

# s-f モデルと電子状態 II

—— 基礎方程式の解析 ——

高橋 正雄\*・三井 和博\*・梅原 雅捷\*\*

s-f Model and Electron States II

—— Analysis of Fundamental Equations ——

Masao TAKAHASHI\*, Kazuhiro MITSUI\* and Masakatsu UMEHARA\*\*

## Abstract

Some methods to analyze the fundamental equations which was proposed in previous paper are discussed. It was shown that the minimization method is most proper method. The causes that another methods fail in divergences are also discussed.

### 1. はじめに

私達は論文 I の中で、強磁性半導体中の伝導電子状態について、電子状態密度の数値計算の結果を示し、主としてその物理的内容についていろいろな角度から議論をした。この論文では、論文 I でよく出てきた関数の性質や基礎方程式の解析上の問題点などを、主として数値解析の側面から取り上げてまとめておきたい。

### 2. $F(\omega)$ について

$F(\omega)$  は、非摂動グリーン関数  $\mathbf{P}$  の  $\mathbf{k}$  空間でのトレースとして次式で定義される。

$$F(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | \mathbf{P} | \mathbf{k} \rangle \quad (1)$$

ただし、 $T > T_c$  を考えているから、

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{P} | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} \uparrow | \mathbf{P} | \mathbf{k} \uparrow \rangle = \langle \mathbf{k} \downarrow | \mathbf{P} | \mathbf{k} \downarrow \rangle \quad (2)$$

である。このとき、 $F(\omega)$  は次のように書ける。

$$F(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma} \quad (3.a)$$

$$= \frac{V}{N} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{q_D} dk \frac{4\pi k^2}{\omega - \frac{k^2}{2m} - \Sigma} \quad (3.b)$$

ただし  $q_D$  はデバイ半径で、バンド幅  $W$  と、

$$W = \frac{q_D^2}{2m} \quad (4)$$

という関係にある。また

$$\mathcal{Q} = \frac{V}{N} \quad (5)$$

は各サイトあたりの体積で、f.c.c 構造では

$$q_D^3 \mathcal{Q} = 6\pi^2 \quad (6)$$

という関係式がある。 $k$  を  $q_D$  で規格化し  $x = k/q_D$  で表し、 $F(\omega)$  はエネルギーの逆数の次元をもっているから、 $W$  をかけてスケールすると、

$$WF(\omega) = 3 \int_0^1 dx \frac{x^2}{\left(\frac{\omega - \Sigma}{W}\right) - x^2} \quad (7)$$

を得る。ここで自己エネルギー  $\Sigma$  は一般に複素数である。

次に  $F(\omega)$  の関数形を調べる。(7) 式でみるように、右辺は

平成 3 年 9 月 28 日受理

\* 一般科

\*\* 無機材質研究所

$$u = \frac{\omega - \Sigma}{W} \quad (8)$$

の関数として求めておいた方がよい場合も多い。そこで

$$WF(u) = 3 \int_0^1 dx \frac{x^2}{u - x^2} \quad (9)$$

として、 $F(u)$  を調べることにする。 $u$  が実数の場合、(9) 式は、

$$WF(u) =$$

$$\begin{cases} -3 \left( 1 + \frac{\sqrt{u}}{2} \log \frac{\sqrt{u}-1}{\sqrt{u}+1} \right) & \text{for } u > 1 \quad (10.a) \\ -3 \left( 1 + \frac{\sqrt{u}}{2} \log \frac{1-\sqrt{u}}{1+\sqrt{u}} \right) & \text{for } 1 > u > 0 \quad (10.b) \\ -3 \left( 1 - \sqrt{|u|} \tan^{-1} \frac{1}{\sqrt{|u|}} \right) & \text{for } 0 > u \quad (10.c) \end{cases}$$

である。この様子を図に描けば Fig. 1 のようになる。

また  $\delta$  を正の微小量として、

$$u \rightarrow u + i\delta \quad (\text{または } \omega \rightarrow \omega + i\delta) \quad (11)$$

