

平成 22 年 6 月 15 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19540374
 研究課題名（和文） 第1原理分子動力学法に基づくフラストレート型反強磁性合金の磁気構造と相転移の理論
 研究課題名（英文） First-principles molecular dynamics theory of magnetic structures and phase transitions in the frustrated antiferromagnetic alloys
 研究代表者
 内田 尚志（UCHIDA TAKASHI）
 北海道工業大学・創生工学部・教授
 研究者番号：90265059

研究成果の概要（和文）：従来理論の改良により，第一原理的に金属磁性体の磁気構造を決定することができる分子動力学理論を定式化し，この理論を Mn_3Pt に応用し，25Kにおいて実験結果にほぼ一致するノンコリニアな磁気構造を見出した。 Mn_3Pt の電子状態計算から，非磁性状態の Mn_3Pt はX点付近でフェルミ面近傍に平坦バンドを形成すること，d電子状態密度はサブピークを形成し，その位置がフェルミ・エネルギーの位置と一致することを見出した。

研究成果の概要（英文）：We have formulated the molecular dynamics theory which determines the magnetic structures of metals and alloys in a first principle manner by extending the previous theory. Application of this theory to Mn_3Pt alloy at 25 K shows a noncollinear magnetic structure which is almost identical to that found in experiments. Electronic-structure calculations on Mn_3Pt reveals the formation of a flat band around the X point near the Fermi surface, and it is found that the nonmagnetic density of states of the d electron has a sub peak the location of which coincides with that of the Fermi energy.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	800,000	240,000	1,040,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	1,900,000	570,000	2,470,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：(1)遍歴電子磁性 (2)等温分子動力学法 (3)第一原理TB-LMTO法 (4)磁気構造理論 (5)フラストレート型磁性金属 (6) Mn_3Pt (7)平坦バンド (8)有限温度金属磁性理論

1. 研究開始当初の背景

(1) 磁気相互作用の競合やフラストレーションのある磁性体においては，一般に複雑な磁気構造が現れる。これらの磁気構造を決定し，その物理的起源を明らかにすることは磁

性研究の基本的課題の一つである。遍歴電子磁性体では，金属に特有の複雑な長距離強磁性・反強磁性相互作用，フェルミ面，およびスピンのスクリーニング等が複合的に絡んでくるために，従来の絶縁体模型では見られ

ない新しい物理的機構に基づく磁気構造、スピングラス、ノンコリニア磁性、多段磁気相転移、スピン液体等の複雑で特異な磁性が出現することが期待される。しかしながら、これらの多様な磁気構造と磁性は電子状態と磁気相互作用の詳細に依存するために、現象の直感的な把握が難しく、磁気構造を決定するための理論的方法論は確立されていない。

(2) このような状況の中、梯とその共同研究者達は、汎関数積分法に基づく有限温度金属磁性理論から出発して、単位胞に数百個の磁性原子をもつ遍歴電子磁性体の磁気構造を決める分子動力学理論を提案した[1]。この理論はこれまで、 Fe-Mn 合金、 Fe-Cr 合金、 Fe 等の磁気構造計算に応用され、従来のバンド理論では説明できなかった様々な新しい側面が明らかにされた。しかしながら、磁気構造予言に関する理論の信頼性を高めて幅広い応用を可能にするためには、これまでの経験的タイトバインディング(TB)ハミルトニアンに基づく理論を改良し、その定量性と汎用性を高める必要があった。

(3) Mn_3Pt 規則合金は Cu_3Au 型の結晶構造をもち、fcc結晶の角の位置と面心位置をPt原子とMn原子が、それぞれ、占有している。このとき、面心位置にあるMn原子は、8個の正三角形から構成される正八面体構造を形成する。最隣接のMn磁気モーメント間には反強磁性相互作用がはたらくために、 Mn_3Pt 規則合金は正八面体構造上に形成された三次元フラストレート系とみなすことができる。中性子散乱実験によると、 Mn_3Pt はネール温度475Kにおいて常磁性相からフラストレートしたコリニアな反強磁性相に二次転移し、さらに400Kにおいてノンコリニアな反強磁性相へと一次転移する[2]。 Mn_3Pt と同じ Cu_3Au 型の結晶構造をもつ Mn_3Rh と Mn_3Ir も Mn_3Pt と同様の三次元フラストレート系とみなされる[3,4]。 Mn_3Rh と Mn_3Ir の場合は、ネール温度以下において Mn_3Pt で観測されているのと同様なノンコリニアな反強磁性相が観測されるが、コリニアな反強磁性相は観測されない。 Mn_3Pt およびその類似物質である Mn_3Rh と Mn_3Ir については、これまでに遍歴電子磁性理論の立場からの理論解析がなされたことがない。これらの物質において、電子状態の詳細、遍歴電子系特有の長距離磁気相互作用、磁気モーメントの可変性が、幾何学的フラストレーションとどのように絡み合い、ノンコリニアな磁気構造をもたらすのか、また、 Mn_3Pt においてのみ観測されるコリニア相の物理的起源は何か、等の興味ある問題については未解決のまま残されていた。

