

あることに注目したい。

4. 考 察

4.1 現象論的考察

鉄族強磁性体のキュリー一点 T_c は、分子場近似では、 A を分子場係数とすると

$$T_c = A\sigma_0 \quad (1)$$

で与えられる。圧力下でも(1)式の形は変わらないとすると、形式的には体積について対数微分して

$$\left(\frac{\partial \ln A}{\partial \ln V}\right) = -\left(\frac{\partial \ln \sigma_0}{\partial \ln V}\right) + \left(\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln V}\right) \quad (2)$$

の関係式が得られる。この式は磁性量の内容を問わず、ただ記号的に表わしているため、式そのものを用いて議論することには問題があるが、第1近似的な表現法としては十分役に立つ。また(2)式で V 依存を ρ 依存に書き換えるには、 κ を体積圧縮率とすると、たとえば左辺の項は

$$-\kappa \frac{\partial \ln A}{\partial \ln V} = \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial \rho} \quad (3)$$

となる。変換式(3)は、種々の測定量に対してよく使われ、圧力効果の解析の際、非常に便利である。

希土類では(2)式のような形式で考察している例が比較的多い^{4,19,54)}。たとえば $N(E_F)$ をフェルミ準位での状態密度、 Γ を伝導電子(s)と磁性電子(f)の磁気モーメント間の間接相互作用係数、とすると

$$2 \left(\frac{\partial \ln |\Gamma|}{\partial \ln V}\right) = -\left(\frac{\partial \ln N(E_F)}{\partial \ln V}\right) + \left(\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln V}\right) \quad (4)$$

の式が得られる。また化合物では、最近接、第2近接原子間などの交換相互作用を、それぞれ(2)式などのように形式的に微分して議論する場合もある。

以上のような定性的な解析法については Bloch の系統的なまとめ^{4,23)}を参照されたい。

4.2 バンド理論に基づく考察

鉄族基遷移金属・合金の電子構造さらには磁性は元来バンド理論で解釈される場合が多く、とくに最近では合金の解明に対する努力が積み上げられつつある。したがって圧力効果の計算も、常圧下で T_c や σ_0 がどんな内容の式で記述されるのかによるのであるから、当然バンド理論的に進められていくことになる。そういった意味では、3.1 で取り扱った物質はもちろんのことであるが、3.2 での R-M 金属間化合物も併せて既存の理論の適用性を検討してみるのも価値があると思われる。

* θ を格子振動に対する Debye 温度とすると $-(\partial \ln \theta / \partial \ln V)$ はよく知られた Grüneisen 定数である。これと対応させて T_c に関する $-(\partial \ln T_c / \partial \ln V)$ なる量を Magnetic Grüneisen 定数と呼んでいる。

現在論じられている解析は、基本的には次の四つの仮定に立脚している。なお、出発が鉄族であるから磁性を担う電子は 3d (単に d 電子) である。(i) バンドの幅 (w)^{**}の体積依存は、幾つかの格子定数を考えて Cu のバンド構造を計算して検証されているが^{55,56)}、Heine⁵⁷⁾ の関係式 $d \ln w / d \ln V = -5/3$ で表わされる。(ii) 状態密度は、(i)に従ってバンド幅が変化しても全体の状態数を変えない条件下で、圧力に依存する。(iii) 磁性面で最も重要な因子となるのは、原子内電子間の位置に関する相関相互作用であり、しかもそれは、Kanamori type⁵⁸⁾

$$U_{\text{eff}} = \frac{U}{1 + \frac{\gamma}{w}U} \quad (8)$$

である。ここで U は相関を取り入れないクーロン相互作用であり、 γ は ρ に依存しない量である。(8)式は、強磁性の主たる起因が原子磁気モーメント間のよく知られた原子間交換相互作用ではなくて、むしろ原子内電子の位置による相関相互作用であることを意味する。(iv) d バンドは s 電子の作るバンド (s バンド) と重なっているから、圧力により s→d バンド間で電子のやりとりがある。もう少し具体的にいうと、s, d 電子の特性をもつ電子数の比率が圧力により変わる^{56,59)}ことで、s-d 遷移と呼んでいる。

4.2.1 T_c の圧力効果

ここで取り扱う T_c は、前に述べたように磁化率 χ が発散する温度で定義するが、その χ は、いわゆる exchange enhanced susceptibility で、

$$\chi = \frac{2N\mu_B N(T_c)}{1 - U_{\text{eff}}(T_c)N(T_c)} \quad (5)$$

で与えられる。(5)式の分母が 0 になれば χ は発散するわけで、結局 T_c は Stoner 条件⁶⁰⁾といわれる $U_{\text{eff}}(T_c)N(T_c) = 1$ から求める。 $\Delta T_c / \Delta p$ を求める手順はかなり長いので省略し結果の式の形だけを書く

$$\frac{d T_c}{d p} = \frac{5}{3} \kappa T_c - \frac{B}{T_c} \quad (6)$$

となる。この式は、キュリー点の圧力効果は T_c に比例する項と反比例する項との和で表わされる、ということ、Fig. 5, 9 で横軸に T_c を採用したのはこのことに基づいている。もう一つ(6)式が示している重要なことは、体積圧縮率 κ が用いられていることである。(3)式

** 一般にバンド幅といえば考えているバンドの底からトップまでのエネルギー幅のことであるが、実際の問題に最も有効に利くのは、 E_F 近くの狭い幅である。

*** 一般に測定結果を $\Delta T_c / \Delta p$ と書き、計算結果は $d T_c / d p$ あるいは $\partial T_c / \partial p$ と書く。

と併せると、圧力効果に対しての κ の必要性がわかる。したがって本来は κ の測定も対象となる試料一つひとつに必要である。われわれの研究室でも測定の実験⁶¹⁾があり、また最近では高圧下の X線回折⁶²⁾ による手段も可能である。

