

金属強磁性 II

金森 順次郎

§ 2 理論の概観

絶縁体の強磁性体や反強磁性体については、Heisenberg 模型が議論の出発点となる。金属強磁性の場合には、これに対応した基礎のはつきりした model Hamiltonian がまだえられていない。したがって以下に紹介する各理論はかなり断片的なものでその相互の関連も充分に明かにはされていない。

強磁性理論の基礎的なものとしては、オーには Bloch にはじまる自由電子についての理論であろう。この方向から実際の遷移金属の強磁性を議論したものとしては Slater の論文が重要である。これを次の節で議論したい。Slater の理論の批判から出発して、電子間の相関に着目したものとしては、Van Vleck, Wohlfarth, 等の論文が 1950 年前後に出ている。これを簡単化したモデルによつて具体的に論じているのが § 4 で紹介する Correlation の諸理論である。

上記の流れに属する理論では、しかし、実際の遷移金属でどれが強磁性になりどれがならないかという問題については、きわめて漠然とした答えしかえられていない。§ 1 で紹介したような実験事実についても同様である。ここでむしろ昔の Heisenberg の論文の発展ともいえる localize した d 電子模型から出発する Anderson-Alexander-Moriya の理論を紹介したい。Anderson 模型は局在した d 電子から出発するが、conduction band と d 軌道との mixing によつて d 軌道にある電子のエネルギーはかなりの巾にひろがったものである。したがって Heisenberg 模型で考えられているような sharp なエネルギーをもつ d level ではなく、Friedel 一派によつて提唱されていた virtual level に相当する。Moriya によつて、この理論は前記遷移

金森順次郎

金属の強磁性反強磁性についてかなり定量的な結論（実際とよく一致する）を導くことが示された。この理論が § 1 でのべた他の実験事実とどのようにむすびつくかは今後の問題である。

Anderson-Moriya の理論を § 6, 7, 8 で紹介する前に § 5 で Bloch-Slater の流れに属する理論と局在磁気能率の存在についてのいくつかの理論を紹介する。

最初にものべたように、上記諸理論はいずれも、遷移金属の磁性の全般について議論しているものではなく、かなり断片的なものである。統一的な理論は全く今後の問題である。

§ 3 Itinerant Electron Model-Slater の理論

1936年のSlaterの2つの論文¹⁾では、 Ni に関してnonmagneticな状態のエネルギーとferromagneticな状態のエネルギーとの相違を計算し、 Ni は強磁性になるという結論を出している。彼の方法には、後述するようないくつかの不満足な点や批判があるが、 Ni の強磁性を理論的に取り扱った最初の論文であり、いくつかの重要な問題を含んでいるので、この論文の内容をかいつまんで、この節で紹介することにする。

周期場内の電子の波動関数は、modulateされた平面波で、各格子点のまわりでは原子の波動関数に似たふるまいをする。遷移金属の3d電子の様に局在性の強い電子の波動関数は、特に原子的な性質が濃い。エネルギーレベルについていえば、原子の場合のように一本のsharpな線ではなく、そのまわりにひろがった準位をもち、このひろがりや波動関数のoverlapが大きい程大きくなる。3d電子の場合には上に述べたようにその局在性から考えて、このひろがりや著しく大きくはならないことが結論される。したがって、3d電子の状態は原子の場合の5つの縮退 ($m=0, \pm 1, \pm 2$) に対応して5つのタイプのものであり、結晶には5つのエネルギー帯がある。この5つのエネルギー帯は複雑にoverlapし合い、ひとつのエネルギー帯を形成している。

さて Ni の強磁性的なエネルギーを計算しようという今、3d電子のエネルギーの分布関数（すなわちエネルギー帯の形）の計算はできているものとして

出発する。(実際には、Cu について Krutter²⁾が計算した 4 s 帯および 3 d 帯のエネルギーレベル密度分布を外挿して使う) Ni の場合、10 個の電子を低い準位から詰めたとき、3 d 帯は一杯にならない。原子当りのボーア磁子数の実験値から、一原子当り 0.6 電子だけ 3 d 帯が充たされずに空いていることがわかる。

