cdot |x^2-y^2\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot |3z^2-r^2\rangle \quad (5.7.3b)$$

であるから、 $|x^2-y^2\rangle$ 、 $|y^2-z^2\rangle$ 、 $|z^2-x^2\rangle$ の共鳴した軌道液体状態は、 $|x^2-y^2\rangle$ と $|3z^2-r^2\rangle$ が動的に線形結合した状態と見なせる。この場合には、線形結合定数が時間依存性を持つ：

$$|\text{liquid}\rangle = \cos\frac{\theta(\tau)}{2} \cdot |x^2-y^2\rangle + \sin\frac{\theta(\tau)}{2} \cdot |3z^2-r^2\rangle \quad (5.7.4)$$

重い電子系で、スピンモーメントが殆ど生きているにもかかわらず、低エネルギー極限ではフェルミ縮退によってスピンの死んでしまう(一重項)のと同様に、軌道液体状態においても、軌道分極がバンド運動、フェルミ縮退により死ぬという描像を描く事が出来る(→§5.5.1)。

以上、「線形結合した軌道」、「軌道の混成」、「軌道液体状態」において、軌道の重ね合わせの形態がそれぞれ異なっている事に注意が必要である。

5.8 まとめ

113系(立方ペロブスカイト)の基底状態における磁気構造、及び軌道構造の相図を平均場近似で計算した。2重縮退した軌道自由度は大きなオンサイト斥力によって偏極する(→§5.2.1)。その結果、伝導は、軌道異方性起源の次元性を持つ。運動エネルギーを最適化する次元性は、ファンホッフ特異点とフェルミ面位置の関係を通じて、 x に依存する(→§5.2.2)。これが軌道最適化を決める要因となる。このような軌道構造転移が磁気相図の相境界に非単調な振舞いをもたらす、 x に依存する複雑な磁気構造転移を帰結する(→§5.7)。

大きな軌道偏極の下では、運動エネルギーは二次元的軌道秩序 $|x^2-y^2\rangle$ によって最適化される(→§5.3)。二重交換相互作用は、したがって、spin A相を帰結する(→§5.3)。平均場近似の範囲内では、spin F相は超交換相互作用によってもたらされている(→§5.4.2)。spin F相では、軌道の鞍点解周りの量子ゆらぎが増大し、軌道のゆらぎが重要となってくる(→§5.5)。そこでは、二次元的軌道 $|x^2-y^2\rangle$ を伴う二重交換相互作用起源の強磁性が、軌

道液体状態によって等方性を回復しエネルギーを下げる事で、平均場解に置き変わる可能性が大きくなる(→§5.5.1)。このような軌道の量子ゆらぎが強磁性相で観測される異常物性の起源と考えられる(→§5.5.2)。

spin Aとspin Fの磁気転移においてはキャンテイングの可能性が考えられる。spin A絶縁相とspin F相では、常にキャンテイングに対する不安定性があり、平均場相図の相境界は下方にシフトする(→§5.6.2)。一方、spin F相とspin A金属相の間では、キャンテイングに対する不安定性は消えて、spin A金属相は安定に存在する(→§5.6.1)。メタリックキャンテイング相はspin A金属相からの1次転移先として考えられるが、これが実現されるためには、磁気転移において軌道が二次元的なままに保たれる事が必要となる(→§5.6.2)。113系では結晶構造の等方性から、これが実現されず、したがって、メタリックキャンテイング相は存在しない。

6章 層状ペロブスカイトの磁気/軌道秩序

本章では、層状ペロブスカイト $A_{2-2x}B_{1+2x}Mn_2O_7$ (327系)の磁気/軌道秩序について論じる。§6.1では実験事実を概観し、メタリックキャンテイングの出現、ヤーンテラー格子歪みの混晶比による変化、磁気容易軸の1次転移といった現象を問題の設定として洗い出す。§6.2では、定式化に関して若干の補足を与える。§6.3に磁気/軌道相図の計算結果を与える。§6.4ではメタリックキャンテイングの出現条件について詳しく論じる。メタリックキャンテイングの特性を考慮すると(→§5.6, 6.4)、上記の実験事実は、磁気相図における格子自由度の積極的関与を考慮してはじめて説明される。113系と異なり、327系では、観測される格子歪みが、電子系が最適化する軌道構造と整合しない(→§6.1)。ここでは、混晶比によって変化する格子歪みが、磁気転移に及ぼす影響を考察する必要がある。軌道構造は、電子系のエネルギーの最適化(共有結合性)と、格子と軌道の静電結合(イオン結合性)という2つの要因で支配されている(→§6.4)。これらにより決定された軌道の形状が磁気的相互作用に反映する。格子歪みは、また、共有結合のボンド長依存性を通じて、磁気的相互作用に反映する(→§6.5)。層状物質で観測されるメタリックキャンテイングの理解は、こうした互いに競合する物性機構を深く意識させる現象と言える。実験との対応を§6.6に述べる。§6.7で本章のまとめを行う。

6.1 層状ペロブスカイトの構造と磁気転移

327系の結晶構造を下図に示す[MRT96]。MnO₆八面体が構成される二枚の層(bilayer)が、A(希土類)、B(アルカリ土類)-サイト(黒丸で表示されている)で隔てられた構造をとる。

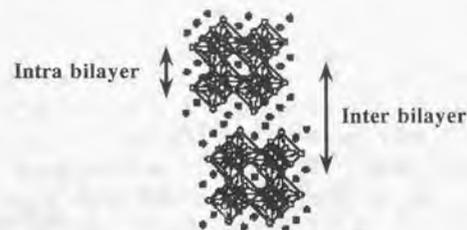


Fig. 6.1.1 文献[MRT96]より転載。

327系の単結晶試料作成は難しく、系統的に報告されているものは、 $x=0.3\sim 0.5$ の範囲のみである[HIR98, MRT98b, KIM98, KBT98]。 $x=0.3$ で観測される磁気構造を下図に示す[KIM96, PER98, KBT98, ARG97b]。

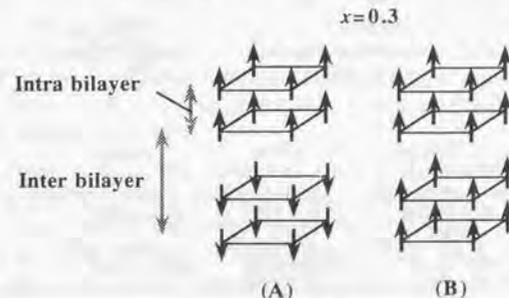


Fig. 6.1.2 $x=0.3$ で観測される磁気秩序。(A)は[KIM96, PER98]による報告、(B)は[KBT98]による報告で両者は若干、相違している(本文参照の事)。

バイレヤー間(inter bilayer)の結合に関して、幾つかのグループで結果が異なり、[KIM96,PER98]では、反強磁性結合、[KBT98]では強磁性結合と報告されている。さらに[ARG97b]では、両者の混合状態(bi-phase, hole-richの領域が強磁性的、hole-poorの領域が反強磁性的に結合)であるとされている。バイレヤー内(intra bilayer)の結合はいずれの報告においても強磁性結合である。バイレヤー内、バイレヤー間各々の交換相互作用の大きさは、中性子散乱で観測されるスピン波の剛性率から見積もられており[FJO99]、バイレヤー間の磁気的結合は、バイレヤー内のそれに比べ1/100程度である事が分かっている。そこで、バイレヤー間の磁気相関を無視し、バイレヤー内の磁気構造を孤立したバイレヤーとみなして取り扱う事にする。バイレヤー内の磁気構造は、 $x=0.3$ で spin F [KIM96-97,PER98,HIR98,MRT98b,KIM98,KBT98]、 $x=0.5$ で spin A [BAT96,HIR98,MRT98b,KIM98,KBT98]となる。この磁気転移の過程で注目される事項は、1) キャンティングの出現、2) スピン容易化軸の変化、3) MnO₈八面体の歪みの変化の3点である。

磁気転移途中の、 $0.38 < x < 0.48$ の混晶域では、中性子ブラッグピークの spin F 成分と spin A 成分が共存する [MIT97,ARG97a,ARG97b,PER97,HIR98,KBT98]。これは最初、スピンキャンティングと解釈された [ARG97a]。ところが、同時期に理論サイドで、二重交換模型においてキャンティング状態よりも安定な別の状態が存在する事 [YAM98,KOS98] や、二重交換模型 [YUN98a,YUN98b,DAG98,YUN98c,MOR99a] や超交換模型 [OKA99] においても相分離状態の可能性が示された。この事を受けて、上記のピーク共存を相分離状態と解釈する立場もあるが [MOR99b]、中性子散乱で観測されるピークは、ほぼ分解のぎりぎりの細いピーク幅を持っており [HIR98,KBT98]、長距離相関を持たない相分離状態とは考えにくい [HIR98] (最近、散漫散乱のピーク強度から相分離状態とキャンティング状態を見分ける手法によって、実験的にもキャンティング状態である事が決定的となった [KBT-p])。この事から、実験事実としては、 $x=0.3$ の spin F が、 $0.4 < x < 0.48$ でキャンティングを経て、 $x=0.5$ で spin A に到達すると思われる (→ Fig. 6.1.3)。Fig. 6.1.3 に示したように、 $x=0.3$ ではスピンは c 軸方向を向くが [PER98]、 $x=0.32$ で容易化軸は ab 面内に1次転移的に倒れたのちに、キャンティングを経て spin A に移行する [ARG97b,HIR98,KBT98]。

327系では、MnO₈八面体は基本的に c 軸方向に伸長しており、この伸長が $x=0.3$ から 0.5 に向かう過程で緩和する [MIT95,MRT98b]。 $x=0.5$ においても若干の伸長が残っており [MRT98b]、最近の報告では、 $x > 0.5$ において再び c 軸伸長する [MIT00]。こうした格子歪みの c 軸伸長の「バイアス」は、113系の場合と対照的である。113系の金属領域では、格子歪みは、受動的に軌道状態に追随するようになる。例えば、spin A 金属相では、 $|x^2-y^2\rangle$ の軌道状態が運動エネルギーを最適化するが (→ §5.1)、そこでの格子歪みは c 軸収縮しており [KUW99]、軌道状態と同一視出来る。また、113系の spin C 領域では、 $|3z^2-r^2\rangle$ が運動エネルギーを最適化するが (→ §5.1)、ここでの格子歪みは c 軸伸長で [KAJ99]、同じように軌道と格子歪みの同一視が可能である。一方、327系では、 $|x^2-y^2\rangle$ が好まれる spin A 金属相においても MnO₈八面体は c 軸伸長している。このような、格子歪みと運動エネルギーの競合が327系に於いて注目される点である。以上、 $0.3 < x < 0.5$ での磁気転移の概念図を下図に示す。

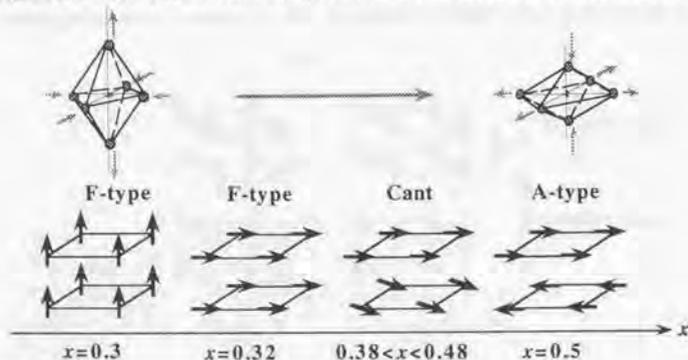


Fig. 6.1.3 327系の磁気転移

6.2 層状構造の記述

327系の層状構造を、孤立したバイレヤーとして記述する (→ §6.1)。2層の周期境界条件を考えよう。 k_x 方向に2点の格子点を含む、波数空間でのバイレヤー構造を持ったブリルアンゾーンがこれに対応する。

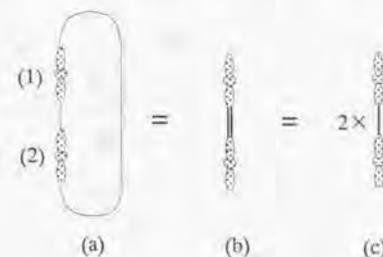


Fig. 6.2.1 面間遷移強度の取り扱い

この際、2層の周期境界条件は、孤立したバイレヤーではなく、上図(a)のような、バイレヤーの積層構造を記述している事に注意が必要である。この場合、 c 軸方向の遷移強度は孤立バイレヤーの場合に比べて、2倍に評価されてしまう。したがって、2層周期境界条件をとり、所与の遷移強度に対して、 c 軸方向のみ1/2倍する事で、孤立バイレヤーを記述出来る。

6.3 混晶比に依存した磁気構造転移

327構造に対して計算された磁気軌道相図を Fig. 6.3.1 に示す。キャンティング、格子歪みは考慮されていない。横軸は混晶比、縦軸は t_{xy} 局在スピン間の反強磁性相互作用 J_s である。層状構造を反映して、多くの領域で $|x^2-y^2\rangle$ の軌道が最適化されており、スピン空間につき等方的な spin G 相、spin F 相においても、 $|x^2-y^2\rangle$ の軌道が出現する。これ以外の軌道構造としては、 $x < 0.2$ での spin F 相で orbital G (100,-100) が、 $x=0.7$ 辺りの spin F 相では、orbital A (-40,40) が最適化される。以下、 $|x^2-y^2\rangle$ を p-orbital (planer)、それ以外の軌道構造(特に、spin F、 $x < 0.2$ での orbital G (100,-100)) を n-orbital (non-planer) と記する事にする。

相境界の大域的形状は113系の場合 (→ Fig. 5.4.1) の場合とほぼ同じである。 J_s (FA) の非単調な形状は、 $J_s=0$ で実現されている spin F が、低ドープ域 ($x < 0.2 \sim 0.3$) での超交換相互作用 (→ §4.1) 起源のものから、高ドープ域 ($x > 0.2 \sim 0.3$) での二重交換起源のものへと変化する事を反映している (→ §5.4.2)。この非単調な振る舞いは、113系と同様、spin A 相のリエントラントを帰結する J_s の特徴的なエネルギースケールである数 meV 程度の領域に対しては、Fig. 6.3.1 の矢印(a) に示したように、混晶比の増加に伴って、spin F 相から spin A 相に磁気構造転移する。実験で観測される、 $x_{sp} \approx 0.3$ から 0.5 に向かう磁気構造転移 (spin F → spin A) は (→ Fig. 6.1.3)、こうしたリエントラントに対応すると思われる。これは、後述するように (→ §6.4)、La₂SrMn₂O₇ ($x=0$) の多結晶体で報告されている回折の結果 [BAT97] とも符合する。

327系で特徴的なのは、spin C 相の消失である。327系では、層状の結晶構造のため、 c 軸方向のホッピングが抑制される(計算の上では、§6.2に述べたように、 c 軸方向の遷移強度を1/2倍する事で表現される)。このため、 c 軸方向に二重交換強磁性をとる spin C 相はエネルギー的に不利となり出現しないのである(もちろん、相対的に不利なだけであって、結合-反結合分裂により面間遷移強度がエネルギーを安定化する機構が失われる訳ではない)。尚、最近の高ドープ域 ($x > 0.5$) における実験結果でも、spin C 相が出現しない事が確認されている [MIT00]。

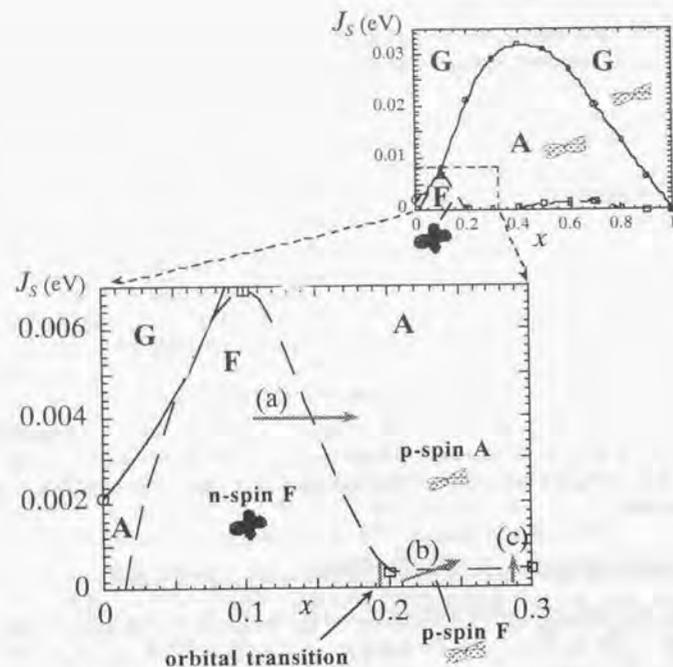


Fig. 6.3.1 327構造に対する相図。キャンテイング、格子歪みは考慮されていない。図中の矢印(a)~(c)については、§6.4に記述されている。

6.4 メタリックキャンテイング

有限のドーピングに対してキャンテ解が実現されるためには、 c 軸方向の遷移強度 t_c と、 $t_{2\sigma}$ スピン間の反強磁性相互作用 J_{σ} の比 t_c/J_{σ} が小さい事が必要とされた(→§5.6.2)。これは、二次元的軌道(形状が $|x^2 - y^2\rangle$ に近く、 t_c が小さいもの)によって実現される。 t_c は軌道構造として最適化される変数であり、最適化される軌道構造は、一般には、磁気構造と関連している。メタリックキャンテイングが生じるためには、磁気転移の過程において、キャンテ解の出現条件である二次元的軌道が保たれる事が必要とされる。113系の場合には、最適化される軌道構造が、spin FとAで異なっていたため、磁気転移の過程で軌道が変化してしまいメタリックキャンテイングが生じなかった。327系の場合には、spin F相の軌道構造として、比較的等方的に近い(non-planer)もの($x < 0.2$)と、二次元的なもの($x > 0.2$)が実現されている。前者とspin A相の磁気転移(Fig. 6.3.1の矢印(a))では、113系の場合と同じく、軌道構造が比較的等方的に近いものへと変化してしまうためメタリックキャンテイングは生じ得ない(→§6.4.1)。後者とspin A相の間の磁気転移(Fig. 6.3.1の矢印(b)及び(c))では、軌道構造が二次元的に保たれるためにメタリックキャンテイングを生じ得る(→§6.4.2)。

6.4.1 n-spin Fとp-spin A間の転移の場合

Fig. 6.3.1の矢印(a)に沿って($J_{\sigma} = 0.004$ eVに固定して)、 x を変化させた時に最適化されるキャンテ角の変化をFig. 6.4.1に示す。キャンテ角 η は、 $x=0$ での $\eta = \pi$ (spin A)から連続的に $\eta = 0$ (spin F, $x \sim 0.1$)まで変化し、母体物

質近傍のキャンテイング (de gennesのキャンテイング[DEG60]、→§5.6)を再現する。

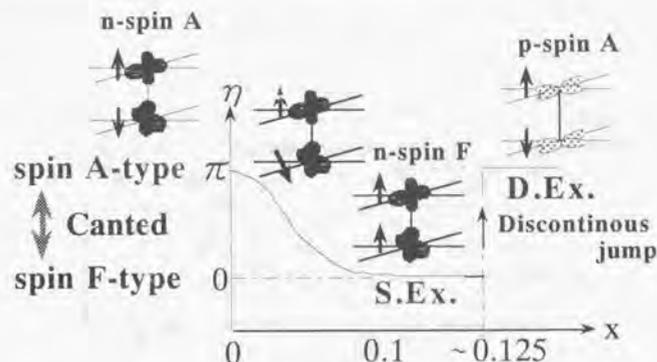


Fig. 6.4.1 キャンテ角の混晶比依存性

$x=0$ の多結晶体 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ の粉末回折実験では、spin FとAの磁気構造に対応するピークの共存が報告されているが[batlle97]、これは、酸素欠損により導入される少量のキャリアが、上図の低ドーピングで再現されているキャンテを引き起こしているものと理解する事が出来る。

$x=0.125$ 辺りで、磁気構造は spin Aへとリエンタントする(→Fig. 6.3.1 (a))、そこでのキャンテ角は不連続に $\eta = 0$ から π へ跳んでおり(→上図)、メタリックキャンテイング相は出現しない。リエンタントにおいては、軌道構造も不連続に変化する。低ドーピング側では、 $x=0$ で最適化される軌道構造 orbital G(100,-100)がリエンタント直前まで続いている。 $x=0$ の軌道構造は超交換相互作用を最適化する(占有-非占有軌道間の遷移強度 t_{σ} を最大化する)構造であるから、Fig. 6.4.1及び、Fig. 6.3.1のn-spin F相の成因は超交換相互作用であると考えられる。これは、spin F/Aの相境界 $J_{\sigma}(FA)$ の $x \sim 0.1$ でのピークが、超交換相互作用 J_{σ}/U_{σ} の増加に伴って成長するという§5.4.2の結果とも符合する。混晶域では、§5.4.2に述べたように、超交換機構と二重交換機構が競合する。 $x > 0.125$ では、後者が勝り、軌道構造は orbital F(0,0) $= |x^2 - y^2\rangle$ に1次転移してしまう。 $x > 0.125$ のspin A相から出発した場合、 x の減少にしたがって、磁気相はspin Fへと変化するが、この際、不連続な軌道構造転移が生じて、キャンテ解出現の条件である二次元的な軌道が保たれなくなる。このように、Fig. 6.4.1でメタリックキャンテイングが実現されないのは、軌道が不連続に転移してしまう事が本質となっている。

6.4.2 p-spin Fとp-spin A間の転移の場合

§5.6.2の考察によれば、磁気転移の過程で、軌道が二次元的に保たれれば、メタリックキャンテイングが実現するはずである。こうした条件は例えば、Fig. 6.3.1の相図上で矢印(c)のように、 J_{σ} の変化で磁気転移を駆動する事で実現出来る。 $x=0.3$ では、 $J_{\sigma} = 0$ で、p-spin F相(軌道状態が二次元的、すなわち、 $|x^2 - y^2\rangle$)が実現される。したがって、 $x=0.3$ に固定し、 J_{σ} を増加させる事で、軌道状態の変化無しに磁気転移をもたらす事が出来る。この過程の、いくつかの J_{σ} につき、エネルギーをキャンテ角の関数としてプロットしたものをFig. 6.4.2に示す。 $J_{\sigma} = 0$ での鞍点 $\eta = 0$ (spin F)が、 J_{σ} の増加と共に有限のキャンテ角 ($0 < \eta < \pi$) を経て、 $J_{\sigma} = 1$ meVで鞍点 $\eta = \pi$ (spin A)に移行している事が分かる。このように、軌道が二次元的に保たれる場合には、磁気転移においてメタリックキャンテイングが出現する。

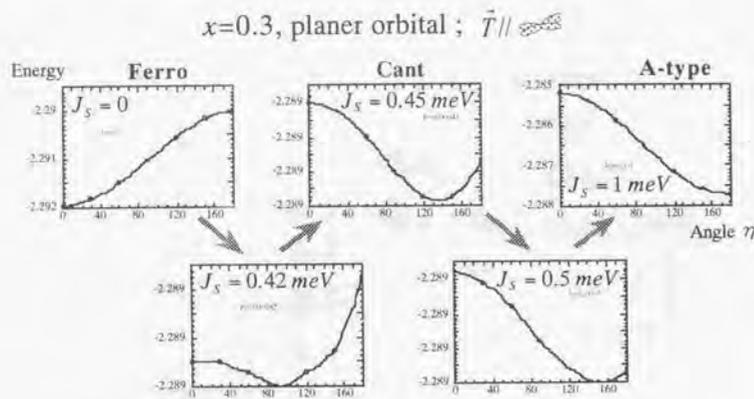


Fig. 6.4.2

(5.6.5)式を満たす t_i を与える事が、ここでの「二次元的な軌道」の定義であるから、 $|3z^2 - r^2|$ 成分を若干、線形結合させた軌道状態に対しても、キント解は出現し得る(→Fig. 6.4.3)。

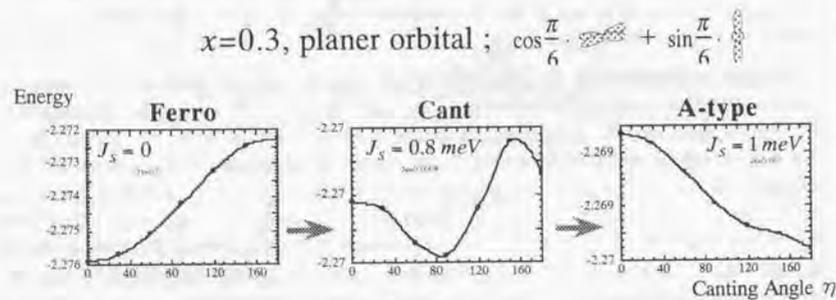


Fig. 6.4.3

Fig. 6.4.2, 6.4.3のいずれの場合も磁気転移は1次転移である(§5.6.1より, spin A相はキヤンティングに対して安定であるから(→Fig. 5.6.2 (b)), 例えば, Fig. 6.4.2のspin Aの解($J_S=1 \text{ meV}$)と、キント解($J_S=0.5 \text{ meV}$)との間の転移は1次となっているはずである(Fig. 6.4.2からは直接には読み取る事は出来ない)。すなわち、 $J_S=1 \text{ meV}$ から J_S を減少させて行くと、 $\eta=\pi$ を絶対安定点に保ったまま、もう一つの準安定点 $\eta < \pi$ が出現し、ある J_S で $\eta < \pi$ が絶対安定に転じた後、 $\eta=\pi$ の鞍点が消失する。Fig. 6.4.3の場合には、 $J_S=0.8 \text{ meV}$ で、 $\eta=\pi$ が準安定点として残っており、こうした様子を読み取れる。そこで、実際、(5.6.3)式のモデル(Fig. 5.6.1の矩形バンドに対応)を用いて、 J_S の変化による磁気転移を解析してみよう。

キント角の鞍点は、 t_{12} スピン間の反強磁性相互作用のエネルギー利得 ΔE_s と、 e_g キャリアを介した二重交換相互作用による運動エネルギー利得 ΔE_m の和

$$\Delta E(\xi) = \Delta E_s(\xi) + \Delta E_m(\xi) \quad , \quad \xi = \cos \frac{\eta}{2} \quad (6.4.1)$$

を最小化する解として得られ、各々の項は、

$$\Delta E_s(\xi) = J_s(2\xi^2 - 1) \quad , \quad \Delta E_m(\xi) = \begin{cases} -t_x^2 N_f \xi^2 & (\text{for } \xi < \xi_c = \frac{x}{N_f t_x}) \\ -t_x \cdot x \cdot \xi & (\text{for } \xi > \xi_c) \end{cases} \quad (6.4.2a,b)$$

と与えられる(→§5.6)。 $\xi = \cos(\eta/2)$ より、 $\xi > 1$ の場合には、常に $\xi < \xi_c$ となり、(6.4.2b)は常に上の行を与える。この場合には $\Delta E(\xi) = (2J_s - t_x^2 N_f) \xi^2$ となり、キント解は出現せず、係数 $(2J_s - t_x^2 N_f)$ の正負を反転させる J_s において、鞍点はspin A ($\xi=0$)とspin F ($\xi=1$)の間を跳び移る。物理的には、最大限の面間遷移強度による結合反結合分裂を以てしても、キャリア数が大きすぎるために、Fig. 5.6.2 (b)のような十分な分裂領域に持っていけない場合に相当している。

一方、 $\xi < 1$ の場合には、 $\Delta E_s(\xi)$ は、 ξ を境に依存性を変える(→Fig. 6.4.4)。

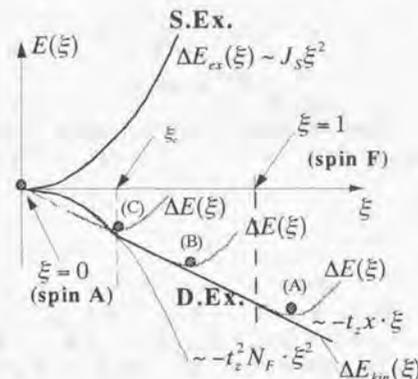


Fig. 6.4.4

$\xi > \xi_c$ の領域では、 $\Delta E(\xi) = J_s(2\xi^2 - 1) - t_x \cdot x \cdot \xi$ となり、その鞍点は $\xi = \xi_c = t_x \cdot x / 4J_s$ と与えられる。 J_s を0から増加させていくと、鞍点 ξ_c は ∞ から減少して来るが、 $\xi = \cos(\eta/2)$ であるから、 $\xi_c > 1$ の解は $\eta=0$ に飽和した状態 (spin F)に相当する(→Fig. 6.4.4 (A))。 J_s をさらに増加させ、鞍点が $\xi \leq \xi_c \leq 1$ の領域にある場合が有限のキント角に相当する(→Fig. 6.4.4 (B))。 $\xi \leq \xi_c$ では、もはや $\Delta E_m(\xi)$ は依存性を変え、

$$\Delta E(\xi) = J_s(2\xi^2 - 1) - t_x^2 N_f \xi^2 \quad (6.4.3)$$

となるから、鞍点は ξ_c ではなく、

$$\xi_c = \begin{cases} 0 & (\text{for } J_s \geq \frac{t_x^2 N_f}{2} = J_s^{(1)}) \\ \xi_c & (\text{for } J_s < J_s^{(1)}) \end{cases} \quad (6.4.4)$$

となる。以上まとめると、鞍点の変化を J_s の関数として、Fig. 6.4.5のようにプロットする事が出来る。 $\xi_c \geq 1$ が $J_s \leq J_s^{(1)} = t_x \cdot x / 4$ 、 $\xi_c \leq \xi_c \leq 1$ が $J_s^{(1)} \leq J_s \leq J_s^{(2)} = t_x^2 N_f / 4$ の領域に相当し、 $J_s^{(2)}$ で ξ_c に到達した鞍点は、 $J_s^{(2)} = t_x^2 N_f / 2$ で、(6.4.3)式の ξ^2 の係数が符号を変えるまで、 ξ_c に留まる。

