3d 遷移金属の磁気励起エネルギーの 第一原理計算

佐久間 昭 正*

1. はじめに

電子が発見されて100年、量子力学が誕生してはや80年が経過しようとしているが、今日的な意味での磁性研究の歴史は、正に量子力学の歴史そのものといっても過言ではない。周知のように、量子力学誕生の過程で、「粒子性と波動性」をどう捉えるかが大きな問題となったが、磁性、特に金属強磁性においても同じ問題が姿を変えて登場することになる。歴史的にはこの問題は、磁性を担う(3d)電子は「局在モデルと遍歴モデル」のどちらで記述すべきか、という論争で始まったが、この30年程のバンド理論の進展と局所スピン密度汎関数(Local spin density functional: LSD)法により、絶対零度に関する限り金属の磁性はバンド理論に基づく遍歴電子模型で大変うまく記述できることが一般に認められるようになった。今のところ、LSD法に基づくいわゆる第一原理計算は、操作可能なパラメータなしに磁性体(固体)の個性を定量的に記述できる唯一の方法といっても過言ではなく、応用という観点からは材料特性の予測ひいては物質設計の有力な手段として期待がおおきい。

しかしながら、有限温度の磁性となると事はそう簡単にはいかなくなるのである。LSD法は計算の処方箋から言うと一種の平均場近似と見なせるが、一般に電子系に対する平均場近似(Stoner近似)は有限温度の磁性に関しては破綻を来す。まず、Stoner理論ではキュリー温度(T_C)以上でのキュリー-ワイス則、低温領域での磁化の $T^{3/2}$ 則等は出てこない。また、バンド構造からStoner理論に基づいて T_C を計算す

ると実験より遙かに高い温度になってしまう(例えば bcc-Fe では約 5000 K となり融点を越える)。このような不具合の原因は、電子系に対する平均場近似は有限温度においてはスピンの縮み、即ち Stoner 励起のみを記述することになり、スピンの横揺らぎ成分(低温ではスピン波励起)を考慮していないことにある。このスピンの横揺らぎが Stoner 理論で目こぼした電子相関の効果であり、これにより有限温度において電子は「粒子性」とときには「局在したスピン」を装ってバンド理論の前に立ちはだかる。この意味で有限温度はハイゼンベルグ模型など局在スピンモデルの出番を許す格好の舞台装置となっているのである。

この事情を考慮して Moriya⁽¹⁾を中心に作り上げられた Self-Consistent Renormalization (SCR) 理論およびそれに続く内挿理論は、局在系と遍歴系のスピン揺らぎを電子相関の立場から統一的に説明した輝かしい実績であり、遍歴電子磁性に関するマイルストンの研究といえる。この理論は基底状態($T=0$)では平均場近似の解につながるもので、バンド計算との関係が明確であるが、すぐさま個々の物質の定量評価に馴染む構造にはなっていないという事情がある。一方で、定量性を重視する観点から、磁気励起状態をバンド計算の枠組みの中で記述しようと言う一連の流れがあり、有限温度磁性の第一原理計算の進展につながっている。これは、取りも直さず、スピンの non-collinear 構造をバンド計算のなかで記述する計算手法の産物であり、直接的な計算は、交換スティーフェンス定数や交換積分の評価である。“さっきバンド理論の破綻を宣言しておきながらまた何の話か”と目をむく読者もあろう。アイディアは以下の通りである。まず、基底状態に

* 日立金属株式会社磁性材料研究所主任研究員(〒360-0843 熊谷市三ヶ尻5200)

First Principles Study on the Magnetic Excitation Energies of the 3d Transition Metals; Akimasa Sakuma (Magnetic & Electronic Materials Research Laboratory, Hitachi Metals Ltd., Kumagaya)

Keywords: 3d transition metals, exchange constants, curie temperature, band calculation, local spin density functional approximation

1999年2月19日受理

においてスピンの長距離秩序がある場合(磁気異方性を無視すれば)その励起エネルギーにギャップはなく(ゴールドストーンモードと呼ばれ(反)強磁性スピン波がこれに当たる), 且つそのエネルギー分散はバンドのエネルギーから比べるとゴミのような大きさであることに注目する. ここにバンド理論が付け入る余地がある. つまり, 基底状態から滑らかにつながっているスピンの励起状態も断熱近似の範囲でバンドの(準)安定解の一つあるいは摂動状態として記述していいだろう, そして, ひとたびこの低エネルギー励起状態から交換定数に関する情報が得られれば, ハイゼンベルグ模型等のスピン系モデルにこれらの値を用いて有限温度の磁性に関する議論ができるというわけである.

磁性体の有限温度における第一原理計算は最初 Wang ら⁽²⁾によって行われ, 次いで Oguchi ら⁽³⁾によって T_c 以上(常磁性状態)での交換積分 J の評価から Fe の帯磁率やスピン相関関数に関して良好な結果が示された. 一方, Oguchi らとは逆の極限からのアプローチとして, 例えば強磁性状態を作っておいてこの中の一つのサイトの磁気モーメントの方向を僅かにずらして, そのときのエネルギーの変化量から J を見積もるという方法がある. これは, 最初 Hubbard⁽⁴⁾によって多重散乱理論を用いたモデル計算の形で報告され, その後このアプローチの Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) 版が Liechtenstein ら⁽⁵⁾によって示された. このアプローチは J を従来の基底状態のバンド計算から直接見積もることができるという点で実務的観点からも有用性が期待される.

