

## 第6章

# 遍歴電子系の磁性



絶縁体においては、格子点位置に局在したスピンのような、様々なスピン間相互作用を通して磁性を発現する、という描像が比較的良好に成立すると期待される。これに対して、鉄やコバルト、ニッケルなど、比較的ありふれた金属の強磁性の発生機構は、これとは大きく異なると考えられている。すなわち、結晶中を常に移動している電子(遍歴電子)が、電子相関の効果によりその一部がスピンをそろえ、このために磁性が生じると考えられる。

第3章で見たように、常磁性で電子相関の効果が Landau の Fermi 液体論で扱える範囲であれば [1], 実験とも比較し得る簡明な理論が存在する。一方、強磁性が生じるような強い電子相関が存在する場合は、理論は大変に面倒になり、このようなタイプの磁性を、実験と比べ得るレベルで理論模型に生じさせるのは非常に難しいことである。その辺りの難しさも含めて、現在、どこまで理解が進んでいるのか、何が問題になっているのか、について残る3回で見ていきたい。

### 6.1 電子気体の Hartree-Fock 近似

電子気体模型で強磁性を発現させることの困難を簡単に見ておこう。電子間相関の最も簡単な近似である(と言ってもそう簡単ではない) Hartree-Fock 近似で調べてみることにする。

#### 6.1.1 Hartree-Fock 近似

まず、固体物理等の講義ですすでにお馴染みとは思いますが、一応 **Hartree-Fock (HF)** 近似の原理をおさらいしておこう(実際には内容は使用しない)。

$N$  粒子系を考え、各粒子がそれぞれ一粒子波動関数

$$\varphi_{k_1}, \varphi_{k_2}, \dots, \varphi_{k_N} \quad (6.1)$$

状態を取っていたとする。この  $N$  粒子の多体状態は、同種 Fermi 粒子系に対する統計性を満たす Slater 行列式

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(x_1) & \cdots & \varphi_{k_N}(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{k_1}(x_N) & \cdots & \varphi_{k_N}(x_N) \end{vmatrix} \quad (6.2)$$

で表される。  $x_i$  は、1 粒子自由度をすべて含む一般座標である。そこで、HF 近似では、Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N h(x_j) + \sum_{\langle i,j \rangle} v(x_i, x_j) \quad (6.3)$$

( $h$  は 1 粒子 Hamiltonian,  $v$  は 2 粒子間相互作用) に対して、

$$\mathcal{W} = (\Phi, \mathcal{H} \Phi) \quad (6.4)$$

を計算し、変分法により  $\mathcal{W}$  を最小にする  $\{\varphi_{k_j}\}$  を見つける、という方法を取る。

ここで、 $\varphi_{k_j}$  についてケット表記  $|k_j\rangle$  を使うこととし、規格直交化されている、すなわち

$$\langle k_i | k_j \rangle = \delta_{ij} \quad (6.5)$$

とする。

$$\mathcal{W} = \sum_{j=1}^N \langle k_j | h | k_j \rangle + \sum_{\langle i,j \rangle} [\langle k_i k_j | v | k_i k_j \rangle - \langle k_i k_j | v | k_j k_i \rangle]. \quad (6.6)$$

相互作用を表す右辺第 2 項中の第 1 項は、2 粒子がそのまま相互作用をしているのに対し、第 2 項中の第 2 項は、2 粒子が入れ替わって相互作用をしている。この第 1 項を直接積分、第 2 項を交換積分 (交換相互作用) と呼ぶ。以下、拘束条件 (6.5) の下で、(6.6) の系のエネルギーを最小にするため、Lagrange の未定乗数法を考える。すなわち、

$$\mathcal{W} - \sum_{\langle i,j \rangle} \lambda_{ij} \langle k_i | k_j \rangle \quad (6.7)$$

という量を考え、これの  $\{\varphi_{k_j}^*\}$  についての変分がゼロ、という条件を考える。これは、

$$h\varphi_{k_j} + \sum_{i=1}^N [\langle k_i | v | k_i \rangle \varphi_{k_j} - \langle k_i | v | k_j \rangle \varphi_{k_i}] = \sum_{i=1}^N \lambda_{ij} \varphi_{k_i} \quad (6.8)$$

である。ここで、1 体の密度行列

$$\rho(x, x') = \sum_{i=1}^N \varphi_{k_i}^*(x) \varphi_{k_i}(x') \quad (6.9)$$

を定義し、これを用いて更に、

$$v_{\text{eff}}(x) = \int dx' v(x, x') \rho(x', x'), \quad A(x) \varphi(x) = \int dx' v(x, x') \varphi(x') \rho(x', x) \quad (6.10)$$

と  $v_{\text{eff}}$  と  $A$  を定義すると、式 (6.8) は、

$$[h(x) + v_{\text{eff}}(x) - A(x)] \varphi_{k_j}(x) = \sum_{i=1}^N \lambda_{ij} \varphi_{k_i}(x) \quad (6.11)$$

と書くことができる。

式(6.11)で、左辺[...]の部分は、演算を施す関数側の  $k_j$  の選択には依存しない Hermite 演算子で固有関数は互いに直交している。そこで、 $\varphi_{k_j}$  を固有関数に取り、

$$[h(x) + v_{\text{eff}}(x) - A(x)]\varphi_{k_j}(x) = \epsilon_{k_j}\varphi_{k_j}(x) \quad (6.12)$$

として、 $\{\epsilon_{k_j}\}$  の低い方からの解  $N$  個を取ってスレーター行列式を作れば HF 近似の基底状態になる。ただし、[...]部分も  $\{\epsilon_{k_j}\}$  に依存しているから、(6.12) は自己無撞着に解かなければならない。式(6.12)を **Hartree-Fock 方程式** と呼ぶ。これは、Heisenberg 模型の分子場近似などで出てきた自己無撞着方程式と同じものである。具体的にどのように計算を進めるのか、更に HF 近似を超えて(高次項を考える)近似を進めるにはどうするか、などについては、多体問題の教科書等を参照のこと [2, 3, 4].