と置くと、 $1 > u > 0$  のとき、

$$WF(u + i\delta) = -3 \int_0^1 dx \frac{x^2}{x^2 - u - i\delta} \quad (12.a)$$

$$= -3 \int_0^1 dx \frac{x^2}{(x + \sqrt{u + i\delta})(x - \sqrt{u - i\delta})} \quad (12.b)$$

$$= -3 \int_0^1 dx \frac{x^2}{(x + \sqrt{u + i\delta})} \times \left( P \frac{1}{x - \sqrt{u}} + i\pi\delta (x - \sqrt{u}) \right) \quad (12.c)$$

$$= -3 \int_0^1 dx \frac{x^2}{x^2 - u} - \frac{3}{2} \pi \sqrt{u} i \quad (12.d)$$

(12d) の虚数部は  $u > 1$  または  $u < 0$  のときには存在しないことに注意すると、状態密度  $D(\omega)$  は

$$W \times D(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } WF(u + i\delta) \quad (13.a)$$

$$= \begin{cases} 0 & u > 1 \quad (13.b) \end{cases}$$

$$= \begin{cases} \frac{3}{2} \sqrt{\left( \frac{\omega - \Sigma}{W} \right)} & 1 > u > 0 \quad (13.c) \end{cases}$$

$$= \begin{cases} 0 & 0 > u \quad (13.d) \end{cases}$$

となる。この様子を図に書くと Fig. 2 のようになる。このときの  $\Sigma$  は、自由電子型のエネルギー・バンドの下がりを示している。また

$$\int_{-\infty}^{\infty} D(\omega) d\omega = \int_0^1 \frac{3}{2} \sqrt{u} du = 1 \quad (14)$$

となって、状態密度は規格化されていることに注意しよう。

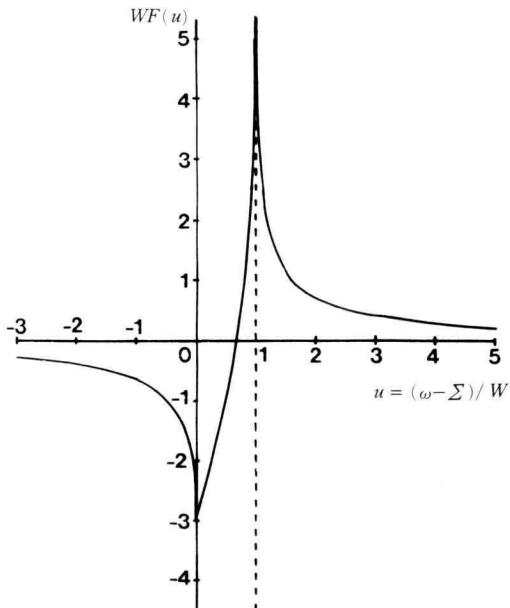


Fig. 1.

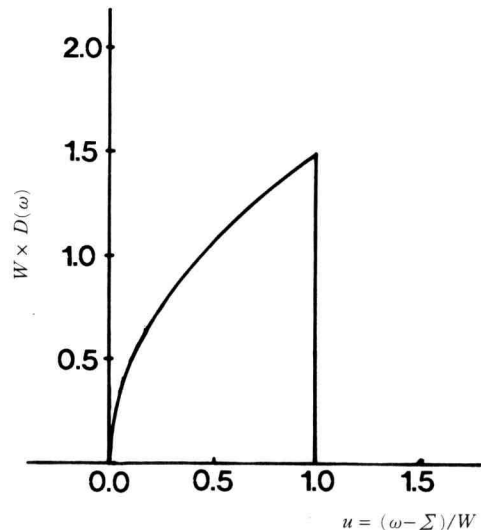


Fig. 2.

