

関誠一, 下平孟

希土類化合物に於ける混合価電子
状態の確率論的な取扱い

埼玉大・理 関 誠一, 下平 孟

(1985年1月8日受理)

要 旨

混合価電子状態を確率論的な立場から考察する。イオンスピン運動の時間的不規則性を仮定してコルモゴロフ方程式を適用し、常磁性状態と強磁性状態のエネルギーを比較する。

§1 導 入

希土類化合物の多くに見られる混合価電子状態は2価イオン(R^{2+}, f^n)状態と3価イオン(R^{3+}, f^{n-1}) + 1個の伝導電子状態の共存した状態であり、種々の特異な振舞いを示すことが知られている^{1), 2)}

前論文で我々は単純なモデルを設定して混合価電子状態に於ける電子状態を議論し、強磁性秩序の出現する可能性について考察した。³⁾ このモデルは次のようにして組立てられる。まず、すべての希土類イオン格子点上に3価イオンを一様に配置し、1個の希土類イオンにつき1個の電子を加える。この電子が希土類イオンの f 準位に入ると、そのイオンは3価から2価に変換する。対応するハミルトニアンは

$$H = \sum_{i, \sigma_i} |f i \sigma_i\rangle E(\sigma_i) \langle f i \sigma_i| + \sum_{k, \sigma} |c k \sigma\rangle \varepsilon_k \langle c k \sigma| + \frac{1}{N} \sum_{i, k, \sigma} [V_{ik} |f i \sigma\rangle \langle c k \sigma| + \text{h.c.}], \quad (1.1)$$

で与えられる。ここで、 $|f i \sigma_i\rangle$ と $|c k \sigma\rangle$ はそれぞれ格子点 i に於けるスピン σ_i の f 電子状態、及び運動量 k , スピン σ の伝導電子状態を表す。また $E(\sigma_i = +1) = E$ は3価イオンスピンに平行なスピンを持つ f 電子のエネルギーである。3価イオンスピンと反平行なスピンの f 電子エネルギー、 $E(\sigma_i = -1)$, はフェルミエネルギーに比べてはるかに大きな値を示す。更に、 f 電子間クーロン斥力と原子内交換相互作用も大きく、任意の格子点に於ける f 準位占有電子数は高々1個であると仮定する。このようなモデルは Tm などの化合物に対してかならずしも適

切でないが、その他の多くの希土類化合物に対しては妥当であると考えられる。

我々はイオンのスピン方向が時間的に不変であるとみなして、ハミルトニアン(1.1)をいわゆるコヒーレント・ポテンシャル近似で取扱った³⁾。このようなイオンスピンの凍結モデルは、フェルミ面近傍電子の格子間遷移運動がイオンのスピン反転運動に比べて十分速いという条件の下でのみ有効である。しかし、実際の物質ではこの条件はかならずしも満たされておらず、従ってイオンスピンの運動を取り入れた理論が必要になってくる。本論文の目的はこのようなイオンスピンの運動を確率論的な立場から取扱い、常磁性及び強磁性状態の安定性を考察することにある。

対象となるモデルでは、イオンと f 電子のスピン交換は起こらない。なぜなら既に述べたように、それらのスピンが互いに反平行にある状態は非常にエネルギーの高い状態であり出現する可能性はほとんどないと考えられるからである。従って量子の学的な過程に限れば、ある格子点でのイオンのスピン反転はスピン保存則により必然的に別の格子点でのイオンの逆スピン反転を引き起こす。このような空間的に離れたイオンの同時スピン回転による効果は、比較的

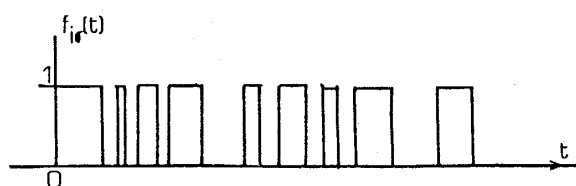


図1 $f_{i\sigma}(t)$ の時間依存性

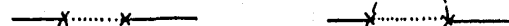


図2 式(3.3)の第2項の時間平均によって生じるダイアグラム

大きな n に対してはあまり顕著なものにはならないと予想される。むしろ温度が有限の時には熱的なスピン揺動が重要になってくる。この場合、熱浴効果のために個々のイオンスピンはスピン保存則に制限されることなく反転運動を行うことが可能である。以下では、このような熱的なスピン揺動による効果について考えてみよう。

