

# 重い電子系の非フェルミ液体異常

北海道大学大学院・理学研究科 網塚 浩

## 1 はじめに

ランダウのフェルミ液体論は、正常状態にある 3 次元金属の低温電子状態を正しく記述する理論として、多体強相関電子系の典型例である希薄磁性合金においても、また、相関がより複雑な f 電子化合物においても、その基礎理論とされてきた。特に後者では、繰り込まれた電子質量が裸の値の  $10^3$  倍に達する物質もあり、それらは重い電子系とよばれてきた。

一般に重い電子系では、(重いものほど) フェルミ液体の特徴が現れる温度は低い。超伝導や磁気相転移を示す系では、系がコヒーレントになる前に秩序状態に転移することが多い。近藤格子描像に基づけば、これは特性温度  $T_K$  が低いことに起因し、実験で到達できなくとも、相転移がなければ (あるいは壊せば)  $T \ll T_K$  で系はフェルミ液体になるものと信じられてきた。

しかし、近年 Ce や U 化合物のなかに、異常金属としての性質を  $T \ll T_K$  とみなせる低温まで保つ物質が数多く発見され、本質的にフェルミ液体論を破る現象ではないかと注目を集めている。本稿では、これら重い電子系に関連する「非フェルミ液体 (NFL) 異常」について概観する。

## 2 重い電子系 NFL 物質群

表 1 に重い電子系に関連して報告された主な NFL 物質の特徴をまとめた。電子比熱係数  $\gamma(T)$  ( $\equiv$  電子比熱 / 温度)、および電子散乱による電気抵抗  $\rho(T)$ 、磁化率  $\chi(T)$  の  $T \rightarrow 0$  での主要温度依存項を示してある。La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Ru<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の  $\rho, \chi$  を例外として、これらの物質は皆 mK 領域まで常磁性状態にあるにもかかわらず、各物理量にフェルミ液体 (FL) の特徴である  $T$  のべき乗則 ( $\gamma = \text{const.}; \rho, \chi \sim T^2$ ) が現れない。これまでの実験例では、温度の低下とともに  $\gamma$  は  $T^{0.5}$  に比例して有限値に近づくか、もしくは  $\ln T$  発散的に振舞うかのいずれかである。 $\chi$  も同様に 0.5 に近い指数をとるか  $\ln T$  発散異常を示す。 $\rho$  には降温に従い増大する例と減少する例とがあるが、指数はみな 2 より小さい。

これら NFL 異常は現在、f イオンサイト間の相関に起因するものと、単一サイト効果に起因するものと 2 つに大きく分類され、議論されている。以下では、この分類に従って重い電子系の NFL 異常について紹介する。

## 3 量子相転移点近傍における NFL 異常

絶対零度あるいは十分低温において、温度以外のパラメータの変化に対して系の状態が無秩序から秩序状態へと変化する現象は、量子相転移 (QPT) とよばれる。またその臨界点は量子臨界点 (QCP) とよばれる [20]。重い電子系の NFL 異常の多くは、近藤効果と RKKY 相互作用の特性エネルギーが拮抗する領域に存在する QPT に関するものと考えられている。この領域は元来、重い電子が多様な基底状態をとって現れる領域であり、圧力・磁場・元素置換といった外部パラメータの変化に対して系の低温特性は敏感に変わる。重い電子系の NFL 異常研究の流れの 1 つは、この領域の正常状態を詳しく見直すことといえる。

重い電子系の基底状態に対する標準理論に、Doniach の近藤ネックレス模型に基づく相図 [21]、および Brandt・Moshchalkov による近藤格子系の分類があげられる [22]。すなわち、近藤効果の結合エネルギー

$$k_B T_K \propto N(0)^{-1} \exp(-1/N(0)J) \quad (1)$$

物質名	QCP 条件	$\gamma(T)$	$\rho(T)$	$\chi(T)$	文献
CePd <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	$P = 2.8$ GPa	—	$T^{1.1\sim 1.4}$	—	[1, 2]
CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (A-type)	$B = 2$ T, $P = 0.5$ GPa	$-T^{0.5}$	$T^{1.5}$	—	[3]
CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (S-type)	$B = 4$ T	$-T^{0.5}$	$T^{1.5}$	—	
Ce(Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	$x = 0.1$	$-T^{0.5}(-\ln T)$	—	—	
La <sub>1-x</sub> Ce <sub>x</sub> Cu <sub>2.2</sub> Si <sub>2</sub>	$x = 0.1$	$-\ln T$	$-T$	$-\ln T$	
Ce(Ru <sub>1-x</sub> Rh <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	$x \sim 0.4$	$-\ln T$	—	$-T^{0.33}$	[4]
Ce(Ru <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	$x \sim 0.5$	$-\ln T$	$T$	—	[5]
La <sub>1-x</sub> Ce <sub>x</sub> Ru <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	$x \sim 0.93$	$-T(-\ln T)$	$T^2$	$T^2$	[6, 7]
(La <sub>0.63</sub> Y <sub>0.37</sub> ) <sub>0.9</sub> Ce <sub>0.1</sub> Ru <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	—	$-\ln T$	$-T^{0.5}$	$-\ln T$	[8]
CeNi <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	$T > 150$ mK	$-T^{0.5}$	$T^{1.1\sim 1.6}$	—	[1, 9]
Ce(Ni <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	$x < 0.2$	—	$T^{1.5\sim 1.75}$	—	[10]
CeCu <sub>6-x</sub> Au <sub>x</sub>	$x = 0.1$	$-\ln T$	$T$	$-T^{0.5}$	[11]
Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>	$P = 0.4$ GPa	$-\ln T$	—	$-T^{0.5}$	[12]
Y <sub>1-x</sub> U <sub>x</sub> Pd <sub>3</sub>	$x = 0.2$	$-\ln T$	$-T$	$-T^{0.5}$	[13, 14, 15]
Th <sub>1-x</sub> U <sub>x</sub> Cu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	$x < 0.2$	$-\ln T$	$T$	$T^{-0.4\sim -0.7}$	[16]
UCu <sub>3.5</sub> Pd <sub>1.5</sub>	—	$-\ln T$	$-T$	$-T^{0.5}$	[17]
Th <sub>0.9</sub> U <sub>0.1</sub> Pd <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	—	$-\ln T$	$-T$	$-T^{0.5}$	[15]
Th <sub>0.97</sub> U <sub>0.03</sub> Ru <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	—	$-\ln T$	$T^{0.5}(\ln T)$	$-\ln T$	[18]
Th <sub>0.1</sub> U <sub>0.9</sub> Be <sub>13</sub>	—	$-\ln T$	$T^{0.5}$	$-T^{0.5}$	[19]