## 6.1.2 ジェリウム模型と強磁性

ここでは、格子のポテンシャルをプラス電荷を帯びた一様な背景で近似する**ジェリウム模型**を採用し、その元にいる自由電子系を考える。電子間相互作用がない場合の基底状態はフェルミ球が詰まった状態

$$|\Psi\rangle = \prod_{E(\mathbf{k},\sigma) \leq E_F} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger |0\rangle \quad (6.13)$$

である。電子間相互作用がある場合の Hamiltonian を

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\sigma,\sigma',\mathbf{q} \neq 0} v_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (6.14)$$

とする。  $V$  は系の体積、 $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$ 、 $v_{\mathbf{q}} = 4\pi e^2 / q^2$  である。フェルミエネルギー  $E_F$  より、フェルミ波数  $k_F$  が決まり、これから、電子間の平均距離をボア半径  $a_B$  で測ったパラメーター

$$r_s \equiv \frac{1}{a_B} \left[ \frac{3}{4\pi(k_F^3/3\pi^2)} \right]^{1/3} \quad (6.15)$$

がジェリウム模型で系を決めるパラメーターである。

ジェリウム模型では、系が並進対称性を有しているため、平面波が HF 方程式(6.12)の自己無撞着解になっており、HF 近似は平面波から多体状態を作ってエネルギーを最小化する問題になる。1電子あたりの運動エネルギーは、

$$\epsilon_{\text{ke}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}s} \epsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}s} = \frac{2V}{N} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} n_{\mathbf{k}} = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2 k_F^2}{m} = \frac{2.21}{r_s^2} \text{Ry} \quad (6.16)$$

である。  $\text{Ry} = \hbar^2 / 2ma_B^2 = 13.6 \text{ eV}$  はリュードベリ (Rydberg) で水素原子の束縛エネルギーを 1 とするエネルギー単位。

直接積分にあたる Hartree 項は、ジェリウムモデルの場合は電荷中性条件によって、消えている。交換エネルギーはクーロン相互作用の中で、粒子を交換した相互作用の期待値であるから 1電子当たり

$$\epsilon_{\text{ex}} = -\frac{1}{2NV} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q} \neq 0,s} v_{\mathbf{q}} \langle \psi | c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},s} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},s}^\dagger c_{\mathbf{k}s} c_{\mathbf{k}s} | \psi \rangle = \frac{1}{2NV} \sum_{\mathbf{k}s} v_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} n_{\mathbf{k}} \quad (6.17)$$

である。和を  $\mathbf{q}$  の積分として計算すると

$$\epsilon_{\text{ex}} = -\frac{3e^2}{4} \frac{k_F}{\pi} = -\frac{0.92}{r_s} \text{Ry} \quad (6.18)$$

であるから、

$$\epsilon_{\text{hf}} = \left( \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.92}{r_s} \right) \text{Ry} \quad (6.19)$$

である。

式 (6.16) より、電子系全体の単位体積当たりの運動エネルギーは

$$E_{\text{ke}} = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2 k_{\text{F}}^2}{m} \frac{4\pi}{3} \left( \frac{k_{\text{F}}}{2\pi} \right)^3 = \frac{\hbar^2 k_{\text{F}}^5}{20\pi^2 m} \quad (6.20)$$

である。up/down 各スピン状態のフェルミ波数、電子数を  $(k_{\text{F}\uparrow}, n_{\uparrow})$ ,  $(k_{\text{F}\downarrow}, n_{\downarrow})$  とすると、

$$E_{\text{ke}}(p) = \frac{\hbar^2}{20\pi^2 m} (k_{\text{F}\uparrow}^5 + k_{\text{F}\downarrow}^5) = \frac{3(6\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{10m} (n_{\uparrow}^{5/3} + n_{\downarrow}^{5/3}) = \frac{3(6\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{10m} [p^{5/3} - (1-p)^{5/3}] n_0^{5/3}, \quad (6.21)$$

$$E_{\text{ex}}(p) = -\frac{3e^2}{4} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1/3} (n_{\uparrow}^{4/3} + n_{\downarrow}^{4/3}) = -\frac{3e^2}{4} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1/3} [p^{4/3} - (1-p)^{4/3}] n_0^{4/3} \quad (6.22)$$

である。ここで、偏極  $0.5 \leq p \leq 1$  を、 $n_{\uparrow} = pn_0$ ,  $n_{\downarrow} = (1-p)n_0$  と定義しており、 $p = 1$  が完全偏極、 $p = 0.5$  が完全無偏極の場合である。そこで、

$$\Delta E = [E_{\text{ke}}(1) + E_{\text{ex}}(1)] - [E_{\text{ke}}(0.5) + E_{\text{ex}}(0.5)] \quad (6.23)$$

