

重い電子系の物理

大阪大学大学院理学研究科

大貫惇睦

第1章 内殻の f 電子

周期律表において原子番号が21のSc, 39のY, 57のLaから71のLuまでの元素は希土類元素と呼ばれる。特にLaからLuまでをランタノイド元素と呼ぶが、ここでは希土類元素と総称することにする。不対電子の $4f$ 電子を持つことに特徴がある。同様な $5f$ 電子を持つ元素が原子番号90のThから始まるアクチノイド元素である。これらの元素の電子配置を $3d$ 主遷移元素と対比して示すと、

$$\begin{array}{llll} 3d \text{ 主遷移元素} & (\text{Ar 芯}) & 3d^n 4s^2 & (n = 1, 2, \dots, 10) \\ 4f \text{ ランタノイド元素} & (\text{Xe 芯}) & 4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2 & (n = 1, 2, \dots, 14) \\ 5f \text{ アクチノイド元素} & (\text{Rn 芯}) & 5f^n 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2 & \end{array}$$

であり、 f 電子は $3d$ 電子に比べて内殻に位置している。

球対称なポテンシャル中の電子の波動関数は、極座標 (r, θ, ϕ) を用いると

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (1.1)$$

と動径部分と角度部分の波動関数の積に分けることができる。角度部分については、軌道角運動量の量子数 (l, m) に応じて

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (1.2)$$

で与えられる。 f 電子に対しては $l = 3, m = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$ の7個の値をとる。動径方向の波動関数は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left\{ V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right\} R = ER \quad (1.3)$$

のシュレーディンガー方程式を解くことによって求められる。ここで、 $V(r)$ は原子核によるポテンシャルと、その他の電子の作る自己無撞着なポテンシャルの和からなる有効ポテンシャルである。第3項は、軌道角運動量 l を持つ電子にはたらく遠心力ポテンシャルを表している。図1.1は有効ポテンシャルと遠心力ポテンシャルの和を (a)Ce と (b)U の外殻電子について描いたものである。比較的エネルギーの近い $5d, 6s$ あるいは $6d, 7s$ に比べて、 f 電子の感じるポテンシャルは、遠心力ポテンシャルのため、かなり内側で切り立っている。このために、 f 電子の波動関数は s, d 電子の波動関数に比べて局在することが分かる。イオン半径は後者の s, d 電子で決まっている。同じ f 電子では、 $5f$ 電子よりも $4f$ 電子の方が、 s, d 電子と比べて良く局在していることが分かる。局在性の観点からは、 $5f$ 電子は $4f$ 電子と遷移金属の $3d$ 電子の中間に位置していると考えられる。

動径方向の波動関数を決定するのにも、重い元素では内殻の電子に対する相対論的効果が無視できない。原点付近で大きな振幅を持つ軌道を考えると、原子番号の大きな元素の原子核近傍のポテンシャルは非常に深いので、電子は原子核近傍で大きな運動エネルギーを持ちその速度は光速に近くなる。その速度を原子番号 Z の $1s$ 軌道の電子に対して評価してみよう。軌道の半径を r としたとき遠心力と原子核による引力のつり合いの条件は

$$m \frac{v^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \quad (1.4)$$

である。また、 $1s$ 軌道に対するボーアの量子化条件は

$$mvr = \hbar \quad (1.5)$$

であるから、この2つの式から、1s 電子の軌道半径と速度が

$$r = \frac{1}{Z} \cdot \frac{\hbar^2}{me^2} = \frac{a_B}{Z} \quad (1.6)$$

$$\frac{v}{c} = Z \cdot \frac{e^2}{c\hbar} = \frac{Z}{137} \quad (1.7)$$

と求まる。したがって、 $Z = 58$ の Ce (セリウム) では $v/c = 0.42$, $Z = 92$ の U (ウラン) では 0.67 となる。これにともなって、1s 電子の質量 m も静止質量を m_0 としたとき、Ce で $m/m_0 = 1.19$, ウランでは 1.35 となる。この相対論的效果のため波動関数に収縮が生じ、相対論的效果を考えない場合より原子核付近に大きな振幅を持つ。そのため、核ポテンシャルがより遮蔽され、 f 軌道の感じるポテンシャルは浅くなり、波動関数はより広がる。図 1.2 に (a)Ce と (b)U の原子のそれぞれの軌道における電子密度を、相対論的效果を考慮した場合としない場合とで比較した。その影響は U では特に顕著になっていて、もともと $4f$ に比べて広がっていた波動関数が、さらに広げられる。

