価数揺動問題の現状

東北大物理　櫓谷　忠雄

1. 序

f電子系の価数揺動状態の研究はこの一年間更に多くの理論、実験研究者をまき込んでいろいろの進展をみせた。日本でも本年4月に仙台で異常c－f混成効果に焦点を当てた国際会議と、志摩で谷口シンポジウムとして価数揺動の理論の国際シンポジウムが開かれた。以下これらの会議の成果などを中心にこの問題の現状をレビューする。

2. 価数揺動状態とは何か

価数揺動状態とは何かと改めて問われると案外定義は難しく、どこ迄カバーすればよいか困るが以下は次の様に考える。典型的な価数揺動状態は相関エネルギーが大きく且つ自由度の大きい系で起っており、理論もそれを仮定して行われている。それに当てはまるのは、やはり4f電子系であり、以下4f系の異常現象を中心に考え、それを補う意味で5f、3d系をも考察する。4f系ではf－fの相関エネルギーは15～20eVであり、これは結晶中で特に大きなバンドギャップを持つ絶縁体を除いて5d－4fの原子内クローン相互作用（10～15eV）で良くスクリーニングされて略5～8eVの有効相関エネルギーU_fを示す。したがって一応これを最も大きなエネルギーと見てよい。これに対してc－f混成（原子内相互作用で遷移金属との合金系ではd－f、それより右のs－p電子系との化合物に於てはp－f混成となる）は遥かに小さい。但しfの自由度が大きい（14）のでCeなどでfホールを作った時の寿命はかなり大きく数eV近くに迄達することもある。一方5f系に於てはU_fは2eV程度と3dと同程度に過ぎない。c－f混成効果は3dのc－dより小さいがU_fと同等以上となり価数揺動状態というより3d的なバンドからの出発の方がより良い近似かもしれない。これは光電子分光PES及びその逆過程BISの構造（例えばUBe_{13}）に明瞭に現われている。したがって以下では4f系を中心に取扱う。

3. 不純物近藤効果

価数揺動状態の最も単純明解な原型が不純物近藤効果である。特にCeとYb化合物（f^1又はf^{13}と最も簡単な例である）に典型例がみられる。3dの不純物近藤状態とは4fの自由度が14と多いのが一番大きな相違点でその効果として低温のフェルミ液体的振舞いに移る過程で特徴ある構造を持つことが理論的に得られている。これは縮退度2の簡単な場合にはウニタリティー極限の$\pi/2$の相因子を持つのに対して多重縮退度のときには$\pi/2$から大きくずれてくることに依るものであるが、現実のf電子系にあってはスピン－軌道及び結晶場の分裂がからみ、特に後者は最低レベルの近藤効果に強く干渉して現象を複雑にしており理論との対応は必ずしも良くない。静的性質は簡単なバンドの場合厳密解が得られているが、より現実的なバンド効果が必要か否かは良く分からない。特に結晶場はc－f混成効果により自己無矛盾的に決る必要があり、それを取り入れることが必要かもしれない。

動的性質に関しては厳密解はないがかなり信用できる近似解があって理論的にはかなり

信用できる近似解があって理論的にはかなり良く分っている。しかし乍ら実験的には精度の関係でむしろかなり高濃度近藤系でしか情報はない。したがって高濃度効果がどの程度利いているか信頼できるデータはない。より詳しい系統的な実験が望まれる。

