

新制

理

982

京大附図

---

学位申請論文

---

---

岡部拓也

---

## 3d 遷移金属強磁性の理論

岡部拓也

京都大学理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻

平成 8 年 12 月 20 日

## Abstract

ニッケル, コバルト, 鉄に代表される  $3d$  遷移金属強磁性の起源について議論する. 強磁性基底状態の実現にはフェルミ面における大きな状態密度のみならず, 軌道縮退とフント結合効果が不可欠であることを結論する.

理論 I では Gutzwiller 近似を縮退バンドに適用できるように一般化し, それを用いてニッケルの強磁性, および鉄などの不完全強磁性について議論する. 理論 II では厳密な変分原理に基づき, ニッケルに関して強磁性状態の準粒子励起を調べ, 強磁性状態の安定性を議論する.

# 目次

<b>1</b>	<b>本研究の目的</b>	<b>5</b>
1.1	はじめに . . . . .	5
1.2	電子相関 . . . . .	6
1.3	動機と問題設定 . . . . .	8
1.4	参考文献 . . . . .	11
1.5	本論文の構成 . . . . .	12
1.6	参考論文について . . . . .	13
<b>2</b>	<b>予備知識</b>	<b>14</b>
2.1	バンド理論 . . . . .	14
2.2	実験 . . . . .	16
<b>3</b>	<b>理論 I</b>	<b>23</b>
3.1	はじめに . . . . .	23
3.2	Gutzwiller 近似 . . . . .	26
	コメント . . . . .	29
3.3	Gutzwiller 近似の一般化 . . . . .	30
3.4	ニッケル . . . . .	36
	コメント . . . . .	38
	計算結果 . . . . .	38
3.5	不完全強磁性 . . . . .	41
	計算結果 . . . . .	43

3.6	議論	44
<b>4</b>	<b>理論 II</b>	<b>47</b>
4.1	はじめに	47
4.2	モデル設定	50
4.3	変分計算	53
4.4	ニッケル	57
	計算結果	58
	コメント	61
	結論	63
	謝辞	65
	参考文献	66
<b>A</b>	<b>式 (3.18) の導出</b>	<b>69</b>
A.1	$\eta^{(p)}$ と $\nu^{(p)}$ の間の関係式	69
A.2	$\langle \Psi   c_{ji}^\dagger c_{il}   \Psi \rangle$ の評価	70

# 目 次

2.1	Fe の状態密度 . . . . .	19
2.2	Ni の状態密度 . . . . .	20
2.3	Auger Spectra . . . . .	21
2.4	6eV satellite structure . . . . .	22
3.1	$E(M)$ . . . . .	24
3.2	Hopping 過程の一例 . . . . .	34
3.3	状態密度 $\rho(\varepsilon)$ (ニッケル) . . . . .	37
3.4	相図 ( $j = 0.3$ ) . . . . .	39
3.5	相図 ( $j = 0.15$ ) . . . . .	39
3.6	相図 ( $j = 0$ ) . . . . .	40
3.7	自発磁化 ( $i = 0.6, i - j = 0.3, r^{-1} = 2.4$ ) . . . . .	40
3.8	状態密度 $\rho(\varepsilon)$ . (不完全強磁性) . . . . .	43
3.9	相図 ( $s = 1, j = 0.17$ ) . . . . .	44
3.10	相図 ( $s^{-1} = r^{-1}/1.2, j = 0.17$ ) . . . . .	44
3.11	相図 ( $s^{-1} = r^{-1}/1.2, j = 0.18$ ) . . . . .	45
3.12	相図 ( $s^{-1} = r^{-1}/1.2, r^{-1} = 2$ ) . . . . .	45
4.1	無相関状態における状態密度 $\rho(\varepsilon)$ . . . . .	58
4.2	相図 (横軸 $n$ , 縦軸 $g/n$ ) . . . . .	60
4.3	相図 (横軸 $\varepsilon_1$ , 縦軸 $g/n$ ) . . . . .	60
4.4	状態密度 $\rho(\varepsilon)$ . . . . .	61

# 表 目 次

2.1	バンド計算の結果と実験との比較 . . . . .	15
2.2	1 電子および2 電子パラメーター . . . . .	17
4.1	金属強磁性の統一理論への道のり . . . . .	49

# Chapter 1

## 本研究の目的

### 1.1 はじめに

鉄, コバルト, ニッケルでみられる金属強磁性は我々になじみの深い物理現象である. 当然のことながら, 強磁性に関する研究は現在に至るまで活発に行なわれており, 我々にはその review を網羅することすら不可能なほどである. 本研究の目的は, 「どうしてニッケル等限られた物質において金属強磁性状態が基底状態として実現するのだろうか?」という, 太古以来抱かれたであろうこの難問中の難問 (なぜなら 1996 年現在でさえ, この問題は, 全ての物理学者にとって解決済み, と考えられているわけではないのだから) に, もっともらしい答を与えようというものである. あるいはもっと控え目に, そのための試みの 1 つである, という方が正確であろう. この論文中では問題は基底状態に関するもの限定し, 従って有限温度における磁性体の性質についてはまったく議論しないし, 他の研究について言及もしない. 以下ではまず我々の研究に関連のあると思われる事実についてのみ記していきたいと思う.

少なくとも金属強磁性が定量的に解明されるには, 今世紀初頭 (1920 年代~) の量子力学の構築を待たねばならなかった. その後まもなく一体近似に基づくバンド理論が完備され「金属と絶縁体の区別」を含む固体物理の基礎的概念は概ね整備された. またそのころ Heisenberg や Bloch らの強磁性理論が現れたが, これらは現在においても初等的教科書などで紹介されている.

Heisenberg の理論は絶縁強磁性体に関するものであるから、我々の以下の議論には直接関係はない。一方、Bloch の理論は自由電子に対する Stoner 理論（平均場理論）とも言え、バンド理論と同系列に論じられるものである。バンド理論は、様々な試行錯誤を経て現在に至るまで有意義な結果を提供し続けており、特に我々が議論する金属強磁性体の基底状態に関しては定量的に成功を治めているといってもよいほどである。（バンド理論家は、金属強磁性の物理は解決済みとみなしているに違いない。）従って理論を展開するにあたって、バンド計算の結果は無視することはできないばかりか、有用な手がかりも与えてくれるはずである。バンド理論に関しては以下に一節設け、あらためて紹介するつもりである。一方、我々の議論は、金属強磁性発現機構を論じるに当たっては一体近似に基づく記述（バンド理論を含む）では不十分である、という立場から出発する。要するに Key Word は「電子相関」である。

## 1.2 電子相関

我々が取り扱おうとしている  $3d$  遷移金属において磁性を担っている  $3d$  電子は、固体中で幅がおおよそ数 eV のバンドを構成する。また、これら電子間の相互作用の大きさも数 eV のオーダーである。したがって、バンド理論の観点によれば、非磁性状態を磁氣的に偏極する際のエネルギー利得は、バンドエネルギーの損失および正味の交換相互作用エネルギーの利得の合計となり、結果として eV のオーダーの値が得られることになる。一方、金属強磁性体のキュリー温度がだいたい  $10^2 \sim 10^3 \text{K}$  の程度であるから、バンド理論的な考察からすると幾分磁性状態の安定性を過大評価することになる。つまり、現実には運動エネルギー及び相互作用エネルギーの増減の大部分は相殺しており、結果的に比較的小さなエネルギースケールが現れる、という具合になっているわけである。ここで重要になるのが、「電子相関効果」である。物理的には、バンド理論におけるエネルギー差の過大評価は、電子が相互作用エネルギーを損しないよう避けあいながら運動する、という事実を十分考慮に入れていないことによる。この、「電子が互いに避け合う効果」こそがわれわれの議論の対称である

「電子相関効果」にはほかならない。

電子相関については現在まで活発に議論されているが、歴史的には以下の3著者による議論が草分け的存在としてよく知られている。

1. Gutzwiller による変分計算 [1]
2. Hubbard による多体 Green 関数間の関係式（運動方程式）を有限次で decouple する方法 [2]
3. Kanamori による electron-electron ladder を無限次まで足しあわせる方法 [3]

これら3著者はいずれも金属強磁性について議論し、似たような結果を与えているのだが、電子相関効果の記述において特に教育的な結論を与えている。つまり、電子間相互作用の効果としては、遍歴電子の有効的なバンド幅の縮小（あるいはフェルミ面上での状態密度の増大）および有効的な相互作用エネルギーの減少の2点を挙げるができるが、上述の3著者はそれぞれ、この点を数学的に定式化している。物理的には以上の2点は次のように説明される。すなわち、電子間相互作用がバンド幅より大きくなると電子どうしは互いに避け合うようになり、それゆえ電子は動きにくくなり（有効的なバンド幅の縮小）、かつこれに伴うエネルギー損失（有効的な相互作用エネルギー）はバンド幅程度になる。また、これも重要な点だが、一般に電子相関効果は磁性状態において弱く、非磁性状態においてより強い。理由は、同一スピンをもつ粒子はパウリ原理により互いに避け合っているため直接相互作用の効果を受けにくいことから明らかであろう。結果的にこれら電子相関効果を考慮に入れると、磁性状態に移行する際のエネルギー差が極めて小さくなりえ、現実には観測される転移温度  $T_C$  程度のエネルギースケールを導出することが可能になる。しかしながら、強磁性理論構築の観点からすると話はそう簡単ではない。というのも、基本的には上の3著者による議論は現在 Hubbard モデルといわれる、 $3d$  バンドの縮退を無視したモデルに基づく議論であるが、このような単純なモデルにおいては（特殊な事情がない限り）強磁性は実現しそうにないというのが現在の大方の理論

家の見方であるためである。つまり電子相関の効果を考慮に入れると非磁性状態のエネルギーは磁性状態のそれに近づくわけであるが、ほとんどの状況においてはその差が縮まるのを乗り越えて非磁性状態の方がより安定になってしまうわけである。一方例外的な場合として、バンドの重心から離れたエネルギー位置に大きな状態密度をもち、かつそのピーク位置にちょうどフェルミ準位があるような状況下で強磁性が実現しやすい、ということが上の3著者の研究で明らかになっている。なお、「実現しやすい」と「実現する」が同じでないことは言うまでもない。上の3著者のうち Kanamori は、単一バンド模型における上述の特殊な状況が強磁性ニッケルに対する半定量的な模型となりうる、と議論しているが、Gutzwiller は逆に、単一バンド模型では強磁性は起きないと考えていたようである。

こうしたこともあり、現在では、「単一バンド模型において強磁性は実現し得るか」という問題は厳密解を探る方法も含め活発に議論されている。しかし、我々の立場はこれに比べ現実的なものになる。つまり、現実には遷移金属で磁性を担っている  $3d$  軌道は縮退しており、「もし仮にこれがないとしたときにも強磁性は起きるのか」という問題自体は、数学的興味はあるにせよ、「 $3d$  遷移金属強磁性の理論」という本題から外れてしまうため、ここでこの点について深く追求すべきではない、と我々は考える。ただし、「強相関極限の Hubbard 模型においては half-filling 近傍で強磁性が起き易い」ということが Nagaoka による議論 [4] 以降知られているが、この「Nagaoka 強磁性」については議論の後半で他の強磁性体との比較の際に言及する。

### 1.3 動機と問題設定

さて、以上のことを念頭において我々の想定する金属強磁性のメカニズムを言い表すと次のとうりになる。すなわち、

フント結合に代表される原子内相関効果を受けつつ、原子間を遍歴する  $3d$  電子が強磁性長距離秩序を系に実現させる、

というものである。つまり、局在した原子軌道間のフント結合効果と狭いバンド幅、あるいはフェルミ面における大きな状態密度が、ともに強磁性に有利にはたらくことになる。

金属強磁性は限られた物質系でしか実現されない。そのため、この起源をフント結合に求めることは極めて自然である。なぜなら、 $3d$  遷移金属の単体及びその化合物に関していえば、金属強磁性に限らず磁氣的な基底状態を示すものはほとんど<sup>1</sup> その構成元素に磁氣的元素を含んでいるからである。ここで磁氣的元素とは、周期律表第3周期に属し、完全には満たされていない  $3d$  軌道を有する元素を指す。これらに関して、自由原子・イオン、あるいは結晶場中の磁気原子あるいはイオンの多重項構造に関する理論は既に確立されている。この単体原子の多重項構造は、 $3d$  軌道が比較的局在性がよいことから、金属に凝集した後もある程度保たれているであろうことは容易に想像がつく。実際、これは近年の実験技術の進歩により実験的にも観測されている。実験に関しては章を改め紹介する予定である。

しかし当然のことながら、原子の磁氣的性質から即座に純粋金属および化合物の磁氣的性質が帰結されるわけではない。構成要素が磁氣的であっても、その凝縮体が総体として磁氣的になる必要性は全くないわけである。実際、基底状態が強磁性になるのは例外的といってよい。磁氣的原子を含む化合物で、常磁性基底状態をもつものも多数存在する。むしろ、「固体物理」の観点から見た我々の目的は、この協力現象としての磁性を議論することにある。したがって、以上述べた「原子内相関効果」、すなわちフント結合については、モデル構築の際、アприオリに仮定してしまう。つまり、金属状態において、 $3d$  電子の原子間移動の時間スケールは、各サイト上での原子内相関の時間スケールに比べ長いと考えられる。それゆえ我々は、原子間 hopping の時間スケールでみた有効モデルとして、相互作用部分にスピンの依存したフント結合項を始めから仮定する。ただし注意して欲しいのは、このスピンの依存する相互作用も元を正せばスピン依存性のない原子内相互作用、つまり Coulomb 相互作用に起因す

---

<sup>1</sup>ZrZn<sub>2</sub> や ScIn<sub>3</sub> といった例外をのぞき。

るものであるという点である。

さらに、フント結合を仮定したとしても強磁性が実現するかどうかはまだ自明ではない。特にニッケルにおいては、 $3d$ -ホールの数がサイト当たり 0.6 個と極めて少ない。実際このホール密度の少なさは、Kanamori 理論におけるように、理論家によって逆に利用され、 $3d$ -遷移金属の中でもニッケルが特によく議論の対象となる 1 つの理由となっている。ところが、「フント結合が重要な役割をはたす」という観点からいうとホール数が少ないことは強磁性のために不利にはたらくのである。<sup>2</sup>つまり、フント結合が強磁性状態のエネルギー利得に寄与するためには、同一サイトに 2 つ以上の粒子がくる確率が十分大きくなくてはならない。鉄やコバルト（あるいはマンガン酸化物）など、サイト当たりのホール数が 1 個以上の系においてはフント結合の重要性は容易に想像できよう。が、ニッケルにおいてフント結合が重要であるためには、相互作用エネルギーが十分  $4s$ -伝導電子によって遮蔽されており、同一サイトに 2 粒子が来易くなっていることが必要となる。この遮蔽の有効性は Van Vleck[5] や Herring[6] により指摘され、現在では次の章で一例を示すとおり実験的にも明らかにされている。これらを考慮に入れた上で、どの程度フント結合が重要か、といった疑問に答えるには実際に計算してみる必要がある。

我々が以下に展開する理論的研究は、以上の観点に基づき、遍歴強磁性実現に対する、軌道縮退、及び原子内フント結合の重要性を相対的に調べることにある。ここで「相対的」の意味するところは次のとおりである。すなわち我々の議論は、現実の物質のもつ特徴的な性質で、特に強磁性に深く関係するであろうと思われる部分を抽出した、極めて単純なモデルに基づくものである。理論的な見地からすると、ある特定のモデルについてそれが強磁性基底状態をもつか否か、といった「絶対的」な評価は、物理的にあまり重要な意味をもたない。また現実的に考えてもこのような問題設定は無謀であろう。なぜなら、このためには極めて高い精度での各状態間のエネルギー評価が必要とされるためであ

---

<sup>2</sup>ただし、ニッケルにおけるホール数の少なさは、関与する  $3d$  軌道の局在性、比較的狭いバンド幅、面心立方格子に特有のバンド端での大きな状態密度、という観点からは強磁性に有利となる。

る。したがって、以下で、我々は単純な模型を取り扱い、「フェルミ面での状態密度の効果」や「フント結合、軌道縮退の効果」をパラメーターとし、これらの強磁性安定性に対する重要性を議論する。このような議論を通じてこそ、現実に実現されている強磁性基底状態の起源に関する知見を得ることができるであろう、と我々は考える。

なお、以下では、磁気的狀態としては強磁性狀態についてのみ調べる。一般にサイト及び軌道当たりの粒子（ホール）数が1に近づくと反強磁性的相関が成長してくることが知られている。一方で、粒子密度が小さい時の磁気的不安定性は、まず強磁性秩序に対して生じる。我々は遷移金属強磁性体を念頭におき、後者について議論する。

## 1.4 参考文献

すでに冒頭で、金属強磁性の問題は広範であり歴史もあるため review 不可能、と書いたが、上で示した金属強磁性の物理的描像は、当然ながら本論文の original idea というわけではない。詳しくはわからないが、恐らく J.C.Slater は 1930 年代からこのような描像を描いていたであろう。また、なによりも本研究を始めるにあたって勉強になり動機づけとなったのは、ひとつに J.H.Van Vleck の review[5] であり、またひとつに C.Herring の review[6] である。これらは引用を割愛することのできないほど内容豊富であり、また後世に多大な影響を与えた、金属強磁性理論の金字塔といってよい。

Van Vleck の方は 1953 年までの、そして Herring の方は 1964 年当時までの優れた review となっている。Van Vleck は磁性の「遍歴性」と「局在性」の両者を兼ね備えた「Minimum Polarity Model」を導入し大雑把にその数値的議論を与えており、Herring はその評価を一步押し進めフント結合の重要性を示唆している。現在の言葉で言えば、彼らの議論は電子相関の効果の評価していることになる。今から見れば彼らの議論はかなり荒っぽくも見えるが、結論は概ね当を得ており、その物理的考察は教育的である。なお、彼ら評価方法を精密化したものが上述の Gutzwiller 近似であると言えなくもない。Gutzwiller の研究、

特に現在「Gutzwiller 近似」と呼ばれる近似を導入した論文は Herring[6] の出版とほぼ時期的に重なっており, そのため彼の review 中では詳しく紹介されていない. Gutzwiller の論文については文章が多く多少難解に見えるが, 物理的考察に基づく議論の進め方が見事で 大変勉強になった. 現在では Gutzwiller 近似はかなり身近なものになっている. 実際われわれの研究の前半部分 (第 3 章) はこの近似の一般化を用いるため, 詳しい説明はそこで与えられる.

Herring 以降で理論的に明らかになったのは, 強磁性状態の安定性を議論する際の準粒子とスピン波の間の多重散乱効果の重要性である. 我々の議論の後半はこの効果を採り入れる. また, 比較的最近の review として Kanamori が日本語で記したものが [7], これも大変勉強になった. 実際, この論文中で引用される (量的に完全網羅というには程遠い) 数々の重要な文献は, これらの review の参考文献に端を発するものがほとんどである.

## 1.5 本論文の構成

次の章では本論文に関連する予備的知識として, バンド計算の結果, 及び実験事実について簡単に紹介する. 続く 2 つの章が我々の計算結果で, ともに変分計算によるものだが, 前半は Gutzwiller 近似に基づいたものを, 後半はより厳密な方法を用いたものを示す. 両者とも, その動機や方法などについては各章の冒頭で, あらためて説明するつもりである. 結論は, 第 3 章, 第 4 章の「計算結果」および, 本文最後にまとめる.