さて、こうして決まった f 軌道にイオンの種類に応じて電子をつめていくわけであるが、希土類イオンを

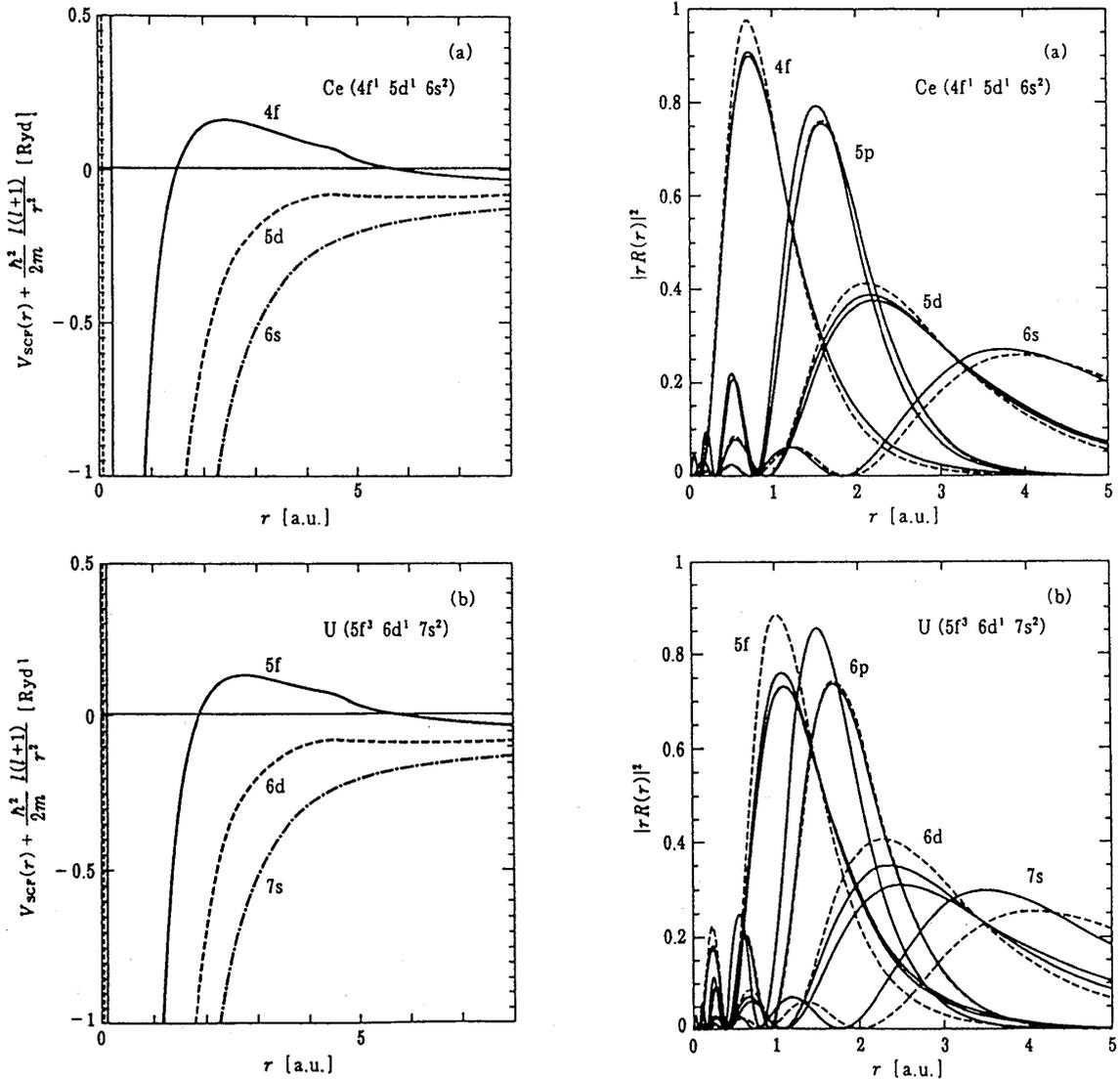


図1.1 (a) Ce と、(b) U 原子の有効ポテンシャル。リバーマンの方法に基づく相対論的計算によって収束したポテンシャル V_{scr} に遠心力ポテンシャルを加えている (D. Liberman, *et al.*: Phys. Rev.137(1965) A 27. 樋口雅彦・長谷川彰両氏による)。

