

金 属 強 磁 性 III

金 森 順 次 郎

§ 4. Correlation

文 献

Van Vleck Rev Mod Phys. 25 220 (1953)

J. Hubbard (1) Proc. Roy. Soc. A276 238 (1963)

(2) " A277 237 (1964)

(3) " A281 401 (1964)

(4) Proc. Phys. Soc. (London) 84 455 (1964)

M. C. Gutzwiller Phys. Rev. Letters 10 159 (1963)

Phys. Rev. 134A 923 (1964)

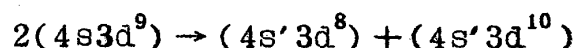
J. Kanamori Prog. Theor. Phys. 30 275 (1963)

narrow single band に於ける strong correlation を調べるための Hamiltonian は

$$H = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} v_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1)$$

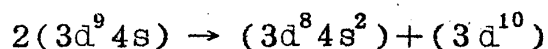
ここで i, j は格子点, σ はスピン, $a_{R\sigma}^+, a_{R\sigma}$ は格子点 R で Wanner state にある電子の creation 及び annihilation operator を示している。 U は正の定数で, 同じ位置に同時に $\uparrow$ spin と $\downarrow$ spin が存在する時に作用し U だけ energy を高めることを示している。

U の大きさ (同じ軌道のクーロン積分) の estimation は人によって異っている。 Ni を例にとると, (a) s -電子とは無関係に二つの $3d^9$ atoms を $3d^8$ 及び $3d^{10}$ に変化させた場合のエネルギー cost を estimate する方法。即ち



($4s$)' の場合に estimate すると $U \sim 12$ eV 程度, $4s$ 電子が実際には 0.6

個であることを考慮に入れると $U \sim 7.6$ eV となる。(これが Van Vleck の estimation である。) (b) Herring は s-電子が存在する時には、更に screening の効果が増すであろうと考え、次のような reaction を考えた。



各電子配置についてそれぞれ ground state を仮定したときの energy cost は 1.8 eV, $3d^8 4s^2$ 及び $3d^9 4s$ の全 multiplet にわたっての平均に対して 2.7 eV となる。

最初に Gutzwiller の方法を簡単に述べる。

彼は correlation の問題を取扱かうために、同時に二つの異ったスピンが入ることを避けるために同じ atom に来る確率が低くなるとして、即ち

$$e^{-\eta \sum P(i,j)} |\text{slater determinant}|$$

但し i, j はそれぞれ電子の座標で二つの電子が同じ atom にきたときには $P(i,j)=1$ で、その他の場合には $P(i,j)$ とする。

このような考え方は波動関数を二つの電子の相対座標について急激に変化させ energy 的には損をしている。波動関数の変化をよりなだらかにすることが必要であろう。

Hubbard の方法; Hamiltonian (1) を two time Green function の方法で解いている。

$$(i) \quad T_{ij} = 0 \quad (i \neq j) \quad (T_{ii} = T_0 \text{ とする。})$$

$$G_{ij}^{\sigma}(E) = \langle\langle a_{i\sigma}; a_{j\sigma}^+ \rangle\rangle$$

この場合 Green function は簡単に求められる。

$$G_{ij}^{\sigma}(E) = \frac{\delta_{ij}}{2\pi} \left\{ \frac{1 - \langle n_i - \sigma \rangle}{E - T_0} + \frac{\langle n_i - \sigma \rangle}{E - T_0 - U} \right\} \quad (2)$$

state density は

$$\rho_{\sigma}(E) = \frac{1}{N} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \sum_j \{ G_{jj}^{\sigma}(E+i\epsilon) - G_{jj}^{\sigma}(E-i\epsilon) \} \quad (3)$$

より求められる。

(2)に於いてスピン σ に対し $1 - \langle n_{i-\sigma} \rangle$ は $-\sigma$ スピンが居ない確率を示し、第2項は $-\sigma$ スピンが居る場合にエネルギーが U だけ高まることを示している。

(ii) $T_{ij} \neq 0$ の場合 [Hubbard (I)]