として、 $\Delta E < 0$  となれば、スピン偏極した強磁性状態が基底状態である。この条件は、上記から計算することができ、式 (6.15) の平均距離パラメーターでは、

$$r_s > 5.4531 \quad (6.24)$$

のように求められる。ところが、通常の金属では、 $r_s \sim 5$  であり、これでは多くの金属が強磁性となり、明らかに現実とは合わない。

### 6.1.3 電子相関

以上の結果は、平行スピン電子の相互退避効果を過剰評価しているか、反平行スピン電子のクーロン反発を過大評価しているかのいずれかによると考えられ、後者の可能性が高い。すなわち、反平行スピン電子であっても、遍歴電子は空間を自由に動けるため、互いを避け合うように運動するはずで、その場合には、クーロンエネルギーは大きく下がるはずである。すなわち、ジェリウム模型では、HF(平均場) 近似の反平行スピン解は近似が不十分であり、高次の効果を取り入れるか、別の近似を考える必要がある。また、平均場近似によるエネルギーと、真のエネルギーとの差で、**相関エネルギー** (correlation energy) を定義する。

相関エネルギーの評価には様々な方法があるが、図 6.1 に示したのは、拡散モンテカルロ法という数値計算法によるフェルミ電子気体の基底状態の相図に相当するものである。赤いラインがスピン偏極気体であり、青い破線で示した偏極していない気体よりもエネルギーが下がったところで、強磁性が発現する。しかし、図を見てもわかるように、今度は強磁性発現の  $r_s$  が 70 付近と、非常に希薄でないと強磁性にはならない。90 付近では、電子が格子を組んで動かなくなる Wigner 結晶と呼ばれる状態になることになっており、相関エネルギーを正しく評価すると、逆に高濃度の電子系である鉄やニッケルなどの一般的金属磁性体の強磁性を全く説明できないことになる。

## 6.2 Hubbard 模型の HF 近似

ジェリウム模型では、平均場近似はもちろん、相関エネルギーを正確に評価しても到底現実を説明できないことが明らかである。前章で見た磁性絶縁体の中で、二重交換相互作用においては、サイト間を飛び移る電子がいて、局在スピンの間に強磁性的な相互作用を発生させていた。3d 遷移金属ではやや事情は異なると考えられるものの、局在飛び移りの共存が金属において比較的实验に近い条件で強磁性を発生しうる、ということは、大きなヒントになる。そこで、4.1.3 節で導入した Hubbard 模型を考えることにする。

## 6.2.1 多サイト Hubbard 模型

4.1.3 節で導入した(この時は2サイトであったが)Hubbard 模型(金森-Hubbard 模型と呼ばれることもある)は、絶縁体から金属、強磁性体、そして超伝導体まで記述できる、極めて簡潔な理論模型として期待されており、長年広く使われている。すでに見たように、Hubbard 模型では、Coulomb 相互作用の長距離部分を無視し、2つの電子が同一サイトに来た際に反発エネルギーを感じる、とする(オンサイト相互作用)。一方、サイト  $i$  と  $j$  の間を行列表素  $t_{ij}$  で遷移する。一般のサイト数についての Hamiltonian は

Hubbard Hamiltonian (1)

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j,s} t_{ij} c_{is}^\dagger c_{js} + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \quad (6.25)$$

のように書けることになる。  $s$  はスピンを表す。  $c_{is}$  はフェルミオンの交換関係

$$\{c_{is}^\dagger, c_{is'}\} = \delta_{ij} \delta_{ss'} \quad (6.26)$$

を満たす。

ここで、サイト間ホッピングを表している第1項について、サイトの消滅演算子  $c_{is}$  およびホッピング遷移行列表素  $t_{ij}$  を次のように Fourier 展開表示してみる。

$$c_{is} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{k}} a_{\mathbf{k}s}, \quad t_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}. \quad (6.27)$$

$\mathbf{R}_i$  はサイト  $i$  の空間座標である。これらを (6.25) の右辺第1項に代入すると、

$$\sum_{\langle i,j \rangle, s} t_{ij} c_{is}^\dagger c_{js} = \sum_{i,j,s} \frac{2}{N^2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} \epsilon_{\mathbf{k}_1} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{R}_i} a_{\mathbf{k}_2 s}^\dagger e^{i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{R}_j} a_{\mathbf{k}_3 s} = \sum_{\mathbf{k}, s} \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s} \quad (6.28)$$

であるから、飛び移りの第1項は、強束縛近と同じで広がった電子を表していると見ることができる。これにより、(6.25) は、次のように表すこともできる。

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}, s} \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s} + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}. \quad (6.29)$$

Hubbard 模型は、多体問題の研究に広く使われているが、実際の物質にこのような近似を使用することが比較的簡明な形で正当化される例は、今考えたい、3d 遷移金属系の磁性体が代表例である。4s 電子と 3d 電子がバンド内に共存し、3d 電子が(おそらく)磁性を担っており、波動関数は結晶全体に広がっている(遍歴電子)ものの、原子位置

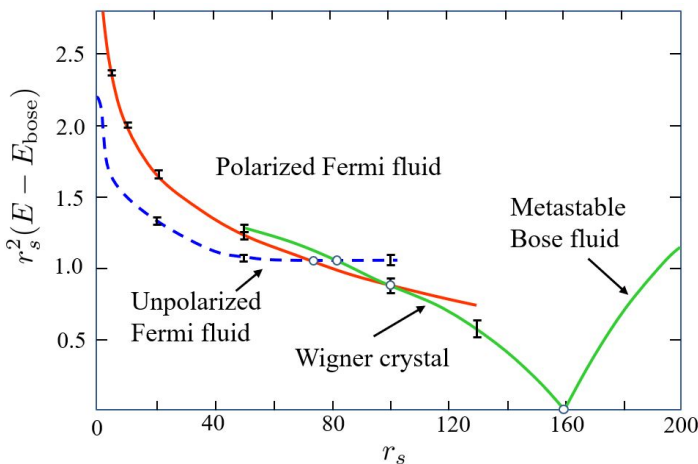


図 6.1 拡散モンテカルロ法による電子ガスの相図。エネルギーはボソン系のエネルギーを基準(0)としている。赤い線が最も下に来た領域が強磁性となる。[5] より。

