講義ノート

金属強磁性 V (最終回)

金森　順次郎

§6　Anderson Model

References

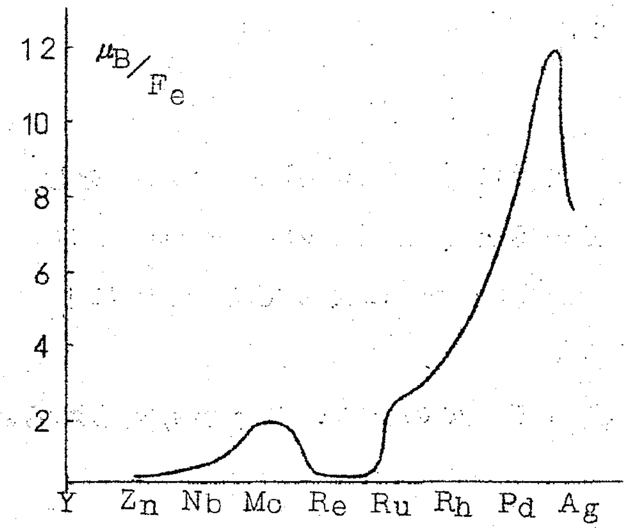
P.W. Anderson, Phys. Rev. 124, 41 (1961)

A.M. Clogston et al, Phys. Rev. 124, 1030 (1961)

Anderson Model が出て来る背景には次の様な実験事実があった。即ち 4d 金属中に少量の F_e impurity を入れると host の金属によって, localized moment を持ったり, 持たなかったりする。ここで localized とは susceptibility が Curie law に従うことを云い

$$\chi = \chi_{host} + \frac{C'}{T}$$

の形をとり, 第二項が F_e によるものと考えられる。この事情を示したのが次の図で, F_e 1ケ当りの磁気能率を host の metal の関数として表わしてある。



この事実を説明するために或場合には, localized moment を持ち, 他の場合には持たない様な model が必要になったのである。

さて Anderson の Hamiltonian は次のようである。

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon(k)\, a_{k\sigma}^{+} a_{k\sigma} + \sum_{\sigma} E_d\, a_{d\sigma}^{+} a_{d\sigma}$$
$$+ U n_{d\sigma} n_{d-\sigma} \qquad \text{------------------------------} \quad (6-1)$$
$$+ \sum_{k\sigma} \left(V_{kd}\, a_{k\sigma}^{+} a_{d\sigma} + V_{kd}^{*}\, a_{d\sigma}^{+} a_{k\sigma} \right)$$

第1項は conduction band で，$\varepsilon(k)$ は momentum k spin σ の free electron の energy を，第2項は impurity atom（1個）に於ける d－state の energy で single nondegenerate level とする。第3項は d function 間の Coulomb repulsion で，$n_{d\sigma}$ は number operstor である。第4項は mixing energy で d electron と conduction electron との相互作用である。

Anderson はこの Hamiltonian によって Hartree Fock の近似で ground state として次のような結果を得ている。

（Ⅰ） $\langle n_{d\sigma} \rangle = \langle n_{d-\sigma} \rangle$ nomagnetic

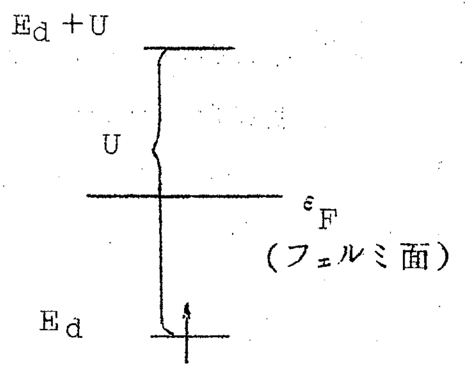
（Ⅱ） $\langle n_{d\sigma} \rangle \neq \langle n_{d-\sigma} \rangle$ magnetic

即ちU，E_d の値によって（Ⅰ）．（Ⅱ）二つの場合が可能で，（Ⅰ）の解は常に存在し，（Ⅱ）の解は或条件（後に導く）を満すことが必要であり，この条件によって前図の localized moment の出現を説明することが出来る。

しかしこの model でわからないことは，温度を上げて行くと，（Ⅰ）の場合でも Curie law を満すかもしれないし，（Ⅱ）の場合であるからといって Curie law を満しているとは限らないことである。