本稿では, この多重散乱理論に基づいた電子系の J の評価法を軸足として筆者の最近の計算を基に話を進めるが, 3d 遷移金属の磁性についての物理的描像を定性, 定量の両面から理解する目的で, まず, ハバードハミルトニアンを用いて一般のスピン分極バンド計算の理論的位置づけを確認するところから出発しよう. 次にこのバンド理論の枠組みの中で磁気励起状態や交換積分を記述する手続きについて述べ, 簡単なモデル計算を通して遍歴電子系の交換積分の素性を調べる. 最後にこれを KKR や LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital) 法等のハミルトニアンとの対応関係から Liechtenstein らの第一原理バージョンにつなげ, 3d 遷移金属および関連するいくつかの系の交換積分に関する評価結果を紹介する. 本稿から, 遍歴電子系の磁気励起をバンド理論の枠組みで記述するシナリオと実際の計算の出来高が現状どの程度であるか多少なりともご理解いただければ幸いである.

2. 遍歴電子系のモデルとスピン分極バンド計算

まず, 電子系のモデルとして固体中の電子の相互作用の骨格部分だけを残した次のハバードハミルトニアンから出発しよう.

$$H = - \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1)$$

ここに, $c_{i\sigma} (c_{i\sigma}^{\dagger})$ は i サイトにおける $\sigma (= \uparrow \text{ or } \downarrow)$ スピン電子の消滅(生成)演算子を表し, $n_{i\sigma} \equiv c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}$ は i サイトにおける σ スピン電子の数演算子である. 第一項は電子の飛び移り項で t_{ij} は i, j サイト間の電子移動の確率振幅, 第二項は電子間のクーロン相互作用で, U はそのエネルギーを表す. ここで大胆にそぎ落とされた原子内の軌道縮退やそでの電子間の相互作用(フント結合など)は, 特に強磁性にとって重要な役割を担うが, ここでは混乱を避けるためこの単純化されたモデルから始めることにする. 単純とはいえ, これでも現実的な計算をするのは大変困難であるため, 式(1)の第二項に対して次の分子場近似を適用し一電子問題にブレイクダウンすることを考えよう.

$$n_{\uparrow} n_{\downarrow} \longrightarrow \langle n_{\uparrow} \rangle n_{\downarrow} + \langle n_{\downarrow} \rangle n_{\uparrow} - \langle c_{\uparrow}^{\dagger} c_{\downarrow} \rangle c_{\uparrow}^{\dagger} c_{\downarrow} - \langle c_{\downarrow}^{\dagger} c_{\uparrow} \rangle c_{\downarrow}^{\dagger} c_{\uparrow} - \langle n_{\uparrow} \rangle \langle n_{\downarrow} \rangle + \langle c_{\uparrow}^{\dagger} c_{\downarrow} \rangle \langle c_{\downarrow}^{\dagger} c_{\uparrow} \rangle \quad (2)$$

ここで, $\langle A \rangle$ は演算子 A の期待値を意味する. これにより実効的なハミルトニアンが

$$H_{\text{eff}} = - \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \sum_i v_i n_i - \sum_i \mathbf{B}_i \cdot \mathbf{m}_i + \frac{U}{4} \sum_i (\langle \mathbf{m}_i \rangle^2 - \langle n_i \rangle^2) \quad (3)$$

と表されることがわかる. ここに, $v_i = U/2 \langle n_i \rangle$, $\mathbf{B}_i = U/2 \langle \mathbf{m}_i \rangle$, $\mathbf{m}_i = \sum_{\sigma, \sigma'} c_{i\sigma}^{\dagger} \boldsymbol{\sigma}_{\sigma, \sigma'} c_{i\sigma'}$, $n_i = \sum_{\sigma} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}$ であり ($\boldsymbol{\sigma}$ はパウリ行列), $\langle n_i \rangle$, $\langle \mathbf{m}_i \rangle$ はそれぞれ次式で与えられる.

$$\langle n_i \rangle \equiv \langle n_{i\uparrow} \rangle + \langle n_{i\downarrow} \rangle$$

$$\langle \mathbf{m}_i \rangle \equiv m_i (\cos \phi_i \sin \theta_i, \sin \phi_i \sin \theta_i, \cos \theta_i)$$

$$m_i = (\sigma_{ix}^2 + \sigma_{iy}^2 + \sigma_{iz}^2)^{1/2}$$

$$\sigma_{ix} = 2 \text{Re} \langle c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\downarrow} \rangle, \sigma_{iy} = 2 \text{Im} \langle c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\downarrow} \rangle, \sigma_{iz} = \langle n_{i\uparrow} \rangle - \langle n_{i\downarrow} \rangle$$

$$\theta_i = \cos^{-1} (\sigma_{iz} / m_i), \phi_i = \tan^{-1} (\sigma_{iy} / \sigma_{ix})$$

