六方稠密構造コバルトのバンド構造-ミューラーの内挿法の拡張-

Rep. Fac. Sci. Kagoshima., (Math. Phys. Chem.) No. 5, p. 15-32, 1972

六方稠密構造コバルトのバンド構造

——ミューラーの内挿法の拡張——

石田尚治・石田潤治

BAND STRUCTURES OF HCP COBALT BY MUELLER'S INTERPOLATION SCHEME

By

Shoji Ishida and Junji Ishida

(Received September 30, 1972)

Abstract

An interpolation scheme which is applicable to hcp transition metals is developed as an extension of Mueller's method. The band structures of fcc and hcp Co are calculated by KKR method with a suitable potential, and the parameters in the interpolation scheme are determined so as to give the best fit. The band structures of both lattice structures are well represented by the same set of the corresponding parameters of their interpolation schemes. The density-of-states of cobalt is calculated and the topology of the Fermi surface of ferromagnetic cobalt is determined. From the densities-of-states at the Fermi energy, the coefficient of the electronic specific heat γ is estimated as $\gamma=10.0\times10^{-4}$ cal/mol deg^2, while the observed value is 11.3×10^{-4} cal/mol deg^2.

§1. 序　論

遷移金属の電子構造の研究はここ十年間に著しい進展を示している。先ず遷移金属の常磁性状態における電子構造が，バンド計算により広く研究された。更に強磁性 Fe, Co, Ni と反強磁性 Cr, γ-Mn のバンド構造が明かにされてきた。一方，実験の方面からの電子構造の研究もかなりの進歩をとげている。即ち，多くの金属のフエルミ面のトポロジーが de Haas-van Alphen 効果を通じてよく知られる様になり，また状態密度が光電効果の観測からわかる様になった。これ等の理論と実験とは一般的には良く一致しているということができる。

遷移金属のバンド構造は，通常 APW 法か KKR 法により計算される。これ等の方法はいずれも十分に強力で正確であるが，それから求められるフエルミ面のトポロジーと観測されたものとの完全な一致を得ることはできない。計算及び実験の両結果を正確に一致せしめるには，第一原理による計算から得られたエネルギー・バンドを多少修正しなければならない。

第一原理法によるバンド計算には多くの労力を要するから，正確な状態密度を求める時のように Brillouin zone 内の多数の点におけるエネルギーを計算する必要がある場合には，第一原理法を用いるのは必ずしも得策ではない。またいくつかのパラメーターを調整して実験と一致するようにエネルギー・バンドを決定しようとする際にも，第一原理法は必ずしも有用とはいえない。それは第

一原理法においてバンド構造を修正するには，ポテンシャルを修正する他はないからである。このような場合には，内挿法が当を得たものであり，エネルギー・バンドは数個のパラメーターにより解析的に与えられる。はじめにこれ等のパラメーターを Brillouin zone 内の数点で第一原理法により得られたエネルギー値に最もよく合うように決定する。一度これ等を定めれば，Brillouin zone 内の他の点におけるエネルギーは容易に計算されるのである。実験に合うようなエネルギー・バンドを得るためには，これ等のパラメーターを適当に修正しさえすればよい。

このような内挿法がいくつか提案されているが，fcc 格子に対しては，Mueller[1] のものが最も便利である。この方法では，d バンドは局在電子近似で，また s-p バンドは平面波のセットで表わされ，その際 s-p 状態と d 状態の hybridization は適当に考慮される。Mueller の方法は誤差が 0.01 Ry の範囲内で，第一原理法より求めたエネルギー・バンドを再現できることが知れている。しかし bcc 格子に対しては，Mueller の方法を用いて 0.01 Ry の範囲内で第一原理法の結果を再現することは容易ではない。一方 Pettifer[2] 等は bcc 格子に適切な別の内挿法を提案した。最近 Gold と Hodges はこの方法を強磁性 Fe の de Haas-van Alphen 効果の解析に用い，妥当と思われるフェルミ面を求めている。

現在の所，Co のバンド構造に関する知識は Ni や Fe に比べて貧弱である。その最も大きな理由は，良い実験データが少ないために，理論家を刺戟しないことにある。もう一つの理由は，Coがより複雑な結晶構造を持っていることである。著者の知る限りでは，強磁性 Co のフェルミ面の計算結果は最近唯一つ発表されているに過ぎない。hcp Co に適用できる内挿法の詳細な研究は未だ発表されていないように思われる。

この論文の目的は hcp 遷移金属に適用できるような内挿法を提案することである。計算結果との比較のために，近い将来に Fe や Ni の場合と同程度に信頼しうる Co の実験データが提供されることを期待したい。後述の計算の概要は次の通りである。先ず常磁性 Co のエネルギー・バンドを適当なポテンシャルを用いて KKR 法により計算し，その結果に合う様に内挿法に現われるパラメーターを決定する。内挿法により常磁性状態に対する Co の状態密度を計算する。磁子数の観測値から強磁性状態 Co のフェルミ・エネルギーを定め，フェルミ面のトポロジーを決定する。残念ながら，十分な精度の Co のフェルミ面のトポロジーの観測結果は発表されていないので，理論的に得られたフェルミ面の当否を検討することは不可能である。Fe や Ni の例からすると，計算されたフェルミ面が今後観測されるであろうものと非常に良い一致を示すことは期待できない。それはフェルミ面のトポロジーは s-バンドと d-バンドの間のエネルギー差は強く依存しており，このエネルギー差は用いるポテンシャルに非常に敏感であるからである。しかしここで求めたフェルミ面はこれからなされる de Haas-van Alphen 効果の実験データの解析の重要な目安となるであろう。パラメーターを少しく調整することによって，計算と実験を一致させることは難しいことではないからである。

§2. Mueller の combined interpolation scheme

六方稠密構造を取り扱う際，Fig. 1 に示す様に，unit cell の原点を反転中心にとる。直接格子の unit cell は次の様な基本ベクトル $\boldsymbol{t}_1$, $\boldsymbol{t}_2$, $\boldsymbol{t}_3$ により定義される。

$$\boldsymbol{t}_1=\frac{a}{2}(\sqrt{3}\,\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}),\qquad \boldsymbol{t}_2=a\boldsymbol{j},\quad \boldsymbol{t}_3=c\boldsymbol{k} \tag{2.1}$$

ここで $\boldsymbol{i}$, $\boldsymbol{j}$, $\boldsymbol{k}$ は単位直交ベクトルで，c と a は格子定数である。原子は次式の位置 $\boldsymbol{R}_n{}^i$ にある。

$$\boldsymbol{R}_n{}^i=n_1\boldsymbol{t}_1+n_2\boldsymbol{t}_2+n_3\boldsymbol{t}_3+\boldsymbol{\tau}_i\qquad(i=1,2) \tag{2.2}$$

ここで n_1, n_2, n_3 は整数で，$\boldsymbol{\tau}_1$, $\boldsymbol{\tau}_2$ は unit cell 内の二原子の位置を表わすベクトルである。

$$\boldsymbol{\tau}_1=\frac{2}{3}\boldsymbol{t}_1+\frac{1}{3}\boldsymbol{t}_2+\frac{1}{4}\boldsymbol{t}_3$$
$$\boldsymbol{\tau}_2=\frac{1}{3}\boldsymbol{t}_1+\frac{2}{3}\boldsymbol{t}_2+\frac{3}{4}\boldsymbol{t}_3 \qquad (2.3)$$

式 (2.1) から逆格子空間における primitive vector $\boldsymbol{b}_i$ は次の様に定義される。

$$\boldsymbol{b}_1=(4\pi/\sqrt{3}a)\boldsymbol{i},\ \ \boldsymbol{b}_2=(2\pi/\sqrt{3}a)(\boldsymbol{i}+\sqrt{3}\boldsymbol{j}),$$
$$\boldsymbol{b}_3=(2\pi/c)\boldsymbol{k} \qquad (2.4)$$

逆格子ベクトル $\boldsymbol{K}_n$ は次の様に与えられる

$$\boldsymbol{K}_n=n_1\boldsymbol{b}_1+n_2\boldsymbol{b}_2+n_3\boldsymbol{b}_3 \qquad (2.5)$$

hexagonal Bravais 格子に対する第一 Brillouin zone をFig. 2 に示す。図中の対称点及び対称線の記号は標準的な記法によるものである。