2. 研究の目的

(1) 本研究の第一の目的は、経験的ハミルトニアンに基づくこれまでの理論を改良して、

TB-LMTO ハミルトニアンに基づく第一原理分子動力学・磁気構造理論を構築することである。

(2) 本研究の第二の目的は、第一原理分子動力学理論をフラストレート型反強磁性合金として近年注目を集めている Mn_3Pt 規則合金へ応用し、その磁気構造と磁気相転移の詳細を明らかにすることである。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、第一に、次に述べる方法で分子動力学理論の改良を行った。これまでの分子動力学・磁気構造計算で用いられてきたハバードのエネルギー汎関数は第一原理密度汎関数理論からも導くことができる[5]。分子動力学理論を第一原理理論に一般化するために、この結果を有限温度の場合に拡張した。具体的には、遍歴電子磁性体を記述する現実のハミルトニアンから出発して汎関数積分法を適用し、TB-LMTO ハミルトニアンで自由エネルギーが記述できるように理論の一般化を行った。

(2) 本研究では、第二に、第一原理TB-LMTO法に基づき Mn_3Pt の電子状態計算を行い、その結果から分子動力学計算の出発点となる第一原理ハミルトニアンを構成した。非磁性電子状態計算の結果から、飛び移り積分と状態密度を求め、弱くスピン分極した電子状態計算の結果から、有効交換エネルギー・パラメーターを求めた。

(3) 本研究では、第三に、第一原理TB-LMTOハミルトニアンから出発して、分子動力学の運動方程式を数値的に解き、その定常解から局所磁気モーメントの熱平均を求めた。この数値計算は、並列計算可能な局在モーメントの運動に関する磁気力の電子状態計算と分子動力学計算の二つの部分からなっている。我々は前者をリカーゾン法と有効媒質を用いることによって効率的に達成し、後者を拡張系の方法(温度一定)に従って行った。この場合、 N を単位胞内原子数として、前者は N の2乗に比例する演算とメモリ、後者は N に比例する演算とメモリを必要とする。しかし、我々の方法では、ベクトル化率95%以上を達成することができ、さらに並列スーパーコンピューターを用いることにより、1ステップあたりの計算数が N に比例する程度に抑えることができた。本研究では、ベクトル並列コンピュータと並列計算アルゴリズムを用いて単位胞あたり108原子、および256原子の体系を数千ステップのシミュレーションによって取り扱い、 Mn_3Pt の磁気構造の解析を試みた。

4. 研究成果

(1) 本研究では、第一に、これまでの経験的TBハミルトニアンに基づく分子動力学・磁気

構造理論を改良して、TB-線形マフィンティン軌道 (TB-LMTO) ハミルトニアンに基づき第一原理分子動力学計算を行う理論的枠組を構築した。その概要は次の通りである。原子球近似 (Atomic-Sphere Approximation, ASA) を用いた TB-LMTO 法では、分子動力学計算の出発点として用いる TB-ハミルトニアンは、第一原理的に求められるポテンシャル・パラメータ、構造定数、および有効交換エネルギー・パラメータを用いて表される。このようにして得られた TB ハミルトニアンから出発して汎関数積分法を適用することにより、自由エネルギーの表式が得られる。この自由エネルギーに対して静的近似を適用することにより、局所磁気モーメントの熱平均値に関する半古典的表式が得られる。等温分子動力学法の枠組に従い、エルゴード性を仮定し熱平均を時間平均に置き換えることにより、運動方程式の定常解として各サイトにおける局所磁気モーメントの熱平均値が求められる。従来の分子動力学・磁気構造理論を第一原理理論へと拡張したことの意義は、理論の適用範囲が広がり計算結果の信頼性が向上したこと、すなわち、汎用性と定量性が高まったことにある。本研究で定式化した理論の枠組では、必要な情報は対象となる物質の結晶構造だけであり、この理論の幅広い応用により、複雑磁気構造を示すことが予想される遍歴電子磁性体の磁気構造と磁性の解明が今後大いに進展することが期待できる。