$G_{ij}^\sigma(E)$ の運動方程式を作ると $\langle\langle n_{i-\sigma} a_{i\sigma}; a_j^\dagger \rangle\rangle$ が現れる。次にこの Green 函数に対する方程式を作り次のような decoupling を行なっている。

$$\begin{aligned} \langle\langle n_{i-\sigma} a_{k\sigma}; a_j^\dagger \rangle\rangle &= \langle n_{i-\sigma} \rangle G_{kj}^\sigma(E) \\ \langle\langle a_{i-\sigma}^\dagger a_{k-\sigma} a_{i\sigma}; a_j^\dagger \rangle\rangle &= \langle a_{i-\sigma}^\dagger a_{k-\sigma} \rangle G_{ij}^\sigma(E) \end{aligned} \quad (4)$$

このような decoupling がどのような近似に相当するのであろうか。

ここで別の立場から考えてみよう。

σ スピンを有する電子の運動に注目する。その場合 $-\sigma$ スピンは格子点に fixed しているものとする。結晶格子は $-\sigma$ スピンが存在する格子点としない格子点に区別することができる。従って $-\sigma$ スピンがいない格子点だけを動いていく σ スピンの波動函数は

$$\psi_{1q} = \frac{1}{\sqrt{N} \sqrt{1-n_{-\sigma}}} \sum_i e^{iqr_i} \phi_i \quad (5)$$

とすることができる。但し周期格子の場合とは異り簡単な、波動ベクトル q では書けないが、このように近似されるものとする。

normalization factor は $-\sigma$ スピンが存在しない位置を返ることを示している。次に $-\sigma$ スピンがつまっている格子点ばかりを動く波動函数は

$$\psi_{2q} = \frac{1}{\sqrt{N} \sqrt{n_{-\sigma}}} \sum_i e^{iqr_i} \phi_i \quad (6)$$

となる。よってこれらの波動函数について Hamiltonian の行列要素を計算すると

$$E_{11} = T_0 + (\epsilon_q - T_0)(1 - n_{-\sigma})$$

$$E_{22} = T_0 + U + n_{-\sigma}(\epsilon_q - T_0) \quad (7)$$

$$E_{12} = \frac{n_{-\sigma}(1-n_{-\sigma})}{\sqrt{n_{-\sigma}}\sqrt{1-n_{-\sigma}}}(\epsilon_q - T_0)$$

となる。ここで $\epsilon_q - T_0$ は T_{ij} に $e^{iqr_1} \phi_1$ を掛けて Fourier 変換をしたものである。その場合例えば E_{11} は i, j が $-\sigma$ スピンによって占められていない確率 $(1-n_{-\sigma})^2$ を Transfer integral に掛けている。

従って(7)より二行二列の matrix を作ると Green 関数の pole が求められる。それは

$$\begin{aligned} (E - T_0 - U)(E_q - \epsilon_q) - U n_{-\sigma}(\epsilon_q - T_0) &= 0 \\ \text{or} \quad \frac{1 - n_{-\sigma}}{E - T_0} + \frac{n_{-\sigma}}{E - T_0 - U} &= \frac{1}{\epsilon_q - T_0} \end{aligned} \quad (8)$$

(8)の根を E_{1q}, E_{2q} とすると,

$$G_q^\sigma(E) = \frac{1}{2\pi N} \left\{ \frac{A_{1q\sigma}}{E - E_{1q}} + \frac{A_{2q\sigma}}{E - E_{2q}} \right\} \quad (9)$$

但し

$$A_{1q\sigma} + A_{2q\sigma} = 1 \quad (10)$$

ここで weight $A_{1q\sigma}, A_{2q\sigma}$ は次の考えで決めると先の decoupling による Green 関数で決めるのと同じ結果がえられる。即ち,

$$A_{1q\sigma} E_{1q\sigma} + A_{2q\sigma} E_{2q\sigma} = \epsilon_q + U n_{-\sigma} \quad (11)$$

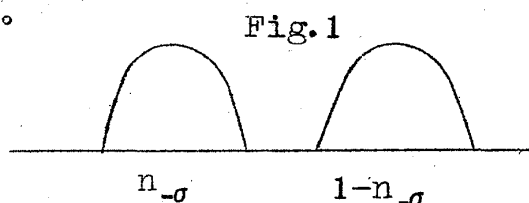
とおき, (10) と (11) とを連立させて $A_{1q\sigma}, A_{2q\sigma}$ を求めると Hubbard の方法を再現することができる。(11) で右辺は一電子エネルギーを H - F 近似で計算したものである。

すなわち $-\sigma$ スピンが統計的に薄めてばらまかれた中を σ スピンが動いていくと考えた場合, 主に $-\sigma$ スピンがない所を動く確率が $A_{1q\sigma}$ であり, 主としてつまっている所を動く確率が $A_{2q\sigma}$ であるとし, 平均値は H - F 近似によ