の存在確率が高く、局在性が強い。一方、4s 電子は遍歴性が強く、3d 電子間の Coulomb 相互作用を遮蔽する効果を持っている。これにより、Coulomb 相互作用をオンサイトの近距離相互作用に限ったことが一定程度正当化される。

## 6.2.2 HF 近似

Hubbard 模型の場合の HF(平均場, 分子場) 近似を考える。当然ながら、電子ガスの場合と同じ問題があるが、Hubbard 模型にすることでどのような変化があるかを調べる。強磁性転移の評価のためには、サイトあたりの磁化、電子数

$$m = \langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle, \quad n = \langle n_{\uparrow} \rangle + \langle n_{\downarrow} \rangle \quad (6.30)$$

を考え、 $m = 0$  の状態と  $m \neq 0$  の状態とでエネルギー期待値を比べる。磁化については、 $g = 2$  とし、 $\mu_B$  を単位とした。

Hubbard 模型 (6.25) の HF 近似は、第 2 項の相互作用項について

$$\begin{aligned} U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} &= U \sum_i [\langle \hat{n}_{\uparrow} \rangle \hat{n}_{i\downarrow} + \langle \hat{n}_{\downarrow} \rangle \hat{n}_{i\uparrow} - \langle \hat{n}_{\uparrow} \rangle \langle \hat{n}_{\downarrow} \rangle + (\hat{n}_{i\uparrow} - \langle n_{\uparrow} \rangle)(\hat{n}_{i\downarrow} - \langle n_{\downarrow} \rangle)] \\ &\simeq U \sum_i (\langle \hat{n}_{\uparrow} \rangle \hat{n}_{i\downarrow} + \langle \hat{n}_{\downarrow} \rangle \hat{n}_{i\uparrow}) - NU \langle n_{\uparrow} \rangle \langle n_{\downarrow} \rangle \end{aligned} \quad (6.31)$$

$$\text{Take average} \rightarrow = \frac{NU}{4}(n^2 - m^2) \quad (6.32)$$

となる。すなわち、平均の前の式では、ゆらぎの 2 次項  $(\hat{n}_{i\uparrow} - \langle n_{\uparrow} \rangle)(\hat{n}_{i\downarrow} - \langle n_{\downarrow} \rangle)$  を無視する近似を行った。この近似により、 $\uparrow$  電子から見ると、 $\downarrow$  電子は平均として、逆に  $\downarrow$  電子からは  $\uparrow$  電子は平均として見えるようになっている。最後の式に示したのは、固有状態で取ることを前提にした期待値である。

式 (6.31) を、(6.27), (6.28) の Fourier 変換を用いて、 $\hat{n}_{\mathbf{k}s}$  を演算子とする Hamiltonian に書き換えると、

$$\mathcal{H}_{\text{HF}} = \sum_{\mathbf{k}, s} (\epsilon_{\mathbf{k}} + U \langle n_{-s} \rangle) n_{\mathbf{k}s} - NU \langle n_{\uparrow} \rangle \langle n_{\downarrow} \rangle \quad (6.33)$$

と書くことができる。ここで、スピン  $\uparrow, \downarrow$  に対して、 $s = \pm 1$  として、関係式

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{2}(n + sm) \quad (6.34)$$

を使うと、 $\sum_{\mathbf{k}, s} \hat{n}_{\mathbf{k}s} \rightarrow N(\langle n_{\uparrow} \rangle + \langle n_{\downarrow} \rangle)$  などの平均化を行って、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{HF}} &= \sum_{\mathbf{k}, s} \left( \epsilon_{\mathbf{k}} - \frac{sUm}{2} \right) \hat{n}_{\mathbf{k}s} + \frac{NU}{4}(n^2 + m^2) \\ &\equiv \sum_{\mathbf{k}, s} \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}s} \hat{n}_{\mathbf{k}s} + \frac{NU}{4}(n^2 + m^2) \end{aligned} \quad (6.35)$$

と書き直せる。すなわち、磁化  $m$  が生じることにより 1 電子エネルギーは、 $\Delta\mu = (-s)Um/2$  だけシフトする。スピンの向きによりシフト方向は反対になる。このバンドに電子を共通の化学ポテンシャル  $\mu$  まで詰めると、全エネルギーは

$$\begin{aligned} E &= \sum_{\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}s} \leq \mu} \left( \epsilon_{\mathbf{k}} - \frac{sUm}{2} \right) + \frac{NU}{4}(n^2 + m^2) \\ &= \sum_{\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}s} \leq \mu} \epsilon_{\mathbf{k}} + \frac{NU}{4}(n^2 - m^2) \end{aligned} \quad (6.36)$$

である。

一方、 $\Delta\mu$  のスピンによる差により、 $\uparrow, \downarrow$  の電子数に差が生じるが、これが  $m$  に一致しなければならない。これが、平均場に現れる自己無撞着条件である。簡単のため、 $E_F$  付近の状態密度  $\mathcal{D}(E_F)$  は一定であるとする。すると、

$$m = 2\mathcal{D}(E_F)\Delta\mu = \mathcal{D}(E_F)Um \quad (6.37)$$

であるから,  $m \neq 0$  であるとする,

$$U\mathcal{D}(E_F) = 1 \quad (6.38)$$

が, ゼロでない  $m$  が生じる境界である.