表 1: NFL 異常を示す重い電子系物質群と低温物理量の主要温度依存項。

磁気揺らぎの種類	$\gamma(T)$	$\rho(T)$	$\chi(T)$	文献
3次元反強磁性	$-T^{0.5}$	$T^{1.5}$	$-T^{0.5}$	[23, 24, 25]
2次元強磁性	$-\ln T$	$T$	$1/(c_1 + c_2 T)$	[28]
3次元 Ising スピングラス	$-T^{0.5}$	$T^{1.5}$	$-T^{0.75}$	[29]

表 2: 量子臨界点における磁気揺らぎと物理量の低温異常。

と RKKY 相互作用による磁気秩序状態のエネルギー

$$k_B T_{\text{RKKY}} \propto J^2 N(0) \quad (2)$$

との比較から、図1のような相図が描かれる。ここに、 $N(0) = W^{-1}$  は伝導電子のフェルミエネルギーにおける状態密度、 $J$  は伝導電子と局在電子の交換相互作用定数である。  $T = 0$  では、局在スピンの完全に遮蔽された基底状態と不完全遮蔽スピンによる磁気秩序状態（ほとんどの例では反強磁性 (AF)）とが臨界値  $J = J_c$  において接する。  $T = 0, J_c$  におけるこの相変化は、 $J$  に関する 2 次の QPT として記述される。

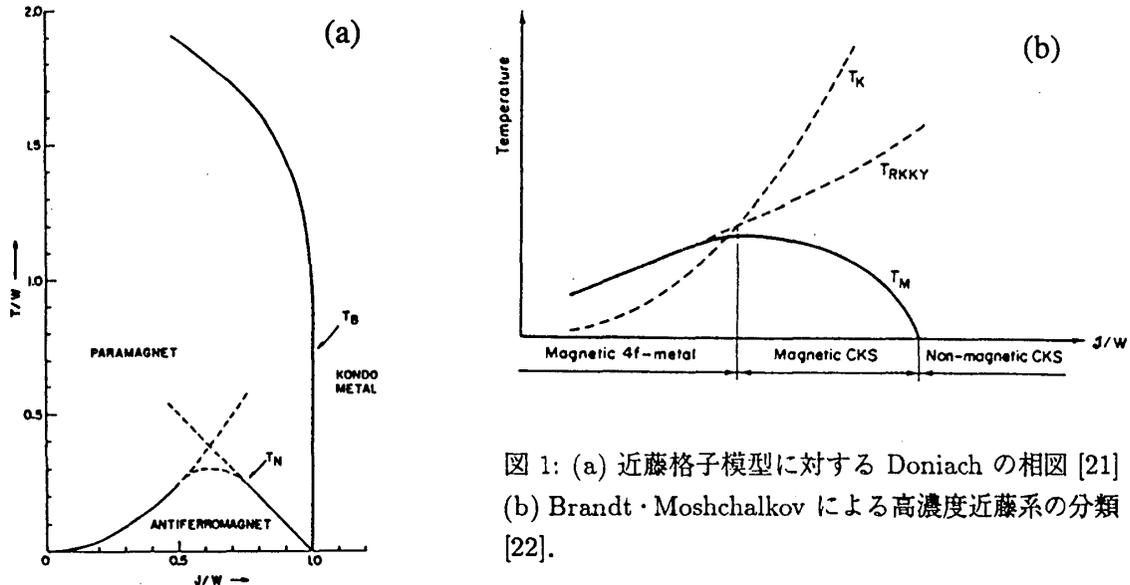


図 1: (a) 近藤格子模型に対する Doniach の相図 [21]  
(b) Brandt・Moshchalkov による高濃度近藤系の分類 [22].

相図で  $J < J_c$  から出発して右側へ目を移していくとわかるように、 $J = J_c$  に位置する系は、AF 転移点  $T_N$  が 0 の物質とみなすことができる。また、 $J_c$  近傍右側に位置する系は AF 秩序寸前の金属とみなすことができる。現在提案されている  $J_c$  近傍を取り扱う理論は、基本的にはこの視点に立っている。すなわち、 $J_c$  近傍の NFL 異常は重い電子のスピンのゆらぎに起因するという立場である。Millis はボゾン場に対する繰り込み群によって [23]、また守谷・瀧本は遷移弱反強磁性体に対するスピン揺らぎの理論を強相関電子系に拡張して議論している [24]。これらの理論によれば、 $J = J_c$  を満たす系は、AF スピン揺らぎの特性温度  $T_0$  より十分低温で、 $\gamma(T) = \gamma_0 - aT^{0.5}$ 、 $\rho(T) = \rho_0 + bT^{1.5}$  の特異性を示すことが予想されている。高温領域 ( $T \sim T_0$ ) では、これらの振舞いは  $\gamma(T) \sim \ln T$ 、および  $\rho(T) \sim T$  に漸近する [24]。

また、Continentino は近藤格子模型に対し、 $J_c$  近傍で成り立つスケーリング則を導き、 $\gamma, \rho$  に対する同様の結論に加え、 $\chi$  が  $T \rightarrow 0$  で  $T^{0.5}$  に比例することを予想している [25]。有限温度の相転移では、相関距離の温度に対する特異性が、全ての物理量に現れる特異性を記述する（スケーリング仮説）。これに対し、 $J = J_c$  すなわち  $T = 0$  における相転移では、量子相転移を特徴づける ( $J$  をスケールする) 動的臨界指数が有限温度の物理量にも影響を及ぼすようになる。

表 1 で「QCP 条件」を記してある物質は、この QPT 機構によって NFL 異常が生じていると現在考えられている物質である。Löhneysen らによる  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  の研究 [11]、また最近では梅尾らによる  $\text{Ce}_7\text{Ni}_3$  の研究 [12] が詳しいが、ここでは、理論の予想と現実の系との対応を  $\text{CeT}_2\text{X}_2$  ( $T$ : 遷移金属元素;  $X = \text{Si, Ge}$ ) 系を例にとって眺めてみよう。この系列 (122 系) は、結晶性の良さから最も系統的に調べられている f 電子物質群の 1 つである。

図 2 は、Ce-T 間距離と d 電子数を考慮して見積もられた結合定数  $J_{d-f}$  に対し、ネール点  $T_N$  を様々な  $T$  についてプロットしたものである [26]。ただし、磁気秩序を示さないものは横軸上に記してある。