図1.2 (a) Ce と (b) U 原子の動径方向の波動関数への相対論的效果。点線は非相対論、実線は相対論の結果 (樋口雅彦・長谷川彰両氏による)。

例として議論を進めよう。希土類元素の外殻電子の電子配置を表 1.1 に示す。希土類化合物中の希土類イオンは通常 3 価 (R^{3+}) である。その電子配置も表 1.1 に示されている。

表 1.1 希土類元素の電子配置, イオンの多重項

元素 (R)	R の電子配置	R^{3+} の電子配置	L	S	J	多重項	g_J
La	$5d(6s)^2$	(Xe)	0	0	0	1S_0	0
Ce	$4f5d(6s)^2$	$4f$	3	1/2	5/2	$^2F_{5/2}$	6/7
Pr	$(4f)^3(6s)^2$	$(4f)^2$	5	1	4	3H_4	4/5
Nd	$(4f)^4(6s)^2$	$(4f)^3$	6	3/2	9/2	$^4I_{9/2}$	8/11
Pm	$(4f)^5(6s)^2$	$(4f)^4$	6	2	4	5I_4	1/5
Sm	$(4f)^6(6s)^2$	$(4f)^5$	5	5/2	5/2	$^6H_{5/2}$	2/7
Eu	$(4f)^7(6s)^2$	$(4f)^6$	3	3	0	7F_0	0
Gd	$(4f)^75d(6s)^2$	$(4f)^7$	0	7/2	7/2	$^8S_{7/2}$	2
Tb	$(4f)^9(6s)^2$	$(4f)^8$	3	3	6	7F_6	3/2
Dy	$(4f)^{10}(6s)^2$	$(4f)^9$	5	5/2	15/2	$^6H_{15/2}$	4/3
Ho	$(4f)^{11}(6s)^2$	$(4f)^{10}$	6	2	8	5I_8	5/4
Er	$(4f)^{12}(6s)^2$	$(4f)^{11}$	6	3/2	15/2	$^4I_{15/2}$	6/5
Tm	$(4f)^{13}(6s)^2$	$(4f)^{12}$	5	1	6	3H_6	7/6
Yb	$(4f)^{14}(6s)^2$	$(4f)^{13}$	3	1/2	7/2	$^2F_{7/2}$	8/7
Lu	$(4f)^{14}5d(6s)^2$	$(4f)^{14}$	0	0	0	1S_0	0

実際イオンの基底多重項に関して基本となるフントの規則はこれまで考えてきた効果によって理解することができる。

ある電子配置 (f^n) を持つエネルギー準位は、全軌道角運動量の大きさ L , 全スピン角運動量の大きさ S の値によって多重項分裂するが、基底多重項の量子数は次のフント (Hund) の規則によって決まる。

- 1) 与えられた電子配置の中で許される最大の S を持ち、
- 2) その S に対して許される中で最大の L を持つ。

このフントの規則によって定まる希土類金属イオンの基底多重項の L と S が、表 1.1 にまとめてある。

フントの規則によって定まる基底多重項は、 $(2L+1)(2S+1)$ 重の縮退を持っている。多くの不完全な f 殻を持つイオンでは、この縮退はスピン・軌道相互作用によって解かれている。スピン・軌道相互作用は、相対論的効果に起源を持つが、一電子レベルでは

$$\mathcal{H}_{so} = \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (1.8)$$

と書くことができる。ここで、 $\vec{l}_i = \vec{r}_i \times \vec{p}_i$ は i 番目の電子の角運動量、 \vec{s}_i はスピン角運動量である。(1.8) の $\xi(r)$ を電子の波動関数に関して平均したものを新たに ξ とおくと、 ξ は正の量となり

$$\mathcal{H}_{so} = \xi \sum_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (1.9)$$

で与えられる。

さてフントの規則によると、 f 殻につまっている電子数が半分以下 ($n \leq 7$) であれば、各電子のスピンは全スピンに平行であるから、 $\vec{s}_i = \vec{S}/n = \vec{S}/2S$ として

$$\mathcal{H}_{so} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (1.10)$$

と書くことができる。ここで、 $\lambda = \xi/2S$ である。 f 殻の電子数が半分以上 ($n > 7$) の時は、 \vec{S} に平行なスピンを持つ電子の軌道角運動量の和が消えることから、それと反対向きスピンを持つ電子についてのみ和をとれ

ば良い。そのような電子のスピンは、 $\vec{s}_i = -\vec{S}/(14 - n) = -\vec{S}/2S$ と表すことができるから、スピン・軌道相互作用は、同じ λ を用いて

$$\mathcal{H}_{so} = -\lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \tag{1.11}$$