なお基本的には, 第 3 章は (論文 3) に, 第 4 章は (論文 5) に基づいている. (論文については次節参照.) ただし Gutzwiller 近似の一般化については, (論文 3) では詳細は割愛し, 結果のみ示してある. したがって, Appendix A で紹介した導出法は, 本研究で初めて紹介される結果である. また第 3 章の図は (論文 3) のものと内容は同じであるが, 見やすいよう新たに書き換えてある. 同様に議論・コメントには参考論文では述べられていないものも含まれている.

## 1.6 参考論文について

以下の論文,

(論文 1) T.Okabe: “Itinerant Ferromagnetism in Nickel”,  
J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 4155.

(論文 2-1) T.Okabe: “Theoretical Studies on the Double Exchange Ferromagnet”,  
J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 3442.

(論文 2-2) T.Okabe: Addendum to “Theoretical Studies on the Double Exchange Model”,  
J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 333.

(論文 3) T.Okabe: “Theory on the Itinerant Ferromagnetism in the  $3d$ -Transition Metal Systems”,  
J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 1056.

(論文 4) T.Okabe: “Spin Wave and Stability of the Double Exchange Ferromagnet”,  
Prog. Theor. Phys. **97** (1997) to be published.

(論文 5) T.Okabe: “Hund’s-rule Coupling Effect in Itinerant Ferromagnetism”,  
Prog. Theor. Phys. (submitted)

については、本文中では(論文〇〇)の形で引用する。他の論文に関しては、参考文献として本文の最後に引用順にまとめてある。

なお、(論文 1) (論文 2-1) (論文 2-2) (論文 4) および (論文 5) の前半部については、本研究で詳しく引用・説明はされていない

# Chapter 2

## 予備知識

### 2.1 バンド理論

固体中の巨視的数の電子が互いに相互作用を及ぼし合いながら運動している様を、単に1電子の問題として論じてしまうのは少々乱暴な印象も受ける。しかしながら、現在「局所密度汎関数法」としてしられるバンド計算については、ほぼ成功をおさめているとみてよい。そもそも電子相関効果は非局所的なものである。この方法では、これを計算上の理由から局所的な効果とみなし、この局所ポテンシャル中を運動する1電子問題を自己無撞着に取り扱うことで系の状態を第一原理から求める。ここで「局所的」ポテンシャルは、空間的に均一な密度をもつ電子ガスのクーロン相関効果は取り入れられるよう定められている。これを近似として、密度不均一な系に対しても適用するのである。このため、この方法では電子相関の効果も「局所的には」取り入れられることになる。したがって、近似が悪くなるのは、(電子ガスとは程遠い)「強相関系」と呼ばれるような場合についてである。たとえば遷移金属において、強磁性状態は常磁性状態より相関が弱いため、バンド理論が(他の弱相関系をよく記述するように)強磁性状態をよく記述することは驚くにあたらない。このことは一般的に、磁氣的長距離秩序が生じている場合、一体近似が比較的よい近似となる、という事実の一例とみなせる。

ただし、バンド理論が強磁性状態などの電子相関の弱い状態をよく記述す

Table 2.1 バンド計算の結果と実験との比較

	格子定数 (原子単位)		自発磁化 ( $\mu_B$ /原子)	
	実験値 (0 K の推定値)	計算値	実験値*	計算値
鉄 (bcc)	5.40	5.27	2.22(2.13)	2.15
コバルト (fcc)	6.68	6.54	1.74(1.60)	1.56
ニッケル (fcc)	6.65	6.56	0.61(0.56)	0.59

\* 実験値の括弧の中の値は, 軌道磁気モーメントの推定値を差し引いたもので, これが計算値と比較されるべきものである.

る, という点に関してはひとこと留保が必要である. すなわちこの場合においても内殻電子は「強相関電子系」であり, これらについては, 結果は実験値とかなり食い違うのである (eV オーダーの誤差). ところが固体の凝集エネルギーを, 固体状態と孤立原子の集合状態のエネルギー差として計算すると実によく実験値を説明する, という意味で成功しているのである. 絶対的なエネルギー値については不正確ながら, 相対的にエネルギー差をとるとその誤差のほとんどが相殺し, 結果として結晶構造間の差 (数百 K オーダー) まで正確に第一原理から再現される, という点は驚きである. とにかく, 「バンド計算は成功している」という見方に立ちつつ, 以下では金属強磁性状態 (基底状態) に関して, 我々の参考になりそうなもののみ紹介しよう.

まず参考までに, Table 2.1 に実験値と計算値の比較を示す [7, 8]. 両者がよく一致しているのがみてとれる. また, Janak[9] は, 局所スピン密度汎関数バンド計算に基いた計算により, Fe 及び Ni のみが強磁性不安定性を起こすことを説明できるとしている. (ただし計算では, Co は hcp ではなく fcc 構造を仮定しているためかろうじて常磁性に留まっているとのこと.) 彼は強磁性の原因として,  $d$  バンド上端における局在性の強い  $d$  軌道間の大きな交換相関積分, 及び, バンド上端付近の大きな状態密度, の 2 点を挙げている. つまり  $4d$  遷移金属では局在性が不十分であり,  $3d$  遷移金属でも原子番号の小さいものは状態

密度が小さ過ぎるため強磁性は実現しない, ということである. この結論は次章での計算結果の示唆することと一致する.

最後に参考までに, Moruzzi らによるニッケルおよび鉄の状態密度 [8] を Fig.2.1 と Fig.2.2 に示しておく.

## 2.2 実験

1970年代後半から1980年代にかけて, 強磁性状態における鉄, コバルト, ニッケルおよび非磁性金属の銅などについての, 角度分解光電子分光の実験結果が得られるようになった. この種の測定は, 磁性を担う  $3d$  電子の局所的相関を探る優れた方法であり, 実際, これらによって磁性を担う遍歴電子の示す原子内相関の重要性が目に見える形で明らかになったのである. ( $3d$  電子の局在性は, 高温でのキューリーワイス帯磁率からも間接的に類推される.) 当然のことながら実験に関する論文は極めて多いのだが, 一例として以下では我々の議論に関連する結果についてのみ示すにとどめる.

まず第一には,  $L_3M_{45}M_{45}$  Auger 分光により, 2つの  $3d$  ホール間の有効的なクーロン相互作用  $U_{\text{eff}}$  が, 自由原子の状態で期待される値よりもかなり小さくなっていることが示されている.[10] 要するにこれは, 金属中で伝導電子による遮蔽効果が十分有効に働いていることを意味する. まさしく, Van Vleck や Herring が予測していたとうりである. 一方さらに重要なのは, 全体としての遮蔽は十分でありつつも, 多重項構造自体についてはそれほど影響を受けていない, という点である. つまり金属状態において, 比較的エネルギーの低い多重項は  $3d$  バンドに半ば埋もれる一方で, エネルギーの高い項はバンドから分離している. この点は, 金属強磁性の起源を探る上で重要である. なぜなら上述のとおり, 磁性原子の最低エネルギーをもつ多重項はフント結合の要請に従うような高スピン状態であり, この項がバンド内にあり, かつ低スピン状態が高エネルギーのため電子により避けられるとするならば,  $3d$  ホールの遍歴性そのものが系に強磁性的相関をもたらすことになるからである.

さて, このことに関して Ni について具体例を Fig.2.3 に示そう. (詳しくは

Table 2.2 The one- and two-electron parameters; all value in electronvolts.

Material	<i>d</i> band	<i>d</i> band	$U^A(^1G)$	$U^A(^3F)$
	width	centroid		
Ni	3.8	1.4	~3.65	
La <sub>3</sub> Ni	2.1	1.9	~2.9	~0.4
Cu	4.1	3.3	~7.1	~4.7

\*  $U^A$ の A は Auger electron の A を表す. また, Ni の  $U^A(^3F)$  の欄が空白なのは, この項がバンドに深く埋もれてしまっているためである.

原論文 [11] 参照.) 多重項のうち,  $^1G$  や  $^1S$  といった「非磁氣的」なものが明らかにバンド状態から分離しているのに対し, 「磁氣的」な  $^3F$  はバンド中に埋もれているのがわかる. 同じ著者らによる, バンド幅と相互作用エネルギーの評価を Table 2.2 [12] に示す.

一方, UPS や XPS など様々な実験により, フェルミ面以下およそ 6eV のところに構造が観測されることが指摘されている. この「6eV サテライト構造」に関しては, 70 年代後半以降, 理論的にもかなり精力的に研究されている. 実験例の 1 つを Fig. 2.4 [13] に示す. この構造の解釈としては, 局在した  $3p$  空孔が, (エネルギー的に不利な) 同一サイトに局在した 2 つの  $3d$  空孔状態を, Auger 遷移の終状態として誘発するために生じる, というものが一般的である.

スペクトルそのものを定量的に再現しようとするならば, Auger 過程のみならず,  $p$  空孔状態からの直接遷移との干渉効果を含む取り扱いが必要となるであろう. しかしながら, 大雑把には, この光電子分光スペクトルは  $3d$  ホールの 1 粒子スペクトル関数を反映すると考えてよい. 以上踏まえて, この結果については第 4 章 (理論 II) で議論する.

最後に Ni に関してよく引合に出されるのがバンド理論と実験との不一致に関する次の点である. つまり, Eastman ら [14] によれば, 角度分解光電子分光の結果とバンド計算の結果は, 強磁性状態の  $d$  バンド幅や交換分裂に関して, Fe はそれほどでもないが, Co では幾分, そして特に Ni については一致があま

り良くない。取り扱いが比較的簡単ということもあり、理論的にはたいてい Ni についてのみ議論されるのであるが、その際、上の不一致の原因は電子相関に求められる。しかし我々は、(i) バンド計算にも電子相関効果は、部分的には取り入れられている、(ii) 電子相関の度合いが違うということはあるだろうが、Ni と Co, Fe の間でなにがそれほど違うのか、定量的に明らかではない、というように、Ni についての議論だけでその不一致を説明しようとするのは妥当でないと考え、この点、つまりバンド計算と実験との比較については以下では触れないことにする。(もちろん、我々は、バンド計算の結果も実験結果も参考にする。)

よく言われることだが、Hubbard 模型など単純な模型に基づく電子相関理論とバンド計算の結果はどう比較されるべきか、という点は、バンド計算が相関効果を局所的には採り入れているというまさにその理由で曖昧なものになっている。少なくとも模型で仮定するバンドをバンド理論の与えるものと単純に仮定すべきではないことは明らかである。

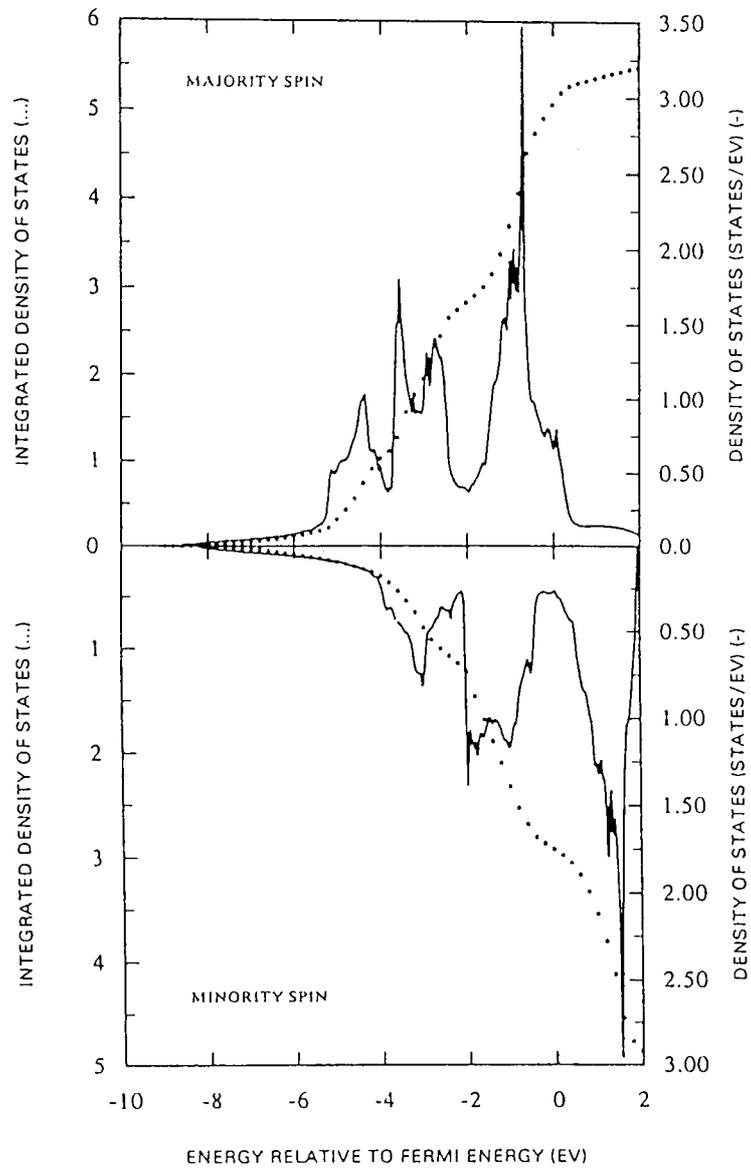


Figure 2.1 Fe の状態密度

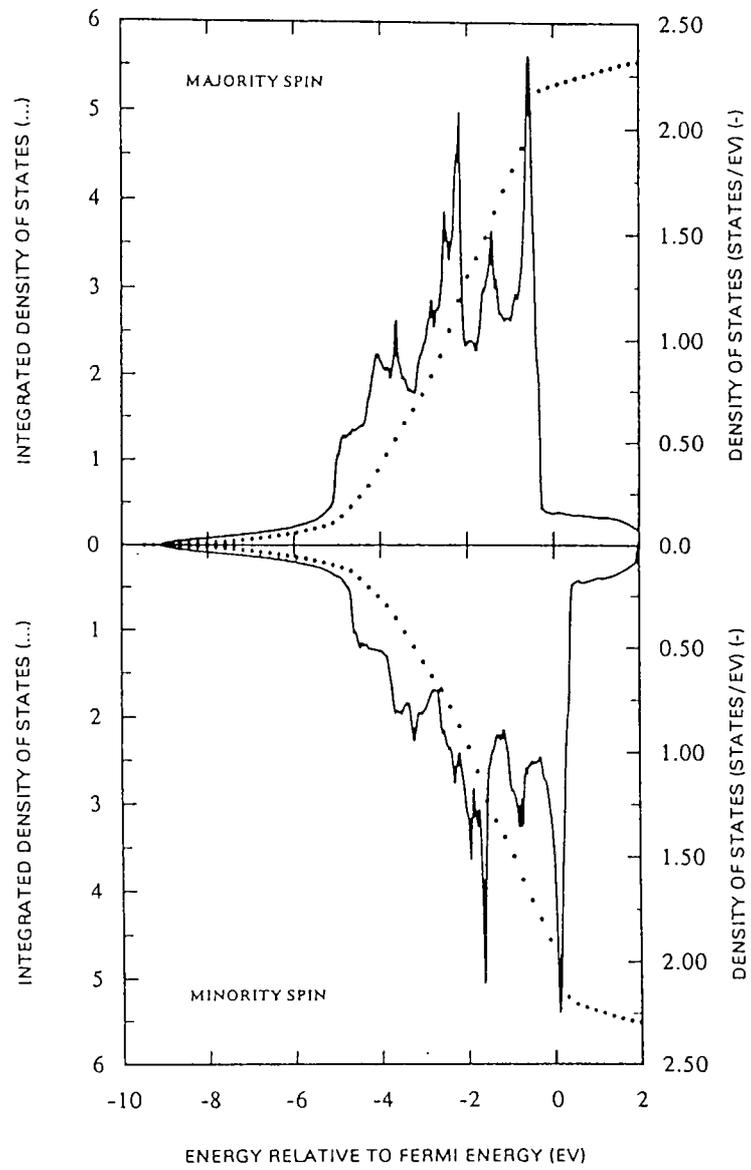


Figure 2.2 Ni の状態密度

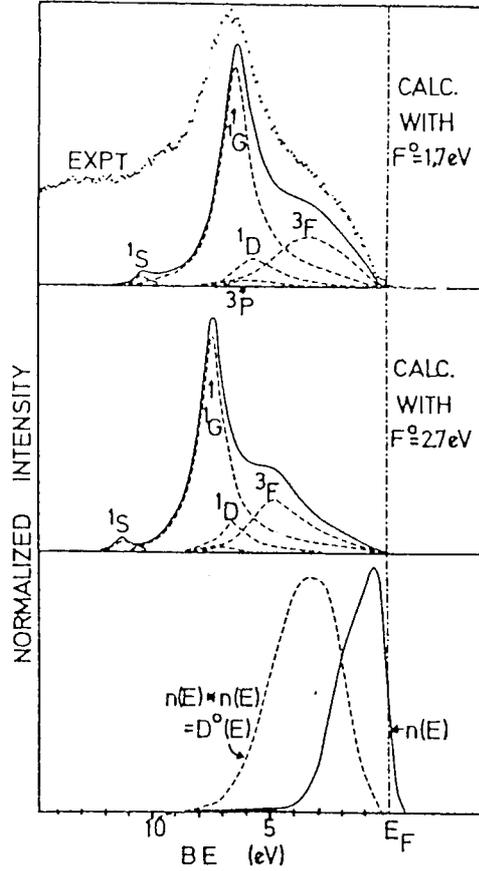


Figure 2.3 Effect of multiplets on the Ni  $L_3VV$  Auger spectra. Lower panel: XPS valence band after subtraction of satellite  $n(E)$  and its self-fold  $D^0(E)$ . Middle panel: calculated contributions to the Ni  $L_3VV$  spectrum from the individual  $d^8$  terms with Slater integrals  $F^{(0)} = 2.7\text{eV}$ ,  $F^{(2)} = 9.6\text{eV}$ , and  $F^{(4)} = 6.1\text{eV}$ , which gives  $U(^1S) = 7.3\text{eV}$ ,  $U(^1G) = 3.5\text{eV}$ ,  $U(^3P) = 2.85\text{eV}$ ,  $U(^1D) = 1.6\text{eV}$ , and  $U(^3F) = 1.0\text{eV}$ . Top panel: calculated contributions to the Ni  $L_3VV$  Auger spectrum with  $F^{(0)} = 1.7\text{eV}$ ,  $F^{(2)} = 9.6\text{eV}$ , and  $F^{(4)} = 6.4\text{eV}$ , which gives  $U(^1S) = 6.3\text{eV}$ ,  $U(^1G) = 2.5\text{eV}$ ,  $U(^3P) = 1.85\text{eV}$ ,  $U(^1D) = 1.6\text{eV}$ , and  $U(^3F) \approx 0\text{eV}$ . The experimental Auger spectrum is shown for comparison.