CeT<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>系では、 $J_{d-f}$ の増加とともに  $T = \text{Ag} \rightarrow \text{Au} \rightarrow \text{Rh} \rightarrow \text{Pd}$  の順に反強磁性 (AF) 基底状態をとる物質が並ぶ。最も  $T_N$  の高い  $T = \text{Rh}$  では秩序モーメントも  $\mu_0 \sim 2.5 \mu_B$  と大きいのが、 $J_{d-f}$ が増加し  $T_N$ が低下した  $T = \text{Pd}$  では  $\mu_0 \sim 0.6 \mu_B$  の微小モーメントによる秩序に変化する。さらに  $J_{d-f}$ が増加し反強磁性秩序が消失した直後には、非常に有効質量の大きい、重い電子系の典型物質  $T = \text{Cu}, \text{Ru}$  が現れる。このように、CeT<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>系の基底状態と  $J_{d-f}$ との関係は Doniach の相図によく一致し、量子臨界点  $J_{d-f}^c$  が  $T = \text{Pd}$  と  $\text{Cu}$  との間に存在することが予想される。

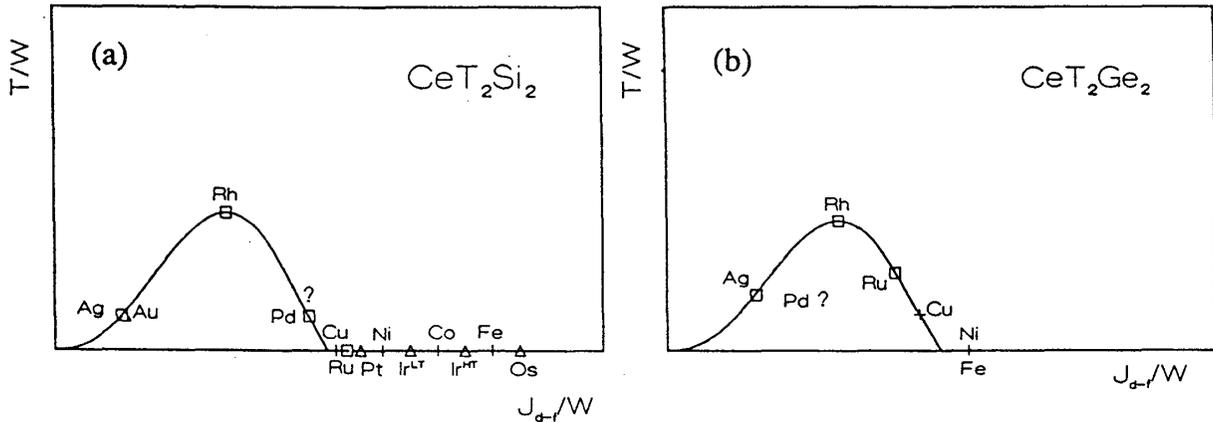


図 2: CeT<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (T: 遷移金属元素; (a)X = Si, (b)X = Ge) 系における磁気転移温度の混成強度計算値に対するプロット [26]。記号 +, □, △ はそれぞれ T = 3d, 4d, 5d 遷移金属元素に対応する。磁気転移を示さない物質は横軸上に記してある。

実験で  $J_{d-f}^c$  をよぎらせるには、(i) 磁気秩序を示す系を加圧し混成強度を強めて秩序状態を壊す、あるいは (ii)  $J_{d-f}^c$  の左右両側にある物質を混晶化する、といった手法がある。122 系に対するこの試みでは、例外なく NFL 異常が報告されている。

たとえば、CePd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ( $T_N = 10$  K) を加圧すると  $T_N$  は減少し、 $P = 1.4 - 2.4$  GPa で AF 相は消失する。この圧力における正常相の電気抵抗は、30 K 以下約 2 桁におよぶ温度範囲で  $T^m$  ( $1.1 \leq m \leq 1.5$ ) に比例し、フェルミ液体論に従わない [1, 2]。

CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> は相図上  $J_{d-f}^c$  近傍右に位置する重い電子系超伝導体であり、組成のわずかなずれで系の基底状態が複雑に変化する。超伝導 ( $T_c \sim 650$  mK) と磁気異常相 (A 相) が共存する AS タイプとよばれる試料では、正常相で FL 的振舞いが観測される。ところが超伝導転移のみを示す S タイプ試料では、正常相  $T_c \leq T \leq 1.8$  K の範囲で  $\rho$  は  $T^{1.5}$  に比例し、 $\gamma$  は  $T^{0.5}$  に比例する。同様の異常は、A 相のみをもつ試料 (A タイプ) に磁場・圧力を加えたり、あるいは Cu を Pd で少量置換して A 相を壊しても観測される。要するに CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> では、AF 長距離秩序と予想される A 相が消失し、短距離相関が残る状況で NFL 異常が出現する [3]。

CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> は重い電子系常磁性体の典型物質であるが、AF 秩序寸前 ( $J_{d-f}^c$  近傍右) の金属と考えられている。この物質と AF 化合物との混晶系、Ce(Ru<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> および Ce(Ru<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> では、Ru サイトのわずかな元素置換 (それぞれ  $x \sim 0.05, 0.025$ ) によって  $T_N \sim 5$  K の AF 秩序が急に出現する [5, 27]。この AF 相は  $x = 0.2 \sim 0.3$  で消失し、 $x \sim 0.5$  を越えた付近から、 $x = 1$  の磁気秩序につながる別の AF 秩序が発達する。これら 2 つの秩序相の間の常磁性領域において、 $\gamma \propto -\ln T$  および  $\rho \propto T, \chi \propto T^m$  ( $m \sim 0.33$ ) といった NFL 異常が見つかっている [4, 5]。

同様に CeT<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 系では、 $T = \text{Cu} - \text{Ni}$  間に  $J_{d-f}^c$  が存在すると予想される。CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> は 150 mK 以下で FL 的に振舞う常磁性重い電子系であるが、これより高温の広い温度領域で  $\gamma \propto T^{0.5}, \rho \propto T^{1.1-1.6}$  といった NFL 異常を示す [1, 9]。この物質の Ni を Cu で置換して相図を左へ移動させると、Cu 20% で AF

秩序を示すようになる。AF 秩序発生直前の組成では、 $\rho$  は  $T^{1.5-1.75}$  に比例する [10]。

これら  $\text{CeT}_2\text{X}_2$  系の例からわかるように、Doniach の相図上  $J_c$  近傍では類似した NFL 異常が観測され、それらは基本的には上述の 3 次元 AF ゆらぎに対する現象論の予想 ( $\gamma \sim T^{0.5}$ ,  $\rho \sim T^{1.5}$ ,  $\chi \sim T^{0.5}$ ) に近い振舞いとなっている。特に、 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  の A 相近傍でみられる NFL 異常は高い実験精度で理論予想と一致する。一方、 $\gamma$  が  $T^{0.5}$  ではなく  $\ln T$  に従い、 $\rho$  が  $T$  の 1 次に近い例も多い。理論の予想するクロスオーバー領域 ( $T \sim T_0$ ) をみている可能性がその理由の 1 つとして考えられる。同時に、個々の物質における磁気揺らぎの性質の違いに言及する議論も進みつつある (表 2)。低温極限で似通った指数を予想する理論と、有限温度で行なわれる実験とを明確に対応づけるためには、精度のよい実験と様々な物理量の系統的比較がさらに必要であろう。

