北海道大学大学院理学研究科

K～100Kの温度領域において，断熱法により零磁場で行った。$Fe_xMn_{1-x}TiO_3$ の格子比熱を見積もるために，同じ結晶構造を持ち磁気的性質を持たない$MgTiO_3$（多結晶）の比熱も測定した。$MgTiO_3$の比熱は，単純なデバイモデルを用いて近似的にデバイ温度 $\Theta_{MgTiO_3} \approx$ 630Kで表わされる。そして$Fe_xMn_{1-x}TiO_3$ と$MgTiO_3$との単位格子当りの平均質量の違いを考慮することで，$Fe_xMn_{1-x}TiO_3$のデバイ温度 $\Theta_{Fe_xMn_{1-x}TiO_3}$ を560Kと見積もった。この格子比熱を全体の比熱から差し引くことで$Fe_xMn_{1-x}TiO_3$の磁気比熱が得られる。$x=0.75$はT_N（ネール温度）＝45.4±0.4Kで反強磁性転移を示すλ型の比熱の異常がみられる。さらに，およそ8K以下で，比熱の温度依存性の傾向が変化していることから，何らかの磁気的な異常，すなわち，リエントラントSG転移（常磁→長距離秩序→SG（あるいは，SGと長距離秩序の共存））が予想された。この予想は伊藤らにより磁化測定の温度を2Kまで延長した結果確認された。

$x=0.50$についての比熱結果に注目する前に，A. Schröder et al. によって報告されている異方性SG，$Eu_xSr_{1-x}As_3$の比熱解析を述べる。彼らは，エネルギー状態密度に異方性によるギャップを導入することで導出される比熱の$T\exp(-\Delta E/k_BT)$依存性$Eu_xSr_{1-x}As_3$で明らかにした（T：温度，ΔE：エネルギーギャップ）。我々も$x=0.50$においてこのふるまいを予想したが，異方性に関する情報は得られず，$T\exp(-\Delta E/k_BT)$の温度依存性は示されなかった。代りに，1.6K～7Kの温度領域ではT^2を主要項として示されることがわかった。この傾向は$x=0.25$においてもみられている。

14. 近藤格子における近藤効果とRKKY交換相互作用との競合の理論的研究

山本哲也

磁性イオンが、非磁性金属であるCu，Ag，Auなどの中に希薄に含まれている合金を希薄磁性合金という。その例としてCuMnに注目すると磁性イオンであるMnの濃度がppm以下のとき約10K付近で温度降下と伴に対数的電気抵抗増大の現象がみられる。

近藤は1964年、この異常現象が磁性イオン間の交換相互作用が無視できる場合に現れる現象であることに気付き、希薄な極限として1個の磁性不純物が母体金属中にある、というモデルに基づいて局在スピンによる電気抵抗の対数的温度依存性を説明した。それ以来、この異常現象は近藤効果とよばれている[1]。そして後の研究の結果[2),3]、近藤効果とは伝導電子と局在スピンとの間の反強磁性的交換相互作用によって、伝導電子のスピンと局在スピンとが結合

して一重項状態（フェルミ液体）を形成することによって起こる異常現象であることがわかった。そしてこの近藤効果を特徴づける特性温度は近藤温度（$\equiv T_K$）とよばれ、一重項基底状態（フェルミ液体）の結合エネルギーをあらわす。すなわち、局在スピンが自由な状態（局所的に２重項）の下に T_K だけ低い準位に一重項基底状態が存在する。あるいはＷｉｌｓｏｎの繰り込み群の方法によって示されたところによれば[4] T_K よりも十分高い温度領域で存在した局在スピンが伝導電子と強く結合して T_K よりも十分低い温度領域で非磁性状態（フェルミ液体）に落ち込む現象が近藤効果であり、この両温度領域の中間の温度でクロスオーバーが起こる。近藤温度とはこのクロスオーバーの温度の目安を与える。

ところがＣｅの金属間化合物の中で各格子点に、磁気モーメントをもつ４ｆ電子が存在しているのにも拘らず、高温側で近藤効果がみられるものが数多くみつかっている。そしてそのような系は近藤効果を起こす磁性イオンであるＣｅイオンが格子に並んでいるという意味で近藤格子とよばれる。近藤格子の低温領域ではどのような状態になるのであろうか。大きく分けて次のような２つの場合に分かれる。

（ｉ）正常フェルミ液体状態に留まる：$CeCu_6$など。

（ii）磁気的秩序状態へと転移する：　CeB_6（軌道反強磁性とスピン反強磁性），
$CeNi_xPt_{1-x}$（強磁性）など。

近藤効果の特性温度である近藤温度を用いて上の２つの場合を説明すると次のようになる。近藤温度が高いと低温で局在スピンが“死んだ”正常フェルミ液体状態に留まる。逆に近藤温度が低いと交換相互作用が近藤効果に打ち勝ち、局在スピンが“生きた”磁気的秩序状態があらわれる。Ｃｅ合金の近藤格子では磁性イオンの濃度が１の程度になってはじめて競合する場合が多いが、一方の鉄族遷移金属合金系では磁性不純物イオンの濃度がｐｐｍの程度でも近藤効果とＲＫＫＹ交換相互作用との競合がみられる。