§2 確率変数に対する相関関数

伝導電子が3価イオンの f 準位に入った後、イオンのスピン反転に伴って電子スピン方向を変える過程は、近似的に次のような有効ハミルトニアンを導入することによって取扱われる。

$$H_I = \tilde{V} \sum_{i,\sigma} [|f_{i\sigma}\rangle \langle f_{i-\sigma}| + \text{h.c.}] \quad (2.1)$$

ここで $\tilde{V}$ はフェルミの黄金則より $|\tilde{V}|^2 \cong \lambda \hbar$ で与えられる。但し、 λ は個々のイオンの単位時間当りのスピン反転回数で

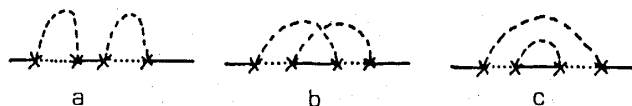


図3 式(3.3)の第3項の時間平均によって生じるダイアグラム

関誠一, 下平孟

ある。

また, ハミルトニアンの mixing 項は

$$H_{\text{mix}} = \frac{1}{N} \sum_{i,k,\sigma} [f_{i\sigma}(t) V_{ik} |f_{i\sigma} \rangle \langle c_{k\sigma}| + \text{h.c.}] \quad (2.2)$$

と表される。ここで確率変数 $f_{i\sigma}$ は

$$f_{i\sigma}(t) = \begin{cases} 1, & \text{時刻 } t \text{ に於いて格子点 } i \text{ での 3 価イオンスピンの} \\ & \text{スピン } \sigma \text{ に平行の時} \\ 0, & \text{それ以外の時} \end{cases} \quad (2.3)$$

を満足する。図 1 には $f_{i\sigma}$ の時間依存性が表されている。この節では, このような確率変数のスペクトルについて調べよう。

まず, 次の 4 個の確率を導入する。

$$P_{11}(t_1, t_2) = P\{f_{i\sigma}(t_1) = 1; f_{i\sigma}(t_2) = 1\} \quad (2.4a)$$

$$P_{21}(t_1, t_2) = P\{f_{i\sigma}(t_1) = 0; f_{i\sigma}(t_2) = 1\} \quad (2.4b)$$

$$P_{12}(t_1, t_2) = P\{f_{i\sigma}(t_1) = 1; f_{i\sigma}(t_2) = 0\} \quad (2.4c)$$

$$P_{22}(t_1, t_2) = P\{f_{i\sigma}(t_1) = 0; f_{i\sigma}(t_2) = 0\} \quad (2.4d)$$

$P_{11}(t_1, t_2)$ は時刻 $t_2 (< t_1)$ に於いて $f_{i\sigma} = 1$ の時, 時刻 t_1 に於いて $f_{i\sigma} = 1$ となる確率である。その他の確率についても同様な解釈ができる。 t_1 と t_2 が等しい時,

$$P_{ab}(t_1, t_1) = \begin{cases} 1, & \text{for } a = b \\ 0, & \text{for } a \neq b \end{cases} \quad (2.5)$$

が成立する。我々の取扱う不規則過程は定常的であり, 従って $P_{ab}(t_1, t_2)$ は時間差 $t_1 - t_2$ に依存する。その時, 次のコロモゴロフ方程式が成立する⁴⁾

$$dP_{ab}(t_1 - t_2)/dt_1 = \sum_{c=1,2} [dP_{ac}(t_1 - t_2)/dt_1]_{t_1=t_2} P_{cb}(t_1 - t_2). \quad (2.6)$$