計算に入る前に定性的議論をしておくと，

(i) $V_{kd} = 0$ の場合



図のように↑ spin が d state をしめていると↓ spin の d－state は U repulsion によって E ＋ U に上がる。

従って，次の三つの場合が考えられる。

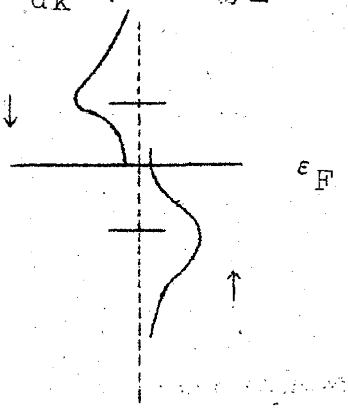
① E_d, $E_d + U < \epsilon_F$

② E_d, $< \epsilon_F < E_d + U$

③ E_d, $E_d + U > \epsilon_F$

この内 ② の場合には magnetic moment を持つ。

(ii) $V_{dk} \neq 0$ の場合



Mixing が存在すると d state の巾が広がり occupied state, unoccupied state ともにぼけ, $\langle n_{d\sigma} \rangle \neq \langle n_{d-\sigma} \rangle$ の stability がわるくなり $\langle n_{d\sigma} \rangle = \langle n_{d-\sigma} \rangle$ になる。

さて次に実際に (5 − 1) の Hamiltonian によって, Hartree Fock の近似で magnetic state の出現の条件を導出する。

U repulsion の項は σ spin の運動を考える時には

$$U\, n_{d\sigma} \langle n_{d-\sigma} \rangle$$

と近似し, 1体問題として Self consistent に解く。Green 函数法を用い, Mixing energy Vを摂動として取扱う。

Green 関数は

$$G(\epsilon + is) = \frac{1}{\epsilon + is - H} \qquad \text{------------------------} \quad (6-2)$$

Mixing がないときの Green 関数を G_0 とすると

$$G = G_0 + G_0 V G \qquad \text{------------------------} \quad (6-3)$$

$$G^{\sigma}_{0dd} = \frac{1}{\epsilon + i\epsilon - E_d - U\langle n_{d-\sigma} \rangle}$$

$$G^{\sigma}_{0kk} = \frac{1}{\epsilon + is - \epsilon(k)}$$

従って

$$\begin{cases} G^{\sigma}_{dd} = G^{\sigma}_{0\,dd} + G^{\sigma}_{0\,dd} V_{dk} G^{\sigma}_{kd} \\ G^{\sigma}_{kd} = G^{\sigma}_{0\,kk} V_{kd} G^{\sigma}_{dd} \end{cases} \quad \text{-----------------} \quad (6-3')$$

故に

$$G^{\sigma}_{dd} = \frac{G^{\sigma}_{0dd}}{1 - G^{\sigma}_{0dd} \sum_k |V_{dk}|^2 G^{\sigma}_{0\,kk}} \quad \text{-------------} \quad (6-4)$$

ところで我々の知りたいのは d−state が continuum level にどう分布するかであるので dσ state の continuum level への admixture の density を $\rho_{d\sigma}(\varepsilon)$ とすると Green 関数と次の関係がある。

$$\rho_{d\sigma}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} I_m \left[G^{\sigma}_{dd}(\varepsilon) \right] \quad \text{-----------------} \quad (6-5)$$

従って（6−2），（6−4）式から G^{σ}_{dd} を求めると

$$G^{\sigma}_{dd} = \frac{1}{\varepsilon + i\,\varepsilon - E_d - U \langle n_{d-\sigma} \rangle - \triangle E} \quad \text{-----------} \quad (6-6)$$

$$\triangle E = \sum_k |V_{dk}|^2 G^{\sigma}_{0\,kk} = \sum_k \frac{|V_{dk}|^2}{\varepsilon + i s - \varepsilon(k)}$$

$$\equiv \triangle E_d - i \triangle$$

ここに $\triangle E_d$ は energy shift を表わし，以下では E_d にくり込んで無視し，△は d−state の broadening の巾を表わし ε に関して const と仮定する。

$$\triangle = \pi |V_{kd}|^2 \rho(\varepsilon) \quad (\rho(\varepsilon) \text{ は free electron の density})$$

従って

$$\rho^{\sigma}_{d}(\varepsilon) = \frac{\triangle}{\pi} \cdot \frac{1}{(\varepsilon - E_d - U \langle n_{d-\sigma} \rangle)^2 + \triangle^2} \quad \text{--------} \quad (6-7)$$

