

重い電子系における近藤効果と量子臨界現象

大阪大学大学院基礎工学研究科 渡辺 真仁

1 はじめに

強く相互作用する電子系は、強相関電子系とよばれる。強相関電子系では、これまで予想もされなかった新しい現象が次々と発見され、物性物理学の新しい概念を生み出す舞台を提供してきた。例えば、70年代にCe化合物で電子の有効質量が通常の約1000倍にも増大する重い電子系が発見され、さらにその重い電子が超伝導を引き起こすという驚くべき発見や、80年代に発見された銅酸化物の高温超伝導など、これらの現象は電子間の強いクーロン斥力のためにほとんど局在しかかった電子がかろうじて遍歴性を獲得したところで発現している。局在した軌道をもつf電子が主役を演じる重い電子系では、この電子の局在性と遍歴性が競合する格好の舞台を提供しており、強相関電子系の物理のエッセンスが凝縮している。はじめCe化合物で発見された重い電子系は、その後U化合物やYb化合物、Pr化合物などさまざまな系で発見され、重い電子の形成機構や、秩序相、それに相転移の近傍で発現する量子臨界現象など、これまで予想もされなかった新しい現象が次々と発見され、現在も活発な研究が行われている。本稿では、めざましく発展を続ける重い電子系の研究に対して、重い電子の形成機構と量子臨界現象に焦点をあてて、既に確立した重要な概念と、いま現在未解明の問題に対する研究の現状を紹介することを目的として、解説を行う。とくに、重い電子系の理解に欠かせない、近藤効果について詳しく解説する。

2 フェルミ液体

近藤効果と重い電子系の物理を議論する際に、その理解に不可欠なフェルミ液体の概念[1]をまず説明する。そのために、自由電子気体の性質からはじめよう。自由電子気体のフェルミエネルギーは、 $k_F = (3\pi^2 N/V)^{1/3}$ をフェルミ波数として $\epsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / (2m)$ と表される¹。フェルミ温度 $T_F \equiv \epsilon_F / k_B$ より十分低い温度領域($T \ll T_F$)ではフェルミ縮退のため比熱 C_V は温度に比例し、

$$C_V \approx \frac{\pi^2}{3} D_F T, \quad (2.1)$$

と表され、その係数はフェルミ準位での状態密度 D_F に比例する。また磁化率は $T \ll T_F$ で温度によらず一定で状態密度 D_F を用いて

$$\chi \approx \mu_B^2 D_F \quad (2.2)$$

と表され、パウリの常磁性磁化率として知られている。ここで、状態密度 D_F は

$$D_F = V \frac{mk_F}{\pi^2}, \quad (2.3)$$

と表され、電子の質量 m に比例する。

固体中の電子は結晶の周期ポテンシャルの中を互いに相互作用しながら運動している。相互作用が無視できる場合には(2.1)、(2.2)で状態密度を固体での状態密度に置き換えれば、固体中の電子の比熱と磁化率の表式となる。現実の金属では、電子間のクーロン斥力の大きさがフェルミエネルギーと同程度であるにもかかわらず、低温・低エネルギーに関する限り、自由電子モデルは系をよく記述することが知られている。その基礎にはランダウのフェルミ液体論がある[1]。フェルミ液体論によれば、相互作用を次第に大きくしていても、相転移が存在しない限りフェルミ面の囲む体積は一定に保たれる[2]。電子比熱と磁化率はそれぞれ

$$C_V \approx \frac{\pi^2}{3} D_F^* T, \quad (2.4)$$

$$\chi \approx \frac{\mu_B^2 D_F^*}{1 + F_0^a} \quad (2.5)$$

¹本稿では特にことわりのない限り、 $\hbar = k_B = 1$ の単位系を用いる。

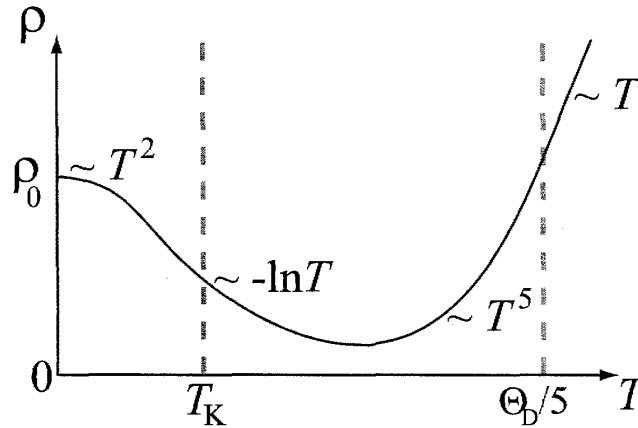


図 1: 電気抵抗極小現象の典型的振る舞い。近藤温度 T_K 付近に $\rho \sim -\ln T$ 依存性が現れる。 Θ_D は母体金属のデバイ温度で、電子-フォノン相互作用により、 $T < \Theta_D/5$ では $\rho \sim T^5$ 、 $T > \Theta_D/5$ では $\rho \sim T$ 依存性をもつ。

と表される。ここで、 D_F^* は相互作用により繰り込まれた電子の有効質量 m^* を用いて（バンド効果を見れば）自由電子の場合と同じ形

$$D_F^* = V \frac{m^* k_F}{\pi^2}, \quad (2.6)$$

で表される。磁化率は有効質量の置き換えだけでは十分でなく、準粒子間の相互作用を表すランダウパラメータ F_0^* を用いて (2.5) のように表される。相互作用がないときの系を特徴づけるエネルギースケールはフェルミ温度 T_F であったが、相互作用があるときは、 T_F^* が系の特徴的の温度となる。この繰り込まれたフェルミ温度は

$$T_F^* \equiv \frac{m}{m^*} T_F \quad (2.7)$$

と定義される。(2.4) および (2.5) は、 $T \ll T_F^*$ において成り立つ。

3 近藤効果

通常の金属が不純物を少量含む場合には電気抵抗は温度にほとんど依存せず、 $T = 0$ K で不純物の濃度に比例した残留抵抗を与えることが知られていた。ところが、1930 年代に金属中に鉄族の元素などの磁性不純物を微量ドープした系において、電気抵抗が降温とともに減少し、約 10 K 付近で極小となった後ふたたび増大する現象が発見された (図 1)。この抵抗の増大がなぜ生じるのか、長い間謎であったが、1964 年に近藤淳により理論的説明が与えられた [3]。この理論は抵抗極小現象を解明すると同時に、金属における電子の多体効果の重要性を認識させることとなった。この理論を契機にその後の近藤-芳田 1 重項基底状態形成の理論や局所フェルミ液体理論、繰り込み群の理論など、量子多体系における重要な概念が生み出されることとなった。現在ではこれらを総称して近藤効果とよばれているが、この章では近藤効果の解説を行う。

3.1 アンダーソンモデル

近藤効果の舞台は、金属に局在電子軌道を含む元素が 1 個不純物として入った系である。この系の電子状態を記述する基礎的なモデルである、アンダーソンモデル

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \epsilon_f \sum_{\sigma} f_{\sigma}^\dagger f_{\sigma} + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} (c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger f_{\sigma} + \text{h.c.}) + U f_{\uparrow}^\dagger f_{\downarrow}^\dagger f_{\uparrow} f_{\downarrow} \quad (3.1)$$

を出発点として考えよう [4]。第 1 項は母体金属の伝導電子のエネルギーバンドを表し、第 2 項は f 電子のエネルギー準位を表す²。第 3 項は伝導電子と f 電子の波動関数が混成する効果を表し、最後の項は f 準位に電子が 2 個入ったときの

²もともと近藤効果は遷移金属元素を磁性不純物とした系で発見されたので、磁性を示す電子として d 電子を念頭にモデルが導入されたが、以下の説明から明らかとなるように、母体金属の伝導電子の波動関数より局在した波動関数をもつ軌道であれば本質は変わらないので、後の重い電子系の説明への見通しをよくするため、ここでは f 電子として説明する。

電子間のクーロン斥力を表す。(3.1) からわかるように、クーロン相互作用をする f 電子が、無限の自由度をもつ伝導電子と混成を通じて結びついているので、非常に複雑な多体問題であることがわかる。このモデルに対するアプローチとして、(a) $U = 0$ から出発するアプローチと、(b) $V = 0$ から出発するアプローチが考えられる。以下、それぞれを順にみていこう。

3.2 $U = 0$ からのアプローチ

(3.1) で $U = 0$ の場合には、相互作用がなくなり、1体問題となるので問題を完全に解くことができる。(3.1) の多体問題に対して、 $U = 0$ の状態を出発点として、相互作用 U を次第に大きくしていく場合を考えよう。

3.2.1 $U = 0$ の常磁性状態

まず、 $U = 0$ の場合に、(3.1) をグリーン関数を用いて解いてみよう [4]。1体の状態は

$$|k\sigma\rangle = c_{k\sigma}^\dagger |0\rangle \quad (3.2)$$

$$|f\sigma\rangle = f_\sigma^\dagger |0\rangle \quad (3.3)$$

と表されるので、この空間におけるグリーン関数 (リゾルベント) G を

$$(z - H)G = \mathbf{1} \quad (3.4)$$

と定義する。ここで H は (3.1) で $U = 0$ とおいたハミルトニアンで、 z は複素数であり、 $\mathbf{1}$ は単位行列である。グリーン関数の行列要素を $G_{ff}^\sigma = \langle f\sigma | G | f\sigma \rangle$, $G_{k'k}^\sigma = \langle k'\sigma | G | k\sigma \rangle$, $G_{ik}^\sigma = \langle f\sigma | G | k\sigma \rangle$, $G_{kf}^\sigma = \langle k\sigma | G | f\sigma \rangle$ と書くと、(3.4) は、

$$(z - \varepsilon_f)G_{ff}^\sigma - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} V G_{kf}^\sigma = 1, \quad (z - \varepsilon_{\mathbf{k}})G_{kf}^\sigma - \frac{1}{\sqrt{N}} V G_{ff}^\sigma = 0 \quad (3.5)$$

$$(z - \varepsilon_f)G_{ik}^\sigma - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}'} V G_{k'k}^\sigma = 0, \quad (z - \varepsilon_{\mathbf{k}'})G_{k'k}^\sigma - \frac{1}{\sqrt{N}} V G_{ik}^\sigma = \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \quad (3.6)$$

と成分表示することができる。(3.5) から G_{kf}^σ を消去することによって、f成分のグリーン関数は、

$$G_{ff}^\sigma(z) = \frac{1}{z - \varepsilon_f - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{V^2}{z - \varepsilon_{\mathbf{k}}}} \quad (3.7)$$

と求められる。f 軌道のエネルギー ε における状態密度は

$$D_\sigma^f(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{ff}^\sigma(\varepsilon + i\delta) \quad (3.8)$$

$$\approx \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(\varepsilon - \varepsilon_f)^2 + \Delta^2} \quad (3.9)$$

で与えられる。ここで、 δ は正の微量であり、 Δ は伝導電子のフェルミ面でのスピンあたりの状態密度 $D_c(\varepsilon_F)$ を用いて $\Delta = \pi D_c(\varepsilon_F) V^2$ で与えられる。混成がない ($V = 0$) の場合には、伝導電子のバンドと f 準位は完全に分離しているので、 $\varepsilon = \varepsilon_f$ にデルタ関数的な f 電子の状態密度が存在していたのが、混成の効果によって ($V \neq 0$)、f 電子の状態密度に 2Δ 程度の幅ができることを示している。これより、基底状態における f 電子数は

$$\langle n_{f\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} D_\sigma^f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (3.10)$$

により求まる。ただし、 $n_{f\sigma} \equiv f_\sigma^\dagger f_\sigma$ である。同様にして (3.5), (3.6) から伝導電子の軌道のグリーン関数 $G_{k'k}^\sigma$ および G_{kf}^σ と G_{ik}^σ が求まるので、これらを用いることにより、基底状態と有限温度の物理量を求めることができる。以上が $U = 0$ の場合の常磁性状態の解である。

3.2.2 磁気モーメントの発生

次に相互作用 U が有限の場合を考えよう。上で述べたように、 $U > 0$ の場合は多体問題となるので (3.1) は簡単には解けなくなる。まずどうことが起こるかを定性的にみるために、(3.1) の基底状態に平均場近似 (ハートリー近似) を適用してみよう。すなわち、相互作用の項について、平均値 $\langle n_{f\sigma} \rangle$ からのずれの 2 次の項を無視する近似を行うと、

$$U n_{f\uparrow} n_{f\downarrow} \approx U \langle n_{f\downarrow} \rangle n_{f\uparrow} + U \langle n_{f\uparrow} \rangle n_{f\downarrow} - \langle n_{f\uparrow} \rangle \langle n_{f\downarrow} \rangle \quad (3.11)$$

と近似される。(3.11) により、2 体の相互作用の項が 1 体の形に近似されたので、 f 準位が平均場の効果を受けた分だけシフトした、

$$\tilde{\epsilon}_{f\sigma} \equiv \epsilon_{f\sigma} + U \langle n_{f\bar{\sigma}} \rangle \quad (3.12)$$

をあらたな f 準位と定義すれば、上で行ったのと同じ計算を実行することができる。ここで、 $\bar{\sigma}$ は σ と反対向きのスピンを表す。すなわち、(3.10) で ϵ_f を $\tilde{\epsilon}_{f\sigma}$ と置き換えれば、

$$\langle n_{f\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(\epsilon - \tilde{\epsilon}_{f\sigma})^2 + \Delta^2} \quad (3.13)$$

となる。ここで (3.12) より、右辺の $\tilde{\epsilon}_{f\sigma}$ の中に $\langle n_{f\bar{\sigma}} \rangle$ が含まれているので、 f 電子数がセルフコンシステントとなるように (3.13) を解かなければならない。右辺の積分を行うと、

$$\cot \pi \langle n_{f\sigma} \rangle = \frac{\epsilon_f + U \langle n_{f\bar{\sigma}} \rangle - \epsilon_F}{\Delta} \quad (3.14)$$

となる。これが解くべき平均場 (セルフコンシステント) 方程式である。

(3.14) は常に $\langle n_{f\uparrow} \rangle = \langle n_{f\downarrow} \rangle$ の常磁性解をもつ。この解は $U < U_c = 1/D_o^f(\epsilon_F)$ のときにはただ 1 つの解で、エネルギー的にも安定な解となっている。一方、 $U > U_c$ のときには $\langle n_{f\uparrow} \rangle \neq \langle n_{f\downarrow} \rangle$ がエネルギー的にも安定な解となり、 f 軌道に磁気モーメントが発生する。この結果は、クーロン相互作用が f 電子の運動エネルギーよりも大きくなると磁気モーメントが発生することを意味している [4]。

3.2.3 局所フェルミ液体論

前節の結果は平均場近似により得られたものであり、(3.11) のところで述べたように平均値 $\langle n_{f\sigma} \rangle$ からの揺らぎの効果を無視している。平均場近似を超えて、揺らぎの効果を正しく取り入れた場合には何が起こるのであろうか? $U = 0$ のときは、上で求めたように、非磁性の基底状態³が実現している。そこに相互作用 U の効果を次第に大きくしていっても、非磁性基底状態は連続的に存続すると考えられる。これは、磁性を担う f 電子が 1 個のアンダーソンモデル (3.1) において、 U を大きくしていったときに相転移は生じないという予想と符合する。すなわち、相互作用のあるフェルミ粒子系の基底状態と低励起状態が、相互作用のないフェルミ気体の対応する状態と断熱的につながっているという、ランダウのフェルミ液体論の考え方 [1, 2, 5, 6, 7] である [8, 9]⁴。この考え方に基づいて、 U についての摂動計算が山田・芳田により行われ、アンダーソンモデルの比熱や磁化率、電気抵抗などが計算され、低温での物理量がフェルミ液体的な振る舞いを示すことが示された [10]。アンダーソンモデルの基本的な物理量の温度依存性は、後に図 5 のようにまとめられる。

相互作用 U が有限の場合には、 f 電子のグリーン関数は、

$$G_{ff}(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - \xi_f - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{\mathbf{k}}^2}{\epsilon - \xi_{\mathbf{k}}} - \Sigma_f(\epsilon)} \quad (3.15)$$

となり、分母に f 電子の自己エネルギー $\Sigma_f(\epsilon)$ が現れる。ここで、 f 準位と伝導電子のバンドをフェルミエネルギー $\epsilon_F (= \mu)$ から測ることとし、 $\xi_f \equiv \epsilon_f - \mu$ 、 $\xi_{\mathbf{k}} \equiv \epsilon_{\mathbf{k}} - \mu$ と定義した。自己エネルギー $\Sigma_f(\epsilon)$ を $\epsilon = 0$ で展開すると、 $\epsilon \sim 0$ で

$$G_{ff}(\epsilon) \approx \frac{z}{\epsilon - \xi_f + i\Gamma} \quad (3.16)$$

³常磁性状態、あるいは、全スピン演算子 S^2 を作用させて全スピン 0 の固有値を返すので、スピン 1 重項状態ともよばれる。

⁴後で述べる Nozières による近藤モデルのフェルミ液体論との対応から、「局所フェルミ液体論」とよばれている。

と表される。ここで、繰り込み因子 z , 繰り込まれた f 準位 $\tilde{\xi}_f$, 共鳴ピークの幅 Γ は、それぞれ

$$z = \left[1 - \frac{\partial \text{Re}\Sigma_f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right]^{-1} \quad (3.17)$$

$$\tilde{\xi}_f = z [\xi_f + \text{Re}\Sigma_f(0)] \quad (3.18)$$

$$\Gamma = z [\Delta - \text{Im}\Sigma_f(\varepsilon)] \quad (3.19)$$

と表される。相互作用 U によって f レベルがフェルミレベル近傍に押し上げられ、 $\varepsilon \sim \tilde{\xi}_f$ 近傍での f 電子状態密度 $D_\sigma^f(\varepsilon)$ の幅も $\Gamma \ll \Delta$ と小さくなる。(3.16) からわかるように、 $\varepsilon \sim \tilde{\xi}_f$ 近傍で $D_\sigma^f(\varepsilon)$ が鋭いピーク構造をもつ。これを共鳴ピーク (近藤共鳴) とよぶ。繰り込まれた f 準位 $\tilde{\xi}_f \sim 0$ には \uparrow と \downarrow の電子が等確率で存在する。 f 電子のスピンは伝導電子の混成を通じて生じるが、スピンの反転する時間のスケールは Γ^{-1} で与えられる。これより速い時間スケール、エネルギーでいえば $T \gg \Gamma$ の高温領域では、 \uparrow や \downarrow の磁気モーメントが見えると考えられる。このとき、局在磁気モーメントが高温で揺らいでいるので、キュリー磁化率 $\chi \sim \mu_B^2/T$ が観測される。一方、 Γ^{-1} より遅い時間スケール、すなわちエネルギーでいえば $T \ll \Gamma$ の低温領域では、 \uparrow と \downarrow が平均されてスピンの消失した状態が見えると考えられる。このとき、磁化率はパウリ常磁性 $\chi \sim \mu_B^2 D_F^f$ が観測される ($D_F^f \equiv D_\uparrow^f(\varepsilon_F) + D_\downarrow^f(\varepsilon_F)$)。 $T = 0$ の基底状態では、スピン 1 重項状態が形成される。このように、特徴的エネルギースケール Γ を境にして高温側では局在磁気モーメントが顕在化し、低温側では磁気モーメントが消失するが、この Γ は後で述べる近藤温度 T_K に対応している。上で求めた平均場近似による磁性解 ($\langle n_{f\uparrow} \rangle \neq \langle n_{f\downarrow} \rangle$) は、この高温側の描像をとらえたものと解釈される。