となる。

以上のことから、 LS 結合について以下のようにまとめることができる。 LS 多重項は、スピン・軌道相互作用を考えると、 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ で与えられる全角運動量の大きさに応じてさらに分裂する。 J の大きさは

$$|L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S$$

の値が許されるが、基底多重項の J 値は、 f 殻の電子数が7以下の場合には $L - S$ 、半分よりも多い場合は $L + S$ となる。こうしてスピン・軌道相互作用まで考慮した時の J の大きさおよびその基底多重項も表1.1にまとめられている。表1.1では基底多重項を $^{2S+1}L_J$ で表現している。 L は $S(L=0)$, $P(L=1)$, $D(L=2)$, $F(L=3)$, $G(L=4)$, $H(L=5)$, $I(L=6)$ のことである。 Ce^{3+} イオンを例にとると f 電子は1個であるから、 $L=3$, $S=1/2$ で、基底多重項は6重に縮退した $J=5/2$ であり、 $^2F_{5/2}$ と表現される。 Ce^{3+} イオンでは $J=7/2$ の励起状態とのエネルギー差はおよそ3000Kである。この様子を図1.3に示した。 $J=5/2$ の基底多重項は結晶場があればその影響でさらに分裂する、それについては次章で議論するが、図1.3にはその様子も示されている。なお、多くのイオンの励起状態は基底多重項から数1000K離れているので基底多重項のみを考えれば良い。基底以外の J 多重項を考慮する必要があるのは Eu^{3+} などである。 Eu^{3+} の場合の基底状態 $J=0(^7F_0)$ と励起状態 $J=1(^7F_1)$ のエネルギー間隔は約400Kと小さい。

LS 結合で決まった基底多重項における磁気モーメントを考察しよう。磁気モーメントは

$$\vec{M} = -\mu_B(2\vec{S} + \vec{L}) = -\mu_B(\vec{J} + \vec{S}) \tag{1.12}$$

で与えられるが、軌道角運動量やスピン角運動量が単独では保存せず、全角運動量のみが保存量であることに注意すると、基底多重項における磁気モーメントは全角運動量に比例し

$$\vec{M} = -g_J \mu_B \vec{J} \tag{1.13}$$

と書くことができる。比例係数 g_J はランダ(Landé)の g 因子と呼ばれるが、その大きさは(1.12)と(1.13)を比べることにより

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{1.14}$$

となる。表1.1には、各希土類金属イオンの基底多重項におけるランダの g 因子の値も示してある。

孤立したイオンの磁気的性質は、大きさ J のスピンが g 因子としてランダの g_J を持った局在モーメントと等価となる。したがって一個のイオンの帯磁率は

$$\chi = (g_J \mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3k_B T} \tag{1.15}$$

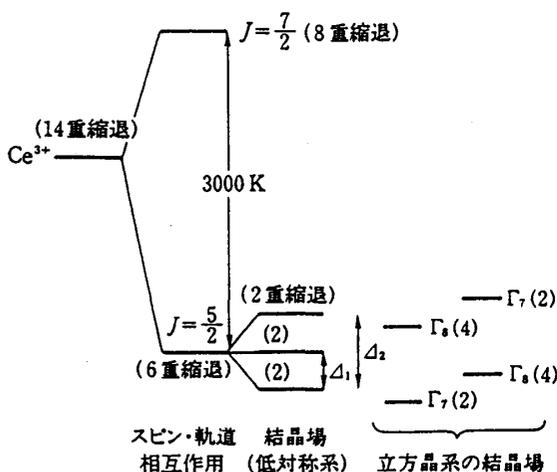


図1.3 Ce^{3+} イオンにおける LS 結合と結晶場分裂

と、キュリー (Curie) の法則で与えられる。

ここで議論した LS 結合は、フント結合の方がスピン・軌道相互作用よりも大きいことを仮定している。アクチノイド元素ではスピン・軌道相互作用が強く、摂動として扱えるか微妙である。またすでに述べたように、 $5f$ 電子の軌道は $4f$ 電子に比べて広がっているため、孤立したイオンの扱いがあまり良くないことが多い。また $3d$ 遷移金属イオンの有効ボーア磁子数 $\mu_{\text{eff}} = g_J \sqrt{J(J+1)}$ はスピンからの寄与のみを考慮して求めた $2\sqrt{S(S+1)}$ に近い。これは $3d$ 電子は $4f$ 電子に比べて大きな原子軌道を取り、その上 $3d$ 電子は外側に電子殻がなく、むきだしになっているため、周囲のイオンからの結晶場の影響を受けやすいためである。したがって $3d$ 電子ではスピンの軌道相互作用より結晶場効果の方がはるかに大きい。