### 3. CPA ( $T=\infty$ ) のバンド端

CPA で自己エネルギー  $\Sigma$  を決定する式は  $T=\infty$  で

$$-\Sigma + F(IS + \Sigma)(I(S+1) - \Sigma) = 0 \quad (15)$$

である。

自己エネルギー  $\Sigma$  を導入したことによって、電子のエネルギー  $\omega$  が  $\omega = \varepsilon_k$  より

$$\omega = \varepsilon_k + \Sigma \quad (16)$$

と変化したと考えれば、バンドの底は  $\varepsilon_k = 0$  のときで

$$\omega = \Sigma \quad (17)$$

となるときである。このときの  $\Sigma$  は実数である。このとき

$$WF = -3 \quad (18)$$

であるから、(15)式を解くと、

$$\omega = \Sigma = \frac{(3I + W) \pm \sqrt{W^2 + 6WI + 9I^2(2S+1)^2}}{6} \quad (19)$$

を得る。(19)式のうちバンドの底を表すのは負の符号の方で、結局バンドの底のエネルギーとして、

$$\frac{\omega}{W} = \frac{\Sigma}{W} \quad (20.a)$$

$$= \frac{1}{6} \left\{ 1 + 3 \left( \frac{IS}{W} \right) \left( \frac{1}{S} \right) - \sqrt{1 + 6 \left( \frac{IS}{W} \right) \left( \frac{1}{S} \right) + 36 \left( \frac{IS}{W} \right)^2 \left( 1 + \frac{1}{2S} \right)^2} \right\} \quad (20.b)$$

を得る。

この様子を  $IS/W$  の関数として Fig. 3 に示す。Fig. 3a は  $\omega/W$  を、Fig. 3b は  $\omega/IS$  を表してある。 $S=7/2$  と同時に、量子効果を調べるため、 $S=\infty$  (古典スピン) と  $S=1/2$  (量子効果最大) も示した。

とくに Fig. 3b を見ると、Eu-カルコゲナイドが該当すると思われる  $IS/W \sim 0.1$  の領域では、 $T=\infty$  の極限で (f スピンが完全にランダムであっても)、 $\omega/IS \sim 0.32$  であるのに気がつく。f スピン系を揃えることによって利得するエネルギーは、最も多く見積っても s-f 交換相互作用の大きさの約 68% 程度である。

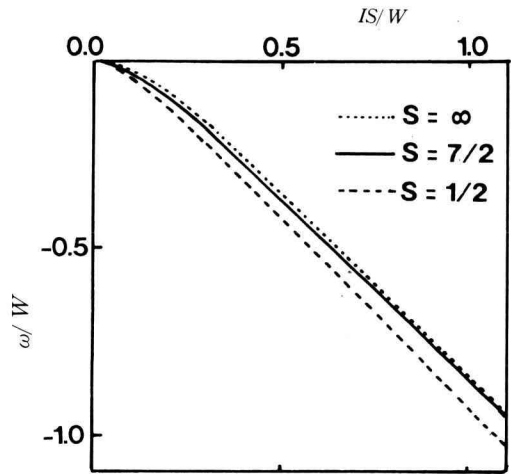


Fig. 3a. Bottom energy of conduction band

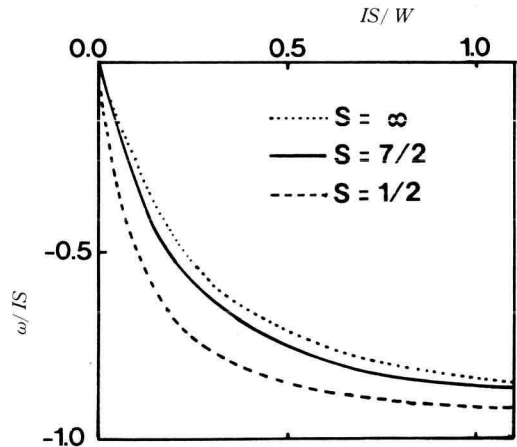


Fig. 3b. Bottom energy of conduction band

### 4. $R(\mathbf{k}, \omega)$ について

$R(\mathbf{k}, \omega)$  を次の式で定義する。

$$R(\mathbf{k}, \omega) = \frac{I^2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma} \times \sum_{m(\neq l)} \langle S_l \cdot S_m \rangle_{\text{av}} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot (\mathbf{m} - \mathbf{l})} \quad (21)$$