るものとひとしいとした。(8)の解の間に次の関係が成立する。

$$E_{1q\sigma} < T_0 + U(1 - n_{-\sigma}) < E_{2q\sigma} \quad (12)$$

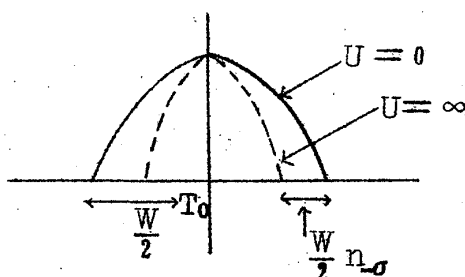
このように σ スピンの運動について、そのエネルギー・スペクトルが二つの band に分裂し、 U がどんなに小さくとも二つの band の間に gap ができることがわかる。従って σ スピンの state density は Fig.1 のようになるであろう。



ここで $U \rightarrow \infty$ の場合を考えてみる。このときには、(7)式で E_{22} は ∞ となるので off diagonal element E_{12} の効果は無視してもよい。 E_{11} がそのまま、 $E_{1q\sigma}$ となり、低いエネルギーの

バンドを与える。 E_{22} は ∞ で高い方のエネルギー・バンドを与えることになる。それぞれのバンドには、低い方に 1 原子当り $1 - n_{-\sigma}$ コの状態、高い方に $n_{-\sigma}$ コの状態がある。またこの場合低いエネルギーをもつバンドでは $E_{11} = T_0 + (1 - n_{-\sigma})(\epsilon_q - T_0)$ であるから、バンド巾が correlation を考えないときよりも $1 - n_{-\sigma}$ 倍だけ狭くなっている。これは、低い方のバンドでは $-\sigma$ スピンで占められている原子には σ スピンが入れないようになっているためである。Fig. 2 に示すようにこの結果、バンドの底のエネルギーは、バンド巾を W とするとき $\frac{W}{2} n_{-\sigma}$ だけ高くなっている。これは後で議論する $U \rightarrow \infty$ での U_{eff} の値が $\frac{W}{2}$ であることを示している。 U が ∞ でないときには、state 1 $\rightleftharpoons$ state 2 の混りがあるために $A_{1q\sigma}, A_{2q\sigma}$ は Fig.1 で示したような簡単な値にはならない。

Fig. 2



Hubbard の decoupling(4)による結果を述べよう。

state density;

$U = 0$ の state density を $P(E)$ とすると、 $U \neq 0$ の場合は $P(\varphi(E, n_{-\sigma}))$ となる。

$$\varphi(E, n_{-\sigma}) = E - Un_{-\sigma} - \frac{U^2 n_{-\sigma}(1 - n_{-\sigma})}{E - T_0 - U(1 - n_{-\sigma})} \quad (15)$$

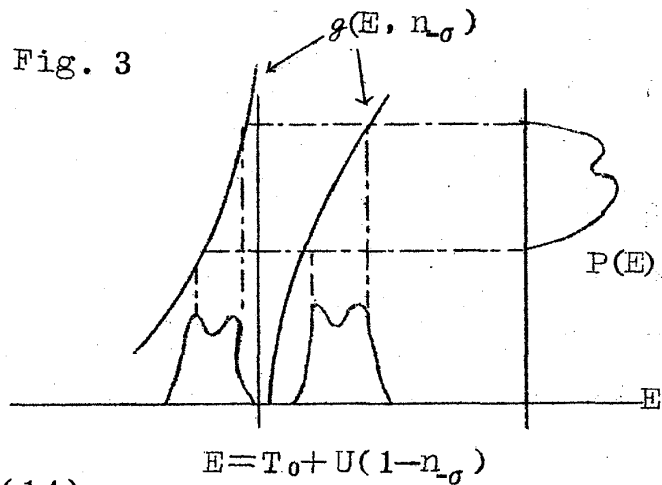
従って unperturbed な state density $P(E)$ がわかっている時には Fig.