$\langle n_{i\uparrow} \rangle$, $\langle n_{i\downarrow} \rangle$, $\langle c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\downarrow} \rangle$ および $\langle c_{i\downarrow}^{\dagger} c_{i\uparrow} \rangle$ が自己無撞着に決定されるべき量で, これらにより i サイトの磁気モーメントの大きさ m_i とその方向 (θ_i, ϕ_i) が決まる. 式(3)第三項の $\mathbf{B}_i$ は i サイトの電子に働く交換磁場(分子場)に対応し, これによって発生する磁気モーメント $\langle \mathbf{m}_i \rangle$ に比例する量である. 即ち, $\mathbf{B}_i$ は自分自身がもたらす磁気モーメントで自己無撞着に決定されることになる. また, 式(3)最後の項は, 相互作用エネルギーの double count を補正するための量で, 基底状態における磁気構造を評価する上では重要な項である. 基本的には式(3)の段階で結晶の並進対称性を考慮し k -空間で計算を実行するのがいわゆるスピン分極バンド計算ということになる. 密度汎関数法に基づく第一原理計算との関係は, 交換相関エネルギーを E_{XC} として, 実務上

$$-t_{ij} \longrightarrow -\nabla^2 + V_{\text{Hartree}} - V_{\text{nuclei}}$$

$$v_i \longrightarrow \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta n_i(\mathbf{r})} = \bar{v}_i(\mathbf{r})$$

$$\mathbf{B}_i \longrightarrow \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \mathbf{m}_i(\mathbf{r})} = \Delta v_i(\mathbf{r}) (\cos \phi_i \sin \theta_i, \sin \phi_i \sin \theta_i, \cos \theta_i)$$

$$\bar{v}_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} (v_{i\uparrow}(\mathbf{r}) + v_{i\downarrow}(\mathbf{r}))$$

$$\Delta v_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} (v_{i\uparrow}(\mathbf{r}) - v_{i\downarrow}(\mathbf{r}))$$

$$v_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta n_{i\sigma}(\mathbf{r})}$$

と対応付けられる。これを式(3)にそのまま用いると、バンド計算で解くべきハミルトニアンは(第二量子化の表示を用いずに)具体的に書くと

$$H_{\text{MF}} = \begin{pmatrix} -\Delta & 0 \\ 0 & -\Delta \end{pmatrix} + \sum_i \bar{v}_i(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \sum_i \Delta v_i(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} \cos \theta_i & e^{-i\phi_i} \sin \theta_i \\ e^{i\phi_i} \sin \theta_i & -\cos \theta_i \end{pmatrix} \quad (4)$$

ということになる。ここで、第一項内で電子間のハートリーポテンシャル項 V_{Hartree} と原子核からの周期ポテンシャル項 V_{nuclei} は簡単のため記述からはずした。また、全エネルギーを議論する場合には式(3)の最後の定数項を加えておく必要がある。式(4)からわかるように、磁気構造が collinear (任意の2つの磁気モーメントの相対角度が0もしくは180度)の場合、最後の項の行列の非対角成分は($\sin \theta = 0$ となるため)0となり、固有値計算は↑スピンと↓スピンの別々に行えばよい。しかし、モーメントがサイト毎に任意の方向をとる場合(non-collinear)にはスピンに関して(2×2)の上のハミルトニアンに正面から取り組む必要がある。その一つは磁気構造そのものが基底状態で non-collinear である場合で、もう一つが本稿での関心事である有限温度でモーメントの向きが揺らぐ磁気励起状態である。磁気励起状態をこのような分子場近似の基で扱うことの妥当性は、バンドエネルギー(電荷励起)が数 eV であるのに対し磁気励起がせいぜい 0.1 eV であるところにある。平たくいうと電子の運動の早さ(時間スケール)からみればスピンの揺らぎは時間的には止まって見えるであろうという一種の断熱近似である。

3. 遍歴電子系の磁気励起状態の計算

上述したバンド理論の枠組みの中で磁気励起状態を記述する研究は、大別して2つの流れに沿って行われてきた。一つは何らかの方法で交換積分の表式を直接導出しそこにバンド計算の結果を用いようというもので、本稿で取りあげるのはこの中で、単一サイトに対する多重散乱理論から交換積分を見積もる方法である。もう一方は低温領域で重要な役割を演ずるスピン波を断熱近似の基で再現しその分散曲線から交換積分をあぶりだそうというものである。後者の方法は、実務的には全く同じシナリオでスパイラルスピン密度波などの複雑(non-collinear)な磁気構造を計算できるという有用な点が多いので、その手続きと計算例の一部をここで簡単に紹介しておこう。

(1) スピン波励起

波数ベクトル $\mathbf{q}$ で指定されるスピン波は、原理的には式

(4)のハミルトニアンにおいて ϕ_i を $\phi_i = \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i$ として計算すればよい。この場合 θ は磁気モーメントの横(方向の)揺らぎの振幅を記述する。一般に遍歴電子系では θ によって磁気モーメントの大きさ m も変化するので注意を要するが、モーメントの局在性が強い系では m は θ に大きく依存しないと考えてよい。この場合、この系をハイゼンベルグ模型 $H = -\sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j$ ($\mathbf{e}$: 単位ベクトル)にマッピングすると、電子系の交換積分は次のように求められる。まず、ハイゼンベルグ模型の励起エネルギーは簡単な計算から

$$\Delta E(\mathbf{q}, \theta) = \sin^2 \theta (J(0) - J(\mathbf{q})) \quad (5)$$

と表され、($J(0) - J(\mathbf{q})$) = $1/N \sum_{ij} J_{ij} (1 - \cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{ij})$ に注意する。そこで、式(4)に対するバンド計算から数値的に $\Delta E(\mathbf{q}, \theta)$ を求め、式(5)左辺に代入することにより、 J_{ij} が算出される。また、ハイゼンベルグモデルのスピン波のエネルギーが $\omega(\mathbf{q}) = 4(J(0) - J(\mathbf{q}))/m$ で与えられ $\mathbf{q} \sim 0$ での展開($\omega(\mathbf{q}) \sim Dq^2$)からスピン波のスティッフネス定数 D が $(2/m) \sum_{\mathbf{R}} J_{0\mathbf{R}} \mathbf{R}^2$ で与えられることを思い起こせば、 m と J から D を計算することが可能となる。しかし、 D を求めるだけであればバンド計算で得られる $\Delta E(\mathbf{q}, \theta)$ を用いて

$$D = \frac{2}{m} \left. \frac{d^2 \Delta E(\mathbf{q}, \theta = \pi/2)}{dq^2} \right|_{q=0} \quad (6)$$