また、122 系に対して  $J_{d-f}$  をよぎらせる上記の実験から確実にいえることは、現実の f 電子系の非磁性 - 磁性間の境界が図 1・図 2 の様に単純ではないことである。たとえば  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  では、上に記したように Ru の Rh, Pd 置換に対し 30 - 50% の置換で現れる AF 相の境界では NFL 異常が観測されるが、低濃度置換 (~5%) で現れるもう 1 つの AF (スピン密度波) 相近傍では NFL の特徴は見つかっていない [5, 27]。同様に、Ce サイトの La 置換に伴って現れる AF 相近傍 (La 5%) では、比熱のみ 0.1 K まで NFL 的に振舞うものの、 $\rho, \chi$  は、それぞれ 1 K および 10 K の比較的高温から FL 的である [6]。つまり、 $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  周辺には混晶に対して複数の QCP が存在し、正常相の特徴は各臨界点で異なる。これら QCP を区別するパラメータを実験的に明らかにすることが、NFL 異常の本質をみる上で重要と思われる。また、 $J_{d-f}$  近傍には超伝導の QCP も存在する。よく知られる  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  に加え、 $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  と  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  が、上記の加圧実験によって超伝導転移を示すことが発見されている [1] (ただし、 $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  については試料依存性がある [2])。すなわち、相図上  $J_{d-f}$  近傍右側で超伝導となる物質がこれで 3 種発見され、その普遍性が示唆される。正常状態の NFL 異常とこれら  $J_{d-f}$  近傍の複雑な基底状態との関係が、高温超伝導体との類似性とも絡んで大きな関心を呼んでいる。

## 4 単サイト効果による NFL 異常

### 4.1 サイト不均一近藤効果

QCP のように f 電子間相互作用に起因して生じる NFL に対し、単一 f イオンサイトで局所フェルミ液体状態が破れる機構が議論されている。その 1 つに「サイト不均一近藤効果」があげられる。つまり、結晶の不均一性等によって各 f サイトの結合定数  $J$  に分布が生じ、極低温まで遮蔽されないスピンの物理量に強い温度変化をもたらす機構である [30]。 $T_K$  の  $J$  に対する非線形性 (式 (1)) から、 $T_K$  の分布は一般に 0 近傍に強いウエイトをもつこととなる。 $J$  の分布とその微視的起源はモデルによるが、f 準位と混成強度に適切な分布を仮定し、不純物近藤効果を単純に重ね合わせる計算では、 $T \rightarrow 0$  で  $\gamma \sim -\ln T$ ,  $\rho \sim T$ ,  $\chi \sim -\ln T$  のように、QCP の場合に似た低温異常が予想されている [30]。異なる結晶構造をもつ化合物間の合金  $\text{U}(\text{Cu}, \text{Pd})_5$  や、同型結晶の配合によって局所体積を制御した  $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Y})\text{Ru}_2\text{Si}_2$  で発見された NFL 異常がこの機構に該当すると考えられている [8, 31]。この機構は、本質的には通常の局所フェルミ液体論の枠内にあると見てよいが、実験と理論との比較から、近藤効果のサイズ効果やサイト間相互作用の役割といった、近藤格子の基本的情報を得る意味で興味深い。

### 4.2 多重チャネル近藤効果

NFL 異常を導き得るもう一つの単サイト効果として「多重チャネル近藤効果 (MCKE)」が議論されている。この効果は局所強電子相関が本質的に NFL を導く機構である。MCKE は、磁性不純物の多電子状態と伝導電子との相互作用をより現実的に取り扱うために提案されたモデルの 1 つであり、以下のハミル

トニアンで表される [32].

$$H_{\text{MCKE}} = \sum_{k,\nu,\sigma} \varepsilon_k C_{k\nu\sigma}^\dagger C_{k\nu\sigma} + (J/N_0) \sum_{k,k',\nu,\sigma,\sigma'} C_{k\nu\sigma}^\dagger \sigma C_{k'\nu\sigma'} S \quad (3)$$

ここで、 $\sigma$  はパウリ行列、 $C_{k\nu\sigma}^\dagger, C_{k\nu\sigma}$  は伝導電子の生成・消滅演算子、 $S$  は不純物スピン演算子、そして  $\nu (= 1, 2, \dots, n)$  はスピン以外の散乱自由度を表し、チャンネルとよばれる。チャンネル  $\nu$  は当初、3(4)d 希薄磁性合金の不純物サイトにおける軌道自由度を想定して導入された。Nosières と Blandin は繰り込み群の理論とスケーリング則に基づき、系の低温特性が  $\nu$  と  $S$  の値によって異なることを予想した。すなわち、 $\nu = 2S$  が満たされる場合にのみ局在スピンは完全に遮蔽され、 $\nu < 2S$  では不完全遮蔽が、逆に  $\nu > 2S$  では過剰遮蔽が起こる。不完全遮蔽の場合、系は低温で磁氣的（大きさ  $S - \frac{1}{2}$  の不完全遮蔽スピン + 伝導電子）となる。一方、過剰遮蔽の場合、不純物散乱の影響は無遠に及び、系の低励起スペクトルは NFL となる。Tsvetick と Wiegman によって得られた厳密解によれば、 $\nu > 2S$  の場合、比熱・磁化率は  $T \ll T_K$  で以下の特異性をもつ：

$$\gamma, \chi \sim (T/T_K)^{-1+4/(\nu+2)}. \quad (4)$$

また、 $T = 0$  では 1 不純物あたり、

$$S(0) = \ln \frac{\sin[(2S+1)\pi/(\nu+2)]}{\sin[\pi/(\nu+2)]} \quad (5)$$

のエントロピーが残る。さらに共形場理論によって電気抵抗が  $T \rightarrow 0$  で以下の関数形に従うことが示されている [33].

$$\rho = \rho_0 + \alpha(T/T_K)^{2/(\nu+2)} \quad (6)$$

ただし、係数  $\alpha$  は、結合定数  $J$  の強弱に応じて正負両方の符号をとりうる。

しかしながら一般に、 $\nu \neq 2S$  の MCKE 模型に対応する現実の系はないものと信じられてきた。つまり、混成効果という微視的な立場から眺めた場合、チャンネル間には結合が存在し、伝導・局在電子間の相関を (3) 式のように独立な交換相互作用の和で単純に置き換えることはできないと考えられてきた。