3 のように, $g(E, n_\sigma)$ に射影することにより $U \neq 0$ の場合の state density が求められ先に述べたように二つに split したバンドが求められる。

強磁性の生ずる条件;

先の議論より,

$$n_\sigma = \int_{-\infty}^{\mu} P\{g(E, n_\sigma)\} dE \quad (14)$$



である。

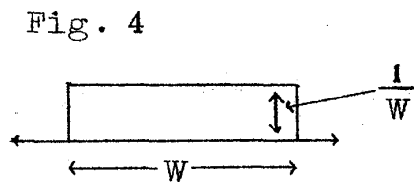
$n_\sigma = n_\sigma$ は nonmagnetic であり, $n_\sigma \neq n_\sigma$ の時に ferromagnetism となる。従って (14) の両辺を n_σ で微分して

$$1 = - \int_{-\infty}^{\mu} \frac{\partial}{\partial n} P\{g(E, n - n_\sigma)\} dE \quad (15)$$

$n_\sigma = \frac{n}{2}$

が ferromagnetism の起る critical point を決める式である。Hubbard は次の二つの場合を議論した。

case I) Fig.4 のような state density $P(E)$ を有する場合, 強磁性の生ずる条件は



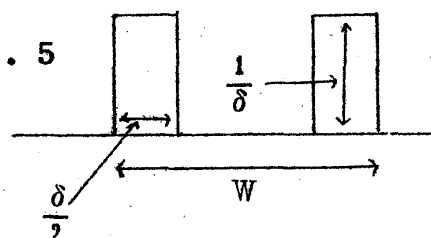
$$1 \leq \frac{\frac{1}{4} U}{\sqrt{(\frac{1}{2} U + \frac{1}{4} W)^2 - \frac{1}{4} n W U}}$$

となる。しかしこの条件は成立しない。

case II) state density $P(E)$

が Fig.5 のような場合は

Fig. 5



$$\frac{\delta}{W} \leq \frac{\frac{1}{4} U}{\sqrt{(\frac{U}{2} + \frac{W}{4})^2 - \frac{1}{4} n W U}} \quad (16)$$

となり， δ が充分小ならばこの条件を満足することがわかる。

これらの式を直観的に何様に理解したら良いであろうか。強磁性の起る条件を H-F 近似で考えると， $U n_{\sigma} / \mu_B$ という field が σ スピンを有する電子に加っていると考えられる。従って $n_{\sigma} n_{-\sigma} = \frac{1}{4} \{ (n_{\sigma} + n_{-\sigma})^2 - (n_{\sigma} - n_{-\sigma})^2 \}$ ， $n_{\sigma} + n_{-\sigma} = n$ を用いると，それは $U(n_{\sigma} - n_{-\sigma}) / 2 \mu_B$ となる。Pauri の susceptibility を χ_0 とすると，強磁性の生ずる条件は

$$\chi_0 \frac{U(n_{\sigma} - n_{-\sigma})}{2 \mu_B} > \mu_B (n_{\sigma} - n_{-\sigma}) \quad (17)$$

である。(右辺は initial state) χ_0 は Fermi 面上の state density に比例するので，(17) は結局

$$P(\mu) > 1 \quad (18)$$

となる。ここで (16) 式と (18) 式と比べると $\frac{1}{\delta}$ が state density であるから，correlation の結果ナイーブな H-F 近似での U が

$$U_{\text{eff}} = \frac{\frac{1}{4} U W}{\sqrt{(\frac{U}{2} + \frac{W}{4})^2 - \frac{1}{4} n W U}} \quad (19)$$

におきかえられたものと解釈することができる。とくに $U \rightarrow \infty$ のときには (19) は $U_{\text{eff}} = \frac{W}{2}$ で前の結果と一致する。

Hubbard (I) の理論では以上の derivation からわかるように， σ スピンの運動を考えるとときには $-\sigma$ スピンは運動していないとしている。 U がどんなに小さくともバンドが二つに分かれるということはこのような近似の所産である。このことはとくに一原子当り一コの電子があるときに，金属になるか絶縁体になるかという問題と関係がある。いわゆる Mott transition というのはバンド巾が U に比べてある程度大きくなると metallic state へ転移する

という予想であって、実験的にも Ge 中での不純物伝導に関連してある程度その存在がたしかめられている。今の Hubbard の近似では、いつでも絶縁体になってしまうので不都合である。これを改良するには correlation をもっと dynamical に考えなければならない。Hubbard はⅣの論文で更に高次の Green 関数まで考えることにより、この Mott transition の問題を議論している。このときには、 U がある程度以下のときには band gap が生じない。この近似をしかし強磁性の問題に適用することはまだ試みられていない。