十分小さな時間差 $\Delta t = t_1 - t_2 (> 0)$ に対して

$$P_{11}(\Delta t) - P_{11}(0) = -\lambda(1 - \langle f_{i\sigma} \rangle) \Delta t \quad (2.7a)$$

$$P_{21}(\Delta t) - P_{21}(0) = \lambda(1 - \langle f_{i\sigma} \rangle) \Delta t \quad (2.7b)$$

$$P_{12}(\Delta t) - P_{12}(0) = \lambda \langle f_{i\sigma} \rangle \Delta t \quad (2.7c)$$

$$P_{22}(\Delta t) - P_{22}(0) = -\lambda \langle f_{i\sigma} \rangle \Delta t \quad (2.7d)$$

希土類化合物に於ける混合価電子状態の確率論的な取扱い

となることに注意しよう。但し、 $\langle f_{i\sigma} \rangle$ は $f_{i\sigma}$ の時間平均である。格子点 i での有効磁化を m_i とすれば

$$\langle f_{i\uparrow} \rangle - \langle f_{i\downarrow} \rangle = m_i \quad (2.8a)$$

$$\langle f_{i\uparrow} \rangle + \langle f_{i\downarrow} \rangle = 1 \quad (2.8b)$$

であり、従って次式が得られる。

$$\langle f_{i\uparrow} \rangle = (1 + m_i)/2 \quad (2.9a)$$

$$\langle f_{i\downarrow} \rangle = (1 - m_i)/2 \quad (2.9b)$$

ここでラプラス変換

$$P_{ab}(t) = \int ds e^{-st} \hat{P}_{ab}(s). \quad (2.10)$$

を導入する。その時、式(2.5)と(2.9)から

$$\hat{P}_{11}(s) = \{s + \lambda \langle f_{i\sigma} \rangle\} (s^2 + \lambda s)^{-1} \quad (2.11a)$$

$$\hat{P}_{21}(s) = (1 - \langle f_{i\sigma} \rangle) (s^2 + \lambda s)^{-1} \quad (2.11b)$$

$$\hat{P}_{12}(s) = \langle f_{i\sigma} \rangle (1 - e^{-\lambda t}) \quad (2.11c)$$

$$\hat{P}_{22}(s) = \{s + \lambda(1 - \langle f_{i\sigma} \rangle)\} (s^2 + \lambda s)^{-1} \quad (2.11d)$$

が導かれる。これらの式に逆ラプラス変換を行なうと、

$$P_{11}(t) = \langle f_{i\sigma} \rangle + (1 - \langle f_{i\sigma} \rangle) e^{-\lambda t} \quad (2.12a)$$

$$P_{21}(t) = (1 - \langle f_{i\sigma} \rangle) (1 - e^{-\lambda t}) \quad (2.12b)$$

$$P_{12}(t) = \langle f_{i\sigma} \rangle (1 - e^{-\lambda t}) \quad (2.12c)$$

$$P_{22}(t) = 1 - \langle f_{i\sigma} \rangle + \langle f_{i\sigma} \rangle e^{-\lambda t}. \quad (2.12d)$$

となる。完全強磁性状態では次式が成立する。

$$P_{11}(t) = 1 \quad (2.13a)$$

$$P_{21}(t) = 0 \quad (2.13b)$$

確率変数の相関関数を求めるためにすべての格子点 i に於いて $f_{i\uparrow}$ が時刻 t_0 で 1 に等しくなるものと仮定する。計算の最終段階で $t_0 \rightarrow -\infty$ の極限がとられるかぎり、このような仮定によって議論の一般性を失うことはない。換言すれば、相関関数の振舞いは初期条件によって影響されない。こうして $f_{i\sigma}(t)$ の時間平均は

関誠一, 下平孟

$$\langle f_{i\sigma}(t) \rangle = \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} [1 \times P_{11}(t-t_0) + 0 \times P_{21}(t-t_0)] = \langle f_{i\sigma} \rangle \quad (2.14)$$