即ち level shift も，巾も ϵ について constant とすると，Lorentzian である。

さて $\langle n_{d-\sigma}\rangle$ を self consistent に決めることに移ると

$$\langle n_{d-\sigma}\rangle = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho_d^{-\sigma}(\epsilon)\, d\epsilon = \frac{1}{\pi}\cot^{-1}\frac{E_d + U\langle n_{d\sigma}\rangle - \epsilon_F}{\triangle}$$

$$\langle n_{d\sigma}\rangle = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho_d^{\sigma}(\epsilon)\, d\epsilon = \frac{1}{\pi}\cot^{-1}\frac{E_d + U\langle n_{d-\sigma}\rangle - \epsilon_F}{\triangle}$$

---------------- (6－8)

従って

$$\langle n_{d\sigma}\rangle - \langle n_{d-\sigma}\rangle = \frac{1}{\pi}\cdot\frac{\triangle U(\langle n_{d\sigma}\rangle - \langle n_{d-\sigma}\rangle)}{(E_d + U\langle n_d\rangle - \epsilon_F)^2 + \triangle^2}$$

------------ (6－9)

但し（６－８）式の右辺を

$$\langle n_{d-\sigma}\rangle = \frac{\langle n_{d\sigma}\rangle + \langle n_{d-\sigma}\rangle}{2} - \frac{\langle n_{d\sigma}\rangle - \langle n_{d-\sigma}\rangle}{2}$$

として，第２項を無限少として展開してある。

故に magnetic な solution が存在するための条件は，（６－９）式より

$$1 \leq \frac{\triangle}{\pi}\cdot\frac{U}{(E_d + U\langle n_d\rangle - \epsilon_F)^2 + \triangle^2} \qquad \text{----------- (6－10)}$$

となる。これを満さない場合は nonmagnetic solution のみで，この条件は E_d 及び U の大きさによって成立したり，しなかったりするのである。

§７ Alexander－Anderson－Moriya の理論

References

S. Alexander and P. W. Anderson, Phys. Rev. 133 A1594 (1964)

T. Moriya, Prog. Theor. Phys. 33 157 (1965)

Anderson model では，single nondegenerate level を持った一個の impurity の問題であったが，Alexander－Anderson は相互作用を持った二個の impurity の問題に拡張した。この model では二つの d－level はともに nondegenerate であるが，Moriya は更に二個の異った impurity を考え，各 d－level は五重に縮退している場合に拡張した。

両者とも，localized moment 間の interaction energy を問題にし，二つの localized moment が平行及び反平行の時の total energy の変化の差から，exchange energy を計算し，Ferro，Antiferro の出現の criterion を得，実験とよく一致する結果を得ている。

ここでは Moriya の Hamiltonian を考える。

$$H = H_c + H_d + H_{cd} + H_{dd} \qquad \text{---------------} \quad (7-1)$$

$$H_c = \sum_{\sigma}\sum_{k} \varepsilon(k)\, a^{+}_{k\sigma} a_{k\sigma}$$

$$H_d = \sum_{j} \Big\{ \sum_{\sigma\alpha} E^{0}_{j\alpha}\, n_{j\alpha\sigma} + U_j \sum_{\alpha\alpha'} n_{j\alpha\uparrow} n_{j\alpha'\downarrow}$$

$$+ \frac{1}{2}(U_j - J_j) \sum_{\sigma}\sum_{\alpha\neq\alpha'} n_{j\alpha\uparrow} n_{j\alpha'\sigma} \Big\}$$

$$H_{cd} = \sum_{\sigma}\sum_{k}\sum_{j}\sum_{\alpha} \left(V_{k,j\alpha}\, a^{+}_{k\sigma} a_{j\alpha\sigma} + V_{j\alpha,k}\, a^{+}_{j\alpha\sigma} a_{k\sigma} \right)$$

$$H_{dd} = \sum_{\sigma}\sum_{j\ell}\sum_{\alpha\beta} V^{j\ell}_{\alpha\beta}\, a^{+}_{j\alpha\sigma} a_{\ell\beta\sigma}$$

H_c は conduction band の Hamiltonian で k・σ は各々波数と spin である。H_d は localized d－electron の Hamiltonian で j は atom の site（ここでは $j=1.2$）を，α, β は各 atom の五つの d－orbital を表わし，$E^{0}_{j\alpha}$ は $j\alpha$ state の energy parameter を，U_j と J_j は各々 intraatomic Coulomb 及び exchange integral を表わし，U_j，J_j は α によらないと仮定する。H_{cd} は localized state と conduction band との mixing の Hamiltonian で H_{dd} は異った atom の d－level 間の interation の Hamiltonian で $V^{j\ell}_{\alpha\beta}$ は j atom の α orbital と ℓ atom の β orbital との間の transfer integral である。