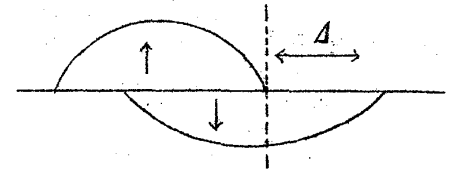
次に Ni について具体的な計算を行なってみよう。電子比熱の計算とバンドの計算とを組合せて estimate すると、exchange splitting, 即ち band

(Fig.6) の差は $4 \sim (0.25 - 0.4) \text{ eV}$ と求めら

Fig. 6

れる。また Ni は 0.6 個の hole があり、 t_{2g} state に 0.2 個ずつ分配されているものとする。

同じ原子の二つの t_{2g} state ($t_{2g}, t_{2g'}$) に電子が入ったときは g, g' にかかわらず相互作用は U であるとする。従って $\uparrow$ スピンの電子が運動する場合、(8)より



$$\frac{0.6}{E - T_0} + \frac{0.4}{E - T_0 - U} = \frac{1}{\epsilon_q - T_0} \quad (20)$$

$\downarrow$ スピンの場合,

$$\frac{0.4}{E - T_0} + \frac{0.6}{E - T_0 - U} = \frac{1}{\epsilon_q - T_0} \quad (21)$$

となる。ここで $U \rightarrow \infty$ の場合を考えると,

$$E_{\uparrow} = T_0 + 0.6(\epsilon_q - T_0)$$

$$E_{\downarrow} = T_0 + 0.4(\epsilon_q - T_0)$$

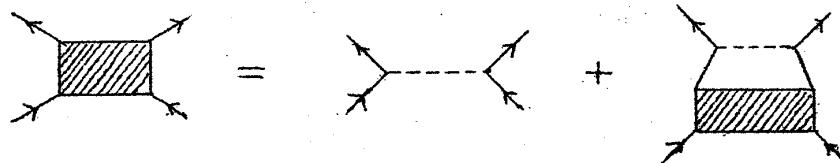
従って exchange splitting は $0.2(\epsilon_q - T_0) \cong 0.6 \text{ eV}$ となり、 4 の値と同程の値が求められる。また U が大きいと、二つの電子が 1 つの atom 上に来なくなるため Hund's rule coupling $\sim 0(\frac{W^2}{U^2} J \times 0.4)$ の影響はほとんどない。上記の議論は Hubbard の論文 (IV) にもとづいているがその議論の仕方を

(8)式を用いて簡略化したものである。Hubbard は(I)のとり扱いを縮退した原子軌道がある場合に拡張して、その一般論にさらに近似をもちこむことで (20) (21) 式とえている。この Hubbard の縮退した場合のとり扱いはその近似の程度は(I)の論文と同程度であるが、その精神は面白いものである。将来の方向の一つを暗示してそるように思われることを注意しておこう。すなわち序論で述べたように E_0 が total spin 1 の状態にあるかの如く振舞うことなどは、原子内での Hund Rule Coupling による correlation を積極的にとり入れなければ説明できないだろう。上記の Ni の場合は一原子当りの hole が 0.6コであるために、このことは問題にならなかったが、Fe のように 2コ of hole をもつときには、hole-hole の同じ原子の中でのスピン correlation が重要な働きをするだろう。

Kanamori の方法；

nuclear matter の Bruckne-理論と Galitski による特定の diagrams (Fig.7) が short range potential, 及び low density of particles に対して最も dominant であることを用いた。

Fig. 7



Hamiltonian(1)の correlation term を Fourier 変換すると

$$U \sum_{\mathbf{l}} n_{\mathbf{l}\uparrow} n_{\mathbf{l}\downarrow} = \frac{U}{N} \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} \sum_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{K}+\mathbf{q}\uparrow}^{\dagger} a_{\mathbf{K}\uparrow} a_{\mathbf{K}'-\mathbf{q}\downarrow}^{\dagger} a_{\mathbf{K}'\downarrow}$$

となる。t-matrix は Fig.7 で与えられる。

$$\frac{U_{\text{eff}}}{N} = (\mathbf{K}+\mathbf{q}, \mathbf{K}'-\mathbf{q} | t | \mathbf{K}, \mathbf{K}') = \frac{\frac{U}{N}}{1 + U g(\mathbf{K}, \mathbf{K}')} \quad (22)$$

及び

$$g(\mathbf{K}, \mathbf{K}') = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\epsilon_{\mathbf{K}+\mathbf{q}} + \epsilon_{\mathbf{K}'-\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{K}} - \epsilon_{\mathbf{K}'}} \quad (23)$$