(2) 本研究では、第二に、 Mn_3Pt について TB-LMTO 計算を行い、分子動力学計算の出発点として用いる TB-LMTO ハミルトニアンを求めた。このハミルトニアンでは、従来 Slater-Koster パラメータで取り扱っていた電子の飛び移り積分を第一原理的に求めており、fcc 格子の第四近接原子位置までの電子の直接の飛び移りを考慮している。本研究では、さらに、 Mn_3Pt とその類似合金である Mn_3Rh 、 Mn_3Ir について、LMTO-ASA-GGA 計算を行い、これら三つの合金の基底状態における非磁性バンド構造と状態密度を求め、その共通点と相違点を明らかにした。これらの合金の d 電子状態はいずれも X 点付近で平坦バンドを形成し (図 1)、そのことを反映して d 電子の E_g 状態密度がフェルミ・エネルギー E_F の近くで副ピークを形成することを見いだした。 Mn_3Pt の場合には E_F は副ピークの位置と一致し、一方、d 電子数の違いを反映して、 Mn_3Rh と Mn_3Ir の場合は E_F は副ピークの位置より低エネルギー側にずれた位置に来ることがわかった (図 2 - 4)。このことは、 Mn_3Pt における強磁性相互作用の存在を示唆し、三つの合金の中で Mn_3Pt のみがコリニアな反強磁性相を実現することが実験で示唆されていることと密接な関連があるものと予想される。