から直接求めた方が便利である。 D が得られると、一般にマイクロ磁気学で用いられる交換スティッフネス定数 A は

$$A = D/(4Vm) \quad (7)$$

(V は単位胞の体積)から評価することが出来る。

ここで実際に $\Delta E(\mathbf{q}, \theta)$ を計算する手続きについて述べておこう。最初に述べたように原理的には式(4)のハミルトニアンから計算すればいいのであるが、実務上このままの形で求めるのは余り得策ではない。というのは、muffin-tin ポテンシャルを用いるようなバンド計算では、LSD の基で折角 muffin-tin 球内での各スピンの電子の波動関数が得られるわけであるから、バンド計算のポテンシャル項のところでも式(4)のようにスピンの非対角成分を評価しなければならないという状況は精度の上でも好ましいことではないのである。そこで、サイト毎にモーメントの向いている方向をスピンの z (量子化)軸に設定しておくことを考える。これは数学的には式(4)の最後の項をスピンに関して対角化するユニタリー変換に対応し、式(3)でいうと(ここでの議論は式(3)を使った方が便利)、サイト毎に

$$\begin{pmatrix} c_{i\uparrow} \\ c_{i\downarrow} \end{pmatrix} = U(\theta_i, \phi_i) \begin{pmatrix} d_{i\uparrow} \\ d_{i\downarrow} \end{pmatrix} \quad (8)$$

なる変換を施すことで実現される。ここに、 $U(\theta_i, \phi_i)$ はスピン 1/2 の座標回転行列で

$$U(\theta_i, \phi_i) = \begin{pmatrix} e^{-i\phi_i/2} \cos \theta_i/2 & -e^{-i\phi_i/2} \sin \theta_i/2 \\ e^{i\phi_i/2} \sin \theta_i/2 & e^{i\phi_i/2} \cos \theta_i/2 \end{pmatrix} \quad (9)$$

で与えられる。実はもともと式(4)第三項の最後の行列はこの U を用いると $U \sigma_z U^\dagger$ と表されるものなのである。式(8)の変換により式(3)は(最後の定数項は除いて書くと)

$$H_{\text{eff}} = - \sum_{ij} \sum_{\sigma\sigma'} t_{ij} (U^+(\theta_i, \phi_i) U(\theta_j, \phi_j))_{\sigma, \sigma'} d_{i\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma'} \\ + \sum_i \sum_{\sigma} v_i d_{i\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} - \sum_i \frac{U}{2} \cdot m_i (d_{i\uparrow}^{\dagger} d_{i\uparrow} - d_{i\downarrow}^{\dagger} d_{i\downarrow}) \quad (10)$$

となり、第三項のスピンの依存したポテンシャル項は確かに各サイトでのスピン分極の方向に沿った座標系で記述され、非対角成分は消えていることがわかるであろう。一方、このようにスピン座標の方向をサイト毎に別々にとったことのしわ寄せはすべて式(10)第一項にかぶせられる。即ち、各サイトの座標軸の関係が移動積分に反映されることになる。KKR法やASW(Augmented Spherical Wave)法あるいはLMTO法のように球面波を基底関数に用いるバンド計算では移動積分 t_{ij} は構造因子(Koster-Slater parameter に対応)と呼ばれる行列 S_{ij} に対応する。従って、このようなバンド計算法でスピン波等の non-collinear 磁気構造の第一原理計算を実行する場合には、式(10)第一項にならって構造因子を

$$S_{ij} \longrightarrow \bar{S}_{ij} = U^+(\theta_i, \phi_i) S_{ij} U(\theta_j, \phi_j) \quad (11)$$

と変換しておけばよいのである。

実際の計算例を示そう。図1はLMTO-ASA法で計算したMn, Fe, CoおよびNiのspin spiral(0, 0, q_z)構造の全エネルギーの波数 q_z 依存性である⁽⁶⁾ ($q_z=0$ におけるエネルギーを原点とした)。これまで報告されたとおりfcc-Mnは $q_z=2\pi/c$ にエネルギー最小値を持つ第一種の反強磁性構造が安定であることが確認される。また、fcc-Feは $q_z=0.6 \times 2\pi/c$ 付近にエネルギー最小値を持つことから格子定数以上の波長を持つspiral構造を持つことが期待されるが、他の q_z とのエネルギー差は僅か(5 meV 以下)である。実際、spiral以外のより複雑な磁気構造が安定である可能性があり、fcc-Feの磁気構造については格子定数依存性も含めた詳細な検討が

図1 Mn, Fe, Co および Ni の spiral(0, 0, q_z) 構造の全エネルギーの q_z 依存性⁽⁶⁾。

表1 3d 遷移金属のスピン波スティッフネス定数(D)と交換スティッフネス定数(A)の測定および計算結果。LKAGによる D は $D=2/m\Sigma_R J_{\text{OR}} R^2$ より求めたもの。()内の S は本計算に用いた原子球半径。

	D (meV Å ²)				A (10 ⁻¹¹ J/m)	
	present ⁽⁶⁾	LKAG ⁽⁵⁾	RJ ⁽⁷⁾	exp.	present ⁽⁶⁾	exp.
bcc Fe ($S=2.66$ a.u.)	220	294	247	314	1.7	2.1
fcc Co ($S=2.621$ a.u.)	402	—	502	510	2.3	1.8
fcc Ni ($S=2.602$ a.u.)	767	395	739	550	1.7	0.8