バンドの計算にもちいられる一電子ハミルトニアンを $\mathcal{H}_0 = T + V$, 波動関数を $\psi_{n\mathbf{k}\sigma}$, 固有値を $\epsilon_{n\mathbf{k}}$ とする。ここで n は、原子の場合の 5 つの縮退に対応する 5 重縮退を表わす添字で $n=1, 2, 3, 4, 5$ の値をとる。 $\mathbf{K}$ は波数ベクトル、 σ はスピンを記述する。結晶中の電子に対する本当のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_0(i) + \sum_{i>j} v(i, j) - \sum_i V_C(i) \quad (3.1)$$

才 2 項は 3 d 電子間のクーロン相互作用、才 3 項は core 電子および核とのクーロン相互作用と上記 V との差を表わす項で、 $V_C = V - V(\text{core})$ で定義される量である。 V_C は他の 3 d 電子とのクーロン相互作用によつて生ずる一電子ポテンシャルである。一電子波動関数 $\psi_{n\mathbf{k}\sigma}$ を使つて基底状態 (低い方から順にある状態までつめていつたとき) の Slater 行列で (3.1) のハミルトニアンを平均すると次のように書ける。

$$E = \sum_{n, \mathbf{K}}^{\epsilon_{F\uparrow}} \epsilon_{n, \mathbf{K}} + \sum_{n, \mathbf{K}}^{\epsilon_{F\downarrow}} \epsilon_{n, \mathbf{K}} + \sum_{\substack{n, \mathbf{K}, \sigma \\ n', \mathbf{K}', \sigma'}} K_{nn', \mathbf{K}\mathbf{K}'} - \sum_{n, \mathbf{K}, \sigma} V_{Cn, \mathbf{K}} - \sum_{\substack{n, \mathbf{K}, \sigma \\ n', \mathbf{K}', \sigma'}} J_{nn', \mathbf{K}\mathbf{K}'} \quad (3.2)$$

$\epsilon_{F\uparrow}$, $\epsilon_{F\downarrow}$ と書いたのは、上向きスピンと下向きスピンではフェルミエネルギーが異なるためである。才 3 項、才 4 項及び才 5 項はそれぞれ具体的には次の式で与えられるものである。

$$K_{nn', \mathbf{K}\mathbf{K}'} = \int \psi_{n\mathbf{K}\sigma}^*(1) \psi_{n'\mathbf{K}'\sigma'}^*(2) v(1, 2) \psi_{n\mathbf{K}\sigma}(1) \psi_{n'\mathbf{K}'\sigma'}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (3.2a)$$

$$J_{nn', \mathbf{K}\mathbf{K}'} = \int \psi_{n\mathbf{K}\sigma}^*(1) \psi_{n'\mathbf{K}'\sigma'}^*(2) v(1, 2) \psi_{n'\mathbf{K}'\sigma'}(1) \psi_{n\mathbf{K}\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (3.2b)$$

$$V_{c\mathbf{n}\mathbf{K}} = \int \psi_{\mathbf{n}\mathbf{K}}^* V_c \psi_{\mathbf{n}\mathbf{K}} d\mathbf{r} \quad (3.2c)$$

(3.2a) はクーロンエネルギーで電子が互いに自由に近づけるとした場合の相互作用である。一方 (3.2b) は交換エネルギーで、パウリ排他律の効果によるエネルギーの gain を表わす項である。

ferromagnetic な状態と nonmagnetic な状態を比較すると

(1) まず $\epsilon_{F\uparrow}$ 及び $\epsilon_{F\downarrow}$ が上の二つの状態で異なる。この相違は ferromagnetic な状態に不利に働く。

(2) 一方交換エネルギー J をみると、交換相互作用は同じ向きのスピンをもつ電子の対の間にのみ存在するから、ferromagnetic な状態の方が項の数が多くなる。各項からの寄与はエネルギーを下げるように働くので、交換効果は項の数の多い ferromagnetic な状態を有利にする。