3.3 $V = 0$ からのアプローチ

アンダーソンモデル (3.1) において、混成がない ($V = 0$) 場合には、伝導電子と f 電子は完全に分離している。この $V = 0$ の状態を出発点として、混成 V を次第に大きくしていった場合を考えよう。

3.3.1 近藤モデル

f 準位がフェルミエネルギーより十分深い位置にあり、 f 準位に電子を 2 個入れる際のエネルギーがフェルミエネルギー ε_F より十分高い位置にある場合、すなわち

$$\varepsilon_f \ll \varepsilon_F \ll \varepsilon_f + U \quad (3.20)$$

の場合には、 f 準位の電子の個数はほとんど 1 個に限られ、電子数の揺らぎは抑えられる。このとき、モデル空間としては、 f 準位が空の状態と二重占有された状態は排除されるので、 f 電子の自由度はスピンの自由度で表される。この部分空間の基底は

$$f_\uparrow^\dagger |F\rangle, f_\downarrow^\dagger |F\rangle \quad (3.21)$$

と表される。ここで $|F\rangle$ は伝導電子がフェルミエネルギーまで詰まった状態を表す。この部分空間の有効相互作用は、(3.1) の混成項を摂動として 2 次摂動により、

$$H_{\text{int}} = H_{\text{hyb}} \frac{1}{E - H_0} H_{\text{hyb}} \quad (3.22)$$

と求めることができる。ここで、 H_{hyb} は混成項

$$H_{\text{hyb}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} (V_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger f_\sigma + \text{h.c.}) \quad (3.23)$$

であり、 H_0 は (3.1) で混成項を除いたハミルトニアンであり、 E は無摂動状態の基底状態のエネルギーである。基底 (3.21) を始状態、および終状態として 2 次摂動のプロセス (3.22) を計算することにより、

$$H_{\text{int}} = K \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \sum_{\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + J s_c \cdot \mathbf{S} \quad (3.24)$$

が得られる。ここで、 s_c は伝導電子のスピン演算子であり、パウリ行列ベクトル $\sigma_{\alpha\beta}$ を用いて

$$s_c \equiv \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \sum_{\alpha\beta} c_{\mathbf{k}'\alpha}^\dagger \sigma_{\alpha\beta} c_{\mathbf{k}\beta} \quad (3.25)$$

と定義される。 S は局在スピンの演算子であり、スピン演算子ベクトルの成分は $S_+ = f_\uparrow^\dagger f_\downarrow$, $S_- = f_\downarrow^\dagger f_\uparrow$, $S_z = (f_\uparrow^\dagger f_\uparrow - f_\downarrow^\dagger f_\downarrow)/2$ と表される。 K と J は、それぞれ

$$K = \frac{V^2}{2} \left[-\frac{1}{\varepsilon_f} - \frac{1}{\varepsilon_f + U} \right], \quad J = 2V^2 \left[\frac{1}{-\varepsilon_f} + \frac{1}{\varepsilon_f + U} \right], \quad (3.26)$$

与えられる。(3.24)において、 K の項はスピンの依存しないポテンシャル散乱を表し、 J の項がスピンに依存する散乱を表す。(3.26)で $\varepsilon_f < 0$, $\varepsilon_f + U > 0$ の場合に $J > 0$ となり、伝導電子のスピンと局在スピンの間に反強磁性的な交換相互作用がはたらくことがわかる。また、対称条件 $-\varepsilon_f = \varepsilon_f + U$ が成り立つとき、平均の f 電子数が正確に 1 に等しくなるが、このとき、 $K = 0$ となるのでポテンシャル散乱はなくなり、 $J = 8V^2/U$ となる。以上より、アンダーソンモデル (3.1) について、(3.20) の条件のもとでの部分空間を記述する有効ハミルトニアンとして、

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + J s_c \cdot S \quad (3.27)$$

が得られる⁵。 f 電子の電荷のゆらぎを無視して、伝導バンドを構成する伝導電子と 1 個の局在 f スピンが反強磁性的な交換相互作用をする ($J > 0$) このモデルを、近藤モデル (あるいは c - f 交換モデル) とよぶ⁶。

3.3.2 電気抵抗極小現象

前節で導出した近藤モデルに基づいて、電気抵抗極小現象がどのように説明されるかをみてみよう [3]。

一般に、フェルミ球の外側の $\mathbf{k}\sigma$ の電子が $\mathbf{k}\sigma$ に散乱される確率は、

$$W(\mathbf{k}\sigma \rightarrow \mathbf{k}'\sigma') = 2\pi |\langle \mathbf{k}'\sigma' | T | \mathbf{k}\sigma \rangle|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \quad (3.28)$$

与えられる。ただし、 T は散乱の T 行列

$$T = H' + H' \frac{1}{E - H_c} H' + \dots \quad (3.29)$$

である。ここで、 H_c は伝導電子のハミルトニアン、すなわち $H_c = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}$ であり、 H' は相互作用項である。近藤モデル (3.27) の場合、 $H' = J s_c \cdot S$ である。また、 $|\mathbf{k}\sigma\rangle$ はフェルミ球の外側の $\mathbf{k}\sigma$ に電子がいる状態、すなわち $|\mathbf{k}\sigma\rangle = c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger |F\rangle$ を表す。

(3.29) を用いて、伝導電子の散乱振幅 $\langle \mathbf{k}' \uparrow | T | \mathbf{k} \uparrow \rangle$ を計算すると、1 次の項 (最低次のボルン近似) は、

$$T_1(\mathbf{k}' \uparrow, \mathbf{k} \uparrow) = \langle \mathbf{k}' \uparrow | H' | \mathbf{k} \uparrow \rangle = \frac{J}{2N} S_z \quad (3.30)$$

となり、温度に依存しない結果が得られる。近藤は、2 次の項 (2 次のボルン近似) の中に、 $-\ln T$ の寄与をする散乱過程があることを見出した [3]。そのような散乱過程の一部を図 2(a)(b) に示す。それぞれの散乱振幅は、

$$T_{2a}(\mathbf{k}' \uparrow, \mathbf{k} \uparrow) = \langle \mathbf{k}' \uparrow | \sum_{\mathbf{k}''} \frac{\left(\frac{J}{2N} c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}''\downarrow} S_- \right) \left(\frac{J}{2N} c_{\mathbf{k}''\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} S_+ \right)}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}''}} | \mathbf{k} \uparrow \rangle \quad (3.31)$$

$$T_{2b}(\mathbf{k}' \uparrow, \mathbf{k} \uparrow) = \langle \mathbf{k}' \uparrow | \sum_{\mathbf{k}''} \frac{\left(\frac{J}{2N} c_{\mathbf{k}''\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} S_+ \right) \left(\frac{J}{2N} c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}''\downarrow} S_- \right)}{\varepsilon_{\mathbf{k}''} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}} | \mathbf{k} \uparrow \rangle \quad (3.32)$$

となる。この二つの寄与を合わせると、

$$T_{2a+2b}(\mathbf{k}' \uparrow, \mathbf{k} \uparrow) = \left(\frac{J}{2N} \right)^2 \sum_{\mathbf{k}''} \left[\frac{1 - f(\varepsilon_{\mathbf{k}''})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}''}} S_- S_+ - \frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k}''})}{\varepsilon_{\mathbf{k}''} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}} S_+ S_- \right] \quad (3.33)$$

⁵この結果は、Schrieffer-Wolff 変換とよばれる正準変換によっても導くことができる [11]。

⁶遷移金属元素が磁性不純物であった近藤問題の歴史的経緯から、 s - d モデルとよばれていた。

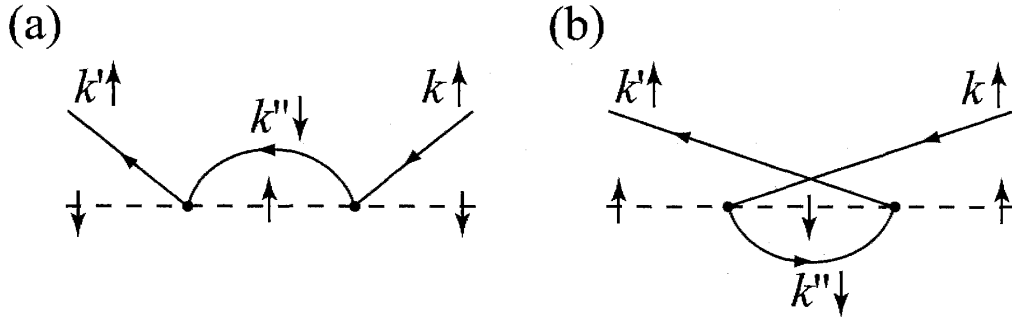


図 2: 電気抵抗に $-\ln T$ 依存性を与える散乱の 2 次過程。時間の流れは右から左に進んでいる。(a) は $k \uparrow$ の伝導電子が局在スピンの散乱されて $k'' \downarrow$ の中間状態をとり、さらに局在スピンの散乱されて $k' \uparrow$ の終状態をとるプロセスを表す。(b) は局在スピンの散乱によりフェルミ球の中から電子がたたきあげられて $k' \uparrow$ の電子状態が生成され、フェルミ球には $k'' \downarrow$ のホールができたところに、 $k \uparrow$ の電子が局在スピンの散乱されて入ってくるプロセスを表す。

となる。ここで、(3.28) より、始状態と終状態のエネルギーが等しい場合、 $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}'}$ に注意すると、右辺の最後の 2 項の和は、

$$\left(\frac{J}{2N}\right)^2 \sum_{\mathbf{k}''} \frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k}''})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}''}} [S_-, S_+] \approx -\frac{J^2}{4N} D_c(\varepsilon_F) \ln\left(\frac{T}{W}\right) [S_-, S_+] \quad (3.34)$$

となり、 $-\ln T$ が現れることがわかる。ここで、 $2W$ は伝導電子のバンド幅であり、一定の状態密度 (スピンあたり) $D_c(\varepsilon_F)$ をもつとした。また、フェルミ準位近傍の電子の散乱を考えているので、 $|\varepsilon_{\mathbf{k}}| \ll W$, かつ $|\varepsilon_{\mathbf{k}}| \sim T$ を用いた。

電気伝導率の Drude の公式は $\sigma = (ne^2\tau)/m$ と与えられるので、電気抵抗は $\rho = 1/\sigma = m/(ne^2\tau)$ となることからわかるように、抵抗は電子の散乱の緩和時間 τ の逆数に比例する。一方、緩和時間は $1/\tau = \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} W(\mathbf{k}\sigma \rightarrow \mathbf{k}'\sigma')$ の関係があるので、(3.28) と (3.29) を用いることにより第 2 ボルン近似での電気抵抗は、

$$\rho(T) = \rho_B \left[1 - 2JD_c(\varepsilon_F) \ln\left(\frac{T}{W}\right) \right] \quad (3.35)$$

と求められる。ここで、 $\rho_B = \rho_s(\pi JD_c(\varepsilon_F))^2 S(S+1)$ は最低次のボルン近似による電気抵抗値である。 $\rho_s = 4\pi\hbar/ne^2k_F$ は s 波散乱から生じる電気抵抗の最大値であり、ユニタリティ極限の抵抗値とよばれている。(3.34) で $-\ln(T/W)$ という対数項が現れた原因として、次のことが重要である。

- (1) $[S_-, S_+] \neq 0$ 、つまり、局在スピンの S_- と S_+ の非可換性という量子力学的な効果から生じている。
- (2) 中間状態のフェルミ分布関数が現れることからわかるように、局在スピンを介しての伝導電子間の多体的な散乱である。
- (3) フェルミ分布関数 $f(\varepsilon)$ の鋭い変化、つまり金属のフェルミ面が存在する。

これにより、電気抵抗が $-\ln T$ の増大を示す機構は解明された [3]。すなわち、磁性不純物による抵抗 (3.35) と格子振動による抵抗 (T^5 に比例する) の和により、図 1 の電気抵抗極小現象は説明された。

しかしながら、抵抗の表式 (3.35) において、たとえば $JD_c(\varepsilon_F) \ll 1$ であっても、降温とともに対数項が増大するために摂動の高次項が増大し、 J についての摂動論が破たんすることがわかる。すなわち、低温では J の高次項が重要になる。図 1 に示すように、現実には電気抵抗は低温で発散することなく一定値 ρ_0 に落ち着く。近藤理論 [3] が提出された後、 $-\ln T$ で抵抗が増大する温度からさらに低温 ($T \rightarrow 0$) にかけての物理量の振る舞いをいかに理解するかが、問題であった。

Abrikosov は J の高次項のうち最も発散の強い項の和を無限次までとることにより、有効交換相互作用が

$$J_{\text{eff}} = \frac{J}{1 - D_c(\varepsilon_F) J \ln(W/T)} \quad (3.36)$$

のように表されることを示した [12]。すなわち、電気抵抗のボルン近似の最低次の表式 ρ_B において、 J をこの $J_{\text{eff}}(T)$ に置き換えれば、高次の摂動を取り入れた結果が得られる。磁化率 χ についても同様である [13]。この $J_{\text{eff}}(T)$ は $T = W \exp[-1/(JD_c(\varepsilon_F))]$ という温度で発散し、局在スピンと伝導電子がスピン 1 重項を作って消失していることを示唆している。この特徴的温度は、近藤温度 T_K とよばれるエネルギースケールであることが次節で示される。

このような、高温から温度が T_K に近づくにつれて J による摂動論が破たんする振る舞いについて、芳田は基底状態で非磁性の 1 重項束縛状態が形成される前ぶれであると考え、変分法により基底状態の波動関数の考察を行った [14]。その結果、近藤モデル (3.27) の基底状態は、局在スピンの $\xi \sim v_F/T_K$ 程度の広がりをもった伝導電子スピンによって遮蔽され、スピン 1 重項の束縛状態⁷を形成することを示した [14]。

3.3.3 スケーリングの考え方

前節で、近藤モデルの反強磁性交換相互作用 J を有効相互作用 $J_{\text{eff}}(T)$ でおきかえれば、 J の高次の摂動の効果を取り入れることができることを述べたが、これは系の低エネルギー状態を記述する有効交換相互作用の温度変化を求めたことに対応する。このような、温度スケールの変化に対する相互作用の変化、すなわち、スケーリングの考え方の重要性が P. W. Anderson によって指摘され [15]、近藤効果の理解に不可欠な繰り込み群の概念の形成につながった [16]。本節では、Poor man's scaling とよばれる Anderson のスケーリング理論を紹介する。

(3.27) の近藤モデルについて、 $H_c = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}$ 、 $H' = J s_c \cdot \mathbf{S}$ とおくと、ハミルトニアンは

$$H_{\text{eff}} = H_c + H' \quad (3.37)$$

と表される。このときエネルギー ε をもつ電子の H' による散乱の T 行列は、

$$T(\varepsilon) = H' + H' G_0(\varepsilon) T(\varepsilon) \quad (3.38)$$

で与えられる。ここで、 $G_0(\varepsilon) = 1/(\varepsilon - H_c)$ である。今、フェルミエネルギー近傍の電子 $|\varepsilon| \ll W$ に対して、伝導電子帯のうち中間状態として、高エネルギーの散乱プロセスを与えるバンド端の状態を消去したときに、散乱の T 行列を不変に保つような、有効交換相互作用 J を求めよう。

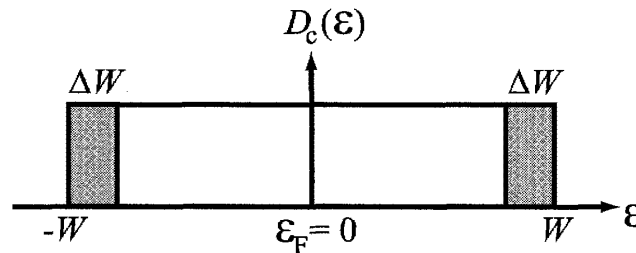


図 3: 伝導電子のバンド幅を $[-W, W]$ から $[-W + \Delta W, W - \Delta W]$ へ縮める。フェルミエネルギーを $\varepsilon_F = 0$ とする。

そのために、中間状態として $W - \Delta W < |\varepsilon| < W$ の高エネルギー状態をとる $G_0(\varepsilon)$ を $G_0^{\text{h}}(\varepsilon)$ 、それ以外の低エネルギー側の状態をとる $G_0(\varepsilon)$ を $G_0^{\text{l}}(\varepsilon)$ と区別して表記すると、

$$T(\varepsilon) = H' + H' G_0^{\text{h}}(\varepsilon) T(\varepsilon) + H' G_0^{\text{l}}(\varepsilon) T(\varepsilon) \quad (3.39)$$

と表される (図 3)。ただし、 $G_0(\varepsilon) = G_0^{\text{l}}(\varepsilon) + G_0^{\text{h}}(\varepsilon)$ である。これより、 $[1 - H' G_0^{\text{h}}(\varepsilon)] T(\varepsilon) = H' + H' G_0^{\text{l}}(\varepsilon) T(\varepsilon)$ なので、低エネルギー側の中間状態のみをとる散乱

$$T(\varepsilon) = \tilde{H}' + \tilde{H}' G_0^{\text{l}}(\varepsilon) T(\varepsilon) \quad (3.40)$$