必要である。一方、図1の他の金属は全て $q_z=0$ に最小エネルギーを持つ強磁性体であり、 $q_z=0$ の近傍では確かに q_z^2 に比例した振る舞いが認められる。そこで、その曲率から式(6)に従って D を求めてみる。表1に図1から求められた D および式(7)から算出される A の値を記す。 D については本計算の他に二つのグループによる計算結果も示した。RJ⁽⁷⁾ は本計算と同様の方法から求めたもので、ほぼ同じ結果が示されている。LKAG⁽⁵⁾ による結果は spiral 構造のエネルギーから求めたものでなく、交換積分から $D=(2/m)\Sigma_R J_{\text{OR}} R^2$ を用いて求めた値であり、多少異なった値を示している。何れも D は Fe, Co, Ni の順に大きくなる傾向を示しており、定性的には実験結果と一致した結果となっている。一方、 A については本計算は何れの系もほぼ 2×10^{-11} J/m 前後の値を示す。実験的には、Fe, Co, Ni の順に小さくなる傾向を示しているが、少なくとも Fe, Co については定量的な点で計算との大きな食い違いはみられない。

(2) 単一サイトの磁気励起

上述したスピン波励起は一般には3次元の $\mathbf{q}$ に対して実行する必要があるが、またスピン系のモデルへのマッピングも複雑な手続きを要する。そこで、単一サイトの磁気励起エネルギーから直接遍歴電子系の交換積分を見積もる方法とそれによるいくつかの検討結果を紹介するのが本節のテーマである。

いまここで系が強磁性状態にあるとして、式(3)のハミルトニアンから全てのサイトの $\langle \mathbf{m} \rangle$ が $m(0, 0, 1)$ と求まったとしよう。ここで m は $\sigma(=\uparrow \text{ or } \downarrow)$ スピンの電子のグリーン関数

$$G_{ij}^{\sigma\sigma}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \frac{U}{2} m \sigma} \quad (12)$$

とフェルミ分布関数 $f(\varepsilon)$ を用いて

$$m = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int d\varepsilon f(\varepsilon) \{ (G_{00}^{\uparrow\uparrow}(\varepsilon) - G_{00}^{\downarrow\downarrow}(\varepsilon)) \} \quad (13)$$

から自己無撞着(G の中にも m がある)に決定される。式

(12)中の ε_k は $\varepsilon_k = \sum_{i,j} t_{ij} e^{ikR_{ij}}$ である。さてその上で、ある一つのサイト(0 サイトとしよう)の $\langle \mathbf{m} \rangle$ が $m(\sin \theta, 0, \cos \theta)$ の方向へずれた場合を考えてみる($\langle \mathbf{m} \rangle$ の変化は $\Delta = m(\sin \theta, 0, \cos \theta - 1)$ となる)。このときの摂動項は $v = -U/2\Delta \cdot \sigma \delta_{i,0}$ となり、これによる自由エネルギーの変化量 δE は、

$$\begin{aligned} \delta E &= -k_B T \cdot \text{Tr} \ln (1 - Gv) \\ &= -\frac{Um}{2\pi} \text{Im} \int d\varepsilon f(\varepsilon) \{ (G_{00}^{\uparrow\uparrow}(\varepsilon) - G_{00}^{\downarrow\downarrow}(\varepsilon)) \\ &\quad + UmG_{00}^{\uparrow\uparrow}(\varepsilon)G_{00}^{\downarrow\downarrow}(\varepsilon) \} (1 - \cos \theta) \end{aligned} \quad (14)$$

で与えられる。但し、ここで行列 A に対する恒等式 $\text{Tr} \ln A = \ln \det A$ (Tr は対角和) および近似式 $\ln(1+A) \sim A$ を用いた。

一方、ハイゼンベルグモデル $H = -\sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j$ において、強磁性状態にある系の一つのサイトの磁気モーメントの方向を $(0, 0, 1)$ 方向から $(\sin \theta, 0, \cos \theta)$ へのずらしたときのエネルギーの変化は $\delta E = 2\sum_{i \neq 0} J_{i0}(1 - \cos \theta)$ と書けることから、式(14)と比較することにより

$$\begin{aligned} J_0 &= \sum_{i \neq 0} J_{i0} = \frac{Um}{4\pi} \text{Im} \int d\varepsilon f(\varepsilon) \{ (G_{00}^{\uparrow\uparrow}(\varepsilon) - G_{00}^{\downarrow\downarrow}(\varepsilon)) \\ &\quad - UmG_{00}^{\uparrow\uparrow}(\varepsilon)G_{00}^{\downarrow\downarrow}(\varepsilon) \} \end{aligned} \quad (15)$$

を得る。更に、式(12)のグリーン関数に対する和則 $(G^{\uparrow\uparrow} - G^{\downarrow\downarrow})_{00} = -\sum_j G_{0j}^{\uparrow\uparrow}(Um)G_{j0}^{\downarrow\downarrow}$ を用いれば、 i, j サイト間の交換積分として

$$J_{ij} = \frac{(Um)^2}{4\pi} \text{Im} \int d\varepsilon f(\varepsilon) \{ G_{ij}^{\uparrow\uparrow}(\varepsilon)G_{ji}^{\downarrow\downarrow}(\varepsilon) \} \quad (16)$$