(3) (3.2) 式の才 3 項の K 及び才 5 項の V_c に関しては詳しい定量的な検討がなされていない。Slater の理論ではこの 2 項からの寄与は、ferromagnetic な状態と nonmagnetic な状態とではあまり大差がないものとして、これらの項の効果を無視している。(ここでもうひとつ問題になることは、 $v(i,j)$ として裸のクーロンをとるか、遮蔽されたクーロンをとるかという点がはつきりしていないことである。Slater 理論では $v(i,j)$ を裸のクーロンとしてエネルギーの計算を行っている)

さて、(1) の無摂動エネルギーによるエネルギーの損失と、(2) の交換効果によるエネルギーの得のかね合いから、強磁性状態実現の可能性が議論される。しかし実際にはこの計算はむづかしいのでなるべく簡単化するために、結晶を Wigner-Seitz cell に分割し、 $\phi_{\mathbf{n}\mathbf{K}}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ を各 cell の中でのみ定義されていてその外では零となるような、互いに直交する関数であるとして、一電子波動関数を次の式で表わす。

$$\psi_{\mathbf{n}\mathbf{K}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \phi_{\mathbf{n}\mathbf{K}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} \quad (3.3)$$

これを (3.2b) に代入すると

$$J_{nn'KK'} = \frac{1}{N^2} \sum_{R, R', R'', R'''} e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}') + i\mathbf{K}' \cdot (\mathbf{R}'' - \mathbf{R}''')} \times \\ \times \int \phi_{n\mathbf{K}}^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}) \phi_{n'\mathbf{K}'}^*(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}'') v(1, 2) \phi_{n\mathbf{K}}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}') \phi_{n'\mathbf{K}'}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}''') d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.4)$$

関数 $\phi_{n\mathbf{K}}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ の定義より、(3.4)式の $\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'', \mathbf{R}'''$ に関する和のうち、零でない寄与をするものは $\mathbf{R} = \mathbf{R}'''$ 且つ $\mathbf{R}' = \mathbf{R}''$ の場合のみである。したがって

$$J_{nn'KK'} = \frac{1}{N^2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{i(\mathbf{K} - \mathbf{K}') \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} J_{\mathbf{R} - \mathbf{R}'} \\ = \frac{1}{N} \sum_{\rho} e^{i(\mathbf{K} - \mathbf{K}') \cdot \rho} J_{\rho} \quad (3.4')$$

$$J_{\mathbf{R} - \mathbf{R}'} = \int \phi_{n\mathbf{K}}^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}) \phi_{n'\mathbf{K}'}^*(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}') v(1, 2) \phi_{n\mathbf{K}}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}') \phi_{n'\mathbf{K}'}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.5)$$

次に (3.4)' 式の交換エネルギーの大きさを具体的に estimate する。いま (3.5) 式の形から $J_{\mathbf{R} - \mathbf{R}'}$ は $|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$ が大きくなるにつれて減少するであろうことがわかる。実際にエネルギー差に利いてくるのは $\sum_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} J_{nn'KK'}$ である。

$J_{\rho \neq 0}$ では、 $\mathbf{K}, \mathbf{K}'$ について sum するとき phase factor のためその寄与は小さくなる。これらのことより Slater は、(3.4)' 式の ρ に対する和のうち (1) $\rho = 0$ ，すなわち $\mathbf{R} = \mathbf{R}'$ のものと、(2) $\mathbf{R}$ と $\mathbf{R}'$ が nearest neighbour の場合のみをとり、他のものは無視した。一方 $v(1, 2)$ としては裸のクーロンをとることにした。

ここで、 $\phi_{n\mathbf{K}}$ は原子軌道に似た形であるとみなす。すると $n = 1, 2, 3, 4, 5$ に 5 重縮退した波動関数は、5つの軌道 d_ν ($\nu = 1, 2, 3, 4, 5$) の linear combination であらわされ则认为られる。すなわち、

$$\phi_{n\mathbf{K}} \cong \sum_{\nu} C_{\nu n\mathbf{K}} d_{\nu} \quad (3.6)$$

いま求めたい量は、 J_0 の $\mathbf{K}, \mathbf{K}'$ についての平均

$$\begin{aligned} \langle J_0 \rangle = & \sum_{\nu, \nu', \nu'', \nu'''} \langle C_{\nu K}^* C_{\nu' n K}^* C_{\nu'' n K} C_{\nu''' n K} \rangle_{KK'} \\ & \times \int d\nu^*(1) d\nu^*(2) v(1, 2) d\nu''(2) d\nu'''(1) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (3.7)$$