以下ではこの Hamiltonian に従い H_{dd} を摂動として扱い，Green 関数法を用いる。

まず H_{dd} のない場合を考え，仮定として，atomic angular momentum が quench しているとする。即ち全部の α orbital は平等になって居り

$$\langle n_{j\alpha\sigma}\rangle = \langle n_{j\sigma}\rangle \qquad (\alpha \text{ について独立}) \text{------} (7-2)$$

この条件は Anderson model の場合と同様に考えて，次の様に表わせる。

$$(U_j - J_j)\ \rho_d^{\sigma}(\varepsilon_F) < 1 \qquad \text{--------------------} (7-3)$$

$$\rho_d^{\sigma}(\varepsilon) = \frac{\triangle}{\pi} \circ \frac{1}{(\varepsilon - E_j^{\sigma})^2 + \triangle^2}$$

一方 localized moment が存在する条件は，Hartree Fock の近似で

$$E_j^{\sigma} = E_j^0 + 5U_j \langle n_{j-\sigma}\rangle + 4(U_j - J_j)\langle n_{j\sigma}\rangle$$

$$= E_j^0 + (U_j + 4J_j)\langle n_{j-\sigma}\rangle + \frac{4}{5} N_j (U_j - J_j)$$

但し

$$\langle n_{j\sigma}\rangle + \langle n_{j-\sigma}\rangle = \frac{1}{5} N_j$$

で，N_j は j atom の total d−electron の数を表わす。従って Anderson model に於ける U を $U_j + 4J_j$ でおきかえると求める条件は

$$(U_j + 4J_j)\ \rho_d^{\sigma}(\varepsilon_F) > 1 \qquad \text{------------------} (7-4)$$

次に H_{dd} を考慮するのであるが，以下の議論は，（７−３）及び（７−４）の条件を満している解について考えることにする。

Green 関数を

$$G(\varepsilon + is) = \frac{1}{\varepsilon + is - H}$$

H_{dd} を摂動とし，摂動のない場合の Green 関数を G_0 とする。G_0 は上の

条件を満すように解けていると考え，

$$G = G_0 + G_0 H_{dd} G$$

$$\begin{cases} G_{jaja} = G_{0\,jaja} + G_{0\,jaja} V^{j\ell}_{\alpha\beta} G_{\ell\beta ja} \\ G_{\ell\beta ja} = G_{0\,\ell\beta\ell\beta} V^{\ell j}_{\beta a} G_{jaja} \end{cases} \quad \text{---------} (7-5)$$

従って

$$G^{\sigma}_{jaja} = \frac{1}{\varepsilon - E^{\sigma}_{j} + i\triangle - \dfrac{V^2}{\varepsilon - E^{\sigma}_{\ell} + i\triangle}} \quad \text{----------} (7-6)$$

$$V^2 = \Sigma V^{j\ell}_{a\beta} V^{\ell j}_{\beta a}$$ （αについて独立と仮定）

故に d−electron の数に関する self consistency の条件は

$$N^{\sigma}_{j} = -\frac{5}{\pi} I_m \int^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, G^{\sigma}_{jj}(\varepsilon) \quad \text{--------------------} (7-7)$$

となる。

興味があるのは，二つの localized moment の相互作用であるから，d−d admixture による total energy の変化を計算する。即ち

$$\delta E = E(v) - E(0)$$

$$E(v) = -(5/\pi)\, I_m \int^{\varepsilon_F} \varepsilon\, d\varepsilon \sum_{\sigma} [\, G^{\sigma}_{11}(\varepsilon) + G^{\sigma}_{22}(\varepsilon) \,]$$
$$- U_1 N^{\uparrow}_{1} N^{\downarrow}_{1} - U_2 N^{\uparrow}_{2} N^{\downarrow}_{2} - (2/5) \sum_{\sigma} [\, (U_1 - J_1)(N^{\sigma}_{1})^2$$
$$+ (U_2 - J_2)(N^{\sigma}_{2})^2 \,] \quad \text{------------------------} (7-8)$$