しかし最近 Cox によって、 $U^{4+}, 5f^2$  多電子状態と伝導電子との混成効果が、 $\nu = 2, S = \frac{1}{2}$  の MCKE、すなわち  $S = \frac{1}{2} - 2$  チャンネル近藤効果 (TCKE) に対応する可能性が指摘された [34]。Cox は最初、立方対称結晶場中で四重極縮重度のみをもつ非クラマース二重項  $\Gamma_3$  と伝導電子の混成効果について、中間励起状態に  $5f^1, \Gamma_7$  二重項のみが許される場合を考えた。このとき、不純物サイトの混成伝導部分波は対称性から  $\Gamma_8$  四重項となり、図 3 に模式的に示すように、 $\Gamma_3$  の四重極が反転するプロセスが 2 つ等価に存在する。この混成過程の Schrieffer - Wolff 変換から得られる有効ハミルトニアンは、四重極モーメントを擬スピンとする TCKE ハミルトニアンに一致する。同様に正方晶の場合、非クラマース二重項  $\Gamma_5$  と伝導電子の混成効果が TCKE となりうる。立方晶の  $\Gamma_3$  が四重極自由度のみをもつのに対し、この  $\Gamma_5$  はその波動関数、

$$|\Gamma_5\rangle = \alpha|\pm 3\rangle + \beta|\mp 1\rangle \quad (7)$$

からわかるように、双極子 ( $J_z$ ) と四重極 ( $J_x^2 - J_y^2, J_x J_y - J_y J_x$ ) の自由度を合わせもつ。したがって、両者とも TCKE の擬スピンとなりうる。チャンネル数が 2 の場合、(4) 式の指数は 0 となり、かわりに  $\gamma$  および  $\chi$  (擬スピン感受率) は  $T \rightarrow 0$  で  $\ln T$  発散する。また、 $\rho$  は  $T^{0.5}$  に比例し、残留エントロピーは  $S(0) = 0.5 \ln 2$  となる。

独立チャンネルを導くために Cox が設定した条件は厳しく、結局 TCKE は非現実的であるという意見も多い。しかし最近の理論の進展によれば、より現実に近い仮定を取り入れても TCKE の本質が失われないうちがあることが明らかとなりつつある。たとえば、理想的 TCKE に現実的な伝導電子間斥力を考慮しても、スピン感受率が NFL 異常を示すことが楠瀬・三宅らによって確かめられている [35]。また、安

定配位が  $5f^2$  で非クラマース二重項が結晶場基底準位であれば、仮想励起配位の結晶場準位に対する制限を取り除いても、NFL 状態が安定化する広いパラメータ領域が存在することが古賀・ス波らによって示されている [36]. さらにこの条件のもとで物理量が NFL 特性を示すことが酒井・清水・鈴木らによって計算されている [37, 38]. 現在, TCKE 機構と現実の系との対応は, 立方晶については  $Y_{1-x}U_xPd_3$  [15] と  $Th_{0.1}U_{0.9}Be_{13}$  [19] において, また正方晶については  $Th_{1-x}U_xRu_2Si_2$  [18] において議論されている. 次節に, 私達のグループが行なってきた  $Th_{1-x}U_xRu_2Si_2$  の研究を紹介したい.

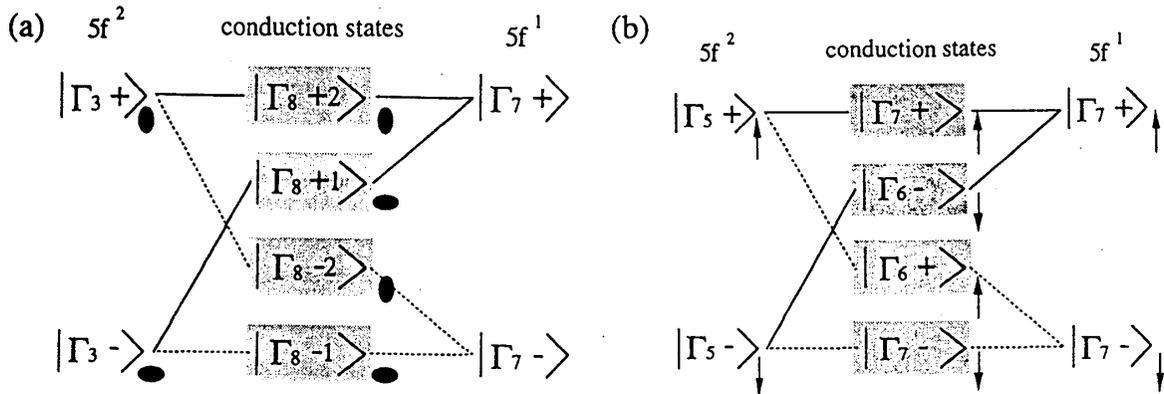


図 3: 立方対称 (a) および正方対称 (b) の  $f^2$  配位における TCKE 機構の概念図.  $f^2$  安定配位の非クラマース二重項 (立方対称では  $\Gamma_3$ , 正方対称では  $\Gamma_5$ ) と中間励起  $f^1$  配位のクラマース二重項  $\Gamma_7$  間の遷移は, 陰影部に示した伝導部分波状態との混成を通じてのみ起こる. 実線と破線で示した各チャンネルの摂動から得られる有効結合定数は等しい値となる. 矢印と楕円はそれぞれスピンと四重極を模式的に表している.

### 4.3 $Th_{1-x}U_xRu_2Si_2$ ( $x \leq 0.07$ ) の NFL 異常

図 4 は  $Th_{1-x}U_xRu_2Si_2$  ( $x \leq 0.07$ ) の  $c$  軸および  $a$  軸磁化率の温度変化である. 母金属  $ThRu_2Si_2$  の磁化率は両軸方向ともほぼ温度に依存せず, 小さな値をとる.  $Th$  を  $U$  で置換していくと,  $c$  軸方向には強い温度依存性をもつ成分が, また  $a$  軸方向には温度に依存しない成分が, ほぼ  $U$  濃度  $x$  に比例して加わる. この結果から, 混入  $U$  の各サイトに  $c$  軸イジングに近い振舞いをする磁気モーメントが局在していることがわかる. この異方性からわれわれは, この物質の  $f$  電子状態が, (7) 式のイジング二重項  $\Gamma_5$  であると結論した. ( $f^1$  や  $f^3$  のクラマース配位では,  $a$  軸方向に低温で強い温度依存性が観測されねばならない.) さらに  $a$  軸磁化率の小ささから, 他の結晶場準位が, 1000 K オーダーの励起ギャップをもって  $\Gamma_5$  から離れていると予想した.