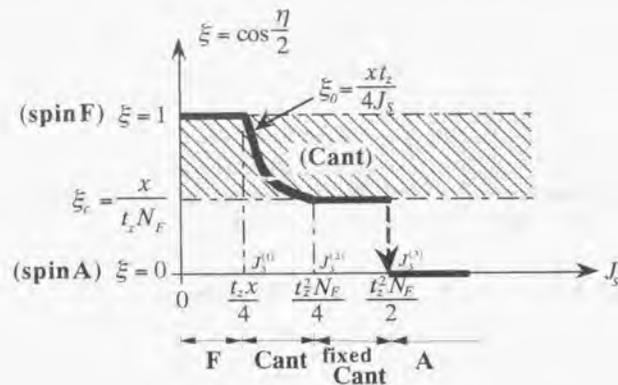


Fig. 6.4.5 鞍点解の変化

以上から、メタリックキャンテイングを伴った磁気転移においても、spin A金属相への転移は、必ず1次転移となる事がわかる。§5.6で述べた、spin A金属相のキャンテイングに対する安定性が、この事を導いている本質となっている(→Fig. 5.6.2 (b))。

6.5 格子歪みの効果

spin A/F相間の磁気転移は二重交換機構と超交換機構の競合 t_z/J_s によって規定される。§6.4.2の計算では、この比を J_s の変化によって制御した事に対応する。格子歪みを考慮しない場合には、 t_z は軌道構造の最適化において決定される変数であり、軌道が不連続に転移する事から、 t_z を連続的に変化させる事が出来ない(→Fig. 6.4.1)。ヤーンテラー歪みとの静電結合(ヤーンテラー結合)を考慮すれば、軌道構造を外場(軌道磁場)によって制御する事が可能となる(→§3.4.2)。但し、この場合にも、軌道の連続変化は不可能であると言うのが、本節における帰結である。

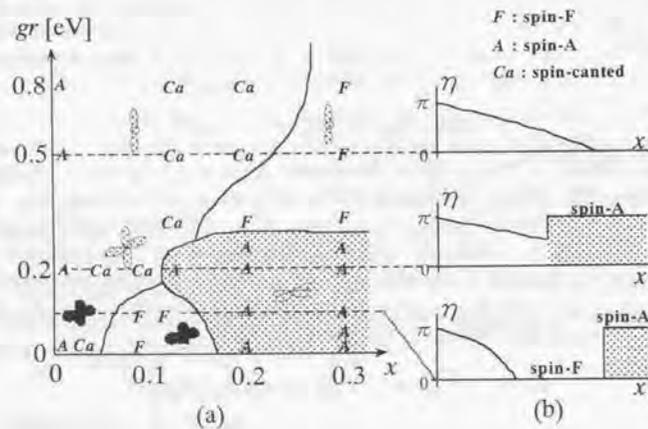


Fig. 6.5.1 格子歪みとの結合を変数とした相図

ヤーンテラー結合項

$$H_{\eta} = g r \sum \vec{T}_i \cdot \vec{v}_i \quad (6.5.1)$$

を考慮して、混晶比 x と、ヤーンテラー結合 g を変数とした場合の磁気/軌道相図をFig. 6.5.1に示す。 g は結合定数で、

$$\vec{v}_{i,j} = \begin{pmatrix} \sin \Theta_{i,j} \\ 0 \\ \cos \Theta_{i,j} \end{pmatrix}, \quad (\Theta_i, \Theta_j) = (0, 0) \quad (6.5.2)$$

の2-副格子をとると、 r は MnO_6 八面体の c 軸伸長の大きさを表わし(→§3.4.2, §B.2)。 $g r$ の増加は $|3z^2 - r^2|$ を安定化する。観測される格子歪み[MRT98b]を参考に $r=0.01$ に固定し(→§F.2.2)。 g を変化させている。 J_s は 0.004 eV に固定して計算した(→Fig. 6.3.1 矢印(a)に相当)。 spin A相の領域は常に1次転移線で囲まれており(→Fig. 6.5.1)。さらに相境界では軌道状態が不連続に変化し、メタリックキャンテイングを実現する事が出来ない($g r=0.2$ のライン上では、spin A相に隣接してキャンテイングが出現しているが、これは、同図(b)より、母体絶縁体のspin Aからキャンテントした d Gennesのキャントである)。 spin A相が1次転移線で囲まれる事は、前節の考察(→Fig. 6.4.5)を数値的に検証している事に対応している。ここで、興味深いのは、軌道磁場によっても軌道構造を連続に変化させる事が出来ないと言う事である。軌道磁場によって $|x^2 - y^2|$ に $|3z^2 - r^2|$ 成分を徐々に導入する事が出来れば、 t_z/J_s を連続的に増加させる事が出来るから、これによってメタリックキャンテイングを経た磁気転移を実現出来るはずである。ところが、こうした $|x^2 - y^2|$ に $|3z^2 - r^2|$ がわずかに線形結合した二次元的な軌道状態」というのは、軌道磁場によって実現する事が出来ない。この事は§6.7で詳しく述べるが、アイソスピンモーメントの言葉で次のように理解する事が出来る:

$|x^2 - y^2|$ は $+z$ 方向に配向したアイソスピンに対応する(→Fig. B.1.1)。 $|3z^2 - r^2|$ 成分をわずかに含んだ状態は、右図では、 $+z$ 方向からわずかに傾いた配向(アイソスピンキャント)に対応するが、軌道磁場は、 $|x^2 - y^2|$ とは正反対の $-z$ 方向に作用するから、最初 $+z$ 方向を向いたアイソスピンは、軌道磁場がある大きくなる迄、 $+z$ 方向で持ちこたえ、そこから、いきなり $-z$ 方向に向きを変える(スピフロップ転移)。このように、 c 軸伸長歪とのヤーンテラー結合では、軌道磁場が $|x^2 - y^2|$ に対して横磁場成分を持たないために、アイソスピンキャントの状態を作り出せないのである。

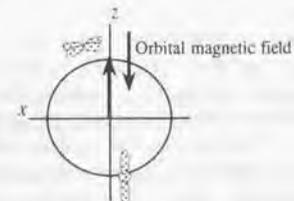


Fig. 6.5.2

6.6 実験との対応

実験で観測される、混晶比に依存した磁気転移(→Fig. 6.1.3)が、Fig. 6.3.1の相図にどのように対応するかを考えよう。 spin Fからspin Aへの転移をもたらしているのは、 t_z/J_s の減少である(→§5.6)。混晶によって、この量が増える機構としては、Fig. 6.1.3に示されている格子歪みの変化を介して、軌道秩序が変化するというシナリオが考えられてきたが(→§6.7)、軌道秩序の変化は前節に述べたように、 $|3z^2 - r^2|$ から $|x^2 - y^2|$ へのフロップ転移であって、軌道の不連続変化を伴うため、観測されるメタリックキャンテイングを説明出来ない(→§6.4, 6.5)。メタリックキャンテイングを帰結するような t_z/J_s の滑らかな変化は、軌道秩序の変化ではなく、むしろ軌道秩序を固定した下で、 t_z, J_s が格子歪みの変化を受けて、ボンド長依存性によって増加する事によって説明出来る:

酸素サイトを介した d -軌道間の実効的なホッピングは、ボンド長の $\sqrt{2}$ 乗に比例する事が擬ポテンシャル理論より導かれる[HAR80]。 c 軸方向のボンド長を l とすると、したがって、

$$t_i = t_i^{(s)} \propto t_i^s \quad J_s \propto [t_i^{(s)}]^2 \propto t_i^{2s} \rightarrow t_i/J_s \propto t_i^s \quad (6.6.1)$$

となる。軌道の転移を伴わなければ、混晶による格子のc軸収縮によって、 t_i/J_s は連続的に減少し、spin Fからspin Aへの転移を、メタリックキャンテイングを伴った形で駆動する事が出来る。

以上より、観測される磁気構造転移は、平均場相図上のFig. 6.3.1の矢印(b)に対応すると考えられる。概念図を下図に示す。

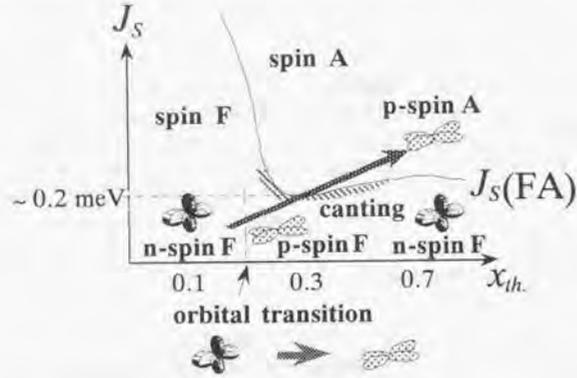


Fig. 6.6.1 実験との対応

$x_{op}=0.3$ で観測されるspin F相[KIM96-97, PER98, HIR98, MRT98b, KIM98, KBT98]は、上図のn-spin F相に対応する。 x が増加すると軌道構造は1次転移し、二次元的な軌道を持ったp-spin F相に変化する(上図, $x_0 \sim 0.125$)。付録Jに述べるように、二次元的な軌道は磁気容易軸をab面内に持つから、観測される容易軸の転移($x_{op}=0.32$) [ARG972, HIR98, KBT98]が、この軌道転移に対応すると考えられる。軌道の転移が1次転移である事[OKA99]も、この実験事実と符合する。 x の増加により格子歪みがc軸方向に収縮する事により、 $t_i/J_s \propto t_i^s$ が減少する。これにより、p-spin Fはp-spin A相へと磁気転移する。この磁気転移では、軌道構造が二次元的に保たれるため、メタリックキャンテイング($0.38 < x_{op} < 0.48$) [MIT97, ARG971, ARG972, PER97, HIR98, KBT98]を伴った転移となる(→§6.4)。

6.7 格子歪みと軌道状態

ドーピングによるヤンテラー格子歪みの系統的な変化は(→Fig. 6.1.3)、あたかも格子歪みが磁気構造転移の駆動力となっているような印象を感じさせる。実際、ドーピングによる磁気構造の変化に対して、当初考えられたシナリオは以下のようなものである:ドーピングに伴いc軸収縮するヤンテラー歪みが、ヤンテラー結合(格子と軌道との静電結合)を通じて $|x^2-y^2\rangle$ 軌道を相対的に安定化する。この機構により、ドーピングに伴って $|3z^2-r^2\rangle$ 軌道の成分が減少して面間の二重交換相互作用が徐々に失われ、キャンテイングを経てspin A相に移行するといものである。ところが、こうした静電結合による軌道の変化からは、連続的に $|3z^2-r^2\rangle$ 成分を失うような軌道の変化は導けないのである:

Fig. 5.7.3の $|\theta_{ij}\rangle$ として、 $|3z^2-r^2\rangle$ がわずかに線形結合した波動関数 $[\sqrt{1-\epsilon^2} \cdot |x^2-y^2\rangle + \epsilon \cdot |3z^2-r^2\rangle]$ を考えよう。ここで、軌道偏極は十分大きいならば、この軌道状態と、実際の電子の軌道状態は同一視出来る(→§5.7.2) $|3z^2-r^2\rangle$ 、 $|x^2-y^2\rangle$ は、共に、ab面内に於いて等方的な電荷分布を与えるが、Fig. 6.7.1に示したよう

に、 $|x^2-y^2\rangle$ と $|3z^2-r^2\rangle$ では位相の角度依存性が異なるので、 $[\sqrt{1-\epsilon^2} \cdot |x^2-y^2\rangle + \epsilon \cdot |3z^2-r^2\rangle]$ の電荷分布はab両方向で等価ではなくなる。



Fig. 6.7.1

この場合には系全体でのab面内の等方性を保つように、軌道は下図のように交番した秩序構造を組む。



Fig. 6.7.2

113系の相図に於いて、線形結合した波動関数 $[\sqrt{1-\epsilon^2} \cdot |x^2-y^2\rangle + \epsilon \cdot |3z^2-r^2\rangle]$ が鞍点となった場合にorbital Aが帰結されるのは、この事による。一方、327系では、観測される格子歪みは局所的にも、ab方向が等価と考えられているから、このような歪みが静電結合を通して安定化する軌道構造は、 $|3z^2-r^2\rangle$ か $|x^2-y^2\rangle$ かのいずれかとなる(上記のように、ab方向に等価な電荷分布を与えるのは、このいずれかの軌道のみである)。したがって、ヤンテラー結合(静電結合、あるいはイオン結合)による軌道構造の変化は $|3z^2-r^2\rangle$ から $|x^2-y^2\rangle$ への不連続変化であって、この場合には磁気転移もspin Fからspin Aへと不連続変化となり、観測されるメタリックキャンテイングを説明する事は出来ない。これは、§6.5の軌道磁場による軌道変化の計算結果とも符合する。

軌道構造を決めるもう一つの要因は、電子雲の重なりを通じた運動エネルギーを最適化という機構(共有結合性)である。これが、Fig. 6.3.1の相図で軌道構造を変化させている要因である。§6.4.1で明らかになったように、共有結合性による機構によっても軌道構造転移は不連続である。このように、 e_g 軌道のイオン結合性及び共有結合性はいずれもドーピングによる軌道の不連続変化を帰結する。両者が共存した場合の計算結果がFig. 6.5.1に対応するが、ここでも軌道変化は不連続である。

このように、軌道秩序状態(軌道固体)の範囲では、 e_g 軌道の $|3z^2-r^2\rangle$ 成分を連続的に減少させる事はイオン結合性、共有結合性のどちらからも不可能であり、メタリックキャンテイングを説明する事が出来ない。§6.4で明らかとなったように、メタリックキャンテイングの出現を説明するためには、軌道形状が、少なくとも鞍点解では二次元的に保たれる必要がある。したがって、Fig. 6.1.3の磁気転移では、軌道の鞍点は、磁気転移に先駆けて $|3z^2-r^2\rangle$ から $|x^2-y^2\rangle$ へ不連続転移し、続いて、軌道が $|x^2-y^2\rangle$ に保たれたまま磁気転移が生じると考える得ないのである。この場合、 $x=0.32$ で観測される容易軸の不連続転移が軌道構造転移点に対応付けられる。格子歪みは e_g 軌道を変化させるのではなく、 J_t/t_i のボンド長依存性を通じて磁気構造を変化させる(§5.7.2に述べたように、結晶における $|x^2-y^2\rangle$ は錯体のそれとは異なり面内にも二重交換相互作用を持ち、 $J_t=0$ ではspin Fが帰結される。格子歪みのc軸収縮が $t_i/J_s \propto t_i^s$ を滑らかに増加させてspin Aへの磁気転移が駆動する。

この際、残された問題は、格子歪みの変化をもたらしている要因は何かと云う事である。これには2つの可能性が考えられる:1つ目は、格子歪みの変化はイオン半径の整合性などといった電子状態と無関係な要因で生じて

いて、ヤーンテラー静電結合は小さく、軌道は格子歪みを感じないという可能性である。この場合には、磁気転移において二次元的な軌道が保たれる事と格子がc軸方向に収縮する事とは何ら矛盾しない。但し、この可能性に関しては、錯体を仮定したマードルンエネルギーの見積りにおいて、観測される格子のc軸収縮は $|x^2 - y^2|$ を安定化するのに十分な静電結合の強さを持つという否定的な結論が得られている[MRT-p]。

もう一つの可能性は、鞍点解からの軌道ゆらぎが $|3z^2 - r^2|$ 成分をもたらしている(→§5.7.2)というものである。この場合、spin Fからspin A相に向けて軌道揺らぎは減少するから(→§5.5.1)、これに伴って $|3z^2 - r^2|$ 成分が減少し格子のc軸収縮の傾向と矛盾しない。さらに、 $|3z^2 - r^2|$ 成分が連続に変化する事も可能である：

$\psi_{x^2-y^2}$ と $\psi_{3z^2-r^2}$ の静的結合の場合には、

$$|a \cdot \psi_{x^2-y^2} + b \cdot \psi_{3z^2-r^2}|^2 = a^2 |\psi_{x^2-y^2}|^2 + b^2 |\psi_{3z^2-r^2}|^2 + ab [\psi_{x^2-y^2}^*(\vec{r}) \psi_{3z^2-r^2}(\vec{r}) + \psi_{3z^2-r^2}^*(\vec{r}) \psi_{x^2-y^2}(\vec{r})] \quad (6.7.1)$$

($0 = \langle x^2 - y^2 | 3z^2 - r^2 \rangle = \int d^3r \cdot \psi_{x^2-y^2}^*(\vec{r}) \psi_{3z^2-r^2}(\vec{r})$; 直交であっても $\psi_{x^2-y^2}^*(\vec{r}) \psi_{3z^2-r^2}(\vec{r})$ 自身は値を持つ事に注意)

で、この第3項がFig. 6.7.1での、ab方向に非等価な電荷分布を与えるが、動的結合であれば、時間平均

$$\begin{aligned} & \left\langle |a(\tau) \cdot \psi_{x^2-y^2} + b(\tau) \cdot \psi_{3z^2-r^2}|^2 \right\rangle \\ &= \langle a^2(\tau) \rangle |\psi_{x^2-y^2}|^2 + \langle b^2(\tau) \rangle |\psi_{3z^2-r^2}|^2 + \langle a(\tau)b(\tau) \rangle [\psi_{x^2-y^2}^*(\vec{r}) \psi_{3z^2-r^2}(\vec{r}) + \psi_{3z^2-r^2}^*(\vec{r}) \psi_{x^2-y^2}(\vec{r})] \end{aligned} \quad (6.7.2)$$

において、 $\langle a(\tau)b(\tau) \rangle$ は、 $a(\tau), b(\tau)$ が π 位相差を持つ事で $\langle a(\tau)b(\tau) \rangle = 0$ となり、結局、

$$\left\langle |a(\tau) \cdot \psi_{x^2-y^2} + b(\tau) \cdot \psi_{3z^2-r^2}|^2 \right\rangle = \langle a^2(\tau) \rangle |\psi_{x^2-y^2}|^2 + \langle b^2(\tau) \rangle |\psi_{3z^2-r^2}|^2 \quad (6.7.3)$$

となり、ab方向に等価な電荷分布を与えながら、 $\psi_{3z^2-r^2}$ 成分を持つ事が可能となる。

層状構造における運動エネルギーの安定化が鞍点解 $|x^2 - y^2|$ と、そこから帰結されるメタリックキャンテイングを導き、軌道ゆらぎのドーピング依存性が格子歪みの変化を説明するというシナリオである。尚、この軌道揺らぎが、327系のspin F相で観測されている光電子分光[DES97]や光学伝導度[ISK98]の物性異常をもたらしている可能性も考えられる。

6.8 まとめ

327系で観測される、ドーピングによる磁気構造転移を、格子歪みの変化も含めて考察した。平均場理論によって得られた相図は、 $x_{Sr} \approx 0.5$ で観測されるspin A相を、113系と同様のリエントラントとして再現する。実験的に観測される、メタリックキャンテイングを伴った磁気構造転移は、磁気転移の過程に於いて二次元的な軌道が保たれる事を意味している。軌道構造を保ったまま磁気転移を駆動するのは J_c/t_c のポンド長依存性である。以上のシナリオから、平均場相図を用いて、磁気転移とそこでのメタリックキャンテイング、磁気容易軸の1次転移が無矛盾に説明される。

7章 立方ペロブスカイトのスピンの波励起

マンガ化合物の混晶域は典型的な半金属を構成する。混晶域に於いて観測されるスピンの波励起は、この系の1つのあらわれである。本章では、§3.5で展開した乱雑位相近似の枠組みにより、立方ペロブスカイト $A_{1-x}B_xMnO_3$ のスピンの波励起を論じる。§7.1で実験事実を概観し、計算結果を§7.2、§7.3に述べる。§7.4では、これらの計算結果を基に、実験との対応、解釈が論じられる。§7.5にまとめをおこなう。

7.1 立方ペロブスカイトのスピンの波励起 (実験的背景)

スピンの波励起のプロブである中性子散乱実験は、マンガ化合物の巨大磁気抵抗効果と磁性の関連を明らかにする目的で、当初、spin F相の磁気転移温度 T 近傍におけるスピンドライブミクスを主な対象として行われた[LYN96, BAO97]。そうした中で、 $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ [MAR96]、 $La_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3$ [PER96]の低温秩序相に、最近接相互作用のハイゼンベルク模型でよくフィットされるような正常なスピンの波励起の分散が観測される事が明らかになった。このようなスピンの波励起が、 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ の混晶比 x を系統的に変化させて調べられた[END97, HIR97]。そこでは、 x の増加とともにスピンの波励起の剛性率(spin stiffness)が増加する事が観測され(→Fig. 7.1.1)、キャリアの増加に伴う二重交換相互作用の増加を反映するものと解釈された[END97]。

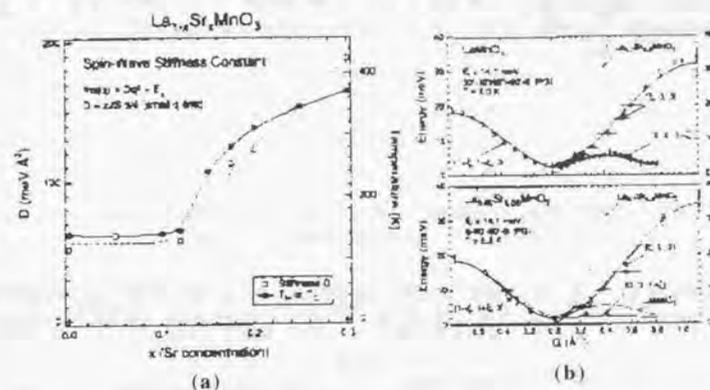


Fig. 7.1.1 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ で観測されるドーピングによる剛性率の増加(→(a))と、ノーマルな分散曲線(→(b))。 (a)は[END97]、(b)は[HIR97]より転載。

母体物質と混晶物質の磁気構造の違いを反映した剛性率の異方性の変化も観測された[END97]。spin A構造をとる母体物質 $LaMnO_3$ では二次元的なスピンの波励起が観測されるのに対し[HIR96]、spin F構造の混晶物質では、等方的なハイゼンベルク模型ではよくフィットされる分散が観測される[MAR96]。このような次元クロスオーバーは $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ のspin A相へのリエントラント(→§5.4.1)においても観測される($x \approx 0.3$ のspin F相では等方的[FER98]、 $x \approx 0.55$ のspin A相では二次元的[YOS98]な分散が観測される)。バンド幅の比較的狭い $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ [FER98]、 $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ [HWA98]のspin F相では、分散曲線がゾーンバンドリ近傍でソフト化する事が報告された(→Fig. 7.4.1)。こうしたソフト化は、広バンド系 $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ [MAR96]、 $La_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3$ [PER96]では観測されず($La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ については、詳細に見ると、ソフト化が存在すると言う指摘も有る[LYN99])、その起源が問題とされた(→§2.2)。こうした事から、バンド幅の狭い物質 $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ 、 $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ 、 $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ のスピンの波励起、転移温度などが詳しく調べられた。これら物質では、スピンの波速度(動的剛性率)が殆ど一致するにも、

関わらず、転移温度がばらばらにしている事(二重交換機構からは説明出来ない)[ZNG98]、観測されるフォノンベクトルがスピン波スペクトルと交差する事が指摘され[DAI99]、これらを傍証として動的フォノン形成の機構[MIL95]が関与しているのではないかと論じられた。一方、バンド幅の広いLa_{1-x}Sr_xMnO₃では、T_cとスピン波速度はよく相関し二重交換機構で理解する事が出来る[END97]。

7.2 分散曲線

§3.5に述べたように、スピンの横揺らぎ成分(π_x, π_y)に対する有効作用

$$S_{sw} = \sum_{q\alpha} (\pi_x(q_\alpha + q_x, 0 + \Omega), \pi_y(q_\alpha + q_y, 0 + \Omega)) \begin{pmatrix} K_x & -K_x \\ K_y & K_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \pi_x(q_\alpha + q_x, 0 + \Omega) \\ \pi_y(q_\alpha + q_y, 0 + \Omega) \end{pmatrix} \quad (3.5.18)$$

の2次形式の係数から、対角化モード

$$K_\pm = K_x \pm iK_y \quad (3.5.19)$$

を構成すると、その波数依存性

$$\frac{K_\alpha(q, 0)}{\tilde{\alpha}} = \sum_{\alpha=x,y} C_\alpha q_\alpha^2 \quad (3.5.23)$$

が静的な分散関係を与える(係数 $\tilde{\alpha}C_\alpha$ が「バネ定数」に対応する静的剛性率を与える)。所与のxに対して、Fig. 5.4.1の平均場の鞍点解(→Table 7.2.1)を与えて、上式を計算する事で静的な分散曲線を得る事が出来る。

x=0.0	Spin A, Orbital C: (60,-60)
x=0.1	Spin F, Orbital C: (80,-80)
x=0.2-0.4	Spin A, Orbital F: (0,0)
x=0.5-0.9	Spin C, Orbital F: (180,180)

Table 7.2.1 平均場理論による鞍点解を与える磁気軌道構造(→Fig. 5.4.1)。但し、x=0.0の構造は観測されるヤーンテラー歪みが安定化する構造である(→§4.3)。

spin A, orbital F(0,0) ($|x^2 - y^2\rangle$)に対して計算される静的分散関係をFig. 7.2.1に示す。縦軸の $-K_1$ の負記号は正の分散が安定な鞍点に対応する事を表す。xの増加に伴って、交換相互作用は超交換起源から二重交換起

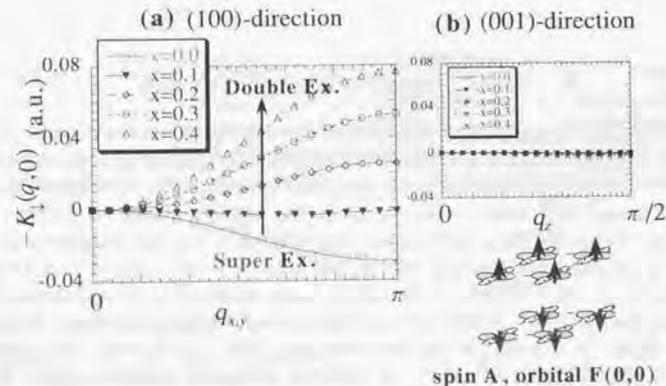


Fig. 7.2.1

源へと移行するはずである(→§5.4.2)。計算に於いては、前者はバンド間遷移、後者はバンド内遷移として表現される。§5.3に述べたように、 $|x^2 - y^2\rangle$ は、二重交換機構が最も効く軌道構造であるため、超交換から二重交換へのクロスオーバーが最も顕著にあらわれるはずである。実際、面内(100)方向の分散のxに対する変化は、このクロスオーバーに伴う剛性率の増加をよく再現している。x=0における面内の静的剛性率は負となっているが、これは、spin A, orbital $|x^2 - y^2\rangle$ の構造がx=0において不安定である事を意味している。この事は、次のようにして理解出来る。x=0では交換相互作用は超交換機構に起因する。その利得は、強磁性バンドで $t_{\text{intra}}/\tilde{\beta}$ 、反強磁性バンドでは $t_{\text{inter}}/\tilde{\alpha}$ となる(→Fig. 3.7.1)。現実的なパラメタでは $\tilde{\alpha} = \tilde{\beta}$ となるので($\tilde{\alpha}/\tilde{\beta} = 1.21$)、あるバンドが強磁性となるか、反強磁性となるかは、 $t_{\text{intra}}, t_{\text{inter}}$ の大小で決まる。 $|x^2 - y^2\rangle$ の軌道構造では、面内に対して、 $t_{\text{intra}} > t_{\text{inter}}$ となるから、超交換機構からは反強磁性結合が好まれ、この結果、面内強磁性のspin A構造に対しては構造が不安定となるのである。ドーピングに伴って、面内剛性率は正に転じるが(→Fig. 7.2.1)、これは超交換機構が二重交換機構に移行すると、今度は、 $t_{\text{intra}} > t_{\text{inter}}$ が強磁性結合を好むという事情を反映している。面間(001)方向の分散(Fig. 7.2.1 (b))は、面内の分散に対して、殆ど分散を持たない。これは、面間の交換相互作用が面内に比べて非常に小さい事を意味するが、 $|x^2 - y^2\rangle$ に対しては、 $t_{\text{intra}} = t_{\text{inter}} = 0$ となる事に符合する。

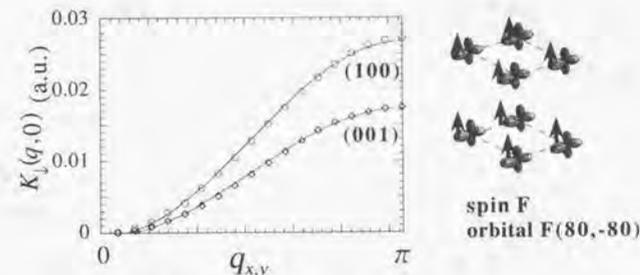


Fig. 7.2.2

次に、分散曲線のゾーンバウンダリまでの振る舞いを見てみよう。Fig. 7.2.2~Fig. 7.2.4に、spin F, spin A, spin C相各々について計算された分散曲線を示す。spin F相の分散曲線は、ゾーンバウンダリまで余弦曲線によくフィットし、ソフト化を生じていない。この事は、スピン波動起がほぼ、最近接の交換相互作用のみに支配されている事を意味

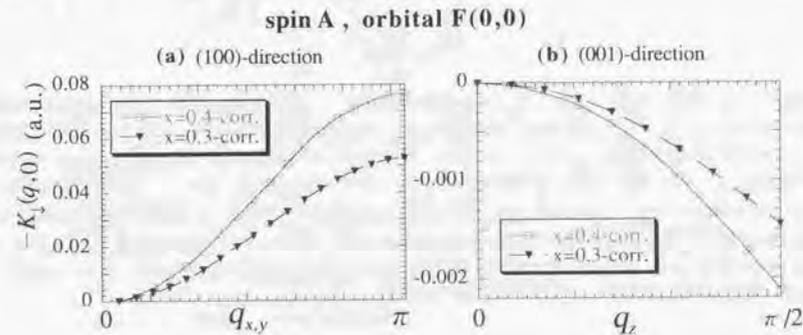


Fig. 7.2.3

している。Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ [FER98], Pr_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ [HWA98]で観測されるソフト化は、したがって、RPA理論の範囲では説明されない(→§7.4.1)。

spin A相の分散にも異常な振る舞いは見られない。§3.5に述べたように、計算はJ_c=0に対して行われているため、面内(001)方向)は負の剛性率を与える(J_c=0での安定相はspin Fである(→Fig. 5.4.1)。

spin C相では、面内(100)方向)の分散曲線が非単調な振る舞いを示す(→Fig. 7.2.4 (a), (b))。これは、超交換相互作用と二重交換相互作用の競合(→§5.4.2)が引き起こしているものと思われる。U/t₀ >> 1として超交換