の形に表すことができる。ここで、 \tilde{H}' の中に高エネルギーの中間状態をとるプロセスがおしこめられて、

$$\tilde{H}' = [1 - H' G_0^{\text{h}}(\varepsilon)]^{-1} H' = H' + H' G_0^{\text{h}}(\varepsilon) H' + \dots \quad (3.41)$$

となっている。(3.38) と (3.40) は見かけ上、同じ形をしている。このことは、バンド幅 $[-W, W]$ で H' による散乱と、バンド幅 $[-W + \Delta W, W - \Delta W]$ で \tilde{H}' による散乱が等価であることを示している。このとき、 ΔW の変化に対する J の変化を求めよう。

⁷近藤-芳田 1 重項、あるいは近藤シングレットともよばれる。

(3.41) の最右辺で $O(H'^2)$ までをとると、 J の 2 次摂動により、

$$\Delta H' \equiv \tilde{H}' - H' = -\Delta W \frac{D_c(\epsilon_F)}{\epsilon - W} J_{\text{eff}}^2 s_c \cdot S \quad (3.42)$$

と求めることができる。バンドの片幅の減少分 ΔW を無限小にとり、 $\Delta W = -dW$ とすると、これがもとの H' で交換相互作用 J が dJ だけ変化したことに対応するので、

$$\frac{dJ_{\text{eff}}}{dW} = -\frac{D_c(\epsilon_F)}{W} J_{\text{eff}}^2 \quad (3.43)$$

が得られる。ただし、今フェルミ準位近傍の電子の散乱について考えているので $\epsilon = 0$ とおいた。これをスケーリングの方程式、あるいは繰り込み群方程式という。バンド幅 $2W$ のとき $J_{\text{eff}}(W) = J$ の条件のもとでこれを解くと、

$$J_{\text{eff}} = \frac{J}{1 - JD_c(\epsilon_F) \ln\left(\frac{W}{W_{\text{eff}}}\right)} \quad (3.44)$$

が得られる。(3.44) により、 W_{eff} を W から小さくしていくと、有効交換相互作用 J_{eff} が増大し、 $W_{\text{eff}} = W \exp[-1/(JD_c(\epsilon_F))]$ で発散することがわかる。この特徴的エネルギーを温度で表したものを近藤温度 T_K とよぶ。

$$T_K = W \exp\left[-\frac{1}{JD_c(\epsilon_F)}\right] \quad (3.45)$$

つまり、 J がどんなに小さくても反強磁性的な相互作用をもつ ($J > 0$) ならば、エネルギースケールを小さくしていくと $J = \infty$ の固定点に向かうことを示している (図 4)。これは、はじめ大きなエネルギースケールでみた場合 ($W_{\text{eff}} = W$: $T \gg T_K$ の高温領域に対応する) には、 J が小さく、弱結合領域にいてほとんど自由な局在スピンとしてみえていたものが、小さなエネルギースケールでみていく ($W \rightarrow T_K$ に近づく; すなわち、 $T \rightarrow T_K$ の低温にむかうことに対応する) と、局在スピンの伝導電子のスピンと 1 重項を強固に形成する強結合領域に向かうことを示している。このことから、このスケーリングの描像は高温側の極限と低温側の極限を概念的につなぐものとなっていることがわかる。つまり、伝導電子のバンド幅 $2W$ を小さくすることは、系の温度 T を下げることに相当している。実際、(3.44) で $W_{\text{eff}} = T$ とおけば、Abrikosov による J の摂動級数の最強発散項を集めた結果 (3.36) と一致する [12]。これにより、温度 T における物理量は、繰り込まれた交換相互作用 $J_{\text{eff}}(T)$ を用いることにより得られると解釈することができる [12, 13]。

ここで行った摂動論的繰り込み群は J の 2 次摂動なので、図 4 の $J = 0$ 近傍で正しい結果を与えるものであり、 $J = \infty$ の発散は理論の適用範囲を超えている。しかしながら、後で述べる Wilson の数値繰り込み群という J の強結合極限までを正しく記述できる理論的枠組みの登場によって、 $W_{\text{eff}} \approx T_K$ 以下のエネルギースケールではスピン 1 重項状態が形成され始めるという正しい描像を与えていることがわかっている。

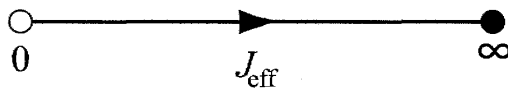


図 4: 近藤モデル (3.27) の繰り込みによる有効相互作用の変化

Wilson は Anderson のスケーリングの考え方を発展させ、数値的繰り込み群 (Numerical Renormalization Group (NRG)) の方法を開発した [16]。Anderson のスケーリングでは、ハミルトニアンは近藤モデルのまま不変で、高エネルギーの中間状態を消去することで有効相互作用の変化を求めたが、Wilson の繰り込み群では、高エネルギー状態を消去するとともに状態空間の再規格化を行うことで、低エネルギーの有効ハミルトニアンが変換されていく繰り込み群変換を考案した。こうして T_K の高温側から十分低温側に至るまで、近藤モデルの物理量を連続的に求めることがはじめて可能となった。その結果、低エネルギーの励起を記述する有効ハミルトニアンはアンダーソンモデルと同じ形を示すことが示され、降温とともに近藤 1 重項状態が形成されることが示された。また、物理量の温度依存性が T_K でスケールされることが示され、近藤温度 T_K が系の特徴的エネルギースケールであることが示された。さらに、ウィルソン比 $R \equiv (\chi T/C)/(\chi_0 T/C_0)$ (ここで、 C_0, χ_0 は自由電子系の比熱と磁化率であり、 C, χ は不純物 (f 電子) の比熱、磁化率である) が J によらず $R = 2$ であることもはじめて明らかとなった [16, 17]。

Nozières は Wilson の結果に着目して、不純物による伝導電子の散乱問題ですべての情報を含む位相シフトに基づいて局所フェルミ液体論を構成した [18]。これにより、Wilson の低温の結果を現象論的に記述できることを示し、低温極限での電気抵抗の T^2 の振る舞いを導いた。

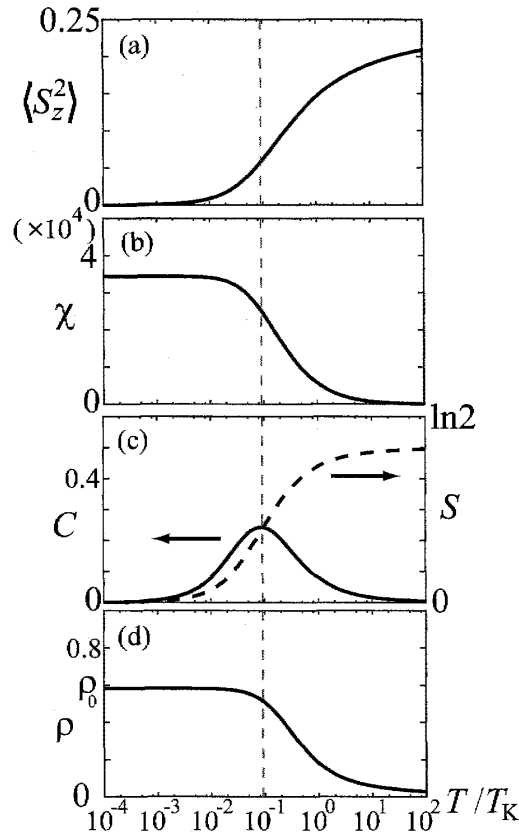


図 5: アンダーソンモデルにおける f 電子の (a) 磁気モーメント、(b) 磁化率、(c) 比熱、(d) 電気抵抗の温度依存性。(c) の点線はエントロピー。(ε_f = -0.6, V = 0.18, U = 1.2, ただし、伝導電子のバンド幅は 2W = 2 でハーフフィリングの場合のウィルソンの数値繰り込み群による計算結果。西山真哉氏より提供。温度は (3.46) でスケールしており、点線は Wilson の関係式 $4T_K = 0.413\mu_B^2/\chi(0)$ による T_K [26]。)

近藤効果の問題は、部分波分解を用いて s 波散乱のみを考えるので 1 次元の問題に帰着させることができる。これにより、はじめ近藤モデル (3.27) について [19, 20]、その後アンダーソンモデル (3.1) について [21]、ペーテ仮説に基づく厳密解によって種々の熱力学量が求められた。これにより、アンダーソンモデルで比熱や磁化率をはじめとする物理量が、 $U = 0$ から $U < \infty$ まで連続的に変化し、途中で特異点が存在しないことが厳密に示された [22]。フェルミ液体論の核心である、断熱接続の概念が実際に証明された数少ない例の一つとなっている。

また、Non-Crossing Approximation (NCA)[23]、NRG 法 [24, 25, 26] やモンテカルロ法 [27, 28] などの数値計算を用いた動的物理量の計算手法も開発されており、共形場理論による動的物理量の指数の解析的な表式も求められている [29]。

3.4 アンダーソンモデルからみた近藤効果

3.2 節と 3.3 節で、アンダーソンモデル (3.1) について $U = 0$ からのアプローチと $V = 0$ からのアプローチをみてきたが、ここで、全体像をまとめよう。

まず、近藤温度 T_K を U で表すことを考える。(3.26) のところで述べたように、電子-正孔対称条件のもとでは、 $J = 8V^2/U$ なので

$$T_K = W \exp\left(-\frac{\pi U}{8\Delta}\right) \quad (3.46)$$

と表される。

図 5 に NRG 法によるアンダーソンモデルの基本的な物理量の温度依存性を示す。高温でキュリー則にしたがう f 電子の磁気モーメントが、近藤温度 T_K を境に降温とともに伝導電子のスピンにより遮蔽されて消失し、f スピンと伝導電子

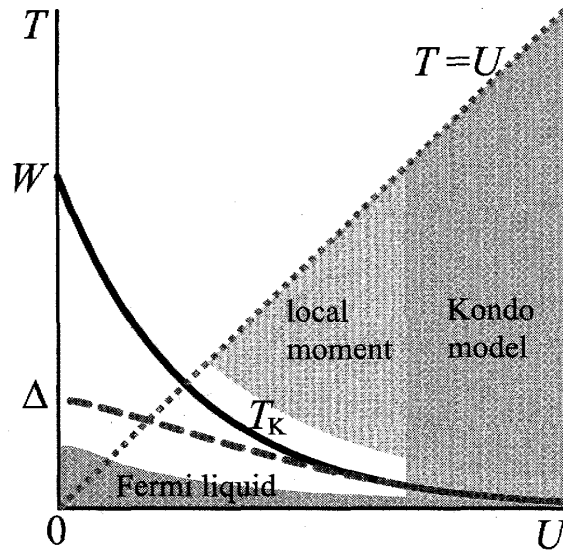


図 6: アンダーソンモデルからみた近藤効果の概念図。実線は近藤温度 T_K の U 依存性 (3.46) を示す。破線は特徴的エネルギー Γ (3.19) を示す。点線は $T=U$ で、 U が大きいとき、 $T \sim U$ で不純物のエントロピーが高温側の $\ln 4$ から低温側の $\ln 2$ に移り変わる。local moment と図示した領域は、図 5(c) で $S \sim \ln 2$ となる領域 (図 5(a) で $\langle S_z^2 \rangle \sim 1/4$ となる領域) に対応するが、波線より高温側 ($T > \Gamma$) で、帯磁率はキュリーの振る舞い $\chi(T) \sim 1/T$ を示す。 $\chi(T) \sim 1/T$ となる領域は、 $T > U$ の領域まで広がっている。

のスピンの 1 重項状態を形成する。それに対応して、不純物あたり $\ln 2$ のエントロピーが降温とともに T_K 付近で減少するので、比熱はピークをもつ。電気抵抗は T_K 付近で $-\ln T$ の依存性を示しながら降温とともに増大し、低温で T^2 の依存性を示しながらユニタリティ極限とよばれる残留抵抗値 ρ_0 に到達する。 $T=0$ 近傍では、不純物 (f 電子) の比熱、磁化率はそれぞれ $C = \gamma_e T$, $\chi \approx \mu_B^2 D_F^f$, $\gamma_e \propto D_F^f \propto T_K^{-1}$ のフェルミ液体の振る舞いを示す。

図 6 にアンダーソンモデルの温度 T とクーロン相互作用 U の相図の概念図を示す。実線は T_K の U 依存性 (3.46) を示す。3.2 節の $U=0$ からのアプローチは図の左側から、3.3 節の $V=0$ からのアプローチは図の右側から近づくことに対応している。近藤モデルはアンダーソンモデルで U が大きい場合の有効モデルとして導出されたので ((3.20) 参照)、 U が大きいところで 2 つのモデルの基底状態は一致する。ただし、 $T=0$ の基底状態について、図の右端 ($U = \infty$, すなわち $J=0$) から $1/U$ (つまり J) の摂動展開を行おうとすると困難に直面することがわかる。すなわち、 $T_K = W \exp[-1/(JD_c(\epsilon_F))]$ の表式から、 $J = 8V^2/U = 0$, すなわち $U = \infty$ は J の関数としてみたときに真性特異点となっており、 J についての摂動論が破たんすることがわかる。一方、図の左端から U についての摂動展開を行うことにより、 U が大きい領域に近づくことができる。すなわち、 $T=0$ の基底状態では、 $U=0$ の常磁性状態 (すなわち、スピン 1 重項状態) から断熱接続により状態が連続的につながっているので、フェルミ液体論により U が大きい場合の基底状態もスピン 1 重項状態であることが理解できる。近藤効果の最も重要な意義は、 U が大きい場合に高温から温度を下げていったときに、局在磁気モーメントが伝導電子のスピンにより遮蔽されてスピン 1 重項を形成するプロセスにおいて、高エネルギーから低エネルギーへの状態の間の階層構造をつなぐ、繰り込みの概念が必要であることが明らかとなったことである。つまり、局在した f 電子が伝導電子との弱い混成 V (反強磁性的交換相互作用 J) を通じて遍歴性を獲得するプロセスの解明が、近藤効果の問題の中心課題であったということが出来る⁸。

ここまでは、無限個の伝導電子の中に 1 個の f 電子が存在する系を考えてきたが、f 電子を周期的に並べた系では何が起こるのであろうか? 本来、局在性の強い f 電子が近藤効果を通じて遍歴性を獲得し、それらが集団でどのように振舞うかが、次節の重い電子系の問題である。

⁸近藤効果の問題のテキストとして、文献 [8, 9, 30, 31, 32] を参照。

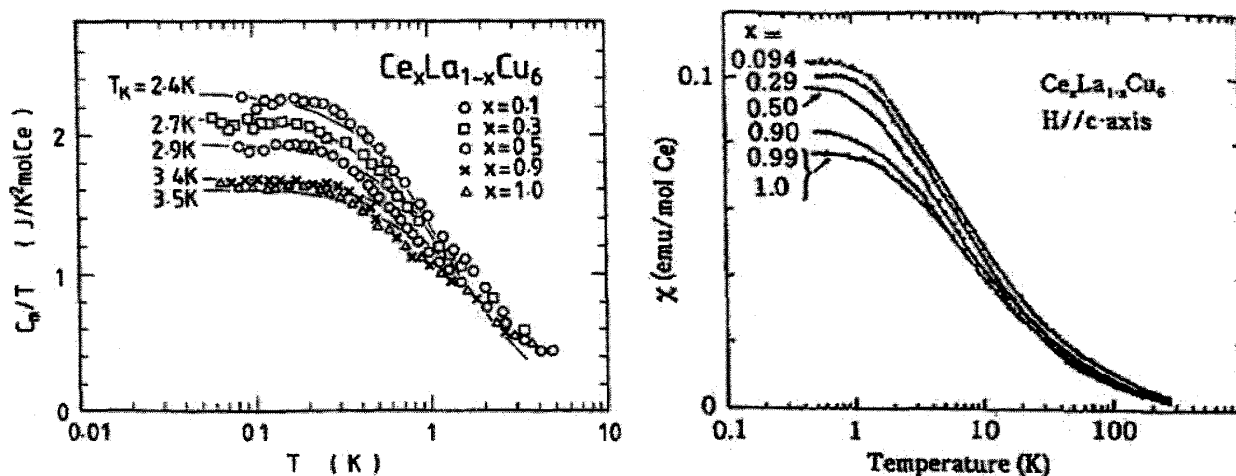


図 7: $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ の (a) 比熱と (b) 磁化率の温度依存性 [43, 44]。

4 重い電子系

実験により重い電子系が報告された最初の例は $CeAl_3$ で、1975 年の事である [33]。 $CeAl_3$ における電子比熱係数 γ_e 値は $1600 \text{ mJ}/(\text{mole} \cdot \text{K}^2)$ に達し、通常の金属に比べて 3 桁も大きい。さらに、1979 年に F. Steglich によって、重い電子的振る舞いを示す $CeCu_2Si_2$ において超伝導が発見された [34]。その後 4f 電子を含む Ce のほか、Pr、Yb などの希土類元素、5f 電子を含む U、Np、Pu などのアクチノイド元素を含む金属化合物の中で、低温での電子の有効質量が真空中での値の 100 倍から 1000 倍に達する現象が観測され、重い電子系とよばれている [35, 36, 37]。この章では、重い電子系の基本的な物性を概観し、重い電子状態がなぜ生じるのか、なるべく直感的に理解することを目的として解説を行う⁹。

4.1 重い電子系の典型的な振る舞い

まず典型的な重い電子系物質 $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ の比熱と磁化率を見てみよう。図 7 (a),(b) に $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ の比熱 $\gamma_e \equiv C_V/T$ と磁化率 $\chi(T)$ を示す。 $T < 1 \text{ K}$ の低温領域で、(2.4)、(2.5) にしたがうフェルミ液体的振る舞いを示している。注目すべき点は、低温でのその大きさである。通常の電子間の相互作用が小さい金属では、典型的な値として電子比熱係数は $\gamma_e \sim 1 \text{ mJ}/\text{mol} \cdot \text{K}^2$ 、磁化率は $\chi \sim 10^{-4} \text{ emu}/\text{mole}$ の値をもつが、図 7(a),(b) が示すように、この系ではそれらの約 10^3 倍も大きな値をもっている。電子数密度は通常金属とほぼ同程度であるので、(2.6) より、この結果は、電子の有効質量が約 1000 倍も増大している、すなわち

$$m^* \sim 10^3 m \quad (4.1)$$

という重い電子の状態が実現していることを意味している。また、図 7 (a)、(b) よりフェルミ液体的振る舞いがみえる特徴的温度は、おおよそ $T_F^* \sim 10 \text{ K}$ であることがわかる。通常金属のフェルミ温度は約 $1 \text{ eV} \sim 10^4 \text{ K}$ であることから、この系では系の特徴的温度が約 10^3 倍小さくなったこと、すなわち (2.7) の関係が成り立っていることがわかる。