で与えられることがわかる。同様に 2 次の相関関数は

$$\langle f_{i\sigma}(t_1) f_{j\sigma}(t_2) \rangle = \langle f_{i\sigma} \rangle \langle f_{j\sigma} \rangle + \delta_{ij} \langle f_{i\sigma}(t_1) f_{j\sigma}(t_2) \rangle_{ir} \quad (2.15)$$

と表せる。ここで記号 $\langle \dots \rangle_{ir}$ は平均場理論に動的補正を与える既約部分である。式 (2.15) のフーリエ変換をとれば

$$\begin{aligned} \langle f_{i\sigma}(\omega) f_{j\sigma}(\omega') \rangle &= \delta(\omega + \omega') \{ \langle f_{i\sigma} \rangle \langle f_{j\sigma} \rangle \delta(\omega) \\ &\quad + \delta_{ij} \langle f_{i\sigma} \rangle (1 - \langle f_{i\sigma} \rangle) \lambda / (\omega^2 + \lambda^2) \} \end{aligned} \quad (2.16)$$

となる。式 (2.16) に於いて

$$\langle f_{i\sigma} \rangle (1 - \langle f_{i\sigma} \rangle) = (1 - m_i^2) / 4. \quad (2.17)$$

が成立することに注意しよう。これは常磁性状態に於いて動的補正が最も顕著になることを示唆している。より高次の相関関数についても同じようにして求めることができ、例えば 3 次の相関は

$$\begin{aligned} \langle f_{i\sigma}(\omega_1) f_{i\sigma}(\omega_2) f_{i\sigma}(\omega_3) \rangle_{ir} \\ = 2 \langle f_{i\sigma} \rangle (1 - \langle f_{i\sigma} \rangle)^2 [(\omega_1 \omega_2 + \omega_2 \omega_3 + \omega_3 \omega_1) + 3 \lambda^2] [(\omega_1^2 + \lambda^2)(\omega_2^2 + \lambda^2)]^{-1} \\ \times \delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3). \end{aligned} \quad (2.18)$$

と表される。

§3 電子状態の計算

この節では f -電子及び伝導電子に対する一粒子グリーン関数 G^f と G^c について考えよう。与えられたハミルトニアンに対して

$$\begin{aligned} G_{ij\sigma}^f(\omega) &= \delta_{ij} / (\omega - E) + [\delta_{ij} \tilde{V} / (\omega - E)^2] G_{ij-\sigma}^f(\omega) \\ &\quad + [V^2 / (\omega - E)] \sum_k \sum_n \int d\omega_1 d\omega_2 e^{ik(R_i - R_n)} f_{i\sigma}(\omega_1) G_{k\sigma}^c(\omega_1 + \omega) f_{n\sigma}(\omega_2) \\ &\quad \times G_{nj\sigma}^f(\omega_1 + \omega_2 + \omega) \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} G_{kk'\sigma}^c(\omega) &= \delta_{kk'} / (\omega - \epsilon_k) + [V^2 / (\omega - \epsilon_k)] \sum_{k_1} \sum_n \int d\omega_1 d\omega_2 e^{i(k-k')R_n} \\ &\quad \times f_{n\sigma}(\omega_1) G_{m\sigma}^f(\omega_1 + \omega) f_{n\sigma}(\omega_2) G_{k_1 k'\sigma}^c(\omega_1 + \omega_2 + \omega) \end{aligned} \quad (3.2)$$