4. Ce, Yb の価数揺動効果

共に $4f^1$ 或は $4f^0$ と $4f^2$ との間の価数揺動という最も簡単な系で理論的に取扱い容易というだけでなく、実験的にも最も典型的な高濃度近藤系を与える点で最も研究が進んでいる。興味の中心は、低温になって各サイトの近藤状態が発達してきた時、お互いの相互作用がどの様に各サイトの多体状態を規制し、折り合ってコヒーレントな近藤格子を作るかという点である。この様なサイト間の相互作用は勿論複雑で広い意味での磁性、或いは超伝導を誘起させることもあり、現実には各種のフラクチェーションが共存した多体状態が実現していると思われるが、最も単純なのが、特別の相転移もなくフェルミ液体的な基底状態に落込む型である。これを第一種と呼ぶことにする。この型は多くあり、特に T_K の大きい物は殆んどこの型に属するが、中には T_K の小さい（$T_K \lesssim 10$）ものでこれに属するものがある。これは当然比熱の T 一次項の係数 γ が大きい（$1/T_K$ に比例する）のでヘビーフェルミオンと呼ばれて特に注目を集めているが、何故 T_K の小さいものが特別興味があるかははっきりしていない。T_K でスケールされない重要な項が存在するか否か実験的にも明かでない。このクラスに於て我々は $CePd_3$, YbB_{12}, YbP に特に注目して実験を行っている。これはヘビーフェルミオン系が更に低温に於てギャップを持った状態に転移する可能性にからんだものであり、YbB_{12} は明瞭に数十Kのギャップを持った状態に落ち込む、但しギャップの開く相転移温度があるのかに付いてはギャップが開き始める温度は100K位にある様であるが二次より高次の相転移の様にみえるという程度である。なおこの系では各サイトの独立近藤系的振舞いからヘビーフェルミオンを経由しないでギャップが発生している。振舞いは SmB_6 と類似しており、高濃度近藤的描像が成立つかどうかも問題であり、むしろ SmB_6 同様始めから、ボーラロン的 Hubbard 型の4fバンド（低温ではヘビーフェルミオン的に振舞う筈である）で記述する方がよいとも考えられる。しかし最近の比熱の測定は SmB_6 と著しく異って高温までエントロピーが強く押えられており、SmB_6 とは異なって高濃度近藤系である可能性も強い。YbP はそれに対して明かに $T_K \sim 10$ 程度の高濃度近藤系の振舞いを示すが、1K近傍でシャープな一次的転移を示す。低温の振舞いは磁性転移ではなく、むしろギャップが開いたと考える方が自然であるが YbB_{12} とは種々異なっており更に詳しい研究が行われている。Ce化合物に於ては $T_K/10$ 以下でスードギャップができるのがヘビーフェルミオンの特徴の様にも言われており、この点も未だはっきりしていないが、ギャップが開いた例はない。$CePd_3$ 系統はそれに最も近い様な振舞いを示すが詳しい実験はこれからである。理論的には近藤格子の信頼出来る理論はないのが現状であるが、近似理論では容易にギャップは発生し得る。しかしそれが本当かどうかは分からない。

上記のカテゴリーと同程度に良くみられるのが低温で磁気（広い意味での対称性の破れの生じた状態）相転移を生ずるもので、当然 T_K の比較的低いものが多い。したがって相転

移を生じなければかなりのヘビーフェルミオンになるものである。この磁性は一般に近藤格子の上に自己誘起されたモーメント（広い意味での）として理解され、T_N近傍では磁気励起と思われるものが優勢であるが、低温になれば地の近藤格子によるフェルミ液体的励起が勝って前記カテゴリー同様のフェルミ液体的振舞に移る。但しγ値はモーメントが誘起されただけ小さくなっている（生地の近藤格子の各サイトに有効磁場の加わった状態と理解すればよい）。このカテゴリーは近藤格子の見地からみれば強い局所磁場の作用の効果を見ることが出来る点で興味があり、一様外場（強磁場）の効果と相補的関係にある。極限として（モーメントの大きさは連続的に変わり、非常に小さなモーメントの誘起された場合もある。又、La等で薄めれば常にモーメント0の境界を連続的に見ることもできる）前記カテゴリー1を含む。

このカテゴリーの磁性は近藤格子との競合として発生したという意味で通常の磁性とは相違した面が多く、磁性の観点からみても極めて興味深いものがある。例えばCeB_6は典型的高濃度近藤系として詳しく調べられてきたが、その磁性は未だにその本質が確立していない。現在では高温側の磁気配列はΓ_8の四重極反強磁オーダーに外場により誘起されたこれとコンパチブルな二重極反強磁性オーダーが共生し、低温側ではその役割が逆転しているものと思われているが、NMR（安岡研）と中性子（ロサミニオン、石川）の結果が矛盾した磁気オーダーを与えており、更に20K附近にミステリアスな緩い相転移があり、又La-richサイドの不純物近藤効果にも異常がある等不可解な面の方が未だ多い。一方CeSb，CeBiも高濃度近藤系であるが20K程度で異常な磁性を示し、その相図は現存のものでは最も複雑で、所謂悪魔の階段型もみられると共にCeSbでは近藤格子の層が磁気層と共存するという面白い相も存在する。これに関しては我々のp－f混成の高次項のうち非近藤型が近藤型に打勝って異常磁性が発現するとの立場で略すべての異常が無矛盾に説明されて居るが、中性子非弾性散乱（マグノンの異常分散）の異常な振舞いは理論的取扱いも困難で（N_Fのマグノン分散の拡張で取扱えるかどうか）問題として残っている。又フェルミ面（この様な系でフェルミ面の観測されている数少ない例）の実験結果及び理論計算のフィットに付いても意見の不一致が残っている。その他最近我々の取上げているものに$CeRh_3B_2$というものがある。これも高温では高濃度近藤的振舞いを示し、大きなθ_pを与えるが、室温を過ぎて低温側で急激な温度変化を示して$T_c \sim 115K$で弱い強磁性に転移する。このT_cはCe化合物中では断然最高で（その次は前述$CeBi$の27K）隣りの$PrRh_3B_2$の$T_c \sim 1K$と比較してもその異常さが分かる。またRu等のdilutionに非常に敏感であるがLa稀釈には鈍感という特徴も目立つ。これに付いてもc－軸方向のf_0－f_0直接混成が他と比して（α－Ceに比してもずっと）非常に強い特徴から高温の近藤的4fホール（$4f^0$）が低温でリアルなホールに転化し、そのd_0－f_0スクリーニングも強い異方性からd_0がスクリーニングするという立場で異常性は理解される。何れにせよ高濃度近藤系に於ては局所的近藤型高次c－f混成効果（これは14という大きなfの縮退により強められている）と非局所的高次c－f混成と更にc－fクーロン交換（原子内）がからんで複雑な競合関係を示し、それに伴って両者の折合いの下での近藤格子と磁性の共存相が実現する。何れにせよc－f混