但し conduction electron からの寄与は無視し， total energy E(v) は（7−6）のVの関数と考える。

これを V^2 の order まで求めると（lowest in V）

$$\delta E^{(2)} = -\frac{V^2}{\Delta} F \qquad \text{------------------------} (7-9)$$

$$F = F_{\uparrow} + F_{\downarrow} \; ; \; F_{\sigma} = -\Delta \frac{N_1^{\sigma}(0) - N_2^{\sigma}(0)}{E_1^{\sigma}(0) - E_2^{\sigma}(0)}$$

（$N_j^{\sigma}(0)$, $E_j^{\sigma}(0)$ はＶの関数と考えた時の $V=0$ の値を示す。）

さて exchange energy は上の結果を使って，次の様に定義される。

$$E_{ex} = -\frac{V^2}{2\Delta}(F_{ferro} - F_{antiferro}) \qquad \text{---------} (7-10)$$

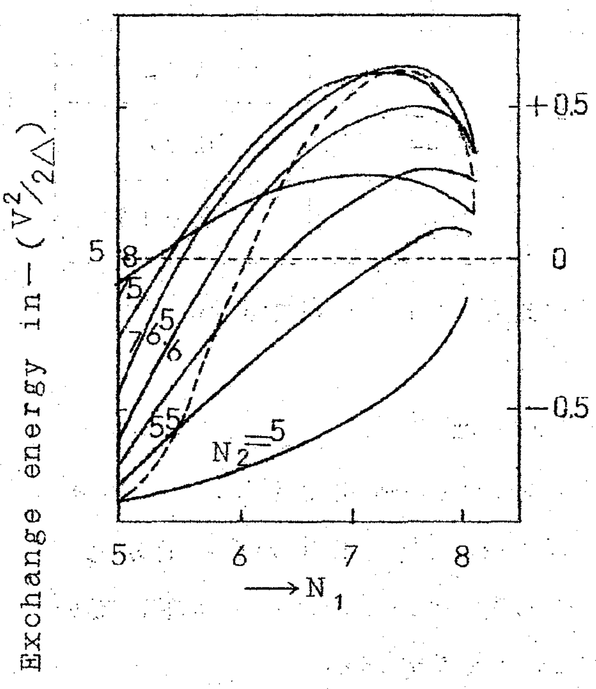
即ち localized moment が平行の時と反平行のときとの total energy の変化の差の半分である。この量は d－electron の total number

$$N = N_1 + N_2$$

及び

$$\frac{U + 4J}{\Delta}$$

の二つの parameter で specify されるので，$(U+4J)/\Delta = 10$ に fix してＮを変化させると，その値は下図のようになる。dashed line は同種の atom 間の exchange energy を atom 当りの electron の数で plot したもので（$N_1 = N_2$ の場合）これは Bethe－Slater curve と類似している。後者の場合には横軸に原子間距離をとっている。この図は定性的に何故，Fe，Co，Ni のような重い transition metal が ferromagnetic で nearly half filled d－shell の Cr，Mn が antiferromagnetic であるかを示している。



この傾向は（U＋4J）／△の値によってほとんど変化を受けない。

nearly half filled d－shell の場合に antiferro 的 coupling で d－electron が増加するにつれて ferro 的 coupling の傾向を持つことは，物理的に次のように理解出来る。

binding energy は次の条件を満すと大きい。

（i） 多くの empty excited state がある。

（ii） virtual excitation energy が小さい。

ferromagnetic pair は（ii）の条件を満しやすく，antiferromagnetic pair は（i）の条件を満しやすい。ところで half filled d－shell の場合は（i）が（ii）を圧倒し antiferromagnetic coupling になるのに対して，d－electron の数が増加するにつれて，（ii）が（i）を圧倒するようになり ferromagnetic coupling となる。

最後は ferromagnetic 3d transition metal についての exchange energy の estimation の表をあげると次のようになる。

no. of d electron	atomic spin moment(μ_B)	(U+4J)／△	ex change energy in ($-N^2/2\triangle$)	Z (no.of n.n.) times E ex in eV ($V=0.2$ $\triangle=1$)
N_i 8.5	0.6	17.9	0.17	－0.04
C_o 7.5	1.5	9.2	0.50	－0.12
F_e 7	2.	7.7	0.44	－0.07
C_r 5	0.6	3.175	－0.08	0.013