それでは近藤格子における近藤効果とＲＫＫＹ交換相互作用との競合を近藤格子を記述するのに適当な周期的Ａｎｄｅｒｓｏｎハミルトニアンに基づいて議論してみよう。

$$H=\sum_{k,\sigma}\varepsilon_k c^{+}_{k\sigma}c_{k\sigma}+\sum_{i,\sigma}\varepsilon_f f^{+}_{i\sigma}f_{i\sigma}+U\sum_{i,\sigma}f^{+}_{i\sigma}f^{+}_{i-\sigma}f_{i-\sigma}f_{i\sigma}$$
$$+\sum_{k,\sigma,i}V\left[\exp(-ik\cdot R_i)\,c^{+}_{k\sigma}f_{i\sigma}+h.c.\right] \qquad (1)$$

ここで $c^{+}_{k\sigma}$，$c_{k\sigma}$ は波数ベクトルｋ、スピンσをもつ伝導電子の生成、消滅フェルミ演算子を表す。また $f^{+}_{i\sigma}$，$f_{i\sigma}$ はｉ番目の格子点に局在した４ｆ電子の生成、消滅フェルミ演算子を表し、そしてε_k は伝導電子の運動エネルギーを、ε_f はｆ電子のエネルギー準位を表し、その準位はフェルミ準位より深いとし、さらに簡単のためにｆ軌道の縮退は無視した。またＵ（大きさはＣｅ化合物が対象のときに無限大と近似できる）は同一サイト上でのｆ電子間のクーロン反発力を表し、第４項のＶは伝導電子とｆ電子との混成マトリックス要素を表す。但し、ｉ番目の磁性イオンの位置ベクトルをR_iと表した。

さて、われわれはＣｅ化合物の基底状態での、１Ｃｅイオン当りの近藤効果とＲＫＫＹ交換相互作用との競合による磁気モーメントの表式を求めるために、式（２）で表される有効ハミルトニアンで議論した。この近似は磁性イオンの同一サイト上では混成マトリックス要素Ｖに関して無限次まで考慮し、伝導電子を媒介とするｆ電子間の交換相互作用に対してはＶに関して４次まで考慮し、さらにその交換相互作用を分子場で扱ったことに対応する。また、交換相互作用係数の符号は強磁性的であると仮定した。

$$H_{effect} = H_{single\ site} \quad - J\sigma\sum_{i}\langle\sigma\rangle \tag{2}$$

$$H_{single\ site} \equiv \sum_{k,\sigma}\varepsilon_{k} c^{+}_{k\sigma} c_{k\sigma} + \sum_{\sigma}\varepsilon_{f\sigma} f_{\sigma} f_{\sigma} + U\sum_{\sigma} f^{+}_{\sigma} f^{+}_{-\sigma} f_{-\sigma} f_{\sigma} + \sum_{k,\sigma} V\left[c^{+}_{k\sigma} f_{\sigma} + h.c.\right] \tag{3}$$

ここで式（2）においてJは伝導電子を媒介とした f 電子間の交換相互作用係数を表す。また、$\langle\sigma\rangle$は局在スピンの平均値を表す。
式（2）より、次の結果を得た（ボルツマン定数k_Bを1にそして配位数をzとした）。

$T_K > zJ$ のとき $$\langle\sigma\rangle = 0 \tag{4}$$

$T_K < zJ$ のとき $$\langle\sigma\rangle = \sqrt{1-\left(\frac{T_K}{zJ}\right)^2} \tag{5}$$

さらに $T_K > zJ$ の場合での常磁性帯磁率χは次のように求まる。

$$\chi = \frac{\mu_B{}^2}{T_K - zJ} \tag{6}$$

以上、式（4），（5）より、近藤効果が交換相互作用より強ければ基底状態はスピンの“死んだ”フェルミ液体となり、逆の場合では“生きている”磁気的秩序状態となる。また、式（6）から交換相互作用の存在のために帯磁率の発散を抑えているエネルギーが、伝導電子と局在スピンとの一重項状態の結合エネルギー，T_Kから（$T_K - zJ$）に減っていることがわかった。尚、実際、強磁性的転移がみられる $CeNi_xPt_{1-x}$ においてxを変えることによってT_K の大きさを変え、$\langle\sigma\rangle$の出現の仕方をみると $T_K = zJ$ 付近では平方根で表される鋭い立ち上がり方が見られ、その挙動はこの理論で得られた式（5）で良く説明できる[5]。

参考文献

(1) J. Kondo: Prog. Theor. Phys. 32 (1964) 37.
(2) K. Yosida: Phys. Rev. 147 (1966) 223.
(3) P. W. Anderson: Phys. Rev. 164 (1967) 352.
(4) K. G. Wilson: Rev. Mod. Phys. 47 (1975) 773
(5) D. Gignoux and J. C. Gomez-Sal: Solid State Comm. 45 (1983) 779.