の成立することが示される。但し R_n は格子点 n の位置ベクトルであり、また、mixing パラメ

希土類化合物に於ける混合価電子状態の確率論的な取扱い

ータの運動量依存性は無視してある。式(3.1)をmixingパラメータについて展開すれば

$$\begin{aligned}
 \langle G_{ij\sigma}^{f0}(\omega) \rangle &= \delta_{ij} G_{\sigma}^{f0}(\omega) + V^2 G_{\sigma}^{f0}(\omega) \sum_{k_1} \int d\omega_1 d\omega_2 e^{ik_1(R_i - R_j)} \\
 &\quad \times \langle f_{i\sigma}(\omega_1) f_{j\sigma}(\omega_2) \rangle G_{k_1\sigma}^{c0}(\omega_1 + \omega) G_{k_1\sigma}^{f0}(\omega_1 + \omega_2 + \omega) \\
 &\quad + V^4 G_{\sigma}^{f0}(\omega) \sum_{k_1} \sum_{k_2} \sum_{n_1} \int d\omega_1 d\omega_2 d\omega'_1 d\omega'_2 e^{ik_1(R_i - R_n) + ik_2(R_n - R_j)} \\
 &\quad \times \langle f_{i\sigma}(\omega_1) f_{n_1\sigma}(\omega_2) f_{n_1\sigma}(\omega'_1) f_{j\sigma}(\omega'_2) \rangle \\
 &\quad \times G_{k_1\sigma}^{c0}(\omega_1 + \omega) G_{k_1\sigma}^{f0}(\omega_1 + \omega_2 + \omega) G_{k_2\sigma}^{c0}(\omega'_1 + \omega_2 + \omega_1 + \omega) \\
 &\quad \times G_{k_2\sigma}^{f0}(\omega'_1 + \omega'_2 + \omega_1 + \omega_2 + \omega) + \dots
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

が得られる。但し、

$$G_{k\sigma}^{f0}(\omega) = n_{\sigma} [\omega - E - \tilde{V}^2 n_{-\sigma} / (\omega - E) - V^2 \langle f_{\sigma} \rangle^2 / (\epsilon_k - E)]^{-1} \tag{3.4}$$

$$G_{k\sigma}^{c0}(\omega) = [\omega - \epsilon_k - V^2 \langle f_{\sigma} \rangle^2 / (\omega - E)]^{-1} \tag{3.5}$$

であり、 $n_{\uparrow}(n_{\downarrow})$ は上向き(下向き)スピンのイオン数の統計力学的平均を意味している。また、 $\langle G \rangle$ は G の時間平均である。式(3.3)を導く際、我々は(2.1)を無摂動ハミルトニアンの一部とみなし、mixing項だけを摂動として取扱った。

式(3.3)の右辺の第2項を時間平均すると図2で表されるようなダイアグラムが得られる。ここで、実験及び点線はそれぞれ G^{f0} 、 G^{c0} に対応しており、また、×印と破線はそれぞれ確率変数と既約相関 $\langle f f \rangle_{ir}$ を表している。個々の破線は有効エネルギー $-i\lambda$ を運ぶことに注意しておこう。次に、式(3.3)の右辺の第3項の時間平均によって生じる3つのダイアグラム(図3(a), (b), (c))について考える。対応する自己エネルギーはそれぞれ

$$\Sigma_1(\omega, k) = \langle f_{\sigma} \rangle^2 (1 - \langle f_{\sigma} \rangle)^2 G_{k\sigma}^{f0}(\omega) [G_{k\sigma}^{c0}(\omega - i\lambda)]^2 \tag{3.6}$$

$$\Sigma_2(\omega, k) = \Sigma_3(\omega, k) = \langle f_{\sigma} \rangle^2 (1 - \langle f_{\sigma} \rangle)^2 G_{k\sigma}^{f0}(\omega - 2i\lambda) [G_{k\sigma}^{c0}(\omega - i\lambda)]^2 \tag{3.7}$$

で与えられる。同じように式(3.3)のより高次の項からはより大きな n をもつグリーン関数 $G_{k\sigma}^{f0}(\omega - ni\lambda)$ 、 $G_{k\sigma}^{c0}(\omega - ni\lambda)$ を含む自己エネルギーが得られる。例えば、図4には $G_{k\sigma}^{f0}(\omega - 3i\lambda)$ を含むダイアグラムが与えられている。このようなグリーン関数はフェルミ面近傍では数値的に小さく、以下の計算では $n \geq 3$ の $G_{k\sigma}^{f0}(\omega - ni\lambda)$ 、 $G_{k\sigma}^{c0}(\omega - ni\lambda)$ を含む項は無視することにしよう。その時