この理論の良い点は遷移金属について統一的理解を与える点である。

§8 Anderson model と correlation 及び雑

これまでの取扱いはすべて Hartree Fock の近似の範囲であり，d－state にはいつも平均として down spin が存在していると仮定している。しかし electron 間の correlation を考慮に入れると effective に存在している down spin の数は平均のものより減っているはずで何か

$$U \longrightarrow U_{eff}$$

のように或 effective な repulsion で置き換えなければならない。Schrieffer－Mattis は Anderson model で d－electron の平均数が小さい low density の場合に d－orbital が nondegenerate のときは magnetic moment が出ず，d－orbital が degenerate のときは可能であることを示した。

Reference

J.R.Schrieffer and D.C.Mattis，Phys. Rev. 140 A1412 (1965)

同様に Kjöllerström－Scalapino－Schrieffer は，Anderson model の ground state energy を d－orbital の magnetization M の関数として論じ Hartree Fock の近似の範囲では，有限のMの値に対して ground state energy は絶対的な minimum を持ち，安定な localized magnetic moment を持つが，correlation の効果を入れると，Schrieffer－Mattis と同様 M＝0 に対して ground state energy は minimum となることを示した。Schrieffer－Mattis では local minimum が M＝0 であったのであるが，ここでは subsidary な minimum は出ず，従って localized moment は出ない。更に彼等は有限の温度に拡張して impurity による比熱を求め，Anderson が Hartree Fock の近似で出した比熱の異常はあやしいと述べている。

Reference

B.Kjöllerström，D.J.Scalapino，and J.R.Schrieffer Phys. Rev. 148，665 (1966)

又 Scalapino は同じ Anderson model で s－d mixing が弱い場合に free energy を s－d interaction の power series に展開して，高温では susceptibility は Curie law に従うこと示し，これに対する correction が Kondo の resistibility の anomaly と似た $\log$ 発散を低温に於いて含んでいることを示している。この correction の符号は，Curie law から減少する方向で，低温になるほど大きくなる。すなわち結論として

localized moment の特徴である Curie law が高温，s－d mixing が弱い場合には出ることを示した。

Reference

D.J.Scalapino，Phys. Rev. Letters 16，937(1966)

低温での問題はいわゆる Kondo problem とよばれるものであって，現在多くの人々によって議論されている。ここではそれには立ち入らないで，ただ高温で Curie の法則が出てくる場合でも低温ではあたかも nonmagnetic のように振舞うということを結論している理論もあることをのべておこう。この場合したがって，nonmagnetic なものについて室温はまだ低温の領域に属するために nonmagnetic のように見えるという Case と，もともと nonmagnetic（magnetic solution が全く不可能）という Case の二つがありうることを注意しておこう。

この後雑の部類でなおお話ししなければならないいくつかの topics があるが，時間の関係で簡単にその項目だけをのべておく，Anderson Model での magnetic ⟷ nonmagnetic の転移について，興味のある実験事実とその解析を与えているものとして，V.Jaccarino and L.R. Walker P.R.L. 15，258 (1965) がある。これはある種の合金について，その中の不純物原子である C_0 が，その nearest neighbor にくる原子の種類と数によって，非連続的に nonmagnetic から有限の大きさの磁気能率をもつ magnetic な状態に転移するとすると実験事実がよく説明されることを示したものである。また Anderson 模型のように extra d orbital を仮定せずに，むしろ Slater－Koster 流の不純物の問題の理論を進める Wolff－Clogston の approach がある。この詳細は一切省略させていただくが，§6の Anderson 模型の最初にのべた実験がやはりその出発点であって，定性的には Anderson 模型と全く同じ結論がえられることをのべておこう。

参考文献としては

P.A.Wolff. P.R. 124，1030 (1961)

J.Kanamori J.Appl. Phys. 36 929 (1965)

（あとがき）

この講義は１９６６年の１１～１２月にしたものであるが，その後いくつかの発展があった。§７の Moriya の理論はその後，Wolff－Clogston の模型ででも，全く同じ結論が導かれることを Moriya が示した。また Anderson 模型の基礎についても Anderson の新しい議論がある。この問題についてはその他筆者自身の最近の研究を含めていくつかの研究がなされている。また Kondo problem が磁性理論の中心問題として活発に議論されていることは書かずもがなのことであろう。前記 Moriya および Anderson の論文は

"Theory of Magnetism in Transition Metals"

Edited ly W. Marshall，Academic press，1967

で出版される予定である。最後に熱心にノートを作っていただいた京大の方々に深い感謝の意を表したい。私の講義はこのノートの骨格をお話ししただけで，肉ずけは全く これらの方々のお蔭である。