第2章 結晶場効果と帯磁率・磁化

2.1 結晶場効果

LS 多重項の中でフント規則に従う基底多重項を考え、それがスピン・軌道相互作用により J 多重項に分裂することを前章で学んだ。基底多重項は結晶場によって更に分裂する。

着目する希土類あるいはアクチノイドイオンの f 電子の電子状態は周囲の陰イオンからの電場によって影響を受ける。これを結晶場と言う。 f 電子の位置ベクトルを \vec{r} 、陰イオンの電荷を q_i 、その位置ベクトルを \vec{R}_i とすると結晶場の静電ポテンシャルは

$$\phi(\vec{r}) = \sum_i \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \quad (2.1)$$

となる。簡単な例として、電荷 q の陰イオンが 6 配位、すなわち $(a, 0, 0)$, $(-a, 0, 0)$, $(0, a, 0)$, $(0, -a, 0)$, $(0, 0, a)$ 及び $(0, 0, -a)$ に位置するとする。(2.1) はテーラー展開すると

$$\begin{aligned} \phi(x, y, z) \simeq & \frac{6q}{a} + D_4 \left\{ (x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5} r^4 \right\} \\ & + D_6 \left\{ (x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4} (x^2 y^4 + x^2 z^4 + y^2 x^4 + y^2 z^4 + z^2 x^4 \right. \\ & \left. + z^2 y^4) - \frac{15}{14} r^6 \right\} \end{aligned} \quad (2.2)$$

となる。ここで $D_4 = 35q/4a^5$, $D_6 = -21q/2a^7$ である。なお、(2.1) は極座標表示 (r, θ, φ) を用いて、球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ で表わすこともできる。

さて f 電子の電荷分布を $\rho(r)$ としたとき、この静電ポテンシャルによるエネルギーは

$$\int \rho(r) \phi(r) d^3 r \quad (2.3)$$

である。 $\phi(r)$ は座標 x, y, z の多項式で展開されているが、全角運動量一定の部分空間における座標の多項式の電荷分布による平均は、量子力学のウイグナー・エッカルト (Wigner-Eckart) の定理により角運動量の演算子の多項式に等価である。例えば

$$\begin{aligned} \int (3z^2 - r^2) \rho(r) d^3 r &= \alpha_J \langle r^2 \rangle \{ 3J_z^2 - J(J+1) \} \\ &= \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0 \end{aligned} \quad (2.4)$$

となる。このような変換を行うと、(2.3) は

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = B_4^0 (O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0 (O_6^0 - 21O_6^4) \quad (2.5)$$

と置き換えることができる。ここで (2.2) の第1項は座標を含まないので、エネルギーの原点を変えるだけであるから無視した。 \mathcal{H}_{CEF} を結晶場ハミルトニアンと呼ぶ。 $O_4^0, O_4^4, O_6^0, O_6^4$ などの O_n^m 演算子はスチーブンス (Stevens) 等価演算子と呼ばれ、ハッチングス (Hutchings) によって行列表示されている。

簡単な例として、 Ce^{3+} が立方晶の結晶場を受けたときを考えよう。 $L = 3, S = 1/2, J = 5/2, M = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{5}{2}$ である。したがって $J = 5/2$ の多重項は $2J + 1 = 6$ の6重に縮退していて、この六重縮退が結晶場で解けることになる。 $J = 5/2$ のときは $O_6^0 = O_6^4 = 0$ であり、 O_4^0 と O_4^4 は次式で与えられる。

$$O_4^0 = 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2 \quad (2.6)$$

$$O_4^4 = \frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4) \quad (2.7)$$

ここで、 $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$ である。 $|J = \frac{5}{2}, M\rangle$ あるいは簡単に $|M\rangle$ に関して、 O_n^m 演算子は 6×6 の行列で表わされる。したがって立方晶の Ce^{3+} の (2.5) は

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \begin{matrix} \langle \frac{5}{2} | \\ \langle \frac{3}{2} | \\ \langle \frac{1}{2} | \\ \langle -\frac{1}{2} | \\ \langle -\frac{3}{2} | \\ \langle -\frac{5}{2} | \end{matrix} \begin{pmatrix} | \frac{5}{2} \rangle & | \frac{3}{2} \rangle & | \frac{1}{2} \rangle & | -\frac{1}{2} \rangle & | -\frac{3}{2} \rangle & | -\frac{5}{2} \rangle \\ 60B_4^0 & 0 & 0 & 0 & 60\sqrt{5}B_4^0 & 0 \\ 0 & -180B_4^0 & 0 & 0 & 0 & 60\sqrt{5}B_4^0 \\ 0 & 0 & 120B_4^0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 120B_4^0 & 0 & 0 \\ 60\sqrt{5}B_4^0 & 0 & 0 & 0 & -180B_4^0 & 0 \\ 0 & 60\sqrt{5}B_4^0 & 0 & 0 & 0 & 60B_4^0 \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

