

価数揺動状態における1サイトの視点

東大 物性研 大川 房義

価数揺動状態の一つの大きな特徴として、各々のサイトの \$f\$ レベルが一見、独立であるかの様に振舞う事が挙げられる。したがって価数揺動状態を理解する上で、どこまでが不純物としての振舞いで、どこからが周期性の現われかを知るのには重要な事である。ここでは、一不純物的な視点で価数揺動状態、あるいは Dense Kondo 系の振舞いを、どこまで理解できるかを議論する。モデルハミルトニアンとしては次をとる。

$$H = \sum_{k\sigma} (\epsilon(k) - \mu) a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + \sum_{n\nu} (E_f - \mu) f_{n\nu}^+ f_{n\nu} + \frac{U}{2} \sum_{n\nu\nu'} f_{n\nu}^+ f_{n\nu'}^+ f_{n\nu'} f_{n\nu} + \frac{1}{N} \sum_{k\sigma} \sum_{n\nu} (e^{-ik \cdot R_n} V_{k\sigma, \nu} a_{k\sigma}^+ f_{n\nu} + e^{ik \cdot R_n} V_{\nu, k\sigma} f_{n\nu}^+ a_{k\sigma}), \quad (1)$$

ここで \$U \to +\infty\$ とし、異なるサイトの \$f\$ レベル間に直接のトランスファーは存在しないと仮定する。\$f\$ レベルの縮重度は \$n_\lambda\$ とする。(スピンの縮重のみの時は \$n_\lambda = 2\$)

まず、一不純物の問題の結果として既に知られている結果を列挙する。一重項基底状態のエネルギー (\$E_s\$)、および、その束縛エネルギー (\$T_K\$) は次で与えられる。

$$E_s = E_f - \mu - \frac{\Delta}{\pi} \ln \frac{D}{\Delta} - T_K, \quad (2)$$

$$E_s \simeq - \frac{n_\lambda \Delta}{\pi} \ln \left(\frac{D}{E_f - \mu - E_s - \frac{\Delta}{\pi} \ln \frac{D}{\Delta}} \right), \quad (3)$$

ここで式(2)は 多重項から測った 束縛エネルギーの定義であり、(3) は Yosida-Sakurai に従って最低次の摂動計算で得られる結果であり、\$E_f\$ が深くても浅くても全領域で使える。又、\$\Delta\$ は

$$\Delta = \pi \sum_{k\sigma} |V_{k\sigma, \nu}|^2 \delta(\mu - \epsilon(k)), \quad (4)$$

と定義され、\$k\$ に依らない事が言える。\$f\$ レベルは大きなセルフエネルギーシフトを受ける。\$s-d\$ 極限 (\$n_f = \sum_{\nu} \langle f_{n\nu}^+ f_{n\nu} \rangle = 1\$) では、\$\Sigma(0) \simeq \mu - E_f\$。価数揺動領域 (\$n_f < 1\$) においては、Haldane に従い

$$\Sigma(0) \simeq (n_\lambda - 1) \frac{\Delta}{\pi} \ln \frac{D}{\sqrt{\Delta^2 + T^2}}. \quad (5)$$

又、このセルフエネルギーは、\$f\$ 電子数と次の関係にある事が Yamada-Yosida により示されている。

$$n_f = \sum_{\nu} \langle f_{n\nu}^+ f_{n\nu} \rangle = n_\lambda \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \tan^{-1} \left(\frac{E_f + \Sigma(0) - \mu}{\Delta} \right) \right]. \quad (6)$$

以下ではサイト間の相互作用が無視できるとし、(2)~(6)の結果を用い周期的なハミルトニアン(1)を議論する。但し、サイト間の相互作用は無視するが、ケミカルポテンシャルシフトの効果は考える。伝導帯の状態密度を \$\rho(\epsilon)\$ とし、ある臨界的なケミカルポテンシャル \$\mu_c\$ を次の様に定義する。

$$\int_{-\infty}^{\mu_c} d\epsilon \rho(\epsilon) = N(n_0 - 1), \quad \int_{-\infty}^{\mu_m} d\epsilon \rho(\epsilon) = N n_0, \quad (7)$$