が得られる。グリーン関数 G はバンド計算から直ちに得られるので、前節(1)の手続きに比べれば遙かに直裁的である。

さて、ここで、式(15)で与えられる J_0 の内訳をみてみよう。 $\{ \}$ 内第一項からの寄与は $Um^2/4$ でバンドの交換エネルギーに対応し、第二項は式(16)の形からわかるように $-J_{00}$ 即ち局所的交換エネルギーになっている。従って、式(15)は全磁気エネルギーから局所的交換エネルギーを差し引いて、異なるサイトのスピン間の相互作用のみを残す形になっていることが理解できよう。このことから、式(15)の J_0 はハイゼンベルグ模型における $J(q=0)$ に対応づけられる量であることを知る。

次に、式(15)から得られる J_0 の電子数依存性を定性的に調べてみよう。図2に結果を示す⁽⁸⁾。ここでは簡単のため電子系の状態密度(DOS)を図にあるように半楕円(面積1)と仮定し、クーロン相互作用 U はバンド幅と同じ $2D$ とした。軌道あたりの電子数(n)が約0.26から磁気モーメントが発生するが、ここがちょうど Stoner 条件 $\rho_F U \geq 1$ (ρ_F : フェルミ準位における DOS) が満足される臨界点に対応する。磁気モーメントは $m=n=1$ に向かって増大するが、 J_0 は $n=0.65$ 付近から負に転じ、 $n=1$ を挟んで $n=1.35$ 付近まで強磁性解が不安定になることを示している。これは、half-filling($n=1$)近傍では各サイトに電子がほぼ1個ずつ存在するが、これらが平行(強磁性)配列するとパウリ原理によって電

図2 交換積分 J_0 と局所磁気モーメント m の軌道あたりの電子数 n 依存性⁽⁸⁾。
挿入図は仮定した電子状態密度。 D は仮定したバンド幅の半分。

子が移動できなくなってしまうからである。式(15)で言えば負の符号がつく $\{ \}$ 内第二項の局所的交換エネルギー $-J_{00}$ が増大するためである。

ここでの計算は単一バンドハバード模型を用いているが、これを実際の3d遷移金属の3d軌道(5バンド)に対応させると、単純なモデルで電子数だけを変化させて計算した図2の曲線はこれらの金属の T_C あるいは T_N (ネール温度) から見積もられる J_0 の相対的な違いによく対応していることがわかる。即ち図2の結果は、d軌道一本当たりの電子数が1に近い Mn では $J_0 < 0$ で、 $n \sim 1.3$ の Fe 付近で正に転じ、 $n \sim 1.5$ の Co で最大となり $n \sim 1.7$ の Ni で再び0に近づくことと読むことができる。少なくとも電子数が J_0 にとって重要な支配因子であり且つ遷移金属の個別の違いを説明し得る重要なパラメータであることは理解されよう。この点を受け入れると図2の曲線からは次のようなことが予想される。Mn と Fe の一本の(d)軌道当たりの電子数は図2の $n > 1$ の領域で $J_0 = 0$ となる n の両サイドもしくはその近傍に位置し、従って結晶構造や格子定数あるいは他元素の添加等の微妙な変化によって強磁性と反強磁性の間を往来すると思われる。一方、Co の $n(\sim 1.5)$ は J_0 の極大値近傍に位置するため、環境の変化による J_0 の変化が鈍く一般に高い T_C を維持することが期待される。

4. 3d 遷移金属における交換積分の第一原理計算

式(15)が定性的に交換エネルギーに関する遷移金属の違いを説明していることは理解されたが、ここでこの理論の妥当性を定量的側面から検討してみよう。Liechtenstien ら⁽⁵⁾ は上記の考えを最初からバンド理論の枠組みの中で展開し、

式(15), (16)のKKR版を提案した. これにより, LSDに基づく第一原理からの交換エネルギーの計算が可能となる. 式(15), (16)のKKR(あるいはLMTO)版への変換はいたって単純で,

$$Um \rightarrow \Delta(\epsilon) \equiv p_{\uparrow}(\epsilon) - p_{\downarrow}(\epsilon) = t_{\uparrow}^{-1}(\epsilon) - t_{\downarrow}^{-1}(\epsilon) \quad (17)$$

$$G_{ij}^{\sigma\sigma}(\epsilon) \rightarrow T_{ij}^{\sigma\sigma}(\epsilon) \equiv (p_{\sigma}(\epsilon) - S)_{ij}^{-1} \quad (18)$$

と置き換えればLiechtensteinらの表式に還元される. 但し, 式(17)の $\Delta(\epsilon)$ は式(15), (16)の積分の中に入れるべき量である. ここで, $p_{\sigma}(\epsilon)$ はLMTO法におけるポテンシャル関数であり, KKR法では逆 t 行列 $t_{\sigma}^{-1}(\epsilon)$ に対応する. $T(\epsilon)$ はLMTO法では(small)グリーン関数, KKR法ではScattering Path Operatorと呼ばれ, ポテンシャル関数 $p_{\sigma}(\epsilon)$ と式(11)で登場した結晶の構造因子行列 S (KKR法ではこれをグリーン関数と呼んでいる)を用いて式(18)のように表される. 構造因子 S はおもに結晶構造を反映する量なので, 元素の個性はLSDの基で計算される $p_{\sigma}(\epsilon)$ を通して反映される. ここではこれらの量をLMTO-ASA法のもとで計算してみる. 交換相関ポテンシャルとしてはBarth-

Hedin⁽⁹⁾の形を採用し, 内殻電子は凍結殻とした.