K, K' が全てのブリュアン域を占めているとすると、直交性から

$$\langle C_{\nu K}^* C_{\nu' n K} \rangle_{KK'} = \delta_{\nu\nu'} \times \frac{1}{5} \quad (3.8)$$

となることが示せる。実際には K, K' は全てのブリュアン領域を占めるのではないが、今、近似的に上の値を代入することにしよう。(3.7)式, (3.4)' 式は

$$\langle J_0 \rangle \simeq \frac{1}{25} \sum_{\nu, \nu'} J_{\nu, \nu'} \quad (3.9)$$

$$\langle J_{nn' KK'} \rangle \simeq \frac{1}{N} \langle J_0 \rangle \simeq \frac{1}{N} \frac{1}{25} \sum J_{\nu, \nu'} \quad (3.10)$$

ここで $J_{\nu, \nu'}$

$$J_{\nu, \nu'} = \sum b_K(\nu, \nu') F^K \quad (3.11)$$

で与えられている。 F^K は原子波動関数（この場合は 3 d 軌道）又は観測された原子スペクトルの radial part から求められる量で、

$$F^K = \int R d^2(r_1) R d^2(r_2) \left(\frac{r_{<}^k}{r_{>^{k+1}}} \right) r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 \quad (3.12)$$

但し $(r_{<}^k / r_{>^{k+1}})$ という記号は、 r_1 と r_2 のうち小さい方を分子にもつて来るといふ約束である。一方係数の $b_K(\nu, \nu')$ は波動関数の角依存性にのみ関係している量で、 $m(m=0, \pm 1, \pm 2)$ の異なる組み合わせに対して表に与えられている。 m の 5 つの異なる値の間の 25 組の組み合わせについて平均すると、(3.11) 式は結局

$$J_{\nu, \nu'} = \frac{1}{N} \left\{ \frac{1}{5} F^0 + \frac{2}{35} (F^2 + F^4) \right\} \quad (3.13)$$

となる。Slater の計算では F^0 は無視されている。 N_i の場合について、観測された原子スペクトルから F^2 と F^4 を estimate すると、

$$F^2 \sim 80000 \text{ cm}^{-1} \quad (10\text{eV 程度})$$

$$F^4 \sim 50000 \text{ cm}^{-1} \quad (6\text{eV 程度})$$

となる。これを (3.13) に代入して $J_{nn'} \sim \frac{1}{N} \times 7430 \text{ cm}^{-1}$ が求まる。 R と R' が nearest neighbour であるときの $J_{R-R'}$ の値を estimate して、この項からの補正を含めると、最終的に (3.10) 式は

$$\langle J_{nn'} \mathbf{K} \mathbf{K}' \rangle \simeq \frac{1}{N} \times 7466 \text{ cm}^{-1} \quad (3.14)$$

nonmagnetic な状態の交換エネルギーと ferromagnetic な状態のそれとの差を求めるために、各々の場合について平行なスピンの対の数を数えることにする。nonmagnetic な場合の対の数は、

$$2 \times \frac{\frac{n}{2}(\frac{n}{2}-1)}{2} \sim \frac{n^2}{4}$$

であり、ferromagnetic な場合の対の数は

$$\frac{n(n-1)}{2} \sim \frac{n^2}{2}$$

したがって ferromagnetic な場合の交換エネルギーの gain は $\frac{n}{N} = 0.6$ を代入して

$$-\frac{n^2}{4} \frac{1}{N} \times 7466 \text{ cm}^{-1} = -672 \text{ cm}^{-1} \times N \quad (3.15)$$

一方、上述の二つの状態間の結合エネルギーの差は大体 $401 \text{ cm}^{-1} \times N$ と計算される。(ferromagnetic な状態の方が高いエネルギーをもつ) したがって N_i の場合、差し引き $27 / \text{cm}^{-1}$ だけ ferromagnetic な状態のエネルギーの方が近いことがわかり N_i が強磁性であることの理論的証明が与えられたことになる。