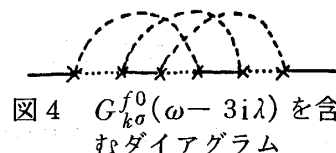


図4 $G_{k\sigma}^{f0}(\omega - 3i\lambda)$ を含むダイアグラム

関誠一, 下平孟

$$G_{k\sigma}^f(\omega) = \int dR_{ij} e^{-ikR_{ij}} \langle G_{ij\sigma}^f(\omega) \rangle = 1/[G_{ij\sigma}^{f0}(\omega)^{-1} - \Sigma_{\sigma}^f(\omega, k)] \quad (3.8)$$

で定義された自己エネルギー $\Sigma_{\sigma}(\omega, k)$ は図5で表されているように

$$\begin{aligned} \Sigma_{\sigma}^f(\omega, k) = & \Sigma_3(\omega, k) + V^2 \langle f_{\sigma} \rangle (1 - \langle f_{\sigma} \rangle) G_{k\sigma}^{c0}(\omega - i\lambda) [1 - V^2 \langle f_{\sigma} \rangle \\ & \times (1 - \langle f_{\sigma} \rangle) G_{k\sigma}^{c0}(\omega - i\lambda) G_{k\sigma}^{f0}(\omega - 2i\lambda)]^{-1} \end{aligned} \quad (3.9)$$

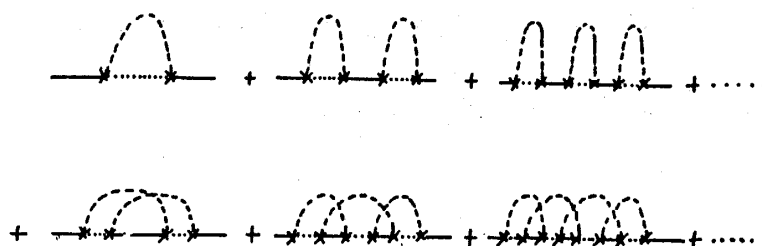


図5 自己エネルギー $\Sigma_{\sigma}(\omega, k)$ のダイアグラム

で与えられることが分かる。但し、式(3.8)に於いて $R_{ij} = R_i - R_j$ である。同様な方法で、伝導電子の自己エネルギーは

$$\begin{aligned} \Sigma_{\sigma}^c(\omega, k) = & V^4 \langle f_{\sigma} \rangle^2 (1 - \langle f_{\sigma} \rangle)^2 [G_{k\sigma}^{f0}(\omega - i\lambda)]^2 G_{k\sigma}^{c0}(\omega - 2i\lambda) \\ & + V^2 \langle f_{\sigma} \rangle (1 - \langle f_{\sigma} \rangle) G_{k\sigma}^{f0}(\omega - i\lambda) [1 \\ & - V^2 \langle f_{\sigma} \rangle (1 - \langle f_{\sigma} \rangle) G_{k\sigma}^{f0}(\omega - i\lambda) G_{k\sigma}^{c0}(\omega - 2i\lambda)]^{-1} \end{aligned} \quad (3.10)$$

と表すことができる。但し

$$G_{k\sigma}^c(\omega) = 1/[G_{k\sigma}^{c0}(\omega)^{-1} - \Sigma_{\sigma}^c(\omega, k)]. \quad (3.11)$$

である。

f -電子及び伝導電子に対する状態密度はそれぞれ

$$\rho_{\sigma}^f(\omega) = -(1/\pi) \text{Im} \sum_k G_{k\sigma}^f(\omega + i0) \quad (3.12)$$

$$\rho_{\sigma}^c(\omega) = -(1/\pi) \text{Im} \sum_k G_{k\sigma}^c(\omega + i0) \quad (3.13)$$