また、図 7 (b) において、磁化率は $T > 10 \text{ K}$ の広い温度領域でキュリー則にしたがっており、Ce 濃度を変えてもほぼ同じ温度依存性を示している。これは、高温領域において Ce サイトの局在磁気モーメントが単独で揺らいでいることを意味している。熱力学の関係式 $C_V/T = (\partial S/\partial T)_V$ を用いて、エントロピーは $S = \int_0^T dT C_V/T$ により比熱のデータから見積もることができる。それによると、高温では $S/N = \ln 2$ の値をもつことがわかるので、サイトあたりに縮退度 2 をもつ磁気モーメントが存在していることがわかる。通常の金属であれば電子 1 個あたりのエントロピーがこのような大きな値をもつようになる温度はフェルミ温度 $T_F \sim 10^4 \text{ K}$ 程度的高温領域である。一方、図 7 (a)、(b) が示すように、重い電子系ではフェルミ温度が繰り込まれて $T_F^* \sim 10 \text{ K}$ まで抑制された結果、 $T_F^* < T \ll T_F$ の低温まで約 $\ln 2$ の大きなエントロピーが生き残り、 $T < T_F^*$ になってエントロピーが急激に 0 にむかうことを意味している (図 8 参照)。低温極限では $C_V = \gamma_e T$ であるから、エントロピーも $S = \gamma_e T$ と表されるので、これが重い電子系において大きな電子比熱係数 γ_e 、すなわち、大きな電子の有効質量 m^* が生じることに対応していることがわかる。

⁹重い電子系のテキストは文献 [9, 38, 31, 32, 39, 40, 41, 42] など、重い電子系の研究分野を切り拓いてきた研究者自身による優れた教科書・解説がある。本章の解説は筆者自身が学生時代に若手学校で教えた、文献 [39] に多くを依っている。

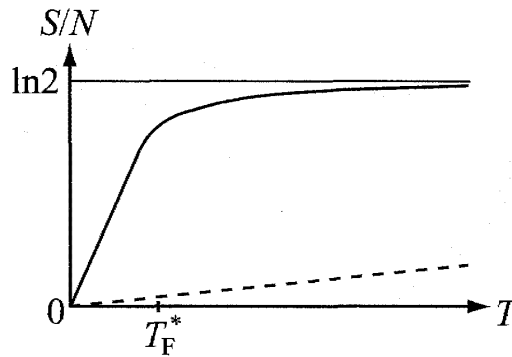


図 8: サイトあたりの電子のエントロピーの温度依存性の概念図 [39]。横軸は温度 T で、実線は重い電子系金属、破線は自由電子系のエントロピー。重い電子系では有効フェルミ温度 T_F^* 程度の温度より低温で $\ln 2$ から 0 に向かう。

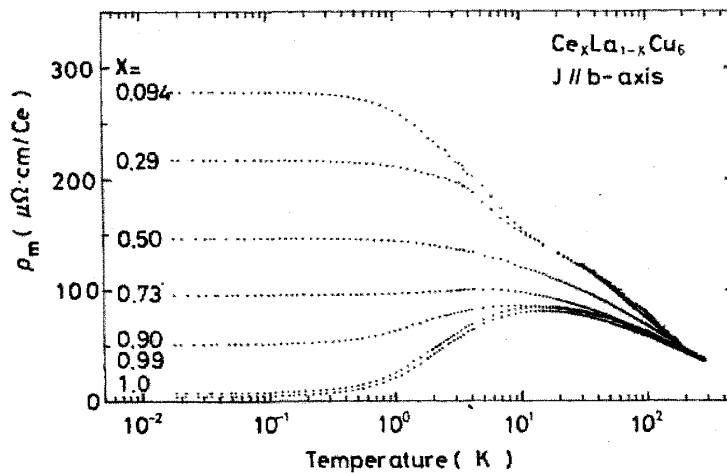


図 9: $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ の Ce mol あたりの電気抵抗率の温度依存性 [44]。

図 9 は、 $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ の電気抵抗率の温度依存性を示す。 $x = 1$ のとき $T < T_F^* \sim 10$ K の低温領域で $\rho(T) \sim T^2$ のフェルミ液体的な振る舞いを示している。 $T > T_F^*$ では $\rho(T) \sim -\ln T$ の振る舞いを示しているが、Ce 濃度を $x = 1$ から減らしていても log 的な温度依存性を示していることから、これは上述したように、Ce サイトで独立にふるまっている局在磁気モーメントが存在し、伝導電子がそれに散乱されることによって生じる「近藤効果」が起こっているためと考えられている。このように、 $T \sim T_F^*$ 付近で電気抵抗率 $\rho(T)$ が山をもつ振る舞いは、他の Ce を含む重い電子系物質でもよくみられる。

4.2 重い電子はなぜ生じるのか？

前節で、典型的な重い電子的振る舞いを示す Ce 化合物の物性を概観したが、重い電子の状態がなぜ生じるのか、その起源を理解するために、Ce 原子の電子状態を具体的にみてみよう。

重い電子状態を示す Ce 化合物では Ce イオンは +3 価に近い価数をもっている。図 10 に Ce 原子の電荷密度の動径分布を示す。Ce 原子の電子配置は、

$$Ce : 4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2 \tag{4.2}$$

であるので、 $5d^1 6s^2$ が価電子となり、結晶中を動き回る伝導電子となる。すなわち Ce^{+3} のとき、 $5s, 5p$ 軌道が最外閉殻でイオン半径を与えており、 $\dots 5s^2 5p^6$ (Xe の閉殻構造) $+ 4f^1$ の電子配置をとっている。図 10 に示すように、 $4f$ 電子の波動関数は原子核からボーア半径より内側にピークをもち、局在性が非常によい。また、軌道角運動量が $l = 3$ と大きいので、約 3000 K の大きさをもつスピン軌道相互作用が作用し、 $4f$ 電子のエネルギー準位は全角運動量 $J = l + s$ が

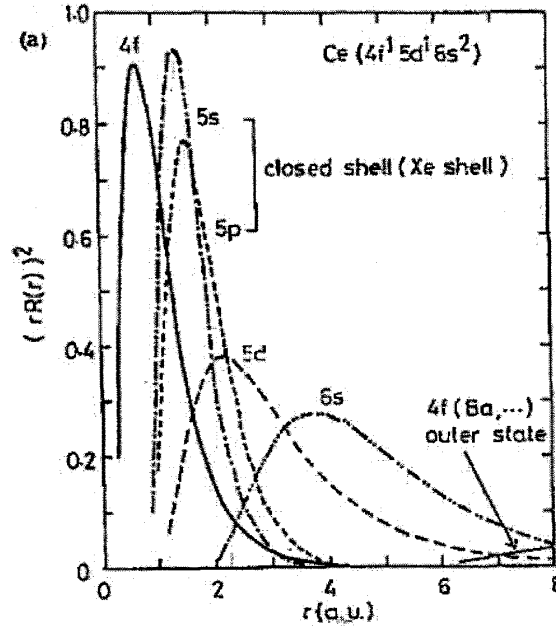


図 10: Ce 原子の電荷の動径分布 [45]。距離の単位はボア半径。

7/2 と 5/2 の状態に分裂する (図 11)。 $J = 5/2$ の 6 重に縮退した状態は、さらに結晶場により分裂し、一般には 3 つの Kramers 2 重項に分裂する。4f 電子の局在性がよいため、結晶場の分裂幅はスピン軌道相互作用による分裂幅よりはるかに小さい。

4f 電子の波動関数の局在性がよいため、同じ軌道にもう一つの電子が入ろうとすると大きなクーロン斥力 ($U \sim e^2/(2a_B) \sim$ 約 10eV 程度) を感じるようになる。このクーロン斥力 U よりも、系のフェルミ準位 $\epsilon_F (= \mu)$ と f 電子のエネルギー準位 ϵ_f との差が十分小さい場合には ($U > \epsilon_F - \epsilon_f$)、図 11 の Kramers 基底 2 重項のうちどちらかの準位に 4f 電子が 1 個だけ入る状況が実現する。この Kramers 縮退の自由度がサイトあたり (Ce 原子あたり) $\ln 2$ のエントロピーを生み出している (図 8 参照)。

図 10 に示すように、4f 電子の波動関数の裾はボア半径を超えて外側に広がっており、周囲のイオンの電子から構成される伝導電子との混成 (c-f 混成という) が生じる。このとき、上で述べた、4f 電子が約 1 個の配置が実現するためには、c-f 混成によって生じた 4f 準位の幅 Γ が十分小さいことが必要である。すなわち、

$$U - (\epsilon_F - \epsilon_f) \gg \Gamma \tag{4.3}$$

が成り立つ必要がある。Ce 化合物では上で述べたように、4f 電子の局在性がよく、4f 電子の波動関数の裾野の部分伝導電子と混成するので c-f 混成強度が小さいことから、条件 (4.3) が満たされ易い状況が実現している。また、c-f 混成を通じて 4f 電子の磁気モーメント (すなわち、擬スピン、以下では混同の恐れがないときは単に「スピン」とよぶ) は反転できるから、「スピン」が一定の成分を保持できるのは時間間隔 \hbar/Γ に限られる。したがって、前節の有効フェルミ温度 T_F^* (図 8 参照) は、 $T_F^* \sim \Gamma$ で与えられる (3.2.3 節参照)。つまり、ほとんど局在しかかった 4f 電子が、伝導電子との弱い混成を通じて遍歴性を獲得した結果、通常金属のフェルミ温度よりも著しく小さな特徴的エネルギースケール $T_F^* \sim \Gamma \ll T_F$ が実現し、そのために重い電子状態が生じたと理解することができる。

次節では、本節での重い電子状態の形成についての直感的な理解が、理論模型に基づいてどのように定式化され、定性的・定量的に理解されるかをみていこう。

4.3 重い電子系におけるフェルミ液体論 [46]

前節で述べたような、重い電子系が実現する Ce 化合物のミニマル模型として、f 電子の結晶場準位と伝導電子のエネルギーバンド、それに両者 (f 電子と伝導電子) が混成した系を記述するハミルトニアンは、

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{i,m} \epsilon_{im} f_{im}^\dagger f_{im} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k},\sigma,i,m} \left(V_{\mathbf{k},\sigma,m} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger f_{im} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} + \text{h.c.} \right) + U \sum_{i,m,m'} f_{im}^\dagger f_{im} f_{im'}^\dagger f_{im'}$$

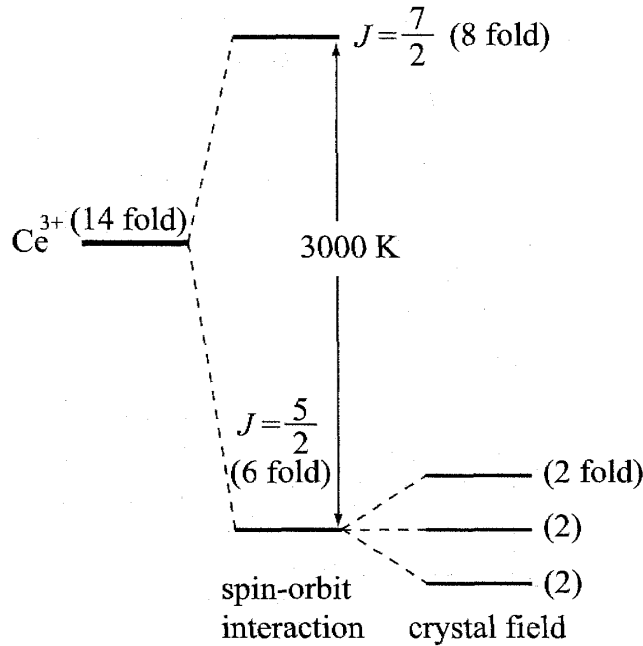


図 11: Ce^{3+} イオンの $4f$ 電子のエネルギー準位の概念図。() は縮退度を表す。

(4.4)

と表され、周期的アンダーソン模型とよばれている [47]。ここで、 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ は伝導電子のエネルギーバンド、 ε_{f_m} は f 電子のエネルギー準位 (m は結晶場準位を示す)、第 3 項は伝導電子と f 電子の混成 (c - f 混成) の効果を表し、最後の項は同一サイト上の f 電子間のクーロン斥力の効果を表す。 c - f 混成の行列要素 V は結晶場準位の波動関数の形を反映して一般に \mathbf{k} 、 σ 、 m 依存性をもつ [47, 48, 49]。

以下では、 f 電子がサイトあたりに約 1 個存在し、有効フェルミ温度 T_F^* が結晶場分裂幅よりも十分小さい場合を想定して、結晶場基底状態の Kramers 2 重項に着目し、それと伝導電子バンドが混成している系を考える。すなわち、 f 電子の結晶場の指標 m は基底 2 重項状態を表すものとする、伝導電子のスピンを混ぜるユニタリー変換によって伝導電子のスピ σ は結晶場の指標 m に置き換えることができる。これにより、(4.4) は、

$$H = \sum_{\mathbf{k}m} \left[\varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}m}^\dagger c_{\mathbf{k}m} + \varepsilon_f f_{\mathbf{k}m}^\dagger f_{\mathbf{k}m} + V_{\mathbf{k}} \left(c_{\mathbf{k}m}^\dagger f_{\mathbf{k}m} + \text{h.c.} \right) \right] + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (4.5)$$

と表される。ここで、 $n_{im} \equiv f_{im}^\dagger f_{im}$ であり、 \uparrow (\downarrow) は Kramers 縮退の指標 m (\bar{m}) (擬スピン) を表す。

この系のグリーン関数は、

$$\hat{G}(\mathbf{k}, \varepsilon) = \begin{bmatrix} \varepsilon - \xi_f - \Sigma_f(\mathbf{k}, \varepsilon) & -V_{\mathbf{k}} \\ -V_{\mathbf{k}} & \varepsilon - \xi_{\mathbf{k}} \end{bmatrix}^{-1}$$

と表される。いま系は f 電子と伝導電子の 2 成分から構成されているので、 2×2 の行列になる。ここで、 f 準位と伝導電子のバンドをフェルミ準位 μ から測るものとし、それぞれ $\xi_f \equiv \varepsilon_f - \mu$ 、 $\xi_{\mathbf{k}} \equiv \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu$ と定義される。 $\Sigma_f(\mathbf{k}, \varepsilon)$ は、クーロン斥力 U によって生じた f 電子の自己エネルギーである。これより、 f 成分のグリーン関数は、

$$G_{ff}(\mathbf{k}, \varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \xi_f - \Sigma_f(\mathbf{k}, \varepsilon) - \frac{|V_{\mathbf{k}}|^2}{\varepsilon - \xi_{\mathbf{k}}}} \quad (4.6)$$

となる。 $\varepsilon \sim 0$ 近傍で自己エネルギーを展開すると、

$$G_{ff}(\mathbf{k}, \varepsilon) \approx \frac{z}{\varepsilon - \tilde{\xi}_f - \frac{|V_{\mathbf{k}}|^2}{\varepsilon - \xi_{\mathbf{k}}} + i\gamma_{\mathbf{k}}} \quad (4.7)$$

となる。ここで、 z は繰り込み因子で

$$z \equiv \left[1 - \frac{\partial \Sigma_f}{\partial \varepsilon} \right]^{-1} \quad (4.8)$$

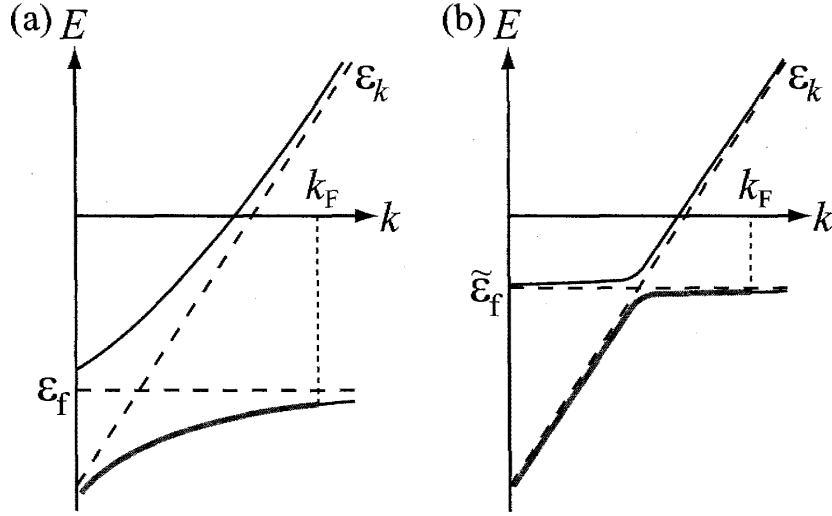


図 12: 周期的アンダーソン模型のエネルギーバンドの概念図。(a) $U = 0$ の場合、f 電子のエネルギー準位 ε_f (破線) と伝導電子のエネルギーバンド ε_k (破線) が混成して、混成バンド (実線) が形成される。(b) $U > 0$ の場合、繰り込まれた有効 f レベル $\tilde{\varepsilon}_f$ (破線) と伝導電子のエネルギーバンド (破線) が混成し、重い準粒子バンド (実線) が形成される。(a)(b) ともに同じフェルミ波数 k_F をもつ。

と定義される。これにより、繰り込まれた混成強度、f 準位、準粒子の減衰率は、それぞれ

$$\tilde{V}_{\mathbf{k}} = \sqrt{z} V_{\mathbf{k}}, \quad (4.9)$$

$$\tilde{\xi}_f = z [\xi_f + \Sigma_f(\mathbf{k}, 0)], \quad (4.10)$$

$$\gamma_{\mathbf{k}}(\varepsilon) = -z \text{Im} \Sigma_f(\mathbf{k}_F, \varepsilon), \quad (4.11)$$