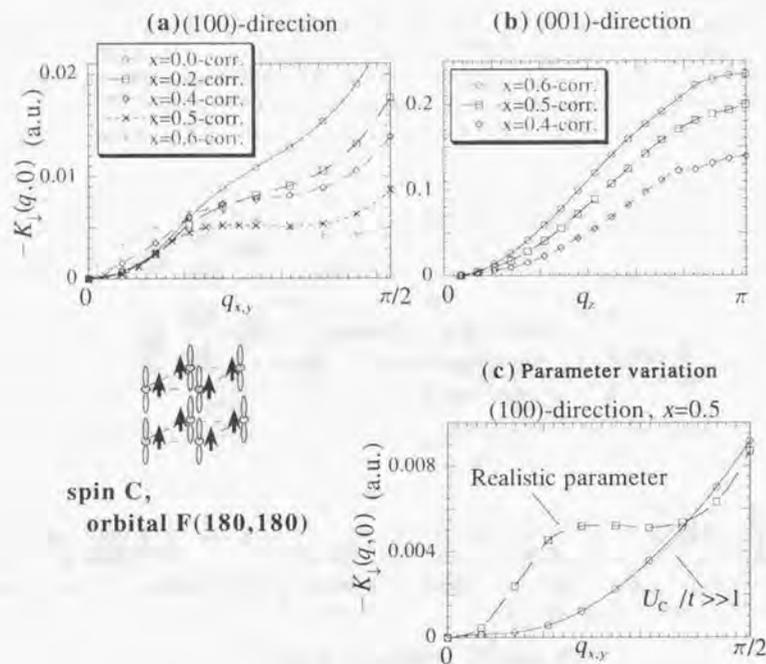


Fig. 7.2.4

機構の中間状態のエネルギーを高くして、超交換機構を抑えてやると、面内の分散曲線に見られた非単調な振る舞いが消える(→Fig. 7.2.4 (c))。この場合の曲線が、二重交換相互作用のみが伝搬するスピンの分散に対応する。剛性率は分散曲線のq²の立ち上がり係数に対応するが、超交換機構を含む現実的なパラメタに対する分散曲線では、U/t₀ >> 1の場合に比べて、超交換相互作用の分だけ剛性率が増加している事が見て取れる。spin C相の軌道秩序[3z²-r²]の場合、面内の占有軌道間遷移強度t_{xy}が小さく、反強磁性的結合によりバンド幅はさらに狭まるため、二重交換相互作用は小さく、混晶域でもわずかに残っている超交換相互作用(→§5.4.2)との競合が顕著となる。他の軌道秩序に対しては、混晶域では二重交換機構が超交換機構に比べて圧倒的に大きく、したがって、こうした競合は生じず分散曲線に非単調なふるまいがあらわれないのである。

7.3 剛性率の混晶比依存性

7.3.1 J_sの算定

t_{xy} スピンからの寄与を加えた全体のスピンの剛性率 $D_{total}^{xy} = J_{total}^x S_{total}^2$ (→§3.5.2)を得るためには、J_sの値が必要となる。これは(動的)剛性率の異方性の実験値 $R = (D_{xy}^{dyn}/D_{zz}^{dyn})^2$ から次のように算定できる:

(3.5.32), (3.5.33)より、t_{xy} スピンを含めた全体の剛性率は

$$D_{total}^{xy} = D_{xy}^{static} \pm J_s \cdot S_{total}^2 \quad (7.3.1)$$

と与えられる。付録1より、(動的)剛性率を与える慣性項の係数(3.5.22)式の左辺におけるΩの係数)は等方的であるから、(動的)剛性率の異方性比 $R = (D_{xy}^{dyn}/D_{zz}^{dyn})^2$ を、静的剛性率のそれぞれ、

$$R = (D_{total}^{xy}/D_{total}^{zz})^2 \quad (7.3.2)$$

と等置出来る。(7.3.1), (7.3.2)を所与の実験値RからJ_sについて解く事によりJ_sを算定する事が出来る。これにより、LaMnO₃の実験値[HIR96]から、R=7.6、J_s=0.997 meV、Nd_{0.4}Sr_{0.6}MnO₃ [YOS98]からは、R=10.4でJ_s=1.4 meVと算定される。これらは平均場理論による見積もり(J_s~8 meV)[ISH96, MAE98b]よりも、むしろ、CaMnO₃のNeel温度から見積もられたJ_s~0.8 meV[GOC60]に近い。上記の算定から、以後、J_s=1.0 meVとして、 $D_{total}^{xy} = J_{total}^x S_{total}^2$ を算定した。

7.3.2 混晶比依存性

スピンの剛性率 $D_{total}^{xy} = J_{total}^x S_{total}^2$ のx依存性をFig. 7.3.1に示す。剛性率は、Table 7.2.1の最適化構造に対して計算された分散曲線をフィッティングして得られる D_{xy}^{dyn} (→(3.5.30)式)に、t_{xy} スピンからの寄与を加えて求めたもので

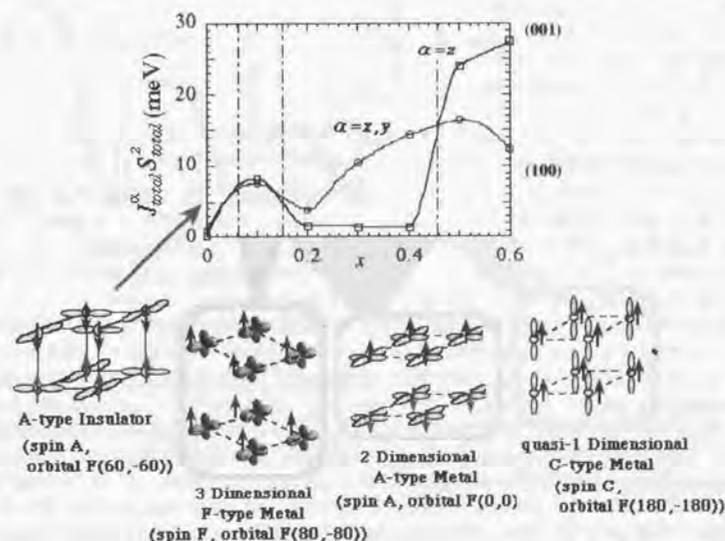


Fig. 7.3.1

ある(→§3.5.2)この際、 $J_c=1.0$ meVとした(→§7.3.1)。面内(100)方向と面間(001)方向を比較すると、絶縁相からspin F相までは両者がほぼ等しい等方的な励起を与えるのに対し、spin A相、spin C相では、異方的なものに変化している。これは、軌道構造の異方性を反映している。低ドープ域($x < 0.2$)では占有軌道(図示されているもの)間の遷移強度 t_{ij} ではなく、占有非占有軌道間遷移強度 t_{ij} の異方性が反映される事に注意したい(→§6.4.1)。 $x=0.2$ で剛性率が一旦落ち込むのは、軌道構造が不連続に転移する事に対応する(→Fig. 6.4.1)；高ドープ域での二重交換チャンネルの最適化に向けて軌道構造が $|x^2 - y^2|$ に変化する。この時、剛性率の増加を担っていた超交換チャンネルが効かなくなる事により剛性率が一旦減少するのである。 $x=0.5$ までの面内剛性率の増加は、ドープングにより二重交換相互作用が増加する事を反映している。面間の剛性率は、 $|x^2 - y^2|$ がこの方向に二重交換チャンネルを殆ど持たない事から、 $x < 0.5$ で小さい値をとる。 $x=0.5$ で軌道が $|3z^2 - r^2|$ に転移すると、面間の二重交換チャンネル(→ t_{ij})が開く事により、この方向の剛性率が大きく増加する。再現された剛性率の大きさは、実験値とは同じエネルギースケールを与えている(→§7.4.3, §7.4.4)。

7.4 考察

7.4.1 ソフト化の起源

ゾーンバウンダリ近傍で観測される分散のソフト化は、§7.2の計算結果では再現されなかった。この事は、第一原理計算に基づいた、ソフト化の起源に関する議論[SOL98]に大きく関連する；第一原理計算による見積もりでは、次近接相互作用の大きさが、最近接相互作用の大きさに比べて無視出来ない程度の有限値を持つ(但し、別の第一原理計算では、それほど大きな値は再現されないという指摘もある[FW00])。分散のコサイン依存性は、相互作用を最近接で打ち切る事による帰結であるから、次近接相互作用は分散の余弦曲線からのずれを与える。これが観測されるソフト化の起源なのではないかという議論である[SOL98]。我々の計算では一種の拡張ハバード模型のRPAによって分散を得ているから、交換相互作用は一般には最近接以上の長距離に及び得る(遷移強度は最近接のみで与えているが、そこから導かれる交換相互作用は一般には長距離に及んでよい)。

したがって、計算された分散がゾーンバウンダリまで余弦曲線に良くフィットする事は自明でない結論を与えている。この事は、スピン波動起が、ほぼ最近接相互作用のみに支配されている事を意味し、相互作用の長距離部分がソフト化の起源となるシナリオに対しては否定的である。これを拡大解釈するならば、ソフト化の起源を新たな物性機構に求める立場を支持するものとなる。例えば、同じく中性子散乱で観測されるフォノンスペクトルがスピン波分散と交差する事から、動的ポーラロンの機構[MIL95]がソフト化をもたらしているのではないかという議論がなされている[DA99]。観測されるソフト化は、[001]、[011]、[111]方向で、その程度が異なる(→Fig. 7.4.1)。この異方性に着目し、ソフト化の起源を軌道自由度と関連づけた議論もある[KHA99, NAG00]。このうち、§5.5に述べた軌道液体状態に基づく議論[NAG00]は、本研究と関連が深いので、ここに述べておく。

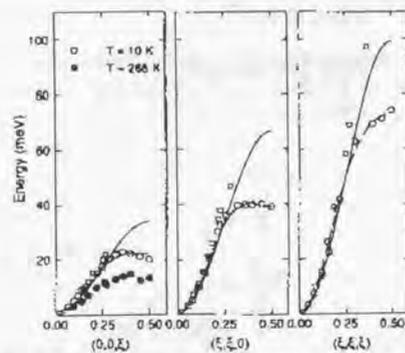


Fig. 7.4.1 $P_{1-x}S_r_xMnO_3$ で観測されるsoftening (HWA98)より転載)。

ソフト化が観測されるspin F相では、二次元的な軌道が動的に共鳴した状態が実現されている(→Fig. 5.5.1)。この状態は、時間平均としては等方的な遷移強度を与え、全ての方向が強磁性的に結合する。ところが、共鳴状態のある時刻のスナップショットを考えると(→Fig. 7.4.2)、二次元的な軌道の法線方向 \vec{n} と平行な方向には電子の遷移強度が抑えられ、強磁性的な二重交換相互作用が消えてしまう。この結果、 t_{2g} スピン間の反強磁性結合 J' のみが残り、この方向はスナップショットにおいては反強磁性結合となる。

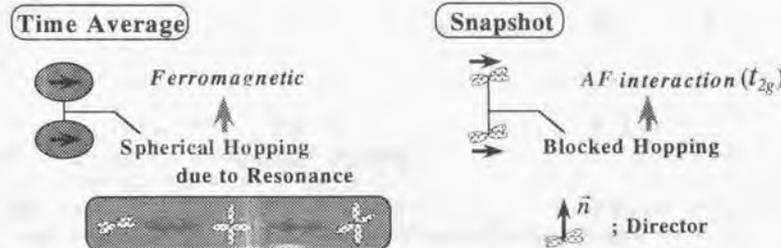


Fig. 7.4.2

このように、軌道のダイナミクスによって交換相互作用が瞬間的に反強磁性側にゆらく効果をも

$$H' = \lambda \sum_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j T_{ij}(i) \quad (7.4.1)$$

とモデル化して表現する事が出来る。但し、

$$T_{ij}(i) := n_{i\alpha} n_{j\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \quad (7.4.2)$$

で、 $\lambda > 0$ は上図のスナップショットにおける反強磁性結合の大きさを与える； \vec{n} (director)が、 α 方向に一致する時、 H' はスピン間に強磁性結合を与える。その結果、非摂動の二重交換相互作用

$$H_0 \sim -J \sum_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (7.4.3)$$

と併せて、この方向の交換相互作用を強磁性($-|J + \lambda| > 0$)に転じる。(7.4.2)は、 \vec{n} と $-\vec{n}$ が同等となるような、2階のテンソルで定義した液晶理論の秩序パラメタである。(7.4.1)の摂動項による最低次の自己エネルギー(→Fig. 7.4.3)を計算すると、波数 q に対して $(1 - \cos q)$ 依存性を持った分散曲線への補正が得られ[NAG00]。ゾーンバウンダリ近傍にソフト化を与える。さらに、二次元的な軌道の異方性を反映して、(111)方向では全ての方向からの自己エネルギー補正が互いに打ち消される結果、ソフト化は生じず観測されるソフト化の異方性を説明する事が出来る。



Fig. 7.4.3

7.4.2 軌道固体と軌道液体、軌道偏極

実験的に観測される(動的)剛性率の x 依存性(→Fig. 7.1.1 (a))は、強磁性絶縁相 $x_{sp} < 0.125$ でプラトー構造を持ち、強磁性金属相に転移した後($x_{sp} > 0.125$)急激に増加する。Fig. 7.3.1の面内(100)方向の(静的)剛性率の計算結果と比較すると、前者($x_{sp} < 0.125$)が $x_c < 0.2$ (計算におけるspin F相)の構造に、後者($x_{sp} > 0.125$)が $x_c > 0.2$ (計算におけるspin A相)に対応する。 $x_c > 0.2$ における剛性率の増加をもたらしているのは、軌道構造が二次元的なものに転移するためであった(→§7.3.2)。§5.5の軌道液体状態の描像に基づけば、強磁性金属相は局所的なspin A相の共鳴状態と考えられるから、実験における強磁性金属相の剛性率が、二次元的な軌道をとるspin

A相の計算結果に対応する事が理解出来る。実際、両者は定量的にもよい一致を示す(→Table 7.4.1)。一方、軌道秩序を伴ったspin F相(軌道固体)は、実験的には強磁性絶縁相に対応する。

Fig. 7.3.1において、剛性率が x と共に増加するのは、軌道偏極が生じている事に由来する。軌道偏極がない場合には、二重交換相互作用を担うキャリアは電子となるから(→Fig. 5.7.1)、剛性率は x ではなく $(1-x)$ にスケールして減少するはずである。実験的に観測される剛性率の x 依存性は、 x にスケールした増加を示しており(→Fig. 7.1.1 (a))、この事は、したがって、ホールが二重交換相互作用のキャリアとなる事を意味する。これは、強磁性金属相において軌道自由度が偏極している事を示唆する。

7.4.3 剛性率の定量比較

面内剛性率の実験値、理論値の比較をTable 7.4.1に示す。動的剛性率から、静的剛性率への換算は、(I.2.9)の強磁性の場合の表式を用いた。母体絶縁体では実験/理論で数倍の違いを生じているが、強磁性金属相では定量的にもよく一致している。計算は立方格子に対して行われているため、大きな斜方晶歪みを伴う母体絶縁相では(→§2.1.7)、金属相に比べて、ずれが大きくなったものと考えられる。実際、第一原理計算による研究[SOL95b]において、交換相互作用が斜方晶歪みに敏感に依存する事が指摘されている。強磁性金属相では格子歪みはほぼ立方晶で[MAR96,FER98]、この事が母体絶縁体に比べ、実験/理論の一致をよくしている事が理解出来るが、電子格子相互作用などによるポーラロニックな効果を考慮すれば、RPAの見積りは、これらによって低減されるはずである。実際、ポーラロニックな効果をボソン熱浴との相互作用

La _{1-x} Sr _x MnO ₃			
Magnetic Phase	A-type-Insulator	Ferro-Metal	A-type-Metal
Doping concentration	$x=0.0$	$x=0.3$	-
Dynamical stiffness	$D_{\text{dyn}} = 60 \text{ meV } \text{Å}^2$	$D_{\text{dyn}} = 188 \text{ meV } \text{Å}^2$	-
Reference (Temp.)	[hirota96,endoh97], 8K	[martin96], 27K	-
Lattice constant	$a=3.92 (5.541) \text{ Å}$; 註1	$a=3.87 \text{ Å}$; 註2	-
Static stiffness (experimental)	$D_s(x_{\text{exp}}) = 3.905 \text{ meV}$	$D_s(x_{\text{exp}}) = 11.61 \text{ meV}$	-
Static stiffness (estimated)	$D_s(x_a) = 1.05 \text{ meV}$		

Nd _{1-x} Sr _x MnO ₃			
Magnetic Phase	A-type-Insulator	Ferro-Metal	A-type-Metal
Doping concentration	-	$x=0.3$	$x=0.55$
Dynamical stiffness	-	$D_{\text{dyn}} = 165 \text{ meV } \text{Å}^2$	$D_{\text{dyn}} = 117 \text{ meV } \text{Å}^2$
Reference (Temp.)	-	[fernandez98], 10K	[yoshizawa98], 12K
Lattice constant	-	$a=3.86 \text{ Å}$; 註3	$a=3.79 (5.36) \text{ Å}$; 註2
Static stiffness (experimental)	-	$D_s(x_{\text{exp}}) = 10.24 \text{ meV}$	$D_s(x_{\text{exp}}) = 9.98 \text{ meV}$
Static stiffness (estimated)	$D_s(x_a) = 1.05 \text{ meV}$	$D_s(x_a = 0.3) = 10.53 \text{ meV}$	

註1: カッコ内の値はorthorhombicのunit cellに対する格子定数。

註2: almost cubic with rhombohedral distortionと報告されている。

註3: almost cubicであるが、詳しくはorthorhombicであると報告されている。

Table 7.4.1 剛性率の実験値と理論値の比較(→§7.4.3)。

$$H_{i,j} = \sum_{\alpha} g_{\alpha} (a_{\alpha} + a_{\alpha}^{\dagger}) C_i^{\dagger} C_j \quad (7.4.4)$$

で表現すれば、付録Kに示されるように、超交換相互作用 $J^{(SE)}$ 、二重交換相互作用 $J^{(DE)}$ はそれぞれ、

$$J^{(SE)} = J_0^{(SE)} \frac{U}{U - E_{\text{orb}}}, \quad J^{(DE)} = J_0^{(DE)} \cdot e^{-3r} \quad (7.4.5)$$

と低減される[KUG81,MAE99a]。但し、 E_{orb} は格子緩和の特徴的なエネルギー、 e^{-3r} はデバイファイナー因子であり、具体的な表式は付録Kに与えられている。金属相における実験/理論の比較では、こうしたポーラロニックな効果による低減が見受けられない。このような低減因子の不在は、二重交換模型に基づいた議論からも指摘されている[QUI98](→付録L)。

7.4.4 ポーラロニックな効果の不在と軌道偏極

前節に述べたように、金属相における剛性率の実験/理論の一致は、ポーラロニックな効果による低減因子の不在を示唆する。このような事をもたらす起源としては、軌道自由度の偏極(→§5.7)による機構が考えられる。

電子格子相互作用を含んだ電子系の相互作用は

$$H_{\text{el}} = -\tilde{\alpha} \sum_j \tilde{S}_j \cdot \tilde{S}_j - \tilde{\beta} \sum_j \left(\tilde{T}_j - \frac{g}{\beta} r_j \tilde{v}_j \right) \tilde{T}_j + a \sum_{\alpha} d_{\alpha}^{\dagger} d_{\alpha} \cdot Q^{(a)} \quad (7.4.6)$$

と書かれる(→§3.4.2、付録A)。結合定数 g, a の項が、それぞれヤーンテラーモード、及び、プリーシングモードの格子振動との相互作用を表す。ヤーンテラーモードは軌道自由度と結合して、その偏極に寄与するために、強相関極限で $\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}$ のエネルギースケールを消去したスピネス/オービタルレスのホロンの描像に於いては、ホロンのホッピング項

$$H_{\text{hopping}} = \sum_{\alpha} z_{\alpha}^{(i)} z_{\alpha}^{(j)} \cdot \sum_{\gamma} z_{\gamma}^{(i)} t_{\gamma}^{\alpha} z_{\gamma}^{(j)} \cdot h_i^{\alpha} h_j^{\alpha} \quad (7.4.7)$$

の係数部分 $z_{\alpha}^{(i)}$ として寄与する。但し、 $z_{\alpha}^{(i)}$ は、各サイトでのスピン($i=s$)、軌道($i=t$) 各々の分子場の方向 (θ_i^s, ϕ_i^t) を量子化軸にとった局所座標系への変換行列

$$U_i^{(i,\alpha)} = \begin{pmatrix} e^{i\theta_i^s} \cdot \cos \frac{\theta_i^t}{2} & -e^{-i(\phi_i^s + \phi_i^t)} \cdot \sin \frac{\theta_i^t}{2} \\ e^{i(\phi_i^s + \phi_i^t)} \cdot \sin \frac{\theta_i^t}{2} & e^{-i\theta_i^s} \cdot \cos \frac{\theta_i^t}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z_{\alpha}^{(i)} & -z_{\alpha}^{(i)*} \\ z_{\alpha}^{(i)*} & z_{\alpha}^{(i)} \end{pmatrix} \quad (7.4.8)$$

(軌道の場合には、 $\sigma = \uparrow \leftrightarrow \gamma = a$ 、 $\sigma = \downarrow \leftrightarrow \gamma = b$ と対応)

から定義され、

$$f_{\alpha\alpha} = (U_i^{(i,\alpha)})_{\alpha\alpha} (U_i^{(i,\alpha)})_{\alpha\alpha}^{\dagger} d_{\alpha\gamma}, \quad \tilde{h} = f_{\alpha\alpha} \quad (7.4.9)$$

で定義されるスピネス/オービタルレスホロン h は、局所バンド内の最低バンド内に生じるキャリアを表現する[NAG95J]。ヤーンテラーモードの格子振動は、 \tilde{v}_j の配向の揺らぎに対応するから、これは、軌道モーメント \tilde{T}_j に共役な分子場

$$\tilde{\psi}_{r,j} = \tilde{\psi}_{r,j} - \frac{g}{\beta} r_j \tilde{v}_j \quad (7.4.10)$$

の配向ゆらぎを介して、(7.4.7)の係数 $z_{\alpha}^{(i)} t_{\gamma}^{\alpha} z_{\alpha}^{(j)}$ のゆらぎとして表現される。並進対称性を仮定し、相互作用を最近接のみとすれば、これは、

$$H_{\text{inter-site}} = \sum_{\sigma} \sum_{i \neq j} z_{ij}^{\sigma} z_{ij}^{\sigma} \sum_{\sigma'} z_{ij}^{\sigma'} z_{ij}^{\sigma'} \cdot h_i^{\sigma} h_j^{\sigma'} \rightarrow \sum_{\sigma} A_{\sigma} \cdot h_i^{\sigma} h_j^{\sigma} \cdot Q_i(\tau) \quad (7.4.11)$$

と表現する事が出来る。但し、 $Q_i(\tau)$ がポーラロンの場に対応する。一方、フリージングモード(7.4.6)の最後の項については、軌道の足について対角である事から、(7.4.9)の変換に対して、

$$\sum_{i,j} f_{ij}^{\sigma} f_{ij}^{\sigma'} = \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} d_{\sigma}^{\sigma} \cdot (U_i^{\sigma})_{\sigma} (U_j^{\sigma'})_{\sigma'} \cdot (U_i^{\sigma})_{\sigma} (U_j^{\sigma'})_{\sigma'} \cdot d_{\sigma}^{\sigma'} = \sum_{\sigma} d_{\sigma}^{\sigma} \cdot d_{\sigma}^{\sigma} \quad (7.4.12)$$

$$\therefore \sum_{\sigma} d_{\sigma}^{\sigma} \cdot d_{\sigma}^{\sigma} \cdot Q_i^{\sigma} = \sum_{\sigma} f_{ij}^{\sigma} f_{ij}^{\sigma} \cdot Q_i^{\sigma} \quad (7.4.13)$$

となり、ホロンの描像に移っても相互作用の形を変えない。これに対して、ヤーンテラーモードとの相互作用が軌道偏極によってオンサイト型(on-site)からサイト間の相互作用(inter-site)に形をかえる事は、物理的には次のように解釈される:ヤーンテラーモードの歪みの2つの基準座標を $Q_{\sigma}^{(i)}$ と表すと、電子格子相互作用は

$$g\bar{T} \cdot r\bar{v} = b \left[(d_i^{\uparrow} d_i - d_i^{\downarrow} d_i) Q_{\sigma}^{(i)} + (d_i^{\downarrow} d_i - d_i^{\uparrow} d_i) Q_{\sigma}^{(i)} \right] \quad (7.4.14)$$

と書ける(→付録A)。 $Q_{\sigma}^{(i)}$ の項の形から、格子変形のゆらぎ($Q_{\sigma}^{(i)} \leftrightarrow Q_{\sigma}^{(i)}$)の重みのゆらぎが生じる時、電子は異なった軌道に散乱される事が分かる。局所的に軌道自由度を失ったオービタルレスのホロンの描像(軌道秩序状態に対応する)では、異なった軌道状態への散乱は別のサイトへの遷移によってのみ実現される。この事が、サイト間の相互作用への変化として表現されているのである。

元の電子描像では、ヤーンテラーモード、フリージングモード共に、オンサイトの電子格子相互作用を与えるが(→(7.4.6))大きな軌道偏極の下で電子間相互作用を繰り込んだスピレス/オービタルレスのホロンの描像に移ると、フリージングモードはオンサイト型のままであるのに対し、ヤーンテラーモードは実効的にサイト間相互作用に形を変え(→(7.4.11))。付録Lに述べたように、スピン剛性率は運動エネルギー(正確にはボンドチャージ)の平均値として、

$$D^{(i)} = \frac{t}{8} \sum_{\sigma} \langle c_i^{\sigma} c_i + h.c. \rangle \quad (7.4.14)$$

と与えられる。通常、ポーラロニックな効果は、オンサイトの相互作用としてポテンシャルエネルギーに寄与するため、運動エネルギーと拮抗する方向に働き、したがって、剛性率を低下させる。ところが、スピレス/オービタルレスホロンの描像におけるヤーンテラーモードは、サイト間の相互作用を与え、これは、運動エネルギーへの摂動項として寄与する。この場合、2次の摂動論から、運動エネルギーは必ず低下(安定化)するから、スピン剛性率は増加するであろう。この事は、物理的には、サイト間の相互作用がボンドチャージを増やすという描像で理解される。このように、軌道偏極下でのヤーンテラーモードが、フリージングモードなどの通常のポーラロニック効果で低減した剛性率を補って、全体として剛性率の低減を小さくしている可能性が考えられる。

7.5 まとめ

立方ペロブスカイト $A_{1-x}B_x\text{MnO}_3$ のスピン波動起を乱雑位相近似に基づいて考察した。平均場理論の鞍点解を与える軌道構造を仮定し、スピン構造の静的な振りに対する分散曲線を計算した。spin A、F相に対して計算された分散曲線は、ゾンバウンダリにて余弦曲線にフィットする。この事から、スピン波動起は最近接相互作用によって支配されており、強磁性金属相で観測されるソフト化はRPAの範囲内では説明されない(→§7.2、§7.4.1)。spin C相における分散曲線では、超交換機構と二重交換機構の競合が、分散の非単調な振る舞いをもたしている(→§7.2)。分散曲線から得られた静的スピン剛性率の混晶比依存性は、実験的に観測される剛性率のドーピング依存性をよく再現する(→§7.3.2)。混晶比依存性に関する実験と理論の比較から、強磁性金属相が軌道偏極-

した軌道液体状態である事が示唆される(→§7.4.2)。軌道液体描像に基づいたマグノン-軌道結合は、強磁性金属相で観測される剛性率のソフト化と、その異方性を説明する(→§7.4.1)。金属相に於いては、計算から見積もられる剛性率と実験値とは極めてよく一致し、ポーラロニックな効果による低減因子の不在を示唆する。この事は軌道偏極下において、ヤーンテラー結合が実効的にサイト間の相互作用として表現される事により理解される(→§7.4.4)。母体絶縁体に対する剛性率の実験値、理論値のずれは、斜方晶の格子歪み(バックリング)によるものと考えられる。

8章 まとめ

本研究では、ペロブスカイト型マンガン酸化物における軌道縮退の自由度に関して研究を行った。「強い電子間相互作用の下での軌道自由度」の記述を念頭においたモデルハミルトニアンを出発点として、基底状態の相図と、そこでのスピン波動起を平均場理論、RPA理論によって計算した。これらの計算結果に基づき、各種実験事実との対応を考察し、以下の結論を得た。

8.1 母体絶縁体のスピン/軌道秩序

～軌道縮退系の超交換相互作用、 t_{2g} 局在スピン間相互作用との競合、軌道磁場との競合

- e_g キャリアの強磁性的超交換相互作用と、 t_{2g} スピンの反強磁性的競合で、spin F, A, C, Gの全ての磁気相が出現する。spin A相では、両者の競合を最適化するような軌道の再配列が生じる(→§4.1)。
- e_g キャリアの超交換相互作用においては、3種類の可能な中間状態チャンネル(→Fig. 3.7.1)間の競合が、最適化される軌道構造を敏感に変化させる(→§4.2.1)。
- 実験的に観測される($3y^2-r^2, 3x^2-r^2$)の軌道配列は、超交換機構のみからは、いかなるパラメタセットに対しても導かれず(→§4.2.1)。これは、超交換機構の利得について、($3y^2-r^2, 3x^2-r^2$)よりエネルギー的に安定な軌道配列が常に存在するからである。
- 上記の超交換中間状態間の競合は、 t_{2g} スピンの反強磁性との競合にも影響を与え、 e_g キャリアの超交換機構のみでもspin A相の出現を可能にする(→§4.2.3)。
- 実験的に観測される($3y^2-r^2, 3x^2-r^2$)は、ヤーンテラー結合によって安定化されるが、安定化に必要なエネルギースケールは、軌道偏極の存在により、 $O(\tilde{t}/U)$ 程度となる(→§4.3.1)。
- ヤーンテラー結合の導入は、軌道配列の変化を通じて、spin A相を安定化する(→§4.3.2)。