電子ガスの場合と同様な評価をすると, 磁化することで増加する運動エネルギーは, 上記の条件を使うと,

$$\mathcal{D}(E_F)(\Delta\mu)^2 = \frac{m^2}{4\mathcal{D}(E_F)} \quad (6.39)$$

となる. 式 (6.36) のように,  $m$  が生じたことによる斥力エネルギーの減少分は,  $-NUm^2/4$  であり, これらの増減を加えると,

$$\Delta E = \frac{N}{4} \left[ \frac{m^2}{\mathcal{D}(E_F)} - Um^2 \right] \quad (6.40)$$

である.  $\Delta E < 0$  の条件は,

$$U\mathcal{D}(E_F) \geq 1 \quad (6.41)$$

で, (6.38) の境界とも一致する. これは **ストーナー条件 (Stoner condition)** と呼ばれる.

ごく大まかには, バンドの幅を  $E_w$  として  $\mathcal{D}(E_F) \sim E_w^{-1}$  であるから, Stoner 条件は, クーロン相互作用の幅  $U$  がバンド幅  $E_w$  よりも大きい時に強磁性となることを意味している. HF 近似であるため, 電子ガスの場合と同様, 強磁性状態の安定性を過大評価している問題がある.

### 6.2.3 帯磁率

その問題の前に, HF 近似での帯磁率を見てみよう. 磁化  $M$  を

$$M = \frac{g\mu_B}{2} \sum_i [\langle n_{i\uparrow} \rangle - \langle n_{i\downarrow} \rangle] = \frac{g\mu_B}{2} \sum_i n_{i-} \quad (6.42)$$

と表す. 1原子当りの帯磁率  $\chi$  は

$$\chi = \frac{M}{NB} = \frac{g\mu_B}{2} \frac{n_-}{B} \quad (6.43)$$

である. 磁場と磁化の相互作用 (Zeeman) エネルギーは  $-MB$  であるから,  $n_-$  が小さなところで, 磁場中の電子のエネルギーは

$$E_B = E(0) + E_2 n_-^2 - N \frac{g\mu_B}{2} B n_- \quad (6.44)$$

である. ここで,

$$E_2 = \frac{1}{2} \frac{d^2(\Delta E)}{dn_-^2} \quad (6.45)$$

で,  $\Delta E$  は, (6.40) の  $\Delta E$  に相当する量である.

常磁性状態では, GL 理論で,  $M$  の 2 次の係数  $a$  が正であったことを思い出すと,  $E_2$  は正であるから,  $E_B$  を最小とする  $n_-$  を求めて帯磁率を得ることができる. すなわち,

$$\chi = \frac{(g\mu_B)^2 N}{4E_2} \quad (6.46)$$

である. HF 近似の (6.40) から  $E_2$  を出すと,

$$\chi = \left( \frac{g\mu_B}{2} \right)^2 \frac{\mathcal{D}(E_F)}{1 - U\mathcal{D}(E_F)} = \frac{\chi_{\text{Pauli(a)}}}{1 - U\mathcal{D}(E_F)} \quad (6.47)$$

と求められる.  $\chi_{\text{Pauli(a)}}$  は, 式 (3.8) のパウリ常磁性帯磁率を原子当りにしたものである.

HF 近似では, 系が Stoner 条件を満たさないと常磁性に止まるが, 式 (6.47) のように, 常磁性帯磁率は Pauli 常磁性に対して  $[1 - U\mathcal{D}(E_F)]^{-1}$  の因子だけ増強される. これを **Stoner 因子** という.

ここで Fermi 縮退が強い場合の化学ポテンシャルの温度による展開公式

$$\mu = \mu_0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{6} \frac{d \log \mathcal{D}(\mu_0)}{d \log \mu_0} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right] \quad (6.48)$$

より、温度による化学ポテンシャルの変化  $\delta\mu$  を

$$\delta\mu = -\frac{\pi^2 \mathcal{D}'_F}{6 \mathcal{D}_F} (k_B T)^2 \quad (6.49)$$

と書く。ただし、式の簡潔のため、 $d\mathcal{D}(E)/dE|_{E=E_F}$  を  $\mathcal{D}'_F$  などとしている。これを (6.37) の  $\Delta\mu$  に補正として加えるには、もう一度エネルギーで微分する必要がある。以上から、

$$A = \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{(\mathcal{D}'_F)^2}{\mathcal{D}_F} - \mathcal{D}''_F \right) \quad (6.50)$$

として、帯磁率の温度依存性を

$$\chi = \left( \frac{g\mu_B}{2} \right)^2 \frac{\mathcal{D}(E_F)}{1 - U\mathcal{D}(E_F) + UA(k_B T)^2} \quad (6.51)$$

と書く。分母がゼロになる  $T$  が  $T_C$  であり、これを使って、

$$\chi = \frac{C}{T^2 - T_C^2} \quad (6.52)$$

の形になる。これは、通常、 $3d$  遷移強磁性金属においても測定される、Curie-Weiss 則とは一致しない。このように、HF 近似は、次々節で見るような定量的な問題以外にも、問題があることがわかった。

## 6.3 $3d$ 遷移金属の強磁性

その「説明できていない強磁性」というのはどのようなものなのか、実際にどのような物理的な舞台で「スピンのそろう」様子を理論的に再現しようとしているのか、ここで、見ておくことにしよう。下の表に、問題となる3つの元素強磁性金属について、バルクの性質をまとめている [6].

	structure /density ( $\text{kgm}^{-3}$ )	lattice parameters (pm)	$T_C$ (K)	$M_S$ ( $\text{MAm}^{-1}$ )	$K_1$ ( $\text{kJm}^{-3}$ )	$\lambda_S$ ( $10^{-6}$ )	$\alpha$	$P$ (%)
Fe	bcc 7874	287	1044	1.71	48	-7	1.6	45
Co	hcp 8836	251 407 (fcc)	1388	1.45	530	-62	8.0	42
Ni	fcc 8902	352	628	0.49	-5	-34		44