と表される。(4.8)において、 U が 0 から増加するにつれて、繰り込み因子 z は 1 より小さくなる。(4.7)を $U = 0$ の場合、すなわち (4.6) で $\Sigma_f(\mathbf{k}, \varepsilon) = 0$ とおいたものと比べると、フェルミ準位近傍に関する限り、クーロン斥力の効果は混成行列要素 $V_{\mathbf{k}}$ が \sqrt{z} 倍だけ小さくなった効果と f 電子のエネルギー準位を ξ_f から $\tilde{\xi}_f$ だけシフトさせ、 $\gamma_{\mathbf{k}}$ だけ有限の幅が生じていることがわかる。準粒子の分散 $E_{\mathbf{k}}^{\pm}$ は、 $G_f(\mathbf{k}, \varepsilon)$ の極 $\det[\hat{G}^{-1}(\mathbf{k}, \varepsilon)] = 0$ により ($\gamma_{\mathbf{k}}$ を無視すると)、

$$\tilde{E}_{\mathbf{k}}^{\pm} = \frac{1}{2} \left[\tilde{\xi}_f + \xi_{\mathbf{k}} \pm \sqrt{(\tilde{\xi}_f - \xi_{\mathbf{k}})^2 + 4|\tilde{V}_{\mathbf{k}}|^2} \right] \quad (4.12)$$

と求められる。これより、繰り込み因子 $z \ll 1$ のときに、繰り込まれた混成強度 $\tilde{V}_{\mathbf{k}} \ll V_{\mathbf{k}}$ となり、分散の \mathbf{k} 依存性が極端に小さいエネルギーバンド、すなわち重い準粒子のバンドが形成されることがわかる。つまり、もともと小さい c-f 混成強度がクーロン斥力の効果によって極端に小さくなったために、フェルミ準位近傍の準粒子バンドはほとんど平坦になり、重い電子が実現したことがわかる。繰り込まれた f 準位 $\tilde{\varepsilon}_f$ は、 $U = 0$ の場合のフェルミ波数 k_F と同じ k_F まで f 電子が 1 個詰まる位置まで押し上げられる。図 12 に (a) $U = 0$ の場合のエネルギーバンドと (b) U が有限の場合の準粒子のバンドを示す。図 12 (b) から明らかなように、フェルミ準位近傍のほとんど平坦な分散は、f 電子の局在性に起因している。すなわち、準粒子の主要成分は f 電子である。実際、準粒子バンドにおける f 電子の割合は

$$A_{\mathbf{k}}^{\pm} = \left[1 + \frac{|\tilde{V}_{\mathbf{k}}|^2}{(E_{\mathbf{k}}^{\pm} - \tilde{\xi}_{\mathbf{k}})^2} \right]^{-1} \quad (4.13)$$

と与えられるが、フェルミ準位では $|\tilde{V}_{\mathbf{k}_F}|^2 / \varepsilon_{k_F}^2 \ll 1$ なので、 $A_{\mathbf{k}_F}^{\pm} \sim 1$ である。

また、f 電子の 1 サイト、スピンあたりの 1 粒子スペクトル密度 (すなわち、状態密度) は、

$$D_{\sigma}^f(\varepsilon) \equiv -\frac{1}{\pi} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \text{Im} G_{ff}(\mathbf{k}, \varepsilon) \quad (4.14)$$

と定義されるので、(4.7)において $\varepsilon \sim 0$ では $z \ll 1$ を用いて、

$$D_{\sigma}^f(\varepsilon) \approx \frac{1}{\pi} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} z \left[\delta(\varepsilon - \tilde{E}_{\mathbf{k}}^{-}) + \delta(\varepsilon - \tilde{E}_{\mathbf{k}}^{+}) \right] = z D_{f\sigma}^*(\varepsilon) \quad (4.15)$$

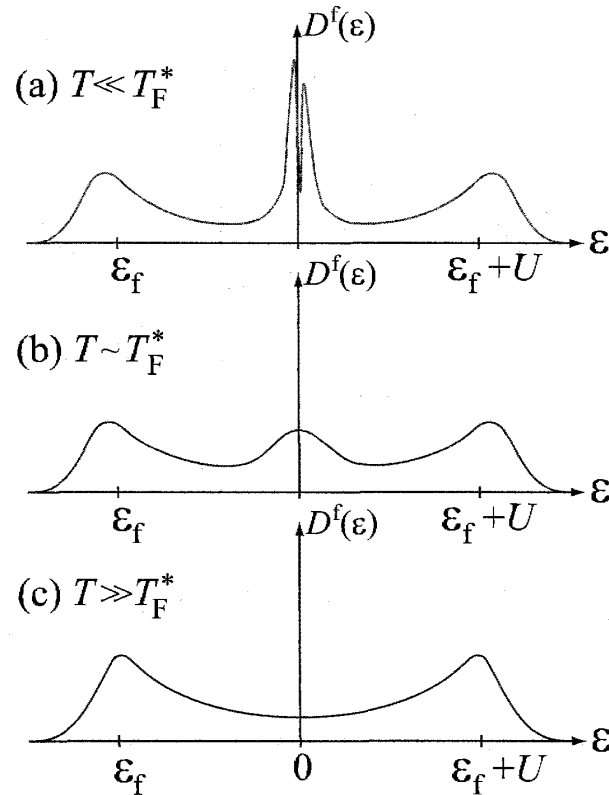


図 13: f 電子の 1 粒子スペクトル密度の温度依存性の概略図。(a) $T \ll T_F^*$, (b) $T \sim T_F^*$, (c) $T \gg T_F^*$ 。

となる。ここで $D_{f\sigma}^*(\varepsilon)$ は準粒子のスピンの状態密度である。(4.12) より、フェルミ準位近傍で準粒子バンドの主要成分は、繰り込まれた f 準位 ξ_f であるが (図 12 (b) 参照)、(4.10) より、準粒子の状態密度 $D_{f\sigma}^*(\varepsilon)$ は $U = 0$ の場合に比べて z^{-1} 倍に増大していることがわかる。ところが、(4.15) の最右辺の因子 z によって、その増大の効果はキャンセルするので、結局 f 電子の状態密度は $U = 0$ の場合と変わらない値をもつ。

また、準粒子が意味をもつのはフェルミ準位近傍、すなわち

$$|\varepsilon| < \frac{|\tilde{V}_{\mathbf{k}_F}|^2}{\xi_{\mathbf{k}_F}} = \Gamma \sim T_F^* \quad (4.16)$$

である。状態密度を $[-\Gamma, \Gamma]$ の範囲で積分すると、(4.15) より

$$\int_{-\Gamma}^{\Gamma} D_{\sigma}^f(\varepsilon) d\varepsilon \approx z \quad (4.17)$$

となる。一方、全スペクトル密度は総和則

$$\int_{-\infty}^{\infty} D_{\sigma}^f(\varepsilon) d\varepsilon = 1 \quad (4.18)$$

を満たすことから、準粒子の全スペクトル密度に占める割合は、 z 程度であることがわかる。

一方、 $|\varepsilon| > \Gamma$ の領域については、総和則 (4.18) から定性的な振る舞いを議論することができる。結晶場の Kramers 2 重項の縮退を考慮すると、

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [D_{\uparrow}^f(\varepsilon) + D_{\downarrow}^f(\varepsilon)] d\varepsilon = 2 \quad (4.19)$$

が成り立つ。Ce サイトあたりに、 f^1 に近い電子配置が実現して重い電子状態が生じたとすると、 f^2 配置の場合のエネルギーは、クーロン斥力 U 程度 f^1 配置の場合より高くなるので、 f^1 配置と f^2 配置のエネルギー準位はフェルミ準位 $\mu (= 0)$ を挟んで十分に離れていなければならない。すなわち、準粒子の寄与も合わせると、f 電子の 1 粒子状態密度は、低温

($T < T_F^*$) では図 13 (a) のようになる。フェルミ液体の性質に直接関係するのは、 $\varepsilon \sim 0$ 付近の準粒子ピークの部分で、 z 程度の面積をもつが、残りの大部分の $1-z$ の面積は、 $\varepsilon \sim \varepsilon_f$ に位置するブロードな山の部分が占めている。前者は「コヒーレント部分」、後者は「インコヒーレント部分」とよばれるが、このインコヒーレント部分は (4.5) で c-f 混成を $V_k = 0$ としたときの、局在した f 電子の磁気モーメントの 1 粒子的表現である。系の温度を上げて $T \sim T_F^*$ 程度になると、準粒子ピークはブロードになり (図 13 (b))、 $T > T_F^*$ の高温になると完全に消失して、インコヒーレント部分の山だけが 1 粒子スペクトルを与える (図 13 (c))。これが 4.1 節の図 7 (a)(b) において、 $T > T_F^*$ ではフェルミ液体の性質が消失し、磁化率 $\chi(T)$ でキュリー則にしたがう、局在磁気モーメント的振る舞いが現れたことに対応している。また、4.2 節で、ほとんど局在した 4f 電子が、弱い c-f 混成を通じて遍歴性を獲得した結果、重い準粒子が生成されたと述べたが、図 13 (a) はまさにその様子をあらわしている。

周期的アンダーソン模型 (4.5) に線型応答理論 (いわゆる久保公式) を適用することにより、電気抵抗率が計算され、フェルミ液体の準粒子間のウムクラップ散乱により低温極限で T^2 に比例することが示された [46]。

$$\rho(T) \approx \rho_0 + AT^2 + \dots \quad (4.20)$$

ここで、 ρ_0 は残留抵抗率であり、 T^2 依存性はフェルミ準位近傍の準粒子間の散乱確率が Pauli の排他律とエネルギー保存則によってエネルギー ε および温度 T の 2 乗に比例することに起因する [6]。実験によれば、係数 A の値は化合物によって様々な値をとるが、電子の有効質量が大きい系ほど A の値が大きいことが知られていた。Kadowaki-Woods はこの事実を系統的に整理して、重い電子系物質について

$$\frac{A}{\gamma_e^2} \approx 1.0 \times 10^{-5} \quad (4.21)$$

(単位は $\mu\Omega\text{cm}(\text{mole}\cdot\text{K}/\text{mJ})^2$) の関係が成立することを指摘した [50]。この関係を Kadowaki-Woods 則とよぶ。

上述したように、電気抵抗率における係数 A は (4.11) できまる散乱確率に比例する。すなわち f 電子の自己エネルギーの虚部 $\text{Im}\Sigma_f$ に比例する。一方、電子比熱係数 γ_e は繰り込み因子 (4.8) の逆数に比例して増大するので f 電子の自己エネルギーの実部 $\text{Re}\Sigma_f$ の ε 依存性を反映している。自己エネルギー $\Sigma_f(\varepsilon)$ は、複素平面 ε の上半面で解析的であるので、その実部と虚部は Kramers-Krönig の関係

$$\text{Re}\Sigma_f(\mathbf{k}, \varepsilon + i\delta) = \frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im}\Sigma_f(\mathbf{k}, x + i\delta)}{x - \varepsilon} dx \quad (4.22)$$

によって関係づけられる。実際、 $A \propto T_F^{*-2}$ 、 $\gamma_e \propto T_F^{*-1}$ となることが示され [51]、 T_F^* によって両者は表されるので、 A/γ_e^2 は T_F^* を含まない一定値をとり、Kadowaki-Woods 則 (4.21) を示すことが示された [46, 51]。

4.4 今後に向けて – 理論の現状と今後の課題

前節までに重い電子の形成機構についての基本的な性質を概観してきたが、理論として残された問題を述べておく。図 5 で示されたように、不純物系のアンダーソンモデル (3.1) はウィルソンの数値繰り込み群法、厳密解によって解かれたが、周期的アンダーソンモデル (4.5) の正確な電子状態の解明については、現在も研究が続けられている。1 次元系でバルク極限の基底状態と有限温度の物理量を数値的に正確に求めることができる、密度行列数値繰り込み群法 [52] による研究は行われているが、現実物質とより対応する空間次元 3 次元系や 2 次元系の正確な相図は未決定の状況である¹⁰。空間次元無限大の極限で厳密になる動的平均場理論 [55] を用いて無限次元からの理解を試みようとするアプローチが多くの研究者によって行われている。基底状態に関しては、最近開発された、十分大きなサイト数の系で相互作用するフェルミオンの多体系の物理量を数値的に高精度で計算することができる、経路積分繰り込み群法 [56] を用いて 2 次元系や 3 次元系の相図を決定することは可能である。一方、有限温度、および動的物理量を空間次元 2 次元、3 次元の系で正確に計算できる方法論の開発は今後の課題として残されている。また、モデル計算の次のステップとして、現実的なバンド構造と強い電子相関の効果を取り入れた電子状態計算の枠組みの開発も、今後の重要な課題である。

4.5 Ce 系以外の重い電子系化合物

これまでに重い電子系の典型物質としてその物性がよく理解されている Ce 化合物について、重い電子の性質を概観してきたが、Ce 化合物以外にも重い電子を発現する物質は数多く存在することが知られており、現在もその起源を解明するための実験および理論研究が続けられている。主な系には以下のようなものがある。

¹⁰(3.27) と同様に、周期的アンダーソンモデルの有効モデルとして導かれた近藤格子モデルについて、空間次元 1 次元系の基底状態相図は決定されている。詳しくは文献 [53] を参照。無限次元系の相図については、文献 [54] を参照。

原子番号	元素	中性原子	3 価	原子番号	元素	中性原子	3 価	原子番号	元素	中性原子	4 価
57	La	$4f^0 5d^1 6s^2$	$4f^0$	63	Eu	$4f^7 6s^2$	$4f^6$	90	Th	$6d^2 7s^2$	$5f^0$
58	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^1$
59	Pr	$4f^3 6s^2$	$4f^2$	70	Yb	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{13}$	92	U	$5f^3 6d^1 7s^2$	$5f^2$
...	71	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14}$	93	Np	$5f^4 6d^1 7s^2$	$5f^3$
62	Sm	$4f^6 6s^2$	$4f^5$					94	Pu	$5f^6 6d^1 7s^2$	$5f^4$

表 1: 希土類 (アクチナイド) 元素における中性原子および 3 価 (4 価) のイオンの最外殻電子配置 (左・中列 (右列))。

4.5.1 Yb 化合物

Ce は周期表で希土類元素の左端から 2 番目に位置しており、 $4f^1$ の電子配置をとるが ((4.2) 参照)、Yb は右端から 2 番目に位置しており、Yb が +2 価の場合に $4f^{14}$ の電子配置をとり、 $4f$ 殻の閉殻構造をとる (表 1)。Yb が +3 価の場合に $4f^{13}$ の電子配置となるので、電子描像のかわりにホール描像に基づいて、Ce 化合物の場合と同様の議論を行うことができる。すなわち、スピン軌道相互作用により分裂した $J = 7/2$ と $J = 5/2$ の多重項 (図 11 参照) のうち、Ce 系とは逆に $J = 7/2$ の準位が下側にくるが、その多重項が結晶場分裂をして伝導電子と混成をするモデルに基づいて、4.3 節のハミルトニアン (4.4) 以下と同様の理論的定式化を行うことができる。ここで、電子-ホール変換によって Ce 系と同様の議論が可能であるが、現実の Yb 化合物では Ce 化合物と顕著な違いが現れる場合があることに注意する。例えば、Yb 化合物に圧力を加えると、 $c-f$ 混成は増大する一方、 $4f$ ホールの f レベルは Ce 化合物の場合と異なり減少する (つまり、図 12 (b) の $|\epsilon_F - \epsilon_f|$ は増大する) ので、両者の効果がキャンセルすることが可能である (すなわち、常圧の性質が圧力をかけても強固に保たれ、圧力に鈍感になる) ことがあげられる [57]。詳しくは Yb 系と Ce 系の物性の比較を行った解説 [58] を参照されたい。

4.5.2 U 化合物

U は +4 価で $5f^2$ の電子配置をとり、フント則によれば全角運動量 $J = 4$ の多重項がエネルギー的に低くなる (表 1)。Ce (Yb) 系の場合はサイトあたりに f^1 の電子 (ホール) 配置をとるので、Kramers の定理により結晶場分裂した後でも必ず時間反転対称性による 2 重縮退が残る (図 11 参照) が、 f^2 配置の系では結晶場一重項状態をとることが可能である。結晶場一重項が基底状態となる場合に重い電子状態はどのように形成されるだろうか? 前節までの議論はすべて f 準位が Kramers 縮退をしている場合であった¹¹。図 12 からわかるように、 $c-f$ 混成が $V \neq 0$ になるとフェルミ面の体積 (k_F) に f 電子数が入ってくるので、大きなフェルミ面が形成される。 $V = 0$ の場合は伝導電子のみからなる小さなフェルミ面が形成され、 $V \neq 0$ の場合には大きなフェルミ面が形成されるので、Luttinger の定理により、両者は断熱接続することができない。すなわち、 $V = 0$ の f 電子が完全に局在した状態と $V \neq 0$ の f 電子が遍歴した状態の間には、量子相転移が生じる。一方、 f 電子が結晶場 1 重項基底状態をもつ f^2 系では $c-f$ 混成 V がゼロでも基底状態のエントロピーはゼロとなることができる。この $V = 0$ の f 電子が局在した結晶場一重項状態と、 $V \neq 0$ での遍歴状態がどのようにつながるのが、 f^2 配置の系における基本的な問題の一つであり、現在も活発な研究が続けられている。その一つを紹介すると、サイトあたりに f^2 配置をもつ 1 次元近藤格子モデルが密度行列数値繰り込み群法により調べられた。それによると、結晶場一重項状態と近藤効果の競合により、 f^1 系の特徴的エネルギースケール T_F^* よりもさらに小さなエネルギースケールが生成され、重い電子状態が形成される [59]。くわしくは、文献 [59, 60] を参照して頂きたい。U 化合物の多くは磁化率の異方性などの f 電子の局在性と、電気抵抗における近藤効果の振る舞いなどの遍歴性をともに示すものが多く、 URu_2Si_2 ではそれがさらに $T = 17.5$ K で秩序状態を形成する [61]¹²。これらの電子状態を解明するために現在も活発な研究が続けられている。

4.5.3 その他の化合物

Pr は 3 価で $4f^2$ 配置をとるので U と同様に結晶場 1 重項基底状態をとることが可能である (表 1)。また、非 Kramers 基底 2 重項をとることも可能である。実際、 $PrOs_4Sb_{12}$ における磁場誘起四重極秩序相に隣接した重い電子状態が示す

