



Title	パイライト型化合物 $\text{NiS}_{2-x}\text{Sex}$ 並に $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ の電子状態に関する理論的研究 : 常磁性反強磁性転移と金属非金属転移
Author(s)	高野, 弘
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/776
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

パイライト型化合物 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$
並に $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$ (Cu_x) S_2 の電子状態
に関する理論的研究

—— 常磁性反強磁性転移
と金属非金属転移 ——

昭和 57 年

高 野 弘

摘 要

本研究の目的はパイライト（黄鉄鉱）型化合物 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 並に $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ の電子状態の濃度 (x) 依存性を説明することであり、また、この説明を通じて二重縮退バンド系における反強磁性秩序並に金属非金属転移に対する電子相関の果す役割を明らかにすることである。本研究では上述のパイライト型化合物を、電子間クーロン相互作用を原子内相互作用の形で考慮したバンド縮退をもつ Hubbard ハミルトニアンで記述する。

まず、前半において、電子相関を取り扱うために用いた近似をバンド縮退のない場合において詳しく述べる。この近似は、強磁性体ニッケルを調べる目的で Gutzwiller が提出した変分法に基づく近似を、pair site 近似へ拡張することにより得られる。この拡張により反強磁性体へのこの近似の適用を可能にした。更に、電子相関の強い極限における考察をもとにして、一次元 Hubbard 模型の基底状態は磁気秩序をもたないという正しい結果を導くことができる。また、電子相関の強い極限において面心立方格子と体心立方格子における磁性の違いに関する厳密な結果と定性

的に一致する結果が得られる。一方、電子相関の弱い極限において面心立方格子と体心立方格子における状態密度の形状の違いを定性的に再現することができる。

次に、後半において、電子相関の強い極限と弱い極限との中間領域にある上述のパイライト型反強磁性化合物を取り扱うために、pair site 近似に拡張した Gutzwiller 法をバンド縮退のある場合に拡張する。その結果、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 並に $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ の相図における Néel 温度の濃度 (x) 依存性と金属非金属境界線をよく再現できることを示した。即ち、これらの化合物の電子系は面心立方格子上の二重のバンド縮退をもつ Hubbard ハミルトニアンを用いてよく記述できることを具体的計算に基づいて明らかにした。更に、Néel 温度の濃度依存性および金属非金属転移において原子内交換相互作用が重要な役割を果たしていることを指摘する。

目 次

摘 要

第1章	序 論	1
第2章	電子相関	11
2.1節	緒 言	11
2.2節	Hubbard 模型	11
2.3節	Gutzwiller 近似	20
2.4節	Gutzwiller 近似の簡単な導出	32
第3章	バンド縮退のないHubbard 模型の基底状態における磁気相図	39
3.1節	緒 言	39
3.2節	交換制限	39
3.3節	pair site 近似	44
3.4節	有効とび移り積分	52
3.5節	計算結果	56
3.6節	考 察	60
第4章	$\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 並に $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)$ S_2 の相図	67
4.1節	緒 言	67
4.2節	実験結果	67
4.3節	二重縮退バンド系への近	

	似の拡張	72
4.4 節	計算結果	83
4.5 節	考察	88
第 5 章 結	論	93
	謝 辞	99
	参考文献	101
	付 録	105
	発表論文リスト	

第 1 章 序 論

遷移金属とその合金・化合物は古くから多方面で実用に供されており、インバー合金など多くの有用な物質が新たに作りだされてきた。ところが、これらの物質の物性を理解するための基礎となる電子状態の解明は多くの場合未だ充分でないと考えられている。遷移金属とその合金の磁性は長年多くの人々の興味をひき研究されてきたが、絶縁体の磁性と比べるとその理解は充分とはいえない。また、遷移金属化合物においては、酸化物や本研究で取り上げたカルコゲン化合物など金属非金属転移を起す物質群の物性は絶縁体であるハロゲン化合物の場合ほど解明されていない。この主な原因は、これらの物質の物性の担い手である $3d$ 電子系(電子間クーロン相互作用の効果が大きい多電子系)における多体問題の取り扱いの難しさにある。一体近似であるバンド理論では、ある 1 個の電子に着目して他の電子からのクーロン相互作用を結晶と同じ周期をもった平均場で近似する。バンド理論はよく知られているように多くの場合非常な成功をおさめたが、遷移金属の磁性に対しては特に有限温度において「転移温度が高すぎ

る、・「帯磁率が Curie-Weiss 則に従わない」など不満足な結果を与える。この原因は、電子同志がクーロン斥力のために互いに避けあいながら運動するという多体運動の効果かバンド理論では考慮されていないためである。この多体効果は電子相関とよばれ、遷移金属の磁性の理解において次の理由で重要であると考えられる。平行スピンの電子間の場合 Pauli 原理により電子同志は既に充分避けあっているので電子相関はあまり問題にならないが、反平行スピンの電子間の場合には電子相関を無視できない。常磁性状態は強磁性状態に比べて反平行スピン電子対を多く含むので電子相関は常磁性状態においてとくに重要になる。もし電子相関を無視して上述のバンド理論を用いると、常磁性状態のエネルギーを実際より大きく見積ることになり転移温度は高く見積られることになる。また、帯磁率の Curie-Weiss 則は絶縁体の場合局在磁気モーメントの存在から直接説明されるが、単純なバンド理論では説明できない。この問題に関して守谷達のグループ¹⁾によって系統的研究が行なわれており、電子相関により局所的な性質をおひたスピンの揺ぎの効果を考慮することにより金属磁性体においても帯磁率の

Curie - Weiss 則を理論的に導くことができることが示された。一方、電子相関はまた金属非金属転移の原因になりうることが Mott²⁾ によつて指摘された。仮想的に電子を1個含む原子からなる絶縁体を考える。圧力をかけて格子定数を小さくしていくと、局在軌道 (Wannier) 関数の混りが大きくなりやがて電子が隣接原子へとひ移ることが可能になる。とひ移りにより電子を2個含む原子が生じる。これにともなうクーロン・エネルギーの損失にとひ移りによる運動エネルギーの利得が打勝つぐらい格子定数が小さくなった時、非金属から金属への転移がおこる。逆に、最初の絶縁状態は強い電子相関の結果であることがわかる。このような電子相関による金属非金属転移は現在 Mott 転移とよばれている。遷移金属酸化物 V_2O_3 ³⁾ や遷移金属カルコゲン化物 NiS_2 ⁴⁾ における圧力変化にともなう金属非金属転移は Mott 転移と考えられている。 V_2O_3 に Cr や Ti をドーピングした場合⁵⁾ あるいは本研究で取り上げた $NiS_{2-x}Se_x$ の場合⁶⁾ における金属非金属転移も有効格子定数が変化して起る Mott 転移と考えられる。以上述べてきたように遷移金属とその合金・化合物の物性の理解において電子相関は重要な役割を

果している。ところが、実際に実験事実を模型を用いて具体的計算に基づいて説明しようとするとき、電子相関の取り扱いの難しさに加えて例えば遷移金属の場合にはdバンドの五重縮退やdバンドとsバンドとのエネルギー領域の重なるの存在などがこの企てを一層困難なものにする。それ故、電子相関を取り扱った理論的研究は多くの場合他のバンドとエネルギー領域の重ならない縮退のない電子系において行なわれてきた。そして、他のバンドとの重なるの影響やバンド縮退の影響を、物理的考察を通じて既に考慮しているバンドの中に効果的に取り入れたり、実験結果と比較する際の物理的補正を通じて取り込んだりしてきた。実験と理論の間のこのギャップをできるだけ小さくして電子相関効果をより直接的に詳しく研究するためには、理論的研究においてはバンド縮退のない場合に提出された近似法をバンド縮退のある場合へ拡張することが重要であり、実験的研究においては他のバンドとエネルギー領域が重ならないでかつバンド縮退の少ない電子系で記述される物質群を見つけることが重要であると思われる。

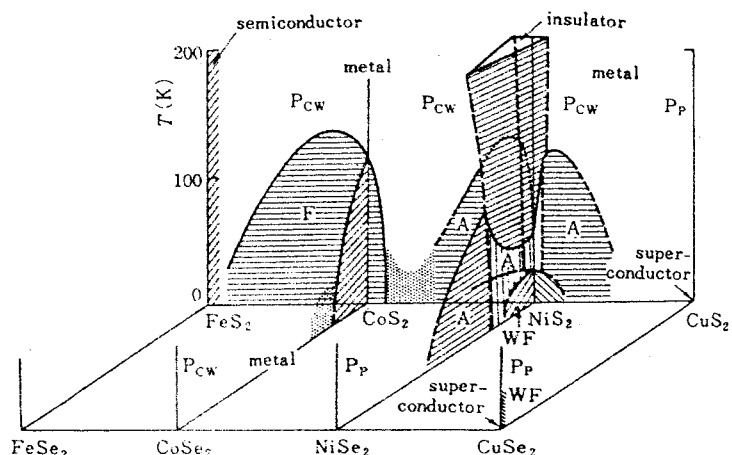
本研究で取り上げた $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 並に Ni_{1-x}

$\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ を含む一連の 3d 遷移金属ダイカルコゲナイドは孤立した二重縮退バンドをもつ典型的な物質群であり電子相関の研究においては好都合な物質群であることが近年の実験的研究によって明らかにされてきた。⁷⁾

この物質群は、 MX_2 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) の組成式で表わされ、パイライト型結晶構造をもつ。この結晶構造において、金属原子は面心立方格子構造をとり、各金属原子は 6 個のカルコゲン原子によって正八面体的に取り囲まれている。その結果、五重縮退 d バンドは立方対称結晶場 (結晶場の正しい大きさを考えるとき、やはり電子相関を考慮する必要がある。これについてはまだ計算されていない) により三重縮退 t_{2g} バンドと二重縮退 e_g バンドとに分離していると考えられている。以下に述べる二硫化物に関する実験結果はこの考えを支持している。 FeS_2 は磁気モメントをもたない半導体で、 t_{2g} バンドと e_g バンドとのバンドギャップ 0.9 eV、 CoS_2 は強磁性金属、 NiS_2 は反強磁性半導体でバンドギャップ 0.37 eV、 CuS_2 は金属そして、 ZnS_2 は絶縁体でバンドギャップ 2.5 eV である。 FeS_2 が半導体であるという実験事実は、鉄の 6 個の d 電子によ

って三重縮退 t_{2g} バンドが完全に満たされており二重縮退 e_g バンドは空であるとして説明される。以下、 CoS_2 と CuS_2 の金属伝導は Fermi 準位が e_g バンドの途中にあるとして、 ZnS_2 が絶縁体であることは e_g バンドが完全に満たされたとして説明される。また、 NiS_2 では e_g バンドの半分以上が電子によって満たされており、 e_g バンド内で Mott 転移を起して半導体になっていると考えられる。即ち、 $FeS_2 \rightarrow CoS_2 \rightarrow NiS_2 \rightarrow CuS_2 \rightarrow ZnS_2$ と遷移金属元素を入替えていくことは、二重縮退 e_g バンドにおいて電子数を 1 個ずつ増加させていくことに対応していると考えてよいと思われる。他方、カルコゲン元素の S を Se で置きかえた場合の実験結果について述べると、 $CoSe_2$ は帯磁率が Curie-Weiss 則に従う⁸⁾ が磁気秩序を示さない金属^{9,10)} であり、 $NiSe_2$ は Pauli 常磁性金属である。また、 $CoTe_2$ および $NiTe_2$ も Pauli 常磁性金属である。この実験事実は、 $MS_2 \rightarrow MSe_2 \rightarrow MTe_2$ とカルコゲン元素を入れ替えていくことにより電子相関が弱くなることを意味していると考えられる。このように一連の 3d 遷移金属ダイカルコゲナイドを調べることにより、孤立した二重縮退バンドにおける電子数ならぬに電子相関の

強さの変化の影響を実験的に知ることができる。更に興味深いことには、これらの化合物間でパイライト構造を保ったまま容易に固溶体をつくることのできる。即ち、電子数ならかに電子相関の強さを実験的に連続的に変化させることができる。このことは、理論的に得られた結果との比較において大変有用である。のみならず、性質のことなる二つの物質の固溶体がどのような物性を示すかは応用面でも興味をもたれている。上述のパイライト型化合物においては、その比較的単純な電子構造ゆえに固溶体の濃度を変化させた場合の電子状態の変化を理論的に解明することができる可能性をもっている。3d遷移金属ダイカルコゲナイドとそれらの間の固溶体に関する実験は、現在までに多くの人々によって行なわれてきておりその全体像はかなり明らかにされてきた。現在までの実験結果を整理して、小川によって作成された磁気状態図⁷⁾を第1図に示す。磁気状態図は大別すると、 CoS_2 を中心とする強磁性領域、 NiS_2 を中心とする反強磁性領域、その他に分けられる。本研究の対象は、反強磁性領域の $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ^{11,12)} と $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ ¹³⁾ である。第1図に示されているように、反強磁性領域内で金属非金



第1図 磁気状態図 Fは強磁性、Aは反強磁性、 P_{cw} はCurie-Weiss型常磁性、 P_p はPauli常磁性を表わす。

属転移を起こしており反強磁性金属および反強磁性非金属（半導体）両方の相が存在している。これは、同じく金属非金属転移を起こすが金属相では反強磁性秩序が消失する V_2O_3 の場合³⁾とは異なる。また、 $NiS_{2-x}Se_x$ において反強磁性転移温度（Néel 温度）の固溶体濃度依存性を表わす曲線は金属非金属境界線と交わるところでカスプを示す。他方、 $Ni_{1-x}Co_x(Cu_x)S_2$ の場合、Néel 温度の固溶体濃度依存性を表わす曲線はこのようなカスプを示さないが、 NiS_2 付近で Néel 温度が急激

に減少する。このような Néel 温度の複雑な濃度依存性は、バンド縮退のない場合における理論的研究結果の類推だけからでは説明できないと思われる。そこで、本研究では $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 並に $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ の電子状態の濃度依存性を調べるために実験から要請されているバンド縮退の効果を取り扱った。電子系を記述するための模型としてバンドが二重縮退をもつ場合の Hubbard 模型⁽⁴⁾を用いた。Hubbard 模型は電子相関の研究において最もよく用いられる模型の一つであり、電子相関の取り扱いにおいて具体的計算を可能にした数少ない模型の一つである。Hubbard 模型において電子間クーロン相互作用は原子内相互作用の形で考慮される。また、二重縮退バンド系における電子相関効果を明確にするため固溶体におけるランダムネスの効果は無視した。ランダムネスの効果は、局在電子模型では無視できないが、遍歴電子模型では重要でないかもしれない。

本研究の目的は、第 1 に、上述のバンド縮退を含んだ模型から出発して具体的な計算に基づいて $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ と $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ の電子状態を調べ第 1 図の Néel 温度の固溶体濃度依存性を再現することにある、これを通じ

て $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 並に $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ の電子系が面心立方格子上の二重のバンド縮退をもつ Hubbard ハミルトニアンを用いてよく記述できることを明らかにすることである。第2に、二重縮退バンド系における反強磁性秩序並に金属非金属転移に対する電子相関の果す役割特に、原子内交換相互作用の役割を明らかにすることである。最後に、これらの目的を遂行するための近似法の改良も本研究の目的の一つである。即ち、強磁性体ニッケルにおける電子相関効果を取り扱う目的で Gutzwiller が提出した変分法にもとづく近似法¹⁵⁾を (i) 反強磁性体に適用できるように (ii) 面心立方格子と体心立方格子の違いを記述できるように (iii) 二重縮退バンド系へ適用できるように拡張することも目的の一つである。

第2章 電子相関

2.1節 緒言

第1章では、遷移金属とその合金・化合物の物性の理解において電子相関が重要であることを述べた後、本研究で取り上げた $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 並に $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ を含む一連の3d遷移金属ダイカルコゲナイドがその単純な電子構造とそれらの示す多様な物性ゆえに電子相関を研究するための一つの典型物質群であることを指摘した。本章では、電子相関の理論的研究における最も重要な模型の一つであり本研究でも $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 並に $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ の電子系を記述するために用いた Hubbard 模型に関する研究の現状について述べる。その後、電子相関を取り扱うために本研究において用いた近似の基礎となる Gutzwiller 近似について詳しく述べる。最後に、Gutzwiller 近似と同じ結果を与える確率を利用した簡便な近似について述べる。

2.2節 Hubbard 模型

Hubbard 模型⁽⁴⁾は遷移金属の磁性を研究する目的で古くから使われてきた。この模型において電子間クーロン相互作用は原子内相互

作用の形で考慮される。第二量子化の表示を用いて Hubbard ハミルトニアンは

$$\begin{aligned}
 H = & -\sum_{\sigma} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{g, f} t_{gf}^{\alpha\beta} a_{g\alpha\sigma}^{\dagger} a_{f\beta\sigma} \\
 & + \sum_g \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{\sigma} (U_{\alpha\beta} - J_{\alpha\beta}) n_{g\alpha\sigma} n_{g\beta\sigma} \\
 & + \sum_g \sum_{\alpha, \beta} U_{\alpha\beta} n_{g\alpha\uparrow} n_{g\beta\downarrow} \quad , (2.2.1)
 \end{aligned}$$

と書ける。 t はとび移り積分、 U, J はそれぞれクーロンおよび交換積分、 g, f は原子の位置、 α, β は五重縮退軌道の区別を表わす。 $a_{g\alpha\sigma}^{\dagger}$ ($a_{g\alpha\sigma}$) は g 原子 α 軌道の σ スピン電子の生成 (消滅) 演算子を表わし、次の反交換関係

$$\begin{aligned}
 [a_{g\alpha\sigma}^{\dagger}, a_{f\beta\sigma'}]_{+} &= \delta_{gf} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\sigma\sigma'} \\
 [a_{g\alpha\sigma}^{\dagger}, a_{f\beta\sigma'}^{\dagger}]_{+} &= [a_{g\alpha\sigma}, a_{f\beta\sigma'}]_{+} = 0
 \end{aligned}$$

を満足する。ただし、 $[a_{g\alpha\sigma}^{\dagger}, a_{f\beta\sigma'}]_{+} \equiv a_{g\alpha\sigma}^{\dagger} a_{f\beta\sigma'} + a_{f\beta\sigma'} a_{g\alpha\sigma}^{\dagger}$ である。また、 $n_{g\alpha\sigma} = a_{g\alpha\sigma}^{\dagger} a_{g\alpha\sigma}$ である。特に、局在軌道に縮退のない場合には

$$H = -\sum_{\sigma} \sum_{g, f} t_{gf} a_{g\sigma}^{\dagger} a_{f\sigma} + U \sum_g n_{g\uparrow} n_{g\downarrow} \quad , (2.2.2)$$

となる。軌道縮退がないので軌道に関する添字は省略した。Hubbard ハミルトニアンは電子相関の弱い極限 (全ての $U_{\alpha\beta} = J_{\alpha\beta} = 0$) で

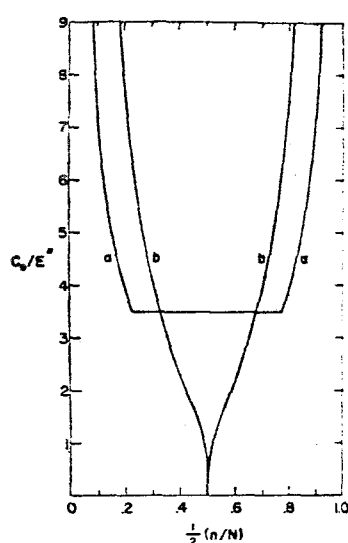
Bloch 状態を固有状態とする一体のハミルトニアンに帰着する。他方、よく知られているように (2.2.2) 式のハミルトニアンは原子当り平均1電子の電子密度の場合電子相関が充分強ければ絶縁体の磁性における基礎的模型の一つである反強磁性的 Heisenberg ハミルトニアンに帰着する。また、二重縮退バンドの場合には、同じ原子当り1電子の電子密度において電子相関が充分強ければ強磁性的 Heisenberg ハミルトニアンに帰着することが Roth¹⁶⁾ によって指摘された。それ故、Hubbard ハミルトニアンは金属の磁性と絶縁体の磁性とを統一的に取り扱うための基礎的ハミルトニアンの一つとも考えられている。