(1) Mn, Fe, Co および Ni

図3にFe, CoおよびNiのいくつかの結晶構造において計算した J_0 のフェルミ準位 E_F (電子占有数に対応)依存性を示す⁽¹⁰⁾. ここで, 各金属における原子球半径は何れの構造においてもそれぞれ一定とした. 元素の種類, 結晶構造が異なっても図2に示された曲線の形状は細かい点を除いてはほぼ維持されることがわかる. 即ち電子数が3d遷移金属の磁気構造にとって重要な因子であることが定量的な立場からも示されたといえる. 但し, J_0 の山や谷の位置に対する E_F の相対位置は結晶構造によって微妙に変化し, 特にfcc-Feでは J_0 は負の側に転じるのが確認される. これは図1に示された結果とconsistentであり, 実状を反映した結果といえよう. Coの E_F も結晶構造によって J_0 の山のトップのまわりで変化するが, 山の幅が広いいため E_F の変化に対する J_0 の変化はFeの場合ほど大きくない. 一般にCoを含む合金や化合物の T_C が高いのはこのためと解釈される. これらのこ

図3 Fe, Co および Ni の各結晶構造における交換積分 J_0 のフェルミ準位(E_F)依存性⁽¹⁰⁾. S は用いた原子球半径.

図4 Mn, Fe, Co および Ni の磁気転移温度⁽¹⁰⁾. Mn については第一種反強磁性としてバンド計算を実行し、その他については強磁性状態を仮定した。
○：実験値，■：計算値。

ともやはり図2での結果から予測されたことである。以上のことから、図2にみられた J_0 の電子占有数に対する挙動には物質の種類と構造に強く影響されない一般性があることが理解される。

次に各遷移金属に対して得られた J_0 の値そのものの妥当性についてはどうか。実験と比較するための有力な手段は T_C あるいは T_N の評価である。3次元以上ではスピン系に対する分子場近似は磁気転移温度に関して良好な結果を与える(無限次元では厳密)。そこで、分子場近似に従い磁気転移温度を $2J_0/3k_B$ で評価すると、結果は図4⁽¹⁰⁾のように与えられる。ここで、Fe, Co, Ni についてのバンド計算は(fcc-Feも含めて)全て強磁性状態、fcc-Mnについては第一種反強磁性構造に対して行った。Niを除いて各遷移金属の転移温度は良く再現されることがわかる。但し、ハイゼンベルグ模型に対する分子場近似は、一般に転移温度を20%程度大きく見積もるので、bcc-Feのように実測とよく合っている、あるいはfcc-Niのように実測より小さいという結果は J_0 が過小評価されているとみた方がよい。その原因の一つには磁気励起エネルギーの評価式(15)において $(1-\cos\theta)$ に関する高次の項の寄与を落としたことが挙げられる。これは非ハイゼンベルグ型の交換項で、Mryasovら⁽¹¹⁾によればbcc-Feの場合10%程度の寄与があることを付記しておく。

この章の最後に式(16)から導かれるサイト間の交換積分の中で、最近接原子対に関するもの(J_1 とする)について結果を示す(図5)⁽¹⁰⁾。fcc-Mnについては第一種反強磁性状態について計算しているため、c面内での J_1 とc面間での J_1 が異なり、図5では平均の値を示した。bcc-Feの J_1 は約13.6 meVで、従来実験から予測されていた値と同等あるいはそれ以下である。bcc-Feの最近接原子数 $z(=8)$ から zJ_1 を評価すると108 meVで、 $J_0(=136 \text{ meV})$ より30 meVほど小さい。この差は次近接以上の原子との相互作用によるも

図5 Mn, Fe, Co および Ni の最近接原子間の交換積分 J_1 ⁽¹⁰⁾. Mnについては第一種反強磁性としてバンド計算を実行したため、 J_1 として二種類存在するがここではその平均値を示した。

のであるが、Fe, Co, Niの順にこの差の J_0 に占める割合は大きくなっていく。また、Niの場合、 z が小さいbcc構造($z=8$)の方が J_1 や J_0 がより小さいことに気がつく。これらのことはSandratskiiら⁽¹²⁾によって指摘されたように、Niの磁気モーメントは遍歴的性格が強いことを反映したものと解釈される。即ち、Niモーメントは局在性が薄く、ハイゼンベルグ模型へのマッピングが必ずしも妥当でないことを示唆している。

(2) Mn 合金

ここまでのモデル計算と第一原理計算から、3d遷移金属の交換積分(および磁気転移温度)にはd電子数が強く影響していることが理解されたが、一般に見られるような異種元素の添加や合金化等による磁性の変化もd電子数の変化として解釈することが可能であろうか。ここではそれを、Mn合金について試みることにする。図2の結果からわかるように、Mnのd電子数 n は J_0 が激しく変化する領域にあり、特に n の増大によって反強磁性から強磁性状態へ変化することが期待されるので n の影響をズームアップして見るのに都合がよい。また、Mn合金はGMRヘッドにおける反強磁性交換結合膜として最近応用面からも特に関心がもたれており、そのネール温度や交換結合の支配因子を探るうえで交換積分の評価は無駄ではないであろう。

図6にいくつかのMn合金に対して行ったバンド計算の結果を示す⁽⁸⁾。横軸にはLMTO-ASA法を用いて得られたMnサイトにおけるd電子数を示し、縦軸には各Mn合金の磁気転移温度の実測値(■)と J_0 から分子場近似を用いて求められた計算値(□)をプロットした。横軸のd電子数についてはmuffin-tin近似や原子球近似(ASA)を用いているためデータとしての定量的な信頼性は欠いているが、強磁性を

図6 Mn合金におけるd電子数(Mnサイト)と磁気転移温度の関係⁽⁸⁾.
横軸はバンド計算の結果.
■: 転移温度の実測値, □: 計算値.