¹¹非 Kramers 縮退をもつ場合であっても縮退の自由度を擬スピンで表せば、前節までと同様に近藤効果を議論することは可能であり、四重極近藤効果などの例が知られている。局所電子格子相互作用系などの 2 準位系なども同様である。詳しくは、文献 [62, 63] を参照されたい。

¹²その発見から四半世紀過ぎた今も秩序変数が特定されていないことから、「隠れた秩序相」とよばれている。

超伝導や [64]、 $\text{PrX}_2\text{Al}_{20}$ ($X=\text{Ir}, \text{V}$) における非フェルミ液体挙動など [65, 66]、興味深い現象が見出されている。

また、図 9 でみたように、Ce 化合物の温度を下げていくと、Ce サイトの 4f 電子の磁気モーメントは $T \gtrsim T_F^*$ で近藤効果により伝導電子によってスクリーンされ始め、 $T \ll T_F^*$ の低温でコヒーレントなフェルミ液体を形成する。したがって、近藤効果を壊すほどの強い磁場をかけると、一般に重い電子状態は消失すると考えられるが、 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ において $\gamma_e = 820 \text{ mJ}/(\text{mole}\cdot\text{K}^2)$ の増大した電子比熱係数が $H = 8 \text{ T}$ の磁場をかけてもほとんど変化しない、興味深い現象が観測された [67]。

ここで紹介したのはごく一部であるが、重い電子とその秩序相の形成機構を解明するために現在も活発な研究が続けられている。

5 重い電子系における量子臨界現象

圧力や磁場などの制御パラメータを変化させたときに、磁気秩序などの秩序相と常磁性相の間の相転移の温度が絶対零度に一致した時、転移の次数が 2 次相転移（より一般には、連続相転移）である場合に、その点を量子臨界点とよぶ。遍歴電子系における量子臨界点近傍では、増大した臨界ゆらぎのために、電気抵抗率や比熱、磁化率などの物理量が非フェルミ体的な振る舞いを示し、超伝導などほかの電子状態の不安定性を引き起こす場合があることが知られている¹³。重い電子系物質はその強い電子相関のために磁気秩序状態にあたり、磁気秩序を起こす寸前の状態にあたりする物質が多く、磁性状態にある物質に圧力などを加えたりすることで磁気秩序を抑制すると、量子臨界点が出現し、量子臨界現象の発現が数多くみられる。磁気量子臨界点近傍の量子臨界現象については、守谷らによる SCR 理論をはじめとする研究により理解がなされてきた。一方、このような従来型の磁気量子臨界現象の枠組みに従わない、新しいタイプの量子臨界現象を示す重い電子系の物質が最近相次いで発見され、大きな問題となっている。本章ではまず磁気量子臨界現象を概観した後、新しいタイプの量子臨界現象の実験結果を紹介し、それを理解するための理論研究の現状を紹介する。

5.1 磁気量子臨界現象

重い電子系では、有効フェルミ温度 T_F^* が通常金属のフェルミ温度 T_F よりも著しく抑制され、非常に小さなエネルギースケールが実現しているが（第 4 章参照）、f 電子の局在成分（インコヒーレント部分）から成る磁気モーメント間の有効交換相互作用が一般にそれと同程度に小さいため [69]、圧力や磁場などの外部パラメータをわずかに変化させると、磁気秩序相と常磁性相の間の相転移を起こすことができる [70]。ここでは、磁気量子臨界現象を記述するのに有効な、スピンゆらぎのモード結合理論を概観する。

5.1.1 スピンゆらぎのモード結合理論 – SCR 理論

ZrZn_2 は強磁性金属で、キュリー温度は $T_m = 21 \text{ K}$ と低く、飽和磁気モーメントは $0.12\mu_B$ と小さい。 MnSi や Ni_3Al も同様の振る舞いを示す。これらの物質では、磁気相転移温度 T_m がフェルミ温度 T_F よりも低温なので、弱い遍歴磁性体とよばれている。この弱い遍歴磁性体において、局在電子系の磁性を特徴づけるキュリー・ワイス則が観測される事実をいかに理解するか、が 1960 年代ごろからの問題であった。もちろん、フェルミ温度よりも十分高温 ($T \gg T_F$) では、磁化率がキュリー則にしたがうことは、自由電子気体の統計力学の教えるところである。しかし、問題は弱い遍歴磁性体 ($T_m \ll T_F$) において、 $T > T_m$ の広い温度領域においてキュリー・ワイス則が成り立つことであった。この問題に対して説明を与えたのが、守谷らにより展開されたスピンゆらぎの SCR (Self-Consistent Renormalization) 理論である [71]。以下、SCR 理論の概要を紹介する。

遍歴電子系における磁気相転移を記述するために、電子の運動エネルギーとクーロン斥力の効果を取り入れた最も基礎的なモデルである、ハバードモデル

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (5.1)$$

を出発点として考える。ここで、 $\xi_{\mathbf{k}}$ は電子のエネルギーバンドをフェルミ準位を基準に測ったものとする ($\xi_{\mathbf{k}} \equiv \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu$)。この相互作用項について、磁気秩序に寄与するスピン部分 $U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \approx -U \sum_i (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})^2 / 4$ に対してストラトノビツ

¹³重い電子系の量子臨界現象と超伝導の解説として、文献 [68] を参照。

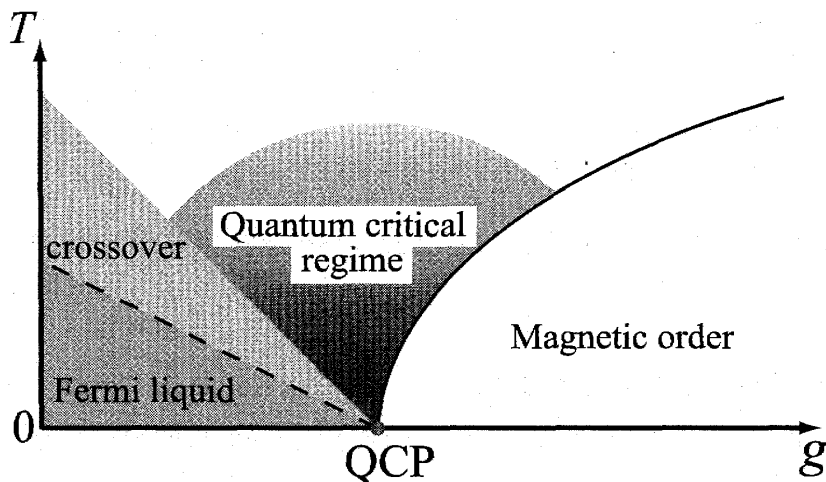


図 14: SCR 理論による磁気量子臨界点周辺の概念的相図 [71]。縦軸は温度 T 、横軸は系の制御パラメータ g 。ハバードモデル (5.1) に対しては、 $g = U/W$ (W はバンド幅)。

チ-ハバード変換とよばれる変換を用いることにより、系の分配関数は $Z = \int \mathcal{D}\varphi e^{-S[\varphi]}$ と表される [72]。ここで、 $S[\varphi]$ は自由エネルギーであり、 U についての展開形として

$$\begin{aligned}
 S[\varphi] = & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, \omega_l} \Omega_2(\mathbf{q}, \omega_l) |\varphi(\mathbf{q}, \omega_l)|^2 + \frac{T}{4N} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4} \sum_{\omega_{l1}, \omega_{l2}, \omega_{l3}, \omega_{l4}} \Omega_4(\mathbf{q}_1, \omega_{l1}, \mathbf{q}_2, \omega_{l2}, \mathbf{q}_3, \omega_{l3}, \mathbf{q}_4, \omega_{l4}) \\
 & \times \varphi(\mathbf{q}_1, \omega_{l1}) \varphi(\mathbf{q}_2, \omega_{l2}) \varphi(\mathbf{q}_3, \omega_{l3}) \varphi(\mathbf{q}_4, \omega_{l4}) \delta\left(\sum_{i=1}^4 \mathbf{q}_i\right) \delta\left(\sum_{i=1}^4 \omega_{li}\right) \\
 & + \dots
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

のように表される。 $\omega_l = 2l\pi T$ ($l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) である。ここで、スピンゆらぎのモード $\varphi(\mathbf{q}, \omega_l)$ について 2 次の項、すなわち Gaussian 項の係数は、

$$\Omega_2(\mathbf{q}, \omega_l) = \frac{U}{2} (1 - U\chi_0(\mathbf{q}, \omega_l)) \tag{5.3}$$

で与えられる。ここで、

$$\begin{aligned}
 \chi_0(\mathbf{q}, \omega_l) &= -\frac{T}{N} \sum_{\varepsilon_n} \sum_{\mathbf{k}} G_0(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) G_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}, i\varepsilon_n + i\omega_l) \\
 &= -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\xi_{\mathbf{k}}) - f(\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\xi_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + i\omega_l}
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

である。ただし、 $G_0(\mathbf{k}, \varepsilon_n) = 1/(i\varepsilon_n - \xi_{\mathbf{k}})$ であり、 $\varepsilon_n = (2n+1)\pi T$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) である。Gaussian 項の係数の逆数を動的磁化率 $\Omega_2(\mathbf{q}, \omega_l)^{-1} \equiv \chi(\mathbf{q}, \omega_l)$ と定義すると、

$$\chi(\mathbf{q}, \omega_l) = \frac{\chi_0}{\eta + Aq^2 + C_q|\omega_l|} \tag{5.5}$$

と表される。ここで、系は等方的とし、(5.4) を磁気秩序ベクトル (強磁性の場合は $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$ 、反強磁性の場合は有限の \mathbf{Q}) のまわりで (\mathbf{q}, ω_l) を展開することにより (5.5) は得られた。強磁性の場合は $C_q = C/q$ であり、反強磁性相の場合は $C_q = C$ となる。スピンゆらぎの動的磁化率 (5.5) において ω_l が q^z でスケールされるとき、 z を動的臨界指数とよぶ。これより、強磁性の場合は $z = 3$ 、反強磁性の場合は $z = 2$ であることがわかる。

繰り込み群による解析により、 $d = 2$ および $d = 3$ 次元の系では、強磁性 ($z = 3$)、反強磁性 ($z = 2$) とともに (5.2) の 4 次以上の高次項は低エネルギー領域には効かない (irrelevant という) ことが示されている [72, 73]¹⁴。すなわち、量子臨界点近傍では、自由エネルギーの展開形で 2 次の項 (すなわち、Gaussian 項) が relevant であるので、ガウス型の固定

¹⁴ $d = 2, z = 2$ のときは marginal なので、物理量に対数補正がつく。

臨界ゆらぎのクラス	η	ρ	C/T	χ	$(T_1 T)^{-1}$
反強磁性 ($d = 3, z = 2$)	$T^{3/2}$	$T^{3/2}$	$-T^{1/2}$	$-T^{1/4*} \rightarrow \text{C.W.}$	$T^{-3/4}$
強磁性 ($d = 3, z = 3$)	$T^{4/3}$	$T^{5/3}$	$-\ln T$	$T^{-4/3} \rightarrow \text{C.W.}$	$T^{-4/3}$
反強磁性 ($d = 2, z = 2$)	$-T/\ln T$	T	$-\ln T$	-	$-\ln T/T$
強磁性 ($d = 2, z = 3$)	$-T \ln T$	$T^{4/3}$	$T^{-1/3}$	$-1/(T \ln T) \rightarrow \text{C.W.}$	$-1/(T \ln T)^{3/2}$

表 2: 磁気量子臨界点における諸物性 [71, 74]。 η は臨界点からの近さを表すパラメータ。 $\rho(T)$ は電気抵抗率、 C/T は電子比熱係数、 $\chi(T)$ は一様磁化率 (*は、[75] による結果。)、 $(T_1 T)^{-1}$ は核磁気縦緩和率。

点 (Gaussian fixed point) で記述される。これにより、ガウス近似の範囲内で高次項 (モード結合の効果) を取り入れたモード結合理論は、量子臨界点近傍の低温領域では漸近的に厳密であることがわかっている。すなわち、(5.2) で φ の 4 次の項までをとり、 $\varphi\varphi\varphi\varphi \rightarrow {}_4C_2(\varphi\varphi)\varphi\varphi$ と近似して、2 次形式の範囲内で最良の η を変分的に求めることにより、 η についてのセルフコンシステント方程式を得ることができる [71]。これをスピンゆらぎについてのモード結合の方程式、あるいは SCR (Self-Consistent Renormalization) 方程式という。 η をセルフコンシステントに求めることが、RPA を超えてスピンゆらぎの効果を高次項まで一気に取り入れることに対応している [71]。これにより、RPA では説明できなかった、弱い遍歴磁性体が示す $T_m \ll T_F$ でのキュリー・ワイス則が説明された。図 14 に磁気量子臨界点 (QCP) 近傍の相図の概念図を示す。高温から低温への広い温度領域まで磁化率はキュリー・ワイス則を示し、QCP 近傍の量子臨界領域では臨界的な温度依存性を示す。SCR 方程式を解いて電気抵抗率や比熱などの物理量を計算することにより、QCP 近傍での物理量の臨界的振る舞いが求められている。表 2 に SCR 理論によるこれらの物理量の温度依存性をまとめておく。

このような弱い強磁性体や反強磁性体についての量子臨界現象の理論的枠組みは、重い電子系のような強相関電子系に対しても適用可能であろうか？ この問いは次節で述べる非従来型の量子臨界現象の問題とも関連する深い問題であり、完全な答えを得るには今後の研究を待たねばならないが、前節までに述べた、繰り込み群とフェルミ液体論の概念に基づけば、系が常磁性金属相で相互作用の関数として途中に量子相転移がない限り、弱相関電子系に限らず適用は可能ではないかと考えられる。

図 13(a) に示したように、f 電子の局在成分はフェルミ準位から深いところに位置するインコヒーレント部分が担い、 $T \ll T_F^*$ ではフェルミ準位近傍に繰り込まれた準粒子成分が現れる。このコヒーレント部分が遍歴性を担うことにより、フェルミ液体の振る舞いを示す。上で述べた裸の電子についてのスピンのモード結合理論の枠組みを、相互作用の効果を繰り込んだ準粒子について適用することにより、少なくとも $T \ll T_F^*$ の十分低温領域に関する限り、記述することは可能ではないかと考えられる。実際、重い電子系のような強相関電子系にも適用できるように再解釈された SCR 理論や [76]、重い電子系の特徴を取り入れた、「局在・遍歴 2 重性モデル」に基づいた議論がなされている [69, 77]。ただし、 $T \gg T_F^*$ の高温における局在モーメント的振る舞いから $T \gtrsim T_F^*$ にかけての近藤効果を経て $T \ll T_F^*$ の低温に至るまでを統一的に記述することは、今後の課題として残されている。

5.2 非従来型の量子臨界現象の発見

2000 年に YbRh_2Si_2 という物質において $T_m = 72 \text{ mK}$ で磁気相転移を起こすことが観測された。興味深いことに、低温 ($T \rightarrow T_m$) での磁化率や電子比熱、それに電気抵抗率が従来知られていた磁気量子臨界現象のどの臨界ゆらぎのクラス (表 2) と異なる、新しいタイプの量子臨界現象を示すことが見出された [78] (表 3)。その後、Si を Ge で置換して体積を増大させ、磁気転移温度を抑制した (すなわち、 $T_m \approx 0$ を実現した)、 $\text{YbRh}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.05$) でも同様の臨界指数が観測された [81, 82]。ウィルソン比は約 $R \sim 17.5$ と強結合極限の値の 2 を大きく超えており [81]、結晶場の Kramers 2 重項とその上の結晶場準位は約 200 K と大きく離れていることから、ウィルソン比、すなわち、一様磁化率の増大の起源に関心が高まっている。

YbRh_2Si_2 の量子臨界現象に対して、Local criticality 理論 [83, 84]、磁気転移が 2 次転移から 1 次転移に変わる温度、すなわち 3 重臨界点が絶対零度に一致したときに実現する量子 3 重臨界点の理論 [85] などが提案されている。表 4 にこれらの理論による低温での物性をまとめておく。

このほか、 $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ において $x = 0.1$ のときに非従来型の量子臨界現象が観測されている [86]。この物質はユニットセルあたりに偶数個 (4 個) の Ce を含むので、反強磁性の秩序ベクトル \mathbf{Q} が、逆格子ベクトルと等しくなることが可能 ($\mathbf{Q} = \mathbf{G}$) であり、この場合 $z = 3$ となることが指摘されている [75]。 $\text{CeCu}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$ において中性子非弾性散乱実験

	ρ	C/T	χ	$(T_1 T)^{-1}$	R	文献
YbRh ₂ Si ₂	T	$-\log T$	$T^{-0.6}$	$T^{-0.5}$	17.5	[78, 79, 80, 81]
β -YbAlB ₄	$T^{1.5} \rightarrow T^*$	$-\log T$	$T^{-0.5}$	**	30	[89, 90]

表 3: YbRh₂Si₂ と β -YbAlB₄ の低温における物性。 $\rho(T)$ は電気抵抗率 (* $T < 1$ K では $\rho \sim T^{1.5}$, $T > 1$ K では $\rho \sim T$), C/T は電子比熱係数、 $\chi(T)$ は一様帯磁率、 $(T_1 T)^{-1}$ は核磁気縦緩和率 (**は 2011 年 7 月の時点で未報告)。 R はウィルソン比。

による動的磁気帯磁率 $\chi(q, \omega)$ のエネルギー ω と温度 T 依存性から、 ω/T スケーリングが成り立つとの主張がなされている [87]¹⁵。

2008 年に β -YbAlB₄ において、 Yb 系重い電子系では初めての超伝導が観測された ($T_c = 80$ mK) [89]。興味深いことに、低温での比熱や磁化率、電気抵抗率は YbRh₂Si₂ とよく似た振る舞いを示すことが報告された。この物質も常磁性金属相においてウィルソン比 $R(\sim 30)$ が 2 を大きく超えた値をもっており、結晶場の基底 Kramers 2 重項とその上の準位とは約 70 K 程度離れていると考えられることから、なぜ低温で一様磁化率が增大するのか、注目を集めている [90]。低温での物性を YbRh₂Si₂ と並べて表 3 に示す。また、硬 X 線光電子分光の実験により、 $T = 20$ K で Yb の価数が $+2.75 \sim +2.80$ であることが観測され、この物質は価数揺動物質であることが明らかとなり、Yb の価数ゆらぎの果たす役割に関心が高まっている [91]。

