

価数揺動状態についての introduction

東北大・理 糟谷 忠雄

稀土類磁気体の磁性を荷う $4f$ 電子は従来は結晶中に於ても原子的性格をよく保っており、典型的局在電子として扱って良いと思われていた。然しながら、最近その様な単純な考えでは説明できぬ異常現象がいろいろと現われ、価数揺動状態という名で呼ばれる新たな領域が急速に多くの関心を集めるようになった。以下この問題の大雑把な概念を述べ以下の具体的問題の討論の予備知識の一助としたい。

原子状態で最も重要な相互作用は f 電子間のクーロン相互作用であり、その最も重要な所謂 *correlation energy* は 20 eV 以上となる。これは f^n 及び f^{n-1} なる *configuration* から f 電子一ヶを取り去る平均の *ionization energy* の差である。結晶中ではこれは種々の *screening* 効果により小さくなるが、それでも数 eV から 8 eV 位の値を保っており、 $3d$ 系とはこの点、大きな相違がある。これが $4f$ 系は *atomic state* が良く保たれているといわれる第一の点である。なお上記の値は *mixed valence* 系で直接 *photo-emission spectrum* を調べることにより得られる。次に重要なのは高次の *Coulomb multipole*, *exchange*, *l-s interaction* 等でこれが $4f^n$ *configuration* 中の *level splitting* を与える。 $4f^n$ 系では所謂 *Russell-Saunders coupling scheme* がより近似となり状態は $|4f^n, L, S, \alpha; J, J_z\rangle$ で与えられる (同じ L, S, J でも異った状態がありそれが α で区別される)。異った J の値を持つたレベル間のエネルギー差は通常 1000 K 以上のオーダーであるが、特殊な場合、例えば Sm^{++} , Eu^{+++} の $J=0$ と 1 との間では数百度のオーダーになる。この程度になると後述 *valence fluctuation* の特定エネルギーと同程度となつて場合によっては大きな影響を受けるが、むしろ事実とは意外な程影響は小さいということである。同じ J を持つ $(2J+1)$ ヶの縮退は結晶場により分離し、その *overall splitting* は $4f$ 系ではせいぜい $2\sim 300\text{ K}$ 程

度である。(5fでは一桁, 3dでは二桁大きくなる)これは valence fluctuation により大きな影響を受ける。

上記 atomic state を壊す中心となる相互作用が mixing mechanism である。通常4f電子以外の電子は通常のバンド理論近似で扱われる。compoundであれば valence band は anion の p-band, conduction band は cation (rare earth ion) の 5d, 6s band であるが通常 6s band は anion の s band との anti-bonding effect で押し上げられて conduction band の底は 5d character となり, したがってバンドの底は many valley type (多くの場合三重縮退)となる。(柳瀬, 長谷川の項参照) したがって重要なのは p-f, d-f mixing である。(これはバンドを tight bind like な近似で取扱った場合でこれはそんなに悪くない) したがって対称性から本質的に inter-atomic interaction である。通常 cation の隣りには anion が来るので p-f mixing の方が d-f mixing より遙かに大きい。しかしその matrix の大きさをどの様に見積るのか, その first principle derivation は非常に難しい問題である。(例えば Hartree-Fock 近似では一体は対角化され残るのは2体であるが, 普通吾々の言う mixing とは一体の mixing $a_d^+ a_f$ 型である) 現在の所これについて一番は, きりした値を提供するのはバンド理論であろう。(他に後述の様 mixing が主な mechanism となる exchange や異方性から逆にそのパラメータとしての mixing の値を見積ることが出来る。) 但しバンド理論が今の所扱えるのは 4f も通常のバンドの様近似してしまうので現実には La^{III} 化合物の様 4f⁰ か, Gd^{III} , Eu^{II} の様に 4f⁷ の強磁性状態, 或いは Lu^{III} の 4f¹⁴ の場合であるが, それから得られる mixing matrix を interpolate するのが一番は, きりしているであろう (例高橋の項参照)。これから (e-pnictides では (pfσ) = 0.5 eV と見積られている。(dfσ) はこれより一桁小さいが) 実際の conduction band には plane wave 成分や anion の p が混じっていて複雑で

あるが大体 0.1 eV 以下とみてよいであろう。intermetallic compound では conduction band と 4f の mixing は Ce で 1 eV 近くにまでなり得るが重くなるにつれて急速に小さくなる。

以上記したのはバンド近似での、つまり一体問題としての 4f の mixing である。実際の物質では次の様な多体効果により種々の reduction を受ける。先づオーに前述の様に 4f 電子は強い 4fⁿ 原子多体系を良く保持しているので一体の mixing matrix をこの多体系の mixing matrix に変換してやらなければならない。これは別に問題はなく straight forward にできる。(4f₇ 原の項参照) 次に問題になる多体効果は 4f ホールができた時に生ずる種々の screening effect である。これはエネルギーの高い中間状態への mixing の様な場合には実質的に影響を持たないがエネルギーの差の小さい時、特に縮退した状態間の transfer の様な場合には重要な影響を持つ。これは一般に厄介ではあるが興味深い問題である。この点は又後で触れる。