と表現される。

次に、結晶場で分裂したエネルギー準位の状態 $|i\rangle$ とそのエネルギー E_i を

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}}|i\rangle = E_i|i\rangle \quad (2.9)$$

として求めると

$$\left. \begin{aligned} |\Gamma_7^{\alpha}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}|\frac{5}{2}\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}}|-\frac{3}{2}\rangle \\ |\Gamma_7^{\beta}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}|-\frac{5}{2}\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}}|\frac{3}{2}\rangle \end{aligned} \right\} E_{\Gamma_7} = -240B_4^0 \quad (2.10)$$

$$\left. \begin{aligned} |\Gamma_8^{\nu}\rangle &= \sqrt{\frac{5}{6}}|\frac{5}{2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|-\frac{3}{2}\rangle \\ |\Gamma_8^{\kappa}\rangle &= \sqrt{\frac{5}{6}}|-\frac{5}{2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|\frac{3}{2}\rangle \\ |\Gamma_8^{\lambda}\rangle &= |\frac{1}{2}\rangle \\ |\Gamma_8^{\mu}\rangle &= |-\frac{1}{2}\rangle \end{aligned} \right\} E_{\Gamma_8} = 120B_4^0 \quad (2.11)$$

となる。 $-240B_4^0$ のエネルギー状態を Γ_7 、 $120B_4^0$ のエネルギー状態を Γ_8 と呼ぶ。そのエネルギー差は $360B_4^0$ である。それぞれの状態の空間電荷分布を図 2.1 に示す。四重項 Γ_8 の波動関数は x, y, z 軸方向に伸びている。一方、二重項 Γ_7 はそれらの主軸を避けるように $\langle 111 \rangle$ 方向に分布している。したがって、 Ce^{3+} イオンの周りに負の電荷を持ったイオンが x, y, z 軸方向にあれば、クーロンエネルギーで損をしない Γ_7 が基底状態になり、 Γ_8 が励起状態になるだろう。

f 軌道に幾つかの電子が入っているセリウム以外の他の希土類イオン、あるいはウランイオンの場合も上述と同様であり

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m \quad (2.12)$$

と一般的に表わされる。(2.12) のとりうる n, m は f 電子がおかれた結晶場の対称性及び f 電子数によって決まる。 f 電子数が奇数のとき、言い換えれば J が半整数の $\text{Ce}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ などのとき、エネルギー準位は必ず二重縮退をもつ。これをクラマース (Kramers) の定理と呼び、この二重縮退をクラマース二重項と言う。クラマース縮退は時間反転対称性に基づいているので、磁場をかけない限り、系の対称性をいくら低くしても解けない。したがって f 電子数が奇数か偶数かでその磁氣的性質は異なる。

2.2 帯磁率・磁化

局在した f 電子のエネルギー準位は、結晶場で分裂することを学んだ。 f 電子が示す磁気モーメントの大きさは、磁場中での帯磁率あるいは磁化を測定することによって決定することができる。

磁場を加えると、 f 電子の結晶場エネルギー \mathcal{H}_{CEF} に次式の第2項のゼーマン (Zeeman) エネルギーが加算されることになる。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} - g_J \mu_B H J_z \quad (\vec{H} // z) \quad (2.13)$$

結晶場で分裂した準位 i の状態を $|i\rangle$ 、そのエネルギー固有値を E_i 、その準位の磁気モーメントを μ_i とする。磁場が加わると状態 $|i\rangle$ には他の状態が混成し、その結果、各レベルのエネルギーも他のレベルのエネルギーの影響を受ける。このときの状態を $|\tilde{i}\rangle$ とし、エネルギー固有値を $E_i(H)$ とする。つまり、(2.13) のハミルトニアンをそのまま対角化して、各磁場での状態 $|\tilde{i}\rangle$ と $E_i(H)$ を求める。この $|\tilde{i}\rangle$ と $E_i(H)$ を使って統計力学の基本式から磁化と帯磁率を求めよう。すなわち、ヘルムホルツの自由エネルギー F は分配関数 Z を使って

$$F = -k_B T \ln Z \quad (2.14)$$

$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i(H)}{k_B T}} \quad (2.15)$$