8.2 立方ペロブスカイト混晶域におけるスピン/軌道秩序

～二重交換⇔超交換機構の競合、軌道偏極と次元制御、軌道液体状態

- 2重縮退した軌道自由度は大きなオンサイト斥力によって偏極する(→§5.2.1)。その結果、伝導は、軌道異方性起源の次元性を持つ。運動エネルギーを最適化する次元性は、ファンホッフ特異点とフェルミ面位置の関係を通じて、組成依存性を持ち(→§5.2.2)、この事が軌道構造の混晶比依存性(軌道構造転移)を説明する。
- 軌道構造転移は磁気相図の相境界に非単調な振舞いをもち、組成に依存した複雑な磁気構造転移を帰結する(→§5.7)。
- 軌道偏極の下では、運動エネルギーは二次元的な軌道によって最適化される(→§5.3)。二重交換相互作用は、したがって、層状反強磁性相を帰結する(→§5.3)。
- 平均場近似の範囲内では、spin F相は超交換相互作用によってもたらされている(→§5.4.2)。
- spin F相では、軌道の鞍点解周りの量子ゆらぎが増強され、軌道のゆらぎが重要となる(→§5.5.1)。ここでは、二次元的軌道を伴った二重交換相互作用起源の強磁性が、軌道液体状態によって等方性を回復しエネルギーを下げる事で、平均場解に置き変わる可能性が大きくなる(→§5.5.1)。このような軌道の量子ゆらぎが強磁性相で観測される異常物性の起源と考えられる(→§5.5.2)。
- 層状反強磁性絶縁相と強磁性相の間でのスピンキャンティングの出現とは対照的に、強磁性金属相と層状反強磁性金属相の間では、キャンティングに対する不安定性は消失し、層状反強磁性金属相は安定に存在し得る(→§5.6.1)。強磁性金属相と層状反強磁性金属相の間にキャント相(メタリックキャント相)が実現されるためには、磁気転移において軌道が二次元的なものに保たれる事が必要となる(→§5.6.2)。立方ペロブスカイト系では、等方性から、これが実現されずしたがって、メタリックキャント相は存在し得ない(→§5.6.2)。

8.3 層状ペロブスカイトのスピン/軌道秩序

～軌道自由度と格子自由度の絡み合い

- 平均場理論によって得られた相図はホールドーピングに対しspin A→spin F→spin A→spin Gの磁気構造転移を帰結する。実験的に観測される、 $0.3 < x_{ap} < 0.5$ におけるspin F→spin Aの磁気構造転移は、113系と同様のspin A相のリエンタラントに対応する(→§6.3)。
- $0.38 < x_{ap} < 0.48$ で観測されるメタリックキャンティングは、磁気構造転移の過程に於いて二次元的な軌道が保たれる事を示唆する(→§6.4)。この際、ドーピングに伴う格子歪みの c 軸収縮が重なり積分の増加を通じて磁気転移の駆動力となる(→§6.5)。
- $0.3 < x_{ap} < 0.5$ における磁気構造転移は、平均場相図上で、超交換起源の強磁性相(n-spin F)→二重交換起源の強磁性相(p-spin F)→二重交換起源の層状反強磁性相(p-spin A)と辿る軌跡に対応付けられる。これにより、観測される格子歪みの変化、キャント相の出現、磁気容易軸の1次転移がコンシステントに説明される(→§6.6)。
- 平均場理論の範囲内では、ドーピングによる軌道構造転移は必ず不連続となる。観測されている格子歪みの連続変化は、軌道の動的なゆらぎによって説明される。

8.4 立方ペロブスカイトのスピン波動起

～軌道偏極と電子格子相互作用

- RPA理論で計算される分散曲線は、spin A, F相に対しては、ゾーンハウダリまで余弦曲線によくフィットされ、スピン波動起が最近接相互作用によって支配されている事を示唆する。spin F相で観測されるソフト化は、したがって、RPAの範囲内では説明されない(→§7.2, §7.4.1)。
- spin C相における分散曲線では、超交換機構と二重交換機構の競合が、分散の非単調な振舞いをもたらしている(→§7.2)。
- 分散曲線から得られる静的スピン剛性率の混晶比依存性は、実験的に観測される剛性率の混晶比依存性によく再現する(→§7.3.2)。混晶比依存性に関する実験と理論の比較から、強磁性金属相が軌道偏極した軌道液体状態である事が示唆される(→§7.4.2)。
- 軌道液体描像に基づいたマグノン-軌道結合は、強磁性金属相で観測されるソフト化と、その異方性を説明する(→§7.4.1)。
- 金属相に於いては、計算から見積もられるスピン波剛性率は実験値と極めてよく一致し、ポーラロニック効果による低減因子の不在を示唆する。この事は軌道偏極下において、ヤーンテラー結合が実効的にサイト間の相互作用として表現される事で理解される(→§7.4.4)。母体絶縁体に対する実験値、理論値のずれは、斜方晶の格子歪みによるものと考えられる。

参考文献

- [AND55] P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- [ARG97a] D.N. Argyriou, J.F. Mitchell, J.B. Goodenough, O. Chmaissem, S. Short, and J.D. Jorgensen, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1568 (1997).
- [ARG97b] D.N. Argyriou, J.F. Mitchell, C.D. Potter, S.D. Bader, R. Kleb and J.D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **55**, R11 965 (1997).
- [ASA97] A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Tokura, *Nature* **388**, 50 (1997).
- [ASA97J] 朝光敦、沖本洋一、土倉好紀、「固体物理」**4**, 258 (1997).
- [AUE94] A. Auerbach, in *Interacting Electrons and Quantum Magnetism*, (Springer-Verlag, New York, 1994).
- [BAO97] W. Bao, J.D. Axe, C.H. Chen, and S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 543 (1997).
- [BAT96] P.D. Battle, M.A. Green, N.S. Larskey, J.E. Millburn, P.G. Radaelli, M.J. Rosseinsky, S.P. Sullivan, and J.F. Vente, *Phys. Rev. B* **54**, 15967 (1996).
- [BAT97] P.D. Battle, D.E. Cox, M.A. Green, J.E. Millburn, L.E. Spring, P.G. Radaelli, M.J. Rosseinsky, and J.F. Vente, *Chem. Matter.* **9**, 1042 (1997).
- [BRK98] J. van den Brink and D. Khomskii, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1016 (1999).
- [BRK99] J. van den Brink, G. Khaliullin, and D. Khomskii, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5118 (1999).
- [BRT98] P.E. de Brito and H. Shiba, *Phys. Rev. B* **57**, 1539 (1998).
- [CAS78] C. Castellani, C. R. Natoli, and J. Raminger, *Phys. Rev. B* **18**, 4945 (1978); T. M. Rice, in *Spectroscopy of Mott Insulators and Correlated Metals* (Springer Series in Solid-State Science, Vol. 119), p. 221, edited by A. Fujimori and Y. Tokura.
- [CHA93] K. Chahara, T. Ohono, M. Kasai, Y. Kanke, and Y. Kozono, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 780 (1993).
- [CHF96] C.H. Chen and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4042 (1996).
- [CHE97] C.H. Chen, S.-W. Cheong, and H.Y. Hwang, *J. Appl. Phys.* **81**, 4326 (1997).
- [CNG99] S.-W. Cheong and H.Y. Hwang, in *Colossal Magnetoresistance Oxides. Monographs in Condensed Matter Science*, Y. Tokura, Ed. (Gordon & Breach, Reading, UK).
- [CYR75] M. Cyrot, and C. Lyon-Caen, *Le Jour. de Physique* **36**, 253 (1975).
- [DAG98] E. Dagotto, S. Yunoki, A.L. Malvezzi, A. Moreo, J. Hu, S. Capponi, D. Poilblanc, and N. Furukawa, *Phys. Rev. B* **58**, 6414 (1998).
- [DAI99] P. Dai, H.Y. Hwang, J. Zhang, J.A. Fernandez-Baca, S.-W. Cheong, K. Kloc, Y. Tomioka, and Y. Tokura, preprint (cond-mat/9904372).
- [DEG60] P. G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- [DES98] D.S. Dessau, T. Saitoh, C.-H. Park, Z.-X. Shen, P. Villela, N. Hamada, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 192 (1998).
- [END97] Y. Endoh and K. Hirota, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 2264 (1997).
- [END99] Y. Endoh, K. Hirota, S. Ishihara, S. Okamoto, Y. Murakami, A. Nishizawa, T. Fukuda, H. Kimura, H. Nojiri, K. Kaneko, and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4328 (1999).
- [FER98] J.A. Fernandez-Baca, P. Dai, H.Y. Hwang, C. Kloc, and S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4012 (1998).
- [FIE98] M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Science* **280**, 1925 (1998).
- [FRA91] E. Fradkin, in *Field Theories of Condensed Matter Systems* (Addison-Wesley Publishing Company, 1991).
- [FJO99] H. Fujioka, M. Kubota, K. Hitota, H. Yoshizawa, Y. Moritomo, and Y. Endoh, *J. Phys. Chem. Solids*, **60**, 1165 (1999).
- [FJW99] 平田晋太郎, 修士論文, 東京大学 (1999).
- [FJW00] T. Fujiwara, private communication.
- [FUR94] N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3214 (1994); *ibid.* **64**, 2734 (1995); **64**, 2754 (1995); **64**, 3164 (1995).
- [FUR96] N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1174 (1996).
- [FUR99] N. Furukawa, talk in Physical Society of Japan, Autumn Meeting 1999.
- [GOO55] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [HAM95] N. Hamada, H. Sawada and K. Terakura, in *Spectroscopy of Mott Insulators and Correlated Metals*, edited by A. Fujimori and Y. Tokura (Springer-Verlag, Berlin, 1995), p. 95.
- [HAR80] W. A. Harrison, in *Electronic Structure and the Properties of Solids. The Physics of the Chemical Bond* (Freeman, San Francisco, 1980).
- [HEL93] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [HEP57] M.A. Hepworth and K.H. Jack, *Acta Cryst.* **10**, 345 (1957).
- [HIR96] K. Hirota, N. Kaneko, A. Nishizawa, and Y. Endoh, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 3736 (1996).
- [HIR97] K. Hirota, N. Kaneko, A. Nishizawa, Y. Endoh, M.C. Martin, G. Shirane, *Physica B* **237-238**, 36 (1997).
- [HIR98] K. Hirota, Y. Moritomo, H. Fujioka, M. Kubota, H. Yoshizawa, and Y. Endoh, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 3380 (1998).
- [HOR99] P. Horsch, J. Jaklic and F. Mack, *Phys. Rev. B* **59**, 6217 (1999).
- [HWA95] H.Y. Hwang, S-W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).
- [HWA98] H.Y. Hwang, P. Dai, S-W. Cheong, G. Aeppli, D.A. Tennant, and H.A. Mook, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1316 (1998).
- [IIZ99] 飯塚高康, 修士論文, 東京大学 (1999).
- [INA75] S. Inagaki, *Jour. Phys. Soc. Jpn.* **39**, 596 (1975).
- [ISK98] T. Ishikawa, T. Kimura, T. Katsufuji, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **57**, R8079 (1998).
- [ISH96] S. Ishihara, J. Inoue, and S. Maekawa, *Physica C* **263**, 130 (1996); *Phys. Rev. B* **55**, 8280 (1997).
- [ISH97] S. Ishihara, M. Yamanaka, and N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* **56**, 686 (1997).
- [ISH97J] 石原純夫, 「固体物理」**32**, 1 (1997).
- [JIN94] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, and L.H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- [JIR85] Z. Jirak, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouha and S. Vratislav, *J. Magn. Magn. Mater.* **53**, 153 (1985).
- [JON50] G. H. Jonker, and H. van Santen, *Physica (Amsterdam)* **16**, 337 (1950).
- [KAJ99] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano, H. Kuwahara, Y. Tokura, K. Ohoyama, and M. Ohashi, *Phys. Rev. B* **60**, 9506 (1999).
- [KAM76] 上村 洗、菅野 暁、田辺行人: 配位子場理論とその応用 (物理科学選書4, 裳華房, 1976).
- [KAN60] J. Kanamori, *J. Appl. Phys.* **31**, 14S (1960).
- [KAN69] 金森順次郎: 磁性 (新物理学シリーズ7, 培風館, 1969).
- [KAT97] M. Kataoka, *Czechoslovak J. Phys.* **46** 1857 (1996); M. Kataoka and M. Tachiki, *Physica B* **237-238**, 24 (1997).
- [KAW95] H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota, and H. Yoshizawa, *Phys. Rev. B* **53**, R14 709 (1996).
- [KAW97] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4253 (1997).

- [KAW98] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, preprint (cond-mat/9808286).
- [KIL99] R. Kilian and G. Khaliullin, *Phys. Rev. B* **60**, 13 458 (1999).
- [KIM96] T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Tamura and Y. Tokura, *Science* **274**, 1698 (1996); T. Kimura, A. Asamitsu, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3720 (1997).
- [KIM98] T. Kimura, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5920 (1998).
- [KIM99] T. Kimura, Y. Tomioka, R. Kumai, Y. Okimoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3940 (1999).
- [KIR97] V. Kiryukhin, D. Cax, J.P. Hill, B. Keimer, A. Vigliante, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Nature* **386**, 813 (1997).
- [KHA99] G. Khaliullin and R. Kilian, preprint (cond-mat/9904316).
- [KNI92] K. Knizek, Z. Jirak, E. Pollert, F. Zounova and X. Vratislav, *J. Solid State Chem.* **100**, 292 (1992).
- [KOS97] W. Koshibae, Y. Kawamura, S. Ishihara, S. Okamoto, J. Inoue, and S. Maekawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 957 (1997).
- [KOS98] W. Koshibae, M. Yanamaka, M. Oshikawa, and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2119 (1999).
- [KUB72] K. Kubo and N. Ohata, *Jour. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 21 (1972).
- [KBT98] M. Kubota, H. Fujioka, K. Ohoyama, K. Hirota, Y. Moritomo, H. Yoshizawa, and Y. Endoh, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 1161 (1999).
- [KBT99] M. Kubota, H. Yoshizawa, Y. Moritomo, H. Fujioka, K. Hirota and Y. Endoh, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 2202 (1999).
- [KBT-p] M. Kubota, private communication.
- [KUG72] K.I. Kugel, and D.I. Khomskii, *ZhETF Pis. Red.* **15**, 629 (1972). [*JETP Lett.* **15**, 446 (1972)]; D.I. Khomskii, and K.I. Kugel, *Sol. Stat. Comm.* **13**, 763 (1973).
- [KUG81] K. I. Kugel and D. I. Khomskii, *Zh. Éksp. Thor. Fiz.* **79**, 987 (1980). [*Sov. Phys. JETP* **52**, 501 (1981)].
- [KUW97J] 桑原英樹, 博士論文, 東京大学 (1997).
- [KUW98] H. Kuwahara, T. Okuda, Y. Tomioka, T. Kimura, A. Asamitsu, and Y. Tokura, in *Science and Technology of Magnetic Oxides*, edited by M. Hundley, J. Nickel, R. Ramesh, and Y. Tokura, *MRS Symposia Proceedings No. 494* (Materials Research Society, Pittsburgh, 1998), p. 83.
- [KUW99] H. Kuwahara, T. Okuda, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4316 (1999).
- [LYN96] J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, Q. Huang, A. Santoro, J.-L. Peng and Z.Y. Li, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4046 (1996).
- [LYN99] J. W. Lynn, private communication.
- [MAE98a] R. Maezono, S. Ishihara and N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* **57**, R13 993 (1998).
- [MAE98b] R. Maezono, S. Ishihara and N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* **58**, 11 583 (1998).
- [MAE99a] R. Maezono and N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* **61**, 1189 (2000).
- [MAE99b] R. Maezono and N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* **61**, 1825 (2000).
- [MAH90] G. D. Mahan, in *Many-Particle Physics, 2nd ed.* (Plenum Press, New York, 1990) Chap. 4.
- [MAR96] M.C. Martin, G. Shirane, Y. Endoh, K. Hirota, Y. Moritomo and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **53**, R14 285 (1996).
- [MAT70] G. Matsumoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 606 (1970).
- [MIT95] J.F. Mitchell, D.N. Argyriou, C.D. Potter, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, and S.D. Bader, *Phys. Rev. B* **54**, 6172 (1996).
- [MIT97] J.F. Mitchell, D.N. Argyriou, J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, C.D. Potter, and S.D. Bader, *Phys. Rev. B* **55**, 63 (1997); J.F. Mitchell, D.N. Argyriou, J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, C.D. Potter, and S.D. Bader, *Mat. Res. Soc. Proc.* **453**, 343 (1997).
- [MIT00] J.F. Mitchell, private communication.
- [MIL95] A.J. Millis, P.B. Littlewood and B. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
- [MIL96a] A.J. Millis, B.I. Shraiman and R. Mueller, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 175 (1996).
- [MIL96b] A.J. Millis, R. Mueller and B.I. Shraiman, *Phys. Rev. B* **54**, 5405 (1996).
- [MIY97] K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4257 (1997).
- [MIZ95] T. Mizokawa and A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **51**, 12 880 (1996); *ibid.* **54**, 5368 (1996).
- [MRE99a] A. Moreo, S. Yunoki and E. Dagotto, *Science* **283**, 2034 (1994).
- [MRE99b] A. Moreo, S. Yunoki and E. Dagotto, preprint (cond-mat/9904416).
- [MRI98a] S. Mori, C.H. Chen, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3972 (1998).
- [MRI98b] S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, *Nature* **392**, 473 (1998).
- [MRT95] Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Tokura, and Y. Matsui, *Phys. Rev. B* **51**, 3297 (1995); Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature* **380**, 141 (1996).
- [MRT96J] 守友浩, 十倉好紀, 「固体物理」 **31**, 579 (1996).
- [MRT97] Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **55**, 7549 (1997).
- [MRT98a] Y. Moritomo, T. Akimoto, A. Nakamura, K. Ohoyama, and M. Ohashi, *Phys. Rev. B* **58**, 5544 (1998).
- [MRT98b] Y. Moritomo, Y. Maruyama, T. Akimoto, and A. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 405 (1998).
- [MRT-p] Y. Moritomo, private communication.
- [MOT99a] Y. Motome and M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 16 (1999).
- [MOT99b] Y. Motome and M. Imada, *Phys. Rev. B* **60**, 7921 (1999).
- [MUR98a] Y. Murakami, H. Kawada, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1932 (1998).
- [MUR98b] Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota, and Y. Endoh, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 582 (1998).
- [NAG95J] 青木秀夫, 川上則雄, 永長直人 編; 物理学論文選集VI, 「物性物理における場の理論的方法」, 解説, 第3章. (日本物理学会, 1995).
- [NAG98] N. Nagaosa, S. Murakami, and H. C. Lee, *Phys. Rev. B* **57**, R6767 (1998).
- [NAG98J] 永長直人; 電子相関における場の量子論 (岩波書店, 1998).
- [NAG00] N. Nagaosa, in preparation.
- [NAK99a] H. Nakano, Y. Motome and M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 2178 (1999).
- [NAK99b] H. Nakano, Y. Motome and M. Imada, preprint (to be appeared in *Physica B*).
- [NEG88] J.W. Negele and H. Orland, in *Quantum Many-Particle Systems* (Addison-Wesley Publishing Company, 1988).
- [NOJ99] H. Nojiri, K. Kaneko, M. Motokawa, K. Hirota, Y. Endoh, K. Takahashi, *Phys. Rev. B* **60**, 4142 (1999).
- [OKA99] S. Okamoto, S. Ishihara, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **61**, 451 (2000).
- [OKI95] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, A. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 109 (1995).
- [OKI97] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **55**, 4206 (1997).
- [OKU98] T. Okuda, A. Asamitsu, Y. Tomioka, T. Kimura, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3203 (1998).
- [PAR96] J.-H. Park, C.T. Chen, S.-W. Cheong, W. Bao, G. Meigs, V. Chakarian, and Y.U. Idzderda, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4215 (1996).

- [PER96] T.G. Perring, G. Appeli, S.M. Hayden, S.A. Carter, J.P. Remeika, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 711 (1996).
- [PER97] T.G. Perring, G. Appeli, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3197 (1997).
- [PER98] T.G. Perring, G. Appeli, T. Kimura, Y. Tokura, and M.A. Adams, *Phys. Rev. B* **58**, R14 693 (1998).
- [QUI98] M. Quijada, J. Cerne, J.R. Simpson, H.D. Drew, K.H. Ahn, A.J. Millis, R. Shreekala, R. Ramesh, M. Rajeswari, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. B* **58**, 16 093 (1998).
- [RAD97] P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **55**, 3015 (1997).
- [RAD99] P.G. Radaelli, D.E. Cox, L. Capogna, S.-W. Cheong, and M. Marezio, *Phys. Rev. B* **59**, 14 440 (1999).
- [RAM87] R.A. Ram, P. Ganguly, and C.N. Rao, *J. Solid State Chem.* **70**, 82 (1987).
- [RAV97] B. Ravcau, A. Maignan, and C. Martin, *J. Sol. Stat. Chem.* **130**, 162 (1997).
- [ROD96] H. Röfder, Jun Zang, and A.R. Bishop, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1356 (1996).
- [ROT66] L. M. Roth, *Phys. Rev.* **149**, 306 (1966).
- [SAI95] T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, and M. Takano, *Phys. Rev. B* **51**, 13942 (1995).
- [SAR96] D. D. Sarma, N. Shanthi, S. R. Krishnakumar, T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Sekiyama, K. Kobayashi, A. Fujimori, E. Weschke, R. Meier, G. Kandi, Y. Takeda, and M. Takano, *Phys. Rev. B* **53**, 6874 (1996).
- [SAW97a] H. Sawada, Y. Morikawa, K. Terakura, N. Hamada, *Phys. Rev. B* **56**, 12 154 (1997).
- [SAW97b] H. Sawada and K. Terakura, *Phys. Rev. B* **58**, 6831 (1998).
- [SHE98] L. Sheng and C.S. Ting, *Phys. Rev. B* **60**, 14 809 (1999).
- [SHB97] H. Shiba, R. Shiina, and A. Takahashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 941 (1997).
- [SHI97] R. Shiina, T. Nishitani and H. Shiba, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 3159 (1997).
- [SOL95a] I. Solovyev, N. Hamada, and K. Terakura, *Phys. Rev. B* **53**, 7158 (1996).
- [SOL95b] I. Solovyev, N. Hamada, and K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4825 (1996).
- [SOL98] I. Solovyev, and K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2959 (1999).
- [STE96] B.J. Sternlieb, J.P. Hill, U.C. Wildgruber, G.M. Luke, B. Nachumi, Y. Moritomo and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2169 (1996).
- [TAK98] A. Takahashi and H. Shiba, *Euro. Phys. J. B* **5**, 413 (1998).
- [TAN54] Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 766 (1954).
- [TER97] 寺倉清之, 澤田英明, Igor Solovyev, 浜田典昭, [固体物理] **4**, 273 (1997).
- [TER98p] K. Terakura, private communication (1998).
- [TOK95] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3931 (1994).
- [TOK96] Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and M. Kasai, *J. Appl. Phys.* **79**, 5288 (1996).
- [TOK-p] Y. Tokura, private communication.
- [TOM-u] Y. Tomioka (unpublished).
- [UED98] 上田和夫, 大貫惇睦: 重い電子系の物理 (物理学選書23, 裳華房, 1998).
- [URU95] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14 103 (1995).
- [WOL55] E.O. Woffan, and W.C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
- [YMD96] 伊達宗行編: 大学院物性物理2, 1章 (山田耕作者) (講談社サイエンスライク, 1996).

- [YMM99] K. Yamamoto and Y. Tokura, (unpublished).
- [YMN98] M. Yamanaka, W. Koshitake, and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5604 (1998).
- [YOS95] H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tomioka and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **52**, R13 145 (1995); *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1043 (1996).
- [YOS98] H. Yoshizawa, H. Kawano, J. A. Fernandez-Baca, H. Kuwahara, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **58**, R571 (1998).
- [YUN98a] S. Yunoki, J. Hu, A. L. Malvezzi, A. Moreo, N. Furukawa, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 845 (1998).
- [YUN98b] S. Yunoki and A. Moreo, *Phys. Rev. B* **58**, 6403 (1998).
- [YUN98c] S. Yunoki, A. Moreo, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5612 (1998).
- [ZEN51] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [ZHA96] G. Zhao, K. Conder, H. Keller and K.A. Müller, *Nature* **381**, 676 (1996).
- [ZNG98] J. Zhang, at JRCAT Workshop in Maui (1998).

発表論文

1. R. Maezono, S. Ishihara and N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* **57**, R13 993 (1998).
2. R. Maezono, S. Ishihara and N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* **58**, 11 583 (1998).
3. R. Maezono, S. Murakami, N. Nagaosa, S. Ishihara, M. Yamanaka, and H.C. Lee, *Materials Science & Engineering B* **63**, 171 (1999).
4. R. Maezono and N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* **61**, 1189 (2000).
5. R. Maezono and N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* **61**, 1825 (2000).

謝辞

研究を遂行するにあたっては、多くの方々にお世話になりました。永長直人先生(東京大学、物理工学科教授)には、大学院の指導教官として、5年間の長きに亘りお世話になりました。先生には、御多忙な身にもかかわらず、丁寧で暖かい御指導を頂きました。公私両面において御面倒をお掛けする事も多々ありましたが、その度に親身になって相談にのって頂き、本当に感謝しております。研究の初期においては、石原純夫博士(東北大学、金属材料研究所助手)に大変お世話になりました。石原さんには、修士課程において、マンガン酸化物に関する手ほどきと、数多くの研究上のアドバイスを頂きました。研究上の財政面に関しては、永長研究室、東京大学物理工学科COEプロジェクト、日本学術振興会にお世話になりました。特に、永長研究室と物工COEには、暖かい御配慮を頂き、恵まれた環境で研究を遂行する事が出来ました。各々の代表者である永長直人先生(永長研究室)、宮野健次郎先生(物工COE、東京大学、物理工学科教授)には心から感謝しております。数値計算等の研究の道具立てに関しては、永長研究室の村上修一、飯塚高康両氏にお世話になりました。

本研究は、多くの方々からの建設的な議論、貴重な情報などに、その多くを負っています。以下の方々には、encouragingな意見を頂き、この場をお借りして感謝の意を表したいと思います：

廣田一馬(東北大学理学部、助教授)、野尻浩之(東北大学理学部、助教授)、前川禎通(東北大学、金属材料研究所教授)、木村剛(通産省、融合研)、奥田哲治(通産省、融合研)、沖本洋一(通産省、融合研)、Igor Solov'ev(通産省、融合研)、寺倉清之(通産省、融合研)、宮野健次郎(東京大学、物理工学科教授)、十倉好紀(東京大学、物理工学科教授)、吉澤英樹(東京大学、物性研究所助教授)、梶本亮一(東京大学、物性研究所)、久保田正人(東京大学、物性研究所)、林崇(東京大学、物性研究所)、桑原英樹(上智大学、理工学部助教授)、石川忠彦(東京工業大学、理学部応用物理学科助手)、守友 浩(名古屋大学、理工総研助教授)、梶本卓巳(名古屋大学、応用物理)、井上順一郎(名古屋大学、応用物理教授)、John F. Mitchell(米国アルゴンヌ国立研)(以上、敬称略)

最後に、博士論文を御審査頂いた十倉好紀先生、永長直人先生、藤原毅夫先生、三浦 登先生、吉澤英樹先生に感謝いたします。

2000年2月9日

前園 涼

前園 涼

付録A 軌道縮退下での電子格子相互作用

MX₆型錯体の電子格子の結合を含んだモデル

$$H_{el} = H_d + H_{ph} + H_{e-ph} \quad (A.1.1)$$

$$H_{ph} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \hat{q}_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} U_{\alpha, \beta} q_{\alpha} q_{\beta} \quad (A.1.2)$$

を考える。H_d、H_{ph}はそれぞれ、電子系、格子系のハミルトニアンを表し、{q_α}はMX₆型錯体の6つの頂点酸素(α=1~6)の変位である。H_{e-ph}は{Q^Γ}を基準座標として、

$$H_{e-ph} = \frac{1}{2} \sum_{\Gamma} \hat{Q}_{\Gamma}^{(1)2} + \frac{1}{2} \sum_{\Gamma} K_{\Gamma} Q_{\Gamma}^{(1)} Q_{\Gamma}^{(1)} \quad (A.1.3)$$

と対角化される。この時、{Q^Γ}はハミルトニアンの変換群の規約表現Γ={A_{1g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}, T_{1u}, T_{2u}}の基底(γ=1,2,...)となる(例えば、2次元表現Γ=E_gに対しては、γ=2,1のe_gが2つの基底である)。電子格子相互作用H_{e-ph}は、格子系の平衡位置R̄から、上記の基準座標を用いて

$$H_{e-ph}(\vec{R}) = H_{e-ph}(\vec{R}_0) + \sum_{\Gamma} V_{\Gamma}^{(1)}(\vec{R}_0) Q_{\Gamma}^{(1)} + \dots \quad (A.1.4)$$

と展開される。

結晶場で分裂した最低単位の電子状態{|k>} (例えば、E_gとT_{2g}に分裂した場合、E_gの電子状態内で{|k>}={|k>, |i>})に対する有効理論⟨k|H_{e-ph}|k⟩を考える。この時、

$$\langle k|H_{e-ph}|k\rangle = \langle k|H_d|k\rangle + \langle k|H_{e-ph}|k\rangle + H_{ph} = E_k^{(0)} + \langle k|H_{e-ph}|k\rangle + \frac{1}{2} \sum_{\Gamma} \hat{Q}_{\Gamma}^{(1)2} + \frac{1}{2} \sum_{\Gamma} K_{\Gamma} Q_{\Gamma}^{(1)} Q_{\Gamma}^{(1)} \quad (A.1.5)$$

となる。

$$\langle k|H_{e-ph}|k\rangle = \sum_{\Gamma} \langle k|V_{\Gamma}^{(1)}(\vec{R}_0)|k\rangle Q_{\Gamma}^{(1)} \quad (A.1.6)$$

が最低電子状態内での電子格子相互作用を与える。(A.1.6)の和記号を走る規約表現{Γ}のうち、⟨k|...|k⟩に対応する積表現[D^(k) × D^(k)]を簡約したときに現れる規約表現以外に対しては、

$$\langle k|V_{\Gamma}^{(1)}(\vec{R}_0)|k\rangle = 0 \quad (A.1.7)$$

となる。|k⟩=|E_g⟩の場合(立方結晶場)には、積表現の簡約

$$[D^{(E_g)} \times D^{(E_g)}] = A_{1g} + E_g \quad (A.1.8)$$

から、

$$\langle E_g|H_{e-ph}|E_g\rangle = \sum_{\Gamma} \langle E_g|V_{\Gamma}^{(1)}|E_g\rangle Q_{\Gamma}^{(1)} = \langle E_g|V_{A_{1g}}|E_g\rangle Q_{A_{1g}} + \sum_{\gamma=1,2} \langle E_g|V_{E_g}^{(\gamma)}|E_g\rangle Q_{E_g}^{(\gamma)} \quad (A.1.9)$$