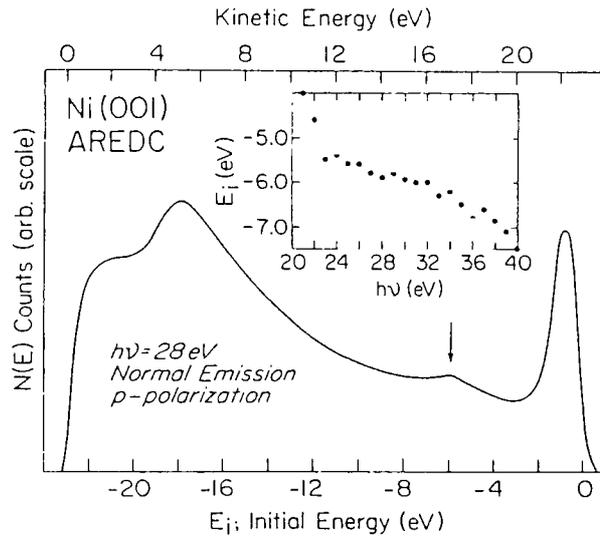


Figure 2.4 Normal emission angle-resolved energy distribution curve from Ni(001) for  $h\nu = 28$  eV using  $p$ -polarized radiation. The inset shows the photon energy dependence for the initial energy of the  $-6$  eV structure (marked by arrow).

# Chapter 3

## 理論 I

### 3.1 はじめに

遍歴電子系の基底状態が強磁性を示す条件として Stoner 条件 ( $\rho_F U \geq 1$ ) がよく知られている。ただしここで、 $\rho_F$  は Fermi 面上での状態密度、 $U$  は Hubbard 型の on site 相互作用の強さ（より正確には、非磁性状態と磁性状態のエネルギー差から見積もられるべきもので、交換積分の寄与も含む）を表す。Stoner 条件は、平均場近似において、常磁性状態の静的帯磁率<sup>1</sup>が発散し、負となるための条件であるが、この条件によると強磁性状態の安定性を過大評価してしまうことはよく知られている。一方 Kanamori[3]によれば、電子相関効果を取り入れたときには、上の  $U$  は有効的な斥力  $U_{\text{eff}}$  で置き換えられるべきである。この  $U_{\text{eff}}$  は  $U$  の増加関数ではあるが、およそバンド幅  $W$  以上には大きくなりえず ( $U_{\text{eff}} \lesssim W$ )、他方で  $\rho_F$  がほぼバンド幅の逆数程度の量である ( $\rho_F \sim 1/W$ ) ことから強磁性のための条件  $\rho_F U_{\text{eff}} \geq 1$  は容易には満たされない、というのが平均場近似の問題点に対する Kanamori の説明である。<sup>2</sup>

実は、少し考えればわかることだが、Stoner 条件も Kanamori による一般化も強磁性実現のための十分条件ではあるが必要条件ではない。Fig.3.1に模式的

<sup>1</sup>cf. 静的帯磁率  $\chi = \rho_F / (1 - \rho_F U)$ .

<sup>2</sup>一般には、電子相関効果でフェルミ準位における状態密度が大きくなることに対応し、 $\rho_F$  の代わりに  $\rho_{\text{eff}} (> \rho_F)$  を新たに導入すべきである。しかし、ニッケルに関しては、低密度極限で、この置き換えは高次の補正となり、無視することが許される。

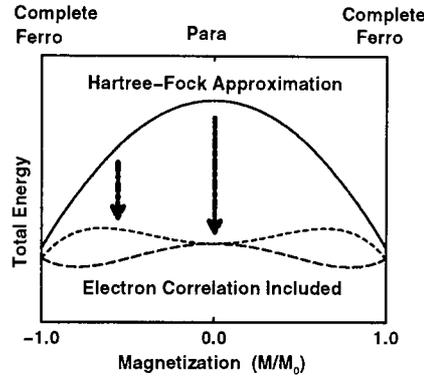


Figure 3.1 Energy of the ground state as a function of magnetization  $M/M_0$ .

に示すとおり，強磁性状態の絶対的—absolute, global—な安定性を議論するには，全磁化  $M$  の関数としての系の全エネルギー  $E(M)$  を調べれば良い．このとき上述のとおり，一体近似（Hartree-Fock 近似）にもとづくエネルギー評価は強磁性状態に関しては悪いものではないとしても，常磁性状態に関してはかなりの過大評価となる．したがって（平均場近似では不十分である，という）我々の立場からすると，常磁性状態の電子相関効果を取り入れた，より現実に近いエネルギー評価を可能とする方法に基づき，強磁性発現の条件を議論する必要がある．図に示すとおり，電子相関の効果을適切に考慮に入れたとき，常磁性状態のエネルギーは有限な磁化をもつ状態に比べ，より減少することが期待される．結果的に常磁性状態と強磁性状態の間のエネルギー差はかなり縮まる．ちなみに  $E(M)$  が与えられる時，常磁性状態の静的帯磁率  $\chi$  の逆数は

$$\chi^{-1} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E(M)}{\partial M^2} \Big|_{M=0}$$

で与えられ，これは  $M = 0$  の点における  $E(M)$  の曲率にほかならない．図では電子相関を取り入れた場合として2つの場合が示してある．dashed line と long-dashed line で示される場合について，両者とも強磁性が実現されるが，前者においては常磁性状態は局所的—local—には安定である．（帯磁率が正の有限値をとっている．）

ところで我々は帯磁率を調べるよりむしろ  $E(M)$  を平均場近似より優れた精度で求めたいと考えているわけであるが、これは一般的に言って簡単なことではない。なぜなら結局多体問題に真正面から取り組まねばならないからである。(いま我々が直面しているのは非摂動的な現象である。) このような状況下でのエネルギー評価に関して、最も信頼のおける方法の1つが変分原理に基づくものである。もし厳密に議論が進められるならば、変分原理に沿ったエネルギー評価は真のエネルギーより必ず大きな値を与える。このため、近似の精度を上げれば上げるほど評価されるエネルギーは真の値に近づくことになる。残念ながら、エネルギー評価により安定性を議論するには、比較される複数の状態それぞれのエネルギーを十分な精度で求めねばならないため、これは現実的には難しい問題となる。この時1つの方法として、議論の厳密性を犠牲にし、計算を可能とするような近似を導入することが考えられる。また特殊な場合として、ある状態のエネルギーが厳密に知られている時、比較される状態のエネルギーが変分原理に基づき評価可能であるのなら、前者が基底状態でありえないことを厳密に示す可能性がでてくる。つまり、変分に基づく方法によれば、局所的—local—な不安定性の議論に関して厳密な明言が可能となるのである。以下、本章および次の章では、以上のような観点に立ちつつ変分計算に基づいた議論を与える。

Hartree-Fock 近似の結果は変分原理に従って導出可能である。したがって、「一体近似による常磁性状態エネルギーの過大評価」は、単に十分な数の変分パラメーターが仮定されていないことによる、と言い替えることができる。このことから、変分により理論の精度を上げるには、Hartree-Fock 波動関数を特殊な場合として含むような一般的な変分試行関数を採用すればよいことになる。ここで、この一般化に際して物理的考察が必要とされる。

また我々は、磁気的不安定性を議論するのに全エネルギーの磁化依存性を調べる方法をとるが、これは静的帯磁率を調べる方法と、理論的には、同等な結果を与えるはずである。不安定性の閾値付近における系のエネルギー変化は個別励起のそれによって与えられると考えられるからである。(帯磁率発散は個別励起の不安定性を表す。また帯磁率が負の状態は物理的ではない。このため、エネルギーが実数でなくなる条件が帯磁率発散に対応すると期待される。) したがって変分原理に基づく方法が摂動理論等其他の方法より劣るとは考えられない。むしろ第4章で示されるとお

り, 少なくとも個別励起に関する議論に関しては, 変分計算は他の方法により得られる結果を再現するばかりか, より一般的な表式をも与えるのである. 経験的には (厳密な証明は存在しないと思うが) 電子相関効果を取り入れる程, 準粒子エネルギーは減少するようである.

## 3.2 Gutzwiller 近似

第1章で言及した電子相関に関する3つの代表的な方法のうちでは, 変分計算の形をとる Gutzwiller による議論が最も我々の目的にかなっている. Kanamori や Hubbard とともに, Gutzwiller は以下で定義される「Hubbard 模型」を議論の対象とした;

$$H = T + V = t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}. \quad (3.1)$$

( $\hat{n}_{i\sigma} \equiv c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ ). この単一バンド模型については数十年来活発に議論されているが, 軌道縮退とフント結合効果という, 我々が強磁性の起源として重要であると考えている要素を含んでいないがために, 我々にとって, この模型は不十分である. しかしながら, この節では専ら簡単のため, 以下で我々の目的にかなうように一般化し採用することになる「Gutzwiller 近似」について, 上の Hubbard 模型に基づいて説明する.

電子相関のある状態  $|\Psi\rangle$  を記述するに当たっての Gutzwiller のアイデアは, 簡単に言ってしまうと  $|\Psi\rangle$  を (相関のない) Hartree-Fock 状態  $|\Psi_0\rangle$  を用いて,

$$|\Psi\rangle = \prod_i (1 - (1 - \eta) \hat{d}_i) |\Psi_0\rangle, \quad (3.2)$$

( $\hat{d}_i \equiv \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}$ ) と表現する点にある (Gutzwiller 波動関数). ここで  $\eta$  は, Hartree-Fock 波動関数  $|\Psi_0\rangle$  が含むエネルギー的に好ましくない状態, すなわち  $\uparrow$  スピンと  $\downarrow$  スピンをもつ2つの電子が同一サイトに来るような配置—configuration— (これは演算子  $\hat{d}_i$  の固有値1をもつ) について, 相互の位相関係は  $|\Psi_0\rangle$  で規定される値に保ちつつ, 振幅—amplitude—を一定量だけ減少させるために導入される変分パラメーターである. 式からわかるとおり  $\eta = 1$  とすれば  $|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle$

と一体近似の結果を再現する. この新しい波動関数  $|\Psi\rangle$  を用いて, エネルギー期待値

$$E = \frac{\langle\Psi|H|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \quad (3.3)$$

$$= \frac{\langle\Psi|T|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} + \frac{\langle\Psi|V|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}, \quad (3.4)$$

を求めるのだが, このうち相互作用部分  $\langle\Psi|V|\Psi\rangle$  に関しては次のようになる. すなわち,

$$\frac{\langle\Psi|V|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} = UD. \quad (3.5)$$

ここで  $D$  は

$$D = \frac{\langle\Psi|\sum_i \hat{n}_{i\uparrow}\hat{n}_{i\downarrow}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \quad (3.6)$$

で与えられ,  $|\Psi\rangle$  の含む「2重占有されたサイト」の総数を表す. (パラメータ  $\eta$  による projection により  $\langle\Psi|\Psi\rangle \leq \langle\Psi_0|\Psi_0\rangle$  となる. この波動関数の規格化の結果  $D$  は減少する.) 当然ながら,  $\eta = 1$  (Hartree-Fock 近似) のときは

$$N_\sigma = \frac{\langle\Psi|\sum_i \hat{n}_{i\sigma}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}, \quad (3.7)$$

を用いて,

$$D = D_0 \equiv \frac{N_\uparrow N_\downarrow}{L}, \quad (3.8)$$

( $L$  はサイトの総数) となる.  $U > 0$  ならば  $\eta < 1$  となり  $D < D_0$  で  $E < E_0$  となるであろう. ただし, ここで  $E_0$  は  $|\Psi_0\rangle$  によるエネルギー期待値で, 変分原理にもとづけば  $E < E_0$  となる. 原理的には  $\eta$  の関数として  $D$  を求めることができるはずだが, 我々はそれをしない. むしろ逆に, 近似を用いて  $\eta$  を  $D$  あるいは  $d \equiv D/L$  で表し, 後者を変分パラメータとして採用することになる.

さて, 問題は hopping 項  $T$  の評価である. この点に関しては,  $V$  を対角化するような試行関数を選んだために一般に評価が難しく, 数值的に計算する [15] のでなければ, サイト当たりの電子数が少ない場合 [1] や空間次元  $d = 1$  [16] あるいは  $d = \infty$  のまわりでの  $1/d$  展開 [17] といった特殊な状況での計算が知られているにすぎない. そこで一般的な状況においても計算を可能とするような

近似を導入することになる。例えば、現在「Gutzwiller 近似」と呼ばれる近似においては  $\langle \Psi | T | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$  を評価するに際して、粒子の空間的な相関を無視してしまう。結果は、

$$\frac{\langle \Psi | T | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = L \sum_{\sigma} q_{\sigma}(d, n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) \tilde{\epsilon}_{\sigma}, \quad (3.9)$$

の形になる。ただしここで  $n_{\sigma} \equiv N_{\sigma}/L$ ,  $d \equiv D/L$ , そして

$$\tilde{\epsilon}_{\sigma} = \frac{1}{L} \frac{\langle \Psi_0 | t \sum_{\langle i,j \rangle} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}, \quad (3.10)$$

は無相関状態におけるサイト当たりの（スピン $\sigma$ をもつバンドの）平均運動エネルギーを表す。上の表式中  $q_{\sigma}(d, n_{\uparrow}, n_{\downarrow})$  においては、Gutzwiller パラメーター  $\eta$  は新たな変分パラメーター  $d$  の関数として定められた後 ( $\eta^2 = d(1 - n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) / (n_{\uparrow} - d)(n_{\downarrow} - d)$ ) 消去されている。したがって、結局エネルギー期待値  $E$  がパラメーター  $d$  の関数として求められたため、これが最小となる条件から全エネルギー  $E$ ,  $d$  ともに定められる。

式 (3.9) 中、 $q_{\sigma}(d, n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) (\leq 1)$  は電子相関効果によるバンド幅の縮小を表す因子だが、これは Gutzwiller により

$$q_{\sigma}(d, n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) = \frac{(\sqrt{d}\sqrt{n_{-\sigma} - d} + \sqrt{n_{\sigma} - d}\sqrt{1 - n_{\uparrow} - n_{\downarrow} + d})^2}{n_{\sigma}(1 - n_{\sigma})}, \quad (3.11)$$

と求められている。無相関 ( $U = 0$  したがって  $d = n_{\uparrow}n_{\downarrow}$ ) の場合は  $q = 1$  を与え、一体近似の結果を正しく再現する。一方でこの表式を導く際に近似 (Gutzwiller 近似) を導入したことにより、議論は、得られるエネルギー期待値が真の値の厳密な上限を与える、という変分原理には従わなくなる。しかし現実的には我々の興味の対象である 3次元系では、Gutzwiller 近似に基づくエネルギー評価はかなり良いものであることが知られている。[15, 17] なお、粒子の空間的相関を無視する近似は、因子  $q$  を求める点において用いられる。したがって、波動関数 (3.2) において粒子の空間的配置を全く random に考えているというわけではない。実際、スピン相関は無相関状態にも存在し、これは Gutzwiller 波動関数にも引き継がれる。

Gutzwiller 自身による上式の導出法はかなり手の込んだものになっている。その後 Chao ら [18] は「quasi-chemical approximation」の名のもとに Gutzwiller 近似を整備し、軌道縮退のある場合にも応用した。ただし彼らは 2 重縮退バンド模型を用い、かつ同一サイトに 3 つ以上の粒子は来ない、といった限られた状況に議論を制限している。(論文 1) ではこの議論を参考にし、ニッケルを議論できるように軌道縮退を 3 重縮退にまで拡張したものをを用いている。同一サイトに複数の粒子が来ないという仮定は、計算の簡略化のために設けられるものであるが、強相関の極限では妥当であると期待される。しかしニッケルのように相関がそれほど強くない場合には、近似として適当でないのは明らかである。一方、残念ながら Chao による議論もまた一般化が容易に達成できるほど簡単ではない。実際、この時期-1970 年代中頃-においては、近似を利用して議論を展開することもさることながら、Gutzwiller 近似を様々な場合に一般化し必要な表式を導出することそのものが論文の第一の動機たりえたのである。

現在よく用いられる方法は、Ogawa ら [19] の方法をより compact にした Vollhardt[20] による方法である。Vollhardt は「バンド幅縮小因子  $q_\sigma$ 」の表式を、Gutzwiller 近似の「数えあげ計算」的側面を最も簡単な形で示しつつ求めた。さらに、その際、分子に現れる各項 (式 (3.11) の分子の自乗を展開したとき得られる各項) の物理的に意味するところをも示している。(論文 3) 時点での「Gutzwiller 近似の一般化」は、以上紹介した様々な著者による方法を応用し導かれたものである。

## コメント

Gutzwiller 波動関数の定義式 (3.2) 右辺の  $|\Psi_0\rangle$  は無相関状態を用いる、という意味で「Hartree-Fock 近似によるもの」と呼んできたが、 $|\Psi_0\rangle$  としては厳密な変分原理に基づいた議論をするのであれば任意のものを採用して構わないことに注意しよう。我々はエネルギー期待値が評価可能なものとして無相関状態  $|\Psi_0\rangle$  を仮定する。そのため、これは必ずしも  $U = 0$  の系の波動関数である必要はない。(例えば反強磁性状態であっても構わない (論文 3) .)

さらに言えば,  $|\Psi_0\rangle$  は基底状態の波動関数である必要もない. 本章「はじめに」での議論で関数  $E(M)$  を引合に出したことからわかる通り, 我々は必ずしも基底状態についてのみ議論しているわけではない. むしろ基底状態を与える  $E(M_0)$ , ここで  $M_0$  は  $E(M)$  を最小にするような  $M$  として定まる, 以外の状態は正確に言えば系の励起状態に当たるものである. この点に関して, 「変分原理は基底状態にしか適用できない」という指摘に対する我々の答えは以下の通りである.

まず第一に, 我々の採用するモデルハミルトニアン  $H$  は, 系の全スピン演算子  $S$  と可換である. 特に  $[H, S_z] = 0$  であり, さらに  $[H, N_\sigma] = 0$  である. したがって  $H$  の固有状態  $|\Psi\rangle$  として同時に量子数  $S_z, N_\uparrow$  や  $N_\downarrow$  の固有状態であるものを仮定できる. しかるに実質的な相互作用部分  $V - V_0$  はこれらの量子数を変化させないため,  $|\Psi_0\rangle$  と  $|\Psi\rangle$  はともに同じ量子数をもつと考えることができる. ( $V_0$  は  $V$  による Hartree 項を含む,  $T$  と同時対角化可能な相互作用部分である.  $|\Psi_0\rangle$  は  $H_0 = T + V_0$  の固有状態とみなされる.) つまり,  $N_\uparrow, N_\downarrow$  を固定した subspace 内に議論を限定し, それぞれの subspace の中で最低エネルギー状態が曖昧さなく規定されるのであるならば,<sup>3</sup> 変分原理に基づく議論が可能となるであろう. このようにして評価される  $|\Psi(N_\uparrow, N_\downarrow)\rangle$  のエネルギー期待値  $E(M)$  (ただし  $2M = |N_\uparrow - N_\downarrow|$ ) について我々は議論しているのである.

### 3.3 Gutzwiller 近似の一般化

金属強磁性の起源を論ずるにあたって, 軌道縮退とフント結合の重要性について調べるには, 上で紹介した Hubbard 模型に対する議論を一般化する必要がある. ここで必要なのは, まず, 単一バンド模型には存在しない複雑な局所的相関効果を考慮可能とする一般的な枠組を与えることである. 以下この節では, 縮退軌道における相関効果が取り扱えるよう一般化された Gutzwiller 近似について形式的に説明する.<sup>4</sup>

まず, Hubbard 模型における式 (3.1) 最右辺第 2 項の相互作用部分に対応す

<sup>3</sup> 「曖昧さがない」というのは, 考えている状態が十分な寿命を持ち, 1 つの量子状態として定義可能であるということである.