$R(\mathbf{k}, \omega)$  は、波数ベクトル  $\mathbf{k}$  の s 電子が、異なるサイトの f スピン対によって (弾性) 散乱されるとき効果を示している。

f スピン対を Ornstein-Zernicke 型として、

$$\sum_{m(\neq l)} \langle \mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_m \rangle_{\text{av}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')(m-l)} \quad (28.c)$$

$$= S(S+1) \left[ \frac{C(\varepsilon)(\varepsilon+1)}{\varepsilon + A(\mathbf{k}-\mathbf{k}')^2/q_0^2} - 1 \right] \quad (22)$$

と書く。ここで  $\varepsilon$  は温度  $T$  とキュリー温度  $T_c$  とで

$$\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (23)$$

で定義する。一方  $C(\varepsilon)$  は、f.c.c 構造の結晶に対して、

$$C(\varepsilon) = \frac{1}{2(\varepsilon+1)} \left( \frac{\pi}{3} \right)^{\frac{4}{3}} \times \frac{1}{1 - \left( \frac{24}{\pi^4} \right)^{\frac{1}{6}} \sqrt{\varepsilon} \tan^{-1} \left[ \left( \frac{\pi^4}{24} \right)^{\frac{1}{6}} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \right]} \quad (24)$$

で表される係数で、 $C(\varepsilon)$  を加えることによって、次の和則が満足される。すなわち

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{m}} \langle \mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_m \rangle_{\text{av}} e^{i\mathbf{k}(l-m)} = S(S+1) \quad (25)$$

が満たされる。ただし、 $\mathbf{k}$  空間の和は、デバン半径  $q_0$  の中で実行した。(22) 式中の  $A$  も f.c.c 構造に対して

$$A = \frac{(24\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{12} = \left( \frac{\pi^4}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (26)$$

で与えられる。

(21) 式中に (22) 式を代入して

$$R(\mathbf{k}, \omega) = \frac{I^2 S(S+1)}{N} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \Sigma} \times \left\{ \frac{C(\varepsilon)(\varepsilon+1)}{\varepsilon + A(\mathbf{k}-\mathbf{k}')^2/q_0^2} - 1 \right\} \quad (27.a)$$

$$= I^2 S(S+1) C(\varepsilon)(\varepsilon+1) R_A - I^2 S(S+1) F(\omega) \quad (27.b)$$

と書くと、 $R_A$  は次のように求められる。

$$R_A = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma)(\varepsilon + A(\mathbf{k}-\mathbf{k}')^2/q_0^2)} \quad (28.a)$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{V}{N} \int_0^{q_0} dk' \frac{k'^2}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \Sigma} \times 2\pi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \frac{1}{\varepsilon + A(k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \theta)/q_0^2} \quad (28.b)$$

$$= \frac{Q}{(2\pi)^2} \int_0^{q_0} dk' \frac{k'^2}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \Sigma} \times \int_{-1}^1 dt \frac{1}{\varepsilon + A(k^2 + k'^2)/q_0^2 - 2(Akk')/q_0^2 t}$$

$$= \frac{Q}{(2\pi)^2} \int_0^{q_0} dk' \frac{k'^2}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \Sigma} \times \frac{q_0^2}{2Akk'} \log \frac{\varepsilon + A(k^2 + k'^2)/q_0^2 + 2Akk'/q_0^2}{\varepsilon + A(k^2 + k'^2)/q_0^2 - 2Akk'/q_0^2} \quad (28.d)$$

$$= \frac{3}{4AWx} \int_0^1 dy \frac{y}{\left( \frac{\omega - \Sigma}{W} \right) - y^2} \times \log \frac{\varepsilon + A(x+y)^2}{\varepsilon + A(x-y)^2} \quad (28.e)$$

ここで、 $x = k/q_0$ ,  $y = k'/q_0$ ,  $W = q_0^2/2m$ ,  $q_0^3 Q = 6\pi^2$  などを用いた。

結局 (27) 式の  $R(\mathbf{k}, \omega)$  中で、 $x = k/q_0$  で  $k$  を表したとき、

$$\frac{R(x)}{W} = \left( \frac{IS}{W} \right)^2 \left( 1 + \frac{1}{S} \right) \left\{ C(\varepsilon)(\varepsilon+1) \times \frac{3}{4Ax} \times \int_0^1 dy \frac{y}{\left( \frac{\omega - \Sigma}{W} \right) - y^2} \log \frac{\varepsilon + A(x+y)^2}{\varepsilon + A(x-y)^2} - WF(\omega) \right\} \quad (29)$$