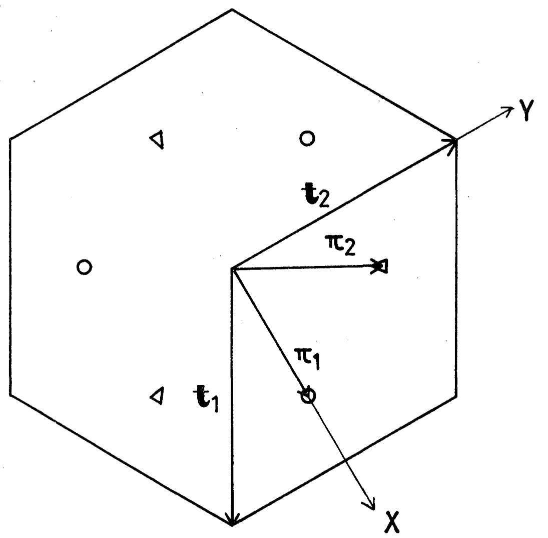

Fig. 1

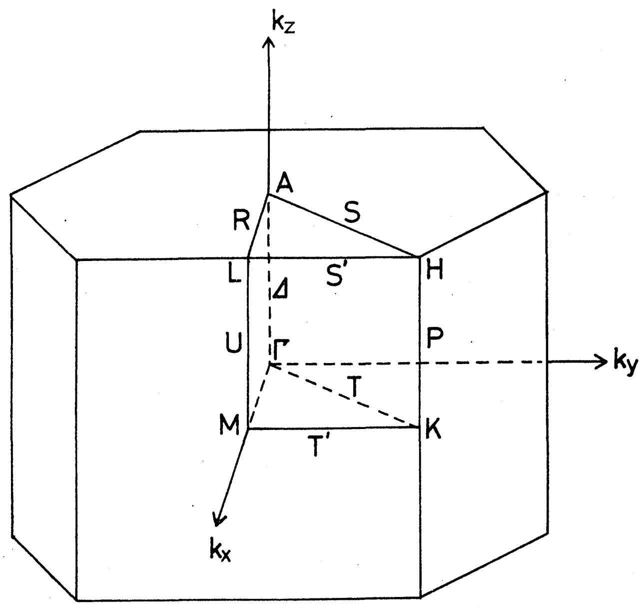

Fig. 2

Fig. 1　六方稠密構造の基本並進ベクトル，unit cell. τ_1, τ_2 は unit cell 内の2個の原子の位置を表わす。
Fig. 2　六方ブラベー格子の第一ブリルーアン・ゾーン。Γ, A, L, H, M, K は対称点， T, S, U 等は対称線上の点を表わす。

Mueller の combined interpolation scheme を hcp Co の場合に拡張しよう。d-バンドを 10 個の原子軌道関数の一次結合 (LCAO's) によって，また conduction band を orthogonalized plane wave (OPW's) で表わす。常磁性ハミルトニアン H に対する固有値方程式を

$$HB_{\boldsymbol{k}n}(\boldsymbol{r})=E_n(\boldsymbol{k})B_{\boldsymbol{k}n}(\boldsymbol{r}) \qquad (2.6)$$

と書く。固有関数 $B_{\boldsymbol{k}n}(\boldsymbol{r})$ は LCAO's $b_{\boldsymbol{k}\mu}(\boldsymbol{r})$ と OPW's $\boldsymbol{b}_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{K}}(\boldsymbol{r})$ との一次結合で表わされる。

$$B_{\boldsymbol{k}n}(\boldsymbol{r})=\sum_{\mu}a_{n\mu}(\boldsymbol{k})b_{\boldsymbol{k}\mu}(\boldsymbol{r})+\sum_{K}a_{n\boldsymbol{K}}(\boldsymbol{k})b_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{K}}(\boldsymbol{r}) \qquad (2.7)$$

hcp 構造に対する unit cell は二原子を含んでいるので，d-バンドは次の 10 個の LCAO's から成る，

$$\psi_{k\mu}^{j}(r) = N^{-1/2} \sum_{l} e^{ikR_l^j} \varphi_\mu(r-R_l^j) \qquad (\mu = 1, 2, \cdots, 5;\ j = 1, 2) \tag{2.8}$$

ここで N は固体中の原子数である。$\varphi_\mu(r-R_l^j)$ は位置 R_l^j に中心をもつ atomic d-orbitals であり，次の様に表わされる。

$$\begin{aligned}
\varphi_1(r) &= (15/4\pi)^{1/2} xyg(r)/r^2 \\
\varphi_2(r) &= (15/4\pi)^{1/2} yzg(r)/r^2 \\
\varphi_3(r) &= (15/4\pi)^{1/2} zxg(r)/r^2 \\
\varphi_4(r) &= (15/16\pi)^{1/2} (x^2-y^2)g(r)/r^2 \\
\varphi_5(r) &= (5/16\pi)^{1/2} (3z^2-r^2)g(r)/r^2
\end{aligned} \tag{2.9}$$

ハミルトニアンの行列要素を実数化するために，(2.8) 式の関数を変換した次の LCAO's を d-バンドの basis functions として用いる，

$$\begin{aligned}
\langle r|k\mu\rangle &= b_{k_\mu}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_{k\mu}^1(r) + \psi_{k\mu}^2(r)\} \\
\langle r|k\mu+5\rangle &= b_{k_{\mu+5}} = \frac{1}{\sqrt{2}i}\{\psi_{k\mu}^1(r) - \psi_{k\mu}^2(r)\}
\end{aligned} \tag{2.10}$$

$$(\mu = 1, 2, \cdots, 5)$$

OPW's は次の形をもつ

$$b_{kK}(r) = C_{kK}^{-1}\{\langle r|k+K\rangle - \sum_\tau \langle r|k\tau\rangle\langle k\tau|k+K\rangle\} \tag{2.11}$$

ここで K は逆格子ベクトルであり，また規格化因子は次の様に与えられる。

$$|C_{kK}|^2 = 1 - \sum_\tau |\langle k\tau|k+K\rangle|^2 \tag{2.12}$$

波動関数

$$\langle r|k+K\rangle = (Nv)^{-1/2} \exp[i(k+K)\cdot r] \tag{2.13}$$

は平面波で，v は unit cell の体積である。また重なり積分を次の様に表わす。

$$\langle k\mu|k+K\rangle = M_\mu(k+K)$$

$$= \begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{2}}(e^{iK\tau_1} + e^{iK\tau_2}) F_\mu(k+K) f(|k+K|) & 1 \le \mu \le 5 \\[2ex] \dfrac{i}{\sqrt{2}}(e^{iK\tau_1} - e^{iK\tau_2}) F_\mu(k+K) f(|k+K|) & 6 \le \mu \le 10 \end{cases} \tag{2.14}$$

ここで cubic harmonics F_μ は

$$\begin{aligned}
&F_\mu(k+K) = F_{\mu+5}(k+K) = \sqrt{15/4\pi}(k+K)_i \cdot (k+K)_j/|k+K|^2 \\
&\qquad (\mu, i, j) = (1, x, y),\ (2, y, z),\ (3, z, x) \\
&F_4(k+K) = F_9(k+K) = \sqrt{15/16\pi}\{(k+K)_x^2 - (k+K)_y^2\}/|k+K|^2 \\
&F_5(k+K) = F_{10}(k+K) = \sqrt{5/16\pi}\left\{\frac{3(k+K)_z^2}{|k+K|^2} - 1\right\}
\end{aligned} \tag{2.15}$$

で与えられる。そして $f(|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}|)$ は2次の球ベッセル関数を用いて次の様に近似される。

$$f(|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}|)=Aj_2(|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}|R_0) \tag{2.16}$$

Fig. 2 に示した 1/24 Brillouin zone に対して内挿法を展開するわけであるが，この 1/24 Brillouin zone 内では，11 個の OPW's を用いれば十分である。これ等 11 個の OPW's によって lowest empty-lattice eigenfunctions である OPW の対称化された一次結合を作ることができるからである。11 個の OPW's を表わす逆格子ベクトル $\boldsymbol{K}_i$ は次の様なものである。

$$\begin{aligned}&\boldsymbol{K}_1=(000), && \boldsymbol{K}_2=(00\bar{1}), && \boldsymbol{K}_3=(001), && \boldsymbol{K}_4=(\bar{1}00),\\ &\boldsymbol{K}_5=(\bar{1}0\bar{1}), && \boldsymbol{K}_6=(0\bar{1}0), && \boldsymbol{K}_7=(0\bar{1}\bar{1}), && \boldsymbol{K}_8=(\bar{1}01),\\ &\boldsymbol{K}_9=(0\bar{1}1), && \boldsymbol{K}_{10}=(00\bar{2}), && \boldsymbol{K}_{11}=(002) && \end{aligned} \tag{2.17}$$

(2.10), (2.11), (2.17) により与えられた basis states を用いると，21×21 ハミルトニアンは次の様なブロック形になる。

$$\begin{array}{c|cc} & 10 & 11 \\ \hline 10 & d-d & d-c \\ 11 & c-d & c-c \end{array} \tag{2.18}$$

(2.18) で d と c はそれぞれ d-band 及び conduction-band states を意味する。d-d ブロックの行列要素は，Slater 及び Koster[3] の tight-binding approximation の方法に従って求められる。その時 Co は hcp 構造をし，比 c/a は $\sqrt{8/3}$ であるとする。

最隣接原子間の相互作用のみを考慮することにすると，d-d ブロックの行列要素は Table 1 に示す様になる。ここで用いるパラメーター A_i, B_i と Slater and Koster の二中心積分及び三中心積分との間の関係を Table 2 に示す。Table 2 の三中心積分は次式で与えられる。

$$E_{\mu\mu'}(p,q,r)=\int\varphi_\mu{}^*(\boldsymbol{r})H\varphi_{\mu'}(\boldsymbol{r}-p\boldsymbol{t}_1-q\boldsymbol{t}_2-r\boldsymbol{t}_3)d\tau \tag{2.19}$$