金森順次郎

これまでの話は絶対零度に於ての話である。したがって求められたエネルギー差は実験からは求められない量であるが、キュリー点と密接な関係がある。 N_i のキュリー温度は大体 $630^\circ\text{K} = 440 \text{ cm}^{-1}$ であり、これは上で求められた理論的な値とオーダーは合っている。電子の分布を、 $T=0$ での分布でなく、Fermi-Dirac 分布として計算すると T_0 が下がるので、もつとエネルギー差をへらした方が T_0 の説明はより正しくなる。才2の論文では、 F^2, F^4 の estimation を変えてエネルギー差を数十 cm^{-1} だけせまくしている。

以上 Slater の強磁性理論であるが、この理論で問題になる点を箇条書にして上げてみよう。

(1) 他の3d電子からのクーロン相互作用をあらわす一電子ポテンシャル V_0 の寄与を無視しても良いか？

tight-binding 近似が良い近似であれば V_0 を無視できるが、実際のエネルギー帯では V_0 が大切になるだろう。

(2) $\langle C_{\nu n\mathbf{K}}^* C_{\nu' n\mathbf{K}} \rangle = \frac{1}{5} \delta_{\nu\nu'}$ としたことの妥当性について

5つのd軌道 d_ν ($\nu=1, \dots, 5$) とは3つの d_ϵ 軌道 ($d(xy), d(yz), d(zx)$) と2つの d_r 軌道 ($d(x^2-y^2), d(3z^2-r^2)$) である。ここで normalization

$$\sum_{\nu=\epsilon, r} \langle C_{\nu n\mathbf{K}}^* C_{\nu n\mathbf{K}} \rangle = 1$$

はいつも正しいが、実験データからみて d_ϵ と d_r が同じエネルギーをもつて同じ分布をしているとはいえず、一般に $\langle C_{\epsilon n\mathbf{K}}^* C_{\epsilon n\mathbf{K}} \rangle \neq \langle C_{r n\mathbf{K}}^* C_{r n\mathbf{K}} \rangle$ である。したがって $\langle C_{\nu n\mathbf{K}}^* C_{\nu' n\mathbf{K}} \rangle = \frac{1}{5} \delta_{\nu\nu'}$ とした Slater の近似はあまり厳密でない。(中性子線廻析によれば unpaired spin は Fe では d_r に、 N_i では d_ϵ に余計分布していることがわかっている) 又、電子の d_r と d_ϵ の分布が不均等とすると、クーロン相互作用にも二つの状態の間で差がみられ、その大きさのオーダーは F^2, F^4 のそれと同程度である。したがって (3.2) 式の才3項からの寄与を無視したことは正しくないことになる。

(3) $J_{R-R'}$ については、 $R=R'$ と R と R' が nearest neighbour の場合についてのみ計算されたが、 $v(1,2)$ として裸のクーロンをとると、ポテンシャルの long range な性質から、nearest neighbour 以外の項からの寄

与も大きく利いて来て、無視できない。(スクリーンされたクーロン相互作用の場合にはこの困難はおこらない)

(4) F^0 は何故無視できるのか?

F^0 という量は $J_{LL} = \int d\mathbf{r}_1^* d\mathbf{r}_2^* v(1,2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ を spherical 平均したようなもので、その大きさは 20eV 程度であり。したがって $\frac{1}{5}F^0 \sim 4\text{eV}$ となる。一方 $-\frac{1}{25}(F^2 + F^4) \sim 1\text{eV}$ であり、前者の方が大きいわけでこれが無視できるという理由は何もない。Slater 自身この項を無視した理由について言及しておらず、何故おとしたのかわからない。

(5) 電子間の相関効果が入っていない。

上の(1)~(3)の観点については、エネルギー帯の形そのものに依存しており、現在のところよくわからない。一方(5)の電子間の相関効果と(4)とは関連がありそれについてはいくつかの試みがなされている。これを次の節で話すことにする。(文責 米沢富美子)