であり、電子占有数は通常の公式

$$n_{\sigma}^f = \int d\omega n(\omega) \rho_{\sigma}^f(\omega) \quad (3.14)$$

$$n_{\sigma}^c = \int d\omega n(\omega) \rho_{\sigma}^c(\omega) \quad (3.15)$$

から求められる。但し、 μ, β をそれぞれ化学ポテンシャル、逆温度とすると

$$n(\omega) = [e^{(\omega-\mu)\beta} + 1]^{-1} \quad (3.16)$$

である。

次に、自由エネルギーへのエントロピーからの寄与について考えよう。イオンのスピン配位に関連したエントロピーは次のようにして計算される。まず、個々のイオンが2つの2価状態($\uparrow$ と $\downarrow$)と2つの3価状態($\uparrow$ と $\downarrow$)の計4つのスピン配位をとれることに注意しよう。これらの配位の重みは系の一樣磁化の単位格子当りの大きさを M として

$$\begin{aligned} (1+M)/2 - n_{\uparrow}^f &: \text{trivalent } \uparrow \\ n_{\uparrow}^f &: \text{divalent } \uparrow \\ (1-M)/2 - n_{\downarrow}^f &: \text{trivalent } \downarrow \\ n_{\downarrow}^f &: \text{divalent } \downarrow \end{aligned}$$

で与えられる。従って1個のイオンにつきエントロピーは

$$\begin{aligned} S = - \{ & [(1+M)/2 - n_{\uparrow}^f] 1_n [(1+M)/2 - n_{\uparrow}^f] \\ & + [(1-M)/2 - n_{\downarrow}^f] 1_n [(1-M)/2 - n_{\downarrow}^f] \\ & + n_{\uparrow}^f 1_n (n_{\uparrow}^f) + n_{\downarrow}^f 1_n (n_{\downarrow}^f) \} \end{aligned} \quad (3.17)$$

で与えられる。系の基底状態は、自由エネルギー $F = U - TS$ の極小を求めることによって得られる。

§4 数値計算

この節では、前節で定式化された λ 項による効果を具体的な数値計算によって示す。そのために、無摂動伝導電子に対して次の簡略化されたバンドを用いる

$$\rho_0(\omega) = \begin{cases} 1/W & \text{for } |\omega| \leq W/2 \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (4.1)$$

ここで W はバンド幅である。図6(a), (b)には $E=0$ の場合について、強磁性状態と常磁性状態の自由エネルギーの差 $\Delta F(M) = F(M) - F(0)$ が与えられている。但し、 $F(M)$ は磁化 M の状態の自由エネルギーである。比較的小さな λ に対しては $\Delta F(M)$ が負になることに注意しよう。従って、平均場理論の範囲では強磁性状態の方が常磁性状態に比べて安定している。一般に、

関誠一, 下平孟

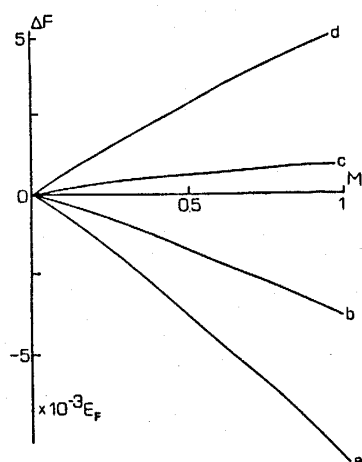


図 6 (a) $\Delta F(M)$ の M 依存性 $T = 2 \times 10^{-3} W$
 a, b, c, d はそれぞれ $\lambda = 10^{-2} W$,
 $2 \times 10^{-2} W$, $3 \times 10^{-2} W$, $4 \times 10^{-2} W$
 に対応

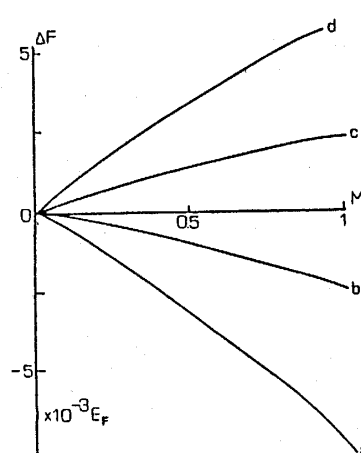


図 6 (b) $\Delta F(M)$ の M 依存性 $T = 4 \times 10^{-3} W$
 a, b, c, d はそれぞれ $\lambda = 10^{-2} W$,
 $2 \times 10^{-2} W$, $3 \times 10^{-2} W$, $4 \times 10^{-2} W$
 に対応