図 5 は, 母金属の寄与を差し引いて得た, 混入  $U$  による  $c$  軸磁化率  $\chi_c$  の温度変化である. 約 400 mK より高温のデータは  $U$  濃度に対して良くスケールされ, この温度領域の現象に対して  $U$  濃度は希薄極限に達していることがわかる. 降温にともない  $\chi_c$  は増大するが, その次数は  $T^{-1}$  より低く約 10 K 以下で対数的である. 一方, 400 mK より低温では  $\chi_c$  に  $x$  依存性がみられ, このエネルギースケールで  $U$  サイト間に相関が存在することがわかる.  $U7\%$  の  $\chi_c$  には, スピングラス転移を示唆するカuspが 250 mK で観測される.  $U$  希釈によってこの異常は低温へ移動し消えていくが, それとともに  $\chi_c$  の  $\ln T$  領域は低温へと広がり, 正常フェルミ液体の振舞いに移行する兆候を示さない.  $U 1\%$  では約 10 K から 100 mK まで  $\chi_c$  は  $\ln T$  に比例するようになる.

高温領域で  $\chi_c^{-1}$  は緩やかに上に凸の曲線を描く (図 5 内挿図). 温度領域  $20 K \leq T \leq 40 K$  で単純に Curie-Weiss 則を適用 ( $c$  軸 Ising を仮定) すると,  $\mu_z \sim 0.9\mu_B$ ,  $\theta_p \sim -7 K$  を得る. すなわち,  $5f$  モーメ

ントは  $\theta_p$  程度の反強磁性的の相関を受け低温で縮んでいるようにみえる。温度軸を変換しなくても U 濃度に対してデータがスケールされることから、この相関が単一サイト効果によるものであることがわかる。

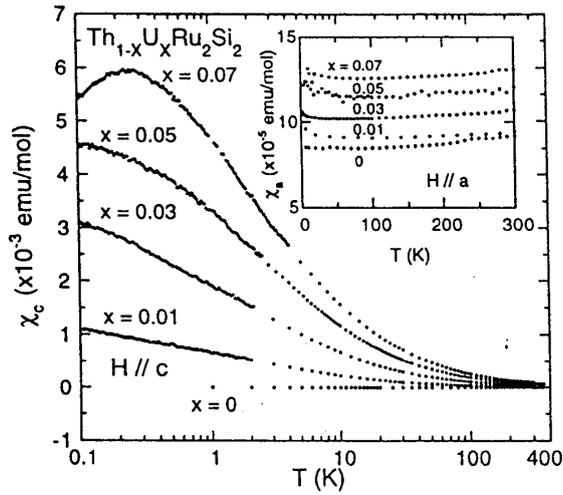


図 4:  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$  ( $x \leq 0.07$ ) 単結晶の  $c$  軸および  $a$  軸磁化率の温度変化。

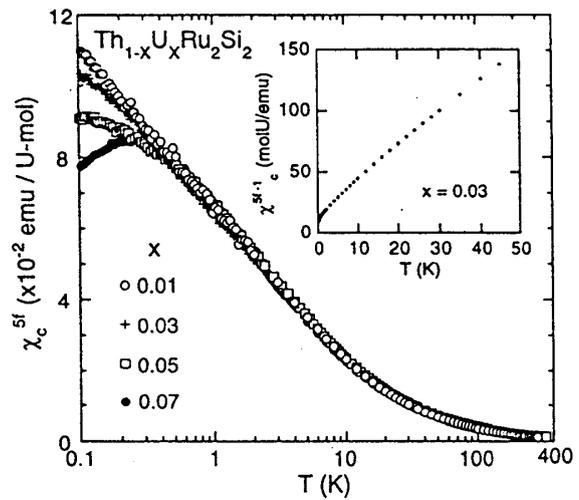


図 5:  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$  ( $x \leq 0.07$ ) 単結晶  $c$  軸磁化率における混入 U の寄与。

約 10 K 以下では  $5f$  電子比熱  $\Delta C/T$  にも対数増大が観測される (図 6)。0.3 K より 30 K まで積分して見積られるエントロピーは  $0.2R \ln 2$  程度と極めて小さい。また、この比熱の増大に対応して、系の熱膨張係数  $\Delta\alpha/T$  には負の発散的増大が観測される。

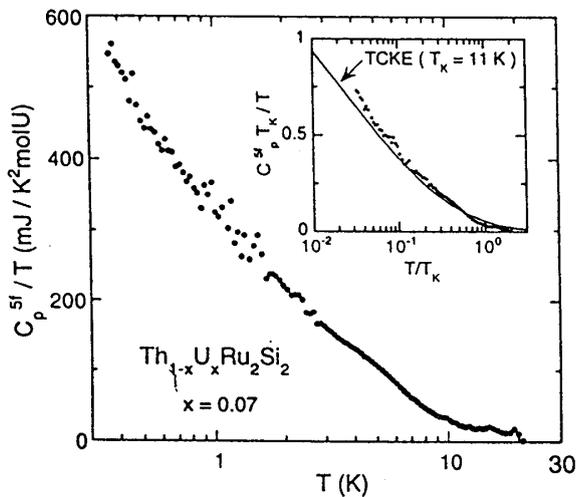


図 6:  $\text{Th}_{0.93}\text{U}_{0.07}\text{Ru}_2\text{Si}_2$  における  $5f$  電子比熱の温度変化。

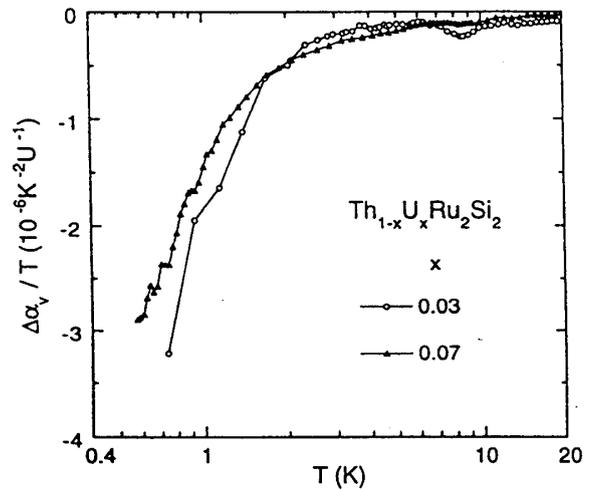


図 7:  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$  ( $x \leq 0.07$ ) 体積熱膨張係数における混入 U の寄与。

図 8 は  $a$  軸電気抵抗の測定結果である。母金属  $\text{ThRu}_2\text{Si}_2$  の電気抵抗は通常金属の振舞いを示す。これに U を混入すると全温度領域でほぼ U 濃度に比例して電気抵抗は増加するが、約 10 K 以下で顕著な温度依存性があらわれる。母金属の抵抗を差し引いて求めた、混入 U による抵抗  $\Delta\rho$  を図 9 に示す。  $\Delta\rho$  は約 10 K より低温で  $\ln T$  に比例して減少し、300 mK 以下ではほぼ  $T^{0.5}$  に比例する。また、測定最低温