となる。2次元表現|E_g⟩に対しては、⟨E_g|V^(k)(R̄₀)|E_g⟩は2×2行列となり、ワイグナー-エックマンの定理より、

$$\langle E_g|V_{A_{1g}}|E_g\rangle = \langle \{ \langle E_{g,u}|V_{A_{1g}}|E_{g,u} \rangle, \langle E_{g,v}|V_{A_{1g}}|E_{g,v} \rangle \} \rangle_{2,2} = C_{A_{1g}} \quad (A.1.10a)$$

$$\langle E_g|V_{E_g}^{(\gamma)}(\vec{R}_0)|E_g\rangle = \langle \{ \langle E_{g,u}|V_{E_g}^{(\gamma)}|E_{g,u} \rangle, \langle E_{g,v}|V_{E_g}^{(\gamma)}|E_{g,v} \rangle \} \rangle_{2,2} = C_{E_g} \quad (A.1.10b)$$

と書ける。クレブシュ-ゴルダン係数⟨E_g, u|E_g, v; Γ, γ⟩は、

$$\langle E_s, u | E_s, v; A_s \rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \right), \quad \langle E_s, u | E_s, v; E_s, \gamma = u \rangle = \left(\frac{-1}{\sqrt{2}} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \quad (\text{A.1.11a,b})$$

$$\langle E_s, u | E_s, v; E_s, \gamma = v \rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \quad (\text{A.1.11c})$$

と与えられる。(A.1.9)は、したがって、

$$\begin{aligned} \langle E_s | H_{s-\mu} | E_s \rangle &= C_{s,u} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \cdot Q_{s,u} + C_{s,v} \left(\frac{-1}{\sqrt{2}} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \cdot Q_s^{(v,s)} + C_{s,v} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \cdot Q_s^{(v,s)} \\ &= a \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \cdot Q_{s,u} + b \begin{pmatrix} -Q_s^{(v,s)} & Q_s^{(v,s)} \\ Q_s^{(v,s)} & Q_s^{(v,s)} \end{pmatrix} \quad (\text{A.1.12}) \end{aligned}$$

となり、第1項(ブリージングモード)、第2項(ヤーンテラーモード)はそれぞれ、

$$a \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \cdot Q_{s,u} = a(d_s^+ d_s + d_s^- d_s) Q_{s,u} = a \sum_j d_s^+ d_s \cdot Q_{s,u} \quad (\text{A.1.13})$$

$$b \begin{pmatrix} -Q_s^{(v,s)} & Q_s^{(v,s)} \\ Q_s^{(v,s)} & Q_s^{(v,s)} \end{pmatrix} = b[(d_s^+ d_s - d_s^- d_s) Q_s^{(v,s)} + (d_s^+ d_s - d_s^- d_s) Q_s^{(v,s)}] = b[T_s Q_s^{(v,s)} + T_s Q_s^{(v,s)}] = g \bar{T} \cdot r \bar{v} \quad (\text{A.1.14})$$

と表わされる。結局、この場合の電子格子相互作用は

$$\langle E_s | H_{s-\mu} | E_s \rangle = a \sum_j d_s^+ d_s \cdot Q_{s,u} + g \bar{T} \cdot r \bar{v} \quad (\text{A.1.19})$$

と表現される。

附録B アイソスピン空間の自由度

B.1 軌道自由度のアイソスピンによる表現

c_s 電子の生成消滅演算子 d_{σ}^{\pm} につき (i はサイトを指定する添字、 σ はスピンを指定する添字、 $\gamma = (a \text{ or } b)$ は縮退した2つの軌道のいずれかを指定する添字)、 c_s 軌道の2つの基底を $\gamma = a(d_{i-\gamma}^{\pm}), b(d_{i+\gamma}^{\pm})$ ととることにする。このとき、(3.2.1)式で定義されるアイソスピン

$$\bar{T}_i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} d_{i\sigma}^{\dagger} \sigma_y d_{i\sigma} \quad (\text{B.1.1})$$

は、 z 軸を量子化軸として、アイソスピン↑(up)が $|a\rangle = d_{i-\gamma}^{\pm}$ に、↓(down)が $|b\rangle = d_{i+\gamma}^{\pm}$ に対応する。

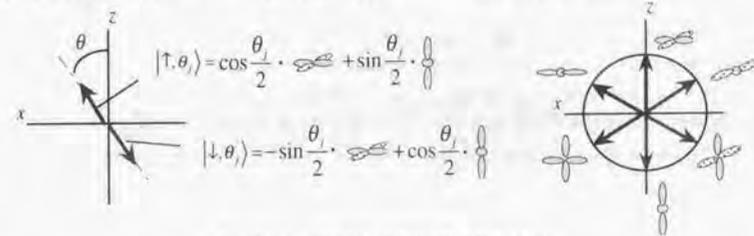


Fig. B.1.1 アイソスピンの配向と軌道形状の対応

この時、上図のように、 z 軸から θ だけずれたアイソスピンの↑、↓は、それぞれ、

$$|\uparrow, \theta\rangle = \cos \frac{\theta}{2} \cdot \left(\text{orbital } a \right) + \sin \frac{\theta}{2} \cdot \left(\text{orbital } b \right) \quad (\text{B.1.2})$$

$$|\downarrow, \theta\rangle = -\sin \frac{\theta}{2} \cdot \left(\text{orbital } a \right) + \cos \frac{\theta}{2} \cdot \left(\text{orbital } b \right) \quad (\text{B.1.3})$$

の軌道状態に対応する事が示される(→§B.3)。アイソスピンの配向角度と、そこでの↑、↓に対応する軌道状態は、Fig. B.1.1(右側)のようになる。

B.2 格子歪み形状の表現

各サイトにおける E_g モードの格子歪み(→付録A)は、互いに直交する基準座標 $Q_{x^2-y^2}, Q_{z^2-3x^2}$ を用いて、

$$q_j = Q_{x^2-y^2} + Q_{z^2-3x^2} \quad (\text{B.2.1})$$

と表わされる。これらを右図のように極座標表示して、

$$Q_{x^2-y^2} = r_j \sin \Theta_j \cdot \hat{Q}_{x^2-y^2} \quad (\text{B.2.2a})$$

$$Q_{z^2-3x^2} = r_j \cos \Theta_j \cdot \hat{Q}_{z^2-3x^2} \quad (\text{B.2.2b})$$

と書こう。ここで、各々の単位座標

$$\hat{Q}_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta_x - \Delta_x) \quad (\text{B.2.3a})$$

$$\hat{Q}_{z^2-3x^2} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta_z - \Delta_x - \Delta_x) \quad (\text{B.2.3b})$$

(但し、 Δ_a は a 方向への伸び)

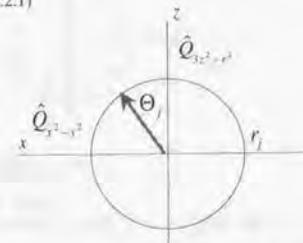


Fig. B.2.1 格子歪みの表現

を, Fig. B.2.1のように, \vec{T}_i のアイソスピン空間の x 軸, z 軸に対応付けると, ヤーンテラー結合項 [KAN60]は,

$$H_{IT} = g \sum_i \{ Q_{z^2-r^2, i} T_i^z + Q_{x^2-y^2, i} T_i^x \} = g \sum_i r_i \{ \sin \theta_i T_i^x + \cos \theta_i T_i^z \} = g \sum_i r_i \vec{T}_i \cdot \vec{v}_i \quad (\text{B.2.4a})$$

$$\vec{v}_i = \begin{pmatrix} \sin \theta_i \\ 0 \\ \cos \theta_i \end{pmatrix} \quad (\text{B.2.4b})$$

と書くことが出来る。この時, \vec{v}_i は g の符号により, \vec{T}_i を自身と平行, 若しくは反平行に向ける外場(軌道磁場)とみなす事が出来る。ここで, $\vec{v}_i // \hat{z}$ の場合を考察してみよう。この時, 歪みの形状は,

$$q = \sin 0 \cdot \hat{Q}_{z^2-r^2} + \cos 0 \cdot \hat{Q}_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta_z - \Delta_x - \Delta_y) \quad (\text{B.2.5})$$

となり, 右図のようになる。sgn $g = \pm$ の各々の場合に対して,

この歪みは軌道状態を $\vec{T}_i // \hat{z}$ に向ける。Fig. B.1.1より, \hat{z} 方向の配向は,

$|3z^2 - r^2\rangle$ (for sgn $g = +$), $|x^2 - y^2\rangle$ (for sgn $g = -$) の軌道状態に対応する。

ここで, 酸素サイトは-2価で負に帯電するので, マンガンの電子雲の拡がりと斥力的に静電結合する。したがって, Fig. B.2.2のひずみに対して安定化される軌道は, sgn $g = +$ に対応する $|3z^2 - r^2\rangle$ となるから, 結合定数 g を正值として,

$$H_{IT} = |g| \sum_i r_i \vec{T}_i \cdot \vec{v}_i \quad (\text{B.2.6})$$

とどのが正しい対応となる。この時, \vec{v}_i と \vec{T}_i は互いに反平行となるから, $|3z^2 - r^2\rangle$, $|x^2 - y^2\rangle$ 各々の軌道状態を安定化する格子歪みは下図のようになる。

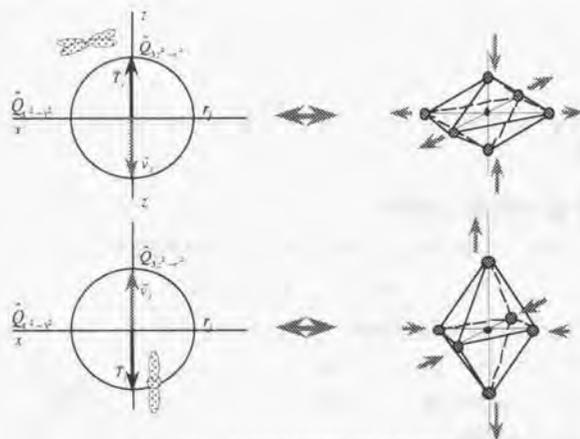


Fig. B.2.3 格子歪みと安定化される軌道形状

ここで, 電子状態 $|x^2 - y^2\rangle$, $|3z^2 - r^2\rangle$ の各々に対応する歪みは, どちらも $(3z^2 - r^2)$ の対称性となり, 電子状態の対称性と格子歪みの対称性が一致しない事に注意が必要である。これは, 軌道状態が配向角度の半角 $\theta/2$ で規定されるのに対し, 格子の方は θ で基底される事に起因する。

B.3 軌道状態とアイソスピンの対応

アイソスピン

$$\vec{T} = \vec{d}_+^\dagger \vec{\sigma}_n \vec{d}_+ = (\vec{d}_+^\dagger, \vec{d}_+^\dagger) (\vec{\sigma}_n) \begin{pmatrix} d_+ \\ d_- \end{pmatrix} \quad (\text{B.3.1})$$

につき, 基底を

$$\begin{pmatrix} |a\rangle \\ |b\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |x^2 - y^2\rangle \\ |3z^2 - r^2\rangle \end{pmatrix} \quad (\text{B.3.2})$$

と取る事にする(\rightarrow §B.1)。この時, z 軸を量子化軸にして \uparrow が $|a\rangle = d_{+z}$ に \downarrow が $|b\rangle = d_{-z}$ の軌道状態に対応する。

一般には, $|x^2 - y^2\rangle$ と $|3z^2 - r^2\rangle$ の線形結合から

$$\begin{pmatrix} |a\rangle \\ |b\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} |x^2 - y^2\rangle + \sin \frac{\theta}{2} |3z^2 - r^2\rangle \\ -\sin \frac{\theta}{2} |x^2 - y^2\rangle + \cos \frac{\theta}{2} |3z^2 - r^2\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & \sin \frac{\theta}{2} \\ -\sin \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |a\rangle \\ |b\rangle \end{pmatrix} = U(\theta) \begin{pmatrix} |a\rangle \\ |b\rangle \end{pmatrix} \quad (\text{B.3.3})$$

として, 直交する2つの縮退軌道基底 $|a\rangle, |b\rangle$ を構成する事が出来る。この軌道状態が, (B.3.2) を基底にとって定義した (B.3.1) のアイソスピンで, どのような配向として表現されるかを考えてみよう。

(B.3.3) の電子状態は, $|a\rangle, |b\rangle$ を基底にとれば, その量子化軸 (z 方向) に一致し, 各々, \uparrow, \downarrow に対応するから, この基底でとった演算子を $\vec{d}_+^\dagger, \vec{d}_+$ で

$$\vec{T} = \vec{d}_+^\dagger \vec{\sigma}_n \vec{d}_+ = (\vec{d}_+^\dagger, \vec{d}_+^\dagger) (\vec{\sigma}_n) \begin{pmatrix} d_+ \\ d_- \end{pmatrix} \quad (\text{B.3.4})$$

と表わされる。一方, d^+ とケットが同じ変換性を持つ事から, $\vec{d}_+^\dagger, \vec{d}_+$ と d_+^\dagger, d_+ の関係は, (B.3.3) に対応して,

$$\vec{d}_+^\dagger = \cos \frac{\theta}{2} \vec{d}_+^\dagger + \sin \frac{\theta}{2} \vec{d}_+^\dagger, \quad \vec{d}_+ = -\sin \frac{\theta}{2} \vec{d}_+ + \cos \frac{\theta}{2} \vec{d}_+ \quad (\text{B.3.5})$$

と結ばれる。エルミート共役をとり,

$$\vec{d}_+ = \cos \frac{\theta}{2} \vec{d}_+ + \sin \frac{\theta}{2} \vec{d}_+, \quad \vec{d}_+ = -\sin \frac{\theta}{2} \vec{d}_+ + \cos \frac{\theta}{2} \vec{d}_+ \quad (\text{B.3.6})$$

となるから, これらは, (B.3.3) の $U(\theta)$ を用いて,

$$\begin{pmatrix} \vec{d}_+ \\ \vec{d}_+ \end{pmatrix} = U(\theta) \begin{pmatrix} \vec{d}_+ \\ \vec{d}_+ \end{pmatrix}, \quad (\vec{d}_+^\dagger, \vec{d}_+^\dagger) = (\vec{d}_+^\dagger, \vec{d}_+^\dagger) U^\dagger(\theta) \quad (\text{B.3.7})$$

と表現される。したがって, (B.3.4) の電子状態は,

$$\vec{T} = \vec{d}_+^\dagger \vec{\sigma}_n \vec{d}_+ = (\vec{d}_+^\dagger, \vec{d}_+^\dagger) \vec{\sigma}_n \begin{pmatrix} \vec{d}_+ \\ \vec{d}_+ \end{pmatrix} = (\vec{d}_+^\dagger, \vec{d}_+^\dagger) \cdot U^\dagger(\theta) \vec{\sigma}_n U(\theta) \begin{pmatrix} \vec{d}_+ \\ \vec{d}_+ \end{pmatrix} \quad (\text{B.3.8})$$

となるが, これは, この電子状態が, 元の基底で

$$\vec{\sigma}_n = U^\dagger(\theta) \vec{\sigma}_n U(\theta) = \cos \theta \cdot \vec{\sigma}_n + \sin \theta \cdot \vec{\sigma}_n' \quad (\text{B.3.9})$$

のモーメント配向に対応する事を意味しており, Fig. B.1.1 のような対応となる。

附録C オンサイト相互作用の取り扱い

C.1 (3.2.11)~(3.2.13)の導出

以下、(3.2.7)~(3.2.10)の各項を書き換える。

H_0 の書き換え

$$n_{r\uparrow}n_{r\downarrow} = \frac{1}{2}(n_{r\uparrow} + n_{r\downarrow}) - \frac{1}{6}(d_{r\uparrow}^* \bar{\sigma}_{r\uparrow} d_{r\downarrow})^2 = \frac{1}{2}n_r - \frac{2}{3}\bar{S}_r^z \quad (C.1.1)$$

を用いて

$$H_0 = U \sum_r n_{r\uparrow}n_{r\downarrow} = U \sum_r \left\{ \frac{1}{2}n_r - \frac{2}{3}\bar{S}_r^z \right\} = \frac{1}{2}Un - \frac{2}{3}U \sum_r \bar{S}_r^z = U \left\{ \frac{n}{2} - \frac{2}{3}\bar{S}^z + \frac{4}{3}\bar{S}_b \bar{S}_b \right\} \quad (C.1.2)$$

H_U の書き換え

軌道の自由度を記述するアイソスピン

$$2\bar{T}_r = \sum_{\sigma\sigma'} (d_{r\sigma}^* \bar{\sigma}_{r\sigma} d_{r\sigma'}) \quad (C.1.3)$$

を用いると、スピンとの間に

$$\bar{T}^2 = \frac{3}{4}n - 2\bar{S}_b \bar{S}_b - n_a n_b + \frac{1}{2} \sum_r n_{r\uparrow} n_{r\downarrow} \quad (C.1.4)$$

の関係式が成り立つ(→§C.2)。これを用いて H_U を書き換える:

$$(C.1.4) \rightarrow n_a n_b = \frac{3}{4}n - 2\bar{S}_b \bar{S}_b - \bar{T}^2 + \frac{1}{2} \sum_r n_{r\uparrow} n_{r\downarrow} \quad (C.1.5)$$

今、(C.1.2)式より

$$\sum_r n_{r\uparrow} n_{r\downarrow} = \left\{ \frac{n}{2} - \frac{2}{3}\bar{S}^z + \frac{4}{3}\bar{S}_b \bar{S}_b \right\} \quad (C.1.6)$$

これを(C.1.5)に代入して

$$n_a n_b = \frac{3}{4}n - 2\bar{S}_b \bar{S}_b - \bar{T}^2 + \frac{1}{2} \left\{ \frac{n}{2} - \frac{2}{3}\bar{S}^z + \frac{4}{3}\bar{S}_b \bar{S}_b \right\} = n - \frac{4}{3}\bar{S}_b \bar{S}_b - \bar{T}^2 - \frac{1}{3}\bar{S}^z \quad (C.1.7)$$

したがって H_U は次のように書き換えられる:

$$H_U = U' \left\{ n - \frac{4}{3}\bar{S}_b \bar{S}_b - \bar{T}^2 - \frac{1}{3}\bar{S}^z \right\} \quad (C.1.8)$$

H_J の書き換え

$$H_J = J \sum_{\sigma\sigma'} d_{r\sigma}^* d_{r\sigma'}^* d_{r\sigma} d_{r\sigma'} \quad (C.1.9)$$

を書き換える:

$$d_{r\sigma}^* d_{r\sigma} = \frac{n}{2} \delta_{\sigma\sigma'} + \bar{S}_r \bar{\sigma}_{r\sigma} \quad (C.1.10)$$

を用いると

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma\sigma'} d_{r\sigma}^* d_{r\sigma'}^* d_{r\sigma} d_{r\sigma'} &= - \sum_{\sigma\sigma'} d_{r\sigma}^* d_{r\sigma'}^* d_{r\sigma} d_{r\sigma'} = - \sum_{\sigma\sigma'} \left(\frac{n}{2} \delta_{\sigma\sigma'} + \bar{S}_r \bar{\sigma}_{r\sigma} \right) \left(\frac{n}{2} \delta_{\sigma\sigma'} + \bar{S}_r \bar{\sigma}_{r\sigma'} \right) \\ &= - \sum_{\sigma\sigma'} \left\{ \frac{n}{4} \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\sigma\sigma'} + (\bar{S}_r \bar{\sigma}_{r\sigma}) (\bar{S}_r \bar{\sigma}_{r\sigma'}) \right\} \\ &= - \sum_{\sigma\sigma'} \left\{ \frac{n}{4} \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\sigma\sigma'} + (\bar{S}_r \bar{\sigma}_{r\sigma}) (\bar{S}_r \bar{\sigma}_{r\sigma'}) \right\} = - \left\{ \frac{n}{2} + 2\bar{S}_b \bar{S}_b \right\} \end{aligned} \quad (C.1.11)$$

これに(C.1.7)式を代入して

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma\sigma'} d_{r\sigma}^* d_{r\sigma'}^* d_{r\sigma} d_{r\sigma'} &= - \left\{ \frac{1}{2} \left(n - \frac{4}{3}\bar{S}_b \bar{S}_b - \bar{T}^2 - \frac{1}{3}\bar{S}^z \right) + 2\bar{S}_b \bar{S}_b \right\} \\ &= - \frac{1}{2} n + \frac{4}{3}\bar{S}_b \bar{S}_b + \frac{1}{2}\bar{T}^2 + \frac{1}{6}\bar{S}^z \end{aligned} \quad (C.1.12)$$

を得るから

$$H_J = J \sum_{\sigma\sigma'} d_{r\sigma}^* d_{r\sigma'}^* d_{r\sigma} d_{r\sigma'} = J \left(\frac{1}{2}\bar{T}^2 + \frac{1}{6}\bar{S}^z - \frac{1}{2}n + \frac{4}{3}\bar{S}_b \bar{S}_b \right) \quad (C.1.13)$$

と書き換えられる。

以上をまとめると

$$\begin{aligned} H_U &= U \left\{ \frac{n}{2} - \frac{2}{3}\bar{S}^z + \frac{4}{3}\bar{S}_b \bar{S}_b \right\} \\ H_U &= U' \left\{ n - \frac{4}{3}\bar{S}_b \bar{S}_b - \bar{T}^2 - \frac{1}{3}\bar{S}^z \right\} \\ H_J &= J \left(\frac{1}{2}\bar{T}^2 + \frac{1}{6}\bar{S}^z - \frac{1}{2}n + \frac{4}{3}\bar{S}_b \bar{S}_b \right) \end{aligned} \quad (C.1.14)$$

ここで、 J, U, U' は全てが独立ではなく、これらをつなげる関係式が存在する:

J, U, U' の定義はもとよりクーロン積分、交換積分で

$$\begin{aligned} \frac{U}{2} &:= \langle u | \frac{e^2}{r} | u \rangle, \quad \frac{U'}{2} := \langle u | \frac{e^2}{r} | v \rangle, \quad \frac{J}{2} := \langle u | \frac{e^2}{r} | v \rangle \\ &\quad (\text{where, } u, v \in E_r, \quad \zeta, \xi, \eta \in T_r) \end{aligned} \quad (C.1.15)$$

である。この時、基底関数 $|e_r\rangle, |t_r\rangle$ etc. の対称性から、これらは C, B, C の3つのパラメタ (Racahパラメタ) で表わすことができる [KAM76]:

$$\begin{aligned} \frac{U}{2} &:= \langle u | \frac{e^2}{r} | u \rangle = A + 4B + 3C \\ \frac{U'}{2} &:= \langle u | \frac{e^2}{r} | v \rangle = A - 4B + C \\ \frac{J}{2} &:= \langle u | \frac{e^2}{r} | v \rangle = 4B + C \end{aligned} \quad (C.1.16)$$

これから J, U, U' の間に

$$\frac{U'}{2} + J = \frac{U}{2} \quad (C.1.17)$$

の関係式が成立する事がわかる。このとき

$$\begin{aligned} H_{\text{site}} &= H_U + H_U + H_J \\ &= U \left\{ \frac{n}{2} - \frac{2}{3}\bar{S}^z + \frac{4}{3}\bar{S}_b \bar{S}_b \right\} + U' \left\{ n - \frac{4}{3}\bar{S}_b \bar{S}_b - \bar{T}^2 - \frac{1}{3}\bar{S}^z \right\} + J \left(\frac{1}{2}\bar{T}^2 + \frac{1}{6}\bar{S}^z - \frac{1}{2}n + \frac{4}{3}\bar{S}_b \bar{S}_b \right) \\ &= \left(\frac{U}{2} + U' - \frac{J}{2} \right) n + (U - U' - J) \frac{4\bar{S}_b \bar{S}_b}{3} + \left(\frac{J}{2} - U' \right) \bar{T}^2 + \left(\frac{J}{6} - \frac{U'}{3} - \frac{2U}{3} \right) \bar{S}^z \end{aligned} \quad (C.1.18)$$

であったから、(C.1.17)式の関係式を

$$U' + J = U \quad (\text{C.1.19})$$

としてしまえば((C.1.15)式の係数の定義を定数倍だけかえた事に相当。(C.1.15)の積分は厳密な値で与えられるものではないので、このような近似は結局は積分値の誤差に帰着させる事が出来る。)、 $\bar{S}_0 \bar{S}_h$ の項が消えて、

$$H_{ab-uv} = \left(\frac{U}{2} + U' - \frac{J}{2}\right)n + \left(\frac{J}{2} - U'\right)\bar{T}^2 + \left(\frac{J}{6} - \frac{U'}{3} - \frac{2U}{3}\right)\bar{S}^2 \quad (\text{C.1.20})$$

となり結局、

$$H_{ab-uv} = -\sum_i (\bar{\beta} \bar{T}_i^2 + \bar{\alpha} \bar{S}_i^2) \quad (\text{3.2.11})$$

$$\text{with correction for chemical pot. } \Delta\mu = \frac{U}{2} + U' - \frac{J}{2} \quad (\text{3.2.13a})$$

$$\bar{\alpha} = \frac{J}{6} + \frac{U'}{3} + \frac{2}{3}U = U - \frac{J}{2} > 0, \quad \bar{\beta} = -\frac{J}{2} + U' = U - \frac{3J}{2} > 0 \quad (\text{3.2.13b})$$

を得る。ここで、係数 $\bar{\alpha}, \bar{\beta}$ の符号につき $|u\rangle \perp |v\rangle \rightarrow J(uv) > 0$ を用いた。

C.2 (C.1.4)の導出

アイソスピンの演算子につき、

$$2\bar{T}_\sigma = \sum_{\mu\nu} (d_{\mu\sigma}^* \bar{\sigma}_{\mu\nu} d_{\nu\sigma}) \quad \therefore \bar{T}^2 = (\bar{T}_1 + \bar{T}_2)^2 = \bar{T}_1^2 + \bar{T}_2^2 + 2\bar{T}_1 \bar{T}_2 \quad (\text{C.2.1})$$

今、(C.2.1)と同様にアイソピンに対しても

$$n_{\sigma\sigma} n_{\sigma\sigma} = \frac{1}{2}(n_{\sigma\sigma} + n_{\nu\sigma}) - \frac{1}{6}(d_{\mu\sigma}^* \bar{\sigma}_{\mu\nu} d_{\nu\sigma})^2 = \frac{1}{2}n_{\sigma\sigma} - \frac{2}{3}\bar{T}_\sigma^2 \quad (\text{C.2.2})$$

が成り立つから

$$\bar{T}_\sigma^2 = \frac{3}{4}n_{\sigma\sigma} - \frac{3}{2}n_{\sigma\sigma} n_{\sigma\sigma} \quad \therefore \bar{T}^2 = (\bar{T}_1 + \bar{T}_2)^2 = \frac{3}{4}n - \frac{3}{2}(n_{\sigma\sigma} n_{\sigma\sigma} + n_{\nu\nu} n_{\nu\nu}) + 2\bar{T}_1 \bar{T}_2 \quad (\text{C.2.3})$$

今、

$$\begin{aligned} 4\bar{T}_1 \bar{T}_2 &= \sum_{\mu\nu} (d_{\nu\mu}^* \bar{\sigma}_{\mu\nu} d_{\mu\nu}) \sum_{\rho\sigma} (d_{\rho\sigma}^* \bar{\sigma}_{\rho\sigma} d_{\sigma\rho}) \\ &= \sum_{\mu\nu\rho\sigma} d_{\nu\mu}^* d_{\rho\sigma}^* d_{\mu\nu} d_{\sigma\rho} \{2\delta_{\mu\rho} \delta_{\nu\sigma} \delta_{\nu\sigma} - \delta_{\mu\sigma} \delta_{\nu\rho} \delta_{\nu\rho} + \delta_{\mu\nu} \delta_{\rho\sigma} \delta_{\rho\sigma}\} \\ &= 2 \sum_{\nu} d_{\nu\mu}^* d_{\rho\sigma}^* d_{\mu\nu} d_{\sigma\rho} - \sum_{\nu} d_{\nu\mu}^* d_{\rho\sigma}^* d_{\mu\nu} d_{\sigma\rho} + \sum_{\nu} d_{\nu\mu}^* d_{\rho\sigma}^* d_{\mu\nu} d_{\sigma\rho} \\ &= 2(d_{\nu\mu}^* d_{\rho\sigma}^* d_{\mu\nu} d_{\sigma\rho} + d_{\nu\mu}^* d_{\rho\sigma}^* d_{\mu\nu} d_{\sigma\rho}) - \sum_{\nu} n_{\nu\mu} n_{\nu\mu} + \sum_{\nu} n_{\nu\mu} n_{\nu\mu} \end{aligned} \quad (\text{C.2.4})$$

一方

$$\begin{aligned} 4\bar{S}_0 \bar{S}_h &= \sum_{\mu\nu} (d_{\mu\nu}^* \bar{\sigma}_{\mu\nu} d_{\mu\nu}) \sum_{\rho\sigma} (d_{\rho\sigma}^* \bar{\sigma}_{\rho\sigma} d_{\rho\sigma}) \\ &= \sum_{\mu\nu\rho\sigma} (d_{\mu\nu}^* d_{\rho\sigma}) \sum_{\mu\nu\rho\sigma} (d_{\mu\nu}^* d_{\rho\sigma}) \{2\delta_{\mu\rho} \delta_{\nu\sigma} \delta_{\nu\sigma} - \delta_{\mu\sigma} \delta_{\nu\rho} \delta_{\nu\rho} + \delta_{\mu\nu} \delta_{\rho\sigma} \delta_{\rho\sigma}\} \\ &= 2 \sum_{\mu\nu} d_{\mu\nu}^* d_{\rho\sigma}^* d_{\mu\nu} d_{\rho\sigma} - \sum_{\mu\nu} d_{\mu\nu}^* d_{\rho\sigma}^* d_{\mu\nu} d_{\rho\sigma} + \sum_{\mu\nu} d_{\mu\nu}^* d_{\rho\sigma}^* d_{\mu\nu} d_{\rho\sigma} \\ &= 2(d_{\nu\mu}^* d_{\rho\sigma}^* d_{\mu\nu} d_{\sigma\rho} + d_{\nu\mu}^* d_{\rho\sigma}^* d_{\mu\nu} d_{\sigma\rho}) - (n_{\nu\mu} n_{\nu\mu} + n_{\nu\mu} n_{\nu\mu}) + (n_{\nu\mu} n_{\nu\mu} + n_{\nu\mu} n_{\nu\mu}) \end{aligned}$$

$$\therefore 2(d_{\nu\mu}^* d_{\rho\sigma}^* d_{\mu\nu} d_{\sigma\rho} + d_{\nu\mu}^* d_{\rho\sigma}^* d_{\mu\nu} d_{\sigma\rho}) = -4\bar{S}_0 \bar{S}_h - (n_{\nu\mu} n_{\nu\mu} + n_{\nu\mu} n_{\nu\mu}) + (n_{\nu\mu} n_{\nu\mu} + n_{\nu\mu} n_{\nu\mu}) \quad (\text{C.2.5})$$