次に、Hubbard 模型に関する多くの研究のうち本研究に関連する研究結果について報告する。特にことわらない限りバンド縮退のない場合の結果である。一次元格子でとび移り積分が隣接原子間にのみ存在する（以下、この格子を一次元鎖とよぶ）場合には、いくつか厳密な結果が得られている。基底状態は、Lieb と Wu¹⁷⁾ によって得られた。その結果、原子当り1電子のとき $U=0$ において金属となり有限の U が存在すれば非金属になることが指摘された。即ち、一次元 Hubbard 模型は

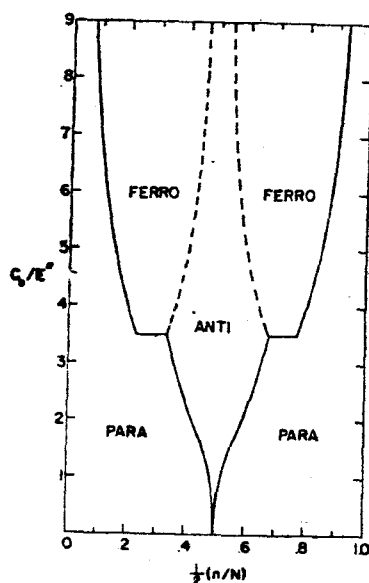
現実的な U の領域では Mott 転移を起さないことが指摘された。また、任意の電子密度、任意のクーロン積分値に対して基底状態は非磁性状態であることが示された。更に、 $U \rightarrow \infty$ の極限においては、Sokoloff¹⁸⁾ならびに Beni 達¹⁹⁾によって有限温度での性質も厳密に調べられており帯磁率の Curie 則が得られている。また、絶対零度での帯磁率の U 依存性は、原子当り1電子のとき高橋²⁰⁾によって、その他の電子密度においては斯波²¹⁾によって得られた。他方、三次元格子に対しては有限の U における上述のような厳密な結果は得られていないが、正確な内容を含んでいると思われる長岡の研究²²⁾がある。長岡は $U \rightarrow \infty$ の極限において電子数を全原子数より1個少なくあるいは1個多くした系での厳密な証明を基にして強磁性に対する格子構造の影響を議論した。この結果、面心立方格子と体心立方格子とにおける上述の極限付近での強磁性出現領域の違いを明らかにした。この結果は三次元系における近似法のチェック・ポイントとして重要な意味をもつ。本研究においても近似法の検証のために用いたので、長岡の結果に対する簡単な説明を以下に与える。 $U \rightarrow \infty$ の極限で原子当り1電子の場合、基底状態では各原子

に電子が1個ずつ局在しておりそのスピンの向きは自由である。この系に1電子を付加した時のエネルギーの変化のうちクーロン・エネルギー部分の変化はスピン構造によらずUである。まず、完全強磁性状態に着目する。この場合付加した電子は下向きスピンバンドの底に入るので、クーロン部分を除いたエネルギー変化は $-e_B$ (e_B は $U=0$ でのバンドの底のエネルギー)で与えられる。長岡は1電子を付加した場合どんな磁性状態でも e_B より大きなエネルギーの利得はできないことを厳密に証明した。即ち、電子を1個付加した場合、結晶構造によらず基底状態は完全強磁性状態であることを証明した。他方、電子を1個取り去る場合も同様に議論できるが、この場合完全強磁性状態におけるクーロン部分を除くエネルギー変化は $-e_T$ (e_T は $U=0$ でのバンドの上端でのエネルギー)で与えられる。それ故、ホールと電子の入れ替えに対して対称的な体心立方格子の場合には、電子を1個付加する場合と同様に1個取り去った場合も基底状態は完全強磁性状態である。ところが、ホールと電子の入れ替えに対して対称的でない面心立方格子の場合 $e_T < e_B$ であるために完全強磁性状態が基底状態にならな

いことが長岡によって証明された。これらの証明をもとに長岡はこの極限近傍での可能な磁気相図について議論した。次に、Hartree-Fock 近似を用いて Penn²³⁾ が描いた単純立方格子における基底状態の磁気相図を第2図に示す。Hartree-Fock 近似は平均場近似なので



(1)



(2)

第2図 Hartree-Fock 近似でえられた磁気相図
横軸は電子密度、縦軸はクーロン積分の大きさを表わす。(1)のaは常磁性が強磁性的に、また、bは反強磁性的に不安定になる境界線を表わす。(2)は秩序状態として強磁性および反強磁性状態を考慮した磁気相図である。

電子相関は取り扱えないか、例えば強磁性（反強磁性）状態を考えることにより Hartree-Fock 近似の範囲内でも充分相互作用エネルギーを下げる事ができる。それ故、強磁性（反強磁性）基底状態に関してはそんなに悪くない近似であると考えられている。平均場近似がよい近似でなくなるのは、例えば磁気転移温度の計算などのように常磁性と秩序磁性状態との比較が問題となる場合である。

Penn の得た磁気相図における常磁性相と磁気秩序相との境界はこの意味から電子相関を考慮した場合変化する可能性があるか、磁気秩序相間の境界は定性的に正しいと考えられる。なお、バンドに二重縮退がある場合の単純立方格子における基底状態の磁気相図は、同じく Hartree-Fock 近似を用いて稲垣と久保²⁴⁾によって描かれた。定性的には Penn の描いた相図と変わらないが、原子当り1電子の電子密度近傍でスピン状態だけでなく軌道状態に関しても秩序相が存在することが指摘された。

さて、ここで電子相関を取り扱うために提出されている代表的な近似理論について述べよう。それらは、金森近似²⁵⁾、Hubbard 近似²⁶⁾、Gutzwiller 近似¹⁵⁾である。金森近似では電子相関効果は2電子散乱の繰返しの形で考

慮される。この近似は、Brueckner達²⁷⁾が核物質の取り扱いに用いたもので、低電子密度の領域でよい近似になっている。金森近似によると、電子相関効果を繰込んだ有効クーロン積分 U_{eff} はどんなに U が大きくても高々バンド幅 W 程度にしかならないことが結論される。金森は Hartree-Fock 近似で得られている強磁性出現条件 $U \cdot \rho_F > 1$ (ρ_F は Fermi 準位での状態密度) の U の替りに電子相関効果を取り込んだ U_{eff} を用いて低ホール密度系であるニッケルの強磁性出現条件を議論した。そして、電子相関効果により U がバンド幅程度に減らされるにもかかわらず Fermi 面での状態密度の高いニッケルでは強磁性が起りうることを指摘した。単純立方格子において、Hartree-Fock 近似を用いて得られた前述の Penn の結果では低密度領域でも U が充分大きくなれば必ず強磁性相が出現したが、金森に従い U を U_{eff} でおきかえて Penn の相図を解釈すると、 $U \rightarrow \infty$ がだいたい $U_{\text{eff}} \rightarrow W$ に対応するので、この結晶構造での低電子密度領域では強磁性相は出現しなくなる。また、Hubbard はグリーン関数の運動方程式に対して電子の局所的な相関を強調する切断近似を行って電子相関効果を取り込んだ。この近似的取扱

いによって原子当り1電子のとき Mott 転移が記述できることを具体的計算に基づいて指摘した。Gutzwiller は変分法に基づく近似を提出した。試関数は、 $U=0$ での1電子固有関数 (Bloch 関数) の Slater 行列を局在1電子状態 (Wannier 関数) の Slater 行列で展開し各 Slater 行列に変分パラメタの N_x 乗をかけることにより作られた。 N_x は各 Slater 行列における2電子によって占拠された原子の数である。Gutzwiller は彼の近似法を用いてニッケルの強磁性を議論した。常磁性状態の不安定性の議論を利用した金森の場合と異なり、Gutzwiller の場合は完全強磁性状態と常磁性状態のエネルギーを比較した。そして、面心立方格子構造をもつニッケルのバンド上端近傍での高い状態密度ゆえに電子相関効果を取り込んでなおニッケルは強磁性になり得るという、金森と同様の結果を得た。Gutzwiller の近似を一次元格子の場合に適用すると低電子 (ホール) 密度領域で強磁性相が現われる。これは一次元格子の状態密度がバンドの両端で発散するためである。ところが、前述したように一次元格子では基底状態は磁気秩序を示さない。このことは、この近似が実際よりも強磁性出現に有利な近似であ

ることを意味していると考えられる。更に、BrinkmanとRice²⁸⁾はGutzwiller近似を用いて原子当り1電子のときMott転移を再現できることを示した。Hubbardの場合のMott転移はバンド・ギャップの議論に基づいていたが、BrinkmanとRiceの場合原子に電子が完全に1個ずつ局在した状態を非金属状態、少しでも電子のとび移りがあれば金属状態としている。両方の研究とも、常磁性状態におけるMott転移を議論している。本研究で取り上げた $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ は反強磁性相においてMott転移を起すので $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ を取り扱うためにはこれらの近似を反強磁性体へ適用できるように拡張しなければならない。私達はこの目的のために物理的な描像が比較的明確で拡張のための方針がつかみ易いと思われるGutzwiller近似を採用した。

2.3節 Gutzwiller近似

この節ではGutzwiller近似を彼の第3論文¹⁵⁾にもとづいてレビューする。Gutzwillerは(2.2.2)式のバンド縮退をもたないHubbardハミルトニアンを変分法を利用した近似を用いて取り扱った。まず、試関数について述べる。(2.2.2)式のハミルトニアンは $U=0$ において

一体のハミルトニアンになり正確に解くことができる。この解は Bloch 関数の Slater 行列 1 個であらわされる。この Slater 行列を Wannier 関数の Slater 行列で展開しておいて、各 Slater 行列の展開係数に変分パラメータをかけることにより試関数がつくられる。この過程を定式化すると次のようになる。 $U=0$ におけるハミルトニアン

$$H = - \sum_{\sigma} \sum_{g,f} t_{gf} a_{g\sigma}^+ a_{f\sigma} \quad , (2.3.1)$$

は Fourier 変換

$$a_{g\sigma}^+ = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{g}\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^+ \quad , (2.3.2)$$

$$a_{g\sigma} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{g}\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma} \quad , (2.3.3)$$

を利用して対角化できて

$$H = \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma} \quad , (2.3.4)$$

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{g}} t_{\mathbf{g}\mathbf{f}} e^{i(\mathbf{f}-\mathbf{g})\mathbf{k}} \quad , (2.3.5)$$

となる。 L は全原子数を表わす。 $c_{\mathbf{k}\sigma}^+$ ($c_{\mathbf{k}\sigma}$) は波数ベクトル $\mathbf{k}$ をもつ σ スピンの Bloch 電子

に対する生成（消滅）演算子である。この Bloch 関数の完全系を用いた Hartree-Fock 強磁性状態は

$$\Psi_0 = \left(\prod_K^{N_\uparrow} C_{k_i\uparrow}^+ \right) \left(\prod_P^{N_\downarrow} C_{p_j\downarrow}^+ \right) |0\rangle \quad , (2.3.6)$$

と表わせる。 $|0\rangle$ は真空状態、 $K(P)$ は上向きスピン（下向きスピン）バンドにおいてエネルギーの低い方から順に $N_\uparrow(N_\downarrow)$ 個電子を詰めていった時電子によって満たされた準位の集りをあらわす。 N_σ は σ スピン電子数を表わす。 Π はあらかじめ決められた順序に従った積をとることを意味する。前述の説明にしたがい Ψ_0 は (2.3.2) 式の変換の逆変換を利用して局在 1 電子状態 (Wannier 関数) の Slater 行列で展開すると

$$\Psi_0 = \sum_{GF} A_{GF} \Phi_{GF} \quad , (2.3.7)$$

$$\Phi_{GF} = \left(\prod_G^{N_\uparrow} a_{g_i\uparrow}^+ \right) \left(\prod_F^{N_\downarrow} a_{f_j\downarrow}^+ \right) |0\rangle \quad , (2.3.8)$$

となる。 G および F はそれぞれ $N_\uparrow$ 個の上向きスピン電子 および $N_\downarrow$ 個の下向きスピン電子を L 個の原子に分配する仕方の一つを表わす。また、 A_{GF} は

$$A_{GF} = \frac{1}{\sqrt{L}} \begin{vmatrix} e^{ik_1 g_1} & e^{ik_1 g_2} & \dots & e^{ik_1 g_{N_\uparrow}} \\ e^{ik_2 g_1} & e^{ik_2 g_2} & \dots & e^{ik_2 g_{N_\uparrow}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ e^{ik_{N_\uparrow} g_1} & e^{ik_{N_\uparrow} g_2} & \dots & e^{ik_{N_\uparrow} g_{N_\uparrow}} \end{vmatrix}$$

$$\times \frac{1}{\sqrt{L}} \begin{vmatrix} e^{ip_1 f_1} & e^{ip_1 f_2} & \dots & e^{ip_1 f_{N_\downarrow}} \\ e^{ip_2 f_1} & e^{ip_2 f_2} & \dots & e^{ip_2 f_{N_\downarrow}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ e^{ip_{N_\downarrow} f_1} & e^{ip_{N_\downarrow} f_2} & \dots & e^{ip_{N_\downarrow} f_{N_\downarrow}} \end{vmatrix} \quad (2.3.9)$$

である。試関数 Ψ は (2.3.7) 式の Ψ_0 の右辺の各項に変分パラメータ W_{GF} をかけることにより

$$\Psi = \sum_{GF} W_{GF} A_{GF} \Phi_{GF} \quad (2.3.10)$$

として得られる。バンド縮退のない場合にはクーロン相互作用は(互いに反平行スピンをもつ)2電子が同じ原子に存在する時のみ作用する。Hartree-Fock 近似においては、この2電子が同時に存在する原子の存在確率がクーロン積分 U の大きさによらず一定であると近似される。その結果、クーロン・エネルギーはクーロン積分の増加に従って増大する。ところが、実際にはクーロン積分 U が大きい場合クーロン・エネルギーの増大を避けるために、

反平行スピンをもつ電子同志は同一原子にこないよう互いに避けあいながら運動する。この電子相関の効果で運動エネルギーは Hartree-Fock 近似の場合より増加するが、クーロンエネルギーは著しく減少して結局全エネルギーは Hartree-Fock 近似の場合より低くなる。この電子相関効果を具体的な形で取り込むために Gutzwiller は 1 個の変分パラメータを用いて全ての変分パラメータを

$$W_{GF} = \eta^{D_{GF}} \quad (2.3.11)$$

とおいた。 D_{GF} は 上向きスピン電子と下向きスピン電子がそれぞれ G および F 電子配置をとっている時に存在する 2 電子をもつ原子の数を表わす。(2.3.10)式と(2.3.11)式より Gutzwiller の用いた試関数 Ψ_g は

$$\Psi_g = \sum_{GF} \eta^{D_{GF}} A_{GF} \Phi_{GF} \quad (2.3.12)$$

となる。(2.2.2)式のハミルトニアン H の期待値は

$$E(\eta) = (\Psi_g | H | \Psi_g) / (\Psi_g | \Psi_g) \quad (2.3.13)$$

で与えられる。電子相関効果を考慮したエネルギーは変分パラメータに関する変分を実行することにより

$$E_g = \min_{\eta} E(\eta) \quad (2.3.14)$$

でもとめられる。ところが、(2.3.13)式の右辺を正確に計算することは非常に難しく Gutzwiller は近似計算を行った。彼の近似は結局のところ次のような近似であると考えられる。(2.3.13)式の右辺の計算を困難にしているのは(2.3.12)式の Ψ_g の展開係数 A_{GF} の複雑さである。そこで、 A_{GF} の絶対値の二乗が(2.3.7)式の Ψ における GF 電子配置の存在確率であることに着目して

$$|A_{GF}|^2 \approx n_{\uparrow}^{N_{\uparrow}} (1-n_{\uparrow})^{L-N_{\uparrow}} n_{\downarrow}^{N_{\downarrow}} (1-n_{\downarrow})^{L-N_{\downarrow}}, \quad (2.3.15)$$

と近似する。 $n_{\uparrow} (= N_{\uparrow}/L)$ および $n_{\downarrow} (= N_{\downarrow}/L)$ はそれぞれ局在軌道に上向きスピン電子が存在する確率および下向きスピン電子が存在する確率を表わす。(2.3.15)式の右辺は電子配置に依存しない。即ち、この近似において全ての A_{GF} の絶対値は互いに等しくなる。他方、 A_{GF} の位相は次の関係を満足すると仮定する。

$$A_{\epsilon_1 F}^* A_{\epsilon_2 F} = n_{\uparrow}^{N_{\uparrow}-1} (1-n_{\uparrow})^{L-N_{\uparrow}-1} n_{\downarrow}^{N_{\downarrow}} (1-n_{\downarrow})^{L-N_{\downarrow}} \\ \times (\Psi_0 | a_{g\uparrow}^{\dagger} a_{f\uparrow} | \Psi_0) / (\Psi_0 | \Psi_0), \quad (2.3.16)$$

ここで、 $\epsilon_1 F$ 電子配置と $\epsilon_2 F$ 電子配置は次の点を除いて全く同じ電子配置である。つまり、前者は上向きスピン電子が g 原子には存在するか f 原子には存在しない、後者は逆に上向きスピン電子が f 原子には存在するか g 原子には存在しない。下向きスピン電子に関しても (2.3.16) 式と同様の仮定をする。これらの仮定により、 $U=0$ における (2.3.1) 式のハミルトニアンに関する期待値は、 $A_{\epsilon F}$ に対して (2.3.15) 式の近似をしたにもかかわらず、(2.3.7) 式の正確な $A_{\epsilon F}$ を用いた場合の値を再現する。 $A_{\epsilon F}$ に対する (2.3.15) 式の近似と (2.3.16) 式の仮定を用いることにより (2.3.13) 式のエネルギー期待値の計算は簡単な組合せの問題に帰着される。まず、規格因子である $(\Psi_g | \Psi_g)$ を計算する。(2.3.12) 式を用いて

$$(\Psi_g | \Psi_g) \approx A^2 \sum_{N_d} \eta^{2N_d} (L! / N_d! N_a! N_b! N_e!) \\ , (2.3.17)$$

$$N_{\uparrow} = N_d + N_a, \quad N_{\downarrow} = N_d + N_b,$$

$$L = N_d + N_a + N_b + N_e \quad , (2.3.18)$$

$$A^2 = n_{\uparrow}^{N_{\uparrow}} (1-n_{\uparrow})^{L-N_{\uparrow}} n_{\downarrow}^{N_{\downarrow}} (1-n_{\downarrow})^{L-N_{\downarrow}} \quad , (2.3.19)$$

となる。 N_d, N_a, N_b, N_e はそれぞれ 2 電子を含む原子数, 上向きスピン電子のみを含む原子数, 下向きスピン電子のみを含む原子数, 電子を含まない原子数を表わす。次に、 $(\Psi_g | H | \Psi_g)$ の計算においてあらわれる $(\Psi_g | n_{g\uparrow} n_{g\downarrow} | \Psi_g)$ と $(\Psi_g | a_{g\sigma}^{\dagger} a_{g\sigma} | \Psi_g)$ の計算をする。同じく (2.3.12) 式を用いて

$$\begin{aligned} (\Psi_g | n_{g\uparrow} n_{g\downarrow} | \Psi_g) &\approx A^2 \sum_{N_d} \eta^{2N_d} (L-1)! \\ &\times [(N_d-1)! N_a! N_b! N_e!]^{-1} \quad , (2.3.20) \end{aligned}$$