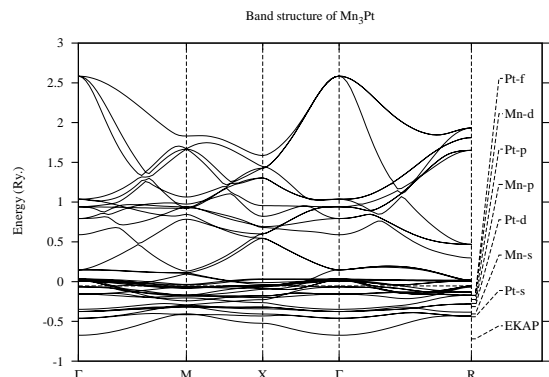


図 1 非磁性 LMTO-ASA 計算から求めた Mn_3Pt のバンド構造

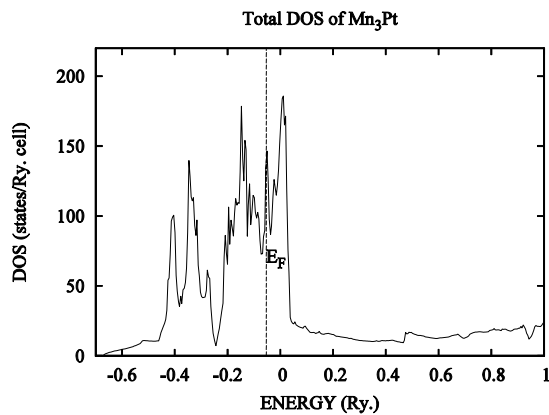


図 2 非磁性 LMTO-ASA 計算から求めた Mn_3Pt の全状態密度

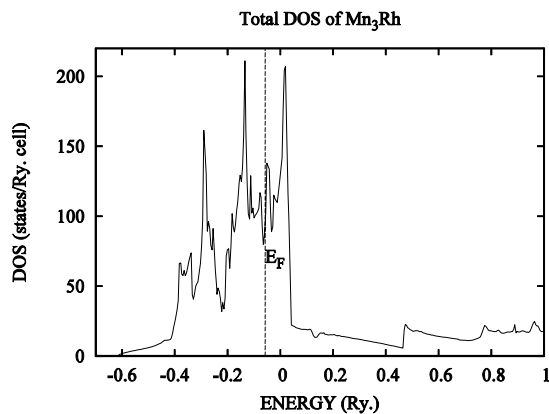


図 3 非磁性 LMTO-ASA 計算から求めた Mn_3Rh の全状態密度

(3) 本研究では、第三に、第一原理 TB-LMTO ハミルトニアンから出発して、 Mn_3Pt に対する分子動力学計算を試みた。数値計算の対象

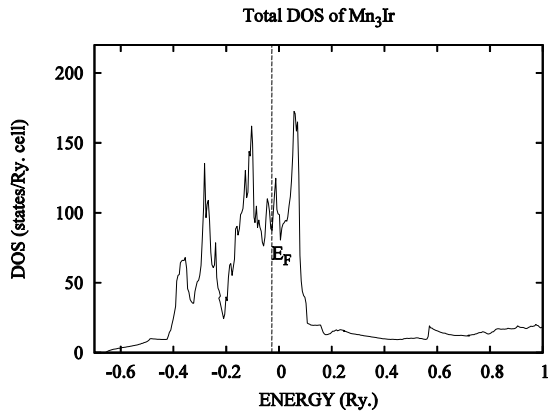


図4 非磁性LMTO-ASA計算から求めたMn₃Irの全状態密度

とした系は、周期境界条件で結ばれた 27 個の fcc 単位胞からなる立方体クラスターである。クラスターの外側は自己無撞着に定める一様な有効媒質で置き換える。分子動力学計算の有効性を確認するために、最初に、比較的サイズの小さな $3 \times 3 \times 3$ の fcc 単位胞を用いて数値計算を行った。ネール温度 (475K) より十分低い 25K において数千ステップのシミュレーションを行い、最初の非定常部分を棄却し 600 ステップにわたる時間平均を行った結果、 $2.3 \mu_B$ 程度の大きさをもつ Mn 局所磁気モーメントがノンコリニアに配置した磁気構造が得られた。得られた磁気構造は実験で予想されている磁気構造に類似の構造であったが、系のサイズが小さいために、磁気構造の詳細について明確な結論が得られなかった。数値計算結果の信頼性を高め、磁気構造の詳細を明らかにするために、現在、 $4 \times 4 \times 4$ の fcc 単位胞を用いた数値計算を実行中であり、その結果は実験で予想されている三角型ノンコリニア磁気構造に収束しつつある。

- [1] Y. Kakehashi, S. Akbar and N. Kimura, Phys. Rev. B57, 1998, 8354.
- [2] T. Ikeda and Y. Tsunoda, J. Phys. Soc. Jpn. 72, 2003, 2614.
- [3] R. Yamauchi, K. Fukamichi, H. Yamauchi and A. Sakuma, J. Alloys. Compd. 279, 1999, 3853.
- [4] I. Tomeno, H. Fuke, H. Iwasaki, M. Sahashi and Y. Tsunoda, J. Appl. Phys. 86, 1999, 3853.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

- 内田尚志, 梯 祥郎, 第 8 回琉球物性研究会講演概要集, 査読無, 2008, 62-63
- T. Uchida, Y. Kakehashi and N. Kimura, Molecular dynamics approach to magnetic alloys showing multi-step

magnetic transitions: Fe₂₀Cr_{80-x}Mn_x alloys, J. Magn. Magn. Mater. 310, 査読有, 2007, 1809-1811.

T. Uchida and Y. Kakehashi, Addendum to "Phenomenological Theory of Multiple Spin Density Waves in fcc Transition Metals", J. Phys. Soc. Jpn. 76, 査読有, 2007, 087001 1-1.

〔学会発表〕(計 7 件)

内田尚志, 梯 祥郎, Mn₃Pt のノンコリニア磁気構造の第一原理分子動力学理論, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 20 日, 岡山大学

内田尚志, 梯 祥郎, Mn₃Pt の磁気構造の第一原理分子動力学理論, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 27 日, 熊本大学

T. Uchida and Y. Kakehashi, First-principles molecular dynamics theory of magnetic structures and its application to Mn₃Pt alloys, International Conference on Magnetism 2009, 2009 年 7 月 27 日, カールスルーエ国際会議場 (ドイツ)

内田尚志, 梯 祥郎, 第一原理分子動力学・磁気構造理論とその Mn₃Pt への応用 II, 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 28 日, 立教大学池袋キャンパス

内田尚志, 梯 祥郎, 第一原理分子動力学・磁気構造理論とその Mn₃Pt への応用, 琉球大学物性研究会, 2008 年 11 月 29 日, 琉球大学理学部

内田尚志, 梯 祥郎, 第一原理分子動力学・磁気構造理論とその Mn₃Pt 合金への応用, 日本物理学会第 63 回年次大会, 2008 年 3 月 26 日, 近畿大学本部キャンパス

内田尚志, 梯 祥郎, TB-LMTO ハミルトニアンに基づく第一原理分子動力学・磁気構造理論, 日本物理学会第 62 回年次大会, 2007 年 9 月 22 日, 北海道大学札幌キャンパス

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内田 尚志 (UCHIDA TAKASHI)
北海道工業大学・創生工学部・教授
研究者番号: 9 0 2 6 5 0 5 9

(2) 研究分担者

梯 祥郎 (KAKEHASHI YOSHIROU)
琉球大学・理学部・教授
研究者番号: 1 0 1 9 1 9 7 5