ここで K, K' を band の底に取り, それが inversional symmetry を持っているとする,

$$g_0(K, K') \cong \frac{1}{2} \int_{\epsilon > \epsilon_F} \frac{\rho(\epsilon)}{\epsilon} d\epsilon \quad (24)$$

となる。従って $U \rightarrow \infty$ の時は U_{eff} はバンド幅の order を持つことがわかる。これは Hubbard の (19) に於いて $U \rightarrow \infty$ の時に $U_{\text{eff}} = \frac{W}{2}$ で与えられることと一致する。

Herring の意見 ;

U -correlation の estimation で述べたように, Hubbard, Kanamori とは異り, s -electron の screening の効果により U は小さいと考えられ, strong correlation の limit はいけないと考えた。Ni では d -band の holes が Brillouin zone の X 点をしめている。その状態が 3 つの t_{2g} atomic function より作られているとし, (22) と同様にして U_{eff} を求めた。

$$U_{\text{eff}} = \frac{\frac{1}{3} U}{1 + U g_0} + \frac{\frac{2}{3} J}{(1 + U' g_0)^2} \quad (25)$$

但し U' は異ったバンドに属する電子間の U repulsion, 及び J は exchange integral である。

Herring は $U = 5 \text{ eV}$, $U' = 3 \text{ eV}$, $J = 1 \text{ eV}$, $g_0 = 0.75 \text{ eV}$ の値を用いて, $U_{\text{eff}} = 0.418 \text{ eV}$ であるとした。この内 0.036 eV が Hund's rule coupling [(25) の第 2 項] からの寄与である。従って exchange splitting を求めるために 0.6 個の hole を考慮すると,

$$0.6 \times (0.418 - 0.036) = 0.23 \text{ (eV)}$$

となるので, Fig.6 の 4 と比較した場合, Hund's rule coupling の存否によって強磁性になるかならないかが決まるように思われる。従って Herring は強磁性は U -correlation のみでは起らないで, Hund's rule coupling (degenerate band から来る) の助けが加わらなければならないとした。

結 論；

このようにバンド理論の立場から考えた時、何が強磁性の原因になっているであろうか。 $\text{Fe}(2.2 \mu_B)$ は当然バンドが縮退していると考えられる。しかし一般に s -electron の screening を考慮すると簡単に correlation の形は決められないであろう。例えば Ni の中に $\text{Cu}(1)$, $\text{Zn}(2)$, $\text{Al}(3)$, $\text{Si}(4)$, ($\dots$) は valancy を示す、を入れた場合、valence electron が全て d -band の中に入ったとすると、Bohr magneton per atom の減少が説明されるので screening はむしろ d -band で起っているように思われる。もし s -band の screening が充分であるとする、Cu は Ni を薄める効果だけで良い。従って実際 d - d の coupling が起るのは、 d - d の correlation が利いているからであろう。

最後に Ni が強磁性であるのに対し P_d, P_t が常磁性である原因を考えて見よう。

電子比熱は $r_{Pd}, r_{Pt} > r_{Ni}$ である。これは Ni の場合 one band (一方向のスピンの) からの寄与であるのに対し、 P_d, P_t は two band (二方向のスピンの) からの寄与による。従って実際の Fermi 面での state density $P(\mu)$ は

$$P_{Pd}(\mu) = \frac{1}{1.6} P_{Ni}(\mu)$$

$$P_{Pt}(\mu) = \frac{1}{2} P_{Ni}(\mu)$$

従って (18) より理解されるように強磁性が起りにくくなっている。

Correlation の理論の一番重要な結論は、

U_{eff} がいっても最高バンド巾程度であって、したがって $U_{\text{eff}} \cdot P(\mu) > 1$ という条件はたとえ満されたとしても微妙な所でしか満されていないということであろう。しかしこれが実際の遷移金属の強磁性とどう結びつくかは上記の

Herring の意見からもわかるように将来の問題である。ここでもう一つの問題点を次の節への準備としてのべておきたい。それは $U_{\text{eff}} \cdot P(\mu) > 1$ なる条件が本当に強磁性出現の条件であるかどうかという点である。実際には反強磁性状態、Spin Density Wave 等の状態を今迄の理論は考慮に入れていない。このことを含め更に $U_{\text{eff}} \cdot P(\mu) > 1$ という条件を掘り下げて考えることを次の節の後半で行いたい。

(ノート 金吉敬人)