となる。(2.3.17) 式の右辺と (2.3.20) 式の右辺の違いは、(2.3.20) 式の場合 9 原子は常に 2 電子含むのに対し (2.3.17) 式の場合 9 原子は 4 つの状態を全てとりうることからくる。(2.3.17) 式と (2.3.20) 式の導出には (2.3.16) 式の仮定は必要ない。同様にして

$$(\Psi_g | a_{g\uparrow}^+ a_{f\uparrow} | \Psi_g) \approx (\Psi_0 | a_{g\uparrow}^+ a_{f\uparrow} | \Psi_0) / (\Psi_0 | \Psi_0)$$

$$\begin{aligned} \times \frac{A^2}{n_{\uparrow}(1-n_{\uparrow})} \left[\sum_{N_d} \eta^{2N_d} \frac{(L-2)!}{(N_d-1)! N_a! (N_b-1)! N_e!} \right. \\ + \sum_{N_d} \eta^{2N_d-1} \frac{(L-2)!}{(N_d-1)! N_a! N_b! (N_e-1)!} \\ + \sum_{N_d} \eta^{2N_d+1} \frac{(L-2)!}{N_d! (N_a-1)! (N_b-1)! N_e!} \\ \left. + \sum_{N_d} \eta^{2N_d} \frac{(L-2)!}{N_d! (N_a-1)! N_b! (N_e-1)!} \right] \end{aligned}$$

, (2.3.21)

が得られる。原子数 L は充分大きいので、スターリンクの定理を援用して (2.3.17) 式は

$$\begin{aligned} (\Psi_g | \Psi_g) \approx A^2 \sum_{N_d} \left[\eta^{2N_d/L} \left(\frac{N_d}{L} \right)^{-N_d/L} \left(\frac{N_a}{L} \right)^{-N_a/L} \right. \\ \left. \times \left(\frac{N_b}{L} \right)^{-N_b/L} \left(\frac{N_e}{L} \right)^{-N_e/L} \right]^L \end{aligned}$$

, (2.3.22)

と書き替えられ、更に N_d に関する和を最大項でおきかえることが許される。この結果

$$(\Psi_g | \Psi_g) \approx A^2 \left[\eta^{2n_d} n_d^{-n_d} n_a^{-n_a} n_b^{-n_b} n_e^{-n_e} \right]^L$$

, (2.3.23)

を得る。ここで、 n_d, n_a, n_b, n_e はそれぞれ最大項における $N_d/L, N_a/L, N_b/L, N_e/L$ を表わす。同様にして

$$(\Psi_g | n_{g\uparrow} n_{g\downarrow} | \Psi_g) \approx A^2 n_d \left[\eta^{2n_d} n_d^{-n_d} n_a^{-n_a} \right. \\ \left. \times n_b^{-n_b} n_e^{-n_e} \right]^L, (2.3.24)$$

$$(\Psi_g | a_{g\uparrow}^+ a_{f\uparrow} | \Psi_g) \approx (\Psi_0 | a_{g\uparrow}^+ a_{f\uparrow} | \Psi_0) / (\Psi_0 | \Psi_0) \\ \times \frac{A^2}{n_{\uparrow}(1-n_{\uparrow})} (n_d n_b + \frac{1}{\eta} n_d n_e + \eta n_a n_b + n_a n_e) \\ \times \left[\eta^{2n_d} n_d^{-n_d} n_a^{-n_a} n_b^{-n_b} n_e^{-n_e} \right]^L, (2.3.25)$$

が得られる。以上の(2.3.23)式～(2.3.25)式を用いて(2.3.13)式の期待値は

$$E(\eta) = -\mathcal{Q}_{\uparrow} \sum_{g,f} t_{gf} (\Psi_0 | a_{g\uparrow}^+ a_{f\uparrow} | \Psi_0) / (\Psi_0 | \Psi_0) \\ - \mathcal{Q}_{\downarrow} \sum_{g,f} t_{gf} (\Psi_0 | a_{g\downarrow}^+ a_{f\downarrow} | \Psi_0) / (\Psi_0 | \Psi_0) \\ + U \sum_g n_d, (2.3.26)$$

$$\mathcal{Q}_{\uparrow} = (n_d n_b + \frac{1}{\eta} n_d n_e + \eta n_a n_b + n_a n_e) / n_{\uparrow}(1-n_{\uparrow}),$$

$$Q_{\downarrow} = (n_d n_a + \frac{1}{\eta} n_d n_e + \eta n_a n_b + n_b n_e) / n_{\downarrow} (1 - n_{\downarrow})$$

, (2.3.27)

となる。ここで、(2.3.6)式の Ψ_0 の定義より

$$\sum_K \epsilon_{k_i} = - \sum_{g,f} t_{gf} (\Psi_0 | a_{g\uparrow}^{\dagger} a_{f\uparrow} | \Psi_0) / (\Psi_0 | \Psi_0),$$

$$\sum_P \epsilon_{p_i} = - \sum_{g,f} t_{gf} (\Psi_0 | a_{g\downarrow}^{\dagger} a_{f\downarrow} | \Psi_0) / (\Psi_0 | \Psi_0)$$

, (2.3.28)

である。原子のとりうる4つの電子分布状態の出現確率を表わす n_d, n_a, n_b, n_e の間には次の関係があることが(2.3.18)式からわかる。

$$N_{\uparrow}/L = n_{\uparrow} = n_d + n_a, \quad N_{\downarrow}/L = n_{\downarrow} = n_d + n_b,$$

$$L/L = 1 = n_d + n_a + n_b + n_e \quad (2.3.29)$$

即ち、上向きおよび下向きスピン電子数を一定とした時独立変数としては2電子を含む原子の存在確率 n_d だけを考えればよい。変分パラメタ η を変化させることにより n_d は変化する。両者の関係は(2.3.23)式～(2.3.25)式の右

辺において $\eta^{2n_d} n_d^{-n_d} n_a^{-n_a} n_b^{-n_b} n_e^{-n_e}$ が最大項である条件

$$\frac{d}{dn_d} \left[\eta^{2n_d} n_d^{-n_d} n_a^{-n_a} n_b^{-n_b} n_e^{-n_e} \right] = 0, (2.3.30)$$

より決められて

$$\eta = (n_d n_e / n_a n_b)^{1/2}, (2.3.31)$$

となる。(2.3.31)式を用いて(2.3.26)式から変分パラメタ η をけして確率変数のみに依存する形に書き直すと

$$E(n_d) = \mathcal{Q}_\uparrow \sum_k \epsilon_{k_i} + \mathcal{Q}_\downarrow \sum_p \epsilon_{p_i} + L U n_d, (2.3.32)$$

$$\mathcal{Q}_\uparrow = (\sqrt{n_d n_b} + \sqrt{n_a n_e})^2 / n_\uparrow (1 - n_\uparrow),$$

$$\mathcal{Q}_\downarrow = (\sqrt{n_d n_a} + \sqrt{n_b n_e})^2 / n_\downarrow (1 - n_\downarrow), (2.3.33)$$

となる。

2.4 節 Gutzwiller 近似の簡単な導出

この節では、前節で得られた (2.3.32) 式のエネルギー-期待値を確率を用いた簡便な方法で導出できることを示した後、(2.3.32) 式のエネルギー-期待値から得られる結果について議論する。

(2.3.32) 式のエネルギー-期待値において、電子相関効果は原子における 4 種類の電子分布状態の存在確率のみを利用して取り込まれている。この結果は、簡単な考察をもとにして (2.3.32) 式が導けることを暗示している。実際次のようにして (2.3.32) 式が得られる。まず、 f 原子の上向きスピン準位の電子が g 原子の上向きスピン準位にとひ移る場合を考察する。この時、下向きスピン準位の電子状態を考慮すると次の 4 つのとひ移りの過程が存在する。即ち、(1) g, f 両原子とも下向きスピン準位に電子が存在する場合 (2) g 原子のみ下向きスピン電子をもつ場合 (3) f 原子のみ下向きスピン電子をもつ場合 (4) g, f 両原子ともに下向きスピン電子をもたない場合である。これら 4 つの場合における上向きスピン電子のとひ移りを別々の過程として取り扱う。とひ移り前ととひ移り後の 2 原子内の電子配置の存在確率を第 1 表に示す。ただし、2 原子内の電子配

置の存在確率を 1 原子内の対応する電子配置の存在確率の積であらわすという *single site* 近似を用いた。(2.3.32)式との対応より電子の

過程	2原子内の電子状態の存在確率	
	とひ移り前	とひ移り後
(1)	$n_b n_d$	$n_d n_b$
(2)	$n_b n_a$	$n_d n_e$
(3)	$n_e n_d$	$n_a n_b$
(4)	$n_e n_a$	$n_a n_e$

第 1 表 とひ移りの 4 過程

とひ移りの確率がとひ移り前後の 2 原子内の電子配置の存在確率の幾何平均で得られるとすると

$$(\Psi_g | a_{g\uparrow}^+ a_{f\uparrow} | \Psi_g) / (\Psi_g | \Psi_g) = (\sqrt{n_b n_d} + \sqrt{n_a n_e})^2 \quad , (2.4.1)$$

が得られる。他方、確率 n_d の定義より明らかに

$$(\Psi_g | n_{g\uparrow}^+ n_{g\downarrow} | \Psi_g) / (\Psi_g | \Psi_g) = n_d \quad , (2.4.2)$$

となる。(2.4.1)式と(2.4.2)式を用いて

$$\begin{aligned}
 (\Psi_g | H | \Psi_g) / (\Psi_g | \Psi_g) = & -(\sqrt{n_b n_d} + \sqrt{n_a n_e})^2 \sum_{g,f} t_{gf} \\
 & -(\sqrt{n_a n_d} + \sqrt{n_b n_e})^2 \sum_{g,f} t_{gf} \\
 & + L \cup n_d, (2.4.3)
 \end{aligned}$$

となる。(2.4.3)式は確率のみを用いた近似(以下、確率近似とよぶ)であるので、電子が Fermion であるという性質のうち「同じ原子(局在軌道)に平行スピンをもつ2電子は入れない」という Pauli の原理は考慮されているが、Pauli 原理以外のものは考慮されていないと考えられる。これを考慮するために、(2.3.16)式の位相に関する仮定に対応して、 $U=0$ において(2.3.6)式の Hartree-Fock 強磁性状態に対するエネルギー-期待値と一致するように(2.4.1)式を

$$(\Psi_g | a_{g\uparrow}^+ a_{f\uparrow} | \Psi_g) / (\Psi_g | \Psi_g) = \chi_{gf}^{\uparrow} (\sqrt{n_b n_d} + \sqrt{n_a n_e})^2, (2.4.4)$$

$$\chi_{gf}^{\uparrow} = \frac{1}{n_{\uparrow}(1-n_{\uparrow})} (\Psi_0 | a_{g\uparrow}^+ a_{f\uparrow} | \Psi_0) / (\Psi_0 | \Psi_0), (2.4.5)$$

と修正する。 $U=0$ では、上向きスピン電子と下向きスピン電子との相関はなくなるので

$$n_d = n_{\uparrow} n_{\downarrow} , \quad n_e = (1-n_{\uparrow})(1-n_{\downarrow})$$

$$n_a = n_{\uparrow}(1-n_{\downarrow}) , \quad n_b = (1-n_{\uparrow})n_{\downarrow} , \quad (2.4.6)$$

そして

$$(\sqrt{n_b n_d} + \sqrt{n_a n_e})^2 = n_{\uparrow}(1-n_{\uparrow}) , \quad (2.4.7)$$

となり、(2.4.5)式の右辺は $(\Psi_0 | a_{g\uparrow}^{\dagger} a_{f\uparrow} | \Psi_0) / (\Psi_0 | \Psi_0)$ に一致する。即ち、 $\gamma_{gf}^{\uparrow}$ は $U=0$ における確率近似の補正を表わす因子である。(2.4.1)式のかわりに(2.4.4)式を用いると(2.4.3)式は

$$\begin{aligned} (\Psi_g | H | \Psi_g) / (\Psi_g | \Psi_g) = & -(\sqrt{n_b n_d} + \sqrt{n_a n_e})^2 \sum_{g,f} t_{gf} \gamma_{gf}^{\uparrow} \\ & -(\sqrt{n_a n_d} + \sqrt{n_b n_e})^2 \sum_{g,f} t_{gf} \gamma_{gf}^{\downarrow} \\ & + L U n_d \end{aligned} , \quad (2.4.8)$$

となる。みかけは異なるが、(2.4.8)式の右辺と(2.3.32)式の右辺が全く同じであることは容易にわかる。(2.4.8)式の右辺は、確率近似によっ

てエネルギー-期待値をもとめた後、確率近似でとり込めなかつた効果を有効とひき移り積分 $t_{gf} \gamma_{gf}^{\sigma}$ の形でとり込んだと解釈できる。この見方は、次章で述べる Gutzwiller 近似の拡張において利用される。

最後に、Gutzwiller の求めたエネルギー-期待値についてその性質を議論する。まず、Brinkman と Rice²⁸⁾ による金属非金属転移について述べる。原子当り 1 電子の電子密度で常磁性状態の場合 (2.3.29) 式より

$$n_e = n_d, \quad n_a = n_b = \frac{1}{2} - n_d, \quad (2.4.9)$$

となる。それ故、(2.4.8) 式は

$$\begin{aligned} (\Psi_g | H | \Psi_g) / (\Psi_g | \Psi_g) = & -8 n_d (\frac{1}{2} - n_d) \sum_{gf} t_{gf} \gamma_{gf} \\ & + L U n_d \end{aligned} \quad (2.4.10)$$

と簡単になり、変分を実行すると

$$\begin{aligned} e = \min_{n_d} \frac{1}{L} (\Psi_g | H | \Psi_g) / (\Psi_g | \Psi_g) \\ = \begin{cases} -e_0 (1 - \frac{U}{8e_0})^2 & , 0 < U < 8e_0 \\ 0 & , 8e_0 < U \end{cases} \end{aligned} \quad (2.4.11)$$

対応する n_d は

$$n_d = \begin{cases} \frac{1}{4} \left(1 - \frac{U}{8e_0}\right) & , 0 < U < 8e_0. \\ 0 & , 8e_0 < U \end{cases} \quad (2.4.12)$$

となる。ここで、 $e_0 (= \frac{1}{2} \sum_{g,f} t_{gf} \gamma_{gf})$ は $U=0$ の基底エネルギーを表わす。この結果は、結晶構造にかかわらず $8e_0 < U$ で原子に電子が1個ずつ完全に局在した絶縁状態になることを意味している。Brinkman と Rice の得た結果は、特に U の大きな領域で再検討される必要がある。この領域では Hubbard ハミルトニアンは $-\frac{t^2}{U} \mathcal{S} \cdot \mathcal{S}$ の反強磁性的 Heisenberg ハミルトニアンに帰着することが知られているが、Brinkman と Rice の絶縁状態にはこの相互作用に基づくエネルギーの利得が考慮されていない。次に、ニッケルの強磁性を議論する際 Gutzwiller が調べた $U \rightarrow \infty$ の極限の場合について述べる。電子密度が原子当り1個よりも小さい場合、容易にわかるように

$$n_d = 0, \quad n_a = n_{\uparrow}, \quad n_b = n_{\downarrow}, \quad n_e = 1 - n_{\uparrow} - n_{\downarrow}, \quad (2.4.13)$$

がエネルギーを最小にする。その結果

$$e = -n_{\uparrow}(1-n_{\uparrow}-n_{\downarrow})\frac{1}{L}\sum_{g,f} t_{gf} \gamma_{gf}^{\uparrow} \\ - n_{\downarrow}(1-n_{\uparrow}-n_{\downarrow})\frac{1}{L}\sum_{g,f} t_{gf} \gamma_{gf}^{\downarrow} \quad , (2.4.14)$$

となる。ここで重要なことは、もし確率近似だけを用いて(2.4.4)式の補正をしなかった($\gamma_{gf}^{\uparrow} = \gamma_{gf}^{\downarrow} = 1$ とおいた)場合、(2.4.14)式は

$$e = -(n_{\uparrow}+n_{\downarrow})(1-n_{\uparrow}-n_{\downarrow})\frac{1}{L}\sum_{g,f} t_{gf} \quad , (2.4.15)$$

となり、任意の大きさの磁化($n_{\uparrow}-n_{\downarrow}$)をもつ強磁性状態のエネルギーが常磁性状態のエネルギーと等しくなることである。即ち、Gutzwiller の取り扱いにおいて磁性秩序出現に重要な役割をはたすのは、確率近似で取り扱えなかった効果を取り込んでいる γ_{gf}^{σ} であることがわかる。

第3章 バンド縮退のない Hubbard 模型の基底状態における磁 気相図²⁹⁾

3.1 節 緒 言

前章の前半において、電子相関を取り扱うための模型の一つである Hubbard 模型に関する理論的研究の現状を述べた。後半においては、電子相関を取り扱う近似法の一つであり本研究で用いた近似法の基礎となる Gutzwiller 近似について詳しく述べ、あわせて確率を用いた簡便な取り扱いについても述べた。本章では、まず上述の簡便な取り扱いの物理的意味を考察した後、Gutzwiller 近似を pair site 近似へ拡張する。拡張された Gutzwiller 近似をバンド縮退のない Hubbard 模型に適用してその磁性を議論する。

3.2 節 交換制限

Gutzwiller の得たエネルギー期待値の表現を (2.4.8) 式の形に書きかえることにより、彼のエネルギー表式は (1) 確率近似を用いて導ける部分と (2) 確率近似では取り込めなかった効果を $U=0$ におけるエネルギー期待値の補正を通じて取り込んだ部分とに分けて解釈できる

ことを 2.4 節で示した。また、後者は有効とひ移り積分の形で表わすことができるが、この有効とひ移り積分が Gutzwiller による強磁性出現の議論において本質的に重要であることを指摘した。本節では、この指摘の物理的意味を考察する。

バンド縮退のない Hubbard 模型において、電子の運動を妨げる要因を次のように分類してみる。まず、(1) 電子が Fermi 粒子であることに起因する運動の制限（この制限は平行スピンをもつ電子間に働く）と (2) 原子内クーロン相互作用の存在に起因する運動の制限（この制限は反平行スピンをもつ電子間に働く）とに分類する。(1) の制限は、更に、(1-a) 平行スピンをもつ電子同志は同じ原子（局在軌道）に同時に存在できないという Pauli 原理に基づく制限と (1-b) 上述の Pauli 原理以外の Fermi 粒子の性質に起因する制限とに分類することができる。(1-b) の制限は、「電子系の波動関数において、その中の 2 電子を入れ替えた波動関数の位相と入れ替える前の波動関数の位相とが π だけ異なる」という Fermi 粒子の性質に基づいた波動関数の位相に対する制約に起因する。それ故、(1-b) の制限を便宜上交換制限とよぶことにする。さて、暫く交

交換制限を無視しておいて、 $U \rightarrow \infty$ の極限における電子の運動を電子数が原子当り1個より少ない電子密度で考察する（電子数が原子当り1個より多い場合は、電子の替りにホールを用いて同じ議論ができる）。この極限では強い電子相関の結果、反平行スピンをもつ電子同志は同じ原子に同時に存在できなくなる。これは平行スピンをもつ電子同志に働く $(1-Q)$ の制限と同じ内容をもつ。即ち、各電子はスピンの向きに無関係にとにかく電子の存在する原子を避けて運動しなければならない。このことは、交換制限を無視した場合 $U \rightarrow \infty$ の極限では基底状態があらゆるスピン状態に関して縮退することを意味している。実際、とび移り積分が隣接原子間にのみ存在する一次元鎖では平行スピンをもつ電子同志はその位置を入れ替えることができないので、交換制限は事実上存在しない。従ってこの一次元鎖の基底状態は $U \rightarrow \infty$ の極限であらゆるスピン状態に関して縮退する。このことは、Sokoloff⁽¹⁸⁾や Beni達⁽¹⁹⁾によって指摘されている。これらの事実は、逆に言えば $U \rightarrow \infty$ での磁性秩序出現に関して平行スピンをもつ電子間に働く交換制限が重要な役割をはたしていることを示唆している。それ故、電子の運動の制限に対

する上述の分類は Hubbard 模型における磁性の理解にとって意味があると考ええる。

次に、交換制限の運動エネルギーに対する影響について簡単に述べる。そのために、次のような仮想格子を導入する。仮想格子の各格子点は N 個の電子を L 個の原子に分配する分配の仕方の一つを表わす。もし、二種の電子配置が互いにとび移り積分で記述された電子のとび移りにより直接結びつけられているなら、これらの電子配置をあらわす格子点間にボンドをおく。この仮想格子のボンドによって表わされている電子のとび移りのエネルギー（以下、簡単のためボンドのエネルギーとよぶ）は、全てのボンドの符号を正と仮定すると

$$B_{\epsilon_1, \epsilon_2} = -2t \sqrt{P_{\epsilon_1} P_{\epsilon_2}} \quad , (3.2.1)$$