ここで、 N はサイト数で、 n_0 は各サイト当りの伝導電子とf電子の数の和である。

結果は E_f の深さにより2つの場合に分れる。

イ) s - d 領域, すなわち $E_f \ll \mu_c$ の場合。この場合は $n_f = 1$, 又ケミカルポテンシアルは $\mu = \mu_c$ である。したがって(2)と(3)より, 一重項基底状態の束縛エネルギーは

$$T_K \simeq D \left(\frac{\Delta}{D} \right)^{1/n_\lambda} \exp \left[\frac{\pi}{n_\lambda \Delta} (E_f - \mu_c) \right]. \quad (8)$$

ロ) 価数揺動領域, すなわち $E_f \gtrsim \mu_c$ の場合。この場合は, 全電子数保存の条件から

$$n_f = \int_{\mu}^{\mu_m} d\epsilon \rho(\epsilon) \simeq \int_{E_f}^{\mu_m} d\epsilon \rho(\epsilon) < 1, \quad (9)$$

で, (5)と(6)よりケミカルポテンシアルは E_f と共に動く。すなわち,

$$E_f - \mu \simeq -(n_\lambda - 1) \frac{\Delta}{\pi} \ln \frac{D}{\sqrt{\Delta^2 + T^2}} + \delta, \quad (10)$$

$$\delta = \Delta \tan \left[\pi \left(\frac{1}{2} - \frac{n_f}{n_\lambda} \right) \right]. \quad (11)$$

ここで注目すべき結果は, ケミカルポテンシアルシフトの効果で, μ から測った E_f の深さは温度が低いほど深くなる。そのため低温ほど束縛エネルギー T_K が小さくなる。実際,(10)を(2)と(3)に代入すると, T_K を決める式として次式を得る。

$$T_K \simeq \delta + n_\lambda \frac{\Delta}{\pi} \ln \left[\frac{\Delta (\Delta^2 + T^2)^{(n_\lambda - 1)/2}}{T_K} \right]. \quad (12)$$

T_K の温度依存性は高温では対数的に温度の上昇と共に増加する。 $T=0, \delta=0$ の時は $T_K \sim \Delta/\pi$ である。 E_f の上昇に伴い(あるいは n_f の減少に伴い) δ は大きくなる。したがって, n_f が1より大きく減少している時は T_K は大きい。

以上1サイトの議論を展開してきたが, この議論が妥当かどうかはサイト間の相互作用との競合で決まる。したがって2サイトモデルで, mixing項 $V_{k_0, \mu}$ に関する相互作用を計算を行いサイト間の相互作用を見積る。各サイトで一重項に居る一重項・一重項の対から揺動を始めると, 交換相互作用によるエネルギーの獲得が V^{\uparrow} に初めて現われる。

$$\begin{aligned} (-J_{S-S}) = & -2n_\lambda |V|^4 \sum_{\epsilon_1 < \mu} \sum_{\epsilon_2 > \mu} \frac{\exp[i(k_1 - k_2) \cdot R]}{(E_f - \mu - \epsilon_1 - E)^2 (\epsilon_2 - \epsilon_1 - E)} \\ & + 2n_\lambda |V|^4 \sum_{\epsilon_1 < \mu} \sum_{\epsilon_2 < \mu} \frac{\exp[i(k_1 - k_2) \cdot R]}{(2E_f - 2\mu - \epsilon_1 - \epsilon_2 - E)(E_f - \mu - \epsilon_1 - E)} \left[\frac{1}{E_f - \mu - \epsilon_1 - E} + \frac{1}{E_f - \mu - \epsilon_2 - E} \right], \quad (13) \end{aligned}$$