表 6.1 Fe, Co, Ni の強磁性関連の性質。  $K_1$  は異方性エネルギー密度、 $\lambda_S$  はスピン拡散長。  $\alpha$  は減衰因子。  $P$  はスピン偏極率。  $P$  は 4.2 K で Andreev 反射を用いて測定。 それ以外は室温での測定値。 [6] より。

### 6.3.1 Slater-Pauling 曲線

上に述べたように、 $3d$  遷移金属の元素金属で強磁性を示すのは、Fe, Co, Ni の3つで、これらの平均価電子数は、8, 9, 10 である。しかし、他の  $3d$  遷移金属と合金化させたり、Heusler 合金と呼ばれる IV 族を含む合金などにするこことで、価電子数 6 と少しから、10.5 位までの金属強磁性体を合成することができる。この時に価電子数に対して飽



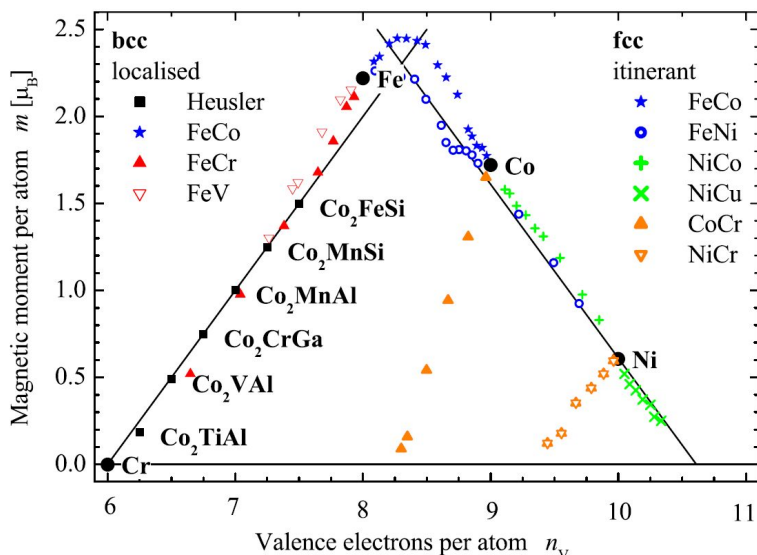


図 6.2 1 原子当りの平均価電子数 (横軸) に対して, 1 原子当りの平均自発磁気モーメント (単位  $\mu_B$ ) を様々な 3d 遷移金属 (元素金属, 合金) についてプロットしたもの. [7] より. 価電子数 6 が Cr, 11 が Cu に対応する.

和磁化から求められる 1 原子当りの自発磁気モーメントをプロットすると, 図 6.2 のように, 規則的に並ぶ. 細かく枝分かれした部分を除くと, Fe を頂点とする三角形の頂点的形状をしており, 斜辺の傾きは 1 になっている. この曲線を **Slater-Pauling 曲線** (Slater-Pauling's curve) と呼ぶ.

図 6.2 で特に Fe より左側に並んでいる合金類は主に Heusler 合金であるが, Heusler 合金については,

$$m \text{ magnetization per atom in unit of } \mu_B = Z - 24 \quad (6.53)$$

という関係が成り立つことが報告されている [8]. 式 (6.53) のような関係を **Slater-Pauling 則** (Slater-Pauling law) と呼ぶ.

### 6.3.2 Ni のスピンバンド構造

このような関係は, 電子構造の開殻に存在する 3d 電子のスピン数が影響していると考えられる. ただし, 現在問題にしているのはバンドを形成している遍歴電子である. そこで, これを説明するのに, 良く使用されるのが数値的に計算されたバンド構造である. スピンに依存したバンド構造でないという意味がないので, 何らかの形で電子間相互作用を取り入れる必要があるが, ほとんどは, HF 近似によるものである. それでも, Slater-Pauling 則の定性的な説明等は, 以下の通り可能である.

ニッケル (Ni) は fcc 構造を持ち,  $T_C$  は元素強磁性体の 3 つの中では低い方である. 図 6.3(a) は, APW 法 (付録 12A) で計算したスピン依存状態密度 [9] である. 幅広く, 低い状態密度で広がっているのが, 4s 電子が形成している 4s バンドであり, 逆に幅が狭く, 所々で高いピーク構造を示しているのが 3d バンドである. 一方のスピンサブバンドに 4s バンド, 3d バンドは原子当り, それぞれ 1 個, 5 個の電子が収容できる. 4s バンドの底は, 3d バンドよりも低くなっている. 図 6.3(a) の  $E_F$  位置より, 全価電子 10 個の内, 4s バンドに 0.6 個, 3d $\uparrow$  バンド (図で上側, メジャー spin サブバンド) に 5 個, 3d $\downarrow$  バンドに 5.4 個の電子が入る. 全体として, 0.6 個の電子分のスピンの残り,  $0.6\mu_B$  の自発磁気モーメントが生じることが説明される. このように, 4s バンドと 3d バンドが共存して電子のやり取りが起こることで非整数の自発磁気モーメントが可能になる.

ここで, Ni-Cu 合金を見ると, Cu の混合比が 60% 付近で自発磁化が消失する. Cu は Ni より価電子が 1 個多い 11 個を有しており, この余分な 1 個が 3d $\downarrow$  バンドの「空隙」にあたる 0.6 個分を埋めてゆく. 丁度 60% で空隙がすべて埋められるため, 自発磁化が消失する. また, 以上から, Slater-Pauling 曲線で傾きが 1 になる理由も明らかである.