4f mixing 効果の重要な形のオーとして 4f 電子が p or d 電子状態へ mixing により移り、種々の中間状態を経て再び元の atom の 4f に戻る過程である。この過程は中間状態でどのような相互作用をするかによって種々の効果がある。又逆に言えばそれらの効果を総合的に調べることにより mixing の機構が明確になるとも言える。これらの効果も種々の物質の持前の電子状態によっていろいろ異なるが、例えば Eu-カルコゲナイドの様な典型的磁気半導体に於ては(結晶構造も NaCl 型と簡単である)事情が簡単でその様な総合的研究には最も適していると言える(一部がこの研究会でも発表されている。檜原, 福間) 4f 電子間の間接相互作用(例えば J₁ は 4f が 5d と mixing してそれが d-f Coulomb exchange で隣りの Eu site の 4f spin を ferro に揃える) transferred hyperfine field (ここでは next neighbour の d₂ が重要でここでは p-f mixing が利いている。上野の金森班研究会での発表) 異方性の起源(4体スピン相互作用も含む。福間の項参照)

等何れも $f-p$, $f-d$ が本質的役割を演じている。又逆にこれらの研究から $f-p$, $f-d$ の *effective strength* が *consistent* に求まる (これらは前のバンドからの *estimate* とよい一致を示す。) 金属では事情は複雑になるが上述の機構はやはり存在する。然し通常の $d-f$ Coulomb exchange による所謂 RKKY 相互作用等も利いてきて解析はより複雑になる。半金属の典型的例として $Ce-\gamma$ - FeTiO_3 の異常磁性が $p-f$ mixing の立場から後程取扱われている。ここでは極めて異常な異方的相互作用 (通常の *anisotropic exchange* と異った型の) が生ずる。然し金属に於る最も興味深い新たな $d-f$ mixing の効果は Kondo 効果であろう。ここでは mixing によって出て行つた $4f$ とは逆スピン (一般には任意の異った orbit の $4f$ であつてよい) の $4f$ が戻つてくることによる *up-down spin* 間の matrix の存在が本質的である。勿論前述の Euカルコゲナイドに於る $d-f$ exchange の機構でも始めと異つた $4f$ が戻つてくることもできるが、その時は隣りの $4f$ spin がそれに伴つて反転して結局通常の $f-f$ 間の交換相互作用を手えるが、Kondo 効果では代りに *conduction electron* のスピンの反転して $f-d$ spin 間の *singlet state* ができるわけである。この d -spin state が連続的な *orbital spectrum* を持つことから特徴的な Kondo 効果が生ずるわけである。これは最も典型的な *single site many body problem* として多くの研究がなされ、その本質は良く理解されているとしてよいが、現実の物質 (例えば稀土類化合物 LaB_6 中の Ce) で実際何が起きているかは更に多くの相互作用との共存及びより複雑 (*many valley conduction band*) なバンド構造等の問題を含んで十分な理解は得られていない。このような *single site many body system* が *dense* に存在してお互いの干渉効果が大きくなつたときどのような多体的基底状態に至るのか、又、その途中の過程で何が起るのかは極めて興味深い問題であり世界的にも興味の一つである。 CeB_6 はその様な系の最も典型的な物質でありその実験理論両面での

総合的研究が本班の→の main theme と思われる。一方 $Ce-x=7$ サイトの dense-Kondo state も別の extreme な角度からこれを眺めるという意味でこれ又極めて興味がある。(現在の所専ら異常磁性に興味の重点があつて Kondo state 的振舞いは外国では未だ興味の外にある。) ここでは E_F が小、 $p-f$ が大である他に伝導に関与する d は d である ($d-f$ は小) という問題がある。そして同じ $d-f$ mixing が異常磁性と Kondo 効果に(互いに排他的であるが)どの様に折り合つて共存しているかという問題がある。なおここでは先づ $4f$ が出る過程を考えたが、全く同様に d, p から先づ $4f$ へ入る(つまり Fermi level より上の $4f$ level を利用する)過程も存在する。

次に問題になる過程は $4f$ 電子が mixing により d の p に移り種々の中間状態を経て隣りの site の $4f$ state に落ちて行く過程である。これが real な過程として存在するためには隣りの site に $4f$ hole が存在する必要がある。この過程には大きく分けて次の3つの場合が考えられる。1つは site 1 から $4f$ が出ると同時に site 2 から $4f$ が出てお互いが exchange される過程である。これは前に述べた $4f$ 間の effective exchange mechanism の一種で Eu-chalcogenides にも存在するが前に述べた機構に比較すると小さい。オ₂に光吸収などにより $4f$ level に hole を作ったときの hole の運動である。例えば Eu-chalcogenides の magnetic exciton の中の重要部分としてこの $4f$ hole の運動がある。但し $4f$ level が Fermi level よりずつと下にあればクーロン散乱 (Auger process) による $4f$ hole の寿命が短くなり $4f$ level の中はむしろ life time で決つてしまつて運動の効果は見えない。一番興味のあるのは所謂 mixed valence state で $4f$ level が Fermi level 近傍にあつて異つた価数(例えば Ce^{II} と Ce^{III} or Sm^{II} と Sm^{III} 等)のイオンが共存する場合である。この場合 $T \rightarrow 0$ で ion ordering (必ずしも long range order である必要はないが)が起る場合を static な mixed valence state (但し $T \neq 0$ では thermal