と表わされる。 F の1階の磁場微分は磁化 M と定義され

$$\begin{aligned} M &= -\frac{\partial F}{\partial H} \\ &= \frac{\sum_i \mu_{z_i} e^{-E_i(H)/k_B T}}{\sum_i e^{-E_i(H)/k_B T}} \\ &\equiv \langle \mu_{z_i} \rangle \end{aligned} \quad (2.16)$$

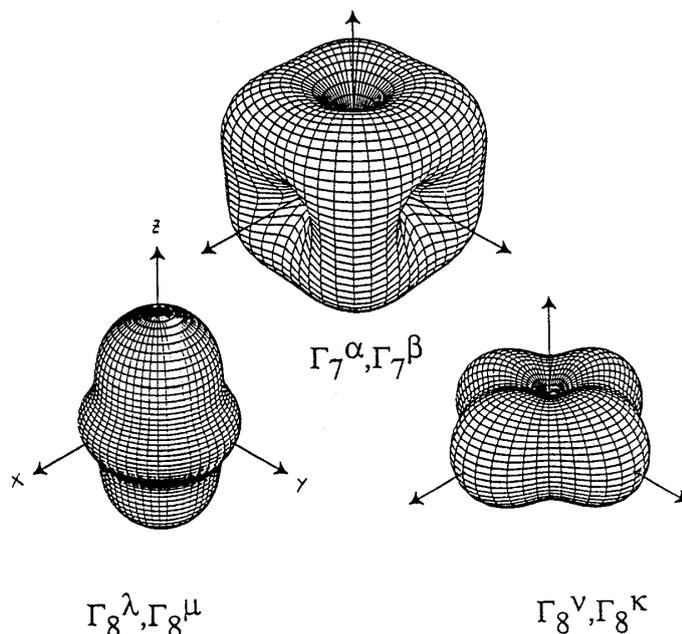


図2.1 C^{3+} イオンの立方晶での空間電荷分布

となる。ここで μ_{z_i} は状態 $|i\rangle$ の磁気モーメントであり

$$\begin{aligned}\mu_{z_i} &= -\frac{\partial E_i(H)}{\partial H} \\ &= g_J \mu_B \langle i | J_z | i \rangle\end{aligned}\quad (2.17)$$

と定義される。したがって磁化 M は (2.16) より μ_{z_i} の平均値 $\langle \mu_{z_i} \rangle$ に相当する。

次に帯磁率 χ は磁化 M の磁場 H に関する 1 階微分 $\partial M / \partial H (H \rightarrow 0)$ であり

$$\chi = \frac{1}{k_B T} \left(\left\langle \left(\frac{\partial E_i(H)}{\partial H} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{\partial E_i(H)}{\partial H} \right\rangle^2 \right) - \left\langle \frac{\partial^2 E_i(H)}{\partial H^2} \right\rangle \quad (2.18)$$

となる。帯磁率の計算では、ゼーマンエネルギー $-g_J \mu_B H J_z$ は摂動で取扱うことができ、2 次の摂動による $E_i(H)$ は

$$E_i(H) = E_i - g_J \mu_B H \langle i | J_z | i \rangle + (g_J \mu_B)^2 H^2 \sum_{j(\neq i)} \frac{|\langle j | J_z | i \rangle|^2}{E_j - E_i} \quad (2.19)$$

となる。(2.19) を (2.18) に代入し、 $H \rightarrow 0$ とおくと

$$\chi = \frac{(g_J \mu_B)^2 \sum_i e^{-E_i/k_B T} \left(|\langle i | J_z | i \rangle|^2 + 2k_B T \sum_{j(\neq i)} \frac{|\langle j | J_z | i \rangle|^2}{E_j - E_i} \right)}{k_B T \sum_i e^{-E_i/k_B T}} \quad (2.20a)$$

となる。(2.20a) が結晶場を考慮した一般的な帯磁率の式であるが、次式のようにも変形される。

$$\chi = \frac{(g_J \mu_B)^2}{\sum_i e^{-E_i/k_B T}} \left(\frac{\sum_i |\langle i | J_z | i \rangle|^2 e^{-E_i/k_B T}}{k_B T} + \sum_i \sum_{j(\neq i)} |\langle j | J_z | i \rangle|^2 \frac{e^{-E_i/k_B T} - e^{-E_j/k_B T}}{E_j - E_i} \right) \quad (2.20b)$$