と書かれる。とくに  $k \rightarrow 0 (x \rightarrow 0)$  の極限で  $R(x) \rightarrow R_0$  とすると、 $R_0/W$  は

$$\frac{R_0}{W} = \left( \frac{IS}{W} \right)^2 \left( 1 + \frac{1}{S} \right) \times \left\{ 3C(\varepsilon)(\varepsilon+1) \int_0^1 dy \frac{y^2}{\left( \frac{\omega - \Sigma}{W} \right) - y^2} \times \frac{1}{\varepsilon + Ay^2} - WF(\omega) \right\} \quad (30.a)$$

$$= \left( \frac{IS}{W} \right)^2 \left( 1 + \frac{1}{S} \right) \times 3 \int_0^1 dy \frac{y^2}{\left( \frac{\omega - \Sigma}{W} \right) - y^2} \times \left( \frac{3C(\varepsilon)(\varepsilon+1)}{\varepsilon + Ay^2} - 1 \right) \quad (30.b)$$

と表れる。

## 5. 基礎方程式の解法について

私達は強磁性半導体中の伝導電子状態を記述する基礎方程式として

$$-\Sigma + F(IS + \Sigma)(I(S+1) - \Sigma) + \frac{1}{[1 + F(IS + \Sigma)][1 + F(I(S+1) - \Sigma)]} \times R_0 = 0 \quad (31)$$

を導いた(論文 I (35) 式)。(31) 式から  $\Sigma$  を決定し、その  $\Sigma$  を用いて  $F$  や  $R_0$  を計算し、更に (31) 式から  $\Sigma$  を求める、というプロセスを繰り返し、self-consistent になるような  $\Sigma$  を求めればよい。実際には、数値計算を実行する際に、次の方法を試行した。

- (A) 繰り返し法
- (B) Newton-Lapson 法
- (C) 4 次方程式の解による方法
- (D) 最小化法 (変分法)

次にこれらの方法について簡単に述べ、その結果について報告する。

#### (A) 繰り返し法

最も簡単な方法の一つで、例えば、(31) 式を

$$\Sigma = F(IS + \Sigma)(I(S+1) - \Sigma) + \frac{1}{[1 + F(IS + \Sigma)][1 - F(I(S+1) - \Sigma)]} \times R_0 \quad (32)$$

と書き直し、“古い”  $\Sigma$  を右辺に入れることによって“新しい”  $\Sigma$  を計算する方法である。この方法は  $IS/W = 0.1, 0.2$  の値に対しては  $\omega$  のほぼ全領域で有効であるが、 $IS/W \geq 0.3$  に対してはところどころで収束しなかった。その原因の一つは明らかに (31) 式の分母

$$[1 + F(IS + \Sigma)][1 - F(I(S+1) - \Sigma)] = 0 \quad (33)$$

という条件から生じていた。

また (32) 式より導いたときの計算式の書き方によっても、収束の様子が異なる。例えば CPA ( $R_0 = 0$ ) の場合には、(32) 式は

$$\Sigma = F(IS + \Sigma)(I(S+1) - \Sigma) \quad (34.a)$$

または

$$\Sigma = \frac{FI^2S(S+1)}{1 + F(\Sigma - I)} \quad (34.b)$$

のように書けるが、右辺の  $\Sigma$  に“古い”  $\Sigma$  を入れて“新しい”  $\Sigma$  を計算して……と繰り返す中で、収束がよいのは (34.b) の方である。(34.a) の方は発散する場合がある。