ここで φ_μ 等は (2.9) に与えた原子軌道関数である。

TABLE 1. $d-d$ ブロックの行列要素. ξ, η, ζ はそれぞれ k_xa, k_ya 及び k_zc を表わす

$H_{11}=A_1+2A_5\cos\eta+(A_5+3A_7)\cos\frac{\sqrt{3}}{2}\xi\cos\eta/2+2B_1\cos\xi/\sqrt{3}\cos\zeta/2+(B_1+3B_4)$
$\cos\xi/2\sqrt{3}\cos\eta/2\cos\zeta/2$

$H_{12}=-2B_6\sin\xi/\sqrt{3}\sin\zeta/2+(B_6+3B_7)\sin\xi/2\sqrt{3}\cos\eta/2\sin\zeta/2$

$H_{13}=-\sqrt{3}(B_6-B_7)\cos\xi/2\sqrt{3}\sin\eta/2\sin\zeta/2$

$H_{14}=\sqrt{3}(A_5-A_7)\sin\frac{\sqrt{3}}{2}\xi\sin\eta/2-\sqrt{3}(B_1-B_4)\sin\xi/2\sqrt{3}\sin\eta/2\cos\zeta/2$

$H_{15}=-2\sqrt{3}A_9\sin\frac{\sqrt{3}}{2}\xi\sin\eta/2+2\sqrt{3}B_9\sin\xi/2\sqrt{3}\sin\eta/2\cos\zeta/2$

$H_{16}=2B_1\sin\xi/\sqrt{3}\cos\zeta/2-(B_1+3B_4)\sin\xi/2\sqrt{3}\cos\eta/2\cos\zeta/2$

$H_{17}=2B_6\cos\xi/\sqrt{3}\sin\zeta/2+(B_6+3B_7)\cos\xi/2\sqrt{3}\cos\eta/2\sin\zeta/2$

$H_{18}=\sqrt{3}(B_6-B_7)\sin\xi/2\sqrt{3}\sin\eta/2\sin\zeta/2$

$H_{19}=-\sqrt{3}(B_1-B_4)\cos\xi/2\sqrt{3}\sin\eta/2\cos\zeta/2$

$H_{110}=2\sqrt{3}B_9\cos\xi/2\sqrt{3}\sin\eta/2\cos\zeta/2$

$H_{22}=A_2+2A_4\cos\eta+(A_4+3A_6)\cos\sqrt{3}\,\xi/2\cos\eta/2+2B_2\cos\xi/\sqrt{3}\cos\zeta/2+(B_2+3B_3)$
$\cos\xi/2\sqrt{3}\cos\eta/2\cos\zeta/2$

$H_{23}=-\sqrt{3}(A_4-A_7)\sin\sqrt{3}\,\xi/2\sin\eta/2+\sqrt{3}(B_2-B_3)\sin\xi/2\sqrt{3}\sin\eta/2\cos\zeta/2$

$H_{24}=\sqrt{3}(B_6-B_7)\cos\xi/2\sqrt{3}\sin\eta/2\sin\zeta/2$

$H_{25}=-2\sqrt{3}B_8\cos\xi/2\sqrt{3}\sin\eta/2\sin\zeta/2$

TABLE 1 の続き

$H_{27}=2B_2\sin\xi/\sqrt{3}\cos\zeta/2-(B_2+3B_3)\sin\xi/2\sqrt{3}\cos\eta/2\cos\zeta/2$
$H_{28}=\sqrt{3}(B_2-B_3)\cos\xi/2\sqrt{3}\sin\eta/2\cos\zeta/2$
$H_{29}=-\sqrt{3}(B_6-B_7)\sin\xi/2\sqrt{3}\sin\eta/2\sin\zeta/2$
$H_{210}=2\sqrt{3}B_8\sin\xi/2\sqrt{3}\sin\eta/2\sin\zeta/2$
$H_{33}=A_2+2A_6\cos\eta+(3A_4+A_6)\cos\eta/2\cos\sqrt{3}\xi/2+2B_3\cos\xi/\sqrt{3}\cos\zeta/2+(3B_2+B_3)$
$\cos\xi/2\sqrt{3}\cos\eta/2\cos\zeta/2$
$H_{34}=2B_7\sin\xi/\sqrt{3}\sin\zeta/2-(3B_6+B_7)\sin\xi/2\sqrt{3}\cos\eta/2\sin\zeta/2$
$H_{35}=-2B_8\sin\xi/\sqrt{3}\sin\zeta/2-2B_8\sin\xi/2\sqrt{3}\cos\eta/2\sin\zeta/2$
$H_{38}=2B_3\sin\xi/\sqrt{3}\cos\zeta/2-(3B_2+B_3)\sin\xi/2\sqrt{3}\cos\eta/2\cos\zeta/2$
$H_{39}=-2B_7\cos\xi/\sqrt{3}\sin\zeta/2-(3B_6+B_7)\cos\xi/2\sqrt{3}\cos\eta/2\sin\zeta/2$
$H_{310}=2B_8\cos\xi/\sqrt{3}\sin\zeta/2-2B_8\cos\xi/2\sqrt{3}\cos\eta/2\sin\zeta/2$
$H_{44}=A_1+2A_7\cos\eta+(3A_5+A_7)\cos\sqrt{3}\xi/2\cos\eta/2+2B_4\cos\xi/\sqrt{3}\cos\zeta/2+(3B_1+B_4)$
$\cos\xi/2\sqrt{3}\cos\eta/2\cos\zeta/2$
$H_{45}=-2A_9(\cos\eta-\cos\sqrt{3}\xi/2\cos\eta/2)-2B_9(\cos\xi/\sqrt{3}-\cos\xi/2\sqrt{3}\cos\eta/2)\cos\zeta/2$
$H_{49}=2B_4\sin\xi/\sqrt{3}\cos\zeta/2-(3B_1+B_4)\sin\xi/2\sqrt{3}\cos\eta/2\cos\zeta/2$
$H_{410}=-2B_9(\sin\xi/\sqrt{3}+\sin\xi/2\sqrt{3}\cos\eta/2)\cos\zeta/2$
$H_{55}=A_3+2A_8(\cos\eta+2\cos\sqrt{3}\xi/2\cos\eta/2)$
$+2B_5(\cos\xi/\sqrt{3}+2\cos\xi/2\sqrt{3}\cos\eta/2)\cos\zeta/2$
$H_{510}=2B_5(\sin\xi/\sqrt{3}-2\sin\xi/2\sqrt{3}\cos\eta/2)\cos\zeta/2$
$H_{lm}=H_{ml},\ H_{i+5\ j+5}=H_{ij},\ H_{i\ j+5}=H_{j\ i+5}$
$(i,\ j=1,2,\cdots,5;\ l,m=1,2,\cdots,10)$

TABLE 2. 2中心積分と3中心積分と A_i, B_i (Table 1) との間の関係

$A_1=E_{11}(0\ 0\ 0)=d_0$
$A_2=E_{22}(0\ 0\ 0)=d_0$
$A_3=E_{55}(0\ 0\ 0)=d_0$
$A_4=E_{11}(0\ 1\ 0)=(dd\pi)$
$A_5=E_{22}(0\ 1\ 0)=(dd\pi)$
$A_6=E_{33}(0\ 1\ 0)=(dd\delta)$
$A_7=E_{44}(0\ 1\ 0)=[3(dd\sigma)+(dd\delta)]/4$
$A_8=E_{55}(0\ 1\ 0)=[(dd\sigma)+3(dd\delta)]/4$
$A_9=E_{45}(0\ 1\ 0)=-\sqrt{3}[(dd\sigma)-(dd\delta)]/4$
$B_1=E_{11}\left(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}\right)=[(dd\pi)+2(dd\delta)]/3$
$B_2=E_{22}\left(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}\right)=[2(dd\pi)+(dd\delta)]/3$
$B_3=E_{33}\left(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}\right)=[6(dd\sigma)+(dd\pi)+2(dd\delta)]/9$
$B_4=E_{44}\left(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}\right)=[3(dd\sigma)+8(dd\pi)+25(dd\delta)]/36$
$B_5=E_{55}\left(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}\right)=[3(dd\sigma)+8(dd\pi)+(dd\delta)]/12$
$B_6=E_{12}\left(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}\right)=\sqrt{2}[(dd\pi)-(dd\delta)]/3$
$B_7=E_{34}\left(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}\right)=-\sqrt{2}[3(dd\sigma)+2(dd\pi)-5(dd\delta)]/18$
$B_8=E_{35}\left(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}\right)=\sqrt{6}[3(dd\sigma)-2(dd\pi)-(dd\delta)]/18$
$B_9=E_{45}\left(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}\right)=-\sqrt{3}[3(dd\sigma)-8(dd\pi)+5(dd\delta)]/36$

conduction ブロックの行列要素は次式によって与えられる。

$$\langle b_{\boldsymbol{kK}}(r)\,|H|\,b_{\boldsymbol{kK}'}(r)\rangle = C_{\boldsymbol{kK}}^{-1} C_{\boldsymbol{kK}'}^{-1} [H_1+H_2+H_3] \tag{2.20}$$