最近の理論研究の進展により、Ce や Yb の臨界価数ゆらぎの効果が非従来型の量子臨界現象をはじめとした様々な物性異常を理解する上で、重要な鍵を握ることがわかってきた。次節では、新しい量子臨界現象として注目を集めている、価数転移の量子臨界現象を紹介する。

5.3 価数転移の量子臨界現象

5.3.1 Ce の γ - α 転移と Ce (Yb)-化合物

価数転移とは、圧力や磁場などを変化させたときに、元素イオンの価数が変化する相転移現象であり、Ce 単体金属の γ - α 転移 [92] や YbInCu₄ [93] の価数転移はその典型としてよく知られている。これらの価数転移では、結晶の対称性を保持したまま、Ce や Yb の価数が不連続な跳びを示すので、1 次転移の臨界終点が存在し、そこでは価数のゆらぎが発散する。図 15 (a) に Ce の温度-圧力相図を示す。Ce のバンド計算によると、フェルミ準位近傍のエネルギーバンドは 2 本あり、それらは局在的な 4f 軌道と比較的広がった 5d 軌道から構成されることが示されている。そこで、ミニマルなモデルは、

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \varepsilon_f \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^f + \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left(V_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger f_{\mathbf{k}\sigma} + \text{h.c.} \right) + U \sum_{i=1}^N n_{i\uparrow}^f n_{i\downarrow}^f + U_{fc} \sum_{i=1}^N n_i^f n_i^c \quad (5.6)$$

と表される。すなわち、局在 4f 軌道と 5d 軌道の伝導電子からなる周期的アンダーソンモデルであり、最後の項は 4f 軌道と 5d 軌道が同じ Ce サイトに存在するので、比較的大きなクーロン斥力 U_{fc} を感じることに由来する。実際、(5.6) において、Ce に対する現実的なパラメータを用いて 1 次の価数転移が起こることを示すことができる [94]。

一方、Ce 化合物の場合には、一般にフェルミ準位近傍のバンドは Ce サイトの 4f 軌道と Ce 以外の原子からの伝導電子の軌道から構成されるので、軌道間の斥力 U_{fc} は Ce 単体金属に比べて小さくなると考えられる。これにより、1 次の価数転移の臨界点は抑制されて絶対零度 $T = 0$ 近傍か、負の温度 $T < 0$ 側に位置していると考えられる (図 15 (c)(d))。Yb 系物質については、4.5.1 節で述べたように、電子描像のかわりにホール描像にたてばやはり (5.6) がミニマルモデル

	ρ	C/T	χ	$(T_1 T)^{-1}$	文献
Local criticality 理論	-	-	$1/(\Theta + aT^{-\zeta})$	const.	[83, 84]
量子 3 重臨界点の理論	$T^{1.5}$	$c - T^{0.5} \rightarrow -\log T$	$T^{-0.75}$	$a \log T - bT^{-0.75}$	[85]

表 4: 非従来型の量子臨界現象に対して提案されている理論による低温の物性。

¹⁵しかしながら、同様の解析により、 $\omega/T^{1.5}$ のスケーリングが成り立つようにも見えるとの指摘もあり [88]、この手のスケーリングを議論する際には、異なる指数によるスケーリングのプロットをきちんと図示して、ある指数が最もスケールすることを示すことが必要である。

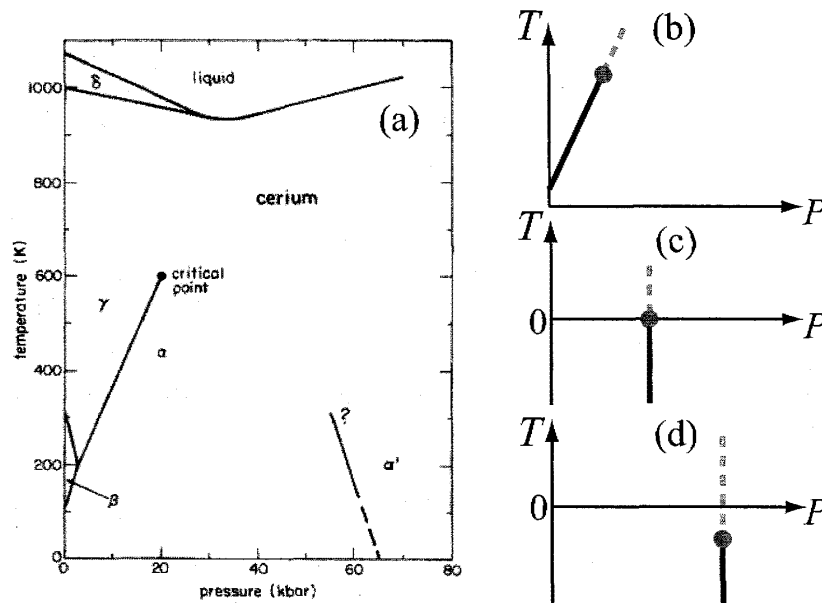


図 15: (a)Ce の温度 - 圧力相図 [92]。 γ - α 転移、すなわち 1 次の価数転移の臨界点が、 $P = 2$ GPa、 $T = 600$ K に位置している。(b)-(d) : 1 次の価数転移の T - P 相図の概念図。実線は 1 次の価数転移で点線は価数クロスオーバーを示す。(c) は量子臨界終点の実現した場合。

となると考えられる。実際、Ce 化合物や Yb 化合物で 1 次の価数転移を示す物質は少なく、多くは図 15 (d) のように、負の温度領域に臨界点が位置していると考えられる。

5.3.2 CeCu₂(Ge/Si)₂ における臨界価数ゆらぎ

この臨界点が $T = 0$ 近くに位置している場合には、増大した臨界価数ゆらぎが系の低温領域に影響を及ぼし、さまざまな物性異常を引き起こす。この臨界価数ゆらぎの効果が最初に認識されるようになったのは、D. Jaccard による CeCu₂Ge₂ の温度-圧力相図である [95]。圧力を加えると $P \sim P_c = 10$ GPa 付近で反強磁性相が消失し、超伝導相が出現するが、さらに圧力を加えると超伝導温度 $T_{SC}(P)$ が 3 倍近く増大し、 $P = P_v \sim 17$ GPa 付近で最大値をもつことが見出された。同様の現象は、CeCu₂Si₂ [96] や混晶系 CeCu₂(Si_xGe_{1-x})₂ [97] でも観測され、 $P = P_c$ 近傍では電気抵抗率が $\rho(T) \sim T^{1.5}$ と 3 次元の反強磁性量子臨界点近傍の振る舞いを示すのに対し (表 2 参照)、 $P = P_v$ 近傍では、残留抵抗率 $\rho_0(P)$ がさらに著しく増大してピークをもち、 $\rho(T) \sim T$ の振る舞いを示す。この $P \sim P_v$ 近傍の物理量の非フェルミ液体的振る舞いと超伝導転移温度の増大は、Ce の臨界価数ゆらぎによって引き起こされているのではないかと、という指摘が三宅らによってなされた [98]。実際、周期的アンダーソンモデル (5.6) に基づいた理論研究によって、これらの物質の非フェルミ液体挙動と超伝導現象を統一的に説明できることが示された。理論研究の詳細と実験との比較は、文献 [68, 96, 99] を参照して頂きたい。最近、CeCu₂Si₂ において、 $P \sim P_v = 4.5$ GPa 近傍で、Cu-NQR 周波数の変化が観測され [100]、 $P \sim P_v$ 近傍で Ce の価数が変化していることをとらえた実験として注目を集めている。

5.3.3 価数転移の量子臨界点の磁場による制御

価数転移の量子臨界点では価数のゆらぎ、すなわち f 電子と伝導電子の間の電荷移動のゆらぎが発散している。そこに磁場をかけたときに臨界点が磁場によってどのように制御されるのかは、自明ではない。最近、そのメカニズムが理論的に明らかにされた [94, 101]。紙数も残り少なくなってきたのでここでは主な結果のみをまとめると、

- (1) Ce 化合物や Yb 化合物に磁場をかけると、価数転移の量子臨界点が磁場によって誘起されることがわかった。図 15 (d) でいえば、負の温度に位置していた価数転移の臨界点が磁場をかけると正の温度の方向に臨界点が上昇する。これは、ゼロ磁場では価数転移や臨界価数ゆらぎの効果を示さない物質であっても、磁場をかけることによって価数ゆらぎの増大が生じることを意味している。
- (2) 価数転移の臨界点で、価数のゆらぎ、すなわち電荷移動のゆらぎが発散すると同時に、磁化率も発散する。すなわち、

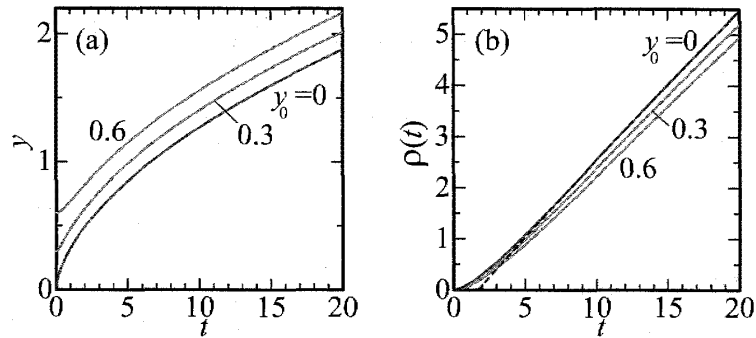


図 16: (a) 臨界価数ゆらぎの温度依存性と (b) 電気抵抗率の温度依存性 [102]。(b) の点線は linear なフィットを示す。 $y_0 = 0$ が価数転移の量子臨界点の場合で、量子臨界点から離れるにつれて y_0 が大きくなる。

磁場によって誘起された価数転移の臨界点ではメタ磁性が生じるが、これは、従来知られているメタ磁性の機構とは異なる、新しい機構である。

(3) 価数転移の量子臨界点では、一様磁化率 $\chi(T)$ が $T \rightarrow 0$ で発散する。すなわち、図 15 (c) で臨界点 $T = 0$ に一致した場合に、高温から近づくと、一様な (波数 $q = 0$ の強磁性的な) スピンゆらぎの増大が生じる。

(3) は 5.2 節で紹介したような、Ce 化合物や Yb 化合物の常磁性金属相で、近くに強磁性相が存在しないにもかかわらず、低温の磁化率が増大し、大きなウィルソン比が観測されている謎を解明する鍵を握ると考えられる。そこで、「価数転移の量子臨界点近傍の物理量はどのように振舞うだろうか？」という疑問が生じる。この問題を明らかにするために、Ce や Yb 系物質を記述するハミルトニアン (5.6) から出発して、価数転移の量子臨界現象の理論的枠組みを構築する必要があるが、5.1 節で述べたスピンゆらぎのモード結合理論の場合と違って、(5.6) には 2 つの相互作用が含まれている。オンサイトの f 電子間のクーロン斥力 U と軌道間の斥力 U_{fc} である。最も大きい相互作用は U なので、まず U による局所相関の効果を取り入れて、その後で軌道間の斥力 U_{fc} によって生じる価数ゆらぎの臨界現象を記述する枠組みを構築する必要がある。

5.3.4 価数転移の量子臨界現象の理論

最近、そのような強い局所相関の効果を取り入れた価数ゆらぎの量子臨界現象の理論的枠組みが作られた [102]。注目すべき結果は、強い局所相関 U の結果、ほとんど分散のない、臨界価数ゆらぎのモードが出現することが見いだされたことである。すなわち、臨界価数ゆらぎの帯磁率

$$\chi_v(q, i\omega_l) = \frac{1}{\eta + Aq^2 + C_q|\omega_l|} \quad (5.7)$$

が、異常に小さな係数 A をもつことがわかった。ここで、 $C_q \equiv C/\max\{q, l_i^{-1}\}$ であり、 l_i は不純物による電子の平均自由行程である [98]。このほとんど local な、すなわち、局所的な臨界価数ゆらぎの出現が非従来型の量子臨界現象を引き起こす原因になっていることが明らかとなった [102]。以下、その概要を紹介する。

周期的アンダーソンモデル (5.6) から出発して、 U の局所相関の効果を取り入れた U_{fc} 項による臨界価数ゆらぎのモード結合の効果を取り入れて、ガウス近似の範囲で最適な η を変分により求めると、これまで知られている如何なるクラスのスピンゆらぎの SCR 方程式 [71] と異なる形をもつことが示される [102]。例として、3次元系で $Aq_B^2 \lesssim \eta$ のとき、クリーンな系 (不純物散乱の効果が効いていない系) における臨界価数ゆらぎのモード結合の方程式は、

$$y = y_0 + \frac{3}{2}y_1t \int_0^{x_c} dx \left[\frac{x^2}{2(y+x^2)} - \frac{x^3}{2x(x^2+y)+t/3} \right] \quad (5.8)$$

と導かれる。ここで、 y は A によってスケールされた、臨界点からの近さを表すパラメータ $y \equiv \eta/(Aq_B^2)$ であり、(5.8) をセルフコンシステントに解くことにより求まる。 $T_0 \equiv Aq_B^3/(2\pi C)$ は臨界価数ゆらぎの特徴的温度であり、 t はそれによってスケールされた温度 $t \equiv T/T_0$ である。 x はブリルアンゾーンの運動量 q_B によってスケールされた運動量 $x \equiv q/q_B$ であり、 x_c はカットオフ $x_c \equiv q_c/q_B$ である。 y_0 と y_1 は定数であり、量子臨界点のとき、 $y_0 = 0$ である。 $y \gg t$ の場合には、(5.8) から臨界性は

$$y \propto t^{2/3} \quad (5.9)$$

	ρ	C/T	χ	$(T_1 T)^{-1}$	文献
価数転移の量子臨界現象	T	$-\log T$	$T^{-\alpha}$	$T^{-\alpha}$	[102]

表 5: 価数転移の量子臨界点近傍の諸物性。 α は各物質の臨界価数ゆらぎのモードの局所性と測定温度領域によって $0.5 \leq \alpha \leq 0.7$ の値をとる (本文参照)。

と評価される。これより、臨界価数ゆらぎの帯磁率は $\chi_v(0,0) \propto y^{-1} = t^{-2/3}$ のように振舞うことがわかる。また、一様磁化率 χ は χ_v と同じ臨界性を示すので [102]、 $\chi \propto t^{-2/3}$ となり、1 より小さいべき発散を示す。ここで重要なことは、臨界価数ゆらぎのモードがほとんど分散をもたないので、(5.7) の係数 A が非常に小さい値をもつことにより、価数ゆらぎの特徴的温度 $T_0 \propto A$ が非常に小さくなることである。その結果、たとえ系の特徴的フェルミ温度よりも十分低温であっても ($T \ll T_F^*$)、 T_0 でスケールされた温度 $t = T/T_0$ でみれば、高温領域 ($t \gg 1$) となることである。図 16 (a) に (5.8) を数値的に解いた結果を示す。 $y \gg t$ では (5.9) の振る舞いを示すのに対し、 $5 < t < 100$ の領域での最小二乗法によるフィッティングでは、 $y \propto t^{0.55}$ を示す。すなわち、図 16 (a) の低温側に近づくと、 $y \sim t^{0.5}$ のように振舞う。このことは、系の臨界価数ゆらぎのモードの平坦性 (係数 A の小ささ) と、その系での物理量の測定温度領域によって一様磁化率が $\chi \sim t^{-\alpha}$ ($0.5 \lesssim \alpha \lesssim 0.7$) のように観測されることを意味している。

図 16 (b) に電気抵抗率の温度依存性を示す。高温領域では t に比例する振る舞いを示す。これはボーズ分布関数の高温極限の表式から生じており、 $T \ll T_F^*$ の十分低温であっても、 $T_0 \propto A$ が非常に小さいために、 $t = T/T_0 \gg 1$ の高温領域に対応しており、臨界価数ゆらぎが古典的に振舞うようにみえることを意味している。(5.7) で係数 A が非常に小さいということは、系の動的臨界指数 z があたかも無限大のようにみえるということの意味している。実際、(5.7) で動的臨界指数 $z = \infty$ が無限大の場合に $t \rightarrow 0$ 極限まで $\rho(t) \propto t$ のように振舞うことを示すことができる [102]。

図 16 (a)(b) に示すように、一様磁化率と電気抵抗率がそれぞれ $\chi(t) \sim t^{-0.6}$ 、 $\rho(t) \sim t$ と広い温度領域で振舞う。実験により到達できる最低温度が図 16 (a)(b) で $t \gtrsim 3$ の領域にある場合には、最低温までこのような非従来型の量子臨界現象が観測されることになる¹⁶。また、臨界価数ゆらぎによる f 電子の自己エネルギーを計算することにより、電子比熱係数は広い温度領域で $C/T \sim -\ln T$ のように振る舞うことが示される [102]。価数転移の量子臨界点近傍で生じる、非従来型の量子臨界現象は、表 5 のようにまとめられる。一様磁化率の発散的増大により、低温にむけてウィルソン比 R の増大が生じる。この結果は、表 3 にまとめられた、非従来型の量子臨界現象の振る舞いをよく説明する。YbRh₂Si₂ や YbAlB₄ において、Yb の臨界価数ゆらぎの観点からの今後の研究の進展に期待したい。

5.4 今後の展望

前節で、新しい量子臨界現象として、価数転移の量子臨界現象の理論を紹介した。Ce や Yb は価数変化を起こし易い元素なので、その化合物を合成すれば、臨界価数ゆらぎの影響を受けた物性が顕在化する場合があることは自然なことから筆者には思える。ここでは YbRh₂Si₂ や YbAlB₄ が示す非従来型の量子臨界現象の起源として臨界価数ゆらぎの役割を議論したが、他の物質でも表 5 に示す新しいタイプの量子臨界現象を示す可能性がある [103]。今後の実験研究の進展に期待したい。

また、重い電子系における未解明の物性異常の背後に Ce や Yb の臨界価数ゆらぎが重要な役割を果たしている可能性があると考えられる。最近、実験研究の進展により、これまで認識されていなかった、そのような証拠が観測され始めた。そのいくつかを以下に紹介する。