<sup>4</sup> 本節より後, 3.5 までは (論文 3) を参考に行っている.

る, 縮退軌道間の相互作用を以下のように書く ;

$$V = \sum_i \sum_{\substack{p \geq 2 \\ \{l_1, \dots, l_p\}}} C^{(p)}(l_1, \dots, l_p) \hat{v}_i^{(p)}(l_1, \dots, l_p). \quad (3.12)$$

この式において, まず指標  $l_i$  ( $i = 1, \dots$ ) は軌道・スピんで指定される各局在状態を区別している. 以後, この  $l_i$  について, 我々はスピンも含めて「軌道」という呼び方をする. また,  $\hat{v}_i^{(p)}(l_1, \dots, l_p)$  は Hubbard 模型で  $\hat{d}_i$  に対応する演算子であり, 引数はサイト  $i$  の軌道中  $p$  個の軌道  $l_i$  ( $i = 1, \dots, p$ ) が占有され, かつそれ以外の軌道は非占有であるとき固有値 1 をとるとする. ただし, これら軌道は全て異なるもの ( $l_i \neq l_j$  for  $i \neq j$ ) とする. この演算子の期待値は  $\nu^{(p)}(l_1, \dots, l_p)$  であり, サイト  $i$  には依存しない.

一方, 和記号  $\Sigma$  において括弧  $\{\}$  で囲まれている軌道については, 重複をせぬよう, 全ての組合せについて和をとることを意味する. 以下でも括弧  $\{\}$  内の軌道  $\{l_1, \dots, l_p\}$  については  $l_i \neq l_j$  ( $i \neq j = 1, \dots, p$ ) を意味するとする. 特にある配置—configuration—を指すのに,  $\{l_1, \dots, l_p\}$  といった記法を用いるが, これは  $\hat{v}_i^{(p)}(l_1, \dots, l_p)$  における定義と同様, サイト中で軌道  $l_1, \dots, l_p$  のみが占有されていることを意味する.

(3.12) 中では  $\hat{v}_i^{(p)}$  は  $p \geq 2$  のものしか現れないが, これは相互作用が 2 粒子以上が同一サイトに来ることで生じるためである. しかしながら, 同様に  $\nu^{(1)}(l)$  や  $\nu^{(0)}$  を定義しておくとも便利である. 前者はただ 1 つの粒子が軌道  $l$  を占める場合に, 後者はサイトに粒子が 1 つもない場合に対応している. 既に指摘した通り, 我々は軌道  $l$  を占める粒子数  $N(l)$ , あるいは粒子密度  $n(l)$  を与えられたものとして  $\nu^{(p)}$  ( $p \geq 2$ ) を変分により定め, 磁化の関数としてエネルギーを求め, 磁性について議論する. このとき, 以下の関係式があるためにパラメーター  $\nu^{(1)}(l)$  や  $\nu^{(0)}$  は任意の値をとることができない. すなわち, 「粒子数の保存」を表す関係式,

$$n(l_1) = \nu^{(1)}(l_1) + \sum_{p \geq 2} \sum_{\{l_2, \dots, l_p\}} \nu^{(p)}(l_1, l_2, \dots, l_p), \quad (3.13)$$

および、「確率の保存」を表す関係式,

$$\sum_{\mathbf{p}} \sum_{\{l_1, \dots, l_p\}} \nu^{(\mathbf{p})}(l_1, \dots, l_p) = 1, \quad (3.14)$$

である.

つぎに問題となるのは hopping の部分についてであるが, この点に関してまず一点注意したい. 上の表式 (3.12) では通常仮定されるように, 相互作用は同一サイト内におけるもので, かつ対角成分のみ考えている. ここでサイト間にわたる相互作用を無視するのは,  $l_i$  で区別される縮退軌道として局在性のよいものを選ぶことで許される仮定である. 一方, 我々の考察の対象である  $3d$  遷移金属, それも周期律表の右端付近に位置する要素においては, 関与する軌道が十分自由原子的であり局在性がよいとみなせることは既に述べた. したがって, 当然,  $l_i$  として局在軌道を採用すべきであろう. ところが一般に縮退バンドに対して, このように 1 粒子局在状態を基底にとると, Hamiltonian の hopping 部分が複雑な形をとることになるのである. つまり各サイト毎に定義した局在軌道は, 一般に互いに隣のサイトの軌道どうし複雑に重なり合い, hopping 部分に関しては対角化されないことになるわけである. 一方, hopping 部分を対角化するためには, 局在軌道のかわりに Wannier 軌道を用いればよい. しかし後者は局在性が悪いため, これを用いて Hamiltonian を書き下すと, 軌道間相互作用については局在軌道を用いる場合よりも弱くかつ長距離まで及ぶものを採用せねばならないことになる. したがって, ここで必要とされる相互作用パラメーターは実験 (光電子分光など) から見積もられるものとは直接比較できなくなる.

これらの点に加え, 我々のモデル計算による議論の定量性を考慮に入れ, 我々は  $l_i$  として局在軌道を仮定し, かつ運動エネルギー部分に関しては現実的な特徴をもたせた簡単なモデルについて考察することにする. これはまた, 「フェルミ面での状態密度」や「フント結合」の重要性を相対的に調べるためにも必要である. なぜなら「現実的な」モデルをはじめからパラメーターなしで設定してしまうと, 結果として強磁性が帰結されたとしてもその起源については曖

味なままになってしまうためである。このような問題は確かに、特にバンド計算などによる定量的な議論において生じる。

結局、我々は hopping 部分として以下のものを仮定する。

$$T = \sum_{i,j,l} t_{ji}^l c_{jl}^\dagger c_{il}, \quad (3.15)$$

この時 Gutzwiller 近似のもとでは、サイトあたりのエネルギー期待値は、 $\{\nu^{(p)}\}$  の関数として次のように書き表される。すなわち、

$$\frac{1}{L} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_l q(l) \tilde{\varepsilon}(l) + \sum_{\substack{p \geq 2 \\ \{l_1, \dots, l_p\}}} C^{(p)}(l_1, \dots, l_p) \nu^{(p)}(l_1, \dots, l_p). \quad (3.16)$$

ただしここで、

$$\tilde{\varepsilon}(l) \equiv \frac{1}{L} \langle \Psi_0 | \sum_{i,j} t_{ji}^l c_{jl}^\dagger c_{il} | \Psi_0 \rangle, \quad (3.17)$$

は、無相関状態における、バンド  $l$  のサイト当たりの平均運動エネルギーを表す。式 (3.16) で  $q(l)$  は Hubbard 模型におけるものと同様  $\{\nu^{(p)}\}$  の関数であり、バンド幅縮小を表す因子である。(論文 3) では、この軌道縮退を含む一般的な場合における「 $q$ -因子」を導出し、さらにそれが直観的に解釈可能で、即書き下せることを示した。

すなわち、 $\langle \Psi | c_{jl_1}^\dagger c_{il_1} | \Psi \rangle$  に対する  $q$ -因子は以下の如く求められる；<sup>5</sup>

$$q(l_1) = \frac{1}{n(l_1)(1-n(l_1))} \left( \sum_{p \geq 1} \sum_{\{l_i (\neq l_1)\}} \sqrt{\nu^{(p)}(l_1, \dots, l_p)} \sqrt{\nu^{(p-1)}(l_2, \dots, l_p)} \right)^2. \quad (3.18)$$

ここで自乗が現われるのは hopping に関与する 2 つのサイト ( $i$  と  $j$ ) からのそれぞれの寄与によるものであり、自乗の中が平方根の積の和の形になっているのは以下のような意味を持つ。(Fig.3.2を参照.) すなわち、例えばサ

<sup>5</sup> (論文 3) の式 (2.9) には誤植がある。また論文中 (3.8) も、正しくは

$$P(p, q) =_D C_p \cdot_D C_q (n_\uparrow/D)^p (1-n_\uparrow/D)^{D-p} (n_\downarrow/D)^q (1-n_\downarrow/D)^{D-q}$$

である。

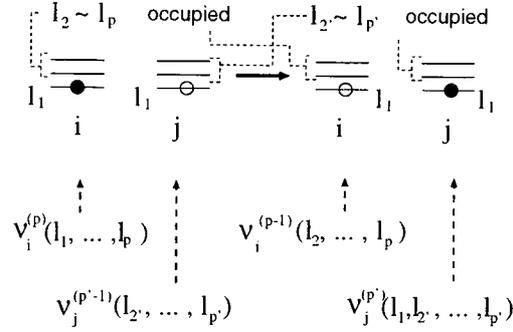


Figure 3.2 Hopping 過程の一例. サイト  $i$  の軌道  $l_1$  からサイト  $j$  の軌道  $l_1$  に粒子が移動する. 移動前, サイト  $i$  は軌道  $l_1 \sim l_p$  が  $p$  個の粒子によって占有されており, サイト  $j$  は軌道  $l'_1 \sim l'_p$  が  $p' - 1$  個の粒子によって占有されている. 移動後, サイト  $i$  は軌道  $l_2 \sim l_p$  が  $p - 1$  個の粒子によって占有されており, サイト  $j$  は軌道  $l_1$  と  $l'_1 \sim l'_p$  が計  $p'$  個の粒子によって占有される. ここで示した過程は  $q$ -因子 (3.18) を展開した際生じる項のうち,  $(\nu^{(p)}(l_1, \dots, l_p)\nu^{(p-1)}(l_2, \dots, l_p))^{1/2}(\nu^{(p')}(l_1, l_2, \dots, l_p)\nu^{(p'-1)}(l_2', \dots, l_p'))^{1/2}$  に対応する.

イト  $i$  に関しては hopping の前後で軌道  $l_1$  を占有していた電子が消えるが,  $\sqrt{\nu^{(p)}(l_1, \dots, l_p)}\sqrt{\nu^{(p-1)}(l_2, \dots, l_p)}$  がこの過程,  $\nu^{(p)}(l_1, \dots, l_p) \rightarrow \nu^{(p-1)}(l_2, \dots, l_p)$  を表す. 自乗根の積の形をとるのは, これら hopping に関与する配置間の確率振幅の重なりと解釈できる. サイト  $j$  についても同様である.

相互作用がないとき, つまり  $C^{(p)}(l_1, \dots, l_p) = 0$  ならば,

$$\nu^{(p)}(l_1, \dots, l_p) \equiv \nu_0^{(p)}(l_1, \dots, l_p) = \prod_{i=1}^p n(l_i) \prod_{l_j (\neq l_1, \dots, l_p)} (1 - n(l_j)), \quad (3.19)$$

となるが, これを (3.18) に代入すれば, 期待されるとおり  $q(l) = 1$  を与えることが確かめられる.  $q$ -因子が一般的に, 物理的な意味が明解な形で書き下されたことは, 強磁性を調べるのみならず, より一般的な問題に Gutzwiller 近似を適用する道が開けたことを意味する. またこの簡単な導出法は計算上さらに近似を用いるときにも重要となる. つまり, 無相関状態ですでに  $\nu_0^{(p)}$  が十分小さな値をとるようであれば, これに対応して  $\nu^{(p)} (< \nu_0^{(p)})$  を始めから無視しても議論にほとんど影響を与えないことがわかる. 一方,  $\nu_0^{(p)}$  が小さくないとしても, 電子間相互作用の効果で  $\nu^{(p)}$  が減少させられるのならば, 強相関の極限では  $\nu^{(p)}$

を無視することが許される. あるいは, 計算上変分パラメーターの数を減らすために, はじめから  $\nu^{(p)} = 0$  と仮定してしまう方法も考えられる. これは実際 Chao[18] が採った方法に他ならない. ただし, このように変分パラメーターを始めから 0 とおき無視してしまうと, 結果として無相関状態においても  $q$ -因子が 1 にならないといった不具合が生じてくる. 一般にこのような不十分な近似では強磁性状態の安定性を過大評価することになる.

Gutzwiller 近似においては, バンド構造は平均バンドエネルギー  $\tilde{\epsilon}(l)$  を通じてしか効いてこない. 一方, 我々は, 磁化の関数として系のエネルギーを調べ, 磁性について議論するのであるから, 状態密度  $\rho_l(\epsilon)$  が与えられれば以下のように必要な量は定まる. まず, 定義よりフェルミエネルギー  $\epsilon_l$  を用いて,

$$\tilde{\epsilon}(l) = \int^{\epsilon_l} \epsilon \rho_l(\epsilon) d\epsilon, \quad (3.20)$$

$$n(l) = \int^{\epsilon_l} \rho_l(\epsilon) d\epsilon, \quad (3.21)$$

である. ただしここで, エネルギーの原点は

$$\int_{-\infty}^{\infty} \epsilon \rho_l(\epsilon) d\epsilon = 0, \quad (3.22)$$

を満たすように, つまりバンドが完全に満たされた時 ( $n(l) = 1$ ) のバンドエネルギーが 0 となるように定める.

計算上は  $\tilde{\epsilon}(l)$  が  $n(l)$  の関数として求まると便利であるが, これは原理的には状態密度  $\rho_l(\epsilon)$  が与えられれば,  $\epsilon_l$  を通じて (3.20)(3.21) から陰に求められる. あるいは, 関係式 (3.21) を逆に解いて,

$$\epsilon(n) = \int^n \frac{dn}{\rho(n)}$$

とし, これを (3.20) に代入し,

$$\tilde{\epsilon}(n) = \int_1^n \epsilon(n) dn,$$

を得る. ((3.22) より  $\tilde{\epsilon}(1) = 0$ .) なおバンド幅は,

$$W = \epsilon(1) - \epsilon(0) = \int_0^1 \frac{dn}{\rho(n)},$$

で与えられる。以下で我々が採用するモデルの状態密度は、この関係 $\tilde{\epsilon}(n)$ が簡単な形をとるようなものを仮定している。

式(3.18)の導出は複雑であり、かつあまり教育的ではないと判断し、(論文3)では割愛し結果のみ示した。本論文では、より簡単な導出法を新たに見出したため、それを Appendix A に示しておく。

### 3.4 ニッケル

鉄やコバルト、ニッケルの3d-バンドは、遷移金属の3d軌道の縮重度が5重であることに対応して、5枚のバンドからなる。一方この5重のバンドは、固体中では、結晶場あるいは混成の結果として、 $e_g$ および $t_{2g}$ 軌道を主成分とする、それぞれ2重および3重のバンドに分離する。ニッケルにおいてはd-バンドはほぼ埋まっており、3d担体としては混成効果により生じたホールがサイト当たり約0.6個あるにすぎない。この少量のホールは運動量空間において、それぞれ2重縮退した3つの同等なX点付近を占有している。一方、このX点付近を構成する軌道は $t_{2g}$ 対称性をもつ3重縮退軌道( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ )を主成分としているため、ニッケルは通常、3重縮退したバンドの各々にサイトあたり $n \equiv n_{\uparrow} + n_{\downarrow} = 0.2$ 個のホールを含むとしてモデル化される。[3] これに従って我々もニッケルを議論するに当たって、バンド縮重度 $D$ を $D = 3$ とし、この3つの軌道はホールにより等しく占有されると仮定する。また、同一サイトを占める2粒子間には、もしそれらが平行スピンをもつなら $I - J$ 、反平行スピンをもつなら $I$ の斥力がはたらくとする。この相互作用により同一サイトに複数の粒子をもつ配置の振幅は減少させられるが、これを考慮するため上述のGutzwiller近似の一般化をもちいる。

前節の $\nu^{(p)}$ に対応するパラメーターとして、同一サイトに $p$ 個の $\uparrow$ -スピンをもつホール、および $q$ 個の $\downarrow$ -スピンをもつホールのみが存在する確率を $\nu_{p,q}$ とすると、変分パラメーターとしては、 $\nu_{p,q}$  ( $2 \leq p + q \leq 2D = 6$ )、すなわち、 $\nu_{2,0}$ ,  $\nu_{1,1}$ ,  $\nu_{0,2}$ ,  $\nu_{3,0}$ ,  $\nu_{2,1}$ ,  $\nu_{1,2}$ ,  $\nu_{0,3}$ ,  $\nu_{3,1}$ ,  $\nu_{2,2}$ ,  $\nu_{1,3}$ ,  $\nu_{3,2}$ ,  $\nu_{2,3}$ ,  $\nu_{3,3}$  の13個を採用する。

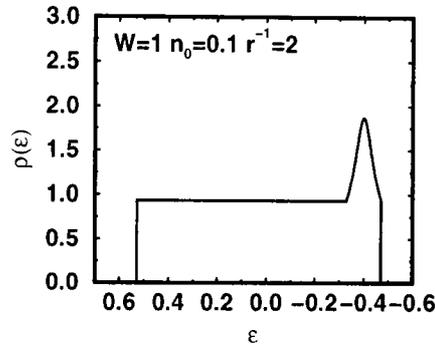


Figure 3.3 状態密度 $\rho(\epsilon)$ . バンド幅  $W = 1$  とし, ピーク位置にフェルミ準位があるとき粒子密度  $n_0 = 0.1$  を与える. 平坦部分に対するピークの相対的高さを示すパラメーターが  $r^{-1}$  である. 図では  $r^{-1} = 2$  としている.

これらは無相関状態  $I = I - J = 0$  のとき, あるいは Hartree-Fock 近似では

$$\nu_{p,q} \equiv \nu_{p,q}^0 = \left(\frac{n_{\uparrow}}{D}\right)^p \left(1 - \frac{n_{\uparrow}}{D}\right)^{D-p} \left(\frac{n_{\downarrow}}{D}\right)^q \left(1 - \frac{n_{\downarrow}}{D}\right)^{D-q}, \quad (3.23)$$

で与えられる. また, 無相関運動エネルギー $\tilde{\epsilon}$ に関しては, まず状態密度 $\tilde{\rho}(n)$ を仮定し, この状態密度をもつ同等な3つのバンドをホールは等しく占めるとする. つまり, 一体近似による各バンドの運動エネルギー (3.17) は $\tilde{\epsilon}(n_{\sigma}/D)$ の形に書けると仮定する. これは「rigid band」の仮定をも意味する. ここで $n_{\sigma}$ は $\sigma$ -スピンをもつ全粒子の密度を意味する. これらを用い, 総エネルギーを $|n_{\uparrow} - n_{\downarrow}|$ の関数として調べ, 強磁性の安定性について議論する.