valence fluctuation が起る。この効果に付ても種々の問題がある) といひ、 $T \rightarrow 0$ で ion ordering が起らぬ場合 (この定義も後述の様によすしも明解ではないが) を quantum tunneling による valence fluctuating state と呼ぶことにする。非金属の場合は通常 charge screening は大きくないので ion ordering が起る。但し後に出てくる (国#他の項参照) Sm_3X_4 ($X=S, Se, Te$) に於ては $4f$ level が conduction band のすぐ下にあつてかなり大きな screening を手えること及び特殊な結晶構造により $T \rightarrow 0$ でも ion ordering は完全ではない可能性がある。(amorphous ordering or partial valence fluctuation.) 一方金属に於ては band electron による screening が大きいため $4f$ 電子は tunneling energy の方が dominant となつて狭い擬 $4f$ バンドを作り後者の valence fluctuation を示すものが多い。但しこの場合の $4f$ pseudo-band はあらゆる型の多体効果を含んだ極めて複雑な quasi-particle である。一般にあらゆる型の $4f$ 電子に対するスクリーニング効果 (これは多体相互作用で得ようとする効果といつてよいであろう) は $4f$ バンドに対して多体効果を与えそのバンド巾を狭くする。大きいものから言えば最初に述べた $5 \sim 8$ eV に達する $4f$ 電子間の強い intra atomic correlation (最も強いクーロンスクリーニング効果) は通常の Hubbard model の strong correlation limit に相当する。これに対応した band narrowing は良く知られているがその意味 (或いは定義) に関しては充分注意する必要がある。次にやはり前述の intra atomic な ($L, S; J$) coupling を作る多体力で (これも intra atomic な高次のクーロン相互作用の一種のスクリーニング効果である) この atomic state を保ちながらの tunneling によりやはり narrowing が起る。以上2つをまとめて拡張された Hubbard model の問題となり、この解も簡単でない。次に金属であれば前述の d electron によるバンドスクリーニング ($d-f$ intra Coulomb interaction) が重要である。 $4f$ hole はこの screening d electron を引き

つりながら動くわけであり (*d*-screening polaron) その分 (*d* polarization の overlap integral) narrowing を起す。この効果も *4f* transfer の origin が何か (*f-d* か *f-p* mixing か) により大きく異なりきらんとした取扱いはかなり面倒である。(Nozières-Dominicis の拡張) 次に core (filled band) electron の polarization があるがこれはそれ程大きくない。むしろ格子変形 (optical and acoustic phonon polaron) polarization による通常の polaron 効果が重要となる。更に局在スピン系が存在すれば magnetic polaron 効果も重要となる。これらによりどの程度の band narrowing が起るかは勿論 case by case ではあるがほぼ1桁小さくなるというのが1つの目安の様に思われる。然しながらこれらの dynamical な性質 (q, ω dependence) は大きく異なり、これらが共存している時の band narrowing の任方も単純ではない。この方面の理論的研究も未だ入口の段階である。この意味での最も典型的な物質が SmB₆ であり、本班 (に限らず世界的にも) の主要テーマの一つである。ここでは *4f* pseudo band に gap が発生し (約 100K と思われる。これに伴って conduction band にも gap ができる) それ以下で半導体的となるが $T \rightarrow 0$ では activation energy $\rightarrow 0$ という意味では極めて poor な metal と言える。極めて興味深いことはその領域で Hall voltage が観測され、それから estimate される Hall mobility の order が 1 になることである。これはこの様な gapped system の impurity conduction を測っていることに対応する。何れにせよこの様な pseudo *4f* particle は新しい型の pseudo particle としてその振舞いは興味深いものがあり所謂 metal-insulator transition の問題にも新たな一石を投ずると思われる。

前述の dense Kondo state と上の *4f* pseudo band state とは勿論 *4f* level の上昇と共に連続的につながる筈である。然しそのつながり方の詳しい研究はない。Ce の intermetallic compounds でかなりそれと思われる様な実験結果が集まりつつあるが今一つ不明確である。今後の大きな課題

として 4f pseudo band の Fermi 面の実験が (band mass の測定と共に) 重要となろう。もう一つ今後の大きなテーマとして超伝導との関係がある。大きな状態密度、大きな electron-phonon interaction (polaron effect) は high T_c の可能性を示す。特に dense Kondo state (coherent Kondo lattice state) に於る large density of state (1 joule/mole K^2 の order で通常の metal の 1000 倍にもなる) が超伝導に転化し得るものかどうかは極めて興味深い問題である。

なお以上 4f 電子系について論じたが、5f 電子系についても同様な事が予想される。但し 5f は 4f と 3d の間に位置しよりバンド的性格が強い。この意味でも今後は 4f と 3d を結ぶものとしての 5f 系の研究の進展が望まれる。