ここで $\hbar^2/2m=1$ とする単位を用いると，

$$H_1 = \left\{(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K})^2+V_0\right\}\delta_{\boldsymbol{KK}'}+V_{\boldsymbol{K}-\boldsymbol{K}'}(1-\delta_{KK'}) \tag{2.21}$$

$$H_2 = -\sum_{\mu\mu'}^{10} M_\mu(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K})\,M_{\mu'}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}')\,H_{\mu\mu'} \tag{2.22}$$

$$H_3 = -\sum_{\mu}^{10}\,[C_{\boldsymbol{kK}}P_\mu(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K})\,M_\mu(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}')+C_{\boldsymbol{kK}'}P_\mu(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}')\,M_\mu(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K})] \tag{2.23}$$

$$P_\mu(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}) = \begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{2}}(e^{i\boldsymbol{K}\tau_1}+e^{i\boldsymbol{K}\tau_2})\,F_\mu(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K})\,g(|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}|) & 1\leq\mu\leq 5 \\[2ex] \dfrac{i}{\sqrt{2}}(e^{i\boldsymbol{K}\tau_1}-e^{i\boldsymbol{K}\tau_2})\,F_\mu(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K})\,g(|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}|) & 6\leq\mu\leq 10 \end{cases} \tag{2.24}$$

H_1 は Table 3 に示される。(2.17) に与えられた K_i よりも大きい $|\boldsymbol{K}-\boldsymbol{K}'|$ に対しては $V_{\boldsymbol{K}-\boldsymbol{K}'}=0$ とする。ここで $V_{\boldsymbol{K}-\boldsymbol{K}'}=\langle\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}|H|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}'\rangle$ である。対称性から次の 5 つの conduction-band pseudopotential parameters が残る。

$$V_0=V_{000},\quad V_{00\bar{1}},\quad V_{\bar{1}00},\quad V_{\bar{1}0\bar{1}},\quad V_{00\bar{1}}$$

そしてこれ等のパラメーターのうち $V_{00\bar{1}}=0$ である。(2.22) 中の $H_{\mu\mu'}$ は Table 1 に与えられた $d-d$ ブロックの行列要素である。関数 $g(|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}|)$ は hybridizing form factor で，次式で近似されるとする。

$$g(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}) = Bj_2(|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}|R_1) \tag{2.25}$$

TABLE 3. c-c ブロックの H_1 の行列要素.

	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}	k_{11}
k_1	$k_1^2+V_0$	V_1	V_1	V_2	V_3	V_2	$-V_3$	$-V_3$	V_3	V_4	V_4
k_2	V_1	$k_2^2+V_0$	V_4	$-V_3$	V_2	V_3	V_2	$-V_5$	V_5	V_1	0
k_3	V_1	V_4	$k_3^2+V_0$	V_3	V_5	$-V_3$	V_5	V_2	V_2	0	V_1
k_4	V_2	$-V_3$	V_3	$k_4^2+V_0$	0	V_2	V_3	0	$-V_3$	V_5	V_5
k_5	V_3	V_2	V_5	0	$k_5^2+V_0$	$-V_3$	V_2	V_4	V_5	$-V_3$	0
k_6	V_2	V_3	$-V_3$	V_2	$-V_3$	$k_6^2+V_0$	0	V_3	0	V_5	V_5
k_7	$-V_3$	V_2	V_5	V_3	V_2	0	$k_7^2+V_0$	V_5	V_4	V_3	0
k_8	$-V_3$	$-V_5$	V_2	0	V_4	V_3	V_5	$k_8^2+V_0$	V_2	0	V_3
k_9	V_3	V_5	V_2	$-V_3$	V_5	0	V_4	V_2	$k_9^2+V_0$	0	V_3
k_{10}	V_4	V_1	0	V_5	$-V_3$	V_5	V_3	0	0	$k_{10}^2+V_0$	0
k_{11}	V_4	0	V_1	V_5	0	V_5	0	V_3	V_3	0	$k_{11}^2+V_0$

次の記号を用いている. $k_i=k+K_i$, $V_1=V_{00\bar{1}}$, $V_2=V_{\bar{1}00}$, $V_3=V_{\bar{1}0\bar{1}}$, $V_4=V_{00\bar{2}}$, $V_5=V_{0\bar{1}2}$.
数値計算で V_5 は無視した

$c-d$, $d-c$ ブロックの行列要素は

$$\langle\boldsymbol{k}\mu|H|\,b_{\boldsymbol{kK}}(r)\rangle = P_\mu(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}) \tag{2.26}$$

の形をもつ，$P_\mu(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K})$ は (2.24) に与えられているものである。Mueller によれば，$f(|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}|)$，$g(|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}|)$ は大きい $\boldsymbol{k}$ に対して次の様に cut される。

$$f(|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}|)=\begin{cases} Aj_2(|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}|R_0) & 0\leq|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}|\leq L_1 \\ -Aj_2(L_0R_0)\dfrac{|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}|-L_1}{L_2-L_1} & L_1\leq|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}|\leq L_2 \\ 0 & L_2<|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}| \end{cases}$$

$$g(|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}|)=\begin{cases} Bj_2(|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}|R_1) & 0\leq|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}|\leq L_3 \\ -Bj_2(L_3R_1)\dfrac{|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}|-L_3}{L_4-L_3} & L_3\leq|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}|\leq L_4 \\ 0 & L_4\leq|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}| \end{cases}$$

R_0, R_1, L_1, L_2, L_3, L_4, の値は Table 4 に与えられる。

以上に数式化した様に，hcp Co に対する内挿法には 17 個のパラメーターがある。これ等を一挙に第一原理法から求めたバンド構造に合う様に決定することは容易ではない。そこで次の様な手続きによってこれ等の決定を行なった。常磁性状態における fcc Co のエネルギーが Asano により KKR 法を用いて計算されている。その際の結晶ポテンシャルは Xα 法により self-consistent になるように決定されている（未発表）。Wakoh はこのポテンシャルを用いて，常磁性 hcp Co のバンド構造を同じく KKR 法を用いて計算している（未発表）。勿論ポテンシャルは hcp 構造では厳密に self-consistent であるとはいえないが，ほぼ self-consistent になっていると思われる。従って，このポテンシャルを基として決定された hcp Co のバンド構造は reasonable なものと考えられる。fcc 構造に対する Mueller の内挿法には 13 個のパラメーターが現われるが，上記の KKR 法による fcc Co に対する結果に一致するようにこれ等のパラメーターの値を定める。比較のために，Brillouin zone 内の 19 個の $\boldsymbol{k}$ 点におけるエネルギーの両法による計算値を Table 5 に示す。上の行は内挿法によるものであり，下の行は KKR 法の結果である。各 $\boldsymbol{k}$ 点における両者の差の root-mean square を求めると，それ等の平均値は 0.0068 Ry である。また使用したパラメーターの数値は Table 4 に与えてある。これ等のパラメーターのうち 11 個はそのまま hcp Co のバンド構造を決定するのに用いる。次に hcp Co の KKR 法によるエネルギーの計算値に合うように，hcp 構造に対する内挿法の残りのパラメーターを決定する。こうして得られた値は Table 4 に掲げてあるが，同表の fcc 構造に対する値と比較される。hcp Co に対し内挿法により 27 $\boldsymbol{k}$ 点で求めたエネルギーの値を KKR 法によるものと共に Table 6 に示した。上の行は内挿法による結果であり，下の行は KKR 法によるものである。同表にはまた各 $\boldsymbol{k}$ 点での両者の差の root-mean square

TABLE 4. fcc 及び hcp Co に対するパラメーターの数値

Parameter	fcc	hcp	Parameter	fcc	hcp
d_0	0.43808	〃	R_1	3.48	〃
$(dd\sigma)$	−0.0365	〃	L_3	1.035	〃
$(dd\pi)$	0.01746	〃	L_4	1.38	〃
$(dd\delta)$	−0.00112	〃	V_0	−0.06123	〃
A	1.184	1.13	V_1		0.0
R_0	3.4	〃	V_2		−0.045
L_1	1.26	〃	V_3		0.103
L_2	1.61	〃	V_4		−0.0855
B	−1.193	−0.88			