と室温における抵抗値  $\Delta\rho_0 \sim 30 \mu\Omega/\text{cm}$  と  $\Delta\rho_{RT} \sim 60 \mu\Omega/\text{cm}$  のあいだには、およそ 1 : 2 の関係がみられる。

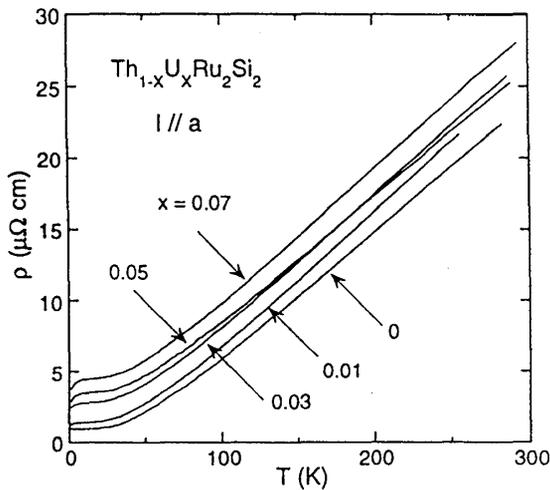


図 8:  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$  ( $x \leq 0.07$ ) における  $a$  軸電気抵抗の温度変化.

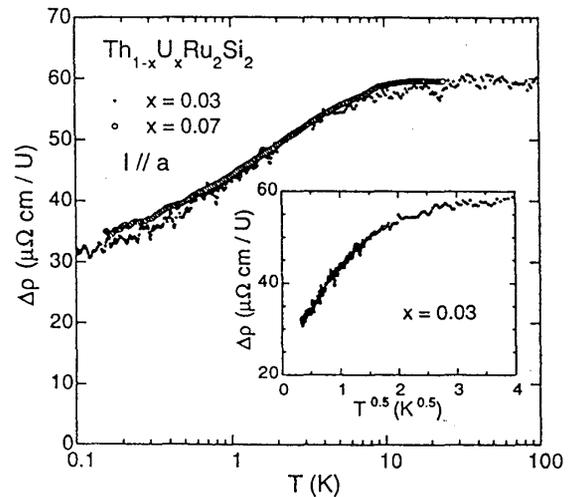


図 9:  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$  ( $x \leq 0.07$ )  $a$  軸電気抵抗における混入 U の寄与.

このように、 $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$  では、

- (i) 10 K 程度の局所 AF 相関があるにも拘らず、1 K 以下で物理量に飽和の兆候がない、
- (ii) 比熱から見積もられるエントロピー変化が  $0.2R \ln 2$  程度と極めて小さい、
- (iii) 電気抵抗が温度の低下とともに対数的に減少する、

といった、近藤効果の局所フェルミ液体とは明らかに異なる特徴がみられる。各物理量に  $\ln T$  異常が始まる温度と  $\theta_p$  の値から、 $T^* \sim 10$  K 程度の特徴エネルギーが存在するものと考えられるが、この  $T^*$  を用いたショットキー異常や通常の近藤効果では、(ii) の小さなエントロピー変化を説明することはできない。また、(iii) の「抵抗減少異常」は、これら U 合金の特異性を最も象徴する事実といえる。鉄属や重希土類の希薄磁性合金のなかには、 $\text{PdMn} \cdot \text{AlGd} \cdot \text{RhFe}$  等のように抵抗減少異常を示す例があることが古くから知られており、強磁性近藤効果・パラマグノン散乱・2 伝導バンド近藤効果・ポテンシャル散乱といった理論に基づく議論がある。これらのなかで  $\text{RhFe}$  が唯一、反強磁性的の局所相関をもつ点で本希薄 U 系に類似している。 $\text{RhFe}$  系の抵抗減少にみられる特徴の 1 つに、 $\Delta\rho$  が  $T\chi$  に比例することがあげられる [39]。つまり、第 1 ボルン近似で期待される  $\Delta\rho \propto \mu_{\text{eff}}^2$  の関係があり、この事実が  $\text{RhFe}$  に 2 伝導バンド近藤模型やパラマグノン拡張理論を適用する際の前提となっている。しかしながら、本希薄 U 系では  $\Delta\rho$  は  $T\chi$  には比例せず、むしろ  $\chi$  そのものに比例する性質があり、これまでに知られる抵抗減少異常と同じ枠組みでは議論できないものと考えられる。また、抵抗減少という実験事実は、4.1 に述べた  $T_K$  の分布による NFL 機構がこの系に適用できないことも示している。

次に TCKE の適用について考える。まず、正方晶 U 系で TCKE が起こる条件は、結晶場基底状態が  $5f^2$  配位の  $\Gamma_5$  二重項であり、さらに励起準位から十分離れていなければならない。これは、異方性から推測した本希薄系の結晶場準位の予想と合致する。第二に TCKE 理論では、 $T_K$  より低温で  $\gamma, \chi$  が  $-\ln(T/T_K)$  に比例するが、観測結果は  $T_K \sim 11$  K を仮定するとよく再現できる。すなわち、 $\chi$  に  $\ln T$  依存の現れる温度スケールを用いて  $\gamma$  の異常の小ささを説明することができる。これは、上に述べた残留エントロピーという TCKE 理論の特殊性によっている。第三に最近の TCKE 理論の進展によれば、降温とともに電気抵抗が増大する場合と減少する場合とがあり、いずれの場合にも電気抵抗は  $T_K$  付近で  $\ln T$ 、低温極限で

$T^{0.5}$  に比例することが予想されている [33, 37]. この特徴も実験結果とよく対応する. さらに, 抵抗が減少する場合, 残留抵抗は高温抵抗 (ユニタリティ極限) の  $\frac{1}{2}$  となることが予想されており, これは本希釈系の実験事実  $\Delta\rho_0/\Delta\rho_{\text{RT}} \sim \frac{1}{2}$  と一致している.

以上のように, Th 系の NFL 異常に対する解釈は現時点では TCKE が有力にみえる. しかし, TCKE 理論が予言する残留エントロピー  $S(0) = 0.5R\ln 2$  は熱力学第三法則に矛盾する概念であり, 現実の系ではあり得ない. したがって, この理論の適用は有限温度領域を記述する近似に限定されるべきものであり, 現実の系では他の何らかの摂動によって  $T \rightarrow 0$  で必ず縮退がとけるはずである. (ii) にあげたエントロピー変化は, 限られた温度領域の比熱の積分から見積もられた値である. 残りのエントロピーがより高温側で消失するのか, あるいは低温まで残っているのか, 温度域を拡大した今後の実験で議論の正否が判定されるだろう. もう一つ重要な鍵を握ると思われるのは, 抵抗に見られる特徴  $\Delta\rho_0/\Delta\rho_{\text{RT}} \sim \frac{1}{2}$  である. これが偶然なのか, ユニバーサルな性質なのか, 実験的には更に他の希釈系を調べる必要がある. 理論的には  $\Delta\rho_{\text{RT}}$  がこれらの系でユニタリティ極限に対応するのかどうか, 結晶点群を考慮したフェルミ液体論からの検討が期待される.