と書ける。 P_{ϵ_i} は ϵ_i 電子配置の存在確率を表わす。また、簡単のためとび移り積分は一種類とする。しかしながら、下の説明からすぐわかるように実際には全てのボンドの符号を正にとることはできない。仮想格子上のボンドを結んで作られる閉じた回路は電子の置換を表わしている。置換の偶奇に対応して二種

類の閉回路が存在する。まず、偶置換に対応する閉回路を一周する場合を考える。この場合、閉回路上の格子点に対応する電子配置を表わす Slater 行列の位相は変化しない。他方、奇置換に対応する閉回路を一周した場合には一周する前と一周した後とで Slater 行列の位相は π だけ変化しなければならない。それ故、奇置換に対応する閉回路上には少なくとも1個は負の符号をもつボンドが存在しなければならないことがわかる。負の符号をもつボンドのエネルギーは

$$B_{G_1 G_2} = 2t \sqrt{P_{G_1} P_{G_2}} \quad , (3.2.2)$$

となる。即ち、負の符号をもつボンドの存在は運動エネルギーの利得にとって不利に作用することがわかる。各格子点に対応する電子配置を表わす Slater 行列の位相を利用して、負の符号をもつボンドの存在に由来する運動エネルギーの損失を全てのボンドで分担することにより小さくすることができ。位相を考慮したボンドのエネルギーは

$$B_{G_1 G_2} = \pm 2 t_{\text{eff}} \sqrt{P_{G_1} P_{G_2}} \quad , (3.2.3)$$

$$t_{\text{eff}} = t \cos(\theta_{\mathbf{q}_1} - \theta_{\mathbf{q}_2}) \quad , (3.2.4)$$

となる。(3.2.3)式の右辺の正(負)符号はボンドの負(正)符号に対応する。また、 $\theta_{\mathbf{q}_i}$ は $\mathbf{q}_i$ 電子配置を表わす Slater 行列の位相を表わす。このように交換制限の運動エネルギーに与える影響を取り扱うためには波動関数の相対位相まで考慮する必要がある。本研究では、有効とび移り積分 t_{eff} に含まれているこの相対位相も変分パラメタとして取り扱った。有効とび移り積分に対する近似的な取り扱いについては 3.4 節と付録で述べる。

3.3 節 pair site 近似³⁰⁾

本節では、確率に対する取り扱いを pair site 近似に拡張して確率近似の範囲内でエネルギー表式をもとめる。取り扱うハミルトニアンは

$$H = -t \sum_{\sigma} \sum_{\langle g, f \rangle} (a_{g\sigma}^{\dagger} a_{f\sigma} + a_{f\sigma}^{\dagger} a_{g\sigma}) + U \sum_g n_{g\uparrow} n_{g\downarrow} \quad , (3.3.1)$$

であり、とび移り積分は最隣接原子間に限られる。確率の取り扱いを pair site 近似に拡張

するために、中心原子とその Z 個の最隣接原子からできたクラスターを考える。 $Z=2$, $Z=6$, $Z=8$, $Z=12$ の場合がそれぞれ一次元鎖, 単純立方格子, 体心立方格子 および面心立方 (六方最密) 格子に対応する。クラスター部分での電子配置は $(X) = (x_0^\uparrow, x_1^\uparrow, \dots, x_z^\uparrow, x_0^\downarrow, \dots, x_z^\downarrow)$ によって表わされる。各 x_j^σ は、 j 原子の σ スピン準位の電子状態を表わす変数で電子が存在する時には 1 をとり電子が存在しない時には 0 をとる。 (X) 電子配置の存在確率は $P(X)$ と書かれる。pair site 近似では $P(X)$ は次のようになる。

$$P(X) = p_0(x_0^\uparrow; x_0^\downarrow) \left[\prod_{j=1}^Z (p(x_0^\uparrow, x_j^\uparrow; x_0^\downarrow, x_j^\downarrow) \times p_0^{-1}(x_0^\uparrow; x_0^\downarrow)) \right] \quad (3.3.2)$$

ここで、 $p(x_0^\uparrow, x_j^\uparrow; x_0^\downarrow, x_j^\downarrow)$ は $(0, \uparrow)$ 準位 (注. 中心原子 0 の上向きスピン準位を意味する、以下この表記を用いる) と $(j, \uparrow)$, $(0, \downarrow)$, $(j, \downarrow)$ 準位の電子状態がそれぞれ $x_0^\uparrow, x_j^\uparrow, x_0^\downarrow$ および $x_j^\downarrow$ である確率を表わす。同様に、 $p_0(x_0^\uparrow; x_0^\downarrow)$ は $(0, \uparrow)$ および $(0, \downarrow)$ 準位の電子状態がそれぞれ $x_0^\uparrow$ および $x_0^\downarrow$ である確率を表わす。 p_0 と p の間には次の関係がなりたつ。

$$P_0(x_0^\uparrow; x_0^\downarrow) = \sum_{x_j^\uparrow=0}^1 \sum_{x_j^\downarrow=0}^1 P(x_0^\uparrow, x_j^\uparrow; x_0^\downarrow, x_j^\downarrow), (3.3.3)$$

結晶の並進対称性の効果を取り扱うためにクラスタ内の2個の原子対の確率 P は全て同じであるとおいた。この方法は、竹田と中村³¹⁾によって反強磁性的 Heisenberg ハミルトニアン基底エネルギーの計算に使われた方法と同じである。さて、 (X_I) 電子配置と (X_J) 電子配置を結ぶ電子のとび移りのエネルギーは確率近似では

$$-2t \sqrt{P(X_I) P(X_J)} \quad , (3.3.4)$$

となる。それ故、原子当りのエネルギーは

$$E = -Zt \sum_{x_0^\downarrow=0}^1 \left[\sqrt{P_{(10; x_0^\downarrow 0)} P_{(01; x_0^\downarrow 0)}} + \sqrt{P_{(10; x_0^\downarrow 1)} P_{(01; x_0^\downarrow 1)}} \right] \\ \times \sum_{x^\uparrow=0}^1 \sum_{x^\downarrow=0}^1 \left[\sqrt{P_{(1x^\uparrow; x_0^\downarrow x^\downarrow)} P_{(0x^\uparrow; x_0^\downarrow x^\downarrow)}} \right. \\ \left. \times (P_{(1; x_0^\downarrow)} P_{(0; x_0^\downarrow)})^{-1/2} \right]^{Z-1}$$

+ (下向きスピン電子の運動エネルギーを表わす項)

$$+ U P_0(1; 1) \quad , (3.3.5)$$

となる。強磁性状態の場合には原子対内の電子配置の存在確率 P の間に

$$P(x_0^\uparrow, x_j^\uparrow; x_0^\downarrow, x_j^\downarrow) = P(x_j^\uparrow, x_0^\uparrow; x_j^\downarrow, x_0^\downarrow) \quad (3.3.6)$$

の関係がある。取り扱いの便宜上、実際の変分計算ではこの確率 P は次のような新しい変数で書きかえられた。

$$P(11;11) = d, \quad P(11;10) = u_\uparrow - d,$$

$$P(10;11) = u_\downarrow - d,$$

$$P(10;10) = a - u_\uparrow - u_\downarrow + d,$$

$$P(10;01) = c - u_\uparrow - u_\downarrow + d,$$

$$P(11;00) = b_\uparrow - 2u_\uparrow + d, \quad P(00;11) = b_\downarrow - 2u_\downarrow + d,$$

$$P(10;00) = n_\uparrow - a - b_\uparrow - c + 2u_\uparrow + u_\downarrow - d,$$

$$P(00;01) = n_\downarrow - a - b_\downarrow - c + u_\uparrow + 2u_\downarrow - d,$$

$$P(00;00) = 1 - 2n_\uparrow - 2n_\downarrow + 2a + b_\uparrow + b_\downarrow + 2c$$

$$- 2u_\uparrow - 2u_\downarrow + d \quad (3.3.7)$$

(3.3.6)式と(3.3.7)式を利用して逆変換をすると新しい変数の意味が明らかになる。 a は同

一原子に電子が2個存在する確率， b_σ は原子対内の2つの σ スピン準位が同時に電子で満たされる確率， c は原子対内の同一原子に属さない σ スピン準位と $\bar{\sigma}$ スピン（ σ スピンの逆向きのスピン）準位が同時に電子で満たされる確率， u_σ は原子対内の2つの σ スピン準位と1つの $\bar{\sigma}$ スピン準位が同時に電子で満たされる確率そして d は原子対内の4つの準位が電子で満たされる確率を表わす。原子当りの電子数と磁化がそれぞれ $2n (= n_\uparrow + n_\downarrow)$ と $m (= |n_\uparrow - n_\downarrow|)$ の時の最底エネルギーは

$$\text{Min}_{\{p\}} E(\{p\}) \quad , (3.3.8)$$

によって計算される。ただし、変分は $\{p\}$ の代りに(3.3.7)式の $a, b_\uparrow, b_\downarrow, c, u_\uparrow, u_\downarrow, d$ の7変数を用いて行なわれる。 $m=0$ の時、強磁性状態は常磁性状態に帰着する。次に、反強磁性の場合を考える。この場合、2つの副格子を考える必要がある。この章では、副格子Ⅰ(Ⅱ)に属する原子の最隣接原子が全て副格子Ⅱ(Ⅰ)に属するタイプの反強磁性構造を取り扱う。このタイプの反強磁性構造は、一次元鎖，単純立方格子および体心立方格子において可能である。副格子構造に対応して

クラスターも二種類必要である。それらは、中心原子が副格子 I (II) に属する場合クラスター I (II) と名付けられる。更に、副格子 I に属する原子の上向き (下向き) スピン準位が電子で満たされる確率は副格子 II に属する原子の下向き (上向き) スピン準位が電子で満たされる確率に等しく、これらは $n_r (n_w)$ で表わされる。それぞれのクラスターにおける原子対確率 $p^{I(II)}$ の間に

$$p^{I(II)}(x_0^\uparrow, x_j^\uparrow; x_0^\downarrow, x_j^\downarrow) = p^{I(II)}(x_j^\downarrow, x_0^\downarrow; x_j^\uparrow, x_0^\uparrow) \quad (3.3.9)$$

の関係があり、更に p^I と p^{II} の間に

$$p^I(x_j^\uparrow, x_0^\uparrow; x_j^\downarrow, x_0^\downarrow) = p^{II}(x_0^\uparrow, x_j^\uparrow; x_0^\downarrow, x_j^\downarrow) \quad (3.3.10)$$

の関係が成り立つ。反強磁性の場合にも強磁性の場合と同様の新しい変数を導入して p^I を表わすと

$$p^I(11; 11) = d \quad ,$$

$$p^I(11; 01) = u_r - d \quad , \quad p^I(11; 10) = u_w - d \quad ,$$

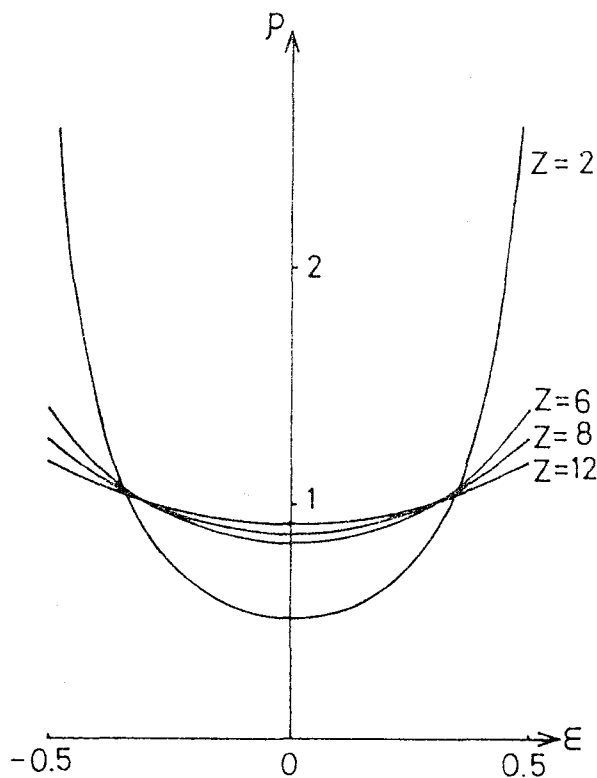
$$\begin{aligned}
p^I(10;10) &= a - u_r - u_w + d, \\
p^I(11;00) &= b - u_r - u_w + d, \\
p^I(10;01) &= c_r - 2u_r + d, \quad p^I(01;10) = c_w - 2u_w + d, \\
p^I(10;00) &= n_r - a - b - c_r + 2u_r + u_w - d, \\
p^I(01;00) &= n_w - a - b - c_w + 2u_w + u_r - d, \\
p^I(00;00) &= 1 - 2n_r - 2n_w + 2a + 2b + c_r + c_w \\
&\quad - 2u_r - 2u_w + d, \quad (3.3.11)
\end{aligned}$$

となる。原子当りの電子数と磁化がそれぞれ $2n (= n_r + n_w)$ と $m (= n_r - n_w)$ の時の最底エネルギーは

$$\min_{\{p^I, p^II\}} \frac{1}{2} \left[e^I(\{p^I\}) + e^{II}(\{p^{II}\}) \right], \quad (3.3.12)$$

によって計算される。(3.3.8)式と同じく変分は $\{p^I, p^{II}\}$ の代りに(3.3.11)式の $a, b, c_r, c_w, u_r, u_w, d$ の7変数を用いて行なわれる。 $m=0$ の時、反強磁性状態は常磁性状態に帰着する。以上、強磁性と反強磁性の両方の場合において確率の取り扱いを pair site 近似に拡張してエネルギーの変分表式を得た。ここで、 $U=0$ において(3.3.8)式(あ

るいは(3.3.12)式)を用いて計算した結果得られた状態密度について述べておく。 $Z=2$ の場合に得られた状態密度曲線の形状は、一次元鎖において(3.3.1)式のハミルトニアンを $U=0$ で正確に解いて得られた状態密度の形状とよい一致を示す。この結果は、一次元鎖においては確率近似がよい近似になるという前節の予想と一致する。他方、 $Z=6$ 、 $Z=8$ および $Z=12$ の場合に得られた状態密度曲線の形状は $Z=2$ の場合と定性的に同じ形状を示す(第3図参照)。 $Z=2$ 以外の場合にお



第3図
状態密度
(確率近似)

けるこれらの不満足な結果は、確率近似においては前節で述べた交換制限の効果を無視していることに原因している。次節では、この交換制限の効果を有効とひやり積分の形で取り扱う近似法について述べる。

3.4節 有効とひやり積分

本節では、確率近似では取り扱えなかった交換制限の効果を有効とひやり積分の形で取り込む近似法について述べる。3.2節で述べたように交換制限は平行スピンをもつ電子間に働く。それ故、上向きスピン電子系のみを取り扱う。下向きスピン電子の存在は電子相関による確率の変化を通して有効とひやり積分に間接的に寄与すると考えられる。この下向きスピン電子の影響は上向きスピン電子系の確率 b のクーロン積分依存性を通じて取り込んだ。近似法の説明の例として、最も簡単な単純立方格子を取り上げる。単純立方格子における最小閉図形（最も少ない数のボンドで作られる閉回路）は正方形である。この正方形は隣接原子対上の2電子を最小回数の電子のとひやりで入れ替えるのに必要なボンドを全て含んでいる。それ故、まずこの正方形内での電子の運動と関連した交換制限の効果

を考察する。正方形内に電子が1個あるいは3個存在する時には電子同志の入れ替りがないので交換制限は存在しない。他方、正方形内に2電子が存在する時には交換制限の効果は存在する。それ故、この正方形のボンド当りの運動エネルギーの利得は確率近似を用いて得られた利得より小さくなる。この減少率を $1-\eta$ とおくと、有効とひ移り積分 t_{eff} は

$$t_{\text{eff}} = \eta \times t, \quad (3.4.1)$$

と書ける。しかしながら、この η は1個の正方形内の電子の運動と関係した交換制限の効果しか取り込んでいない。正方形外の電子の運動とも関連した交換制限の効果も η に取り込むために、次のような Bethe 格子に類似した近似的な格子を利用する。即ち、単純立方格子に対応する近似的な格子として、各正方形の各ボンドが3つの新しい正方形とつながっている（1つのボンドが同時に4つの正方形に属している）ような格子を考える。あるボンドの有効とひ移り積分（これを $t_{\text{eff}}^{(l+1)}$ とおく）は、このボンドとつながる上述の3つの正方形内での電子の運動と関連した交換制限の効果を取り込んで得られる。この際、こ

これらの3つの正方形において、今考えているボンドを除く3つのボンドのとび移り積分は既に有効とび移り積分 $t_{\text{eff}}^{(l)}$ におきかえられているとする。3つの正方形からの寄与が独立であるとして $t_{\text{eff}}^{(l+1)}$ は

$$t_{\text{eff}}^{(l+1)} = \left[\eta_l (t_{\text{eff}}^{(l)} / t) \right]^3 \times t, \quad (3.4.2)$$

となる。 η_l は3つのボンドのとび移り積分を $t_{\text{eff}}^{(l)}$ とおいた正方形における残りのボンドのとび移り積分 t に対する減少因子である。 η_l の具体的な計算は付録に譲る。(3.4.2)式で定義される無限数列 $\{t_{\text{eff}}^{(l)}\}$ の初期値 t に対する極限值 t_{eff}^{∞} を本研究での有効とび移り積分とする。つまり

$$t_{\text{eff}} = \lim_{l \rightarrow \infty} t_{\text{eff}}^{(l)} \quad (3.4.3)$$

である。一方、体心立方格子の場合、最小閉図形は単純立方格子の場合と同じく正方形である。単純立方格子の場合と異なるのは、体心立方格子に対応する上述の近似的な格子において各正方形の各ボンドが5つの新しい正方形とつながっている点である。それ故、体心立方格子の場合 (3.4.2)式に対応する漸化

式は

$$t_{\text{eff}}^{(l+1)} = \left[\eta_l(t_{\text{eff}}^{(l)} / t) \right]^5 \times t \quad , (3.4.4)$$

となる。さて、面心立方格子と六方最密格子の場合には最小閉図形は三角形である。これらの格子に対応する近似的な格子は同じになる。この近似的な格子上の各三角形の各ボンドは3つの新しい三角形とつながる。それ故(3.4.2)式に対応する漸化式は

$$t_{\text{eff}}^{(l+1)} = \left[\xi_l(t_{\text{eff}}^{(l)} / t) \right]^3 \times t \quad , (3.4.5)$$

となる。 ξ_l は三角形内の2つのボンドのとは移り積分を $t_{\text{eff}}^{(l)}$ とおいた時の残りのボンドのとは移り積分 t に対する減少因子である。 ξ_l の具体的な計算は付録に譲る。この近似的取り扱いの範囲内では、面心立方格子と六方最密格子の違いは有効とは移り積分に反映しなかった。交換制限の効果を取り込んだ最小エネルギーは、強磁性の場合(3.3.8)式に対応して

$$\text{Min}_{\{P\}} \left\{ (t_{\text{eff}}(b) / t) \times e_{\{P\}} \right\} \quad , (3.4.6)$$

となる。また、反強磁性の場合 (3.3.12) 式に対応して

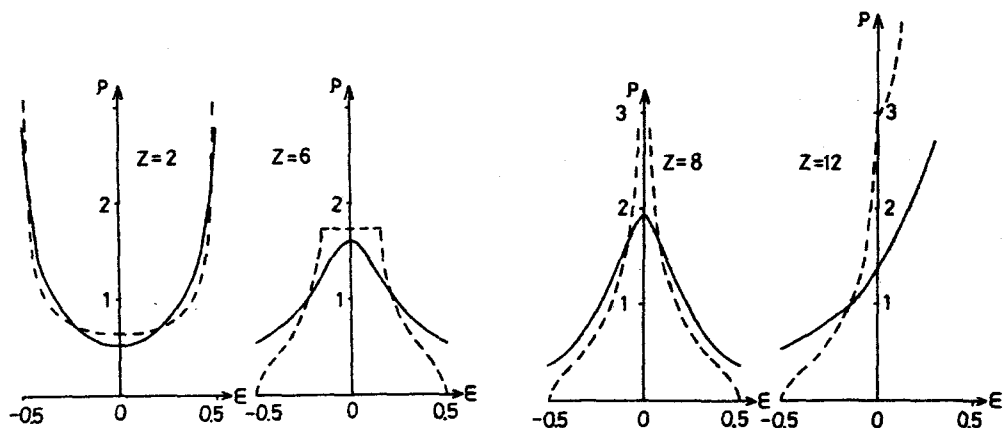
$$\text{Min}_{(p^x, p^y)} \frac{1}{2} (t_{\text{eff}}(b)/t) \times [e^{\mathbf{r}}(p^x) + e^{\mathbf{r}}(p^y)]$$