これを用いて $\bar{T}_1 \bar{T}_2$ を $\bar{S}_0 \bar{S}_h$ で表わすと

$$\begin{aligned} 4\bar{T}_1 \bar{T}_2 &= -4\bar{S}_0 \bar{S}_h - (n_{\nu\mu} n_{\nu\mu} + n_{\nu\mu} n_{\nu\mu}) + (n_{\nu\mu} n_{\nu\mu} + n_{\nu\mu} n_{\nu\mu}) - \sum_{\nu} n_{\nu\mu} n_{\nu\mu} + \sum_{\nu} n_{\nu\mu} n_{\nu\mu} \\ &= -4\bar{S}_0 \bar{S}_h - 2(n_{\nu\mu} n_{\nu\mu} + n_{\nu\mu} n_{\nu\mu}) + (n_{\nu\mu} n_{\nu\mu} + n_{\nu\mu} n_{\nu\mu}) + \sum_{\nu} n_{\nu\mu} n_{\nu\mu} \end{aligned} \quad (\text{C.2.6})$$

これを代入して

$$\begin{aligned} \bar{T}^2 &= (\bar{T}_1 + \bar{T}_2)^2 = \frac{3}{4}n - \frac{3}{2}(n_{\nu\mu} n_{\nu\mu} + n_{\nu\mu} n_{\nu\mu}) - 2\bar{S}_0 \bar{S}_h - (n_{\nu\mu} n_{\nu\mu} + n_{\nu\mu} n_{\nu\mu}) \\ &\quad + \frac{1}{2}(n_{\nu\mu} n_{\nu\mu} + n_{\nu\mu} n_{\nu\mu}) + \frac{1}{2} \sum_{\nu} n_{\nu\mu} n_{\nu\mu} \\ &= \frac{3}{4}n - 2\bar{S}_0 \bar{S}_h - (n_{\nu\mu} n_{\nu\mu} + n_{\nu\mu} n_{\nu\mu}) - (n_{\nu\mu} n_{\nu\mu} + n_{\nu\mu} n_{\nu\mu}) + \frac{1}{2} \sum_{\nu} n_{\nu\mu} n_{\nu\mu} \quad (\text{C.2.7}) \\ &= \frac{3}{4}n - 2\bar{S}_0 \bar{S}_h - n_{\nu\mu} n_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu} n_{\nu\mu} n_{\nu\mu} \end{aligned}$$

を得る。

附録D 補助場の導入

(3.3.3)式における定義式

$$H_{spin} = -\tilde{\alpha} \sum_r \left(\bar{S}_{r,i} + \frac{J_H}{2\tilde{\alpha}} \bar{S}_{r,i} \right)^2 \quad (D.1.1)$$

$$H_{isospin} = -\tilde{\beta} \sum_r \bar{T}_r^2 \quad (D.1.2)$$

の平方部分につき、(3.3.5)と同様の恒等関係を用いると、補助場を含んだ汎関数積分の下で各項は、

$$H_{spin} \rightarrow \tilde{\alpha} \sum_r \bar{\varphi}_{s,r}^2 \pm 2\tilde{\alpha} \sum_r \left(\bar{S}_{r,i} + \frac{J_H}{2\tilde{\alpha}} \bar{S}_{r,i} \right) \bar{\varphi}_{s,r} \quad (D.1.3)$$

$$H_{isospin} \rightarrow \tilde{\beta} \sum_r \bar{\varphi}_r^2 \pm 2\tilde{\beta} \sum_r \bar{\varphi}_r \cdot \bar{T}_r \quad (D.1.4)$$

となる。これらを用いて、(3.3.12)式の上段の非積分関数は

$$\begin{aligned} & H_{spin} + H_{isospin} + H_{L_s} + H_k + \sum_{\sigma r} \bar{d}_{\sigma r}(\tau)(\partial_\tau - \mu)d_{\sigma r} \\ & \rightarrow \tilde{\alpha} \sum_r \bar{\varphi}_{s,r}^2 \pm 2\tilde{\alpha} \sum_r \left(\bar{S}_{r,i} + \frac{J_H}{2\tilde{\alpha}} \bar{S}_{r,i} \right) \bar{\varphi}_{s,r} + \tilde{\beta} \sum_r \bar{\varphi}_r^2 \pm 2\tilde{\beta} \sum_r \bar{\varphi}_r \cdot \bar{T}_r + \frac{J_H}{4\tilde{\alpha}} \sum_r \bar{S}_{r,i}^2 \\ & \quad + J_s \sum_{\langle ij \rangle} \bar{S}_{r,i} \cdot \bar{S}_{r,j} + \sum_{\sigma r} I_{\sigma r}'' \bar{d}_{\sigma r}(\tau) d_{\sigma r}(\tau) + \sum_{\sigma r} \bar{d}_{\sigma r}(\tau)(\partial_\tau - \mu)d_{\sigma r}(\tau) \\ & = \pm 2\tilde{\alpha} \sum_r \bar{S}_{r,i} \cdot \bar{\varphi}_{s,r} \pm 2\tilde{\beta} \sum_r \bar{\varphi}_r \cdot \bar{T}_r + \sum_{\sigma r} I_{\sigma r}'' \bar{d}_{\sigma r} d_{\sigma r} + \sum_{\sigma r} \bar{d}_{\sigma r}(\partial_\tau - \mu)d_{\sigma r} \\ & \quad \pm J_H \sum_r \bar{S}_{r,i} \cdot \bar{\varphi}_{s,r} + \frac{J_H}{4\tilde{\alpha}} \sum_r \bar{S}_{r,i}^2 + J_s \sum_{\langle ij \rangle} \bar{S}_{r,i} \cdot \bar{S}_{r,j} + \tilde{\alpha} \sum_r \bar{\varphi}_{s,r}^2 + \tilde{\beta} \sum_r \bar{\varphi}_r^2 \\ & = L_u + L_v \end{aligned} \quad (D.1.5)$$

と平均場近似される。但し、 L_u は d, \bar{d} に関する二次形式、 L_v はそれ以外の項とてまとめた。ここで、 L_u の複号については、(3.3.10)と同様の手續きによって、平均場解が、上式と複号同順で、

$$\bar{\varphi}_s = \mp \left[\left(\bar{S}_{r,i} + \frac{J_H}{2\tilde{\alpha}} \bar{S}_{r,i} \right) \right], \quad \bar{\varphi}_r = \mp (\bar{T}_r) \quad (D.1.6)$$

と得られるので、下側の符号をとって、

$$L_u = -2\tilde{\alpha} \sum_r \bar{S}_{r,i} \cdot \bar{\varphi}_{s,r} - 2\tilde{\beta} \sum_r \bar{\varphi}_r \cdot \bar{T}_r + \sum_{\sigma r} I_{\sigma r}'' \bar{d}_{\sigma r} d_{\sigma r} + \sum_{\sigma r} \bar{d}_{\sigma r}(\partial_\tau - \mu)d_{\sigma r} \quad (D.1.7) \rightarrow (3.3.13)$$

となる。また、 L_v では $\sum_r \bar{S}_{r,i}^2$ の項は定数項を与えるから落とす。

$$L_v = -J_s \sum_{\langle ij \rangle} \bar{S}_{r,i} \cdot \bar{\varphi}_{s,r} + J_s \sum_{\langle ij \rangle} \bar{S}_{r,i} \cdot \bar{S}_{r,j} + \tilde{\alpha} \sum_r \bar{\varphi}_{s,r}^2 + \tilde{\beta} \sum_r \bar{\varphi}_r^2 \quad (D.1.8) \rightarrow (3.3.14)$$

を得る。

附録E t_{2g} スピンの鞍点解

(3.4.1)の t_{2g} スピンの作用

$$L_{2g} = J_s \sum_r \bar{S}_{r,i} \cdot \bar{S}_{r,i} - J_H \sum_r \bar{S}_{r,i} \cdot \bar{\varphi}_{r,i} \quad (E.1.1)$$

は相互作用する古典スピン系の問題

$$H = -\frac{1}{2} \sum_r J_s \bar{S}_r \cdot \bar{S}_r - \sum_r \bar{S}_r \cdot \bar{H}_r \quad (E.1.2)$$

と同等である。以下、このモデルに関する平均場理論を述べる。

(E.1.2)のハミルトニアンに対する分配関数の汎関数積分表式にストラトノビッチ-ノバード変換を施すと、

$$\begin{aligned} Z &= \int D\bar{S} \exp \left[\frac{\beta}{2} \sum_r J_s \bar{S}_r \cdot \bar{S}_r + \beta \sum_r \bar{S}_r \cdot \bar{H}_r \right] \\ &= \int D\bar{\varphi} \exp \left[-\frac{\beta}{2} \sum_r J_s^{-1} (\bar{\varphi}_r - \bar{H}_r)(\bar{\varphi}_r - \bar{H}_r) \right] \int D\bar{S} \exp \left[\beta \sum_r \bar{S}_r \cdot \bar{\varphi}_r \right] \end{aligned} \quad (E.1.3)$$

となる。古典スピン \bar{S} の配向についての積分は

$$\begin{aligned} \int D\bar{S} \exp \left[\beta \sum_r \bar{S}_r \cdot \bar{\varphi}_r \right] &= \prod_r \int d\phi_r d\cos\theta_r \exp[\beta \bar{S}_r \cdot \bar{\varphi}_r] \\ &= \prod_r \int d\phi_r d\cos\theta_r \exp[\beta \bar{S}_r \cdot \bar{\varphi}_r] = \prod_r \left(2\pi \frac{2 \sinh \beta \bar{S} \bar{\varphi}_r}{\beta \bar{S} \bar{\varphi}_r} \right) \end{aligned} \quad (E.1.4)$$

となり結局、

$$Z = \int D\bar{\varphi} \exp \left[-\frac{\beta}{2} \sum_r J_s^{-1} (\bar{\varphi}_r - \bar{H}_r)(\bar{\varphi}_r - \bar{H}_r) + \sum_r \ln \left(4\pi \frac{\sinh \beta \bar{S} \bar{\varphi}_r}{\beta \bar{S} \bar{\varphi}_r} \right) \right] =: \int D\bar{\varphi} \exp[-\beta F(\bar{\varphi}_r)] \quad (E.1.5)$$

を得る。 $\bar{\varphi}$ の積分について鞍点近似を適用すると、

$$F(\bar{\varphi}_r) = \frac{1}{2} \sum_r J_s^{-1} (\bar{\varphi}_r - \bar{H}_r)(\bar{\varphi}_r - \bar{H}_r) - \frac{1}{\beta} \sum_r \ln \left(4\pi \frac{\sinh \beta \bar{S} \bar{\varphi}_r}{\beta \bar{S} \bar{\varphi}_r} \right) \quad (E.1.6)$$

$$\frac{\partial F(\bar{\varphi}_r)}{\partial \bar{\varphi}_r} = \sum_r J_s^{-1} (\bar{\varphi}_r - \bar{H}_r) - \frac{\beta \bar{S} \bar{\varphi}_r \cosh \beta \bar{S} \bar{\varphi}_r - \sinh \beta \bar{S} \bar{\varphi}_r}{\beta \bar{S} \bar{\varphi}_r \sinh \beta \bar{S} \bar{\varphi}_r} \bar{\varphi}_r = 0 \quad (E.1.7)$$

を得る。平均場方程式(E.1.7)を変形して、

$$\bar{\varphi}_r = \sum_r J_s \frac{\beta \bar{S} \bar{\varphi}_r \cosh \beta \bar{S} \bar{\varphi}_r - \sinh \beta \bar{S} \bar{\varphi}_r}{\beta \bar{S} \bar{\varphi}_r \sinh \beta \bar{S} \bar{\varphi}_r} \bar{\varphi}_r + \bar{H}_r = \sum_r J_s L(\beta \bar{S} \bar{\varphi}_r) \frac{\bar{S} \bar{\varphi}_r}{\bar{\varphi}_r} + \bar{H}_r \quad (E.1.8)$$

を得る($L(x)$ はランジュバン関数)。秩序パラメタ $\langle \bar{S} \rangle$ は

$$\langle \bar{S} \rangle = -\frac{\partial F}{\partial \bar{H}_r} = \sum_r J_s^{-1} (\bar{\varphi}_r - \bar{H}_r) \rightarrow \sum_r J_s^{-1} (\bar{\varphi}_r - \bar{H}_r) = \sum_r J_s^{-1} \sum_r J_s L(\beta \bar{S} \bar{\varphi}_r) \frac{\bar{S} \bar{\varphi}_r}{\bar{\varphi}_r} \quad (E.1.9a)$$

$$= L(\beta \bar{S} \bar{\varphi}_r) \frac{\bar{S} \bar{\varphi}_r}{\bar{\varphi}_r} \quad (E.1.9b)$$

と求められる。 $\langle \bar{S}, \bar{S} \rangle$ については、

$$-\frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 F}{\partial \bar{H}_r \partial \bar{H}_r} = \langle \bar{S}, \bar{S} \rangle = \langle \bar{S} \rangle \langle \bar{S} \rangle \quad (E.1.10)$$

を用いる(E.1.9a)より

$$-\frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 F}{\partial H_i \partial H_j} = -\frac{J_{ij}^{-1}}{\beta} \quad (\text{E.1.11})$$

となるから、

$$\langle \bar{S}_i \bar{S}_j \rangle = \langle \bar{S}_i \rangle \langle \bar{S}_j \rangle - \frac{J_{ij}^{-1}}{\beta} \quad (\text{E.1.12})$$

となる。

(E.1.1)と(E.1.2)とを比較すれば、(E.1.1)のハミルトニアンに対する鞍点解 $\langle \bar{S}_{i\alpha} \rangle$, $\langle \bar{S}_{i\alpha} \bar{S}_{i\beta} \rangle$ は自己無撞着な方程式

$$\bar{\phi}_i = -2J_s \sum_j L(BS\bar{\phi}_j) \frac{S\bar{\phi}_j}{\phi_j} + J_d \bar{\phi}_i \quad (\text{E.1.13})$$

の方程式の解 $\bar{\phi}_i = \bar{\phi}_i(\bar{\phi}_j)$ を用いて

$$\langle \bar{S}_{i\alpha} \rangle = L(BS\bar{\phi}_i) \frac{S\bar{\phi}_i}{\phi_i} \quad (S \text{ は } t_{2g} \text{ スピンの大きさ} = 2/3) \quad (\text{E.1.14})$$

$$\langle \bar{S}_{i\alpha} \bar{S}_{i\beta} \rangle_0 = \langle \bar{S}_{i\alpha} \rangle \langle \bar{S}_{i\beta} \rangle_0 + \frac{2J_s^{-1}}{\beta} \quad (\text{E.1.15})$$

と与えられる事が分かる。

附録F e_g 軌道間の遷移強度、 t_{2g} スピン間の交換相互作用

F.1 e_g 軌道間のtransfer

ペロブスカイト構造では、マンガサイト間に酸素サイトが介在するから、マンガンの d 軌道と酸素の p 軌道間の遷移強度 t_{dp} の2次摂動によって電荷移動のギャップ Δ を越える振幅

$$t_{dd}^{(2)} = \frac{t_{dp}^{(down)} \cdot t_{dp}^{(up)}}{\Delta} \quad , \quad t_{dd}^{(1)} = \frac{t_{dp}^{(down)} \cdot t_{dp}^{(down)}}{\Delta} \quad (\text{F.1.1})$$

が実効的なマンガ d 軌道間の遷移強度となる[ISH96]。 d - p 軌道間の遷移強度(重なり積分)の表式は

$$E_{x^2-y^2, x^2-y^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} l(l^2 - m^2) V_{pd\alpha} + l(1 - l^2 + m^2) V_{pd\beta} \quad (\text{F.1.2a})$$

$$E_{x^2-y^2, y^2-x^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} m(l^2 - m^2) V_{pd\alpha} - m(1 + l^2 - m^2) V_{pd\beta} \quad (\text{F.1.2b})$$

$$E_{x^2-y^2, z^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} n(l^2 - m^2) V_{pd\alpha} - n(l^2 - m^2) V_{pd\beta} \quad (\text{F.1.2c})$$

$$E_{x^2-y^2, xz} = l \left\{ n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2) \right\} V_{pd\alpha} - \sqrt{3} \cdot l \cdot n^2 V_{pd\beta} \quad (\text{F.1.2d})$$

$$E_{x^2-y^2, yz} = m \left\{ n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2) \right\} V_{pd\alpha} - \sqrt{3} \cdot m \cdot n^2 V_{pd\beta} \quad (\text{F.1.2e})$$

$$E_{xz, xz} = n \left\{ n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2) \right\} V_{pd\alpha} + \sqrt{3} n(l^2 + m^2) V_{pd\beta} \quad (\text{F.1.2f})$$

と与えられる[HAR80]。(l, m, n)は2つのマンガサイトを結ぶ方向余弦である。 $V_{pd\alpha}$ は、文献[HAR80]のFig.19-4に定義されている。上式に基づいて各々の重なりを計算すると以下のようになる。

(※ \otimes は酸素の p 軌道を表わす)

$E_{x^2-y^2, x^2-y^2}(\pm 1, 0, 0) = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} V_{pd\alpha} \pm (1-1) V_{pd\beta} = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} V_{pd\alpha}$
 $E_{y^2-x^2, y^2-x^2}(0, \pm 1, 0) = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} (-1) V_{pd\alpha} \mp 1 \cdot (1-1) V_{pd\beta} = \mp \frac{\sqrt{3}}{2} V_{pd\alpha}$
 $E_{z^2, z^2}(0, 0, \pm 1) = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 0 \cdot V_{pd\alpha} \mp 0 \cdot V_{pd\beta} = 0$
 $E_{xz, xz}(\pm 1, 0, 0) = \pm \left\{ -\frac{1}{2} \right\} V_{pd\alpha} \mp \sqrt{3} \cdot 0 \cdot V_{pd\beta} = \mp \frac{1}{2} V_{pd\alpha}$

$$E_{3z^2-r^2}(0, \pm 1, 0) = \pm \left(-\frac{1}{2}\right) V_{pdz} - \sqrt{3} \cdot 0 \cdot V_{pdz} = \mp \frac{1}{2} V_{pdz}$$

$$E_{3z^2-r^2}(0, 0, \pm 1) = \pm V_{pdz} \pm \sqrt{3} \cdot 0 \cdot V_{pdz} = \pm V_{pdz}$$

$d-p$ 間の遷移については、この他に例えば  といった遷移も存在するが、さしあたりボンド方向に寝た p -軌道のみが支配的な遷移チャンネルを与えると考えて上記のみとした。そうすると、 d 軌道間の遷移強度は下図のように与えられる。

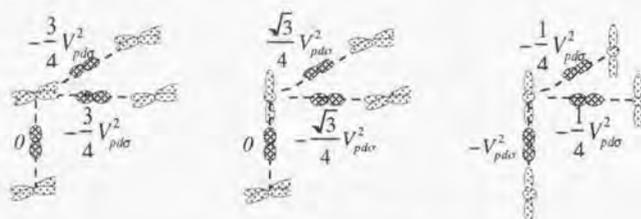


Fig. F.1.1 マンガンサイト間の遷移強度(酸素サイトをあらわに考慮)

$V_{pd\alpha} = V_{pd\alpha}(d)$ はボンド長 d に依存するが、格子歪がない場合には共通の定数 $V_{pd\alpha}(d_0)$ となるので陽に考慮する必要がなく、酸素サイトを繰り込んだ実効的な遷移強度の相対的な大きさは下図のように与えられる。

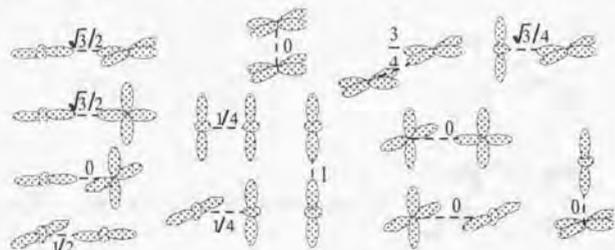


Fig. F.1.2 マンガンサイト間の実効的な遷移強度(酸素サイトを繰り込んだもの)

今、

$$|2\rangle = |x^2 - y^2\rangle, \quad |3\rangle = |3z^2 - r^2\rangle$$

に対して

$$t_0^{n'n} = \begin{pmatrix} (2|2\rangle_n & (2|3\rangle_n \\ (3|2\rangle_n & (3|3\rangle_n \end{pmatrix}$$

とすると、各要素はFig. F.1.3に示す遷移強度に対応し、

$$t_0^{n'n} = t_0 \begin{pmatrix} \frac{3}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{4} \end{pmatrix}, \quad t_0^{n'n} = t_0 \begin{pmatrix} \frac{3}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{4} \end{pmatrix}, \quad t_0^{n'n} = t_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (F.1.2)$$

を得る。

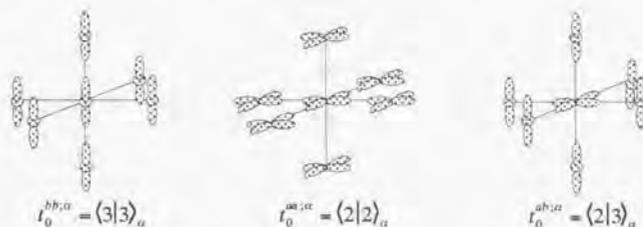


Fig. F.1.3 $|2\rangle = |x^2 - y^2\rangle, |3\rangle = |3z^2 - r^2\rangle$ に対する遷移強度

F.2 遷移強度と交換相互作用のボンド長依存性

格子歪みがある場合には、 $V_{pd\alpha} = V_{pd\alpha}(l)$ のボンド長依存性を通じて、 e_g 軌道間の遷移強度 $t_n^{n'}$ や、 t_{α} スピン間の交換相互作用 J_n が変化する。以下、113系の母体物質におけるヤーンテラー歪み、327系での c 軸伸長のヤーンテラー歪みの各々の場合について考察する。

F.2.1 113系母体物質におけるヤーンテラー歪み

113系の母体絶縁体($x=0$)においては、右図のような MnO_6 八面体の歪みが観測される[MAT70]。Fig. F.1.1に立ち戻って考えると、 $t_n^{n'}(d_n)$ を、歪みのない場合の値として、

$$t_n^{n'}(d_n) \rightarrow t_n^{n'}(d_0) \frac{V_{pd\alpha}(d_{long}) \cdot V_{pd\alpha}(d_{short})}{V_{pd\alpha}^2(d_0)} \quad (F.2.2a)$$

$$t_n^{n'}(d_n) \rightarrow t_n^{n'}(d_0) \frac{V_{pd\alpha}^2(d_{short})}{V_{pd\alpha}^2(d_0)} \quad (F.2.2b)$$

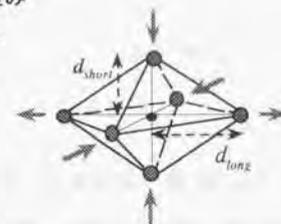


Fig. F.2.1 113系の母体物質で観測されるヤーンテラー歪み

と変化する。ここで、 $s-d$ 及び $p-d$ の遷移要素に対して $V_{pd\alpha}(d)$ は、

$$V_{pd\alpha}(d) = \eta_{pd\alpha} \frac{\hbar^2 r^2}{md^{3/2}} \quad (F.2.3)$$

と与えられるから[HAR80]、ボンド長依存性は

$$t_n^{n'}(d_n) \rightarrow t_n^{n'}(d_0) \frac{d_n^2}{\sqrt{d_{long}^2 \cdot d_{short}^2}} \quad (F.2.4a)$$

$$t_n^{n'}(d_n) \rightarrow t_n^{n'}(d_0) \frac{d_n^2}{d_{short}^2} \quad (F.2.4b)$$

となる。Fig. F.2.1の歪みを $(3z^2 - r^2)$ の対称性を持ったヤーンテラー歪みとみなせば、 d_{long} と d_{short} は独立には変化出来ず、(B.2.3)より、

$$Q_{3z^2-r^2} \propto r \cdot \tilde{Q}_{3z^2-r^2} \propto r \cdot (2\Delta_s - \Delta_e - \Delta_t) \quad (F.2.5)$$

であるから、伸びと縮みは2倍の比で起こる。したがって、歪みの絶対値 r を用いて、

$$d_{long} = d_0(1+2r), \quad d_{short} = d_0(1-r) \quad (F.2.6)$$

と書ける。(F.2.4)式は、したがって、

$$t_n^{(r)}(d_n) \rightarrow t_n^{(r)}(d_n) \cdot \frac{1}{\sqrt{(1+2r)^2(1-r)^2}} \quad (\text{F.2.7})$$

$$t_n^{\prime}(d_n) \rightarrow t_n^{\prime}(d_n) \cdot \frac{1}{(1-r)} \quad (\text{F.2.8})$$

と与えられる。LaMnO₃で観測されるMnO₆八面体の長軸、短軸の長さは

$$d_{\text{long}}=2.14 (\text{\AA}), \quad d_{\text{short}}=1.98 \text{ or } 1.96 (\text{\AA}) \quad (\text{F.2.9})$$

と報告されているが[MAT70], d_{short} の値として中間の $d_{\text{short}}=1.97 (\text{\AA})$ をとると

$$r = \frac{\xi-1}{\xi+2} = 0.028, \quad \text{where, } \xi := \frac{d_{\text{long}}}{d_{\text{short}}} \quad (\text{F.2.10})$$

と見積られる。

t_{2k} スピン間の交換相互作用 J_s は、 U をオンサイトのクーロン斥力として、 d 軌道間遷移強度 t_{dd} に対して、

$$J_s \propto \frac{t_{dd}^2}{U} \quad (\text{F.2.11})$$

と変化する。(F.2.6)より、

$$J_s(r) \propto t_{dd}^2, \quad t_{dd}(r) = \begin{cases} t_{dd}^{\text{long}}(r) = t_{dd}^{\text{long}} \cdot \frac{1}{\sqrt{(1+2r)^2(1-r)^2}} \\ t_{dd}^{\text{short}}(r) = t_{dd}^{\text{short}} \cdot \frac{1}{(1-r)} \end{cases} \quad (\text{F.2.12})$$

となり、ボンド長依存性は

$$J_s^{\text{long}}(r) = J_s^{\text{long}} \cdot \frac{1}{(1+2r)^2(1-r)^2}, \quad J_s^{\text{short}}(r) = J_s^{\text{short}} \cdot \frac{1}{(1-r)^4} \quad (\text{F.2.13})$$

と与えられる。

F.2.2 327系におけるヤーンテラー歪み

327系では、右図のように c 軸方向に伸長したMnO₆八面体の歪みが観測される。この場合には、(F.2.2)に対応する表式は、

$$t_n^{(r)}(d_n) \rightarrow t_n^{(r)}(d_n) \cdot \frac{V_{pd\sigma}^2(d_{\text{short}})}{V_{pd\sigma}^2(d_n)}, \quad t_n^{\prime}(d_n) \rightarrow t_n^{\prime}(d_n) \cdot \frac{V_{pd\sigma}^2(d_{\text{short}})}{V_{pd\sigma}^2(d_n)} \quad (\text{F.2.14})$$

となる。(F.2.6)を用いて、遷移強度の歪み依存性は

$$t_n^{(r)}(d_n) \rightarrow t_n^{(r)}(d_n) \cdot \frac{1}{(1-r)}, \quad t_n^{\prime}(d_n) \rightarrow t_n^{\prime}(d_n) \cdot \frac{1}{(1+2r)^2} \quad (\text{F.2.15})$$

と与えられる。 t_{2k} スピン間の交換相互作用 J_s は、(F.2.11)から、(F.2.13)と同様にして、

$$J_s^{\text{long}}(r) = J_s^{\text{long}} \cdot \frac{1}{(1-r)^4}, \quad J_s^{\text{short}}(r) = J_s^{\text{short}} \cdot \frac{1}{(1+2r)^8} \quad (\text{F.2.16})$$

と与えられる。(13.1.3)において、実験で観測されている短軸長軸比 $\xi := d_{\text{short}}/d_{\text{long}}$ は1.03から1.0程度であるから[MRT98b], 歪みの絶対値は

$$r = \frac{\xi-1}{\xi+2} = 0.01 \quad (\text{F.2.17})$$

程度となる。

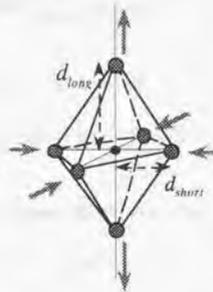


Fig. F.2.2 327系で観測されるヤーンテラー歪み

附録G 平均場の鞍点方程式

§3.4.3における平均場(鞍点)近似(3.4.16)式に付随して、 $\varphi_{s,T}$ に対する自己無撞着な方程式が得られる。これらは、

$$F = \left(L_{\varphi_{s,T}} - \frac{1}{\beta} \text{Tr} \ln G_{\alpha\beta}^{-1} \right)_{\{\varphi_s, \varphi_T\}} + \mu N \quad (\text{G.1.8})$$

から、

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi_{s,T}} = 0 \quad (\text{G.1.1})$$

として得られるが、(3.4.19)を代入して、

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi_{s,T}} = \frac{\partial L_{\varphi_{s,T}}}{\partial \varphi_{s,T}} + \frac{\partial}{\partial \varphi_{s,T}} \left(-\frac{1}{\beta} \text{Tr} \ln M(i\omega_s) \right) \quad (\text{G.1.2})$$

となる。更に(3.4.21)を用いて、

$$-\frac{1}{\beta} \text{Tr} \ln M(i\omega_s) = \oint \frac{dz}{2\pi i} \cdot f(z) \sum_{\nu} \ln \Psi(z) \quad (\text{G.1.3})$$