#### (B) Newton-Lapson 法

(32) 式は

$$Z = F\Sigma \quad (35)$$

とおいたとき、 $Z$  の 4 次方程式

$$f(\Sigma) = Z^4 + aZ^3 + bZ^2 + cZ + d = 0 \quad (36)$$

に帰着する。ここで、(36) の係数はそれぞれ

$$a = 3 - 2FI \quad (37)$$

$$b = 3 - 4FI + (FI)^2(1 - 2S(S+1)) \quad (38)$$

$$c = 1 - 2FI + (FI)^2[1 - 3S(S+1) + (FI)^3 \times 2S(S+1)] \quad (39)$$

$$d = -(FI)^2S(S+1)(1 - FI - F^2I^2S(S+1)) - FR_0 \quad (40)$$

である。ここで、Newton-Lapson 法では、“古い”  $\Sigma_0$  より“新しい”  $\Sigma_1$  を求める方法として、

$$\Sigma_1 = \Sigma_0 - f(\Sigma_0) / \left( \frac{df}{d\Sigma} \right)_{\Sigma=\Sigma_0} \quad (41)$$

を用いる。ただし

$$\begin{aligned} \frac{df}{d\Sigma} = \frac{dZ}{d\Sigma} (4Z^3 + 3aZ^2 + 2bZ + c) \\ + \left( \frac{da}{d\Sigma} \right) Z^3 + \left( \frac{db}{d\Sigma} \right) Z^2 + \left( \frac{dc}{d\Sigma} \right) + \left( \frac{dd}{d\Sigma} \right) \end{aligned} \quad (42)$$

などを用いる。(41) の過程では、 $F$  を  $\Sigma$  の関数としては見ず、(3.a) の定義式と並用した。Newton-Lapson 法は (A) の繰り返し法で解が求まらない  $\omega$  の値に対して、若干収束させることができたが、(33) 式の条件からくる不明さは依然として残った。

#### (C) 4 次方程式の解による方法

(36) 式は  $\Sigma$  についての 4 次方程式である。その解は、例えば、フェラーリの公式などにより求めることができる。私達は  $\Sigma_0$  を用いて  $F$  を計算し、(37)~(40) 式で係数  $a, b, c, d$  を求め、フェラーリの公式で 4 次方程式 (36) を解いて  $\Sigma_1$  を求める、という手順を繰り返した。その結果は、(A) の繰り返し法で解が得られなかった  $\omega$  の値のいくつかに対して収束させることに成功したが、同時にまた、

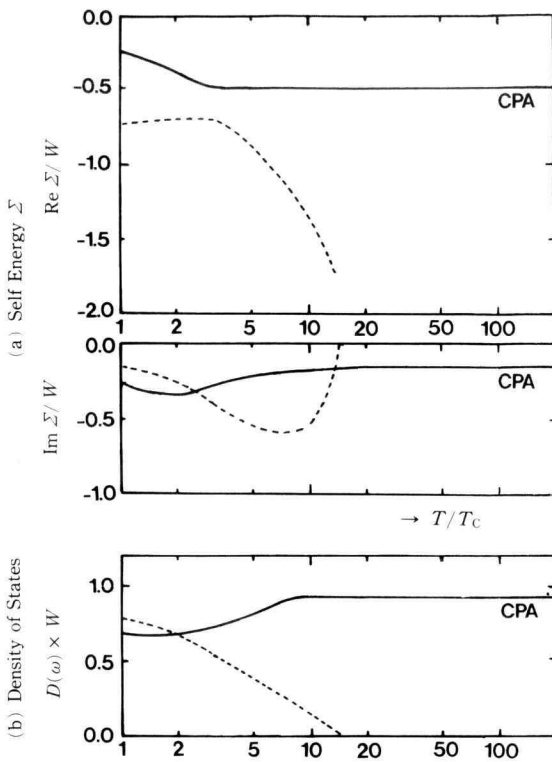
$$\Sigma_0 \rightarrow \Sigma_1 \rightarrow \Sigma_0 \rightarrow \Sigma_1 \cdots \quad (43)$$