(3.4.7)

となる。 t_{eff} は確率 b の関数 (付録参照) であり、確率 b を通して相互作用の強さを表わす U に依存する。

3.5 節 計算結果

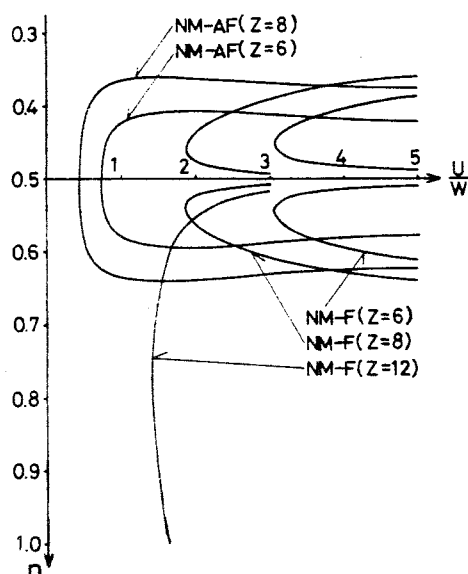
$U=0$ での状態密度の計算結果を第 4 図に示す。面心立方格子 ($Z=12$) と体心立方格子 ($Z=8$)



第 4 図 状態密度

破線は tight binding Hamiltonian に対する正確な状態密度 実線は計算結果

$Z=8$) とにおける状態密度曲線の定性的な形状の違いは再現できている。次に、磁気相図を第5図に示す。相境界は、非磁性状態の

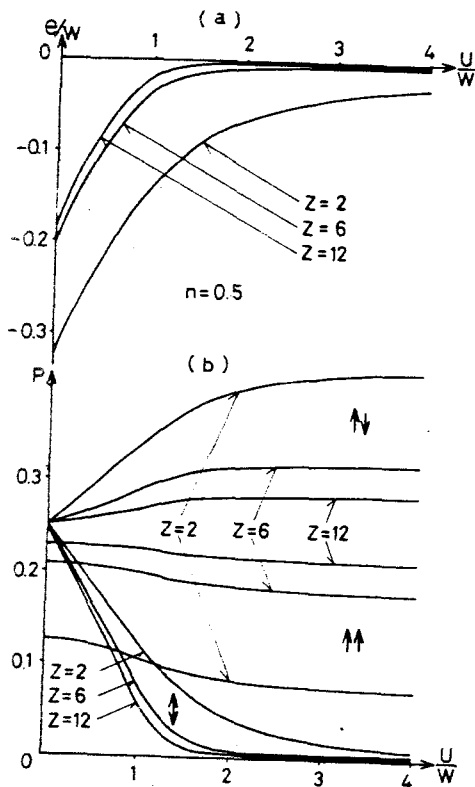


第5図
磁気相図

実線は非磁性状態と強磁性状態（反強磁性状態）との間の相境界を表わす

最底エネルギーと強磁性（反強磁性）状態の最底エネルギーとの比較によって決められた。期待されていたとおり、一次元鎖に相当する $Z=2$ の場合、計算によって得られた基底状態は常に非磁性状態であり相変化を示さなかった。電子相関効果を取り込むことにより低電子（ホール）密度領域では、面心立方格子のようにバンドの端で高い状態密度をもつ場合を除いて、磁性秩序は出現しないという金森近似の結果と第5図に示した結果とは定性的に一致する。原子当り1電子の電子密度にお

ける非磁性状態のエネルギーを U/W の関数 (W は $U=0$ でのバンド幅) として第 6 (a) 図に、同じく U/W の関数として非磁性における原子に電子が 2 個存在する確率と隣接原子対の平行スピン電子間および反行行スピン電子間の相関々数を第 6 (b) 図に示す。single site 近



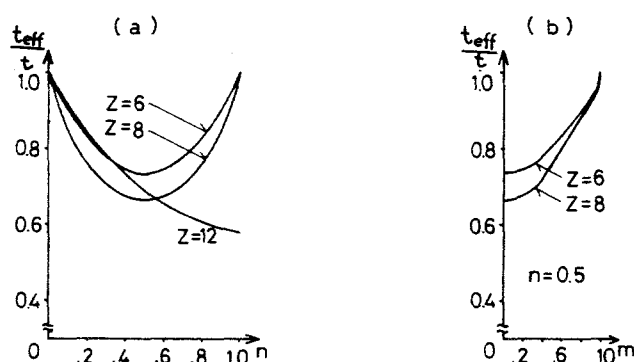
第 6 図

(a) 非磁性状態におけるエネルギー

(b) 隣接原子対内の 2 電相関々数と原子に電子が 2 個存在する確率

似に基づく Brinkman と Rice の場合と異なり、原子に電子が 2 個存在する確率は U/W の大きな領域でも零にならない。これに対応してエネルギーも常に負の値をとる。次に、3.4 節

で述べた近似的取り扱いに基づいて $U=0$ で計算された有効とび移り積分を第7図に示す。



第7図 (a) 非磁性(強磁性)状態における有効とび移り積分
(b) 反強磁性状態における有効とび移り積分

第7(a)図は、非磁性状態(強磁性状態)における有効とび移り積分の電子密度依存性を表わす。単純立方格子($Z=6$)と体心立方格子($Z=8$)の場合、 t_{eff} は $n=0.5$ で最小値をとる。これは低電子(ホール)密度領域よりも $n=0.5$ における方が、同じスピンをもつ2電子の入れ替りの頻度が多いという事実に対応している。面心立方格子($Z=12$)と六方最密格子($Z=12$)の場合(両者の t_{eff} は私達の近似的取り扱いでは一致する)、 t_{eff} は $n>0.5$

の電子密度領域でもりが増加するに従い減少する。これは、これらの結晶構造では三角形構造が存在するために、奇置換の偶置換に対する比率がホール密度が減少するに従って増加するという事実に対応している。また、第7(b)図は原子当り1電子の電子密度における反強磁性の場合の有効とひやり積分の副格子磁化依存性を表わす。有効とひやり積分は副格子磁化の増加とともに大きくなっている。これは、反強磁性状態において電子の運動は非磁性状態における場合より強く制限されるので、同じスピンをもつ2電子の入れ替りの頻度が副格子磁化の増加とともに減少するという事実に対応している。

3.6節 考 察

確率近似の範囲内で得られた計算結果によると結晶構造（最隣接原子数 Z ）に関係なく

(i) 基底状態は常に非磁性的であり

(ii) $U \rightarrow \infty$ の極限で、この基底状態は任意の大きさの磁化をもつ強磁性状態と縮退する。

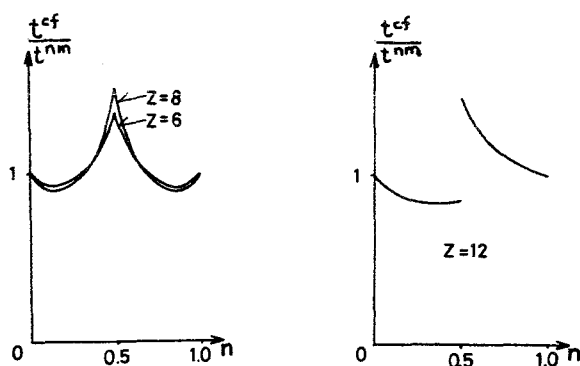
この計算結果は、3.2節の考察を裏付ける。交換制限の効果を3.4節で述べた近似に基づいて取り込むことにより上述の $U \rightarrow \infty$ の極限での縮退はとり除かれて強磁性基底状態が得

られる。完全強磁性状態のエネルギーと非磁性状態のエネルギーを比較してみる。 $U \rightarrow \infty$ の極限において

$$t_{\text{eff}}(n) \begin{cases} < t_{\text{eff}}(2n) & , 0 < n < 0.5 \\ < t_{\text{eff}}(2n-1) & , 0.5 < n < 1, (3.6.1) \end{cases}$$

が成り立つ時には、完全強磁性状態のエネルギーの方が低くなる。(3.6.1)式の左辺は非磁性状態の有効とび移り積分を、右辺は完全強磁性状態の有効とび移り積分を表わす。

$U \rightarrow \infty$ の極限における両者の比の電子密度依存性を第8図に示す。この結果は、次の電子



第8図 完全強磁性状態と非磁性状態における有効とび移り積分の比
 $t^{cf}(t^{nm})$ は完全強磁性(非磁性)状態の有効とび移り積分を表わす

密度領域

(i) $\frac{1}{3} \leq n \leq \frac{2}{3}$, 単純立方格子と体心立方格子の場合

(ii) $\frac{1}{2} < n < 1$, 面心立方格子と六方最密格子の場合

において、完全強磁性状態の方が非磁性状態よりエネルギーが低いことを意味している。ただし、 $n = \frac{1}{2}$ の場合には、 $U \rightarrow \infty$ の極限で電子は各原子に1個ずつ局在して動かないので交換制限は実際には働かない。それ故、単純立方格子や体心立方格子の場合、第8図に示した有効とひ移り積分の比の値は $n = \frac{1}{2}$ で最も強磁性秩序出現に有利であるにもかかわらず実際には $n = \frac{1}{2}$ では強磁性状態のエネルギーと非磁性状態のエネルギーは一致する。第5図の相図において、 $n = \frac{1}{2}$ 付近で強磁性状態が出現しにくくなるのは、この事情を反映したものである。また、上述した面心立方格子（および六方最密格子）と体心立方格子（および単純立方格子）とにおける完全強磁性状態出現条件は $U \rightarrow \infty$ の極限における $n = 0.5$ 近傍で正確であると考えられる長岡の結果²²⁾と矛盾しない。次に、反強磁性の場合について述べる。良く知られているように $n = 0.5$ で U が充分大きい場合には、 $-t^2/U$ の

程度のエネルギーの利得が存在する。このエネルギーの利得は確率に対する近似を pair site 近似に拡張することにより取り込むことができる。それ故、非磁性状態においても隣接原子対内の反平行スピンをもつ2電子間の相関々数（反強磁性的短距離秩序を表わす）は U/W の増加とともに大きくなる。このように非磁性状態が反強磁性的短距離秩序を取り込んでエネルギーを利得することに対応して確率近似で得られる反強磁性状態と非磁性状態は $n=0.5$ で U が大きい時ほとんど縮退してしまう。反強磁性の場合 t_{eff} は第7図に示されているように、反強磁性秩序出現に有利に作用する。その結果、 $n=0.5$ で U が大きい時には基底状態は反強磁性状態になる。

最後に、ここで得られた近似計算の結果から次のことが言える。バンド縮退のない Hubbard 模型における磁気秩序出現にとって交換制限の効果が重要である。この交換制限の効果は電子の運動と結びついて現れる効果であり、電子の運動を通して結晶構造を反映した非局所的な効果である。 U の大きな領域でクーロン・エネルギーの大きな損失をとまわらないで $-t$ のオクタのエネルギーの利得が存在する領域（ $U \rightarrow \infty$ では、 $n=0.5$ を除いた電

子密度領域)では、交換制限は強磁性を導く可能性がある。他方、 U の大きな領域で $-t$ のオーダーのエネルギーの利得はなく $-t^2/U$ のオーダーのエネルギーの利得が存在する領域($n=0.5$ 近傍の電子密度領域)では、交換制限は反強磁性を導く可能性がある。非磁性状態における交換制限の効果がこれらの磁気秩序状態における交換制限の効果よりも強い場合、磁気秩序をもった基底状態が得られる。また、 $U=0$ において交換制限の効果が強い電子密度領域では高い状態密度が得られる。さて、Hartree-Fock 反強磁性状態に original Gutzwiller 近似 (single site 近似) を適用して電子相関効果を取り込む試みか、小川達³²⁾によってなされた。そして、single site 近似の取り扱いでは Hartree-Fock 反強磁性基底状態に電子相関効果を取り込むことができないことが示された。これは、single site 近似は U の大きい領域で不十分な近似(2.4 節参照)であるうえに、Hartree-Fock 近似では非磁性状態のエネルギーは U に比例して増大するが反強磁性状態では原子に電子が2個存在する確率が充分小さいので電子相関を考慮しなくても充分エネルギーが低くなっているためと考えられる。本研究で用いた近似で得られた反強磁

性状態は直接 Hartree-Fock 近似で得られた反強磁性状態と比較することはできないが、反強磁性秩序形成にともなう $-t^2/U$ のオーダーのエネルギーの利得は考慮されている。更に、非磁性状態においても $-t^2/U$ のオーダーのエネルギーの利得を取り込むことができる。このことは、私達の近似が反強磁性転移温度 (Neel 温度) の評価にとって有用であることを示している。次章では、この近似を更に二重縮退バンド系に適用できるように拡張して、パイライト型反強磁性化合物の相図を説明する。

第4章 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 並に $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$ $(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ の相図^{33,34)}

4.1 節 緒 言

前章において、電子相関を取り扱うための近似である Gutzwiller 変分法を (i) single site 近似から pair site 近似へ拡張し (ii) 確率近似で取り扱えない (交換制限の) 効果の物理的描像を明確にし有効とひやり積分の形でこの効果を近似的に取り扱う方法を提出した。(i) はこの近似の反強磁性体への適用を可能にし、(ii) は磁性秩序形成における結晶構造の影響の取り扱いに対する改良となっている。本章では、反強磁性状態において金属非金属転移を起す $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ と $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ の相図を説明するために、この拡張された Gutzwiller 近似法を更に二重縮退バンドをもつ場合の面心立方格子上の第一種反強磁性体へ適用できるように拡張する。その後、上述の相図の説明を試みる。

4.2 節 実験結果

$\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ と $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ が 3d 遷移

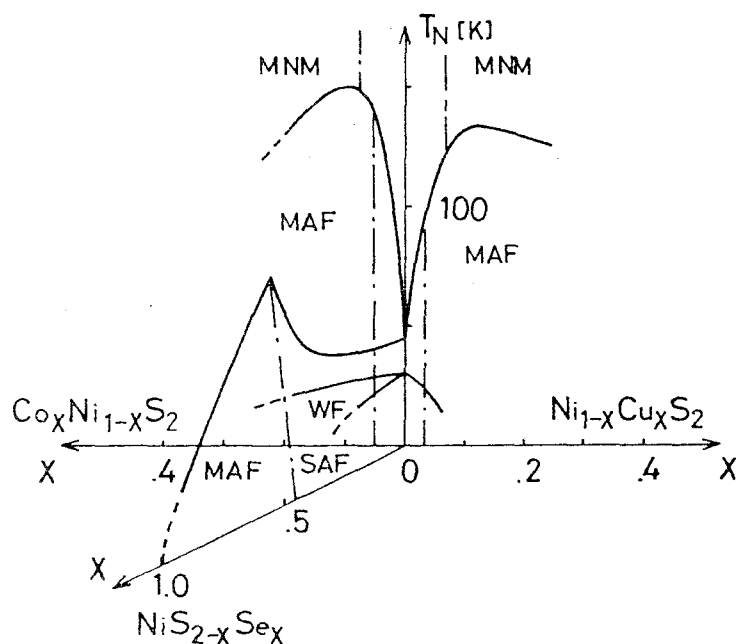
金属ダイカルコゲナイド MX_2 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$; $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) のなかの反強磁性秩序を示すグループを形成することは第1章で述べた。このグループのうち特に NiS_2 は実験的によく調べられており、二つの磁気転移点 ($T_{N1} = 45 \text{ K}$, $T_{N2} = 30 \text{ K}$) が報告されている。 T_{N1} と T_{N2} の間では面心立方格子における第一種反強磁性構造³⁵⁾をとり、 T_{N2} 以下では第一種と第二種の反強磁性構造が共存³⁶⁾してさらに弱い強磁性³⁸⁾が附随して現われる。この弱い強磁性は S 原子を Se 原子でおきかえていくとある Se 濃度以上で磁化が観測されるにもかかわらず比熱の異常が観測されなくなる¹⁰⁾など、その固溶体濃度依存性は実験的に充分確定されていないように思われる。それ故、本研究では第一種反強磁性状態のみに着目した。 NiS_2 の弱い強磁性に関しては、最近スピン演算子に関して4次までとった相互作用を用いて理論的に調べられた。その結果、Heisenberg 模型では共存できない上述の2つの反強磁性構造の共存が可能であることが指摘された^{39,40)}。また、 NiS_2 は 0.37 eV のバンド・ギャップをもつ半導体であるが圧力をかけていくことにより 30 Kb 付近で金属非金属転移を起すことが Willson と Pitt⁴⁾ により指

摘された。更に、金属に転移した後も反強磁性相が存在する⁴¹⁾ことが確かめられている。この反強磁性半導体 NiS_2 に Pauli 常磁性金属 NiSe_2 を固溶して得られる $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ は、最初 Jarrett 達¹¹⁾によって実験的に調べられ

- (i) $x=0.5$ 付近までは半導体であり、それ以上の Se 濃度では金属となる
- (ii) 金属半導体転移の際、格子定数に小さな不連続変化を伴う

という結果が得られた。この金属非金属転移を起す Se 濃度付近での電気抵抗は Bouchard 達⁶⁾によって詳しく測定されている。Jarrett 達はまた磁気転移についても調べており半導体領域において反強磁性転移温度は Se 濃度増加とともに単調に増加するという結果を得た。他方、金属領域においては Plumier と Krill⁴²⁾は金属 $\text{NiS}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$ が低温で反強磁性秩序をもつことを中性子回折の実験で確認した。その後、Gautier 達⁴³⁾が、そしてより詳しく Czjzek 達¹²⁾ (Gautier, Krill 達と同じクルーゴ) が、 ^{77}Se を用いた NMR, ^{61}Ni を用いた X スバウアーなどの実験により金属領域での反強磁性相境界線をきめた。その結果によると、Se 濃度 $x=1.0$ 付近で反強磁性相が消失する。他方、反強磁性半導体 NiS_2 に強磁性金属 CoS_2

あるいは常磁性金属 CuS_2 を固溶して得られる $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ に関する実験的研究は、小川達¹³⁾によって 3d 遷移金属硫化物 MS_2 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) とそれらの間の固溶体全般にわたる系統的な研究の一部としておこなわれた。Co 濃度 0.07 付近あるいは Cu 濃度 0.05 付近までは $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ は半導体であり、それ以上の濃度領域では金属であると指摘されているが、相図には明確な金属半導体相境界は描かれていない。小川達によって描かれた $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ の相図と Czjzek 達によって描かれた $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ の相図をもとにして描いた反強磁性領域全体の相図を第 9 図に示す。この相図における特徴は



第 9 図
実験により
得られた相
図
実線は Néel
温度の濃度
依存性を、
一点鎖線は
金属半導体境
界をあらわす

金属非磁性, 金属反強磁性, 半導体反強磁性,
弱い強磁性状態をそれぞれ MNM, MAF, SAF,
WF と表わす

- (1) $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ の場合 反強磁性領域において明確な金属非金属転移が存在する
- (2) 反強磁性転移温度 (Néel 温度) の固溶体濃度依存性を表わす曲線 (以後, T_N 曲線とよぶ) が $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ の場合 金属非金属境界線との交点で鋭いピークをもつが, 他方 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ の場合にはピーク付近でなめらかな変化を示すことである。