さてその状態密度であるが, ニッケルなど面心立方格子をとる物質では,  $d$ -バンド上端付近の状態密度に極めて特異的なピークが現れることが知られている. さらに常磁性ニッケルにおいては, フェルミ準位がちょうどこの状態密度のピークの位置にくることになる. フェルミ準位における大きな状態密度は強磁性実現に重要な役割を果たすと考えられる. 我々は Kanamori[3] がそうしたように, 状態密度としてこの特徴を兼ね備えた単純なモデルを仮定する. すなわち我々の用いる状態密度は Fig.3.3に示すようなものである. 常磁性状態において, 各バンド (バンド幅  $W$ ) にはサイト当たり  $n_0 = (0.6/3)/2 = 0.1$  個の

ホールが存在することになる。ニッケルを念頭におき、この  $n_0$  を与えるようなフェルミエネルギーの位置で、状態密度が大きな値（ピーク）をとると仮定する。そして、このピークの、他の平らな部分に対する相対的高さを  $r^{-1}$  とし、これを状態密度を特徴づけるパラメーターとする。

ニッケルに対して上で定義したパラメーターの値は、バンドについては  $W \sim 4\text{eV}$ ,  $r^{-1} \simeq 2 \sim 3$ , 相互作用エネルギーについては  $I \sim 2.4\text{eV}$ ,  $J \sim 1.2\text{eV}$  とみなされる（第2章の文献参照）。我々が以下の議論で用いるパラメーターは、 $i \equiv I/W$ ,  $j \equiv J/W$ , および  $r^{-1}$  である。上の値を用いると、 $i \sim 0.6$  および  $j \sim 0.3$  となる。

## コメント

我々は（反）平行スピン間の相互作用エネルギーを  $(I)I - J$  と表すとしたが、これらは実験的に見積もられる原子的（1重項）3重項のエネルギーに直接対応するわけではない。我々の採用している Gutzwiller 近似は、Hartree-Fock 近似等と同様、相互作用のうち対角的な部分しか考慮しない。したがって、1重項と3重項のエネルギー差を与えるフント結合に関する取り扱い、横成分を無視するという意味で、十分ではない。つまり、我々の取り扱いにおいては、「異なる軌道上に存在する2粒子が同一サイトで反平行スピンをもつ」状態のエネルギーを単純に1重項のエネルギーとみなすべきではなく、むしろこれは、1重項と3重項のエネルギーの平均とするべきである、と我々は考える。これに対応し、我々の用いるべき「交換積分」 $J$ は、この平均と3重項のエネルギー差を表す。第2章で紹介した実験は、1重項と3重項のエネルギーの差、平均ともにおよそ  $2.4\text{eV}$  であることを示す。したがって、以上述べたことから、われわれは  $J$  としてこの半分の値  $\sim 1.2\text{eV}$  を仮定する。横成分も含めたフント結合の正しい取り扱いについては次の章で紹介する。

## 計算結果

以上述べた方法を用いて得られた結果を相図の形で示す。(Fig.3.4～Fig.3.7.)  
なお図中「Complete FM」は「完全強磁性」, 「Incomplete FM」は「不完全強磁性」, そして「PM」は「常磁性」を意味する。

結論は以下の通り。

- Fig.3.4は  $j = 0.3$  とし, 横軸を  $r^{-1}$  に, 縦軸を  $i$  にとっている. この図には Gutzwiller 近似によるものに加え, Hartree-Fock 近似による結果も書き記してある. 図から Hartree-Fock 近似が強磁性を過大評価していることが見てとれる. またフント結合として妥当な値  $j \sim 0.3$  において, 相境界はほとんど  $i$  に依存していないが, これはすでにこの領域で  $i$  について十分「強結合」とみなせることを意味する. さらに, この  $j$  の値に対し現実的なパラメーター領域,  $r^{-1} \geq 2$  および  $i \sim 0.6$  が確かに完全強磁性となっていることがわかる. 逆に言えばこの図は, フント結合のみならず, 状態密度の特殊性  $r^{-1}$  も強磁性実現には必要であることを示している.

以下の結果もそうだが, 一般に Gutzwiller 近似を用いた結果では「完全強磁性」と「常磁性」の間に「不完全強磁性」が介在する. これは Fig.3.1 を参照すれば,  $E(M)$  曲線が (dashed ではなく) long-dashed curve のような形をしていることを意味する. 一方図中, Hartree-Fock 近似では  $i \sim 0.5$  付近において, 「完全強磁性」から「常磁性」に不連続に転移することを示す.

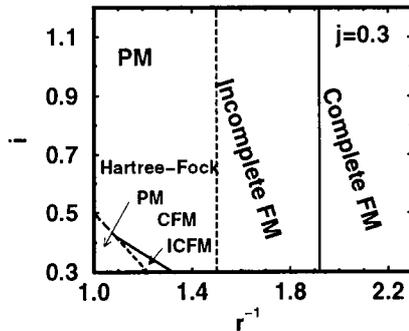


Figure 3.4

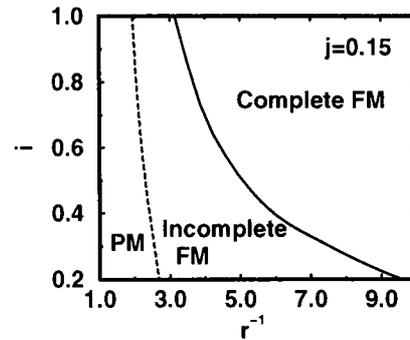


Figure 3.5

- Fig.3.4で  $j = 0.3$  としたのに対し, Fig.3.5および Fig.3.6 はそれぞれ  $j = 0.15$  および  $j = 0$  としている. まずこれらを比較してわかるのが, フント結合効果  $j$  の重要性である. すなわちこれらの結果は, フント結合効果

なしではニッケルの完全強磁性は説明できないことを示している。

また、 $j$ が小さくなるにしたがい、当然強磁性領域は狭まるのだが、それだけではなく、不完全強磁性の領域が広がっていることもみてとれる。これは  $j$ の小さい時には、Stoner 条件(あるいは Kanamori による一般化)による強磁性発現の条件と、ニッケルで実際観測される完全強磁性のための条件の差が大きくなることを意味する。(既に述べた通り、Stoner 条件は常磁性状態の不安定性を意味し、われわれの図中では「常磁性-不完全強磁性」の境界に対応する。)したがってこれは、例えば、単一バンドモデルにおける Stoner 条件に基づく強磁性の議論には注意が必要であることを示唆する。

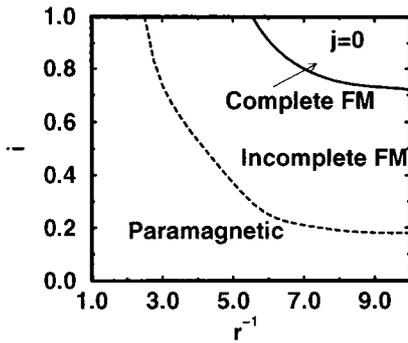


Figure 3.6

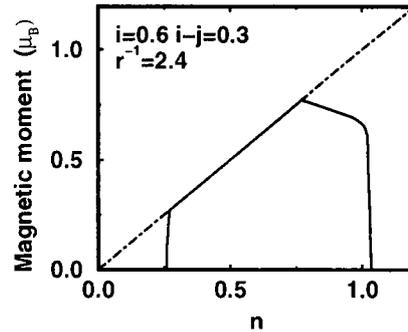


Figure 3.7

- 以上、フント結合効果が不可欠であり、しかしながら一方でフェルミ準位における状態密度の構造もまた強磁性実現に重要であることをみたが、このことは自発磁化を粒子密度  $n$  の関数で表した図 Fig.3.7 からも見えてとれる。ここでパラメーターは、 $i = 0.6, i - j = 0.3, r^{-1} = 2.4$  と仮定している。図中 dot-dashed line は完全強磁性を仮定した時の自発磁化であり、この線からのずれは不完全強磁性あるいは常磁性を意味する。図を見ると、常磁性状態においてフェルミ準位がちょうど仮定した状態密度のピーク構造付近にあるとき(すなわち  $n \sim 0.6$ )に完全強磁性が実現され、こ

のピーク構造から外れるように粒子密度がずれると、急速に強磁性状態が不安定になっている。これは実験的には、Fe-Ni など強磁性合金で見られる Slater-Pauling 曲線<sup>6</sup> からのずれに対応する。

以上のように、フェルミ準位における大きな状態密度は確かに強磁性発現に重要な役割を果たしている。ただしこの重要性もフント結合効果あつてのものであることは強調しておく。以上の結果が示すのは、フント結合効果あるいは状態密度の特殊性のどちらか一方のみではニッケルの強磁性は説明はできない、ということである。

- 一方「 $q$ -因子」については、例えば  $i = 0.6, j = 0.3, r^{-1} = 2.4$  に対し、常磁性状態では  $q = 0.94$ 、完全強磁性状態では  $q = 0.98$  と後者は 1 に近く、これに対応し強磁性状態では  $\nu_{p,q}$  も (3.23) で与えられる相関のない場合の値に近いものが得られている。つまりこれらは、強磁性ニッケルにおいては電子相関効果はそれほど強くはないことを示している。この点は、特に強磁性状態に関して、フント結合効果が有効になるためには重要である。なぜならサイト当たり 0.6 個のホール数に対して、同一サイトに 2 粒子が来る確率は無相関状態において 10%程度であるが、これがさらに相関効果で減らされてはフント結合が有効であり得なくなるからである。

### 3.5 不完全強磁性

次に、(完全強磁性体である) ニッケルを議論したのと同様に、鉄などで実現されている不完全強磁性について調べよう。鉄やコバルトにおいてはニッケルと異なり、ホール数はサイト当たり 1 個以上であるため、フント結合の重要性は直観的には理解しやすい。一方、バンド計算の結果をみると鉄やコバルトでも常磁性状態のフェルミ準位において、状態密度が大きな値をとることがわかる。さらに、不完全強磁性との関連で興味があるのは、フェルミ準位近傍の

---

<sup>6</sup>様々な 3d 遷移金属強磁性合金について自発磁化を 3d 電子密度の関数として描くと、ほぼ 1 つの曲線上にのるようになる。この曲線を Slater-Pauling 曲線と呼ぶ。

ピークとは別の、バンド中央付近に存在するもう1つのピーク構造の効果である（第2章参照）。このフェルミ準位から外れた位置にある構造は一体近似のもとでは強磁性の条件には影響を与えないが、電子相関効果を取り入れた取り扱いでは影響を与えることがわかる。この点は Gutzwiller 近似の範囲内では、強磁性に重要なのはフェルミ準位位置での状態密度の大小といった（エネルギー的に）局所的な構造よりも、むしろ、式(3.17)で定義される、系全体の運動エネルギーであることに反映されている。つまり、フェルミ準位からはなれた位置での構造は、エネルギーの原点の定義(3.22)を通じて、強磁性の条件に影響を及ぼすことになる。<sup>7</sup>

電子相関効果を考慮に入れた時には、系の全運動エネルギーが強磁性発現条件に関して有用な指標を与える、という観点から、「状態密度のピークがバンドの重心から離れた位置にあり、かつこの位置に常磁性状態のフェルミ準位がくるとき強磁性は起こりやすい<sup>8</sup>」という強磁性の条件が導かれる。この条件によると「バンド中央のピーク」は強磁性には不利に作用することになる。逆に考えると、「不完全」強磁性状態には有利である、ということである。

この2つの構造の効果を考慮に入れるため、状態密度として Fig.3.8 に示すものを採用する。この節では、鉄やコバルトを念頭におき不完全強磁性を議論するに当たって、サイト当たりの粒子密度を  $n = 2$  とし、バンド縮重度  $D = 5$  とする。したがって、バンド当たりの粒子密度は常磁性状態において  $n_0 = (2.0/5)/2 = 0.2$  となる。一方この  $n_0$  を与えるフェルミ準位の位置に相対的高さ  $r^{-1}$  のピークを仮定し、さらにバンド当たりの粒子密度として  $3n_0$  を与えるフェルミ準位の位置に相対的高さ  $s^{-1}$  の第2のピークを仮定する。したがって、状態密度を特徴づけるパラメーターは  $r^{-1}$  および  $s^{-1}$  である。他方、相互作用についてはニッケルの場合同様、 $I, I - J$  を定義し、バンド幅  $W$  との比、 $i \equiv I/W$  および  $j \equiv J/W$  をパラメーターとする。なお変分パラメーター  $\nu_{p,q}$  については、 $p + q \leq 5$  を満たすもののみ採用し、これ以外は0と仮定する。つ

<sup>7</sup>ニッケルの強磁性に関する（論文1）の議論では、系全体の運動エネルギーを、強磁性安定性の特徴づけるパラメーターとみなした。

<sup>8</sup>この時、常磁性状態と強磁性状態それぞれの全運動エネルギーの差が小さくなる。つまり、常磁性から強磁性になっても運動エネルギーの損失は少なくて済む。

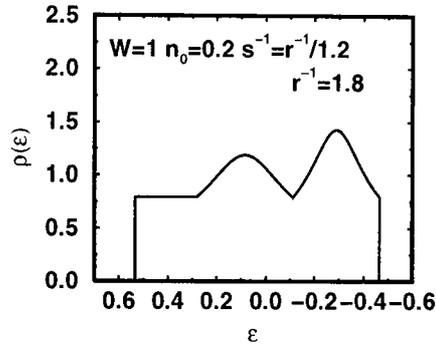


Figure 3.8 状態密度 $\rho(\varepsilon)$ . バンド幅  $W = 1$  とし, バンド端のピーク位置にフェルミエネルギーがあるとき粒子密度  $n_0 = 0.2$  を与える. 平坦部分に対するピークの相対的高さを示すパラメーターが  $r^{-1}$  (図中高い方) および  $s^{-1}$  (低い方) である. 図では  $s^{-1} = r^{-1}/1.2$ ,  $r^{-1} = 1.8$  としている.

まり, 同一サイトにホールが6つ以上入るような配置を無視する近似を用いる. ここで無視される  $\nu_{p,q}$  ( $p + q > 5$ ) は,  $n = 2$  に対しては, 無相関状態においても極めて小さな値をとることが (3.23) よりわかる. したがってこの仮定は妥当である.

## 計算結果

- Fig.3.9には  $s = 1$ ,  $j = 0.17$ , Fig.3.10には  $s^{-1} = r^{-1}/1.2$ ,  $j = 0.17$ , Fig.3.11には  $s^{-1} = r^{-1}/1.2$ ,  $j = 0.18$  の結果がそれぞれ示されている. すべて横軸は  $r^{-1}$ , 縦軸は  $i$  である. これらの結果から, (1) Fig.3.9と Fig.3.10を比較して, 「バンド中央の状態密度の構造  $s^{-1}(\geq 1)$ 」の効果により不完全強磁性の領域が広がっていること, (2) Fig.3.10と Fig.3.11を比較して, フント結合効果が ( $j = 0.17$  から  $j = 0.18$  へ) 少し増えただけで, 完全強磁性の領域がかなり安定化されること, この2点が見てとれる. 後者は, サイト当たりのホール数が比較的多い ( $n = 2$ ) ので期待されたとおりの結果である. このように, フント結合の重要性は明らかである.

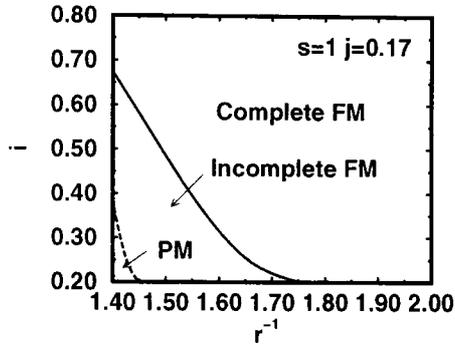


Figure 3.9

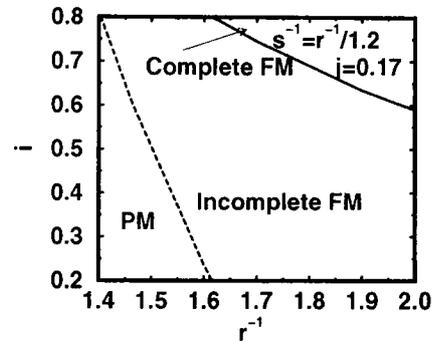


Figure 3.10

- さらにフント結合効果  $j$  の重要性を見るために, Fig.3.12に横軸を  $j$ , 縦軸を  $i-j$  とした図を示す. ただしここでパラメーターは  $s^{-1} = r^{-1}/1.2$ ,  $r^{-1} = 2$  とする. この図から, 不完全強磁性を実現するためには,  $j$  の大きさは  $j \geq 0.15$  である必要があることが見てとれる. また上の結果ともあわせて,  $j$  をニッケルの場合に仮定した値  $j = 0.3$  と同程度にとると, 完全強磁性が容易に実現されてしまうことから, 不完全強磁性のためにはこれより小さな値  $j \sim 0.17$  を仮定する必要があることもわかる. このことはニッケル ( $W \sim 4\text{eV}$ ) に対し, 鉄やコバルトでは, バンド幅  $W$  がやや広い ( $W \sim 5\text{eV}$ ) ことと, さらに関与する  $3d$ -軌道の局在性が弱まることにより相互作用エネルギー  $I$  や  $J$  が減少すること, の2点を考えれば合理的な結果である. ( $i$  や  $j$  は  $i \equiv I/W$ ,  $j \equiv J/W$  によって定義されていることに注意.)

### 3.6 議論

以上みてきたとおり, Gutzwiller 近似を一般化した計算によれば, サイト当たりのホール数が多い場合についてはもちろん, Ni においてもフント結合の効果は重要な役割を果たしていることがわかった.