Table 5. fcc Co に対する種々の k 点におけるエネルギーの値

Γ(0 0 0) W=1 RMS=.00329	−.06320 −.06122	.39290 .39501	.39290 .39501	.39501 .39501	.47820 .47332	.47820 .47332
Δ(1/4 0 0) W=6 RMS=.00344	−.00939 −.00388	.37369 .37400	.41575 .41266	.41575 .41266	.45581 .45412	.48552 .48119
Δ(1/2 0 0) W=6 RMS=.00832	.12953 .13749	.32730 .32485	.44458 .43342	.47090 .46057	.47090 .46057	.50320 .50031
Δ(3/4 0 0) W=6 RMS=.01708	.20269 .20840	.28042 .27784	.52088 .51846	.52602 .51846	.52602 .51963	.61657 .57648
X(1 0 0) W=3 RMS=.00903	.18892 .20275	.26036 .25897	.52820 .52769	.54890 .54655	.54890 .54655	.79587 .77900
Σ(1/4 1/4 0) W=12 RMS=.00704	.04244 .05018	.38065 .36725	.41640 .41072	.41795 .41992	.45052 .45182	.49580 .49133
(1/2 1/4 0) W=24 RMS=.00750	.17679 .18150	.34694 .33340	.40039 .39123	.46375 .46146	.46683 .46260	.55002 .54504
(3/4 1/4 0) W=24 RMS=.01164	.24160 .24264	.30133 .29650	.43501 .41690	.50380 .49995	.52387 .51815	.72009 .69975
Z(1 1/4 0) W=12 RMS=.01031	.22204 .23218	.28115 .28129	.46719 .45738	.50343 .50278	.54890 .54659	.93572 .91492
Σ(1/2 1/2 0) W=12 RMS=.00945	.27695 .27072	.36512 .34806	.37013 .35717	.43320 .43901	.47530 .47651	.65774 .65620
(3/4 1/2 0) W=24 RMS=.00924	.30357 .29571	.33365 .33049	.35949 .35073	.46251 .46328	.52083 .51858	.89390 .87496
W(1 1/2 0) W=6 RMS=.00333	.26611 .27018	.34954 .34880	.34954 .34880	.46323 .46893	.54890 .54663	1.18785 —
Σ(3/4 3/4 0) W=12 RMS=.00741	.25029 .25881	.28825 .29489	.43619 .42366	.48587 .48530	.52825 .52735	1.04395 —
Λ(1/4 1/4 1/4) W=8 RMS=.01001	.08740 .09724	.39345 .37150	.40590 .40876	.40590 .40876	.48390 .48220	.48390 .48220
(1/2 1/4 1/4) W=24 RMS=.00558	.19803 .20354	.36797 .35696	.38989 .39094	.41759 .41864	.52370 .52057	.54236 .53754
(3/4 1/4 1/4) W=24 RMS=.01196	.25929 .26330	.30767 .30870	.42063 .40303	.45577 .45509	.53703 .53535	.77492 .75195
(1/2 1/2 1/4) W=24 RMS=.00631	.23654 .24052	.37085 .37192	.39722 .40625	.42571 .41409	.51128 .51091	.63562 .63328
Q(3/4 1/2 1/4) W=24 RMS=.01318	.28225 .28424	.33184 .32419	.40250 .39018	.43332 .43528	.52717 .52625	.85063 .82194
L(1/2 1/2 1/2) W=4 RMS=.00737	.21342 .22140	.37640 .38779	.37640 .38779	.53210 .53101	.53210 .53101	.54608 .54657

上の行は内挿法による値であり，下の行は KKR 法による計算値である．また W=重み，RMS=root−mean square である．

TABLE 6. hcp Co に対する種

Γ(0 0 0) RMS=.00813	W=1	−.08095 −.05993	.21957 .22130	.39209 .39418	.39209 .39775	.39282 .39775
Σ(1/4 0 0) RMS=.01113	W=6	.05496 .08408	.27359 .27744	.32619 .32215	.36297 .34960	.40017 .39618
M(1/2 0 0) RMS=.00563	W=3	.24193 .24006	.24791 .25100	.26112 .25588	.37971 .38826	.39681 .39420
T(1/6 1/12 0) RMS=.01115	W=6	−.03545 −.00865	.24993 .25017	.37027 .36590	.39633 .39160	.41544 .40897
(5/12 1/12 0) RMS=.00642	W=12	.19830 .21293	.26564 .26956	.27090 .27300	.34992 .35454	.38735 .38878
T(1/3 1/6 0) RMS=.01060	W=6	.10000 .12736	.29299 .29801	.30840 .30811	.33470 .32397	.39767 .39255
T′(7/12 1/6 0) RMS=.00682	W=6	.26251 .26293	.27132 .26635	.27945 .27770	.36058 .35585	.38464 .37960
T(1/2 1/4 0) RMS=.00871	W=6	.26838 .27125	.27098 .27275	.29076 .29856	.29732 .31046	.38676 .37300
K(2/3 1/3 0) RMS=.01149	W=2	.28262 .26916	.30536 .30778	.30570 .30854	.31264 .30854	.39857 .37887
Δ(0 0 1/4) RMS=.00808	W=2	−.04028 −.01657	.19632 .20247	.38500 .38441	.38500 .39118	.39005 .39118
(1/4 0 1/4) RMS=.01077	W=12	.08955 .11668	.27502 .27166	.31711 .31062	.37044 .35808	.38424 .37954
U(1/2 0 1/4) RMS=.00343	W=6	.21310 .21598	.24551 .24320	.30850 .31268	.32121 .31721	.40270 .40665
(1/6 1/12 1/4) RMS=.00885	W=12	.00453 .03212	.23655 .23786	.35500 .35377	.37601 .37108	.39191 .38747
(5/12 1/12 0) RMS=.00407	W=24	.20526 .21150	.26139 .26005	.30246 .29940	.33775 .33885	.39825 .39501
(1/3 1/6 1/4) RMS=.01114	W=12	.12998 .15503	.29270 .28468	.31683 .31246	.34882 .33419	.39140 .38550
(7/12 1/6 1/4) RMS=.00431	W=12	.24001 .24206	.27302 .27208	.32141 .31714	.32382 .32798	.37928 .37002
(1/2 1/4 1/4) RMS=.00753	W=12	.26397 .26601	.27472 .26842	.30365 .30978	.32384 .33365	.39933 .38413
A(0 0 1/2) RMS=.01223	W=1	.07359 .09856	.08002 .09856	.38904 .37228	.38904 .37228	.38904 .39400
R(1/4 0 1/2) RMS=.00949	W=6	.18380 .19732	.18978 .19732	.34732 .33819	.34740 .33819	.41241 .39525

々の k 点におけるエネルギーの値.

.42290 .41995	.42290 .41995	.45297 .44684	.45297 .44684	.52123 .51941	.52123 .51941	.56086 .54715
.41202 .41443	.43927 .42639	.46157 .46093	.46632 .46145	.48443 .47579	.53398 .52961	.92960
.41422 .40085	.42609 .42425	.53361 .53054	.53809 .53398	.54340 .54025	.66208 .66515	.82975 .82378
.41891 .41962	.42126 .42220	.43117 .42733	.44836 .44280	.45809 .44856	.52702 .52382	.73897 .71566
.41550 .41082	.42378 .41290	.50848 .50213	.51861 .51654	.53387 .53048	.56695 .56692	1.05401 .76054
.41217 .39981	.44321 .43219	.44965 .44931	.48998 .48643	.51818 .51305	.52874 .52621	1.00663
.41209 .39475	.43546 .42929	.52265 .51872	.52569 .52481	.53086 .52916	.74659 .73778	.86563
.41975 .40486	.43534 .42341	.48318 .48354	.52157 .52189	.53307 .53119	.64722 .65286	1.14410
.39860 .37887	.45918 .44113	.51290 .51273	.51290 .51273	.51530 .51765	.94143 .80960	.98013 .82472
.40949 .40981	.40949 .40981	.43276 .43566	.47457 .46746	.47457 .46746	.52012 .51606	.52012 .51606
.41973 .42078	.43757 .42264	.46860 .46147	.47739 .47590	.48560 .48007	.52627 .52118	.70387 .69424
.43525 .43182	.51326 .50794	.51356 .51075	.53635 .53335	.54217 .53910	.63796 .63824	.79129 .78444
.40924 .41058	.42180 .41612	.43207 .42906	.47143 .46619	.47233 .46660	.52297 .51837	.60389 .60145
.42572 .42272	.45871 .45191	.49989 .49334	.51279 .50933	.52847 .52521	.56675 .56685	.84654 .79815
.41064 .39861	.42959 .42151	.46570 .46335	.49851 .49381	.50630 .50124	.53541 .53258	.75258 .73651
.43561 .43074	.44797 .44395	.49730 .49619	.52227 .51861	.53697 .53484	.76527 .75797	.85479 .81481
.40047 .38951	.43268 .42488	.48632 .48532	.50159 .50124	.54162 .53892	.66785 .67287	.96195 .80167
.38904 .39400	.39026 .39400	.39078 .39400	.50555 .49861	.50555 .49861	.50555 .49861	.50555 .49861
.41300 .39525	.44246 .43906	.44246 .43906	.50354 .49942	.50354 .49942	.54713 .54644	.54868 .54644

TABLE 6.