と書くとき、 $M_{\alpha\beta}^{-1}$ の固有値を $\{E^{(1)}, E^{(2)}, \dots\}$ から、 $\Xi_s^{(\nu)} := E^{(\nu)} - \mu$ として、

$$\Psi(z) = \det M(i\omega_s \rightarrow z; \varphi_s) = \prod_{\nu} \{z - \Xi_s^{(\nu)}\} \quad (\text{G.1.4})$$

となる。(G.1.2)の第2項はしたがって、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varphi_{s,T}} \left(-\frac{1}{\beta} \text{Tr} \ln M(i\omega_s) \right) &= \oint \frac{dz}{2\pi i} \cdot f(z) \sum_{\nu} \frac{\partial}{\partial \varphi_{s,T}} \ln \Psi(z) = \oint \frac{dz}{2\pi i} \cdot f(z) \sum_{\nu} \frac{\partial_{\varphi_{s,T}} \Psi(z)}{\Psi(z)} \\ &= \oint \frac{dz}{2\pi i} \cdot f(z) \sum_{\nu} \frac{\partial_{\varphi_{s,T}} \Psi(z)}{\prod_{\nu'} \{z - \Xi_s^{(\nu')}\}} = - \sum_{\nu} \frac{f(\Xi_s^{(\nu)}) \partial_{\varphi_{s,T}} \Psi(\Xi_s^{(\nu)})}{\prod_{\nu' \neq \nu} \{\Xi_s^{(\nu')} - \Xi_s^{(\nu)}\}} \end{aligned} \quad (\text{G.1.5})$$

となる。ここで、

$$\partial_{\varphi_{s,T}} \Psi(z) = \partial_{\varphi_{s,T}} (\det M(z; \varphi_{s,T})) = \text{Tr} \left\{ \frac{\partial M(z; \varphi_{s,T})}{\partial \varphi_{s,T}} \cdot \text{adj} M(z; \varphi_{s,T}) \right\} \quad (\text{G.1.7})$$

を用いると、(G.1.2)は、

$$\frac{\partial L_{\varphi_{s,T}}}{\partial \varphi_{s,T}} = \frac{1}{N} \sum_{\nu} \frac{f(\Xi_s^{(\nu)})}{\prod_{\nu' \neq \nu} \{\Xi_s^{(\nu')} - \Xi_s^{(\nu)}\}} \text{Tr} \left\{ \frac{\partial M(\Xi_s^{(\nu)}; \varphi_{s,T})}{\partial \varphi_{s,T}} \cdot \text{adj} M(\Xi_s^{(\nu)}; \varphi_{s,T}) \right\} \quad (\text{G.1.8})$$

と書き換えられる。但し、波数に関する和の範囲は、固有値 $\Xi_s^{(\nu)}$ が縮退しないような拡張ブリルアンゾーンとする。(3.4.15b), (3.3.14)を代入して、自己無撞着な形に変型すれば、(G.1.8)から

$$\varphi_s = \frac{1}{2\alpha N} \sum_{\nu} \frac{f(\Xi_s^{(\nu)})}{\prod_{\nu' \neq \nu} \{\Xi_s^{(\nu')} - \Xi_s^{(\nu)}\}} \text{Tr} \left\{ \frac{\partial M(\Xi_s^{(\nu)}; \varphi_{s,T})}{\partial \varphi_{s,T}} \cdot \text{adj} M(\Xi_s^{(\nu)}; \varphi_{s,T}) \right\} - \frac{J_{\mu}}{2\alpha} \langle S_{\nu} \rangle, \quad (\text{G.1.9a})$$

$$\hat{q}_T = \frac{1}{2\beta N} \frac{1}{N} \sum_{\nu} \frac{f(\Xi_s^{(\nu)})}{\prod_{\nu' \neq \nu} \{\Xi_s^{(\nu')} - \Xi_s^{(\nu)}\}} \text{Tr} \left\{ \frac{\partial M(\Xi_s^{(\nu)}; \varphi_{s,T})}{\partial \varphi_{s,T}} \cdot \text{adj} M(\Xi_s^{(\nu)}; \varphi_{s,T}) \right\} \quad (\text{G.1.9b})$$

が得られる。上式を、例えば、spin F, orbital Fで評価すると、

$$\varphi_{s,F} = \frac{1}{2N} \sum_{\nu} \sum_{\alpha=1}^2 \sigma_{\alpha} f(\Xi_s^{(\nu)}) - \frac{J_{\mu}}{2\alpha} \langle S_{\nu} \rangle, \quad (\text{G.1.10})$$

に帰着する。

(G.1.9)を用いて、 $\varphi_{ij}(x)$ を自己無撞着に計算すると、パラメタが強相関領域($t_0/\bar{a}, t_0/\bar{\beta} \gg 1$)にあつて、 ν で規定されるバンド $\{\varepsilon_i^{(v)}\}$ 間にオーバーラップが生じていない場合には、大略、

$$\varphi_{ij} = \varphi_{i,j} \cdot (1-x) \quad (3.4.25)$$

($\varphi_{i,j}$ は、(3.3.15)で、 $(\cdot, \cdot) = |\cdot|$ とおいて得られるフルモーメント)

となる事が確かめられる。Fig. G.1.1に、幾つかの秩序構造に対して、 $\bar{a}/\bar{\beta} = 1.21$; $t_0 = 0.72$ (eV)につき自己無撞着に計算した $\varphi_{ij}(x)$ のプロットを示す。

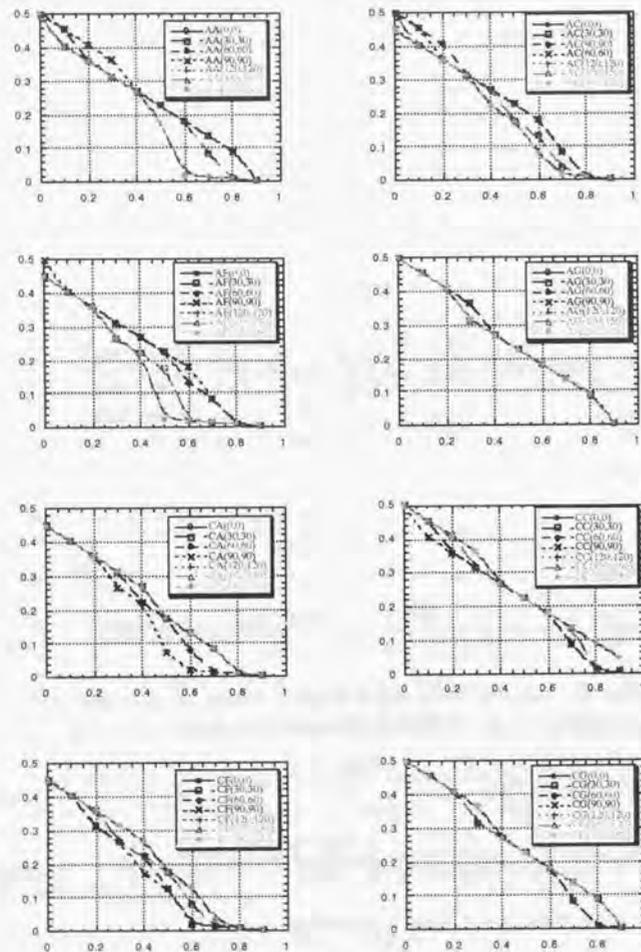


Fig. G.1.1 (a)~(h)

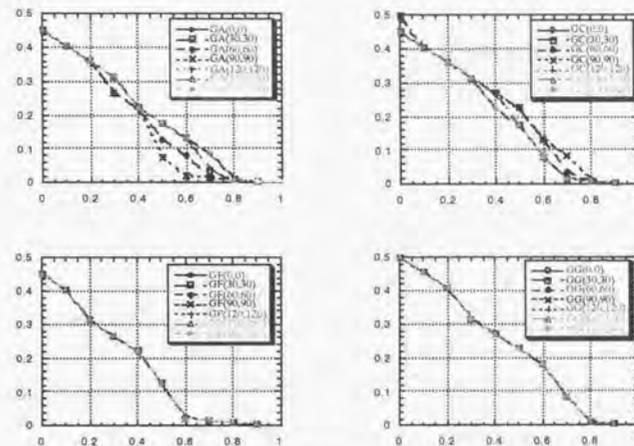


Fig. G.1.1 (i)~(l)

(G.1.9)を用いてモーメントの長さを自己無撞着に解く代わりに、現象論的に(3.4.25)で代用出来る事がわかる。但し、このような取り扱いは、バンド $\{\varepsilon_i^{(v)}\}$ 間にオーバーラップが生じない場合のみで、パラメタが弱相関の場合には、再び、(G.1.9)を用いて、 $\varphi_{ij}(x)$ を評価しなければならない。

附録H §3.5に対する補足

H.1 (3.5.12)式の導出

スピンに関する射影演算子

$$P_{\sigma\sigma'}^{\pm} = \frac{1}{2}(\delta_{\sigma\sigma'} \pm \bar{n} \cdot \bar{\sigma}_{\sigma\sigma'}) \quad (\text{H.1.1})$$

を用いると、

$$\begin{cases} \delta_{\sigma\sigma'} = P_{\sigma\sigma'}^+ + P_{\sigma\sigma'}^- \\ \bar{n} \cdot \bar{\sigma}_{\sigma\sigma'} = P_{\sigma\sigma'}^+ - P_{\sigma\sigma'}^- \end{cases} \quad (\text{H.1.2})$$

の関係から、(3.5.11)は

$$\begin{aligned} G_i^{-1} &= M_1 \cdot \delta_{\sigma\sigma'} + M_2 \cdot \bar{n} \bar{\sigma}_{\sigma\sigma'} = M_1(P_{\sigma\sigma'}^+ + P_{\sigma\sigma'}^-) + M_2(P_{\sigma\sigma'}^+ - P_{\sigma\sigma'}^-) \\ &= (M_1 + M_2)P_{\sigma\sigma'}^+ + (M_1 - M_2)P_{\sigma\sigma'}^- = \tilde{M}_1 P_{\sigma\sigma'}^+ + \tilde{M}_2 P_{\sigma\sigma'}^- \end{aligned} \quad (\text{H.1.3})$$

と書ける。この時、上式の逆行列を

$$G_i = \tilde{G}_1 \cdot P_{\sigma\sigma'}^+ + \tilde{G}_2 \cdot P_{\sigma\sigma'}^- \quad (\text{H.1.4})$$

とすれば、

$$(P^{\pm})^2 = P_{\sigma\sigma'}^{\pm} \quad , \quad P^{\pm} P^{\pm} = 0 \quad , \quad P_{\sigma\sigma'}^+ + P_{\sigma\sigma'}^- = \delta_{\sigma\sigma'} \quad (\text{H.1.5})$$

より

$$\begin{aligned} G_i^{-1} G_i &= (\tilde{M}_1 \cdot P_{\sigma\sigma'}^+ + \tilde{M}_2 \cdot P_{\sigma\sigma'}^-) (\tilde{G}_1 \cdot P_{\sigma\sigma'}^+ + \tilde{G}_2 \cdot P_{\sigma\sigma'}^-) \\ &= (\tilde{M}_1 \tilde{G}_1 \cdot P_{\sigma\sigma'}^+ + \tilde{M}_2 \tilde{G}_2 \cdot P_{\sigma\sigma'}^-) \equiv 1 = P_{\sigma\sigma'}^+ + P_{\sigma\sigma'}^- \end{aligned} \quad (\text{H.1.6})$$

となり、

$$\tilde{G}_1 = \tilde{M}_1^{-1} = (M_1 + M_2)^{-1} \quad , \quad \tilde{G}_2 = \tilde{M}_2^{-1} = (M_1 - M_2)^{-1} \quad (\text{H.1.7})$$

を得る。

$$\begin{aligned} G_i &= \tilde{G}_1 \cdot P_{\sigma\sigma'}^+ + \tilde{G}_2 \cdot P_{\sigma\sigma'}^- = \frac{1}{2} \left\{ \tilde{G}_1 (\delta_{\sigma\sigma'} + \bar{n} \bar{\sigma}_{\sigma\sigma'}) + \tilde{G}_2 (\delta_{\sigma\sigma'} - \bar{n} \bar{\sigma}_{\sigma\sigma'}) \right\} \\ &= \left(\frac{\tilde{G}_1 + \tilde{G}_2}{2} \right) \delta_{\sigma\sigma'} + \left(\frac{\tilde{G}_1 - \tilde{G}_2}{2} \right) \bar{n} \bar{\sigma}_{\sigma\sigma'} \equiv G_1 \cdot \delta_{\sigma\sigma'} + G_2 \cdot \bar{n} \bar{\sigma}_{\sigma\sigma'} \end{aligned} \quad (\text{H.1.8})$$

であるから、

$$G_1 = \frac{\tilde{G}_1 + \tilde{G}_2}{2} \quad , \quad G_2 = \frac{\tilde{G}_1 - \tilde{G}_2}{2} \quad (\text{H.1.14})$$

として、(3.5.12b,c)を得る。

H.2 (3.5.17)式の導出

(3.5.5)より、 $\bar{\varphi}_i$ に対する鞍点方程式は

$$\frac{\partial \mathcal{S}_{\text{eff}}(\bar{\varphi}_i)}{\partial \varphi_i} = -2\bar{\alpha} \varphi_i \beta N - \text{Tr} \left[G_i \frac{\partial G_i^{-1}(\bar{\varphi}_i)}{\partial \varphi_i} \right] = 0 \quad (\text{H.2.1})$$

となる。上式第2項は、(H.1.3)、(H.1.4)を用いて、

$$G_i \frac{\partial G_i^{-1}}{\partial \varphi_i} = \tilde{G}_1 \frac{\partial M_1}{\partial \varphi_i} - \tilde{G}_2 \frac{\partial M_2}{\partial \varphi_i} = (\tilde{G}_1 - \tilde{G}_2) \frac{\partial M_2}{\partial \varphi_i} = 2G_2 \frac{\partial M_2}{\partial \varphi_i} \quad (\text{H.2.2})$$

と変形できる。ここで、逆演算子の恒等式

$$A^{-1} - B^{-1} = A^{-1}(B-A)B^{-1} = B^{-1}(B-A)A^{-1} \quad (\text{H.2.3})$$

を用いて、

$$\begin{aligned} 2G_2 &= \tilde{G}_1 - \tilde{G}_2 = (M_1 + M_2)^{-1} - (M_1 - M_2)^{-1} = (M_1 + M_2)^{-1}(-2M_2)(M_1 - M_2)^{-1} \\ &= (M_1 - M_2)^{-1}(-2M_2)(M_1 + M_2)^{-1} \end{aligned} \quad (\text{H.2.4})$$

と書けるから、

$$\begin{aligned} 2G_2 &= \frac{1}{2} \left\{ (M_1 + M_2)^{-1}(-2M_2)(M_1 - M_2)^{-1} + (M_1 - M_2)^{-1}(-2M_2)(M_1 + M_2)^{-1} \right\} \\ &= - \left\{ (M_1 + M_2)^{-1} M_2 (M_1 - M_2)^{-1} + (M_1 - M_2)^{-1} M_2 (M_1 + M_2)^{-1} \right\} = - \left\{ \tilde{G}_1 M_2 \tilde{G}_2 + \tilde{G}_2 M_2 \tilde{G}_1 \right\} \end{aligned} \quad (\text{H.2.5})$$

と変形でき、(H.2.1)の鞍点方程式は更に

$$-2\bar{\alpha} \varphi_i \beta N + \text{Tr} \left[\left\{ \tilde{G}_1 M_2 \tilde{G}_2 + \tilde{G}_2 M_2 \tilde{G}_1 \right\} \frac{\partial M_2}{\partial \varphi_i} \right] = 0 \quad (\text{H.2.6})$$

と書き換えられる。(3.4.19)、(3.5.11)より、 M_2 の足につき、

$$M_2(\bar{\varphi}_i)_{\mu\nu} = C \varphi_i \delta_{\mu\nu} \delta_{i+1, i+2} \quad (\text{H.2.7})$$

となる事が分かるから、これを代入して、(H.2.6)は、

$$2\bar{\alpha} \beta N + C^2 \sum_{k,l,p} \left(\tilde{G}_1^{k,l,p} \tilde{G}_2^{l,p,k} + \tilde{G}_2^{k,l,p} \tilde{G}_1^{l,p,k} \right) = 0 \quad (\text{H.2.8})$$

となる。一方、(3.5.14)から

$$K_x(0,0) \propto \bar{\alpha} + \frac{1}{2} \frac{C^2}{\beta N} \left(\tilde{G}_{1,2k,2l,2m} \tilde{G}_{2,2l,2k,2m} + \tilde{G}_{2,2k,2l,2m} \tilde{G}_{1,2l,2k,2m} \right) \quad (\text{H.2.9})$$

と得られるので、(H.2.8)より、これが0となる事がわかる(→(3.5.17a))。

次に、 $K_x(0,0)$ への寄与は(3.5.14)より、

$$K_x(0,0) \propto \sum_{k,l,m} \left\{ G_1^{k,l,m} G_2^{l,m,k} - G_2^{k,l,m} G_1^{l,m,k} \right\} = \frac{1}{2} \text{Tr} \left[\tilde{G}_2 \tilde{F}_1 - \tilde{G}_1 \tilde{F}_2 \right] \quad (\text{H.2.10})$$

となる。但し、

$$\tilde{F}_i = D \tilde{G}_i D \quad , \quad D_i = \delta_{i+1, i+2} \quad (\text{H.2.11})$$

(※ $\bar{q}_3 = 0$ のとき $D = E$ として形式的に成立)

とした。ここで、(H.2.3)の恒等式を用いると、

$$\tilde{G}_2 \tilde{F}_1 - \tilde{G}_1 \tilde{F}_2 = (\tilde{F}_1^{-1} \tilde{G}_2^{-1})^{-1} \left\{ \tilde{F}_2^{-1} \tilde{G}_1^{-1} - \tilde{F}_1^{-1} \tilde{G}_2^{-1} \right\} (\tilde{F}_2^{-1} \tilde{G}_1^{-1})^{-1} \quad (\text{H.2.12})$$

となる。今、 $D^2 = I$ より、

$$\tilde{F}_i^{-1} = D \tilde{G}_i^{-1} D \quad (\text{H.2.13})$$

が云えるので(※ $\bar{q}_3 = 0$ のとき $D = E$ であるから(H.2.13)は形式的に成立)、これと(3.5.12)、(3.5.11)を代入して、

$$\tilde{F}_2^{-1} \tilde{G}_1^{-1} - \tilde{F}_1^{-1} \tilde{G}_2^{-1} = 2(DM_1 DM_2 - DM_2 DM_1) \quad (\text{H.2.14})$$

が導かれる。さらに、(H.2.7)を代入すると、

$$\tilde{F}_2^{-1} \tilde{G}_1^{-1} - \tilde{F}_1^{-1} \tilde{G}_2^{-1} = 2C(DM_1 - DM_2) = 0 \quad (\text{H.2.15})$$

(※ $\bar{q}_3 = 0$ のときも形式的に成立)

を得て、(H.2.10)が0となる事が分かる(→(3.5.17b))。

附録I 非線形シグマ模型の取り扱い

1.1 非線形シグマ模型

スピン系の分配関数は経路積分の汎関数積分表式で、

$$Z = \int DS_i \exp[-L] \quad , \quad L = iS \sum \omega_i + \int_0^{\beta} d\tau H(\tau) \quad (1.1.1)$$

と与えられる[NAG95J]。第1項は

$$\omega = -\int d\tau \theta (\cos \phi - 1) \quad (1.1.2)$$

で与えられるベリ位相項、第2項はハミルトニアンであり、 S の長さを表わす。最近接相互作用のハイゼンベルク模型

$$L = iS \sum \omega_i + J_s \int_0^{\beta} d\tau \sum_{\langle ij \rangle} \bar{S}_i(\tau) \bar{S}_j(\tau) \quad (1.1.3)$$

を考えよう。第1項のベリ位相項は虚時間の1階微分を含み、第2項のハミルトニアンからは最近接相互作用に起因して $\cos \bar{q} - \bar{q}^2$ が現れる。強磁性結合の場合には、ギャップレスのゆらぎは空間一様の1成分のみになるので、虚時間の1階微分がそのまま反映され、 $\omega - \bar{q}^2$ の形の分散が帰結される。これに対し、反強磁性結合の場合には、ギャップレスのゆらぎとして、対称性の破れに起因する交番ゆらぎの他に、ハミルトニアンに対称性から帰結される空間一様なゆらぎが存在する。後者を積分して、交番ゆらぎに対する有効作用を求める際に、虚時間の1階微分が平方完成される為に、有効作用に於いては、虚時間に関する微分は2階微分として現れる。これが、 $\omega - |\bar{q}|$ の分散を与える。以下、その手続を概説する。

$q = Q$ の反強磁性秩序を考えて、 $q = 0, Q$ の各々に対応するゆらぎ成分を $\bar{\Omega}, \bar{L}$ として、

$$\bar{S}_i(\tau) = (-)^i S \bar{\Omega}_i(\tau) + a \bar{L}_i(\tau) \quad (1.1.4)$$

とする (a は格子定数である)。この時、(1.1.3)は

$$L = iS \sum \omega_i \left((-)^i \bar{\Omega}_i \right) + \int_0^{\beta} d\tau \sum \left\{ -ia \bar{\Omega}_i \frac{\partial \bar{\Omega}_i}{\partial \tau} \times \bar{L}_i + J_s \frac{S^2 a^2}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \nabla_i \bar{\Omega}_i \cdot \nabla_j \bar{\Omega}_j + J_s \frac{a^2 z}{2} \bar{L}_i^2 \right\} \quad (1.1.5)$$

と表わされる[NAG95J]。このうち、 \bar{L}_i の関与する項は、

$$\int_0^{\beta} d\tau \sum \left\{ -ia \bar{\Omega}_i \frac{\partial \bar{\Omega}_i}{\partial \tau} \times \bar{L}_i + J_s \frac{a^2 z}{2} \bar{L}_i^2 \right\} \\ = \frac{J_s a^2 z}{2} \int_0^{\beta} d\tau \sum \left(\bar{L}_i - i \frac{1}{azJ_s} \left(\bar{\Omega}_i \times \frac{\partial \bar{\Omega}_i}{\partial \tau} \right) \right)^2 + \frac{1}{2zJ_s} \int_0^{\beta} d\tau \sum \left(\frac{\partial \bar{\Omega}_i}{\partial \tau} \right)^2 \quad (1.1.6)$$

と平方完成され、これを積分する事で、交番ゆらぎ $\bar{\Omega}_i$ に対する有効作用として、

$$L_q = \int_0^{\beta} d\tau \sum \left\{ \frac{J_s S^2 a^2}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \nabla_i \bar{\Omega}_i \cdot \nabla_j \bar{\Omega}_j + \frac{1}{2zJ_s} \int_0^{\beta} d\tau \sum \left(\frac{\partial \bar{\Omega}_i}{\partial \tau} \right)^2 \right\} \quad (1.1.7)$$

を得る。(1.1.4)より、

$$\frac{\partial \bar{\Omega}_i}{\partial \tau} = \frac{(-)^i}{S} \frac{\partial}{\partial \tau} \bar{\Delta S}_i(\tau) \quad (1.1.8)$$

$$\nabla_i \bar{\Omega}_i(\tau) = \frac{1}{S} \nabla_i \left((-)^i \bar{\Delta S}_i(\tau) \right) \quad (1.1.9)$$

であり、運動量表示

$$(-)^i \bar{\Delta S}_i(\tau) = \frac{1}{\sqrt{BN}} \sum_{\vec{q}, \Omega} \bar{\Delta S}(\vec{q}, \Omega) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_i - \Omega \tau)} \quad (1.1.10)$$

を用いると、

$$S^2 \int_0^{\beta} d\tau \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\vec{q}, \Omega} \nabla_i \bar{\Omega}_i \cdot \nabla_j \bar{\Omega}_j = \sum_{\vec{q}, \Omega} (\vec{q} + \vec{Q})^T \bar{\Delta S}^* (-\vec{q}, -\Omega) \bar{\Delta S}(\vec{q}, \Omega) \quad (1.1.11)$$

$$S^2 \int_0^{\beta} d\tau \sum \left(\frac{\partial \bar{\Omega}_i}{\partial \tau} \right)^2 = \sum_{\vec{q}, \Omega} \Omega^2 \bar{\Delta S}^* (-\vec{q}, -\Omega) \bar{\Delta S}(\vec{q}, \Omega) \quad (1.1.12)$$

を得る。これらを(1.1.7)に代入して、

$$L_q = \sum_{\vec{q}, \Omega} \left(J_s q^2 + \frac{1}{2zJ_s} \Omega^2 \right) \bar{\Delta S}^* (-\vec{q} - \Omega) \bar{\Delta S}(\vec{q} + \Omega) \quad (1.1.13)$$

となり、 $\Omega \rightarrow -i\omega$ と解析接続して、 $\omega - |\bar{q}|$ の形の分散を得る。上式の Ω^2 の項が励起のダイナミクスに対する慣性を与える慣性項で、 q^2 の項が弾性項となる。弾性項の係数が、静的剛性率を与え、弾性項係数と慣性項係数の比が動的剛性率となる。

1.2 静的剛性率と動的剛性率の換算式

交換相互作用に異方性を入れると、(1.1.13)の弾性項は、

$$J_s q^2 \rightarrow \sum J_{\alpha} q_{\alpha}^2 \quad (1.2.1)$$

となるから、

$$L_q = \sum_{\vec{q}, \Omega} \sum_{\alpha} J_{\alpha} q_{\alpha}^2 \cdot \bar{\Delta S}^* (-\vec{q} - \Omega) \bar{\Delta S}(\vec{q} + \Omega) = \sum_{\vec{q}, \Omega} \sum_{\alpha} D_{\alpha}^i \cdot q_{\alpha}^2 \quad (1.2.2)$$

として、

$$D_{\alpha}^i = J_{\alpha} S^2 \quad (1.2.3)$$

が異方性を持つ場合の静的剛性率となる(強磁性でも同様)。§1.1に見るように、強磁性、反強磁性の相違は、弾性項の導出には関係しないから。

さて、我々の定式化(→§3.5)では、 L_q に相当する S_{sw} の弾性項が、(3.5.16)、(3.5.23)より、

$$S_{\text{sw}} = \sum_{\vec{q}} K_{\alpha} \cdot |\pi_{\alpha}^i|^2 - \bar{a} \sum_{\alpha} C_{\alpha} \cdot |\varphi_{\alpha}^i|^2 \cdot q_{\alpha}^2 = \sum_{\vec{q}} \sum_{\alpha} D_{\alpha}^i \cdot q_{\alpha}^2 \quad (1.2.4)$$

と与えられるから、数値的に見積られる C_{α} から、静的剛性率は、

$$D_{\alpha}^i = \bar{a} C_{\alpha} \cdot |\varphi_{\alpha}^i|^2 \quad (1.2.5)$$

と与えられる。

次に、動的剛性率との換算式を与えよう。ハイゼンベルク模型

$$H = J \sum_{\langle ij \rangle} \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j \quad (1.2.6)$$

に対する、スピン波動励起の分散関係の $|\vec{q}| = 0$ 近傍での振舞いは、強磁性、反強磁性結合各々に対して、

$$\omega_{\mu} = JS\sqrt{2z} \cdot |\vec{q}| \quad , \quad \omega_{\nu} = JS \cdot \vec{q}^2 \quad (1.2.7)$$

と与えられる[AUE94]。(等方的な)強磁性相互作用の場合には、

$$\omega_{\nu} = JS \cdot \vec{q}^2 = D_{\nu}^i \cdot \vec{q}^2 \quad (1.2.8)$$

となり、動的剛性率 D'_s と静的剛性率 D^s の換算関係は

$$D'_s = JS = \frac{D^s}{S} \quad (1.2.9)$$

と与えられる。

異方的反強磁性相互作用の場合には、§1.3に見るように、(1.1.13)に相当する式が、

$$L_{\alpha} = \sum_{\beta} \left(\sum_{\gamma} J_{\alpha\beta\gamma} q_{\gamma}^2 + \frac{1}{4} \sum_{\gamma} |J_{\alpha\beta\gamma}| \cdot S^2 \cdot \Omega^2 \right) \cdot \delta\bar{S}(-q-Q, -\Omega) \delta\bar{S}(q+Q, \Omega) \quad (1.2.10)$$

となり、弾性項係数は(1.2.1)の補正を受け、各方向が分離されるのに対し、慣性項係数は、全ての方向の交換相互作用を反映する。分散関係は、この場合、

$$\omega_{\alpha}(\bar{q}) = \sqrt{4 \sum_{\beta} |J_{\alpha\beta}| S^2 \cdot \sum_{\gamma} J_{\alpha\beta\gamma} q_{\gamma}^2} = \sqrt{\sum_{\beta} D_{\alpha\beta}^2 \cdot \bar{q}^2} \quad (1.2.11)$$

となり、動的剛性率 $D_{\alpha\beta}$ は、

$$D_{\alpha\beta} = \sqrt{4 J_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} |J_{\alpha\beta\gamma}| S^2} \quad (1.2.12)$$

と与えられる(等方的な場合には、

$$D_s = \sqrt{4J_s \cdot \frac{z}{2} JS^2} = JS\sqrt{2z} \quad (1.2.13)$$

となり、(1.2.7)に帰着する)。したがって、この場合の換算式は、

$$D_{\alpha\beta}^s = \frac{D_{\alpha\beta}^{\prime s}}{4 \sum_{\gamma} |J_{\alpha\beta\gamma}|} \quad (1.2.14)$$

となる。

1.3 e_g 系と t_{2g} 系が結合した場合の取り扱い

異方的交換相互作用 $\{J_{\alpha\beta}\}$ を持った e_g スピン \bar{q}_{α} と、 J_s で反強磁性的に相互作用する t_{2g} スピン $\bar{S}_{\alpha\beta}$ が強くフント結合した系を考えよう。各サイトで $\bar{q}_{\alpha} \parallel \bar{S}_{\alpha\beta}$ とする事で、強いフント結合を実効的に取り込めば、全体系のハミルトニアンは

$$H = H_{e_g} + H_{t_{2g}} \quad (1.3.1)$$

と書ける。 $J_s > 0$ は G-type 秩序を鞍点とする相互作用で、 $\{J_{\alpha\beta}\}$ は、正符号 $J_{\alpha\beta} > 0$ の時、 \bar{q}_{α} で規定される磁気秩序を鞍点とするように符号を定義すれば、(1.1.4)と同様に

$$\bar{q}_{\alpha} = e^{i\bar{q} \cdot \bar{R}_{\alpha}} \cdot q_{\alpha} \bar{\Omega}_{\alpha} + \bar{L}_{\alpha}^{\prime} \quad (1.3.2a)$$

$$\bar{S}_{\alpha\beta} = e^{i\bar{q} \cdot \bar{R}_{\alpha\beta}} \cdot S_{\alpha\beta} \bar{\Omega}_{\alpha\beta} + \bar{L}_{\alpha\beta}^{\prime} \quad (1.3.2b)$$