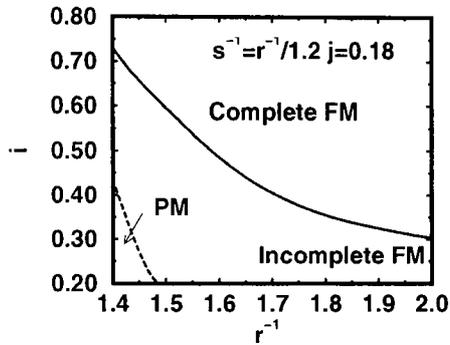


Figure 3.11

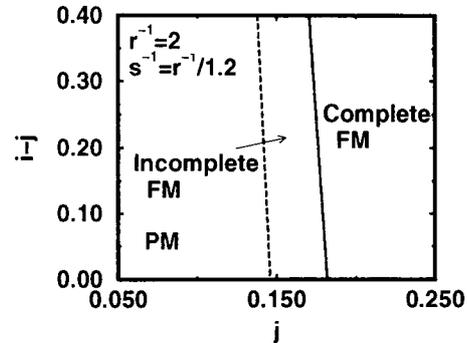


Figure 3.12

第1章で強調したことだが、以上の理論は、軌道縮退およびフント結合効果、そして状態密度の特殊性などが強磁性に及ぼす効果を調べるために、これらの特徴を抽出した幾分単純なモデルに基づいている。結果としてこれらの重要性が明らかになったわけだが、次に興味をひかれるのは、より現実的なモデルに対し、我々の一般化された Gutzwiller 近似を適用した時、どのような結論が得られるか、という点についてである。3.3で説明したことだが、理論を適用するには相関のない場合の、5重縮退した軌道からなる各バンドの状態密度が与えられれば良い。これは例えば Thalmeier-Falikov[21] によって与えられている。彼らの議論では Wannier 関数を基底にとっている。

彼らは一体近似に基づき、Hubbard 型の相互作用のみ考慮に入れ、原子内相関効果について議論している。一方 Oleś-Stollhoff[22] は（筆者は（論文3）執筆時点で気付いていなかったのだが）このバンド結果に基づき、Gutzwiller 的な近似を用いて強磁性について議論している。彼らはフント結合  $J$  は議論にとりいれるが、彼らが考慮に入れている相関効果は、3種類の演算子

$$\begin{aligned}
 O_{li}^{(1)} &= n_{li\uparrow}n_{li\downarrow}, \\
 O_{lij}^{(2)} &= n_{li}n_{lj}, \quad i \neq j \\
 O_{lij}^{(3)} &= \vec{S}_{li} \cdot \vec{S}_{lj}, \quad i \neq j
 \end{aligned}$$

で記述されるもののみである。さらにこれらに対応する Gutzwiller 因子をそれぞれ  $\eta^{(1)}, \eta^{(2)}, \eta^{(3)}$  とすると、彼らの用いる近似は、大雑把に言えば、エネルギー期待値を計算する際に  $1 - \eta^{(i)}$  に関して展開し、2 次のオーダーまでは残し、それ以上の寄与は無視する、というものである。(詳細は文献 [22] 参照。) したがってこの近似は電子相関の強い時には適当ではなくなる。<sup>9</sup>

これらの研究は、一体バンドに関しては我々の理論よりも定量的であるが、方法論においては我々の導いた結果を用いる方がよいように思われる。基底に Wannier 関数を用いている点は、3.3における議論からすれば、相互作用については、例えば観測されている自発磁化を再現するよう定める、といった具合に半経験的な取り扱いをすれば問題ないであろう。

以上のような観点から、我々の方法をより現実的なモデルに適用することは課題として興味深いものである。また金属強磁性の問題のみならず、一般に遷移金属やその酸化物で観測されている様々な磁性現象について、我々が以上紹介した一般的な理論を適用することも可能であり、これらもまた今後の課題として有意義な問題である。

我々が以上述べてきた理論では、運動エネルギー部分

$$T = \sum_{i,j,l,l'} t_{ji}^{ll'} c_{jl'}^\dagger c_{il}, \quad (3.24)$$

について、 $t_{ji}^{ll'} = t_{ji}^l \delta_{ll'}$  と仮定してきた。一般に Gutzwiller 近似を一般化した際には、hopping  $t_{ji}^{ll'}$  に対してはバンド指標  $l, l'$  に依存するバンド幅縮小因子  $q_{ll'}$  が掛かることになる (Appendix A)。このような軌道間遷移に対する Gutzwiller 近似の効果は我々の一般化によってはじめて生じてくる問題であり、未だよく研究されていないと思われる。この点もまた、非常に興味深い課題である。

---

<sup>9</sup>彼らはいろいろ議論しているが、結論として、 $O_{ij}^{(3)}$  で記述されるスピン間の相関効果、つまりフント結合、の重要性も指摘している。

# Chapter 4

## 理論 II

### 4.1 はじめに

変分原理に基づく方法は、金属強磁性のような非摂動的現象を調べる手段として極めて有用である。しかし現実には、常磁性状態で電子相関効果を十分取り入れ、エネルギー期待値を計算するのは非常に困難な作業となる。我々が前章で紹介した Gutzwiller の方法では、はじめに Gutzwiller 波動関数を導入するが、この変分関数を用い、変分原理に厳密に従いながら解析的に計算を進めることは限られた状況以外では不可能である。ここでこの困難を解消するための近似が Gutzwiller 近似であり、この近似を導入する点において理論は厳密さを失うのであった。

一方で、もし我々が「はじめに強磁性状態を仮定し、その安定性について調べる」といった問題に議論を限定するのならば、ある現実的な仮定のもとで定量的な議論も可能になる。前章の Gutzwiller 近似による議論では、強磁性が安定になる条件と常磁性が不安定になる条件は全く無関係というわけではないことを見た。しかし強磁性状態が安定であることは必ずしも（つまり理論的に厳密に）強磁性が基底状態として実現されることは意味しない。またこれは、常磁性状態が不安定であることすら必ずしも意味しない。それにもかかわらず金属強磁性という自明でない電子相関効果が重要となる物理においては、厳密に変分原理に従った議論は重要な意味をもつのである。我々がこの章で示すの

はまさしくこの問題に関してである。以下に見るように、議論が精密になったことを反映して Gutzwiller 近似では得られないような結論を得ることができる。<sup>1</sup>

ここに示す理論の利点は、変分原理に関する厳密さだけではない。電子の遍歴描像をとりつつフント結合効果を理論的に取り扱う際には、ほとんどの場合、その対角成分のみ考慮に入れ、非対角成分は無視してしまう。これは Gutzwiller 近似においてもそうであった。(3.4のコメント参照。)ところがこのことは純粹に理論的な見地からすれば容易に見過ごすことはできないのである。すなわちフント結合の横成分を無視するということは、系の持つ回転対称性をあからさまに破ってしまうことを意味する。一方理論的には、強磁性状態を自発的対称性の破れた状態とみなす時、この破れた対称性に関する自由度から質量ゼロの Goldstone モード、すなわちスピン波の存在が帰結される。これに関連して、強磁性状態に対する準粒子スペクトルの議論には準粒子とスピン波との多重散乱効果は無視できないことが、60年代後半から70年代にかけて数々の理論的研究により指摘されている。[23]そして、この準粒子エネルギーは、強磁性状態の安定性の議論に重要な役割を果たすのである。

以下では、特にニッケルに関して、バンド縮退およびフント結合の効果が、強磁性状態の安定化のメカニズムとして重要であり、さらに「6eV サテライト構造」を説明するためにも不可欠であることを示す。一方ここでは紹介しないが、「バンド縮退・フント結合効果」と「金属強磁性」の関わりを一般的な枠組から見ると、我々が念頭においている図式を4.1に示す。

表中一番上には単一バンド模型である Hubbard 模型が示されている。Hubbard 模型は当初は金属強磁性を調べるために導入された非常に単純な模型であり、現在に至るまで最も活発に議論されているのだが、今ではこのモデルにおいては強磁性は実現されにくいと考えられている。ただし、このことと矛盾するようではあるが、Nagaoka[4]は  $U = \infty$  とした Hubbard 模型で、粒子数が

<sup>1</sup>ただし以下の議論では、必ずしも議論の厳密性は強調しない。むしろニッケルを議論するため物理的側面を重視することになる。変分原理に基づく議論に関して、詳しくは(論文4)および(論文5)を参照。

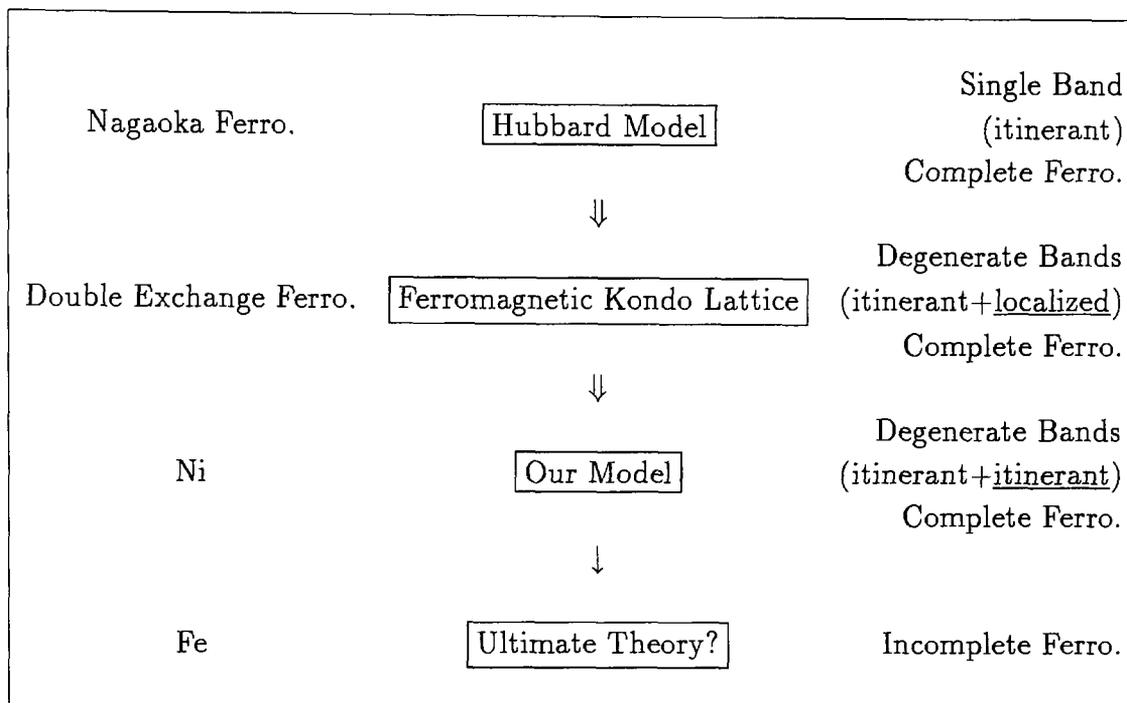


Table 4.1 金属強磁性の統一理論への道のり

サイト数より1個だけ多い（あるいは少ない；hopping  $t$ の符合による）場合について、ある種の格子構造に対しては基底状態が完全強磁性になることを厳密に証明している。我々の議論からすると、この特殊な状況そのものに興味があるわけではないのだが、単一バンド模型の強相関の極限において、もし強磁性が実現されるのならば、粒子数がサイト当たり1個—half-filling—近傍で最も起こりやすい、という点は事実である。これは変分計算によっても示される傾向である。<sup>2</sup> したがって、便宜上、我々は以下でこの half-filling 近傍の強磁性状態を「Nagaoka 強磁性」と呼ぶことにする。<sup>3</sup>

一方これに対し、バンドの縮退効果とそれに伴うフント結合効果を最も単純な形で導入するには、Hubbard 模型と局在スピン系をフント結合で結び付けた「強磁性 Kondo 格子模型」を考えれば良い。この模型は、マンガ酸化

<sup>2</sup> (論文4) 参照。

<sup>3</sup> 熱力学極限においても Nagaoka 強磁性状態が基底状態でありうるのか、という点に関しては、未だはっきりとした答は与えられていないようである。

物で観測される強磁性を説明するために用いられる、いわゆる「2重交換模型—double exchange model」を数学的に定式化したものであり、フント結合効果が最も自明な形で強磁性を引き起こしているため、この効果を調べるには適した模型となっている。この模型は、形式的に局在スピンのないものとしたときに Hubbard 模型の結果を再現する、すなわち Hubbard 模型を特殊な場合として含んでいることから、一般的な取り扱いが可能であれば、強磁性が実現されにくい Hubbard 模型と実現されやすい強磁性 Kondo 格子模型を比較することができ、強磁性発現機構の手掛かりを探ることができる。この意味で強磁性 Kondo 格子に対する扱いは遍歴強磁性理論における第一段階の一般化（図中上の2重矢印— $\Downarrow$ ）とみなせる。この一般化が（論文4）の主題である。

一方で金属ニッケルなどの遷移金属強磁性体においては局在スピンは存在せず、磁性を担う電子（ホール）は全て遍歴電子とみなされねばならない。このような状況をも取り扱えるように、強磁性 Kondo 格子で局在スピンを形成していた電子の遍歴性を考慮に入れることで、模型、及び理論はさらに一般化する。これが第二段階の一般化に相当する。当然この段階の一般化で、強磁性状態の安定性は強磁性 Kondo 格子模型におけるものより弱まる。我々の（論文5）における議論はこの部分に対応し、以下に示すニッケルに関する結果はその一部である。

以上の強磁性状態は全て完全強磁性であり、このとき基底状態における電子相関効果は重要ではないと期待される。一方、鉄で観測される不完全強磁性状態については、基底状態においても相関効果を考慮に入れる必要性があり、問題は極めて難しいものとなる。つまり、この点に関する研究は残された課題であるという意味で表中最下段に記してある。

## 4.2 モデル設定

厳密な変分原理にしたがって計算していく上で、我々はまず第一に、完全強磁性状態においては電子相関効果は存在しない、ということを仮定する。これは単一バンド模型である Hubbard 模型においては確かに成り立っている。な

ぜなら Pauli 原理のために同一スピンをもつ電子は相互作用しないためである。一般にバンドに軌道縮退があるときは、強磁性状態においても相互作用の効果はなくなる。しかし、第 2 章で見た通り、強磁性状態自身はバンド理論でよく記述され、かつ実験的にも強磁性状態そのものにおいて電子相関効果が重要になる例は示されていない。つまり、強磁性状態を一体近似で記述することは悪い近似ではないのである。むしろ我々が問題にすべきは強磁性状態からのずれ、つまり（少数の）スピンの反転に伴う自明でない電子相関効果である。

電子相関を無視すると、強磁性状態は上向きスピンをもつ 1 電子状態をフェルミ準位まで占有した状態として記述される。ここである 1 電子状態から電子を取りだし、かつ逆向きスピンをもつ電子を系に導入するとき自明ではない電子相関効果が現れる。反転スピンをもつ電子は他の電子を避けつつ運動するためである。しかしこの相関効果については 1 粒子の問題であるゆえ変分原理に基づく厳密な記述が可能となる。そしてこの時評価されるエネルギー変化が負となれば、その強磁性状態は安定な状態ではありえないことになる。なぜなら、ここで考えている過程は、第 3 章の図 3.1 における完全強磁性状態近傍のエネルギー変化、すなわち

$$\pm \left. \frac{\partial E(M)}{\partial M} \right|_{M=\mp M_0},$$

に他ならないからである。要するに、本章の主題はこのエネルギー評価に他ならない。<sup>4</sup>

まず我々が以下の議論で用いる Hamiltonian を示す。

$$H = T + V, \quad (4.1)$$

$$T = - \sum_{i,j,\mu,\nu,\sigma} t_{ij}^{\mu\nu} c_{i\mu\sigma}^\dagger c_{j\nu\sigma}, \quad (4.2)$$

$$V = U \sum_{i,\mu} \hat{n}_{i\mu\uparrow} \hat{n}_{i\mu\downarrow} + U' \sum_{i,\langle\mu\neq\nu\rangle} \hat{n}_{i\mu} \hat{n}_{i\nu} - J \sum_{i,\langle\mu\neq\nu\rangle} \mathbf{s}_{i\mu} \cdot \mathbf{s}_{i\nu}. \quad (4.3)$$

<sup>4</sup> 正確には、強磁性状態の局所的安定性を議論するには、スピン反転を伴う素励起として、以上「準粒子」によるものの他に「スピン波」の不安定性についても調べる必要がある。（論文 4）および（論文 5）においてこれらは議論されているが、結論は準粒子について得られる条件を調べれば十分、ということである。すなわち、スピン波の不安定性は準粒子のそれよりも厳しい条件を与えないため、局所的安定性を議論するに当たっては考慮から外しても構わない。

ここで,

$$\begin{aligned}
\hat{n}_{i\mu\sigma} &\equiv c_{i\mu\sigma}^\dagger c_{i\mu\sigma}, \\
\hat{n}_{i\mu} &\equiv \sum_{\sigma} \hat{n}_{i\mu\sigma} \\
\mathbf{s}_{i\mu} &\equiv \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} c_{i\mu\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\sigma, \sigma'} c_{i\mu\sigma'}, \quad (4.4)
\end{aligned}$$

であり,  $\boldsymbol{\sigma}$  は Pauli 行列である. 式 (4.3) の第 2 項, 及び第 3 項の和記号における,  $\langle \mu \neq \nu \rangle$  は, 各軌道の組  $\mu$  と  $\nu$  (ただし  $\mu \neq \nu$ ) について重複ないように和をとることを意味する.

運動エネルギー項については,

$$T = \sum_{k, \mu, \sigma} \varepsilon_{k\mu} c_{k\mu\sigma}^\dagger c_{k\mu\sigma}, \quad (4.5)$$

ただし,

$$\varepsilon_{k\mu} = - \sum_j t_{ij}^\mu e^{ik(r_j - r_i)}. \quad (4.6)$$

のようにバンド指標  $\mu$  について対角的であると仮定する. また, 相互作用項については,

$$\begin{aligned}
V &= U \sum_{i, \mu} \hat{n}_{i\mu\uparrow} \hat{n}_{i\mu\downarrow} \\
&+ \left(U' - \frac{J}{4}\right) \sum_{i, \langle \mu \neq \nu \rangle, \sigma} \hat{n}_{i\mu\sigma} \hat{n}_{i\nu\sigma} + \left(U' + \frac{J}{4}\right) \sum_{i, \mu \neq \nu} \hat{n}_{i\mu\uparrow} \hat{n}_{i\nu\downarrow} \\
&- \frac{J}{2} \sum_{i, \langle \mu \neq \nu \rangle} (s_{i\mu}^+ s_{i\nu}^- + s_{i\mu}^- s_{i\nu}^+), \quad (4.7)
\end{aligned}$$

ただし,

$$\mathbf{s}_{i\mu}^\pm \equiv (s_{i\mu})_x \pm i(s_{i\mu})_y, \quad (4.8)$$

すなわち,

$$\begin{aligned}
s_{i\mu}^+ &= c_{i\mu\uparrow}^\dagger c_{i\mu\downarrow}, \\
s_{i\mu}^- &= c_{i\mu\downarrow}^\dagger c_{i\mu\uparrow}, \quad (4.9)
\end{aligned}$$

と書き換えられるが、本節はじめに述べた通り、

$$U' = \frac{J}{4}, \quad (4.10)$$

と仮定し、強磁性状態での電子相関を無視する。このとき、

$$V = U \sum_{i,\mu} \hat{n}_{i\mu\uparrow} \hat{n}_{i\mu\downarrow} - \frac{J}{2} \sum_{i, \langle \mu \neq \nu \rangle} \left( s_{i\mu}^+ s_{i\nu}^- + s_{i\mu}^- s_{i\nu}^+ - (\hat{n}_{i\mu\uparrow} \hat{n}_{i\nu\downarrow} + \hat{n}_{i\mu\downarrow} \hat{n}_{i\nu\uparrow}) \right), \quad (4.11)$$

となり、仮定から強磁性基底状態  $|F\rangle$  は

$$|F\rangle \equiv \prod_{\epsilon_{k\mu} < \epsilon_{f\mu}} c_{k\mu\uparrow}^\dagger |0\rangle, \quad (4.12)$$

によって与えられる。ただし  $|0\rangle$  は真空であり、 $\epsilon_{f\mu}$  はフェルミエネルギーである。仮定(4.10)により、相互作用パラメーターは  $U$  と  $J$  の2つになり、それぞれ同一軌道よりなる1重項、及び、異なる軌道よりなる1重項のエネルギーを表すことになる。ここで3重項のエネルギーは0と仮定することになる。<sup>5</sup>

我々のモデルハミルトニアンは(4.5)と(4.11)よりなる。ここで詳しくは述べないが、以上のモデルは特殊な場合として、強磁性 Kondo 格子模型や Hubbard 模型を含む。これら特殊例については(論文4)で議論されている。

### 4.3 変分計算

強磁性状態が(4.12)で与えられる時、自発磁化と反対向きスピンをもつ準粒子を生成する演算子を次のように仮定しよう。

$$C_{k\mu\downarrow}^\dagger = \frac{1}{\Lambda} \sum_{i,j} e^{ikr_i} \left( h_U c_{i\mu\downarrow}^\dagger + \sum_{\nu} h_{j-i\mu}^{\nu} s_{i\nu}^- c_{j\mu}^\dagger \right). \quad (4.13)$$

ただし、以下でもそうだが、ここで  $c_{j\mu}^\dagger$  のようにスピン指標を省略してある演算子については、自発磁化と同じ向きのスピン、すなわち  $\uparrow$ -スピンをもつものと

<sup>5</sup>第2章の図2.3では、 $U(^3F) \approx 0\text{eV}$  と評価されている。

する. また, ここで現れる  $h_U$  や  $h_{j-i\mu}^\nu$  はパラメーターであり, その値は変分により定められる.