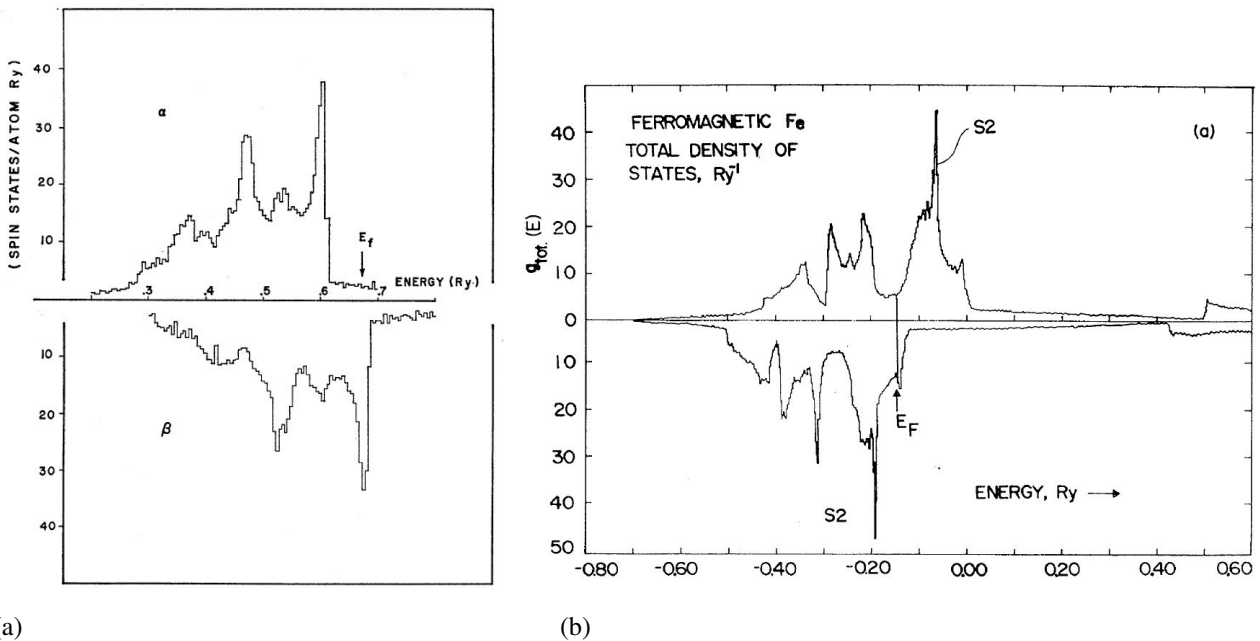


図 6.3 APW 法により計算した, (a) Ni, (b) Fe のスピン依存状態密度. (a) は [9] より. (b) は [10] より.

### 6.3.3 Fe のスピンバンド構造

図 6.3(b) がやはり APW 法で計算された bcc Fe のスピン依存状態密度である. 状態密度形状は Ni に類似しているが,  $E_F$  位置が大きく異なっている. 総価電子数は 8 で,  $4s$  バンドに 0.8 個の電子が入っている. 残る 7.2 個の内, 4.7 個がメジャースピンバンド (図で下側), 2.5 個がマイナースピンバンドに入り,  $2.2\mu_B$  の自発磁気モーメントが生じている. メジャースピンサブバンドに 5 個フルに入ってしまう理由は, 図 6.3(b) から一定の説明ができる.  $E_F$  がメジャースピンの  $3d$  バンドより高い位置にあった Ni に対して, Fe の場合は, マイナースピンサブバンドの「谷」の部分に当たっている. このような場合にはマイナースピンサブバンドの電子数を変更しようとする, バンドに対する  $E_F$  の相対位置が大きく変更されるため,  $E_F$  位置を固定してみると, バンド全体では大きなエネルギー変更を余儀なくされる. そのために状態密度の谷付近に  $E_F$  が来ると, 電子数の変化に対して, 可能であれば逆のスピンサブバンドの電子数が変化し, 谷にあたったバンドはそこに  $E_F$  がロックされる現象が生じる. このためにマイナースピンサブバンドの空隙 (ホール) が増えにくくなり, メジャースピンバンドにホールが残っていると説明される.

電子数を増やす Co との合金の磁気モーメントを見ることでこの仮説を検証できる. すなわち, Co 濃度が低い状況では, 増加電子はメジャースピンバンドを埋め, Co 濃度と共に自発磁気モーメントは増加する. が, メジャースピンバンドが完全に埋まる 30% ( $5 - 4.7 = 0.3$ ) で, 増加電子が今度はマイナースピンバンドのホールを埋める方向に働き, 減少に転じる. 電子数を減らす Cr との合金によってモーメント減っていくのも同様の理由からである.

## 付録 12A : バンド計算法の一例 (APW)

HF 近似を超える数値計算はまだ困難が大きく, 実際 Slater-Pauling 則の説明に使用されているのも HF 近似によるものが多い. それでも, バンド計算は電子相関効果を考える上での基礎になることも多いので, ここで計算法の一種

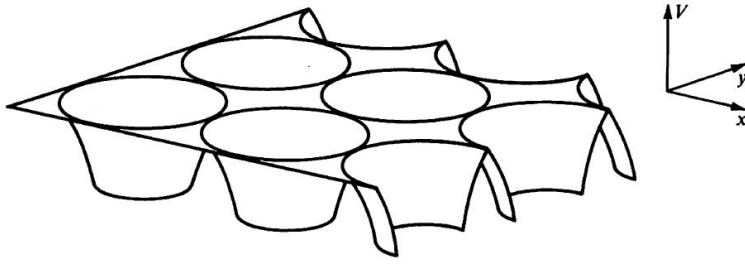


図 12A.1 Muffin-tin ポテンシャルの模式図. [13] より.