さて、最近(6)式を用いて実験結果を評価せんとする試みが非常に多くなってきた。筆者らの進め方もそうである。最初(6)式の形で定式化したのは Lang, Ehrenreich⁵⁹⁾ であり、s-d 遷移まで考慮した B を求め、そのときまでに得られていた Ni および Ni-Cu²⁰⁾ の実験結果を評価した。しかし、彼らの論文では B に対する式自体が複雑であり、かつ本質的には、試料ごとのバンド構造なりが求められていないと定量計算はできない。s-d 遷移まで考慮に入らず、かつやや現象論的な解析にはなるが最終的には形としては(6)式となる研究が Lang, Ehrenreich に引き続いて Shiga⁶²⁾, Edwards, Bartel⁶³⁾ によってなされた。これらの人たちの計算では、 B はかなり単純化され、むしろ理解されやすい手順で導出されている。その後、Wohlfarth^{64, 65)} が文献 59, 62, 63) などを総合的にまとめ現在に至っている。

以下 Fig. 5, 9 にまとめた $\Delta T_c / \Delta p$ の結果を(6)式により評価してみる。まず、(6)式で右辺の第2項がない場合の(7)式、第1項がない場合の(8)式を考える。すなわち

$$\frac{dT_c}{dp} = \frac{5}{3} \kappa T_c \quad (7)$$

$$\frac{dT_c}{dp} = -\frac{B}{T_c} \quad (8)$$

導出の過程から、(7)式は電子相関の強い極限、(8)式は電子相関の弱い極限の場合にそれぞれ対応している。Fig. 5, 9 で原点を通る点線は、(7)式の κ の値としてそれぞれ Ni の室温での値 $6.4 \times 10^{-4} \text{ kb}^{-1 61)}$ 、R-M 化合物中ではほぼ平均的な値をもつ YCo₅ の室温での値 $7.5 \times 10^{-4} \text{ kb}^{-1 49)}$ を用いてひいたものである。またそれぞれの図中のいま一つの点線は、(8)式の B の値を 2000 deg²/kb, 3500 deg²/kb としたときのものである。さて上述のようにして点線をひくと、 κ の組成、温度依存をそれぞれの物質について測定・算出していないことを考慮しても、以下のような一応明確な結論が得られそうである。

まず Fig. 5 の鉄族については、引用したデータは二つの点線内にあり、したがって二つの点線はそれぞれ $\Delta T_c / \Delta p$ の正と負側の境界線になっているようである。●印の Ni-Cu, -V, -Pd などの系列で直線的に変化している領域では、その直線の勾配は Ni の κ の値を用いてはいるが $5/3\kappa$ である。▽印の Fe-Ni, -Pd 系などの曲線ではほぼ B が $(2000 \pm 100) \text{ deg}^2/\text{kb}$ であり Wohlfarth⁶⁵⁾

の評価では、かなり弱い電子相関の物質に属する。

他方、Fig. 9 の R-M 系では、系全体として $\Delta T_c / \Delta p$ の分布が Fig. 5 の鉄族ほどの明確な系統性を示していないが、やはり二つの点線の間にデータが存在している。とくに負側の点線は下限の目安としてもよさそうである。

筆者らは、昨年 Fig. 5 と Fig. 9 のようなまとめ方で実験結果を整理し、種々の物質間の共通性を実験家の立場で導き出せないかということに議論の焦点を合わせている。これについては前に述べたように、R-M 系を近似的に合金系として考えてみる、との判断を含んでいる。この判断は電子相関からみて $\Delta T_c / \Delta p$ のデータが Fig. 5, 9 とほぼ同じ範囲に存在していることから逆に得たことでもある。したがって R-M 系の $\Delta T_c / \Delta p$ については T_c そのものに寄与しているものは主に M の d 電子であろう、という R-M 系の研究者たちの議論に注目している。問題はむしろ、その結晶構造の多様性にもかかわらず、R-M 系の $\Delta T_c / \Delta p$ のデータが、かなりの点で定性的に鉄族基のそれらと類似しているらしいことにあるようである。このことに関しては Voiron⁶⁶⁾ の RCo₂ の $\Delta T_c / \Delta p$ (Fig. 9 に関しての説明参照) についての議論、すなわち Co 原子を介して R 原子の磁気モーメントが揃う効果も参考になる。

圧力効果は文字どおり p を加えて原子間距離を縮めることである。したがってたとえば、原子間距離が広がっ

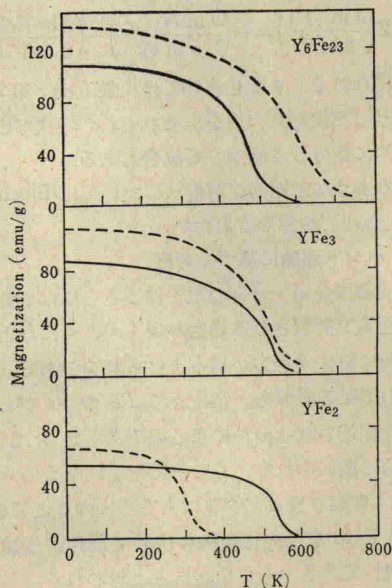


Fig. 11 Effect of hydrogen absorption on the magnetic properties of several YFe compounds. The full and dotted lines represent the situation before and after hydrogen absorption, respectively⁵¹⁾.