という具合に発散 (振動) する事態が生じたことも多かった。

#### (D) 最小化法 (変分法)

この方法は簡単である。(31) の左辺の絶対値を  $D$  とおくと

$$D = | -\Sigma + F(IS + \Sigma)(I(S+1) - \Sigma) |$$

Fig. 4. Case of  $\omega/W=0.2$ 

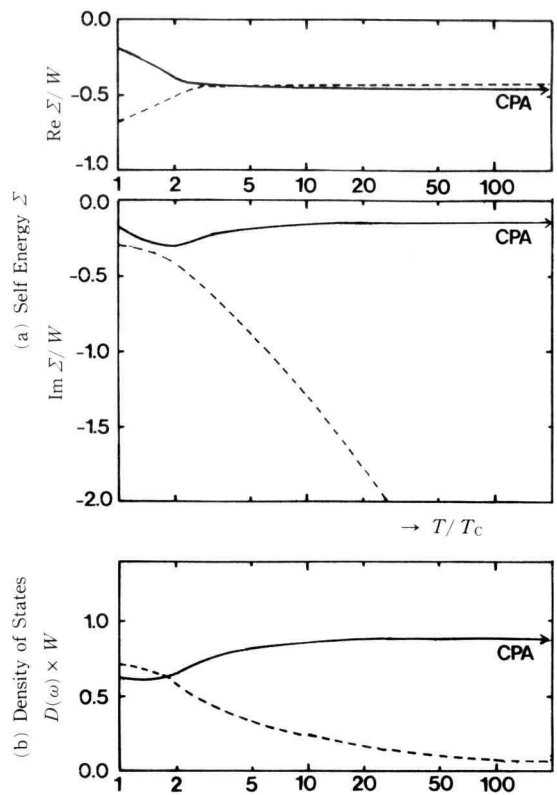
$$+ \frac{1}{[1+F(IS+\Sigma)][1-F(I(S+1)-\Sigma)]} \times R_0 | \quad (44)$$

である。この  $D$  は、 $\Sigma$  の関数とみなすことができる。そこで、ある  $\Sigma_0$  から出発して、 $\Sigma_0$  より幾分異なる  $\Sigma_1 = \Sigma_0 + \Delta\Sigma$  を計算し、 $D(\Sigma_0)$  と  $D(\Sigma_1)$  を比較する。 $D(\Sigma_1)$  の方が小さい場合には、この  $\Sigma_1$  を新たに  $\Sigma_0$  として同じように計算し、 $D(\Sigma)=0$  となる  $\Sigma$  が見つかるまでこのプロセスをくり返す。有限温度の場合には、 $T=\infty$  (CPA) の解  $\Sigma$  を出発点として求め、 $T=T_c$  まで変分法を実行した。

## 6. 最小化法による解の例

Fig. 4 と Fig. 5 に最小化法によって得た解の例を示す。いずれも  $IS/W=0.5$  の場合で、横軸に温度を  $T/T_c$  で取り、片対数グラフに書いてある。

Fig. 4 は  $\omega/W=0.2$  の場合で、Fig. 4a は  $\Sigma$  の実数部

Fig. 5. Case of  $\omega/W=0.1$ 

(上半分)と虚数部(下半分)を表す。 $T \rightarrow \infty$  の極限で CPA の解に一致する解と、そうではない解 ( $\text{Im } \Sigma$  は 0 に近づく) とが存在する。Fig. 4b には状態密度を示す。CPA と連続しない状態は、 $T \rightarrow \infty$  となるにつれて急速に 0 に近づく。

Fig. 5 は  $\omega/W=0.1$  の場合である。同じように Fig. 5a には  $\Sigma$  を、Fig. 5b には状態密度を示す。 $T \rightarrow \infty$  につれて、 $\Sigma$  の実部は両方とも CPA の解に近づき、 $\Sigma$  の虚数部のうち一方は CPA に、他方は  $\infty$  に近づきように ( $\text{Im } \Sigma$  は  $-\log(T/T_c)$  で発散しているように) 見える。ただし、このようなことは  $\omega/W \sim 0.1$  の近くに限って起こることである。

Fig. 4 や Fig. 5 で見たように、基礎方程式では一部に 2 つの解が存在し、しかもその 2 つの解の  $\Sigma$  が交差(近接)する場所があったりしたことが、数値計算を困難なものにした原因であることがわかった。

## 7. 謝 辞

言をいただきました。ここに記して、感謝の意を表します。

米田二良先生には、数値解析に関して幾つかの御助