L(1/2 0 1/2) RMS=.00396	W=3	.22398 .22194	.22524 .22194	.30988 .31589	.30988 .31589	.45820 .45426
S(1/6 1/12 1/2) RMS=.01091	W=6	.11685 .14023	.12380 .14023	.36439 .35173	.36439 .35173	.40039 .39070
(5/12 1/12 1/2) RMS=.00331	W=12	.23082 .23003	.23346 .23003	.32758 .32774	.32778 .32774	.43541 .43181
S(1/3 1/6 1/2) RMS=.00937	W=6	.21234 .22152	.21781 .22152	.35817 .34482	.35866 .34482	.38747 .37173
S′(7/12 1/6 1/2) RMS=.00269	W=6	.25152 .25042	.25254 .25042	.33320 .33170	.33325 .33170	.40521 .40378
S(1/2 1/4 1/2) RMS=.00422	W=6	.26791 .26398	.26959 .26398	.35081 .34462	.35143 .34462	.37927 .37654
H(2/3 1/3 0) RMS=.00250	W=2	.30667 .30578	.30730 .30578	.30961 .31191	.30993 .31191	.37172 .37612
P(2/3 1/3 1/4) RMS=.00513	W=4	.28643 .28230	.30877 .31050	.30904 .31050	.31804 .31063	.38248 .37718

上の行は内挿法による計算値であり，下の行は KKR 法によるものである．

(RMS) と重みWが与えられている。RMSの平均値は 0.0078 Ry である。また hcp Co のエネルギー・レベルを Fig. 3 に示す。黒丸が Wakoh[4] の KKR 法による計算値で，実線が内挿法により得られたものである。これ等の結果の間の一致は満足すべきものである。従って，Mueller の内挿法を hcp 遷移金属へ拡張したものは有効に使用し得るものであると結論してよい。尚 fcc Co と hcp Co のバンド構造はよく似ており，同じパラメーターの値を用いて表わされ得ることは極めて注目すべきことである。

§3. hcp, fcc 常磁性 Co の状態密度

常磁性 hcp Co に対し，1/24 Brillouin zone 内の 729 $\boldsymbol{k}$-点（full Brillouin zone 内の 12288 $\boldsymbol{k}$-点に相当する）で，§2 に述べた内挿法を用いてエネルギーを計算する。この結果から得られた状態密度曲線を Fig. 4 に示す。実線は hcp Co に対するものであり，破線は同様にして求めた fcc Co の状態密度曲線である。両者は非常によく似ているということができる。また点線は hcp Co の状態密度曲線から得られる積分された電子数を表わす。これから hcp Co に対する常磁性状態のフェルミ・エネルギー E_f は

$$E_f = 0.515\ \mathrm{Ry} \tag{3.1}$$

と決定される。

強磁性状態を得るために，majority-及び minority-spin band を unit cell 当りそれぞれ 10.56, 7.44 個の電子が占めるように up-spin band を down-spin band に対して一様に ΔE だけずらす。即ち一原子当りのスピン磁気モーメントが $1.56\mu_B$ になるようにする。そうすると exchange splitting energy ΔE 及び effective intra-atomic interaction I_{eff} は次の様な値になる。

$$\Delta E = 0.083\ \mathrm{Ry} = 1.13\ \mathrm{eV} \tag{3.2}$$

$$I_{\mathrm{eff}} = 0.052\ \mathrm{Ry} = 0.72\ \mathrm{eV} \tag{3.3}$$

Continued

.45820 .45426	.50795 .50352	.50844 .50352	.53920 .53629	.53921 .53629	.68747 .69048	.69072 .69048
.40057 .39070	.41278 .41343	.41281 .41343	.50304 .49722	.50306 .49722	.52025 .51660	.52082 .51660
.43621 .43181	.46394 .45950	.46429 .45950	.53178 .52778	.53179 .52778	.62913 .63238	.63356 .63238
.38747 .37173	.44694 .44342	.44694 .44342	.52285 .51732	.52290 .51732	.56815 .56944	.57092 .56944
.40589 .40378	.47536 .47103	.47538 .47103	.53092 .52793	.53093 .52793	.81223 .81007	.81625 .81007
.37951 .37654	.44308 .44331	.44325 .44331	.53700 .53313	.53702 .53313	.75433 .75094	.76067 .75094
.37201 .37612	.44449 .44578	.44449 .44578	.52681 .52449	.52683 .52449	.99578	.99834
.38272 .37718	.44894 .43819	.48404 .48701	.51999 .51871	.51999 .51871	.98460	.98607

また W = 重み, RMS = root−mean square である.

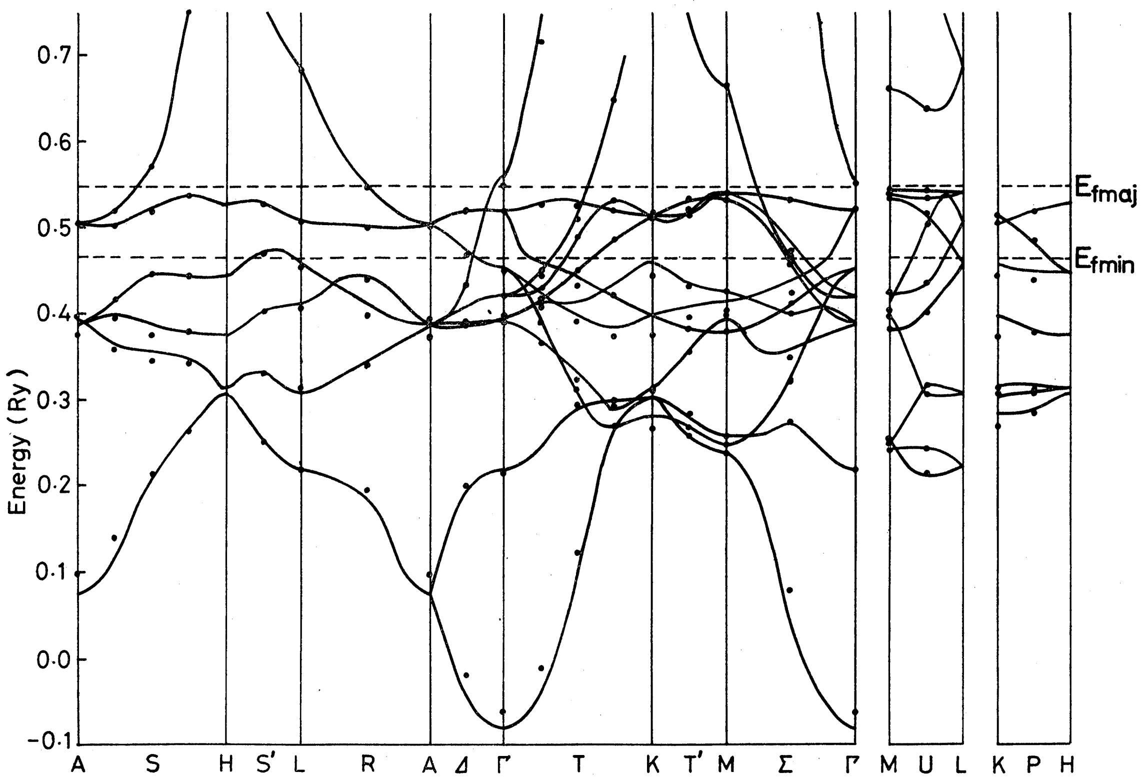

Fig. 3 常磁性 hcp Co のバンド構造。黒丸は KKR 法による計算値，実線は Table 4 に与えられたパラメーターを用いた内挿法による計算値である。E_{fmaj} 及び E_{fmin} はそれぞれ majority-, minority-spin band のフエルミ・エネルギーである。

majority- 及び minority-spin band に対する強磁性状態のフエルミ面はそれぞれエネルギー E_{fmaj}, E_{fmin} での常磁性状態のフエルミ面に相当する。こゝに E_{fmaj}, E_{fmin} の値は

$$E_{\mathrm{fmaj}} = 0.548\,\mathrm{Ry} \tag{3.4}$$

$$E_{\mathrm{fmin}} = 0.465\,\mathrm{Ry} \tag{3.4'}$$

である。fcc Co に対する exchange parameter I_{eff} と hcp Co に対するそれとが等しいと仮定し，Fig. 4 に示した状態密度曲線を用いて fcc Co の磁気モーメントを計算すると $1.52\mu_{\mathrm{B}}$ となる。これは hcp Co に対する $1.56\mu_{\mathrm{B}}$ より幾分小さい。