成効果の総合的考察という上で興味深い系である。

近藤格子が超伝導と共存する系も種々ある。但し多くはT_Kの大きなものであり、そこでは超伝導に関係する程度のエネルギー領域では通常のフェルミ液体と本質的違いはなく、したがって超伝導特性も特に変わりがなくそれ程注目を浴びなかった。最近$T_K \sim 5$ K程度の$CeCu_2Si_2$が0.6 K程度のT_Sを示すことが見出され、それが通常の超伝導と異なって急激な強い関心を集めている。ここでも先づ疑問になるのは$T_K \sim 10$と$T_K \sim 100$の超伝導に原理的に相違があるのかという点であろう。それは近藤効果が超伝導を助けているのか邪魔しているのかという点ともからんでおり、未だにこの点は明確ではないが私見では近藤効果は殆んど常に超伝導を壊す様に働いており、$CeCu_2Si_2$でもそうだと思われる。理論的には現象論的扱いが活発で、通常のモデルでパラメーターを変化させれば現象は説明できる。（但しすべて無矛盾にというわけにはいかないが）がより本質論的理論も必要である。又実験も一例では特種な例か一般性のある性質なのか不明で、より多く例を推し出す努力がなされているが（大変精力的に）未だに見出されないのをみると$CeCu_2Si_2$はかなり特種という見方もできる

5、5f電子系

Sm, Eu, Tm化合物も夫々特徴ある価数揺動状態を示し、近藤効果との関連も夫々異った状況にあるが省略して5f系に付て簡単に触れることにする。

5f系の4f系との最も重要な相違はf－f有効相関エネルギーが2eV程度と3d並みに小さいことであり、c－f混成と同程度かそれ以下となる。したがって4f系でみられた強い相関エネルギーにより与えられた原子多体状態を基本的に保ち乍ら価数揺動をする描像はあまり良い近似とは言えず、むしろバンド模型から出発した方が良いとも言える。これは典型的ヘビーフェルミオンで高濃度近藤型かと言われるUBe_{13}のPES, BISの構造をみても明瞭に4f型と異ってむしろバンド型に近い。この意味でU－化合物の多くはバンドからの近似の方がよいと思われる。しかしより重い5f系に於ては4fとの類似はずっとよくなり、同様な価数揺動が期待される。但し実験は極めて限られた形でしか行はれず、我国では殆んど現在の所見込みがない。何れにせよ5f系は4f系と3dを結ぶものとして興味が深い。

では3d系は5f系と比してどの様な立場にあるかであるが、一番大きな相違は、f系ではfホールのスクリーニングはd電子により行われるが、3dの場合は4sによって行われ、それは2ヶ迄しかスクリーニング出来ず、それ以上は4pの助けを借りねばならずスクリーニングエネルギーが急に大きくなることである。これは3dのPESに明瞭に現われている。原子スペクトルからも明らかな様に4sスクリーニングが利く場合の有効d－d相関エネルギーは2eV以下でc－d混成はc－f混成よりずっと大きいので3dの方が5fより更にバンド模型がよいのは明かである。しかしその場合も例えばNiの場合であれば$3d^n$は0、1、2　で3の存在確率は急速に落ちる。しかしPESで$3d^{n'}$が出来ると4pスクリーニングが必要な為約6eV余分のエネルギーが必要でそれがサテライトとして明

際に見られる。このサテライトに関して$d-d$相関が大きい事を示すとの議論がなされているが、現実は$4p$スクリーニングが関与しているためと見るのが最も自然である。現実にU化合物にはこの様なサテライトは観測されて居ない。