示すMn合金のd電子数は比較的大きく、高いネール温度を持つ合金のd電子数は相対的に小さいという傾向は認められよう。また、縦軸の計算値に関して分子場近似の精度の範囲で実験結果をある程度再現しており、ここでの J_0 の評価法がある程度妥当であることを裏付ける結果となっている。もちろん、全てのMn合金が図6の左下から右上に向かう一本の線上にのるわけではなく、結晶の形や格子定数等の影響でここからはずれる場合も多いと考えるべきであろう。このような複数の因子の影響を避けて電子数の影響のみを系統的に調べるには、図6に挙げたような異なる組成の合金の比較より、一つの合金系の組成比依存性の検討が有効であろう⁽¹³⁾。特に不規則系における交換積分の理論的評価には、式(17), (18)におけるポテンシャル関数 $p(\epsilon)$ の不規則性をCoherent Potential Approximation(CPA)で記述する方法があるが、紙面の制約上詳細は割愛する。

5. おわりに

本稿は交換積分の評価法に関する技術的話題に終始したが、一般の磁気励起の多彩さを鑑みたときここで述べた評価技術はまだ原始的レベルと言わざるを得ない。本稿では基底状態において自明な磁気秩序が保証されその磁気構造がcollinearである単純な系を対象としたが、多くのMn合金のように複雑なスピン構造を持つような場合についての処方箋はまだ確立されていない。特に、量子揺らぎ(スピンの零点振動)が強く低温に於いてもはっきりした磁気秩序が発達しないような系の磁気励起に至っては問題は深刻であり、磁気励起以前にバンド理論そのものの限界を知らされる。これはバンド理論が依ってたつ断熱(静的)近似の破綻を意味する。周

知のようにモット絶縁体に対してはLSD法の問題も露呈する。また、ここでの扱いは特に高温領域(T_C 近傍)で重要と思われるスピンの縦揺らぎ(縮み)の影響は考慮されておらず、この理論をそのままハイゼンベルグモデルにマップして T_C を評価するのはかなり乱暴な議論といえる。実際、Niは隣接するスピンの相対角度の増大とともに磁気モーメントが縮み、相対角90度以上でモーメントがほぼ0になることが報告されており、4.1でも述べたとおり決して局在スピンとは見なせないことがわかっている。この点を考慮した扱いとしては、Sandratskiiら⁽¹⁴⁾やUhlら⁽¹⁵⁾のようにスピンの縦揺らぎも経路積分のなかで直接扱う計算があるが、複雑な合金や化合物に対してはまだ技術的課題が多い。

最後に、本稿では触れなかったが、断熱近似の基底のスピンの運動方程式から基底状態における磁気構造や有限温度における励起状態を記述する方法も検討されていることも紹介しておこう⁽¹⁶⁾。半導体等の分野で既に実用レベルにある第一原理分子動力学のスピン版である。

以上決して悲観論ではない。問題は山積しているが、多くの研究者の果敢な挑戦と努力によって僅かずつではあるが今も確実に第一原理の計算技術は進歩していることを強調して、本拙稿を閉めさせていただく。

本研究を行うに当たり、ご指導ご鞭撻を頂いた東北大学杉田 恒教授、宮崎照宣教授および深道明教授に深謝致します。また、本稿執筆に際し、有益な議論を頂いた(株)日立製作所 市村雅彦氏に感謝致します。

文 献

- (1) T. Moriya: *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*, ed. by M. Cardona, P. Fulde and H. J. Queisser, Springer, Berlin, (1985).
- (2) C. S. Wang, R. E. Prange and V. Korenman: *Phys. Rev.*, **B25**(1982), 5766.
- (3) T. Oguchi, K. Terakura and N. Hamada: *J. Phys.*, **F13**(1983), 145.
- (4) J. Hubbard: *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 4584.
- (5) A. I. Liechtenstein, M. I. Katsnelson, V. P. Antropov and V. A. Gubanov: *J. Magn. Magn. Mater.*, **67**(1987), 65.
- (6) A. Sakuma: (unpublished).
- (7) N. M. Rosengaard and B. Johansson: *Phys. Rev.*, **B55**(1997), 14975.
- (8) A. Sakuma: *Proc. of Intermag 99*, to appear in IEEE.
- (9) U. von Barth and L. Hedin: *J. Phys.*, **C5**(1972), 1629.
- (10) A. Sakuma: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **68**(1999), 620.
- (11) O. N. Mryasov, A. J. Freeman and A. I. Liechtenstein: *J. Appl. Phys.*, **79**(1996), 4805.
- (12) L. M. Sandratskii and P. G. Guletskii: *phys. stat. sol(b)*, **154**(1989), 623.
- (13) R. Yamauchi, K. Fukamichi, H. Yamauchi and A. Sakuma: *J. Alloys and Compounds*, **279**(1998), 93.
- (14) L. M. Sandratskii and E. N. Kuvaldin: *J. Phys. Condense. Matter*, **3**(1991), 7663.
- (15) M. Uhl and J. Kubler: *Phys. Rev. Lett.*, **77**(1996), 334.
- (16) V. P. Antropov, M. I. Katsnelson, M. van Schilfgarde and B. N. Harmon: *Phys. Rev. Lett.*, **75**(1995), 729.