混合過程によって電子分散は2つの枝に分離する。そのうち全エネルギーに寄与するのは低エネルギー側に位置する分枝である。 λ 項に起因した電子状態の不安定性のために電子分散は虚数部をもつようになり、そのために電子の状態密度はより幅の広い形になる。図 6 (a), (b) から、比較的大きな λ に対しては強磁性状態よりも常磁性状態の方がより安定した状態になることが分かる。これは、磁化の減少と共に λ 項による状態密度のピークの低エネルギー側への移動や状態密度の広幅化がより顕著になるからである。 $\lambda > \lambda^*$ の時、 $\Delta F(M)$ がすべての M に対して正になる、として λ の臨界値 λ^* を定義しよう。 λ^* は温度の増加によって減少し、例えば $T = 2 \times 10^{-3} W$, $4 \times 10^{-3} W$ での λ^* はそれぞれ $2.8 \times 10^{-2} W$, $2.4 \times 10^{-2} W$ で与えられる。スピン凍結モデルによる計算でも、強磁性状態に対する常磁性状態の安定性が導かれる³⁾ この安定性は、凍結した個々のイオンスピンの互いにランダムな方向をとることに起因している。こうして、イオンスピンの動的ランダム性と静的(空間的)ランダム性のどちらも常磁性状態の安定化に有利に作用することが分かる。

§5 まとめ

本論文で我々はイオンスピン運動を確率過程として捕えることによって伝導バンド- f 準位 mixing と強い f 電子相関効果を安定化し、電子系エネルギーがスピン揺動によってどの程度の影響を受けるか調べた。確率過程を特徴づけイオンスピン運動の激しさを表す量 λ は、実際には系の温度だけでなくハミルトニアンに現われるパラメータにも依存する。換言すれば、本来 λ は温度とハミルトニアンから決定されるひとつの力学変数である。その意味で、 λ を独立

希土類化合物に於ける混合価電子状態の確率論的な取扱い

変数として取扱った本論文は現象論の範囲に留まる。

(1.1)で記述されるモデルは普通の周期的アンダーソンハミルトニアン(PAH)と若干異なっている。PAHに於いて局在電子間クーロン斥力を無限に大きくとれば, mixing と斥力効果は次のハミルトニアンで表すことができる

$$H = \frac{1}{N} \sum_{i,k,\sigma} (1 - n_{i-\sigma}) [V_{ik} |fi\sigma\rangle \langle ck\sigma| + \text{h.c.}]$$

ここで $n_{i-\sigma}$ はスピン- σ の局在電子数演算子である。 $n_{i-\sigma}$ を空間的に不均一に変化する c -数とみなして CPA 近似を適用すると, このモデルの最も安定した状態は常磁性状態であることが示される⁵⁾ $n_{i-\sigma}$ を本論文のように確率変数として取扱っても, $n_{i-\sigma}$ の時間変動が激しくなるに従って常磁性状態の安定化傾向は強められる。

参考文献

- 1) For example, *Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena*, ed. R. D. Parks, (Plenum Press New York 1977).
- 2) A. Menth, E. Buehler and T. H. Ceballe, *Phys. Rev. Lett.* **22** (1969) 296.
R. L. Cohen, M. Eibschütz and K. W. West, *Phys. Rev. Lett.* **24** (1970) 383.
M. Maple and D. Wohlleben, *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971) 511.
- 3) O. Sakai, S. Seki and M. Tachiki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **45** (1978) 1465.
- 4) For example, A. Papoulis, *Probability, Random Variables and Stochastic Processes* (McGraw Hill Inc. New York 1965).
- 5) S. Seki, *Prog. Theor. Phys.* **63** (1980) 759.