本章の目的の一つは、第 9 図の相図の (弱い強磁性領域を除く) 全体像を具体的な計算に基づいて再現することである。第 1 章において述べたように、3d 遷移金属ダイカルコゲナイドの磁氣的電氣的性質は二重縮退 3d バンドによってよく記述できると考えられる。それ故、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ と $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ の電子系を記述するハミルトニアンとして

$$\begin{aligned}
 H = & -t \sum_{(g,f)} \sum_{\alpha=1}^2 \sum_{\sigma} (a_{g\alpha\sigma}^{\dagger} a_{f\alpha\sigma} + a_{f\alpha\sigma}^{\dagger} a_{g\alpha\sigma}) \\
 & + U \sum_g \left(\sum_{\alpha=1}^2 n_{g\alpha\uparrow} \right) \left(\sum_{\beta=1}^2 n_{g\beta\downarrow} \right) \\
 & + (U-J) \sum_g \sum_{\sigma} n_{g1\sigma} n_{g2\sigma} \quad , (4.2.1)
 \end{aligned}$$

を用いる。 $A_{g\alpha\sigma}^+ (A_{g\alpha\sigma})$ は g 原子の α 軌道における σ スピン電子の生成 (消滅) 演算子を表わし、 $n_{g\alpha\sigma} = A_{g\alpha\sigma}^+ A_{g\alpha\sigma}$ である。また、 U と J はそれぞれとひ移り積分、クーロン積分および交換積分を表わす。 $\sum_{(g,f)}$ は全ての最隣接原子対に関する和を意味する。第1章で述べたように、3d 遷移金属タйкаルクコケナイドにおいて、カルコゲン原子の入れ替えは電子相関の強さの変化に対応すると考えられる。また、金属原子の入れ替えは二重縮退バンドの電子数の変化に対応すると考えられる。それ故、 $NiS_{2-x}Se_x$ の場合には、原子当りの電子数を2とし x の増加を U/W の減少に対応させて、また、 $Ni_{1-x}Co_x(Cu_x)S_2$ の場合には、 U/W を一定とし x の増加を原子当りの電子数の減少 (増加) に対応させて計算をおこなう。

4.3節 二重縮退バンド系への近似の拡張

パイライト型化合物 $NiS_{2-x}Se_x$ 並に $Ni_{1-x}Co_x(Cu_x)S_2$ を取り扱うために、第3章で拡張された Gutzwiller 変分法を更に、二重縮退バンドをもつ場合の面心立方格子上の第一種反強磁性構造をもつ系へ適用できるように拡張した。

まず、確率近似の範囲内での拡張について

述べる。確率の取り扱いは、バンド縮退のない場合と同じく pair site 近似をおこなう。変分パラメタとして選ばれる最隣接原子対における電子配置の存在確率 p を

$$p(x_i^\uparrow, y_i^\uparrow, x_j^\uparrow, y_j^\uparrow; x_i^\downarrow, y_i^\downarrow, x_j^\downarrow, y_j^\downarrow)$$

と表わす。ここで、 x_i^σ は変数で、 i 原子の 1 番目の軌道の σ スピン準位に電子が存在している時には 1 をとり、このスピン準位に電子が存在していない時には 0 をとる。 y_i^σ は i 原子の 2 番目の軌道に関する同様の変数である。第一種反強磁性構造において電子のスピンは (001) 面内では強磁性的に揃うが隣接する (001) 面間では反強磁性的に揃う。それ故、この磁気構造を取り扱うためには最隣接原子対における電子配置の存在確率 p として、次の二種類の確率 p_f と p_{af} が必要になる。 p_f は (001) 面内の最隣接原子対における電子配置の存在確率を表わし、 p_{af} は (001) 面間の最隣接原子対における電子配置の存在確率を表わす。確率 p_f と p_{af} は、1 原子における電子配置の存在確率 p_0 と

$$p_0(x_i^\uparrow, y_i^\uparrow; x_i^\downarrow, y_i^\downarrow) =$$

$$\sum_{ij} P_{f(af)}(x_i^\uparrow, y_i^\uparrow, x_j^\uparrow, y_j^\uparrow; x_i^\downarrow, y_i^\downarrow, x_j^\downarrow, y_j^\downarrow), (4.3.1)$$

の関係をもつ。ここで、 $\sum_{ij}$ は $\sum_{x_i^\uparrow=0}^1 \sum_{y_i^\uparrow=0}^1 \sum_{x_j^\uparrow=0}^1 \sum_{y_j^\uparrow=0}^1$ を表わす。さて、バンド縮退のない場合には原子対における異なる電子配置の数は 2^4 個しかなかったが、バンドに二重縮退がある場合には $2^{4 \times 2}$ 個にも増えるので pair site 近似の範囲内でも変分計算を完全に実行することは非常に困難である。それ故、原子対内の任意の2電子間の相関々数のみを変分パラメタとして選び、原子対内の3電子間およびそれ以上の個数の電子間の相関々数を2電子間の相関々数によって矛盾なく表わすことに相当する近似的取り扱いを P_f と P_{af} に対して用いる。以下、この近似について説明するが、 P_f と P_{af} に共通した取り扱いなので簡単のためこれらを P とかく。(4.2.1)式のハミルトニアンは $U=J=0$ において軌道とスピンの違いにもとづき4つの部分に分離する。これに対応して、確率 P も $U=J=0$ で

$$\begin{aligned} P(x_i^\uparrow, y_i^\uparrow, x_j^\uparrow, y_j^\uparrow; x_i^\downarrow, y_i^\downarrow, x_j^\downarrow, y_j^\downarrow) \\ = P_{1\uparrow}(x_i^\uparrow, x_j^\uparrow) P_{2\uparrow}(y_i^\uparrow, y_j^\uparrow) \\ \times P_{1\downarrow}(x_i^\downarrow, x_j^\downarrow) P_{2\downarrow}(y_i^\downarrow, y_j^\downarrow) \end{aligned} \quad , (4.3.2)$$

と分離する。ここで、 $P_{1\sigma}(x_i^\sigma, x_j^\sigma)$ は i, j 原子対の 1 番目の軌道の σ スピン準位の電子状態がそれぞれ x_i^σ と x_j^σ である確率を表わす。

$P_{2\sigma}(y_i^\sigma, y_j^\sigma)$ は 2 番目の軌道に対する同様の確率を表わす。電子相関効果を取り込むために次のような重み因子

$$W(x_i^\uparrow, y_i^\uparrow, x_j^\uparrow, y_j^\uparrow; x_i^\downarrow, y_i^\downarrow, x_j^\downarrow, y_j^\downarrow) \\ = \prod_{l=1}^8 \nu_l^{\xi_l} \prod_{k=1}^{8C_2} w_k^{\eta_k} \quad (4.3.3)$$

を用いる。ここで、 ν_l は原子対内の 8 つの各電子準位に電子の存在する確率を ($U=J=0$ で決めた値に) 一定に保つための重みパラメータで、 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_8$ はそれぞれ $x_i^\uparrow, y_i^\uparrow, \dots, y_j^\downarrow$ を表わす。また、 w_k は変分パラメータであり、原子対内の 8 つの電子準位から 2 つの電子準位の組を選ぶ選び方に対応して全部で 28 ($= 8C_2$) 個存在する。 η_k は 2 つの原子準位の組を指定する変数で、両方の電子準位が共に電子で満たされている時には 1 をとりそれ以外の時には 0 をとる (具体的には、

$\eta_1 = x_i^\uparrow y_i^\uparrow, \eta_2 = x_i^\uparrow x_j^\uparrow, \dots$ と表わせる)。 $U=J=0$ で決められた (4.3.2) 式の確率に (4.3.3) 式の重み因子をかけることにより電子相関効果を

取り込むための変分パラメタ $\{w_k\}$ を含んだ確率 P は

$$\begin{aligned}
 P(x_i^\uparrow, y_i^\uparrow, x_j^\uparrow, y_j^\uparrow; x_i^\downarrow, y_i^\downarrow, x_j^\downarrow, y_j^\downarrow) \\
 = W \times P_{1\uparrow}(x_i^\uparrow, x_j^\uparrow) P_{2\uparrow}(y_i^\uparrow, y_j^\uparrow) P_{1\downarrow}(x_i^\downarrow, x_j^\downarrow) P_{2\downarrow}(y_i^\downarrow, y_j^\downarrow) / Z \\
 Z = \sum_{(i,j)} W \times P_{1\uparrow}(x_i^\uparrow, x_j^\uparrow) P_{2\uparrow}(y_i^\uparrow, y_j^\uparrow) P_{1\downarrow}(x_i^\downarrow, x_j^\downarrow) P_{2\downarrow}(y_i^\downarrow, y_j^\downarrow)
 \end{aligned}
 \tag{4.3.4}$$

となる。ここで、 Z は規格化因子であり、 $\sum_{(i,j)}$ は i, j 原子対における可能な全ての電子配置に関する和をとることを意味する。更に、磁気秩序構造の対称性を考慮することにより (4.3.3) 式の右辺の重みパラメタ $\{v_k\}$ および変分パラメタ $\{w_k\}$ の数を減らすことができる。その結果、(001) 面内の原子対に関する確率 P_f に対して用いる重み因子は

$$\begin{aligned}
 W_f = v_{\uparrow}^{\xi_{\uparrow}} v_{\downarrow}^{\xi_{\downarrow}} w_{f1\uparrow}^{\eta_{1\uparrow}} w_{f1\downarrow}^{\eta_{1\downarrow}} w_{f2}^{\eta_2} w_{f3\uparrow}^{\eta_{3\uparrow}} \\
 \times w_{f3\downarrow}^{\eta_{3\downarrow}} w_{f4\uparrow}^{\eta_{4\uparrow}} w_{f4\downarrow}^{\eta_{4\downarrow}} w_{f5}^{\eta_5}, \\
 \xi_{\sigma} = \sum_{j=1}^2 (x_j^{\sigma} + y_j^{\sigma}), \quad \eta_{i\sigma} = \sum_{j=1}^2 x_j^{\sigma} y_j^{\sigma},
 \end{aligned}$$

$$\eta_2 = \sum_{j=1}^2 (x_j^\uparrow + y_j^\uparrow)(x_j^\downarrow + y_j^\downarrow),$$

$$\eta_{3\sigma} = x_1^\sigma x_2^\sigma + y_1^\sigma y_2^\sigma, \quad \eta_{4\sigma} = x_1^\sigma y_2^\sigma + y_1^\sigma x_2^\sigma,$$

$$\eta_5 = (x_1^\uparrow + y_1^\uparrow)(x_2^\downarrow + y_2^\downarrow) + (x_1^\downarrow + y_1^\downarrow)(x_2^\uparrow + y_2^\uparrow)$$

, (4.3.5)

となる。他方、(001)面間の原子対に関する確率 P_{af} に対して用いる重み因子は

$$W_{af} = \nu_r^{\xi_r} \nu_w^{\xi_w} w_{air}^{\eta_{ir}} w_{aiw}^{\eta_{iw}} w_{a2}^{\eta_2} w_{a3}^{\eta_3} \\ \times w_{a4}^{\eta_4} w_{asr}^{\eta_{5r}} w_{asw}^{\eta_{5w}},$$

$$\xi_r = x_1^\uparrow + y_1^\uparrow + x_2^\downarrow + y_2^\downarrow, \quad \xi_w = x_1^\downarrow + y_1^\downarrow + x_2^\uparrow + y_2^\uparrow,$$

$$\eta_{ir} = x_1^\uparrow y_1^\uparrow + x_2^\downarrow y_2^\downarrow, \quad \eta_{iw} = x_1^\downarrow y_1^\downarrow + x_2^\uparrow y_2^\uparrow,$$

$$\eta_3 = \eta_{3\uparrow} + \eta_{3\downarrow}, \quad \eta_4 = \eta_{4\uparrow} + \eta_{4\downarrow},$$

$$\eta_{5r} = (x_1^\uparrow + y_1^\uparrow)(x_2^\downarrow + y_2^\downarrow), \quad \eta_{5w} = (x_1^\downarrow + y_1^\downarrow)(x_2^\uparrow + y_2^\uparrow)$$

, (4.3.6)

となる。原子当り2電子の電子密度の場合には、ホール電子対称性より(4.3.5)式の右辺の変分パラメタの間には

$$W_{f1\uparrow} = W_{f1\downarrow} \quad , \quad W_{f3\uparrow} = W_{f3\downarrow} \quad ,$$

$$W_{f4\uparrow} = W_{f4\downarrow} \quad , \quad (4.3.7)$$

が成り立つ。また、(4.3.6)式の右辺の変分パラメタの間には

$$W_{a1r} = W_{a1w} \quad , \quad W_{a5r} = W_{a5w} \quad , \quad (4.3.8)$$

が成り立つ。即ち、この場合(4.3.5)式は

$$W_f = v_{\uparrow}^{z_{\uparrow}} v_{\downarrow}^{z_{\downarrow}} \prod_{j=1}^5 W_{fj}^{\eta_j} \quad ,$$

$$\eta_1 = \eta_{1\uparrow} + \eta_{1\downarrow} \quad , \quad (4.3.9)$$

となり、(4.3.6)式も

$$W_{af} = v_r^{z_r} v_w^{z_w} \prod_{j=1}^5 W_{aj}^{\eta_j} \quad , \quad (4.3.10)$$

と簡単になる。電子数が原子当り2電子からずれた領域においても計算の簡単化のために

私達は (4.3.9) 式の W_f および (4.3.10) 式の W_{af} を用いた。このようにして得られた原子対内の電子配置の存在確率 P_f と P_{af} を用いて確率近似の範囲内での原子当りのエネルギー表式は

$$e(\{p\}; t) = -t \sum_{\{x_0^+, y_0^+, y_0^-\}} \left[4K_f F_f^3 F_{af}^8 + 8K_{af} F_f^4 F_{af}^7 \right]$$

+ (1番目の軌道の下向きスピン電子の
運動エネルギーを表わす項)

+ (2番目の軌道の上向きスピン電子の
運動エネルギーを表わす項)

+ (2番目の軌道の下向きスピン電子の
運動エネルギーを表わす項)

$$+ U \sum_{x=0}^1 \sum_{y=0}^1 (P_0(1, x; 1, y) + P_0(1, x; y, 1))$$

$$+ P_0(x, 1; 1, y) + P_0(x, 1; y, 1))$$

$$+ (U - J) \sum_{x=0}^1 \sum_{y=0}^1 (P_0(1, 1; x, y) + P_0(x, y; 1, 1))$$

, (4.3.11)

となる。ここで

$$K_{f(af)} = \sum_{\{x^\uparrow, y^\uparrow, y^\downarrow\}} \left[P_{f(af)}(1, y_0^\uparrow, 0, y^\uparrow; x_0^\downarrow, y_0^\downarrow, x^\downarrow, y^\downarrow) \right. \\ \left. \times P_{f(af)}(0, y_0^\uparrow, 1, y^\uparrow; x_0^\downarrow, y_0^\downarrow, x^\downarrow, y^\downarrow) \right]^{1/2} \\ , (4.3.12)$$

$$F_{f(af)} = \sum_{\{x^\uparrow, x^\downarrow, y^\uparrow, y^\downarrow\}} \left\{ \left[P_{f(af)}(1, y_0^\uparrow, x^\uparrow, y^\uparrow; x_0^\downarrow, y_0^\downarrow, x^\downarrow, y^\downarrow) \right. \right. \\ \left. \times P_{f(af)}(0, y_0^\uparrow, x^\uparrow, y^\uparrow; x_0^\downarrow, y_0^\downarrow, x^\downarrow, y^\downarrow) \right]^{1/2} \\ \left. \times \left[P_0(1, y_0^\uparrow; x_0^\downarrow, y_0^\downarrow) P_0(0, y_0^\uparrow; x_0^\downarrow, y_0^\downarrow) \right]^{-1/2} \right\} \\ , (4.3.13)$$

であり、 $\sum_{\{x, y, z\}}$ は $\sum_{x=0}^1 \sum_{y=0}^1 \sum_{z=0}^1$ を意味する。 K_f は (001) 面内の原子対における電子のとび移りの確率に相当し、 K_{af} は (001) 面間の原子対における電子のとび移りの確率に相当する。また、 $F_{f(af)}$ は電子のとび移りに直接関係しない 11 個の最隣接原子のうちの 1 個の原子の電子状態からの影響をあらわす。

次に、確率近似を用いて得られた (4.3.11) 式のエネルギー表式ではまだ取り込まれていない交換制限の効果を考える。この効果は第 3 章で述べたバンド縮退のない場合と同様、有

効とひやり積分の形で考慮される。(4.2.1)式のハミルトニアンにおいて、電子のとひやりは同じ局在軌道間に限られている。それ故、有効とひやり積分の計算は同じ局在軌道に属する同じスピンをもつ電子系においてなされる。第一種反強磁性構造において面心立方格子は「ある(001)面内の全原子が副格子 I (II)に属する時、隣接する(001)面内の全原子が副格子 II (I)に属する」ような2つの副格子に分けることができる。この第一種反強磁性構造における有効とひやり積分の計算は、次の点で複雑になる。

- (1) 面心立方格子における最小の閉図形は三角形であるがこの三角形は副格子 I に属する原子を1個含む場合と2個含む場合の二種類存在する。更に、
- (2) 両方の種類の三角形は共に二種類のボンドを含んでいる。即ち、同じ副格子に属する原子対を結ぶボンドと異なる副格子に属する原子対を結ぶボンドの二種類である。

これに対応して、四種類の有効とひやり積分が必要となる。しかしながら、本研究では簡単のため一種類の平均された有効とひやり積分 t_{eff} を用いた。この t_{eff} は (3.4.5)式に対応

する漸化式

$$t_{\text{eff}}^{(l+1)} = \left(\frac{4}{\pi} \sum_{j=1}^3 \xi_j^{S_j} \right)^3 \times t \quad (4.3.14)$$

を用いて計算される。ここで、添字 j は上述の四種類のボンドの区別を表わす。 ξ_j と S_j はそれぞれ j 番目の種類のボンドに関する減少因子とそのボンドの存在確率を表わす。また、 ξ_j は $t_{\text{eff}}^{(l)} / t$ の関数となっており、(4.3.14) 式は $\{t_{\text{eff}}^{(l)}\}$ に対する漸化式となっている。 t_{eff} は、全ての ξ_j が 1 より小さいという条件のもと (3.4.3) 式に対応して

$$t_{\text{eff}} = \lim_{l \rightarrow \infty} t_{\text{eff}}^{(l)} \quad (4.3.15)$$

で計算される。 ξ_j の導出は、付録に譲る。この有効とび移り積分 t_{eff} を (4.3.11) 式のエネルギー表式中の t に代入することにより交換制限の効果を近似的に考慮したエネルギー表式が得られる。原子当りの副格子磁化が m の時の原子当りの最底エネルギー $E(m)$ は

$$E(m) = \min_{\{p\}_m} [e(\{p\}; t_{\text{eff}}) - e_{\infty}] \quad (4.3.16)$$

となる。ここで

$$e_{\infty} = \begin{cases} (U-J) - (2-n)(U-J) , & 1 \leq n \leq 2 , \\ (U-J) + 2(n-2)U & , 2 \leq n \leq 3 \end{cases} \quad (4.3.17)$$