として、

$$H_{e_g} = -\varphi_{\alpha}^2 \sum_{\beta} J_{\alpha\beta}^{\prime} \bar{\Omega}_{\alpha} \bar{\Omega}_{\beta} + \sum_{\alpha} \bar{J}_{\alpha}^{\prime} \bar{L}_{\alpha}^{\prime} \cdot \bar{L}_{\alpha}^{\prime} \quad (1.3.3a)$$

$$H_{t_{2g}} = -S_{\alpha\beta}^2 \sum_{\gamma} \bar{J}_{\alpha\beta\gamma}^{\prime} \bar{\Omega}_{\alpha} \bar{\Omega}_{\beta} \bar{\Omega}_{\gamma} + J_s \sum_{\alpha} \bar{L}_{\alpha}^{\prime} \cdot \bar{L}_{\alpha}^{\prime} \quad (1.3.3b)$$

と書ける。但し、 $\bar{q}_{\alpha} \parallel \bar{S}_{\alpha\beta}$ より、 $\bar{\Omega}_{\alpha}$ は大きき1で共通、 $\bar{L}_{\alpha}^{\prime}$ と $\bar{L}_{\alpha\beta}^{\prime}$ は大きき各々のスピンの長さだけ異なり、 $\bar{L}_{\alpha}^{\prime} \parallel \bar{L}_{\alpha\beta}^{\prime}$ となる。また、(1.3.3)のディラックの交換相互作用は下記により導入された：

H_{e_g} については、 $J_{\alpha\beta}^{\prime} > 0$ が \bar{q}_{α} の構造を安定化する、すなわち $\bar{\Omega}_{\alpha}$ は常に平行対が安定である。一方、一様成分 $\bar{L}_{\alpha}^{\prime}$ に対しては、強磁性 ($\bar{q}_{\alpha} = 0$) の場合には $J_{\alpha\beta}^{\prime} > 0$ は $\bar{L}_{\alpha}^{\prime}$ の平行対を安定化するが、G-type ($\bar{q}_{\alpha} = \bar{\pi}$) の場合には $J_{\alpha\beta}^{\prime} > 0$ は反平行対の $\bar{L}_{\alpha}^{\prime}$ を安定化する。そこで、

$$\begin{aligned} \text{F-type} & \quad \bar{J}_{\alpha\beta}^{\prime} = -J_{\alpha\beta}^{\prime}, \quad \bar{J}_{\alpha}^{\prime} = -J_{\alpha}^{\prime} \\ \text{A-type} & \quad \bar{J}_{\alpha\beta}^{\prime} = -J_{\alpha\beta}^{\prime}, \quad \bar{J}_{\alpha}^{\prime} = J_{\alpha}^{\prime} \\ \text{C-type} & \quad \bar{J}_{\alpha\beta}^{\prime} = J_{\alpha\beta}^{\prime}, \quad \bar{J}_{\alpha}^{\prime} = -J_{\alpha}^{\prime} \\ \text{G-type} & \quad \bar{J}_{\alpha\beta}^{\prime} = J_{\alpha\beta}^{\prime}, \quad \bar{J}_{\alpha}^{\prime} = J_{\alpha}^{\prime} \end{aligned} \quad (1.3.4)$$

と定義すれば、一様成分の安定化は $\bar{J}_{\alpha\beta}^{\prime} \bar{L}_{\alpha}^{\prime} \bar{L}_{\beta}^{\prime}$ として表現出来る。

$H_{t_{2g}}$ については、 J_s は G-type を安定化するので、 $\bar{L}_{\alpha}^{\prime}$ は常に反平行対で安定である(→(1.3.3b)の第2項)。一方、 $\bar{\Omega}_{\alpha}$ に対しては、強磁性 ($\bar{q}_{\alpha} = 0$) なら、反平行対が、G-type ($\bar{q}_{\alpha} = \bar{\pi}$) なら平行対が安定化される。(1.3.3b)の第1項の因子 (-) に注意すれば、 $\bar{J}_{\alpha}^{\prime}$ を

$$\begin{aligned} \text{F-type} & \quad \bar{J}_{\alpha}^{\prime} = -J_{\alpha}^{\prime}, \quad \bar{J}_{\alpha}^{\prime} = -J_{\alpha}^{\prime} \\ \text{A-type} & \quad \bar{J}_{\alpha}^{\prime} = -J_{\alpha}^{\prime}, \quad \bar{J}_{\alpha}^{\prime} = J_{\alpha}^{\prime} \\ \text{C-type} & \quad \bar{J}_{\alpha}^{\prime} = J_{\alpha}^{\prime}, \quad \bar{J}_{\alpha}^{\prime} = -J_{\alpha}^{\prime} \\ \text{G-type} & \quad \bar{J}_{\alpha}^{\prime} = J_{\alpha}^{\prime}, \quad \bar{J}_{\alpha}^{\prime} = J_{\alpha}^{\prime} \end{aligned} \quad (1.3.5)$$

と定義して、 $-S_{\alpha\beta}^2 \bar{J}_{\alpha\beta}^{\prime} \bar{\Omega}_{\alpha} \bar{\Omega}_{\beta}$ が、上記の事情を表現する。

さて、弾性項の起源となる(1.3.3)の第1項は、

$$\sum_{\alpha} \bar{J}_{\alpha}^{\prime} \bar{\Omega}_{\alpha} \bar{\Omega}_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \Omega_{\alpha}^{\prime} (\bar{J}_{\alpha\beta}^{\prime} \Omega_{\beta}^{\prime}) \quad (1.3.6)$$

と評価されるので、

$$H \sim -\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \Omega_{\alpha}^{\prime} (\varphi_{\alpha}^2 J_{\alpha\beta}^{\prime} + S_{\alpha\beta}^2 \bar{J}_{\alpha\beta}^{\prime}) \Omega_{\beta}^{\prime} \quad (1.3.7)$$

となる。これは、等方的な場合の弾性項を

$$JS^2 q^2 \rightarrow \sum_{\alpha} (\varphi_{\alpha}^2 J_{\alpha}^{\prime} + S_{\alpha}^2 \bar{J}_{\alpha}^{\prime}) q_{\alpha}^2 \quad (1.3.8)$$

と置き換える事に相当する(→(1.2.1))。一方、(1.3.3)の第2項は、

$$H \sim \sum_{\alpha\beta} \bar{J}_{\alpha\beta}^{\prime} \bar{L}_{\alpha}^{\prime} \bar{L}_{\beta}^{\prime} + J_s \sum_{\alpha} \bar{L}_{\alpha}^{\prime} \cdot \bar{L}_{\alpha}^{\prime} - \sum_{\alpha\beta} \bar{J}_{\alpha\beta}^{\prime} \bar{L}_{\alpha}^{\prime} \bar{L}_{\beta}^{\prime} + \sum_{\alpha} \frac{zJ_s}{2} \bar{L}_{\alpha}^{\prime} \cdot \bar{L}_{\alpha}^{\prime} \quad (1.3.9)$$

と寄与する。これら、空間一様のゆらぎ成分はベリ位相項からの寄与

$$iS \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \sim -i \int d\tau \bar{\Omega}_{\alpha} \frac{\partial \bar{\Omega}_{\alpha}}{\partial \tau} \times \bar{L}_{\alpha} \quad (1.3.10)$$

と共に平方完成される。この際、長さの異なる $\bar{L}_{\alpha}^{\prime}$ と $\bar{L}_{\alpha\beta}^{\prime}$ を共通の \bar{L} に揃えたい。そこで、全スピンの対して、

$$\bar{S}_{\alpha\beta}^{\text{mod}} = e^{i\bar{q} \cdot \bar{R}_{\alpha\beta}} \cdot S_{\alpha\beta} \bar{\Omega}_{\alpha\beta} + \bar{L}_{\alpha\beta} \quad (1.3.11)$$

として、(1.3.2)と比較すると、 $\bar{\Omega}_{\alpha}$ が共通である事より、

$$\frac{\tilde{L}_i^\alpha}{\varphi_s} = \frac{\tilde{L}_i}{S_{total}} = \frac{\tilde{L}_i^\alpha}{S_{1\alpha}} \quad (I.3.12)$$

を得るから、(I.3.9)は、

$$H = \sum_i \left\{ \sum_\alpha \tilde{J}_{i\alpha}^\alpha \tilde{L}_i^{\alpha 2} + \frac{zJ_s}{2} \tilde{L}_i^{\alpha 2} \right\} = \sum_i \left\{ \sum_\alpha \tilde{J}_{i\alpha}^\alpha \frac{\varphi_s^2}{S_{total}^2} + \frac{zJ_s}{2} \frac{S_{i\alpha}^2}{S_{total}^2} \right\} \tilde{L}_i^{\alpha 2} \quad (I.3.13)$$

となり、(I.1.6)の平方完成の後、慣性項として、

$$\frac{1}{2} \left[2 \sum_\alpha \tilde{J}_{i\alpha}^\alpha \frac{\varphi_s^2}{S_{total}^2} + zJ_s \frac{S_{i\alpha}^2}{S_{total}^2} \right] \Omega^2 \quad (I.3.14)$$

が得られる。(I.3.8)の弾性項と、(I.3.14)の慣性項から、分散関係は

$$\frac{1}{2} \left[2 \sum_\alpha \tilde{J}_{i\alpha}^\alpha \frac{\varphi_s^2}{S_{total}^2} + zJ_s \frac{S_{i\alpha}^2}{S_{total}^2} \right] \omega^2 = \sum_\alpha \left(\varphi_s^2 J_{i\alpha}^\alpha + S_{i\alpha}^2 \tilde{J}_{i\alpha}^\alpha \right) q_\alpha^2 \quad (I.3.15)$$

と与えられる。 $J_s = 0$ 、 $\varphi_s = S_{total}$ とすると、§1.2の異方的反強磁性の帰結(I.2.11)に帰着する。(I.3.8)の弾性項につき、全体の静的剛性率 $D_{total}^{s\alpha}$ を

$$\sum_\alpha \left(\varphi_s^2 J_{i\alpha}^\alpha + S_{i\alpha}^2 \tilde{J}_{i\alpha}^\alpha \right) q_\alpha^2 = \sum_\alpha D_{total}^{s\alpha} q_\alpha^2 \quad (I.3.16)$$

と定義すると、(I.2.3)に対応して、

$$D_{i\alpha}^{s\alpha} = \varphi_s^2 J_{i\alpha}^\alpha, \quad D_{i\alpha}^{s\alpha} = S_{i\alpha}^2 \tilde{J}_{i\alpha}^\alpha \quad (I.3.17)$$

であるから、静的剛性率の合成則

$$D_{total}^{s\alpha} = D_{i\alpha}^{s\alpha} + \tilde{D}_{i\alpha}^{s\alpha} \quad (I.3.18)$$

が得られる。元の(テイルダなし)の交換相互作用で、

$$D_{i\alpha}^{s\alpha} = S_{i\alpha}^2 J_s^\alpha \quad (I.3.19)$$

とすれば、(I.3.5)の規則に応じて、

$$D_{total}^{s\alpha} = D_{i\alpha}^{s\alpha} \pm D_{i\alpha}^{s\alpha} \quad (I.3.20)$$

となる。

付録J 軌道形状と磁気異方性

スピン軌道相互作用による二次摂動

$$\Lambda_{ij} = \sum_r \frac{\langle g | L_{ij} | e \rangle \langle e | L_{ij} | g \rangle}{E_r - E_g} \quad (J.1.1)$$

から、スピン異方性

$$H_s = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (J.1.2)$$

$$D - \Lambda_z = -\frac{1}{2}(\Lambda_{xx} + \Lambda_{yy}), \quad E = \frac{1}{2}(\Lambda_{xx} - \Lambda_{yy}) \quad (J.1.3)$$

が導かれる[KAN69]。但し、 $|g\rangle$ 、 $|e\rangle$ はそれぞれ、基底状態、励起状態を表し、 E_g 、 E_e は各々の状態でのエネルギーである。(J.1.1)の和記号は全ての励起中間状態に関する和を表す。(J.1.2)の $S_{x,y,z}$ の添字は、軌道角運動量 $L_{x,y,z}$ を規定している空間座標に対応する成分となる。マンガン酸化物の基底状態 $|g\rangle = |^6E_g\rangle = (t_{3g}^3 e_g^1)$ に対し、その励起状態は右図のようになる[TAN54]。基底状態 $|g\rangle$ の波動関数として、

$$\psi_g = c \sqrt{x^2 - y^2} + c' \sqrt{3z^2 - r^2} = c[3z^2 - r^2] + c'[x^2 - y^2] \quad (J.1.4)$$

ととり(バー付のケットはホールに関する対称性を意味する。バー無しは通常用いられている電子の波動関数である)、励起状態 $|e\rangle = |^4T_{2g}\rangle$ 、 $|^4T_{1g}\rangle$ に対し、(J.1.3)を計算すると、(I.1.4)の係数 c, c' の関数として

$$D(c, c') = -4A(c^2 - c'^2) \quad (J.1.5)$$

$$E(c, c') = -B \cdot cc' \quad (J.1.6)$$

が得られる[MAT70]。これらの結果から、電子の波動関数が $|x^2 - y^2\rangle$ 、 $|3z^2 - r^2\rangle$ となる場合には $E(c, c') = 0$ となるから、

$$|3z^2 - r^2\rangle \rightarrow D(c, c') < 0 \cdots \text{スピンは} z \text{軸方向に立つ。} \quad (I.3.4a)$$

$$|x^2 - y^2\rangle \rightarrow D(c, c') > 0 \cdots \text{スピンは面内に寝る。} \quad (I.3.4b)$$

となる事が言える (S_z は今や空間座標の z 成分であるから、 D の正負は z 方向にモーメントを出す事に対するエネルギーの損得を意味する)。尚、 $E(c, c') \neq 0$ の場合には、(J.1.2)において S_x^2 が残るから、適当な座標変換で z 軸からそれた方向に容易軸が出来るので、 D の正負だけでは議論出来ない。

したがって、スピン軌道相互作用起源のスピン異方性が要求する容易軸は右図のようになる。

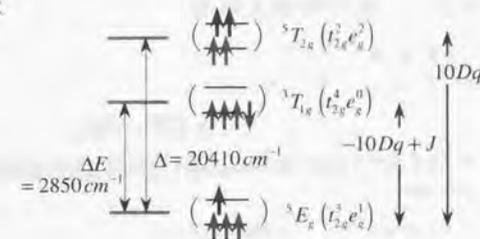


Fig. J.1.1

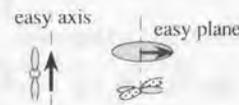


Fig. J.1.2

付録K 交換相互作用に対するpolaronic効果

K.1 正準変換[MAH90]

オンサイトでフォノンと相互作用しながらサイト間を遷移するフェルミオンの系

$$H = t \sum_{i,j} C_{i,j} C_j + \sum_i \omega_i a_i^\dagger a_i + \sum_i C_i C_i e^{i\phi_i} M_i (a_i + a_i^\dagger) \quad (\text{K.1.1})$$

を考えよう。\$M_i\$、\$\omega_i\$ は波数 \$q\$ のフォノンの質量、振動数に対応する。上式の最後の相互作用の項は正準変換

$$\bar{H} = e^S H e^{-S} \quad , \quad S = - \sum_i n_i e^{i\phi_i} \frac{M_i}{\omega_i} (a_i - a_i^\dagger) \quad (\text{K.1.2})$$

によって消去する事が出来て、

$$\bar{H} = t \sum_{i,j} C_{i,j} C_j X_j + \sum_i \omega_i a_i^\dagger a_i - \sum_i n_i \Delta \quad (\text{K.1.3a})$$

$$\Delta := \sum_i \frac{M_i^2}{\omega_i} \quad , \quad X_j = \exp \left[\sum_i e^{i\phi_i} \frac{M_i}{\omega_i} (a_i - a_i^\dagger) \right] \quad (\text{K.1.3b})$$

と変換される。

K.2 二重交換相互作用

二重交換相互作用は遷移強度の振幅 \$t_i\$ に比例するから、(K.1.3a)で相互作用を繰り込んだ遷移強度にあらわされる因子 \$X_{i,j} X_j\$ の熱平均値

$$\langle (i|X_{i,j} X_j|i) \rangle = e^{-\lambda_i} \quad (\text{K.2.1})$$

が二重交換相互作用の低減因子を与える (\$|i\rangle\$ はフォノンの固有状態を表す)。これは以下のように計算される[MAH90]:

(K.1.3b)から、フォノンの交換関係を用いて

$$X_{i,j} X_j = \exp \left[\sum_i e^{i\phi_i} (1 - e^{i\phi_i}) \frac{M_i}{\omega_i} (a_i - a_i^\dagger) \right] \quad (\text{K.2.2})$$

となる。さらに演算子の指数定理

$$e^{A+B} = e^A e^B e^{[A,B]} \quad (\text{K.2.3})$$

を用いて、

$$\langle (i|X_{i,j} X_j|i) \rangle = \prod_i \exp \left(-\frac{1}{2} |\lambda_i|^2 \right) \langle (i|e^{-\lambda_i a_i^\dagger} e^{\lambda_i a_i} |i) \rangle \quad , \quad \lambda_i := e^{i\phi_i} (1 - e^{i\phi_i}) \frac{M_i}{\omega_i} \quad (\text{K.2.4a,b})$$

と書き換えられる。上式の熱平均は

$$\langle (i|e^{-\lambda_i a_i^\dagger} e^{\lambda_i a_i} |i) \rangle = (1 - e^{-\beta \epsilon_i}) \frac{e^{-\frac{1}{2} |\lambda_i|^2 / (1 - e^{-\beta \epsilon_i})}}{1 - e^{-\beta \epsilon_i}} = e^{-\frac{1}{2} |\lambda_i|^2 / (1 - e^{-\beta \epsilon_i})} = e^{-\frac{1}{2} |\lambda_i|^2} \quad , \quad N_i := \frac{1}{e^{\beta \epsilon_i} - 1} \quad (\text{K.2.5a,b})$$

と計算され、(K.2.1)の因子は結局、

$$e^{-\lambda_i} = \prod_i \exp \left(-\frac{1}{2} |\lambda_i|^2 - N_i |\lambda_i|^2 \right) \quad (\text{K.2.6})$$

と与えられる。(K.2.4b)を代入して、

$$S_i = \sum_i \left(\frac{M_i}{\omega_i} \right)^2 \left[1 - \cos(\bar{q} \cdot \delta) \right] (2N_i + 1) \quad (\text{K.2.7})$$

となるが、これは、通常、デバイ-ワラー因子として知られているものである。

K.3 超交換相互作用

オンサイト斥力を持つ電子系

$$H = - \sum_{i,j} t_{ij} c_{i\sigma} c_{j\sigma} - \mu \sum_i n_{i\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (\text{K.3.1})$$

につき、相互作用を

$$U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} = \frac{U}{4} \sum_i \left[(n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow})^2 - (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})^2 \right] \quad (\text{K.3.2})$$

と表して[NAG98J]、補助場の方法を用いると、平均場モ-メント \$\bar{\varphi}\$ に対する有効作用を

$$Z = \int D\varphi \cdot \exp[-S_\varphi[\bar{\varphi}]] \quad (\text{K.3.3a})$$

$$S_\varphi[\bar{\varphi}] = -Tr \ln \Gamma_{\text{eff}} + \frac{U}{4} \sum_i \bar{\varphi}_i^2 \quad (\text{K.3.3b})$$

$$\Gamma_{\text{eff}} = \left\{ \partial_t \delta_{ij} - \frac{U[\bar{\varphi}]}{2} \sigma_{ij}^\dagger \right\} \delta_i + G_{ij} + G_k =: -G_{ij}^\dagger + G_{ij} + G_k \quad (\text{K.3.3c})$$

と得る事が出来る。但し、\$G_{ij}\$ は(ペリ)一位相を起源とする項、\$G_k\$ は電子のホッピングを起源とした項である。超交換相互作用は、(K.3.3b)の \$Tr \ln\$ の2次の展開項

$$S^{(2)} \sim Tr[G_{ij} G_{ij} G_k] \quad (\text{K.3.4})$$

から得られる[NAG95J, NAG98J]。フォノンとの相互作用は(K.1.3a)より、遷移強度に繰り込まれ、

$$G_{ij}^{-1}(\tau) = \partial_\tau - \frac{U\bar{\varphi}}{2} \quad , \quad G_k(\tau) \sim t_i X_i^\dagger(\tau) X_j(\tau) \quad (\text{K.3.5})$$

となる。この時、\$G_0(\tau)\$ は

$$G_0(i\omega) = \frac{1}{i\omega - (U/2)\bar{\varphi}} = \frac{1}{\beta} \int d\tau \cdot e^{i\omega\tau} G_0(\tau) \quad (\text{K.3.6})$$

より、

$$G_0(\tau) = e^{-\frac{U}{2}\bar{\varphi}\tau} \quad (\text{K.3.6})$$

といった関数形をとる。(K.3.4)の虚時間に関するトレースをとると、

$$S^{(2)} \sim \sum_i \int d\tau_1 \cdots d\tau_i \cdot G_0(\tau_1) G_k(\tau_2) G_0(\tau_3) G_k(\tau_4) \cdots e^{-\sum_{\tau} (i\omega - (U/2)\bar{\varphi}) \tau} \cdot e^{-\sum_{\tau} (i\omega - (U/2)\bar{\varphi}) \tau} \quad (K.3.7)$$

と書ける。但し、

$$g(\tau) = \int d\tau' \cdot V(\tau') V(\tau + \tau') \quad , \quad V(\tau) = t_i X_i^\dagger(\tau) X_j(\tau) =: V_i(\tau) \quad (\text{K.3.8})$$

である。さらに状態に関するトレースを考え、状態として電子系とフォノン系の直積空間を考えると、

$$S^{(2)} = Tr \int d\tau \cdot [f(\tau)]^2 g(\tau) = \int d\tau \cdot Tr \left[[f(\tau)]^2 \cdot Tr_{ph} [g(\tau)] \right] \quad (K.3.9)$$

となる。但し、 Tr_e 、 Tr_{ph} はそれぞれ、電子、フォノンの状態に関するトレースを意味する。フォノン系の寄与は、

$$Tr_{ph} [g(\tau)] = \int d\tau' Tr_{ph} \left[e^{i\tau' \omega} e^{-i\tau' \omega} V_e e^{i\tau' \omega} e^{-i(\tau+\tau') \omega} V_e \right] = \beta \cdot Tr_{ph} \left[e^{i\tau \omega} V_e e^{-i\tau \omega} \cdot V_e \right] \quad (K.3.10)$$

と書き換えられる。ここで、上式は解析接続により、

$$Tr_{ph} [g(\tau \rightarrow i0)] = \beta \cdot Tr_{ph} \left[e^{-\omega \tau} V_e e^{-\omega \tau} \cdot V_e \right] = Tr_{ph} [X_e^*(i) X_e(i) X_e^*(i) X_e(i)] \quad (K.3.11)$$

となる。この因子は、2次摂動の仮想遷移の振幅

$$C_e^*(i) C_e(i) \frac{1}{U} C_e^*(i) C_e(i) \propto X_e^*(i) X_e(i) X_e^*(0) X_e(0) \quad (K.3.12)$$

を起源として現れたもので、超交換相互作用は、(K.3.9)から

$$J = 4t_e \int_0^\beta d\tau \cdot G_e^0(\tau) X_e^*(\tau) X_e(\tau) X_e^*(0) X_e(0) \quad (K.3.13)$$

と与えられる事になる。この量の熱平均は、§K.2と同様にして

$$\langle X_e^*(i) X_e(i) X_e^*(0) X_e(0) \rangle \sim \exp \left[\sum_i \left[u_i \left((N_i + 1) e^{-\epsilon_i} + N_i e^{\epsilon_i} \right) \right] \right] = \sum_i I_i(\epsilon_i) e^{-u_i \epsilon_i} \sim e^{-\epsilon_i u_i} \quad (K.3.14a)$$

と評価される。但し、

$$u_i = \frac{M_i}{\omega_i} (1 - e^{\epsilon_i}) \quad (K.3.14b)$$

で、 $E_{i\alpha}$ は格子緩和の特徴的なエネルギーを与える。 $I_i(x)$ は、ベッセル関数である。(K.3.9)はしたがって、

$$S^{(2)} = \int d\tau \cdot e^{-i\tau \epsilon} e^{i\tau \epsilon} \sim \frac{1}{U - E_{i\alpha}} \quad (K.3.15)$$

と評価され、超交換相互作用に対する電子格子相互作用からの補正は、

$$\frac{1}{U} \rightarrow \frac{1}{U - E_{i\alpha}} \quad (K.3.16)$$

と与えられる事になる。

付録L 強束縛模型による剛性率の見積もり

静的なスピン波剛性率を $\{D_i^s\}$ とすると、スピンを秩序状態から波数 q で振った時の系のエネルギー変化は

$$\Delta E = D_i^s q^2 \quad (L.1.1)$$

と与えられる。ヘルマン-フラインマンの定理より、

$$D_i^s = \frac{\partial \Delta E}{\partial (q_i^2)} = \left\langle 0 \left| \frac{\partial \Delta H}{\partial (q_i^2)} \right| 0 \right\rangle \quad (L.1.2)$$

となるから、適当なモデルハミルトニアンを用いて ΔH を求める事で静的剛性率を見積もる事が出来る。

強磁性金属相を、スピン、軌道が完全に分極した状態と考えて、これをスピンレスオービタルスの強束縛模型

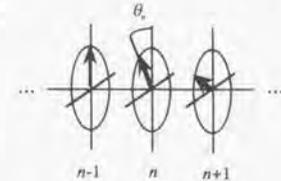


Fig. L.1.1

$$H = \sum_i t_i c_i^+ c_i + h.c. \quad (L.1.3)$$

で表わし、これを用いて (L.1.2) を見積もう。強磁性秩序状態から、波数 q でスピン配向を振った時 (\rightarrow Fig. L.1.1)、サイト n における振れ角 θ_n は格子間隔を1として、

$$\theta_n = q \cdot n \quad (L.1.4)$$

となるから、スピンの配位は

$$\vec{\sigma}_n = \sin(q \cdot n) \cdot \vec{\sigma}_x + \cos(q \cdot n) \cdot \vec{\sigma}_z = \begin{pmatrix} \cos(q \cdot n) & \sin(q \cdot n) \\ \sin(q \cdot n) & -\cos(q \cdot n) \end{pmatrix} \quad (L.1.5)$$

と表される。波動関数を

$$c_i^+ = c_i^+ X_i^+ \quad (L.1.6)$$

と書くと、(L.1.5)の量子化軸に対応するスピンupのスピノルは

$$X_i^+ = \begin{pmatrix} \cos \frac{q \cdot n}{2} \\ \sin \frac{q \cdot n}{2} \end{pmatrix} \quad (L.1.7)$$

となるから、(L.1.3)につき、

$$\sum_i t_i c_i^+ c_i = \sum_i t_i c_i^+ c_i \sum_i X_i^+ X_i^+ \quad (L.1.8)$$

のスピノルの内積は、

$$\sum_i X_i^+ X_i^+ = \begin{pmatrix} \cos \frac{i \cdot q}{2} \\ \sin \frac{i \cdot q}{2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \frac{(i+1)q}{2} \\ \sin \frac{(i+1)q}{2} \end{pmatrix} = \cos \frac{i \cdot q}{2} \cos \frac{(i+1)q}{2} + \sin \frac{i \cdot q}{2} \sin \frac{(i+1)q}{2} = \cos \left[\frac{q}{2} \right] \quad (L.1.9)$$

と与えられる。したがって、エネルギー変化は

$$\Delta H = \sum_i t_i c_i^+ c_i \cos \frac{q}{2} + h.c. = \sum_i t_i \left[c_i^+ c_i + h.c. \right] \left(1 - \frac{q^2}{8} \right) \quad (L.1.10)$$

となり、(L.1.2)は、

$$D^{(0)} = \frac{t_0}{16} \sum_{\mathbf{r}} \langle c_{\mathbf{r}}^{\dagger} c_{\mathbf{r}+\mathbf{a}} + c_{\mathbf{r}}^{\dagger} c_{\mathbf{r}-\mathbf{a}} \rangle = \frac{t_0}{8} \sum_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} + h.c. \rangle \quad (\text{L.1.11})$$

と評価される。モーメント表示

$$c_{\mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{L.1.12})$$

を用いて、

$$\sum_{\mathbf{r}} \langle c_{\mathbf{r}}^{\dagger} c_{\mathbf{r}+\mathbf{a}} + c_{\mathbf{r}}^{\dagger} c_{\mathbf{r}-\mathbf{a}} \rangle = 2 \sum_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} \rangle \cos k_x \quad (\text{L.1.13})$$

より、(L.1.11)は、

$$D^{(0)} = \frac{t_0}{16} \cdot 2 \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \cos k_x = \frac{t_0}{8} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \cos k_x = \frac{t_0}{8} \int \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} n_{\mathbf{k}} \cos k_x \quad (\text{L.1.14})$$

と評価される。 $|x^2 - y^2\rangle$ の軌道秩序における面内の剛性率に対しては、

$$t_a = \frac{3}{4} t_0 \quad (\text{L.1.15})$$

となる(→Fig. F.1.2)。オービタルレスの単一バンドを考えているから、 $|x^2 - y^2\rangle$ の場合には、2次元伝導に帰着し、z方向に分散を持たない事に注意して、(L.1.14)をバンドの半分までつめた場合で金属相の評価とすると、

$$\frac{D_{x^2-y^2}^{(0)}}{t_0} = \frac{(3/4)}{8} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{dk_x}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dk_y}{2\pi} \cos k_x = \frac{(3/4) \cdot t_0}{16\pi} = \frac{1}{67} \quad (\text{L.1.16})$$

となり、 $t_0 = 720 \text{ meV}$ で $\sim 10 \text{ meV}$ 程度と評価される。