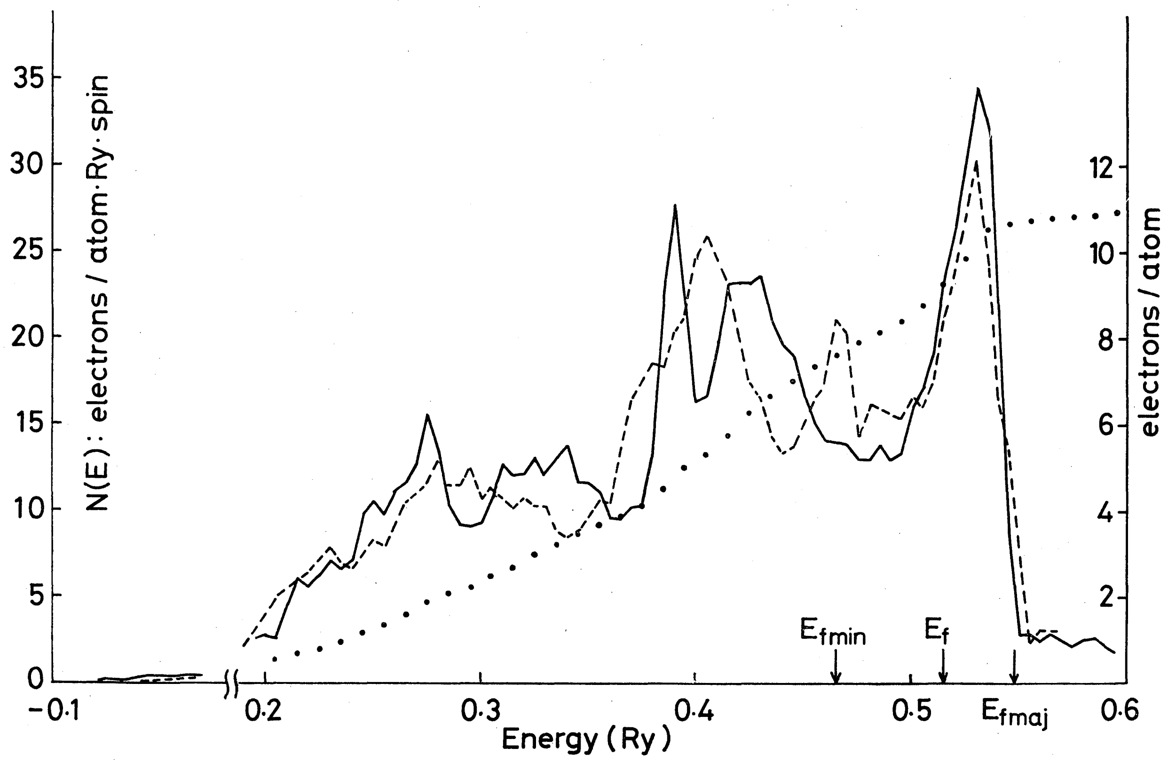

Fig. 4 常磁性 Co の状態密度 N(E) (左側の目盛)。実線は hcp 構造に，破線は fcc 構造に対するものである。点線はhcp Co の積分された電子数を表わす (右側の目盛)。

§4. 強磁性 hcp Co のエネルギー・バンド

強磁性状態のエネルギー・バンドを得るために，前節では up-spin band を down-spin band に相対的に一様にずらしたのであるが，交換相互作用は軌道角運動量の大きさに依存するから，conduction band と d-band は別々にずらす方がよいと思われる。そこで d-band のみを 0.083 Ry だけずらし，conduction band はずらさないままにしておく。即ち §2 に述べたハミルトニアン行列の d-d ブロックの対角要素に majority-spin band に対しては $-\Delta E/2$ を，minority-spin band に対しては $\Delta E/2$ をつけ加えて固有値を求める。そうするとスピン磁気モーメントは幾分小さくなるが，その変化は無視できる程小さい。

この様にしてスピンに依存したエネルギーを 1/24 Brillouin zone 内の 217 $\boldsymbol{k}$ 点で計算し，その数値から majority- 及び minority-spin states に対する状態密度曲線を求める。結果は Fig. 4 に示した常磁性状態に対するものと非常によく似たものになる。また両スピン・バンドについて，E_{2g}, E_{1g}, A_{1g} 状態に対する状態密度を計算した。これ等を Fig. 5 に示す。これらの状態に対する電

子の占有数は Table 7 に与えたものになる。これから伝導電子の磁気モーメントへの寄与は −0.06 μ_B であることが知れる。

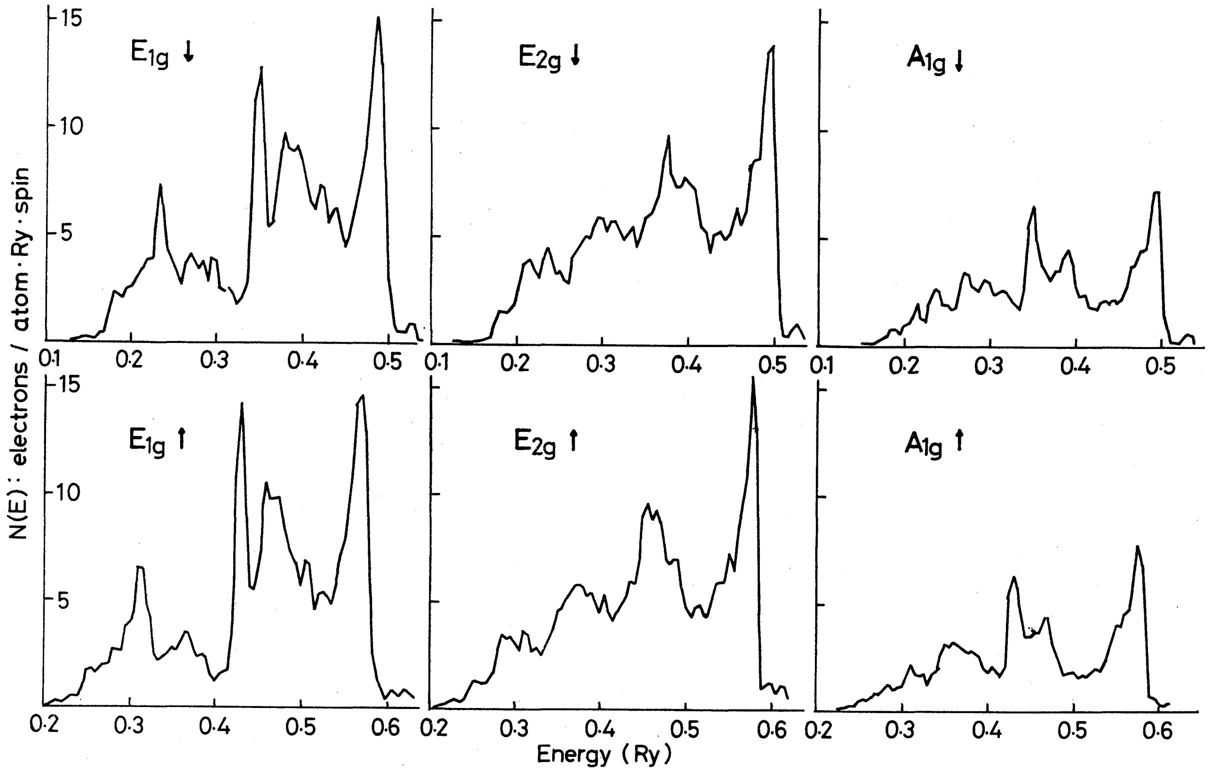

Fig. 5　E_{2g}, E_{1g} 及び A_{1g} 電子の両スピン・バンドに対する状態密度。

TABLE 7.　E_{2g}, E_{1g}, A_{1g} 及び伝導電子の majority- 及び minority-spin bands に対する占有数

	E_{2g}	E_{1g}	A_{1g}	Conduction bands
majority spin	1.89	1.90	0.94	0.54
minority spin	1.25	1.23	0.63	0.6
difference	0.64	0.67	0.31	−0.06

両スピン・バンドのフエルミ・エネルギーにおける状態密度から，電子比熱係数の理論値 γ は

$$\gamma = 10.0\times10^{-4}\ \mathrm{cal/mol\ deg^2}$$

と計算される。これは実験値[5] 11.3×10^{-4} cal/mol deg^2 と良い一致を示す。

両スピン・バンドのフエルミ面を強磁性バンドを用いて求めた。その結果を Fig. 6 から Fig. 9 までに示す。majority-spin band のフエルミ面は double zone scheme で示されている。それは Wakoh and Yamashita[6] によって得られた z 方向に伸びた球というよりむしろ六角柱と円錐を合わせた形をしている。minority-spin band のフエルミ面はより複雑である。Γ 点のまわりで，最小のフエルミ面はhole-like surface であり，他の二つは交叉した electron-like surface である。また L 点の附近には交叉した二つの hole-like surface がある。それ等以外のものは Fig. 9 に示される様な複雑な形をしている。

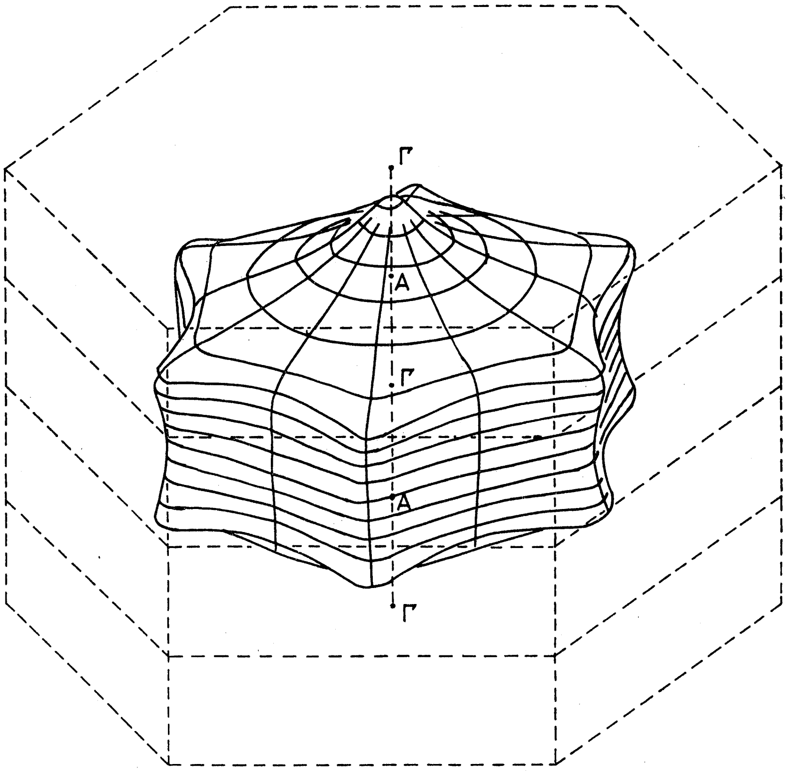

Fig. 6 majority-spin band のフエルミ面 (double zone scheme).