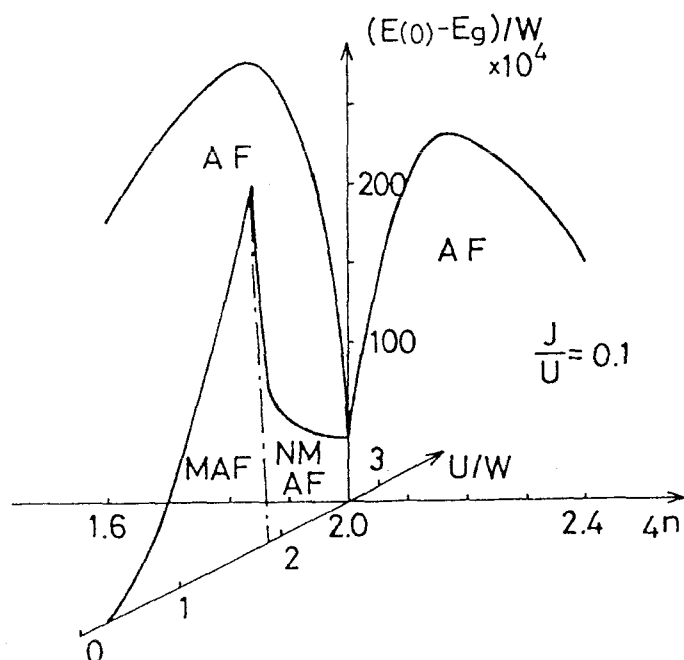
である。 $\text{Min}_{\{p\}_m}$ は m が一定の条件下での変分を意味する。また、 e_{∞} を差引くことにより、 $E(m)$ は $U \rightarrow \infty$ の極限で運動エネルギー部分と一致する。基底エネルギー E_g は

$$E_g = \text{Min}_m E(m) \quad (4.3.18)$$

となる。 $E_g = E(0)$ の時、基底状態は非磁性状態である。

4.4節 計算結果

(4.3.16)式の基底エネルギーの計算をもとにして得られた相図を第10図に示す。相図を描く際、Néel 温度 T_N は非磁性状態のエネルギーと基底エネルギーの差 ($E(0) - E_g$) に比例すると仮定する。 NiS_2 の場合は $(U/W, 4n) = (2.7, 2)$ の点に相当すると考える。そして、 $4n=2$ の線に沿った U/W の2.7からの減少は $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ における Se 濃度 x の増加に対応す



第10図

計算により
得られた相

図

実線は Néel
温度の濃度依
存性を、一
点鎖線は金
属非金属境界
線を表わす

金属反強磁性
状態、非金属反
強磁性状態を
それぞれ MAF,
NMAF と表わす

ると考える。 $U/W = 2.7$ の線に沿った $4n$ の
2からの減少(増加)は、 $Ni_{1-x}Co_x(Cu_x)S_2$ に
おける $Co(Cu)$ 濃度 x の増加に対応すると考
える。この対応は、 $Co(Cu)$ 濃度 x を用いて
 $4n = 2 - x(2 + x)$ となると考える。第10図の
相図は、実験的に得られた第9図の相図と次
の3点において定性的によい一致を示す。

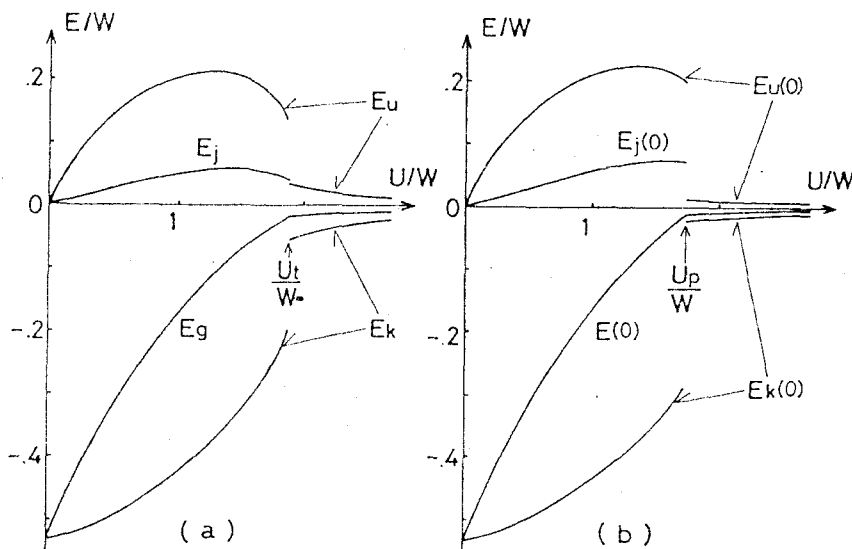
(1) $Co_xNi_{1-x}S_2$ における T_N 曲線の最大値の方
が、 $Ni_{1-x}Cu_xS_2$ における T_N 曲線の最大値
より大きい。

(2) $U/W = 2.7$ の線に沿って $4n$ を2に近づ
ける時、 $4n = 2$ の近傍で Néel 温度が急

激に減少する。

(3) $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ における T_N 曲線はカスプを示すか、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ における T_N 曲線は最大値付近でもなめらかに変化する。

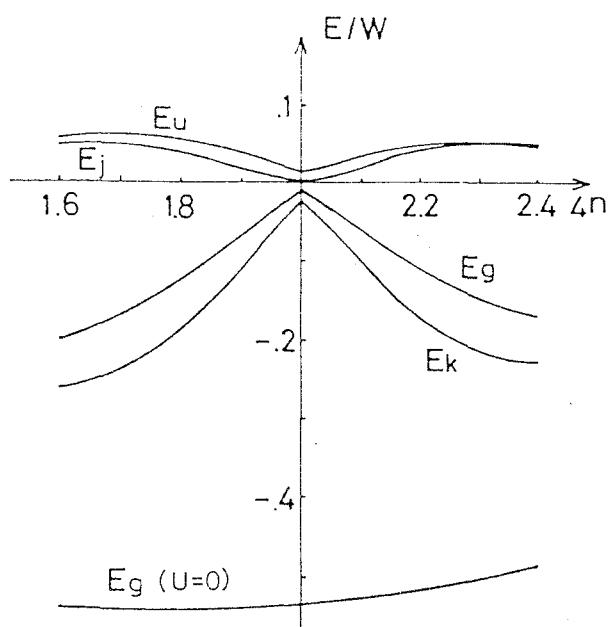
まず、(1)の性質は面心立方格子の場合にはホール電子対称性が成り立たないという事実を反映していると考えられる。この事実は私達の近似においては、 t_{eff} を通して近似的に考慮されている。また、(2)と(3)の性質は金属非金属転移と関係していると考えられる。 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ の場合には、基底エネルギー E_g の U/W 依存性を表わす曲線 (E_g 曲線) は $U/W = U_t/W$ で特異点をもつ (第11(a)図参照)。また、非磁性状態の基底エネルギー $E(0)$ の U/W 依存性を表わす曲線 ($E(0)$ 曲線) も $U/W = U_p/W$ で特異点をもつ (第11(b)図参照)。この特異点の存在を反映して、ここで得られた T_N 曲線は $U/W = U_p/W$ においてカスプを示す (第10図参照)。私達はエネルギーの U/W 依存性におけるこれらの特異点が、金属非金属転移に対応していると考えて、絶対零度での金属非金属転移点、 U_t/W と T_N 曲線のピークを直線で結ぶことにより近似的な金属非金属相境界を描いた (第10図参照)。他方、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ の場合には、 E_g 曲線は $4n=2$ の点を



第 11 図 (a) 基底エネルギーの U/W 依存性
(b) 非磁性状態のエネルギーの U/W 依存性

クーロンエネルギー，交換エネルギー，運動エネルギーはそれぞれ E_u ， E_j ， E_k あるいは $E_u(0)$ ， $E_j(0)$ ， $E_k(0)$ で表わされる。 E_g 曲線は U_t/W で、 $E(0)$ 曲線は U_p/W でそれぞれ特異点をもつ。

除いて特異点をもたないように思われる（第 12 図参照）。即ち、この場合には私達の計算において金属非金属転移はみいだせなかった。しかしながら、 $4n$ が 2 に近づくにつれて系は徐々に非金属的になっていく。この E_g 曲線の性質を反映して、 T_n 曲線の n 依存性は $4n=2$ を除いて特異点をもたないうえに、 $4n$ が 2

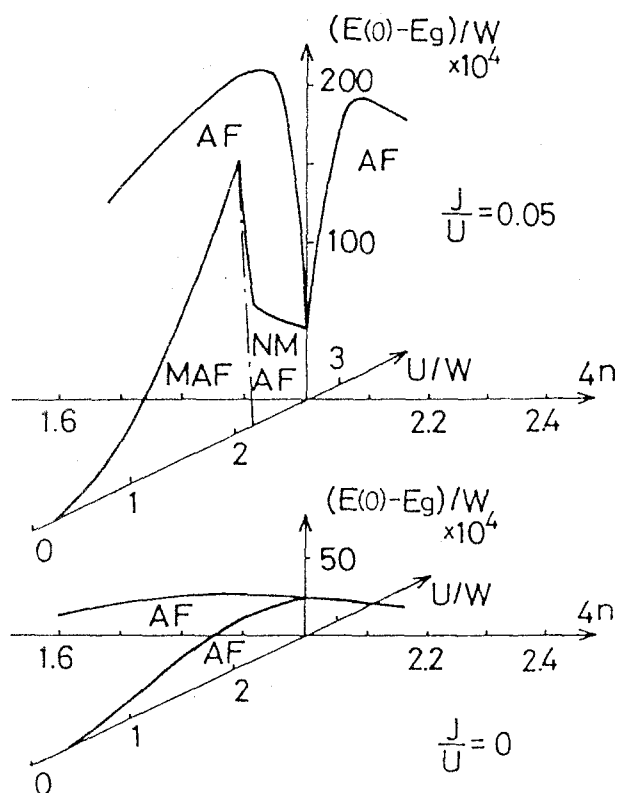


第12図

基底エネルギー
の n 依存性

参考のため $U=0$ の
基底エネルギーを
描いた

の近傍で Néel 温度が低くなる。ここまでは $J/U = 0.1$ の場合の計算結果について述べてきたが、最後に相図の J/U 依存性について述べる。第13図に、 $J/U = 0.05$ の場合の相図と $J/U = 0$ の場合の相図を示す。 $J/U = 0.05$ の場合の相図の全体像は $J/U = 0.1$ の場合の相図の全体像と定性的に同じであるが、 $J/U = 0$ の場合には $J/U = 0.1$ の場合とたいへん異なる。この結果から、実験的に得られた第9図の相図の説明において原子内交換積分 J の存在が重要であると結論される。更に、第9図の相図において $Ni_{1-x}Co_x(Cu_x)S_2$ の場合 T_N 曲線のピークは $4n = 1.9$ (2.1) 付近に現われる。



第 13 図

$J/U = 0.05$ と
 $J/U = 0$ の場
 合の相図

この実験事実と第 10 図 および 第 13 図の相図を比べることにより、この模型において J/U の値は 0.1 より小さく 0.05 より大きいと考えられる。

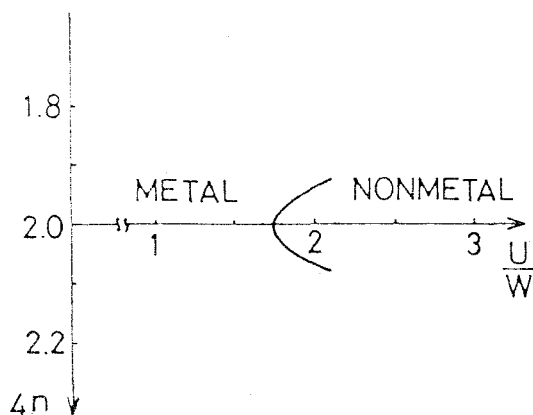
4.5 節 考 察

この節では、私達の計算で得られた金属非金属転移について簡単に考察する。この金属非金属転移はバンド縮退のない場合に Brinkman と Rice が得た金属非金属転移 (2.4 節参照) とは異なる。第 3 章で述べたように pair site

近似に拡張された Gutzwiller 変分法では U の大きな領域で Heisenberg 型の相互作用 $-t^2/U$ $\phi \cdot \phi$ にもとづくエネルギーの利得を考慮できるので、Brinkman と Rice の非金属状態（全ての原子に電子が 1 個ずつ局在する状態）は $U \rightarrow \infty$ の極限まで実現されない。また、基底エネルギーの U/W 依存性に特異点は存在しない。ところが、バンドに二重の縮退のある場合には、前節で述べたように基底エネルギーの U/W 依存性における特異点としての金属非金属転移点が存在し、非金属側では基底エネルギーは $-t^2/U$ $\phi \cdot \phi$ にもとづくエネルギーの利得を含んでいる。バンド縮退の存在にともなうこの金属非金属転移の出現は、 U の大きな領域でのバンド縮退の有無に基づく電子の運動の仕方の違いを反映しているように思われる。次に、この違いを述べる。バンド縮退のない場合には、原子当たり 1 電子で U が充分大きければ各原子にはば電子が 1 個ずつ局在する。(1) i 原子の電子が隣接 j 原子にとび移り（とび移る前と比べて U だけエネルギーの高い状態になる）次でまた元の i 原子にもどる、という二次摂動により $-t^2/U$ 程度のエネルギーを利得する。この二次摂動には、(2) i 原子の電子が隣接 j 原子にとび移った

後、原子にもとから存在していた電子が、原子へとび移る、というもう一つの過程がある。

(2) の過程は電子の拡散をともなう。他方、二重縮退バンドの場合、原子当り2電子で μ ($=10$ 丁) が充分大きければ、各原子にほぼ電子が2個スピンの向きを揃えて存在する。この場合、二次摂動として電子の拡散をともなわない (1) の過程は存在するか、電子の拡散をともなう (2) の過程は、 i, j 原子の電子が1個ずつ入れ替った状態のエネルギーは元の状態のエネルギーよりも2丁だけ高くなるので、事実上存在しない。即ち、バンド縮退のある場合はバンド縮退のない場合と比べて μ の大きな領域で電子がより動きにくくなっている。更に、バンド縮退がある場合でも $\mu = 0$ の時には、電子の拡散をともなう (2) の過程は (1) の過程と同じくらい重要になる。 $\mu = 0$ の時には金属非金属転移を起こさないという私達の計算結果 (第13図参照) は、この事実と対応していると考えられる。また、非磁性状態における金属非金属転移に関する相図を第14図に示す。金属非金属境界線は電子数が原子当り2個から少し多く (少なく) なったところで終点をもっている。終点付近の電子密度領域では、 μ が大きくても上述の



第 14 図

非磁性状態にお
ける金属非金属
相図

摂動にもとづかない、1 個のホール(電子)の
みを含む原子を利用した相互作用エネルギー
の増加をともなわない電子の運動が可能にな
る。即ち、この金属非金属境界線の終点の存
在は、電子の運動に対する上述の摂動的な考
え方の適用限界の存在と対応しているように
思える。

第5章 結 論

本章では、各章の要約をおこないながら本研究で得られた結論を述べる。

第1章では、電子相関効果が3d遷移金属やその合金の磁性および3d遷移金属カルコゲン化物・酸化物の磁性と金属非金属転移の理解にとって重要であることを強調した。そして、本研究で取り上げたパイライト型化合物 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ と $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ を含む一連の3d遷移金属ダイカルコゲナイドが次の理由

- (1) 他のバンドとエネルギー領域の重ならない孤立した二重縮退バンドをもつ
 - (2) 各化合物間でパイライト型結晶構造を保ったまま比較的容易に固溶体をつくる
- から、電子相関を研究するための一つの典型物質群であることが近年の実験的研究によって明らかにされてきたことを述べた。

第2章では、電子間クーロン相互作用を原子内相互作用の形で考慮したHubbard模型を用いた電子相関に関する理論的研究の現状にふれ、本研究で用いた近似法の基礎となるGutzwiller近似について述べた。

第3章では、Gutzwiller近似を改良することによりバンド縮退のないHubbard模型の基底状態における磁気相図を描いた。この改

良は次の2点からなる。

- (1) 確率の取り扱いを single site 近似から pair site 近似へ拡張した。

この拡張により、原子当り1電子の電子密度でクーロン積分 U が充分大きい領域における反強磁性的短距離秩序と結びついた $-t^2/U$ のオーダーのエネルギーの利得を取り扱えるようになった。即ち、反強磁性体への近似の適用を可能にした。また、

- (2) 確率近似の範囲内では取り扱えない電子の Fermion 性に起因する交換制限の効果が存在することを指摘した。そして、この交換制限の効果か電子相関効果と結合し、そのことが磁気秩序形成にとって重要であることを明らかにしたうえで、有効とび移り積分の形で交換制限の効果を取り込んだ。

交換制限は Slater 行列内での電子の置換（行の入れ替え）に伴う Slater 行列の符号の変化に由来しているが、電子の置換は実際には結晶内の電子の運動を利用しておこなわれるので交換制限の効果は結晶構造を反映した非局所的な効果となる。それ故、(2) は磁気秩序形成における結晶構造の影響の取り扱いに対する改良にもなっている。まず、一次元鎖に

おいては (2) の交換制限の効果が存在しないことを指摘した。実際、確率近似を用いて得られた $U=0$ での一次元鎖の状態密度はバンドの両端で高くなり、正確な状態密度の形状と定性的に一致することを確認した。更に、バンドの端で高い状態密度をもつにもかかわらず一次元鎖の基底状態はクーロン積分 U の大きさによらず常に非磁性的であるという厳密な理論的結果と一致する結果がえられた。この結果は、Fermi 準位での高い状態密度が直接強磁性秩序形成と結びついている従来の近似法に比べ改良となっている。三次元系では (2) の交換制限の効果が存在する。この交換制限の効果を取り込むことにより、ホール電子対称性をもつ体心立方格子 (単純立方格子) とホール電子対称性をもたない面心立方格子 (六方最密格子) とにおける $U \rightarrow 0$ での状態密度の定性的な違いを再現できることを示した。また、 $U \rightarrow \infty$ においては、交換制限の効果の現れ方の違いを反映して体心立方格子 (単純立方格子) では原子当りの電子数 $2n$ が $\frac{2}{3} \leq 2n \leq \frac{4}{3}$ の領域で、また面心立方格子 (六方最密格子) では $1 < 2n$ の領域でそれぞれ基底状態が完全強磁性状態となることを確認した。この結果は $U \rightarrow \infty$ で $2n \approx 1$ に

において信頼性の高い長岡の結果と矛盾しないことは第3章で指摘した。

第4章では、パイライト型反強磁性化合物 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ と $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ の相図を説明するために第3章で改良した Gutzwiller 近似法をバンドが二重縮退をもつ Hubbard 模型に適用した。 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ における Se 濃度の増加を U/W の減少に対応させ、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ における Co(Cu) 濃度 x と原子当りの電子数 $4n$ とを $4n = 1 - x$ ($4n = 1 + x$) のように対応させる。また、

- ・ Néel 温度が 非磁性状態と反強磁性状態とのエネルギー差に比例する
- ・ エネルギーの U/W 依存性あるいは n 依存性を表わす曲線の特異点を金属非金属転移点とする

と仮定することにより、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ と $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Cu}_x)\text{S}_2$ の相図の全体像を二重のバンド縮退をもつ Hubbard ハミルトニアンを用いて定性的に再現できることを具体的計算にもとづいて示した。この計算によると、同じ濃度 x をもつ $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ の Néel 温度に比べ NiCu_xS_2 の Néel 温度の方が低くなるのは、面心立方格子がホール電子対称性をもたないことに由来していることが結論される。また、

エネルギー U/W 依存性を表わす曲線には特異点が存在するか、 n 依存性を表わす曲線には ($4n=2$ の点を除いて) 特異点は存在しない。この計算結果により、 $NiS_{2-x}Se_x$ の Néel 温度の Se 濃度依存性を表わす曲線が金属非金属境界線と交叉するところでカスプを示すのに対し $Ni_{1-x}Co_x(Cu_x)S_2$ の Néel 温度の $Co(Cu)$ 濃度依存性を表わす曲線がそのヒーク付近でなめらかな変化を示すという実験事実が説明される。 $Ni_{1-x}Co_x(Cu_x)S_2$ の Néel 温度が NiS_2 付近で急激に下るという実験事実は、 U/W が一定なら $n=1/2$ 付近で Néel 温度がもっとも高くなるというバンド縮退のない場合の理論的研究からの予想では説明できない。他方、私達の計算では $n=1/2$ に近づくにつれて系は金属非金属転移は起こさないが急激に非金属的になっていく事を示しており、この実験事実が定性的に再現できることを示した。このように、 $NiS_{2-x}Se_x$ と $Ni_{1-x}Co_x(Cu_x)S_2$ の相図における Néel 温度の固溶体濃度依存性は、金属から非金属への電子状態の変化の仕方と深くかかわっていることを指摘した。更に、原子内交換相互作用を無視した ($J=0$ とおいた) 場合には、計算で得られた相図は定性的にバンド縮退のない場合の相

図と一致し金属非金属転移を起さないことを示した。即ち、原子内交換相互作用（バンド縮退の効果）の存在は $NiS_{2-x}Se_x$ と $Ni_{1-x}Co_x(Cu_x)S_2$ の相図の説明において重要であることを指摘した。

謝 辞

本研究は大阪大学工学部応用物理学教室において庄司一郎教授の御指導の下に行なわれたものである。研究を遂行するにあたり終始暖かい目で見守って下さいました庄司一郎先生に心からお礼申し上げます。

問題提起に始まり本研究の終了までの間、数々の有益な議論と励ましを下さいました興地斐男助教授に心から感謝します。また本研究に対して有益な助言を下さいました金森順次郎教授に心からお礼申し上げます。投稿論文を検討して下さいました加藤昭夫氏に感謝します。

庄司研究室の皆様には大変お世話になりました。ここに記して感謝します。

参 考 文 献

- 1) T. Moriya and A. Kawabata : J. Phys. Soc. Jpn.
34 (1973) 639 ; 35 (1973) 669.
- 2) N.F. Mott : Proc. Phys. Soc. London A64 (1949)
416 ; Rev. Mod. Phys. 40 (1968) 677.
- 3) F.J. Morin : Phys. Rev. Lett. 3 (1959) 34.
- 4) J.A. Wilson and G.E. Pitt : Phil. Mag. 23 (1971)
1297.
- 5) D.B. Mcwhen and J.P. Remeika : Phys. Rev. B2
(1971) 3734.
- 6) R.J. Bouchard , J.L. Gillson and H.S. Jarrett :
Mater. Res. Bull. 8 (1973) 489.
- 7) 小川 信二 : 固体物理 vol.12 (1977) 657.
- 8) K. Adachi , K. Sato and M. Takeda : J. Phys. Soc.
Jpn. 26 (1969) 631.
- 9) P. Panissod , G. Krill , M. Lahrichi and M.F.
Lapierre : Phys. Lett. 59 A (1976) 221.
- 10) S. Ogawa and Y. Nishihara : J. Phys. Soc. Jpn.
42 (1977) 343.
- 11) H.S. Jarrett , R.J. Bouchard , J.L. Gillson , G.A.
Jones , S.M. Marcus and J.F. Weiher :
Mater. Res. Bull. 8 (1973) 877.
- 12) G. Czjzek , J. Fink , H. Schmidt , G. Krill , M.F.
Lapierre , P. Panissod , F. Gautier and
C. Robert : J. Mag. & Mag. Mater. 3 (1976)
58.