を簡単に見ておく. なお, ここで見る APW (augmented plane wave) 法は, Kohn-Sham 方程式と呼ばれるものを解く手法の一種であり\*, 詳しくは [11, 12] などを参照のこと.

ポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  中の固有波動関数  $\phi(\mathbf{r})$  を定義する Schrödinger 方程式

$$\mathcal{H}\phi(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (12A.1)$$

を考える. このポテンシャルとして, マフィンティン (Muffin-tin) ポテンシャルと呼ばれるもの考える. すなわち, 隣接原子との距離の半分より短い半径  $r_c$  を考え

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V_a(r) \text{ (spherical)} & (r < r_c) \\ V_o (= V_a(r_c): \text{const.}) & (r \geq r_c) \end{cases} \quad (12A.2)$$

とする (図 12A.1).

$V(\mathbf{r})$  として式 (6.6) の直接積分に相当する, Hartree ポテンシャル

$$V_d(\mathbf{r}) = \sum_i \langle \phi_i(\mathbf{r}') | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_i(\mathbf{r}') \rangle, \quad (12A.3)$$

また, 交換積分に相当する交換ポテンシャル

$$V_{\text{ex}\uparrow} = -3e^2 \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho_{\uparrow}(\mathbf{r})^{1/3} \quad (12A.4)$$

を使用する. これは局所スピン密度関数近似によるものである. 上記の, Hartree, 交換, 両ポテンシャルは, 式 (12A.1) を解いて得られる固有関数系を使用して得られるため, 全体として, 自己無撞着方程式の形になっている.

実際には変分法を使って計算を進める. この時, 変分関数として,

$$\Phi_{\text{vr}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{lm} R_l(r) Y_l^m(\theta, \varphi) & r < r_c, \\ \sum_{n=0}^N B_n \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n) \cdot \mathbf{r}] & r > r_c \end{cases} \quad (12A.5)$$

とする. すなわち, マフィンカップの中では孤立原子と同型関数, 外では平面波の重ね合わせで考える.  $\mathbf{K}_n$  は逆格子ベクトルである.

波数  $k$  を固定し, この条件で,  $r = r_c$  での  $\Phi$  の接続の境界条件の下で  $\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle$  を最小化する変分を取る. 実際には,  $\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle$  が極値を取るように係数  $\{B_n\}$  を定める.  $N$  は無限には取れないので, 適当な有限値の範囲で計算を行う. 得られた  $\Phi$  を使い, ポテンシャルを再計算し, 収束するまで続ける. これを  $k$  を変えるごとに行うことで, 6.3 節で見たような, 状態密度などを得ることができる.

## 付録 12B : MateriApps

MateriApps (<https://ma.issp.u-tokyo.ac.jp/>) は, 物性研究所 CMS その他の協力で運営している物質科学シミュレーションのポータルサイトであり, 多くの関連アプリケーションの情報やダウンロードリンクをそろえている.

\*1 APW 法は, Kohn-Sham 方程式よりも前から存在したが, 現在ではこのような位置づけで良いものと思われる.



中でも、Quantum Espresso (<https://www.quantum-espresso.org/>) は、基底状態計算、DFT 計算、量子輸送などの広範囲の計算を行う窓口的なアプリケーションであり、PC 上でも走らせることができるのが特徴である。

## 参考文献

- [1] A. A. Abrikosov. *Fundamentals of the Theory of Metals*. Dover Publications, 10 2017.
- [2] Alexander L. Fetter and John Dirk Walecka. *Quantum Theory of Many-Particle Systems (Dover Books on Physics)*. Dover Publications, 6 2003.
- [3] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, and I. E. Dzyaloshinski. *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics (Dover Books on Physics)*. Dover Publications, 10 1975.
- [4] Henrik Bruus and Karsten Flensberg. *Many-body Quantum Theory In Condensed Matter Physics: An Introduction (Oxford Graduate Texts)*. Oxford Univ Pr, 11 2004.
- [5] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 45, pp. 566–569, Aug 1980.
- [6] J. M. D. Coey. Materials for spin electronics. In *Lecture Notes in Physics*, pp. 277–297. Springer Berlin Heidelberg.
- [7] Benjamin Balke, Sabine Wurmehl, Gerhard H Fecher, Claudia Felser, and Jürgen Kübler. Rational design of new materials for spintronics:  $\text{Co}_2\text{Fez}$  ( $z=\text{al, ga, si, ge}$ ). *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 9, No. 1, p. 014102, January 2008.
- [8] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Slater-pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-heusler alloys. *Phys. Rev. B*, Vol. 66, p. 174429, Nov 2002.
- [9] John W. D. Connolly. Energy bands in ferromagnetic nickel. *Phys. Rev.*, Vol. 159, pp. 415–426, Jul 1967.
- [10] Rastko Maglic. Van hove singularity in the iron density of states. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 31, pp. 546–548, Aug 1973.
- [11] 和子望月, 直鈴木. 固体の電子状態と磁性. 大学教育出版, 7 2003.
- [12] Jorge Kohanoff. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules*. Cambridge University Press, June 2006.
- [13] Walter A. Harrison. *Solid State Theory (Dover Books on Physics) (English Edition)*. Dover Publications, 4 2012.