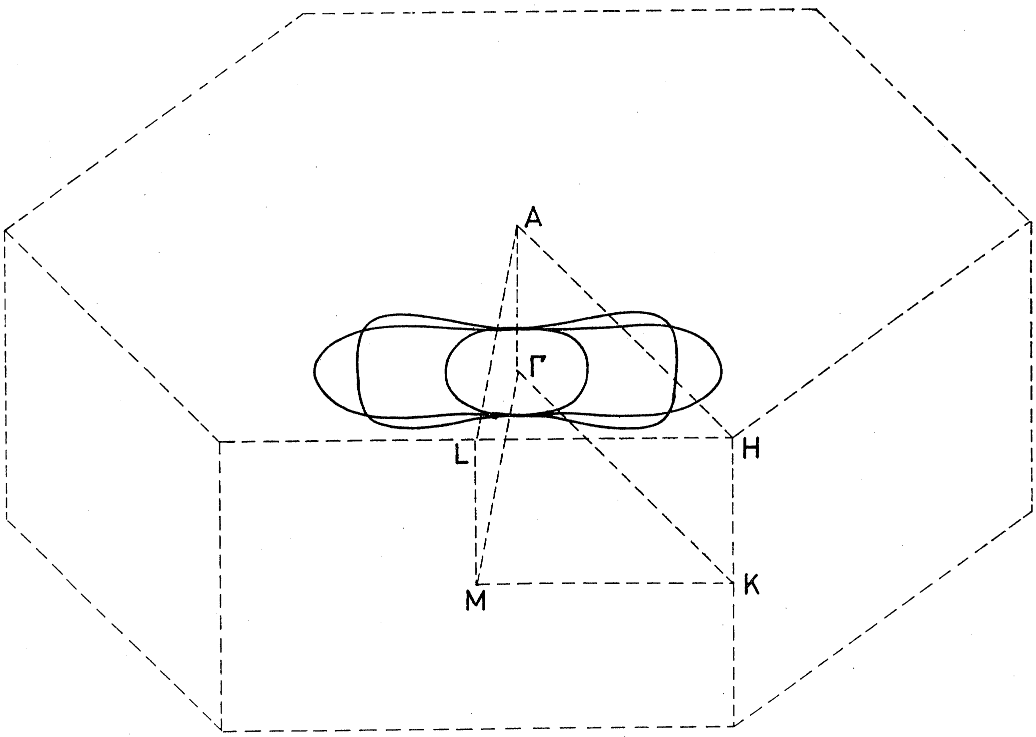

Fig. 7 *Γ* 点のまわりの minority-spin band のフエルミ面。最小の面は hole-like であり，他の二つは electron-like な面が交叉したものである。

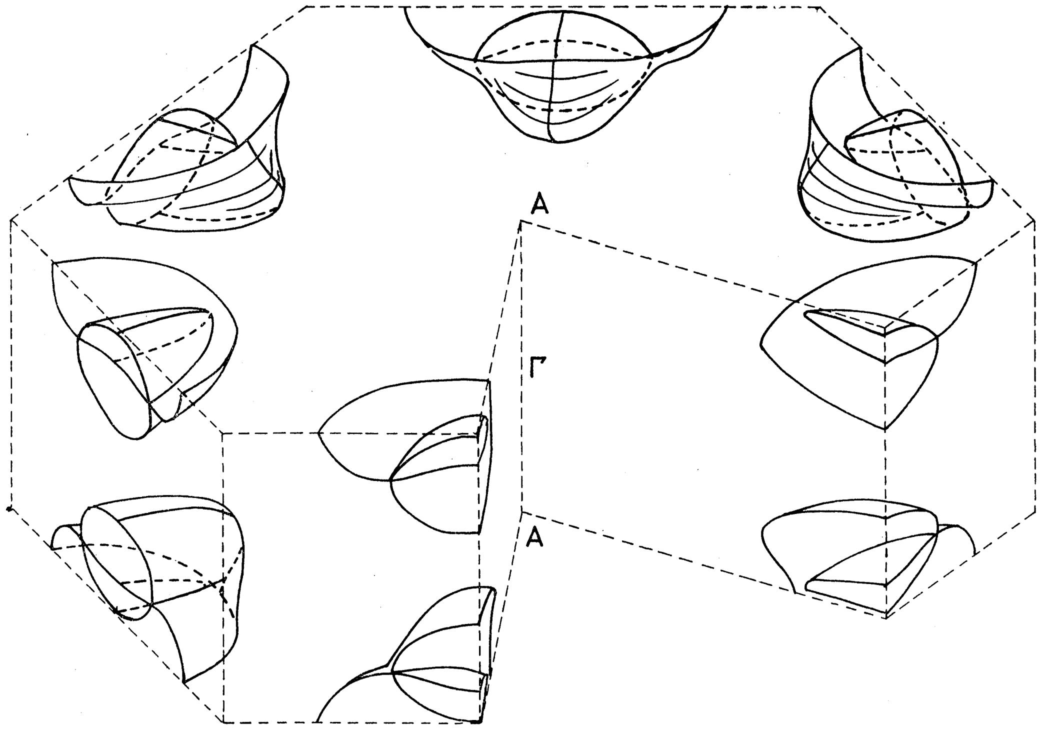

Fig. 8 L 点のまわりの minority-spin band のフエルミ面・二つの交叉した hole-like な面である。

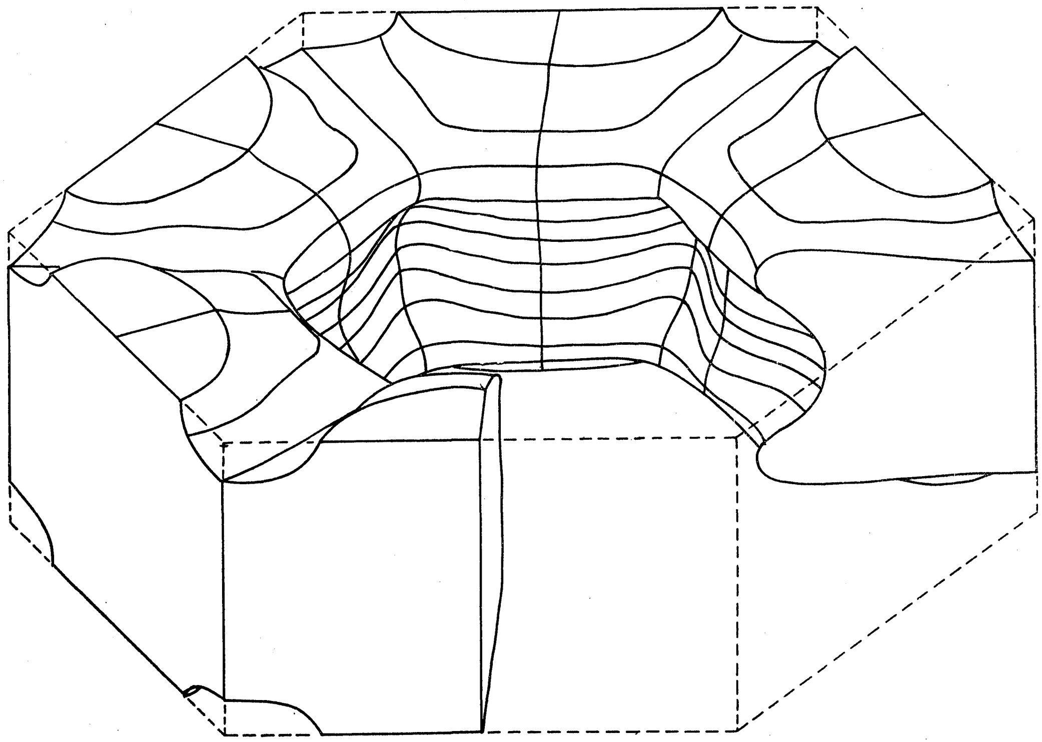

Fig. 9 minority-spin band のフエルミ面。

§5. 謝　辞

広島大学の故辰本英二先生の絶えざる御指導と激励を感謝致します。この問題を示唆し，有益な御助言と御意見をして下さった東京大学物性研究所の山下次郎先生，浅野摂郎先生，和光信也先生に感謝致します。

References

(1) F.M. Mueller: Phys. Rev. **153** (1967) 569.
(2) D.G. Pettifer: J. Phys. C (Solid State Phys.) **2** (1969) 1051. D.G. Pettifer: Phys. Rev. **B2** (1970) 3031.
(3) J.C. Slater and C.F. Koster: Phys. Rev. **94** (1954) 1111.
(4) S. Wakoh: private communication.
(5) C.H. Cheng, C.T. Wei and P.A. Beck: Phys. Rev. **120** (1960) 426.
(6) S. Wakoh and J. Yamashita: J. Phys. Soc. Japan **28** (1970) 1151.