この準粒子に対するエネルギー期待値は

$$E_{k\mu\downarrow} = \frac{\langle F | C_{k\mu\downarrow} [H, C_{k\mu\downarrow}^\dagger] | F \rangle}{\langle F | C_{k\mu\downarrow} C_{k\mu\downarrow}^\dagger | F \rangle}, \quad (4.14)$$

で与えられるが, これは  $\{c_{i\sigma}, c_{j\sigma}^\dagger\} = \delta_{ij}$  などの交換関係を用いた初等的な計算により評価できる. 結果は

$$\begin{aligned} n_{k\mu} &= \langle F | c_{k\mu\uparrow}^\dagger c_{k\mu\uparrow} | F \rangle, \\ n_\mu &= \sum_k n_{k\mu}, \end{aligned} \quad (4.15)$$

を用いて,

$$\begin{aligned} \langle F | C_{k\mu\downarrow} C_{k\mu\downarrow}^\dagger | F \rangle &= \frac{1}{\Lambda} \sum_{k_1, \nu} n_\nu |h_{k_1\mu}^\nu|^2 + \left| h_U + \frac{1}{\Lambda} \sum_{k_1} h_{k_1\mu}^\mu \right|^2, \quad (4.16) \\ \langle F | C_{k\mu\downarrow} [H, C_{k\mu\downarrow}^\dagger] | F \rangle &= \frac{1}{\Lambda} \sum_{k_1, \nu} |h_{k_1\mu}^\nu|^2 \left( n_\nu \varepsilon_{k_1\mu} + \frac{1}{\Lambda} \sum_{k_2} n_{k_2\nu} (\varepsilon_{k-k_1+k_2\nu} - \varepsilon_{k_2\nu}) \right) \\ &+ \left| h_U + \frac{1}{\Lambda} \sum_{k_1} h_{k_1\mu}^\mu \right|^2 \varepsilon_{k\mu} + g_\mu |h_U|^2 \quad (4.17) \\ &+ \frac{J}{2} \sum_{\nu(\neq\mu)} n_\nu \left( n_\mu \sum_{k_1} |h_{k_1\mu}^\mu - h_{k_1\mu}^\nu|^2 + \left| \sum_{k_1} (h_{k_1\mu}^\mu - h_{k_1\mu}^\nu) \right|^2 \right), \end{aligned}$$

となる. ただしここで,  $h_{k\mu}^\nu$  は

$$h_{k\mu}^\nu = (1 - n_{k\mu}) \frac{1}{\sqrt{\Lambda}} \sum_i h_{i\mu}^\nu e^{-ikr_i},$$

で定義される. 一方パラメーター  $g_\mu$  は

$$2S_f \equiv 2S - n_\mu, \quad (4.18)$$

$$2S \equiv \sum_\mu n_\mu, \quad (4.19)$$

で与えられる  $S_f$  を用いて,

$$g_\mu \equiv Un_\mu + JS_f, \quad (4.20)$$

で定義され, 物理的には1体 (Hartree-Fock, Stoner) 近似における交換分裂<sup>6</sup>を表す. 当然, Hubbard 模型では第1項のみ得られる. 第2項の  $J$  に依存する部分は, バンド間フント結合のうち, 縦成分の寄与によるものである. パラメーター  $g_\mu$  は以下においても相互作用パラメーターの代りに用いることになる.

実際に変分するに当たって, 簡単のために新たにパラメーター  $h_J$  を導入する.

$$h_{k\mu}^\nu = h_J h_{k\mu}^\mu. \quad (4.21)$$

つまり  $h_J$  は  $h_{k\mu}^\nu$  の代りに導入される変分パラメーターである. (4.21) を代入し, (4.14) を  $h_{k\mu}^\mu$ , 及び  $h_U$  に関して変分をとると, 固有方程式

$$E_{k\mu\downarrow} - \varepsilon_{k\mu} = \Sigma_\mu(k, E_{k\mu\downarrow}), \quad (4.22)$$

$$\Sigma_\mu(k, E_{k\mu\downarrow}) = \frac{g_\mu(1 - j_\mu \tilde{\rho})}{1 - (g_\mu + j_\mu) \tilde{\rho}}, \quad (4.23)$$

が得られる. ただし,  $\tilde{\rho}$  は, スピン波の分散関係に対応する関数

$$\omega'_{\mu q} \equiv \frac{1}{2S_f h_J + n_\mu} \frac{1}{\Lambda} \sum_{k_2, \nu} (h_J + (1 - h_J) \delta_{\mu\nu}) n_{k_2\nu} (\varepsilon_{q+k_2\nu} - \varepsilon_{k_2\nu}), \quad (4.24)$$

を用いて,

$$\tilde{\rho} \equiv \frac{1}{\Lambda} \sum_{k_1} \frac{1 - n_{k_1\mu}}{(2S_f h_J + n_\mu)(E_{k\mu\downarrow} - \omega'_{\mu k-k_1} - \varepsilon_{k_1\mu}) - n_\mu j_\mu}, \quad (4.25)$$

で定義される. ここで,  $j_\mu$  は

$$j_\mu \equiv JS_f(1 - h_J)^2, \quad (4.26)$$

<sup>6</sup> 「交換分裂」  $\Delta_k$  は, スピンの向きは異なるが, 同じ  $k$  をもつ2準粒子間のエネルギー差,  $\Delta_k \equiv |\varepsilon_{k\downarrow} - \varepsilon_{k\uparrow}|$  によって定義され, エネルギーの単位をもつ量である. これは1体近似においては  $k$  に依らない値をとる.

で定義され, フント結合の横成分による効果を表すパラメータである.

以上の表式においては  $h_J$  は変分パラメータとして残してある. したがってこのパラメータは, (4.22) の解として  $E_{k\mu\downarrow}$  を  $h_J$  の関数として求めた後に最小の  $E_{k\mu\downarrow}$  を与えるべく定められるべき量である. しかしながら, 特殊例として  $h_J = 1$  とした場合を考えるのは教育的である.

このとき, 上で示した式は

$$E_{k\mu\downarrow} - \varepsilon_{k\mu} - \Sigma_\mu(k, E_{k\mu\downarrow}) = 0, \quad (4.27)$$

ただし,

$$\Sigma_\mu(k, \omega) = \frac{g_\mu}{1 - \Sigma_\mu^0(k, \omega)/g_\mu}, \quad (4.28)$$

となる. ここで,

$$\Sigma_\mu^0(k, \omega) = \frac{g_\mu^2}{2S} \frac{1}{\Lambda} \sum_{k_1} \frac{1 - n_{k_1\mu}}{\omega - \omega_{0k-k_1} - \varepsilon_{k_1\mu}}, \quad (4.29)$$

であり,  $\omega_{0q}$  は

$$\omega_{0q} = \frac{1}{2S} \cdot \frac{1}{\Lambda} \sum_{k,\mu} n_{k\mu} (\varepsilon_{k+q\mu} - \varepsilon_{k\mu}), \quad (4.30)$$

で定義され, ( $U = J = \infty$  の場合の) 乱雑位相近似 (RPA) によるスピン波の分散を表す (論文 4). したがって (4.28) で定義される  $\Sigma_\mu(k, \omega)$  はスピン波との多重散乱効果を表す自己エネルギーと解釈できることがわかる. 我々の模型においてはバンドの縮退を無視する時, すなわち上式 (4.28) において  $2S = n_\mu$ , 及び  $g_\mu = Un_\mu$  の置換えをしたとき (あるいは (4.13) において  $h_J = 0$  として計算したとき) に Hubbard 模型を用いた場合の結果を再現するが, この結果については既に多くの著者 [23] により様々な方法により得られていることをコメントしておく. つまり我々の模型, 及び方法は Hubbard 模型に基づく議論を一般化したものになっている, という点を強調しておきたい.

また, 最近接サイト数  $z$  の強束縛-tight binding-バンドを仮定すると式 (4.30) は

$$\omega_0(q) = \sum_{\delta} t_{\text{mag}} (1 - e^{iq\delta}), \quad (4.31)$$

$$\begin{aligned}
t_{\text{mag}} &\equiv -\frac{t}{2S} \cdot \frac{1}{\Lambda} \sum_k n_k e^{ik\delta}, \\
&= \frac{1}{2S_z} |\epsilon_g|,
\end{aligned} \tag{4.32}$$

と書き換えられる. ここで,  $\delta$  は最近接サイトを結ぶ vector であり,  $\epsilon_g$  は

$$\epsilon_g \equiv \Lambda^{-1} \sum_k n_k \epsilon_k \quad (< 0), \tag{4.33}$$

で定義され, 基底状態 (4.12) のサイト当たりの運動エネルギーを表す. これは, サイト当たりの基底状態エネルギーにはほかならない. このパラメーターは電子の遍歴性を示す量であり, Gutzwiller 近似において重要な役割を果たしていた量である. つまり本章の議論においては, 強磁性に対する電子の遍歴性の効果はこのスピン波の「硬さ」<sup>7</sup> に対応する部分に入り込んでくる. 無論, 電子相関効果に関するより正確な議論によれば, この「硬さ」はより「軟らかく」なる. つまり, 既に指摘したように, 電子相関効果は系に特徴的なエネルギースケールを小さくする.<sup>8</sup>

## 4.4 ニッケル

計算上簡単のため, ニッケルを記述するモデルとしては, Edwards-Hertz[24] によって用いられたものを採用する. つまり, 以下のように球対称な  $k$  依存性をもつ  $\epsilon_k$  を仮定する.

$$\epsilon_k = \begin{cases} \frac{k^2}{2m_1} & 0 \leq k \leq k_1 \\ \frac{k^2}{2m_2} - C & k_1 \leq k \leq k_D \end{cases}, \tag{4.34}$$

ここで  $k_D = (6\pi^2)^{1/3}$  は, バンドを完全に占有したとき ( $k = k_D$ ) サイト当たり 1 個の粒子密度 ( $n = 1$ ) を与えるよう定められる, いわば「cut off」である. パ

<sup>7</sup>長波長極限  $q \rightarrow 0$  における表式,  $\omega_q = Dq^2$  の  $D$  をスピン波の「硬さ」—stiffness—と呼ぶ. 今の例では  $D = t_{\text{mag}}$  である.

<sup>8</sup> (論文 4) (論文 5) 参照.

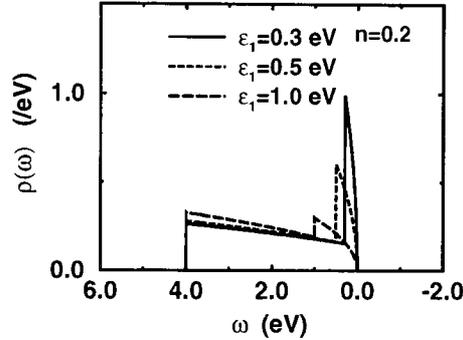


Figure 4.1 無相関状態における状態密度 $\rho(\varepsilon)$ . バンド幅 $W = 4\text{ eV}$ とし、ピーク位置にフェルミ準位があるとき( $\varepsilon_f = \varepsilon_1$ ) 粒子密度 $n_0 = 0.2$ を与える. 図では $\varepsilon_1 = 0.3, 0.5$ および $1\text{ (eV)}$ の場合について示されている.

ラメーターについては、まず $k = k_1$ のとき $n = 0.2$ を与えるように $k_1$ を定め、この時のエネルギー $\varepsilon_{k_1}$ が $\varepsilon_{k_1} = \varepsilon_1$ となるよう $m_1$ を定める. ここで新しく導入される $\varepsilon_1$ は、バンドの状態密度の形を特徴づけるパラメーターである (図4.1参照). 残るパラメーター $m_2, C$ については、 $k = k_1$ においてエネルギーが連続につながり、かつバンド幅 $W$ が $4\text{ eV}$ となるように定める.

強磁性ニッケルをモデル化するに当たっては、バンドの縮重度を3重縮退とし、その各々のバンドが上の $\varepsilon_k$ で記述され、Fermi準位 $\varepsilon_f = \varepsilon_1 = 0.3\text{ eV}$ , Fermi波数 $k_f = k_1$ でサイト、軌道当たり0.2個のホールが占めるとする.

また、式(4.25)で必要になるスピン波の分散関係については、

$$\omega'_q = Dq^2, \quad (4.35)$$

を代入する. ただし、ここで $D$ は $Dk_1^2 = 0.2\text{ eV}$ を与えるように定められる.[24] これはニッケルに対し妥当な値である.

## 計算結果

計算結果を示すに当たって、以下では相互作用パラメーターとしては $U$ の代わりに $g/n$  (いま考えているモデルにおいては、 $g_\mu$  (4.20) は $\mu$ に依存しない) を採

用する. このパラメーターは軌道縮退がない場合 ( $J = 0, h_J = 0$ )  $g/n = U$  を与え, 3重縮退バンドでは  $g/n = U + J$  となるが, 後者の  $J$  の寄与 (フント結合の縦成分) は一体近似においても与えられるものであるため, この分は強磁性安定性に対する独立な寄与としては考慮しない. したがって, 我々の用いるパラメーターは  $g/n$  および  $J$  (フント結合の横成分), そして  $n$  である.

また, 強磁性状態の安定性に対する相境界を以下に示すが, これは

$$E_{K\downarrow} - \varepsilon_f = 0, \quad (4.36)$$

で定められるものである. ただしここで  $E_{K\downarrow}$  は (4.22) の解であり, 運動量  $K$  としては仮定しているバンド (4.34) の「底」に対応する  $K = 0$  とする. この式の左辺は, Fermi 準位にある  $\uparrow$ -スピンをもつホールを,  $\downarrow$ -スピンをもつ状態  $E_{K\downarrow}$  に移すのに要するエネルギーである. この量は強磁性状態が安定であるならば正とならなければならない.

前節の変分計算において  $h_J$  は変分パラメーターとして残しておいた. しかしながら, 強磁性状態の安定性を議論するのであれば, パラメーター空間における様々な  $h_J$  に対する条件 (4.36) の包絡線が真の安定性の閾値を与えることになるため,  $h_J$  について変分をとる必要はないことになる. これは, 我々の議論が変分原理に基づいているために, 不安定性はある  $h_J$  に対して示されさえすればよいためである.

- まず, ニッケルを念頭におき  $\varepsilon_1 = 0.3 \text{ eV}$  とした場合に対する相図を Fig.4.2 に示す. 横軸は  $n$ , 縦軸は  $g/n$  をとり, 単一バンドに対する結果 ( $J = 0, h_J = 0$ ) と 3重縮退バンドに対する結果 ( $J = 1.5$ ) が示されている. ニッケルに対しては,  $g/n \lesssim 4 \text{ eV}$ ,  $n = 0.2$  を仮定すべきであるが, このパラメーターに対して強磁性が安定であるためにはバンド縮退とフント結合の効果が必要不可欠であることがみてとれる.
- 次に特徴的な状態密度の構造の重要性について示した図を Fig.4.3 に示す. 横軸は  $\varepsilon_1$ , 縦軸は  $g/n$  である. パラメーター  $\varepsilon_1$  と状態密度の関係について

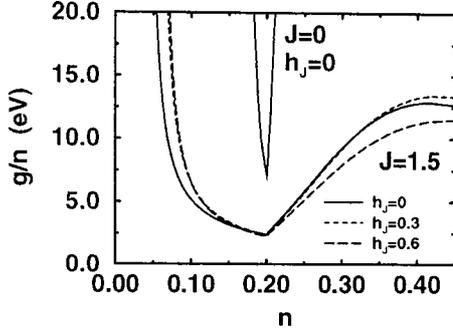


Figure 4.2 曲線より下の領域で強磁性状態は不安定である.  $\varepsilon_1 = 0.3$  としている.

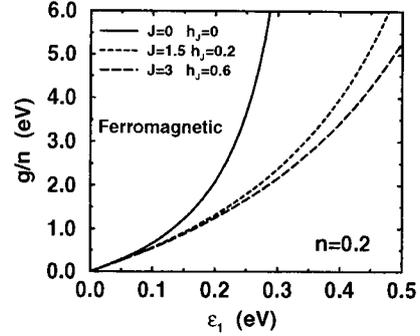


Figure 4.3 曲線より下の領域では強磁性状態は不安定である.

ては図 4.1 に示してある. バンド構造は,  $\varepsilon_1$  が小さいほど特異的になり強磁性に有利になる.

ニッケルに対して  $(\varepsilon_1, g/n) \simeq (0.3, 4.0)$  eV と考えると, Fig.4.3は, 強磁性状態の安定性に対して, フント結合効果のみならず, 状態密度の特殊性 ( $\varepsilon_1 \lesssim 0.4$ ) も必要であることを示している.

- 式 (4.23) で与えられる  $\Sigma(k, \omega)$  を用いて,

$$\rho(\omega) \equiv -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{1}{\Lambda} \sum_k \frac{1}{\omega - (\varepsilon_k - \varepsilon_f) - \Sigma(k, \omega)}, \quad (4.37)$$

で定義される状態密度  $\rho(\omega)$  を計算した結果を Fig.4.4 に示す. ここで,  $\varepsilon_1 = 0.3$  eV であり,  $E_{k=0\downarrow}$  を最小にするよう  $h_J = 0.2$  とした. また計算においては簡単のために,  $\omega_q$  を  $q$  について平均を取った量  $\bar{\omega}_q \equiv \frac{3}{5} D k_D^2$  で置き換えている. これにより自己エネルギー  $\Sigma(k, \omega)$  の  $k$ -依存性を無視することになるが, 以下でみる「サテライト構造」の位置を調べるに当たっては悪い近似ではないと思われる.

図中破線で示されているのは一体近似による結果である. この図で重要なのは強磁性状態を安定に保ちつつ ( $\omega - \varepsilon_f < 0$  で  $\rho(\omega) = 0$ ) 「6eV サ

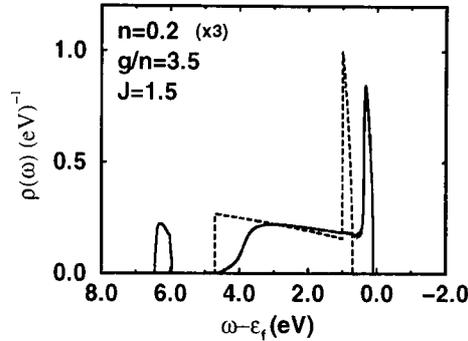


Figure 4.4 状態密度 $\rho(\varepsilon)$ .  $\varepsilon_1 = 0.3$  としている.