以上,  $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$  に対する TCKE 理論の適用を議論してきたが, 全く異なる立場として, U イオンの Jahn-Teller 異常の可能性も考えられる.  $\Gamma_5$  波動関数は四重極縮重度をもつため U 周囲の 4 回対称性を破ろうとする Jahn-Teller 不安定性が存在するはずである. 堅固に組まれた母金属格子中に U が希薄に分布している合金系では歪みは抑制され, Jahn-Teller 揺らぎとして NFL が発現している可能性や, あるいは試料の不均一性による Jahn-Teller 分裂の分布が NFL 異常を引き起こしている可能性も考えられる. この効果がどの程度の大きさなのか, 弾性定数測定から見積もる必要がある.

## 5 おわりに

非フェルミ液体をキーワードとする物質群について, 現時点で主流の分類に沿って紹介した. しかし, 同じ物質が異なる立場で議論されている例も多く, 理論と実験は必ずしも 1 対 1 に対応してはいない. 異なる理論が導く物理量の指数に大きな差がないのもその一因である. 非フェルミ液体異常のより詳しい研究には, 各物質の個性を丁寧に把握することに加え, より多くの例を調べていく必要がある. 量子相転移に関しては,  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  や  $\text{Ce}_7\text{Ni}_3$  の例にみられるように, ディスオーダーの影響が小さい圧力実験が今後さらに重要視されるものと予想される. 一方, 2 チャネル近藤効果の議論については,  $f^2$  配位の現実的混成効果に対する最近の理論の進展に対し, U 化合物の希薄極限を調べた実験例はまだ少ない. U の重い電子系の基本描像に関わる問題であり, 今後の実験の進展が期待される.

## 参考文献

- [1] S.J.S. Lister *et al.*, Z. Phys. B 103(1997)263
- [2] P. Link *et al.*, Physica B 223 & 224(1996)303
- [3] F. Steglich *et al.*, Z. Phys. B 103(1997)235; J. Phys.: Condens. Matter 8(1996)9909; P. Gegenwart *et al.*, Physica B 230-232(1997)572; M. Weiden *et al.*, Physica B 223-224(1996)299
- [4] T. Taniguchi *et al.*, Physica B 230-232(1997)123
- [5] C. Sekine *et al.*, Physica B 206 & 207(1995)291, and *private communication*
- [6] R.A. Fisher *et al.*, J. Low Temp. Phys. 84(1991)49; R. Djerbi *et al.*, J. Magn. & Magn. Mater. 76 & 77(1988)260

- [7] S. Kambe *et al.*, Physica B **223 & 224**(1996)135
- [8] K. Matsuhira, Ph. D. Thesis, Hokkaido University, 1997
- [9] H. Sato *et al.*, to be published in *The proceedings of the international conference on magnetism 1997*
- [10] A. Loidl *et al.*, Ann. Phys. **1**(1992)78; C. Knebel *et al.*, Phys. B **230-232**(1997)593
- [11] H. v. Löhneysen *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **8**(1996)9689, Physica B**230-232**(1997)550
- [12] K. Umeo, Phys. Rev. B **54**(1996)1194; J. Phys.: Condens. Matter **8**(1996)9743
- [13] B. Andraka and A.M. Tsvetlik, Phys. Rev. Lett. **67**(1991)1034
- [14] C.L. Seaman *et al.*, Phys. Rev. Lett. **67**(1991)2882
- [15] M.B. Maple *et al.*, J. Low Temp. Phys. **95**(1994)225; J. Phys.: Condens. Matter **8**(1996)9773
- [16] M. Lenkewitz *et al.*, Phys. Rev. B **55**(1997)6409
- [17] B. Andraka and G.R. Stewart, Phys. Rev. B **47**(1993)3208;
- [18] H. Amitsuka *et al.*, Physica B**186-188**(1993)337; J. Phys. Soc. Jpn. **63**(1994)736; Physica B**230-232**(1997)613
- [19] F.G. Aliev *et al.*, Solid State Commun. **91**(1994)775; Physica B **223 & 224**(1996)464, J. Phys.: Condens. Matter **8**(1996)9807
- [20] J.A. Hertz, Phys. Rev. B **14**(1976)1165
- [21] S. Doniach, Physica **91B**(1977)231; *Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena*, edited by R.D. Parks (Plenum, New York, 1977), p. 169
- [22] N.B. Brandt and V.V. Moshchalkov, Adv. Phys. **33**(1984)373
- [23] A.J. Millis, Phys. Rev. B **48**(1993)7183; Physica B **199 & 200**(1994)227
- [24] T. Moriya and T. Takimoto, J. Phys. Soc. Jpn. **64**(1995)960
- [25] M.A. Continentino *et al.*, Phys. Rev. B **39**(1989)9734; Z. Phys. B **101**(1996)197
- [26] T. Endstra, Ph. D. Thesis, Leiden University, 1997
- [27] C. Sekine *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **61**(1992)4536
- [28] A. Rosch *et al.*, Phys. Rev. Lett., **79**(1997)159
- [29] A.M. Sengupta and A. Georges, Phys. Rev. B **52**(1995)10295
- [30] V. Dobrosavljević *et al.*, Phys. Rev. Lett. **69**(1992)1113; E. Miranda *et al.*, Physica B **230 - 232**(1997)569
- [31] M.C. Aronson *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **8**(1996)9815
- [32] Ph. Nozières and A. Blandin, J. Physique **41**(1980)193; A.M. Tsvetlick and P.B. Wiegmann, J. Stat. Phys. **38**(1985)125; P.D. Sacramento and P. Schlottman, Phys. Lett. **142**(1989)245

- [33] I. Affleck *et al.*, Phys. Rev B45(1992)7918
- [34] D.L. Cox, Phys. Rev. Lett. 59(1987)1240; D.L. Cox and M. Jarrel, J. Phys.: Condens. Matter 8(1996)9825
- [35] H. Kusunose *et al.*, Phys. Rev. Lett. 76(1996)271
- [36] M. Koga and H. Shiba, J. Phys. Soc. Jpn. 64(1995)4345; 65(1996)3007
- [37] O. Sakai *et al.*, Solid State Commun. 99(1996)461; S. Suzuki *et al.*, to be published in Solid State Commun.
- [38] Y. Shimizu *et al.*, Research Report on Strongly Correlated Transport Systems, March(1997)295
- [39] G.S. Knapp and M.P. Sarachik, J. Appl. Phys. 40(1969)1474