- 13) S. Ogawa , S. Waki and T. Teranishi : Intern. J.
Magnetism 5 (1974) 349.
- 14) J. Hubbard : Proc. R. Soc. London A276 (1963)
238 ; A277 (1964) 237.
- 15) M.C. Gutzwiller : Phys. Rev. Lett. 10 (1963) 159
; Phys. Rev. 134 (1964) A923 ; 137 (1965) A1726.
- 16) L.M. Roth : Phys. Rev. 149 (1966) 306.
- 17) H.E. Lieb and F.Y. Wu : Phys. Rev. Lett. 20 (1968)
1445.
- 18) J. B. Sokoloff : Phys. Rev. B2 (1970) 779.
- 19) G. Beni , T. Holstein and P. Pincus : Phys. Rev. B8
(1973) 312.
- 20) M. Takahashi : Prog. Theor. Phys. 42 (1969) 1098 ;
43 (1970) 1619.
- 21) H. Shiba : Phys. Rev. B6 (1972) 930.
- 22) Y. Nagaoka : Phys. Rev. 147 (1966) 392.
- 23) D.R. Penn : Phys. Rev. 142 (1966) 350.
- 24) S. Inagaki and R. Kubo : Intern. J. Magnetism
4 (1973) 139.
- 25) J. Kanamori : Prog. Theor. Phys. 30 (1963) 275.
- 26) J. Hubbard : Proc. R. Soc. London A281 (1964)
401.
- 27) K.A. Brueckner and C.A. Levinson : Phys. Rev. 97
(1955) 1344.
- K. A. Brueckner and J.L. Gammel : Phys. Rev. 109
(1958) 1023.

- 28) W. F. Brinkman and T. M. Rice : Phys. Rev. B2 (1970) 4302.
- 29) H. Takano and A. Okiji : J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 2891.
- 30) A. Okiji , H. Takano and S. Miyazima : J. Mag. & Mag. Mater. 15-18 (1980) 439.
- 31) H. Taketa and T. Nakamura : J. Phys. Soc. Jpn. 11 (1956) 919.
- 32) T. Ogawa , K. Kanda and T. Matsubara : Prog. Theor. Phys. 53 (1975) 614.
- 33) H. Takano and A. Okiji : J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 3835.
- 34) H. Takano and A. Okiji : to be submitted to J. Phys. Soc. Jpn.
- 35) J. M. Hastings and L. M. Corliss : IBM J. Res. Developm. 14 (1970) 227.
- 36) H. Betsuyaku , Y. Hamaguchi and S. Ogawa : J. Phys. Soc. Jpn. 37 (1974) 983.
- 37) T. Miyadai , K. Takizawa , H. Nagata , H. Ito , S. Miyahara and K. Hirakawa : J. Phys. Soc. Jpn. 38 (1975) 115.
- 38) K. Adachi , K. Sato , K. Yamauchi and M. Ohashi : J. Phys. Soc. Jpn. 32 (1972) 573.
- 39) A. Yoshimori and H. Fukuda : J. Phys. Soc. Jpn. 46 (1979) 1663.

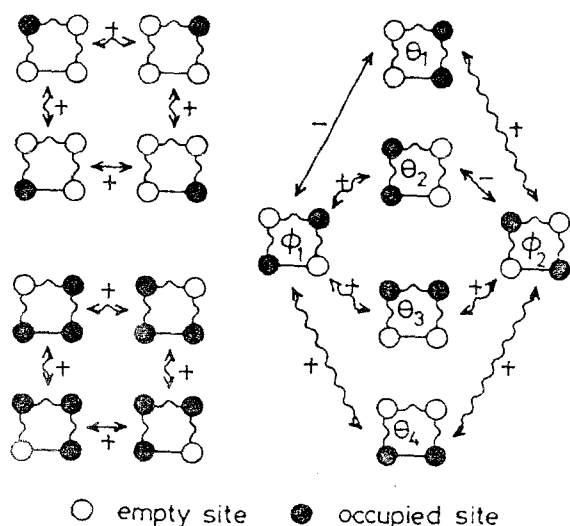
- 40) K. Yosida and S. Inagaki : J. Phys. Soc. Jpn.
50 (1981) 3268.
- 41) P. Panissod , G. Krill , C. Vettier and R. Madar :
Solid State Commun. 29 (1979) 67.
- 42) R. Plumier and G. Krill : J. Phys. (Paris) Lett.
36 (1975) L-249.
- 43) F. Gautier , G. Krill , M.F. Lapierre , P. Panissod,
C. Robert , G. Czjzek, J. Fink and
H. Schmidt : Phys. Lett. 53A (1975) 31.

付録 とひ移り積分に対する 減少因子の計算

3.4節と4.3節において交換制限の効果と有効とひ移り積分の形で近似的に取り込む方法について述べた。ここでは有効とひ移り積分をもとめるための漸化式である(3.4.2)式の η および(3.4.5)式と(4.3.14)式の ξ の計算方法を述べる。 η と ξ はとひ移り積分の減少因子である。 η は単純立方格子と体心立方格子の最小閉図形である正方形内の、また、 ξ は面心立方格子と六方最密格子の最小閉図形である三角形内の電子の運動に基づく交換制限の効果を表わす。まず、 η の計算を述べる。正方形の場合、3.2節で述べた仮想格子を實際描いてみると第A-1図のようになる。正方形内の電子配置の存在確率を

$$p^s(x_1, x_2, x_3, x_4) \quad , (A-1)$$

と表わす。ここで、 x_j は j 原子の電子状態をあらわす変数で、 j 原子に電子が存在する時は1をとり、存在しない時は0をとる(原子は第A-1図の各正方形において右下隅の原子を1として反時計回りに番号付けされている)。



第 A-1 図
正方形に対応する仮想格子

実線ボンドと波線ボンドのとはび移り積分はそれぞれ t と $t_{\text{eff}}^{(2)}$ である

反強磁性状態の場合、(A・1)の確率 P^s は pair site 近似では

$$\begin{aligned}
 P^s(x_1, x_2, x_3, x_4) &= W^s(x_1, x_2, x_3, x_4) \\
 &\times P_o^s(x_1, x_2, x_3, x_4) \\
 &\times \left[\sum_{\{x_j\}} W^s(x_1, x_2, x_3, x_4) P_o^s(x_1, x_2, x_3, x_4) \right]^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{A・2}$$

$$W^s = \sum_{1r}^{x_1+x_3} \sum_{1w}^{x_2+x_4} \sum_2^{x_1x_2+x_2x_3+x_3x_4+x_4x_1}
 \tag{A・3}$$

$$p_0^s = n_r^{x_1+x_3} (1-n_r)^{2-x_1-x_3} n_w^{x_2+x_4} (1-n_w)^{2-x_2-x_4} \quad (A.4)$$

となる。 p_0^s は single site 近似で得られた確率である。 W^s は重み因子である。 ζ_{1r} (ζ_{1w}) は副格子 I (II) に属する 1 番目あるいは 3 番目 (2 番目あるいは 4 番目) の原子に電子の存在する確率 n_r (n_w) を一定に保つためのパラメタであり、 ζ_2 は最隣接原子対の 2 原子がともに電子で満たされる確率 b を変化させるパラメタである。 $\sum_{\{x_i\}}$ は $\sum_{x_1=0}^1 \sum_{x_2=0}^1 \sum_{x_3=0}^1 \sum_{x_4=0}^1$ を意味する。即ち、(A.2) 式の p^s において n_r と n_w は一定で確率 b だけがパラメタとして変化する。この b は、第 3 章で用いた原子対内の電子配置の存在確率 p と矛盾なく決められる (3.4.6) 式 および (3.4.7) 式 参照)。非磁性 (強磁性) 状態の場合の p^s は、(A.3) 式で $\zeta_{1r} = \zeta_{1w}$ とおき (A.4) 式で $n_r = n_w$ とおくことにより得られる。次に、交換制限の効果を考慮する。仮想格子上の全ての閉回路において矛盾のないように決められたボンドの符号を第 A-1 図に示した。位相を変分パラメタとして導入することにより、交換制限を考慮した正方形の全エネルギー e^s は

$$e^s = \text{Min}_{\{\theta\}, \{\phi\}} \{ B_{41}^s + B_{12}^s + B_{23}^s + B_{34}^s \} \quad , (A.5)$$

$$\begin{aligned} B_{41}^s &= -2t \sum_{x_3=0}^1 \sum_{x_5=0}^1 f_{x_2 x_3}^I \sqrt{p_{(1x_2 x_3 0)}^s p_{(0x_2 x_3 1)}^s} , \\ B_{12}^s &= -2t_{\text{eff}}^{(q)} \sum_{x_3=0}^1 \sum_{x_4=0}^1 f_{x_3 x_4}^{\text{II}} \sqrt{p_{(10x_3 x_4)}^s p_{(01x_3 x_4)}^s} , \\ B_{23}^s &= -2t_{\text{eff}}^{(q)} \sum_{x_1=0}^1 \sum_{x_4=0}^1 f_{x_4 x_1}^{\text{III}} \sqrt{p_{(x_1 10x_4)}^s p_{(x_1 01x_4)}^s} , \\ B_{34}^s &= -2t_{\text{eff}}^{(q)} \sum_{x_1=0}^1 \sum_{x_5=0}^1 f_{x_1 x_2}^{\text{IV}} \sqrt{p_{(x_1 x_2 10)}^s p_{(x_1 x_2 01)}^s} \end{aligned} \quad , (A.6)$$

となる。 $\text{Min}_{\{\theta\}, \{\phi\}}$ は θ_j ($j=1, 2, 3, 4$) と ϕ_k ($k=1, 2$) を変数とした最小化の計算を意味する。 B_{ij}^s は i, j 原子間のボンドのエネルギーを表わす。変分パラメータ $\{\theta\}, \{\phi\}$ を含む f は

$$\begin{aligned} f_{00}^{\text{I}} &= f_{00}^{\text{II}} = f_{00}^{\text{III}} = f_{00}^{\text{IV}} = 1 , \\ f_{11}^{\text{I}} &= f_{11}^{\text{II}} = f_{11}^{\text{III}} = f_{11}^{\text{IV}} = 1 , \\ f_{10}^{\text{I}} &= -\cos(\theta_1 - \phi_1) , \quad f_{01}^{\text{I}} = -\cos(\theta_2 - \phi_2) , \\ f_{10}^{\text{II}} &= \cos(\theta_3 - \phi_2) , \quad f_{01}^{\text{II}} = \cos(\theta_4 - \phi_1) , \\ f_{10}^{\text{III}} &= \cos(\theta_2 - \phi_1) , \quad f_{01}^{\text{III}} = \cos(\theta_1 - \phi_2) , \\ f_{10}^{\text{IV}} &= \cos(\theta_4 - \phi_2) , \quad f_{01}^{\text{IV}} = \cos(\theta_3 - \phi_1) \end{aligned} \quad , (A.7)$$

となる。(A・7)式の f を全て1とおくと(A・5)式の E^s は確率近似の範囲内でもとめた正方形の全エネルギーと一致する。実際には、全ての f を1とするような $\{\theta\}, \{\phi\}$ の解は存在せず、(A・5)式のエネルギー E^s は確率近似でもとめた正方形のエネルギーよりも高くなる。3.4節での定義によると、 η_1 はとび移り積分をもつ(4番目と1番目の原子を結ぶ)ボンドにおける交換制限によるエネルギーの減少因子であり

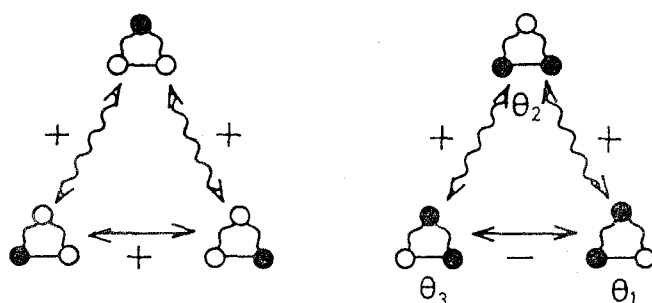
$$\eta_1 = B_{41}^s / B_{p41}^s \quad (A\cdot 8)$$

となる。ここで、 B_{41} は(A・5)式の右辺の最小化の計算を実行した後のボンドのエネルギーを表わし、 B_{p41} は(A・6)式の右辺の $f_{x_i} x_j$ を全て1とおいた時のボンドのエネルギーを表わす。(A・8)式の η は確率 ρ および $t_{eff}^{(1)}/t$ に依存する。

次に、この計算を述べる。三角形の場合に対応する仮想格子は第A-2図のようになる。三角形内の電子配置の存在確率 P^t は正方形の場合と同様にして

$$P^t(x_1, x_2, x_3) \quad (A\cdot 9)$$

と表わす。原子の番号は三角形の右下隅を 1
として反時計回りでつけていく。正方形の場



第 A-2 図 三角形に対応する仮想格子
実線ボンドと波線ボンドのとび移り
積分はそれぞれ t と $t_{\text{eff}}^{(l)}$ である

合の (A.5) 式と (A.6) 式に対応して、交換制限
を考慮した三角形の全エネルギー e^t は

$$e^t = \text{Min}_{\{\theta\}} [B_{31}^t + B_{12}^t + B_{23}^t] \quad , (A.10)$$

$$B_{31}^t = -2t \sum_{x_2=0}^1 h_{x_2}^{\text{I}} \sqrt{p_{(1x_2 0)}^t p_{(0x_2 1)}^t} \quad ,$$

$$B_{12}^t = -2t_{\text{eff}}^{(l)} \sum_{x_3=0}^1 h_{x_3}^{\text{II}} \sqrt{p_{(10x_3)}^t p_{(01x_3)}^t} \quad ,$$

$$B_{23}^t = -2t_{\text{eff}}^{(l)} \sum_{x_1=0}^1 h_{x_1}^{\text{III}} \sqrt{p_{(x, 10)}^t p_{(x, 01)}^t}$$

, (A.11)

となる。また、変分パラメータ $\{\theta\}$ を含む h は

$$h_o^I = h_o^{II} = h_o^{III} = 1 ,$$

$$h_i^I = -\cos(\theta_1 - \theta_3) , \quad h_i^{II} = \cos(\theta_2 - \theta_1) ,$$

$$h_i^{III} = \cos(\theta_3 - \theta_2) , \quad (A \cdot 12)$$

となる。減少因子 ξ_l は、(A・8)式に対応して

$$\xi_l = B_{31}^t / B_{p31}^t , \quad (A \cdot 13)$$

となる。さて、4.3 節で取り扱った面心立方格子上の第一種反強磁性構造では、三角形は二種類存在し更に各三角形に二種類のボンドが存在するので、合せて四種類の ξ_l が必要となる。これら四種類の ξ_l の存在は (A・9) 式の確率 p^t が四種類存在することに由来していることはすぐわかる。確率 p^t は pair site 近似では (A・2) 式 ~ (A・4) 式に対応して

$$p^t(x_1, x_2, x_3) = W_{(x_1, x_2, x_3)}^t p_o^t(x_1, x_2, x_3) \\ \times \left[\sum_{\{x_j\}} W_{(x_1, x_2, x_3)}^t p_o^t(x_1, x_2, x_3) \right]^{-1} , \quad (A \cdot 14)$$

$$W_{(x_1, x_2, x_3)}^t = \int_{1r}^{x_{1r}} \int_{1w}^{x_{1w}} \int_{2p}^{x_{2p}} \int_{2op}^{x_{2op}} , \quad (A \cdot 15)$$

$$p_o^t(x_1, x_2, x_3) = n_r^{x_{1r}} (1-n_r)^{Y_{1r}} n_w^{x_{1w}} (1-n_w)^{Y_{1w}}, (A.16)$$

となる。 $X_{1r}, X_{1w}, Y_{1r}, Y_{1w}, X_{2p}, X_{2ap}$ は四種類の ξ_g に対応して

$$(i) \quad \begin{aligned} X_{1r} &= x_1, & X_{1w} &= x_2 + x_3, & X_{2p} &= x_2 x_3 \\ Y_{1r} &= 1 - x_1, & Y_{1w} &= 2 - x_2 - x_3, & X_{2ap} &= x_1 x_2 + x_3 x_1 \end{aligned}$$

$$(ii) \quad \begin{aligned} X_{1r} &= x_2, & X_{1w} &= x_1 + x_3, & X_{2p} &= x_1 x_3 \\ Y_{1r} &= 1 - x_2, & Y_{1w} &= 2 - x_1 - x_3, & X_{2ap} &= x_2 x_1 + x_2 x_3 \end{aligned}$$

$$(iii) \quad \begin{aligned} X_{1r} &= x_2 + x_3, & X_{1w} &= x_1, & X_{2p} &= x_2 x_3 \\ Y_{1r} &= 2 - x_2 - x_3, & Y_{1w} &= 1 - x_1, & X_{2ap} &= x_1 x_2 + x_3 x_1 \end{aligned}$$

$$(iv) \quad \begin{aligned} X_{1r} &= x_1 + x_3, & X_{1w} &= x_2, & X_{2p} &= x_1 x_3 \\ Y_{1r} &= 2 - x_1 - x_3, & Y_{1w} &= 1 - x_2, & X_{2ap} &= x_2 x_1 + x_2 x_3 \end{aligned}$$

の四種類存在する。

発表論文リスト

- 1) A.Okiji , H.Takano and S.Miyazima
" Magnetic Phase Diagram obtained by
Cluster Variational Calculation in
Hubbard Model"
J. Mag. & Mag. Mater. 15-18 (1980) 439
- 2) H.Takano and A.Okiji
" Magnetic Structure at Ground State
of Hubbard Model"
J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 2891
- 3) H.Takano and A.Okiji
" Phase Diagram of $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ "
J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 3835
- 4) H.Takano and A.Okiji
" Phase Diagram of Mixed Pyrite Compounds
in Nickel Rich Region "
to be submitted to J. Phys. Soc. Jpn.