「テライト構造」を再現している点である。これはバンド縮退およびフロント結合の効果なくしては不可能である。

## コメント

以上の議論において、特に $\rho(\omega)$ を定義した(4.37)において、式(4.23)で与えられる $\Sigma(k, \omega)$ を $\downarrow$ -スピンをもつ準粒子の自己エネルギーと解釈した。しかし、我々の変分原理を用いた導出法において、この解釈は始めから自明なものではない。我々の $\Sigma(k, \omega)$ が真に自己エネルギーを意味することを示すには Green 関数を用いた議論が必要となる。ところが一般にフロント結合を(横成分をも含め)正確に考慮に入れる時、どのように(無摂動) Green 関数を定義し、さらにどのように自己エネルギーに対する表式を導出すればよいか、という問題は簡単ではない。

我々が $\Sigma(k, \omega)$ を自己エネルギーと解釈する理由は、我々の模型が特殊な場合として Hubbard 模型を含み、さらにこの(特殊な)場合に対する我々の結果が、Hubbard 模型において摂動の無限次までの足し上げにより得られる結果と一致する、という事実からの類推にすぎない。

もう一点、変分計算の妥当性について。条件(4.36)は、運動量 $K - k_f$ をもつ状態のエネルギーが基底エネルギーと等しいことを表現しているとみなせる。一方エネルギー評価に変分原理が適用できるためには、評価される状態のエネルギーは実数でなければならない(あるいは虚数部が十分小さくなければならない)。(この点については30ページで述べた。)

結果としてわかることであるが、我々の計算の範囲内では確かに、 $K = 0$ に対応する状態は有限の寿命を持たない。つまり、このとき、(4.36)の解は実数解となるのである。これは $E_{k\downarrow}$ を定める式中、自己エネルギー部分において、運動量・エネルギー空間で関与する領域にスピン波の weight

が存在しないためである。しかし、当然、このことが任意の運動量  $k$  について成り立つわけではない。一般には (4.36) の解は複素解となるのである。このような場合に対しても、(自己エネルギーとして) 変分により得られた  $\Sigma(k, \omega)$  の妥当性を仮定する直接の動機は、やはり Hubbard 模型に対する結果からの類推である。

## 結論

我々は、第3章の一般化したGutzwiller近似を用いた議論、および第4章の金属強磁性の一般模型に対する厳密な変分計算から、ともに、ニッケルに代表される3d-遷移金属における金属強磁性の起源として、フェルミ準位における高い状態密度のみならず、原子内フント結合効果も必要不可欠であるという結論を得た。

必要不可欠と言うが、これは強磁性を説明するためにはフント結合効果は考慮に入れねばならないが、フント結合効果のみにより強磁性が実現されるというわけではないことを意味する。したがって、この点において、鉄、コバルトおよびニッケルの強磁性は、二重交換模型で記述されるマンガン酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  ( $M=\text{Ca}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ ) の金属強磁性とは異なっている。しかしながら、第4章で導入した一般的な模型に基づき示されるように、遷移金属の強磁性も酸化物のそれも「フント結合効果」を共通接点として統一的に取り扱うことが可能であり、しかもこのことで金属強磁性理論はより包括的になり、かつ概念的に単純明解なものとなると我々は考える。特に強調したいのは、フント結合効果に代表される原子内相関効果を、金属状態において、運動量空間に基底をとりつつ考慮に入れることの難しさである。一般に「電子相関」というと、Hubbard模型の同一サイト上の $U$ による効果を指す場合がほとんどであり、我々が重要であると終始指摘してきたフント結合効果 $J$ の正確な取り扱いが敬遠されてきた。理由は、フント結合の横成分は準粒子のスピンを反転させるため、この扱いは難しいものとなるためである。我々は変分計算を用いることでこの困難を避けたが、この点、フント結合効果に限らず、一般的に原

子内相関効果の遍歴電子に与える影響に関する研究は今後の課題となるであろう。

議論を絶対零度に限定することで変分計算が適用でき、しかもある意味で統一的な理論を提出し、議論することすら可能となる。しかしながら、強磁性体に限らず、一般に金属磁性体の有限温度における振舞いは通常金属のそれとは異なることはよく知られている。これも電子相関効果のなせる技であるが、まさしくこの磁気転移温度を低くした相関効果が、有限温度の物理の取り扱いを困難なものにしている。実際には、有限温度で示されるこれら金属磁性体の「異常な」物理を理論的に取り扱うには、摂動的手法を用いるにしても、なんらかの方法により相互作用に関して無限次までの寄与を考慮に入れる必要がある。さらに磁性状態が対象であるとき、有限温度における議論では、対称性の破れを伴った系全体の状態そのものを自己無撞着に記述せねばならず、これは準粒子に関しての議論でことが足りる常磁性状態の場合に比べ格段に難しい問題を提供することになる。今現在、有限温度における金属磁性体の振舞い（電子相関効果）に関する理論的研究は発展途上にある、といってもよいであろう。この点は今後も、最も難しく、かつ最も重要な問題の1つとして残された課題であり続けることであろう。

## 謝辞

本論文を書き上げるに至るまで、5年間にもおよぶ山田耕作教授の指導に感謝します。

凝縮系物性理論セミナーや議論を通じて山田研、大見研、池田研の構成員の皆からいろいろ勉強させて頂きました。またこれまで、数値計算、論文執筆や作図ほか、日常的なことにいたるまで物性理論のワークステーションを利用させて頂きました。これら運営・管理に携わった方々すべてに対し感謝します。特に本稿執筆当初における、山田研の一宮氏、依田氏、蔵本研の水口助手、狐崎氏をはじめとするスーパーユーザーの方々の助言、尽力なくしてはこの稿を書き上げることはできませんでした。そのほかこれまで、陰に陽に、物性理論のメンバーすべての方々にお世話になったことを言い尽くすことはできません。すべての方々に感謝します。

当論文、および研究の後半部は日本学術振興会の援助の下になされたものです。よってここに感謝します。

## 参考文献

(論文 1 ~ 5) については本文中 1.6 を参照.

- [1] M. C. Gutzwiller, Phys. Rev. Lett. **10** (1963) 159; Phys. Rev. **134** (1964) 923; Phys. Rev. **137** (1965) 1726.
- [2] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **276** (1963) 238; *ibid.*A **277** (1964) 237; *ibid.*A **281** (1964) 401.
- [3] J. Kanamori, Prog. Theor. Phys. **30** (1963) 275.
- [4] Y. Nagaoka: Phys. Rev. **147** (1966) 392.
- [5] J. H. Van Vleck, Rev. Mod. Phys. **25**, 220 (1953).
- [6] C. Herring, in *Magnetism, Vol. IV*, edited by H. Suhl (Academic, New York, 1964).
- [7] 金森順次郎, 磁性理論の進歩, 守谷, 金森編 (裳華房, 1982) .
- [8] V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, (Pergamon, 1978).
- [9] J. F. Janak, Phys. Rev. **B16** (1977) 255.
- [10] E. Antonides, E. C. Janse and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. **B15** (1977) 1669.

- [11] P. Bennett, J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, A. Lenseink and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. **B27** (1983) 2194.
- [12] J. C. Fuggle, P. Bennett, F. U. Hillebrecht, A. Lenseink and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 1787.
- [13] R. J. Smith, J. Anderson, J. Hermanson and G. J. Lapeyre, Solid State Commun. **21** (1977) 459.
- [14] D. E. Eastman, F. J. Himpsel and J. A. Knapp, Phys. Rev. Lett. **44** (1980) 95.
- [15] H. Yokoyama and H. Shiba, J. Phys. Soc. Jpn. **56** (1987) 1490.
- [16] W. Metzner and D. Vollhardt, Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 121; Phys. Rev. **B37** (1988) 7382.
- [17] W. Metzner, Z. Phys. **B77** (1989) 253; F. Gebhard, Phys. Rev **B41** (1990) 9452.
- [18] K. A. Chao and M. C. Gutzwiller, J. Appl. Phys. **42** (1971) 1420; K. A. Chao, Phys. Rev **4** (1971) 4034; K. A. Chao, J. Phys. C: Solid State Phys. **7**, 127 (1974)
- [19] T. Ogawa, K. Kanda and T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. **53** (1975) 614.
- [20] D. Vollhardt, Rev. Mod. Phys. **56**, (1984) 99.
- [21] P. Thalmeier and L. M. Falikov, Phys. Rev. **B20** (1979) 4637.
- [22] A. M. Oleś and G. Stollhoff, Phys. Rev. **B29** (1984) 314.
- [23] D. M. Edwards, J. Appl. Phys. **39** (1968) 481; U. Brandt, Z. Phys. **244**(1971) 217; L. M. Roth, Phys. Rev. **186** (1969) 428; J. A. Hertz and D. M. Edwards, J. Phys. **F3** (1973) 2174;

[24] D. M. Edwards and J. A. Hertz, *J. Phys.* **F3** (1973) 2191.

# Appendix A

## 式 (3.18) の導出

### A.1 $\eta^{(p)}$ と $\nu^{(p)}$ の間の関係式

まずバンドに軌道縮退のある場合に一般化した Gutzwiller 波動関数を以下のように書く.

$$|\Psi\rangle = \prod_{\mathbf{p}, \{l_1, \dots, l_p\}} \left[ 1 - \left( 1 - \eta^{(p)}(l_1, \dots, l_p) \right) \hat{\nu}_i^{(p)}(l_1, \dots, l_p) \right] |\Psi_0\rangle. \quad (\text{A.1})$$

ここで  $\eta^{(p)}(l_1, \dots, l_p)$  は  $\hat{\nu}^{(p)}(l_1, \dots, l_p)$  に対応する Gutzwiller 因子である. なお, 記法については本文 3.3 を参照.

まずこの波動関数のノルムは, 空間的相関を無視する Gutzwiller 近似のもとで次のようになる.

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \prod_{\mathbf{p}} \sum_{\{\bar{\nu}^{(p)}\}} \left[ \eta^{(p)}(l_1, \dots, l_p) \right]^{2\bar{\nu}^{(p)}(l_1, \dots, l_p)} N(L, \{N(l_i)\}, \{\bar{\nu}^{(p)}\}) P(L, \{N(l_i)\}). \quad (\text{A.2})$$

ただし表式中バー ( ) のついた量  $\bar{\nu}^{(p)}(l_1, \dots, l_p)$  は, 配置  $\{l_1, \dots, l_p\}$  の総数を, そして  $N(l_i)$  は  $l_i$  軌道を占有する配置の総数を表す. これらを用いて, (A.3) における  $N$  や  $P$  は

$$N(L, \{N(l_i)\}, \{\bar{\nu}^{(p)}\}) = \frac{L!}{\prod_{\mathbf{p}} \prod_{\{l_1, \dots, l_p\}} \bar{\nu}^{(p)}(l_1, \dots, l_p)!}, \quad (\text{A.3})$$

および

$$P(L, \{N(l_i)\}) = \prod_i n(l_i)^{N(l_i)} (1 - n(l_i))^{L - N(l_i)}, \quad (\text{A.4})$$

ただし

$$n(l_i) \equiv \frac{N(l_i)}{L},$$

で与えられ、これらはそれぞれ、配置の数  $\{\bar{\nu}^{(p)}\}$  が与えられた時の「場合の数」と、その配置が無相関状態に含まれる「確率」を表す。

Gutzwiller 近似において、(A.3) における  $\bar{\nu}^{(p)}$  についての和は、熱力学極限 ( $L \rightarrow \infty$ ) において最大の寄与をする項で近似される。すなわち、

$$\frac{d}{d\bar{\nu}^{(p)}(l_1, \dots, l_p)} \log \langle \Psi | \Psi \rangle = 0, \quad (\text{A.5})$$

( $p \geq 2$ ) より、 $\bar{\nu}^{(p)}$  と  $\eta^{(p)}$  との関係式、

$$\left[ \eta^{(p)}(l_1, \dots, l_p) \right]^2 = \frac{(\nu^{(0)})^{p-1} \nu^{(p)}(l_1, \dots, l_p)}{\nu^{(1)}(l_1) \dots \nu^{(1)}(l_p)} \quad (\text{A.6})$$

が得られる。ただしここで、バー ( ) のついていない量は

$$\nu^{(p)}(l_1, \dots, l_p) \equiv \frac{\bar{\nu}^{(p)}(l_1, \dots, l_p)}{L}$$

で定義され、サイト当たりの「確率」を表す。(式 (A.5) から (A.6) を導くには、 $N(L, \{N(l_i)\}, \{\bar{\nu}^{(p)}\})$  において  $\bar{\nu}^{(p)}$  を変化させたとき影響をうけるのは、粒子数保存 (3.13) を通じて  $\bar{\nu}^{(1)}(l_i)$  ( $i = 1, \dots, p$ )、及び確率保存 (3.14) を通じて  $\bar{\nu}^{(0)}$  であることに注意しつつ、熱力学極限において階乗  $N!$  に Stirling の公式を用いれば良い。)

## A.2 $\langle \Psi | c_{j'l'}^\dagger c_{il} | \Psi \rangle$ の評価

Gutzwiller 近似による計算は、単なる「数えあげ問題」に帰することができることが知られている。[1, 18, 19, 20] つまり Gutzwiller projection に関する計算の過程では、粒子間の空間的な相関は全く考慮されない。したがって、「 $q$ -因子」を評価する際には、

$$\frac{\langle \Psi | c_{j'l'}^\dagger c_{il} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \rightarrow r_{c_{l'}^\dagger} r_{c_i} \frac{\langle \Psi_0 | c_{j'l'}^\dagger c_{il} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}, \quad (\text{A.7})$$

というように生成, 消滅両演算子の寄与についてそれぞれ独立に考えても結果は同じとなる.

Fig.3.2 (ただし,  $i$  サイトについて  $l_1 \rightarrow l$  および  $j$  サイトについて  $l_1 \rightarrow l'$  と読み換える) に示す hopping 過程に対して,  $r_{c_i}$  の計算に必要な因子は, Gutzwiller パラメーター  $\eta^{(p)}$  と  $\eta^{(p-1)}$  の他は以下の比である. すなわち

$$\frac{N(L-1, N(l_1)-1, \dots, N(l_{p-1})-1, N(l)-1; \dots)}{N(L, N(l_1), \dots, N(l_{p-1}), N(l); \dots)} = \frac{\nu^{(1)}(l_1) \dots \nu^{(1)}(l_{p-1}) \nu^{(1)}(l)}{(\nu^{(0)})^{p-1}}, \quad (\text{A.8})$$

および

$$\frac{P(L-1, N(l)-1)}{P(L, N(l))} = \frac{1}{n(l)}. \quad (\text{A.9})$$

上式で  $N$  の引数中セミコロ (;) 以下,  $\dots$  は分母分子で共通な部分をあらわす. ( $r_{c_i}$  の計算においては, 考えているサイト  $i$  ( $l_1, \dots, l_{p-1}$  は占有されている) で軌道  $l$  は占有されていなければならない. つまり残り  $N(l)-1$  は他の  $L-1$  サイトに含まれる. (A.8) を求めるには, 熱力学極限で Stirling の公式を用いると簡単である.)

したがって結局,

$$\begin{aligned} r_{c_i} = & \frac{\nu^{(1)}(l)}{n(l)} \left[ 1 + \right. & (\text{A.10}) \\ & + \sum_{\substack{p \\ \{l_1, \dots, l_{p-1}\} \neq l}} \eta^{(p)}(\{\{l_1, \dots, l_{p-1}\}, l\}) \eta^{(p-1)}(\{l_1, \dots, l_{p-1}\}) \\ & \left. \times \frac{\nu^{(1)}(l_1) \dots \nu^{(1)}(l_{p-1})}{(\nu^{(0)})^{p-1}} \right]. \end{aligned}$$

が得られる.

生成演算子の方も同様に,

$$\frac{N(L-1, N(l_1)-1, \dots, N(l_{p-1})-1, N(l'); \dots)}{N(L, N(l_1), \dots, N(l_{p-1}), N(l'); \dots)} = \frac{\nu^{(0)} \nu^{(1)}(l_1) \dots \nu^{(1)}(l_{p-1})}{(\nu^{(0)})^{p-1}}, \quad (\text{A.11})$$

を用いて,

$$r_{c_{l'}^\dagger} = \frac{\nu^{(0)}}{1 - n(l')} \left[ 1 + \sum_{\substack{P \\ \{l_1, \dots, l_{p-1}\} (\neq l')}} \eta^{(p)}(\{\{l_1, \dots, l_{p-1}\}, l'\}) \eta^{(p-1)}(\{l_1, \dots, l_{p-1}\}) \times \frac{\nu^{(1)}(l_1) \cdots \nu^{(1)}(l_{p-1})}{(\nu^{(0)})^{p-1}} \right]. \quad (\text{A.12})$$

となる.

変分計算でよくあることだが, エネルギー評価に関してよい記述を与えたとしても, 波動関数が同様に正確であるという保証はない. また, 我々は一般化された Gutzwiller 波動関数 (A.1) そのものに興味があるわけではない. さらに, 変分パラメーターとしては, その物理的意味がはっきりしている  $\{\nu^{(p)}\}$  を採用し, Gutzwiller パラメーター  $\{\eta^{(p)}\}$  は消去してしまうほうが取扱上も簡単になる. 結局,  $l = l'$  として (A.10) と (A.12) を (A.7) に代入し, (A.6) を用いて  $\{\eta^{(p)}\}$  を消去し, (3.18) が結論される.

一般的に  $l \neq l'$  の場合には, 上の  $r_{c_{l'}^\dagger}$  と  $r_{c_l}$  に対する式の非対称が問題になる. すなわち,  $\langle c_{j'l'}^\dagger c_{il} \rangle$  と  $\langle c_{il}^\dagger c_{j'l'} \rangle$  それぞれに対する  $q$ -因子,  $q_{ll}$  と  $q_{l'l}$  に対して, 異なるものが得られることになる.<sup>1</sup> 一方これらは Hermite 性から, Hamiltonian 中で和の形で組になって現れるため, この場合, 実用上は,  $q$ -因子として両者の相加平均  $q \equiv (q_{ll} + q_{l'l})/2$  を採用して構わないだろう.

同じような理由で  $\langle c_{j'l'}^\dagger c_{il}^\dagger \rangle$  や  $\langle c_{j'l'} c_{il} \rangle$  に対する  $q$ -因子も互いに異なるものが求まるが, 物理量を求める時にこれらは必ず積の形で組になって現れるため, この場合は,  $q$ -因子としてそれらの相乗平均で置き換えても問題はない. (ただしこれらの「weight reduction」を議論するに当たっては, 「無相関状態」  $|\Psi_0\rangle$  が  $\langle \Psi_0 | c_{il}^\dagger c_{j'l'}^\dagger | \Psi_0 \rangle$  などについて有限の期待値をもつ必要がある.)

$q$ -因子の導出に際して, Vollhardt は hopping に関与する 2 サイトを同時に

<sup>1</sup>Vollhardt[20] のように hopping に関わる二つのサイトを同時に考える時,  $l = l'$  ならば今問題にしている非対称性は生じない が, 彼の方法でも  $l \neq l'$  の場合には同じ問題が生じる. Gutzwiller 近似において, 一般にこの非対称性は hopping に際して各軌道を占める粒子数が変化するときに見える.

考えたのに対し、我々は1サイトずつ別個に考えた。そのため、以上の導出法は Vollhardt が与えたものに比べ、かなり簡単になっている。のみならず、 $q$ に含まれる各項の物理的意味も明解である。特に式(3.18)の分子は自乗根の積の和の形をとっているが、<sup>2</sup>単なる数勘定的な計算から自乗根が出てくるのは、式(A.6)を用いて $\eta(\mathbf{p})$ を消去する点においてである。一方、この式左辺で $\eta(\mathbf{p})$ が自乗されて出てくるのは、期待値 $\langle \Psi | \Psi \rangle$ を求める際、ブラ・ケット双方から Gutzwiller 波動関数に対する射影因子として $\eta(\mathbf{p})$ が寄与するためである。このように見ると、自乗根を直観的に「確率振幅」とみなした我々の解釈が妥当であることがわかる。

---

<sup>2</sup>少し考えれば、このことから Brinkman-Rice 型の金属絶縁体転移 ( $q \rightarrow 0$ ) は、サイト当たりの粒子数がちょうど整数個のときのみおきることを示すことができる。(正数・自乗根の積の和がゼロになるためには各項全て同時にゼロになる必要がある。これは、粒子数保存(3.13)と確率保存(3.14)の制約があるため常に可能というわけではない。)