CeIrIn₅ に圧力をかけると、磁気ゆらぎは抑制されるにもかかわらず超伝導転移温度が増大し、 $P \sim 2.3$ GPa 付近で最大値をもつ現象が観測され、その起源が謎であった [104]。最近、圧力下の CeIrIn₅ の In-NQR 測定が行われ、NQR 周波数 ν_Q が $P \sim 2.1$ GPa 付近から急激に変化する振る舞いが観測された [105]。これは超伝導転移温度が最大値をとる圧力付近で Ce の価数が急激に変化していることを示唆しており、Ce の臨界価数ゆらぎが重要な役割を果たしていることが実験的に明らかとなってきた。他の Ce115 系でも Ce の価数の変化をとらえる実験研究の進展が期待される。

1 次の価数転移を起こす YbInCu₄ の姉妹物質 YbAgCu₄ において、メタ磁性を起こす $H = 40$ T 付近で Yb の急激な価数の増大が最近観測された [106]。5.3.3 節で述べたように、磁場によって価数転移の量子臨界点が誘起されることが理論的に示され、YbAgCu₄ のメタ磁性がこの新しい機構によって生じていることが予言されていたが [101]、磁場中の Yb

¹⁶ 非常に小さい臨界価数ゆらぎの特徴的温度 T_0 よりも更に低温に到達できた場合は、クリーンな系では $y \propto t^{4/3}$ 、不純物散乱の効果が効く系では $y \propto t^{3/2}$ へとクロスオーバーする。このとき、 $t \rightarrow 0$ の電気抵抗率はそれぞれ、 $\rho(t) \propto t^{5/3}$ 、 $\rho(t) \propto t^{3/2}$ のように振舞う [102]。

価数測定により、その直接的な証拠が得られた。YbX₂Zn₂₀ (X=Ir, Co, Rh) や CeTiGe など観測されたメタ磁性もこの新しい機構によって生じている可能性があると考えられるので、今後の研究の進展に期待したい。

この章のはじめに述べたように、重い電子系物質の多くは圧力や磁場などの外部パラメータをわずかに変化させると磁気転移を起こす。この磁気量子臨界点と価数転移の量子臨界点はどのような関係にあるのだろうか？ 磁気量子臨界点と価数転移の量子臨界点の交差相関は、Ce や Yb 系重い電子系物質の物性を理解する上で重要な問題である。最近、周期的アンダーソンモデル (5.6) に基づいて磁気転移と価数転移を同一の枠組みで取り扱った理論研究が行われた [107]。その結果、磁気量子臨界点と価数転移の量子臨界点の制御パラメータが明らかとなった。Ce や Yb 系物質におけるこれらの臨界点の圧力・磁場制御とモデル (5.6) との対応は、今後の物性探索を行う際の指針を与える。詳しくは文献 [107] を参照して頂きたい。

ここでは、Ce および Yb 系物質に焦点をあててきたが、重い電子系には Sm, Eu, Pu など (表 1 参照) 価数変化を起こし易い化合物はほかにも存在するので、今後これらの物質も含む実験・理論研究の進展にも期待したい。

6 おわりに

本稿では、近藤効果と重い電子系、それに量子臨界現象の物理について、考え方の道筋をできるだけわかりやすく説明することに主眼をおいて解説を行った。要点に絞って理論系のみならず実験系の学生および研究者にも重要と思われるポイントを説明することに努めた。本稿が重い電子系および量子臨界現象のこれまでに蓄積された概念と現在の研究の現状を理解する際に、そしてこれから関連する研究に取り組もうとしている方のお役に立つことができれば幸いである。

謝辞

重い電子系の物理について、筆者をこの世界に導いて頂き、重い電子系の初歩から多くのことを教えて頂いた、東北大学大学院理学研究科教授の倉本義夫先生に感謝申し上げます。また共同研究を通じて、基礎的なことから研究の最前線まで、多くのことをご教示頂きました、大阪大学大学院基礎工学研究科教授の三宅和正先生に感謝申し上げます。三宅研究室の博士課程学生の西山真哉氏には図を提供していただきました。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] L. D. Landau: Soviet Phys. JETP **3** (1957) 920; L. D. Landau: *ibid.* **5** (1957) 101.
- [2] J. M. Luttinger: Phys. Rev. **119** (1960) 1153.
- [3] J. Kondo: Prog. Theor. Phys. **32** (1964) 37.
- [4] P. W. Anderson: Phys. Rev. **124** (1961) 41.
- [5] P. Nozières and D. Pines: The Theory of Quantum Liquids (Benjamin, 1965).
- [6] アブリコソフ、ゴリコフ、ジャロシンスキー: 「統計物理学における場の量子論の方法」(東京図書, 1970年) .
- [7] リフシッツ、ピタエフスキー: 「量子統計物理学」(岩波書店, 1982年) .
- [8] 芳田奎: 「磁性」(岩波書店, 1991年) .
- [9] 山田耕作: 岩波講座「現代の物理学」第16巻「電子相関」(岩波書店, 1993年) .
- [10] K. Yosida and K. Yamada: Prog. Theor. Phys. Suppl. **46** (1970) 244; K. Yamada: Prog. Theor. Phys. **53** (1975) 970; K. Yosida and K. Yamada: Prog. Theor. Phys. **53** (1975) 1286; K. Yamada: Prog. Theor. Phys. **54** (1975) 316.
- [11] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff: Phys. Rev. **149** (1966) 491.
- [12] A. A. Abrikosov: Physics **2** (1965) 5.

- [13] K. Yosida and A. Okiji: Prog. Theor. Phys. **34** (1965) 505.
- [14] K. Yosida: Phys. Rev. **147** (1966) 223; Prog. Theor. Phys. **36** (1966) 875.
- [15] P. W. Anderson: J. Phys. C **3** (1970) 2436.
- [16] K. Wilson: Rev. Mod. Phys. **47** (1975) 773.
- [17] H. R. Krishna-Murthy, J. W. Wilkins and K. G. Wilson: Phys. Rev. B **21** (1980) 1003; **21** (1980) 1044.
- [18] P. Nozières: J. Low Temp. Phys. **17** (1974) 31.
- [19] N. Andrei, K. Furuya and J. H. Lowenstein: Rev. Mod. Phys. **55** (1983) 331.
- [20] A. M. Tsvelick and P. B. Wiegmann: Adv. Phys. **32** (1983) 453.
- [21] N. Kawakami and A. Okiji: Phys. Lett. **86A** (1981) 483; A. Okiji and N. Kawakami: J. Appl. Phys. **55** (1984) 1931.
- [22] V. Zlatić and B. Horvatić: Phys. Rev. B **28** (1983) 6904.
- [23] Y. Kuramoto: Z. Phys. B **37** (1980) 299.
- [24] O. Sakai, Y. Shimizu and T. Kasuya: J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 3666.
- [25] T. A. Costi, A. C. Hewson and V. Zlatić: J. Phys.: Condens. Matter **6** (1994) 2519.
- [26] R. Bulla, A. C. Hewson and T. Pruschke: J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) 8365; R. Bulla, T. A. Costi and T. Pruschke: Rev. Mod. Phys. **80** (2008) 395.
- [27] J. E. Hirsch and R. M. Fye: Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 2521.
- [28] P. Werner, A. Comanac, L. D. Medici and A. J. Millis: Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 076405; P. Werner and A. J. Millis: Phys. Rev. B **74** (2006) 155107. 日本語の解説として、楠瀬博明、大槻純也：物性研究 **94** (2010) 404.
- [29] I. Affleck: Acta Phys. Polon. B **26** (1995) 1869.
- [30] 近藤淳：「金属電子論」（裳華房，1983年）。
- [31] 斯波弘行：「固体の電子論」（丸善，1996年）；「電子関連の物理」（岩波書店，2001年）。
- [32] 倉本義夫：「量子多体物理学」（朝倉書店，2010年）。
- [33] K. Andres, J. E. Graebner and H. R. Ott: Phys. Rev. Lett. **35** (1975) 1779.
- [34] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz and H. Schäfer: Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 1892.
- [35] 糟谷忠雄：「価数揺動と重い電子系」日本物理学会誌 **42** (1987) 722, および同じ巻の「重い電子系」特集の各解説。
- [36] 大貫惇睦、上田和夫、小松原武美：解説「重い電子系」（物理学会論文選集IV、日本物理学会，1994年）および、p18 に列挙されている各解説記事。
- [37] 「f 電子系の物理の最近の発展」固体物理 特集号 **33** (1998) 235.
- [38] A. C. Hewson: The Kondo Problem to Heavy Fermions (Cambridge University Press, 1993).
- [39] 三宅和正：「重い電子系の物理：理論ミニマム」物性研究 **69** (1997) 358；岩波講座物理の世界（物質科学入門5）「重い電子とは何か 電子関連の物理」（岩波書店，2002年）。
- [40] 上田和夫、大貫惇睦：「重い電子系の物理」（裳華房，1998年）。
- [41] Y. Kuramoto and Y. Kitaoka: Dynamics of Heavy Electrons (Oxford University Press, Oxford, 2000).

- [42] 佐宗哲郎：「強相関電子系の物理」（日本評論社，2009年）。
- [43] K. Satoh, T. Fujita, Y. Maeno, Y. Ōnuki and T. Komatsubara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** (1989) 1012.
- [44] A. Sumiyama, Y. Oda, H. Nagano, Y. Ōnuki, K. Shibusaki and T. Komatsubara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** (1986) 1294.
- [45] 長谷川彰、大貫惇睦：「ウラン化合物の電子状態とフェルミ面」*固体物理* **26** (1991) 867.
- [46] K. Yamada and K. Yosida: *Prog. Theor. Phys.* **76** (1986) 621; K. Yamada, K. Yosida and K. Hanzawa: *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **108** (1992) 141; 芳田奎: *日本物理学会誌* **41** (1986) 626; K. Yamada: *Electron Correlation in Metals* (Cambridge 2004).
- [47] K. Hanzawa, K. Yosida and K. Yamada: *Prog. Theor. Phys.* **77** (1987) 1116.
- [48] H. Ikeda and K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 1769.
- [49] 具体的な物質に対する、周期的アンダーソン模型の構築の例として、例えば、今井剛樹：「現実的なバンド構造を考慮した重い電子系の理論」（重い電子系秋の学校テキスト、2009年）p35を参照。
- [50] K. Kadowaki and S. B. Woods: *Solid State Commun.* **58** (1986) 507.
- [51] K. Miyake, T. Matsuura and C. Varma: *Solid State Commun.* **71** (1989) 1149.
- [52] S. R. White: *Physics Reports* **301** (1998) 187.
- [53] H. Tsunetsugu, M. Sigrist and K. Ueda: *Rev. Mod. Phys.* **69** (1997) 809; N. Shibata and K. Ueda: *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999) R1.
- [54] 大槻純也：「重い電子系の近藤効果と磁気秩序」（重い電子系秋の学校テキスト、2009年）p29.
- [55] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth and M. Rozenberg: *Rev. Mod. Phys.* **68** (1996) 13, およびその拡張の解説として、倉本義夫、清水幸弘：「動的平均場理論とその拡張」*固体物理* **39** (2004) 417.
- [56] 渡辺真仁、水崎高浩、今田正俊：「経路積分繰り込み群法」*固体物理* **39** (2004) 565.
- [57] S. Watanabe, A. Tsuruta, K. Miyake and J. Flouquet: *Physica B* **404** (2009) 2942.
- [58] J. Flouquet and H. Harima: *Heavy fermion material: Ce versus Yb* (arXiv:0910.3110).
- [59] S. Watanabe, Y. Kuramoto, T. Nishino and N. Shibata: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 159.
- [60] f^2 配置の格子系について、例えば Y. Kuramoto, S. Hoshino and J. Otsuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) Suppl. A SA018-1, およびその参考文献； f^2 配置の不純物系について、例えば S. Yotsuhashi, K. Miyake and H. Kusunose: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 389, およびその参考文献。
- [61] J. A. Mydosh and P. M. Oppeneer: to appear in *Rev. Mod. Phys.* (arXiv:1107.0258), およびその参考文献。
- [62] 楠瀬博明：「強相関電子系におけるフェルミ液体論と近藤効果」（スクッテルダイト若手夏の学校テキスト、2006年）。
- [63] 服部一匡：「強相関系としての電子-非調和格子振動の物理」（重い電子系若手秋の学校テキスト、2009年）。
- [64] M. Kohgi, K. Iwasa, M. Nakajima, N. Metoki, S. Araki, N. Bernhoeft, J-M. Mignot, A. Gukasov, H. Sato, Y. Aoki and H. Sugawara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) 1002, およびその参考文献。
- [65] T. Onimaru, K. T. Matsumoto, Y. F. Inoue, K. Umeo, T. Sakakibara, Y. Karaki, M. Kubota and T. Takabatake: *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 177001.
- [66] A. Sakai and S. Nakatsuji: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 063701.
- [67] S. Sanada, Y. Aoki, H. Aoki, A. Tsuchiya, D. Kikuchi, H. Sugawara and H. Sato: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 246.

- [68] 三宅和正：「重い電子系の量子臨界現象と超伝導」固体物理 **43** (2008) 171.
- [69] Y. Kuramoto and K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 2831; Prog. Theor. Phys. Suppl. **108** (1992) 199.
- [70] 重い電子系の磁気量子臨界現象の実験の総説として、たとえば、G. R. Stewart: Rev. Mod. Phys. **73** (2001) 797.
- [71] T. Moriya: Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- [72] J. A. Hertz: Phys. Rev. B **14** (1976) 1165.
- [73] A. J. Millis: Phys. Rev. B **48** (1993) 7183.
- [74] 守谷亨：「磁性物理学」(朝倉書店, 2006年) .
- [75] M. Hatatani: PhD Thesis, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, March 2000.
- [76] T. Moriya and T. Takimoto: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 960.
- [77] K. Miyake and O. Narikiyo: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 3821.
- [78] O. Trovarelli, C. Geibel, S. Mederle, C. Langhammer, F. M. Grosche, P. Gegenwart, M. Lang, G. Sparn and F. Steglich: Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 626.
- [79] J. Custers, P. Gegenwart, H. Wilhelm, K. Neumaier, Y. Tokiwa, O. Trovarelli, C. Geibel, F. Steglich, C. Pépin and P. Coleman: Nature **424** (2003) 524.
- [80] K. Ishida, K. Okamoto, Y. Kawasaki, Y. Kitaoka, O. Trovarelli, C. Geibel, and F. Steglich: Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 107202.
- [81] P. Gegenwart, J. Custers, Y. Tokiwa, C. Geibel and F. Steglich: Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 076402.
- [82] P. Gegenwart, T. Westerkamp, C. Krellner, Y. Tokiwa, S. Paschen, C. Geibel, F. Steglich, E. Abrahams and Q. Si: Science **315** (2007) 969.
- [83] Q. Si, S. Rabello, K. Ingersent and J. L. Smith: Nature **413** (2001) 804.
- [84] P. Coleman, C Pépin, Q. Si and R. Ramazashvili: J. Phys.: Condens. Matter **13** (2001) R723.
- [85] T. Misawa and M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 093712; *ibid* **78** (2009) 084707.
- [86] H. v. Löhneysen, T. Pietrus, G. Portisch, H. G. Schlager, A. Schroder, M. Sieck, and T. Trappmann: Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 3262.
- [87] A. Schröder, G. Aeppli, R. Coldea, M. Adams, O. Stockert, H. v. Löhneysen, E. Bucher, R. Ramazashvili and P. Coleman: Nature **407** (2000) 351.
- [88] W. Knafo and S. Raymond: Physics Letters A **341** (2005) 251.
- [89] S. Nakatsuji, K. Kuga, Y. Machida, T. Tayama, T. Sakakibara, Y. Karaki, H. Ishimoto, S. Yonezawa, Y. Maeno, E. Pearson, G. G. Lonzarich, L. Balicas, H. Lee and Z. Fisk: Nature Phys. **4** (2008) 603.
- [90] Y. Matsumoto, K. Kuga, Y. Karaki, T. Tomita and S. Nakatsuji: Phys. Status. Solidi B **247** (2010) 720; Y. Matsumoto, S. Nakatsuji, K. Kuga, Y. Karaki, N. Horie, Y. Shimura, T. Sakakibara, A. H. Nevidomskyy and P. Coleman: Science **331** (2011) 316.
- [91] M. Okawa, M. Matsunami, K. Ishizaka, R. Eguchi, M. Taguchi, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, K. Kuga, N. Horie, S. Nakatsuji and S. Shin: Phys. Rev. Lett. **104** (2010) 247201.
- [92] K. A. Gschneidner and L. Eyring: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (North-Holland, Amsterdam, 1978).
- [93] J. L. Sarrao: Physica B **259-261** (1999) 128, およびその参考文献.

- [94] S. Watanabe, A. Tsuruta, K. Miyake and J. Flouquet: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 104706.
- [95] D. Jaccard, H. Wilhelm, K. Alami-Yadri and E. Vargoz: *Physica B* **259-261** 1.
- [96] A. T. Holmes, D. Jaccard and K. Miyake: *Phys. Rev. B* **69** (2004) 024508.
- [97] H. Q. Yuan, F. M. Grosche, M. Deppe, C. Geibel, G. Sparn and F. Steglich: *Science* **302** (2003) 2104.
- [98] K. Miyake, O. Narikiyo and Y. Onishi: *Physica B* **259-261** (1999) 676.
- [99] K. Miyake: *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) 125201, およびその参考文献.
- [100] K. Fujiwara, Y. Hata, K. Kobayashi, K. Miyoshi, J. Takeuchi, Y. Shimaoka, H. Kotegawa, T. C. Kobayashi, C. Geibel and F. Steglich: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 123711.
- [101] S. Watanabe, A. Tsuruta, K. Miyake and J. Flouquet: *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 236401.
- [102] S. Watanabe and K. Miyake: *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010) 186403.
- [103] S. Watanabe and K. Miyake: *Phys. Status Solidi B* **247** (2010) 490.
- [104] S. Kawasaki, M. Yashima, Y. Mugino, H. Mukuda, Y. Kitaoka, H. Shishido and Y. Ōnuki: *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 147001.
- [105] M. Yashima, N. Tagami, S. Taniguchi, T. Unemori, K. Uematsu, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Y. Ota, F. Honda, R. Settai and Y. Ōnuki, manuscript in preparation.
- [106] 松田康弘:「パルス強磁場を用いた放射光 X 線分光: 磁場中電子状態の解明へ」*日本放射光学会誌* **24** (2011) 131; *日本物理学会講演概要集* **65** (2-3) (2011) 515.
- [107] S. Watanabe and K. Miyake: *J. Phys.: Condens. Matter* **23** (2011) 094217; S. Watanabe and K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 033707.