ここで, ϵ_1 と ϵ_2 は各々 $E(k_1)$ と $E(k_2)$ の略記である。又, 一重項・多重項対から揺動を始めると, やはり似た交換相互作用の表式 $(-J_{M-M})$ が得られる。但し, この場合は因子 n_λ は落ちる。

$$J_{S-S} \simeq n_\lambda J_{M-M}. \quad (14)$$

E_f が浅い価数揺動領域では、交換相互作用の大きさは

$$-J_{S-S}(R=0) \simeq 2n_\lambda \left(\frac{\Delta}{\pi}\right)^4 \frac{1}{|E|} \ln \frac{D}{\Delta} \simeq 2n_\lambda \frac{\Delta}{\pi}, \quad (15)$$

と見積れる。実際は $R \neq 0$ のため小さくなるが、格子を組んでいるため配位数の $1/2$ 倍する必要がある。

$$\left| \frac{1}{2} \text{元} J_{S-S} (|R| \sim a) \right| = O(\Delta/\pi), \quad (16)$$

ここで、 n_λ は配位数、 a は格子定数である。又、この交換相互作用は RKKY 的な相互作用で長距離力である。ここで注目すべき事は、価数揺動領域 ($n_f \lesssim 1$) では交換相互作用が T_K と競合する大きさである事。交換相互作用が強磁性的 ($J_{S-S} > 0, J_{M-M} > 0$) の時は、一重項・一重項対にとって得で、反強磁性的 ($J_{S-S} < 0, J_{M-M} < 0$) の時は、一重項・一重項にとって損な事である。 E_f が浅い時は、まさに RKKY 相互作用である。

以上 1 サイトと 2 サイトでの結果を基に以下の結論を下す。以上の議論で重要なパラメータとして現われているのは、 E_f の位置 (あるいは n_f の数) と Δ だけである。このうち Δ は物理量をこの量で正規化して考えれば良から、実質的なパラメータは E_f (あるいは n_f) だけになる。(E_f と n_f との関係は式 (9) で与えられる。) 個々の物質の特徴が交換相互作用の距離依存性に現われるが、それでも、その絶対値は Δ で正規化してしまえば個々の物質で大きな違いはない。したがって $U \rightarrow \infty$ の周期的アンダーソンハミルトニアン の振舞として、2 サイト迄の近似範囲で決る事が結論できる。

まず何よりも大きな特徴は多体系の基底状態に温度依存性が存在する事である。f レベルの深さ (E_f)、あるいは f 電子の数により決る 3 つの場合に分類される。

i) RKKY 領域; $E_f \ll \mu_c$ (μ_c の定義は式 (7)) で $n_f = 1$ の時は、1 サイト近似による一重項束縛エネルギー T_K に温度依存性はなく、かつ $|J| > T_K$ である。J は交換相互作用である。低温では RKKY 相互作用により磁気的秩序が期待される。

ii) Dense Kondo 領域; $E_f \simeq \mu_c$, $n_f \simeq 1$ の時は、 T_K に温度の対数依存性があり、高温では $|J| < T_K$, 低温では $|J| \geq T_K$ 。交換相互作用が強磁性的 ($J > 0$) の場合は低温でも磁気的秩序は難かしいが、 $J < 0$ の場合は低温で反強磁性秩序が期待される。(f レベルに縮退がある場合は軌道反強磁性) この領域で低温でも磁気的秩序が実現しない系が、いわゆる coherent Kondo 状態と呼ばれるべき状態である。この状態は次の様に特徴づけられる。各々のサイトで一重項を作ろうとするエネルギー T_K とサイト間を coherent に保とうとする交換相互作用 J が同程度の大きさである。J > 0 の場合に coherent Kondo 状態は起き易く、J < 0 でも実現するためには f 電子の 1 からのずれが大きく、 T_K が大きい場合、すなわち次に述べる 3 番目の場合に近い時でなければならぬ。

iii) 独立 f レベル領域; $E_f \gg \mu_c$, $n_f < 1$ の時も高温で T_K に対数依存性があるが、全温度領域で $|J| < T_K$ 。この場合は各々のサイトで一重項を作っており、その間には相対的に弱い交換相互作用が働いているのが、この領域である。但し、この一重項は $n_f < 1$ で E_f がケミカルポテンシアル μ に近い場合で、s-d 極限の一重項とは定性的にも異なると思われる。