上式の第 1 項は J_z の行列の対角要素で決まるキュリー (Curie) 項であり、第 2 項は非対角要素で形成され、したがって状態間の遷移に起因するヴァン・ヴレック (Van-Vleck) 項である。(2.19) から分かるように、帯磁率は磁場のないときの f 電子の状態 $|i\rangle$ とそのエネルギー固有値 E_i で決定される。したがって、(2.19) から J_z の行列を求めることに帰着する。例えば、立方晶の Ce^{3+} に対して J_z を求めてみよう。 J_z の行列要素は

$$J_z = \begin{matrix} & |\Gamma_7^\alpha\rangle & |\Gamma_7^\beta\rangle & |\Gamma_8^\gamma\rangle & |\Gamma_8^\kappa\rangle & |\Gamma_8^\lambda\rangle & |\Gamma_8^\mu\rangle \\ \begin{matrix} \langle \Gamma_7^\alpha | \\ \langle \Gamma_7^\beta | \\ \langle \Gamma_8^\gamma | \\ \langle \Gamma_8^\kappa | \\ \langle \Gamma_8^\lambda | \\ \langle \Gamma_8^\mu | \end{matrix} & \begin{pmatrix} -\frac{5}{6} & 0 & \frac{2\sqrt{5}}{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{5}{6} & 0 & -\frac{2\sqrt{5}}{3} & 0 & 0 \\ \frac{2\sqrt{5}}{3} & 0 & \frac{11}{6} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{2\sqrt{5}}{3} & 0 & -\frac{11}{6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (2.21)$$

となる。例えば、 $|\Gamma_7^\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \left| \frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} \left| -\frac{3}{2} \right\rangle$ に対して $\langle \Gamma_7^\alpha | J_z | \Gamma_7^\alpha \rangle$ などを

$$\begin{aligned}\langle \Gamma_7^\alpha | J_z | \Gamma_7^\alpha \rangle &= \frac{1}{6} \left\langle \frac{5}{2} \left| J_z \right| \frac{5}{2} \right\rangle + \frac{5}{6} \left\langle -\frac{3}{2} \left| J_z \right| -\frac{3}{2} \right\rangle \\ &= -\frac{5}{6}\end{aligned}$$

のごとく計算すると、(2.21) の J_z の行列要素が求められる。

磁場のないときの(2.17)の第1項による磁気モーメントを μ_B を単位として評価すると、 $|\Gamma_7^0\rangle$ は $g_J = 6/7$ を考慮して $-5/7$ 、 $|\Gamma_7^0\rangle$ は $+5/7$ となり、 Γ_7 の縮退した2つの状態についての和をとるとゼロとなる。 $|\Gamma_8^0\rangle$ 、 $|\Gamma_8^1\rangle$ 、 $|\Gamma_8^2\rangle$ 及び $|\Gamma_8^3\rangle$ はそれぞれ $11/7$ 、 $-11/7$ 、 $3/7$ 及び $-3/7$ となる。ここで、 Γ_7 を基底状態に、 Γ_8 を励起状態として $E_{\Gamma_8} - E_{\Gamma_7} = \Delta$ とおくと、(2.20b)は

$$\chi_z = \frac{(g_J \mu_B)^2}{1 + 2e^{-\Delta/k_B T}} \left\{ \frac{\frac{25}{36} + \frac{65}{18} e^{-\Delta/k_B T}}{k_B T} + \frac{40(1 - e^{-\Delta/k_B T})}{9\Delta} \right\} \quad (2.22)$$

と求められる。図2.2(a)は $\Delta = 200\text{K}$ のときの逆帯磁率である。また、 Γ_8 を基底状態にした場合も図示されている。もしも結晶場がないとすれば $\Delta \rightarrow 0$ であり、 $\chi_z = \frac{35}{4} (g_J \mu_B)^2 / 3k_B T$ となり、 $J = \frac{5}{2}$ のときの(1.15)に一致する。あるいは $\Delta \rightarrow 0$ とおく近似は、 $k_B T \gg \Delta$ と同等であり、高温では結晶場を無視したキュリー則に漸近する。また、図2.2(b)は Ce^{3+} の場合の磁場を立方晶の主軸に平行に加えたときの磁化曲線である。 Γ_7 が基底状態のときは $0.7 \sim 0.8 \mu_B$ の磁気モーメントを持ち、磁場の増大とともに磁化は大きくなる。一方、 Γ_8 が基底状態のときは、同様に $1.7 \sim 1.8 \mu_B$ の磁気モーメントを持つことになる。もちろん磁場のゼーマンエネルギーが結晶場分裂の大きさより大きくなると、 $g_J J$ の飽和磁気モーメントとなる。

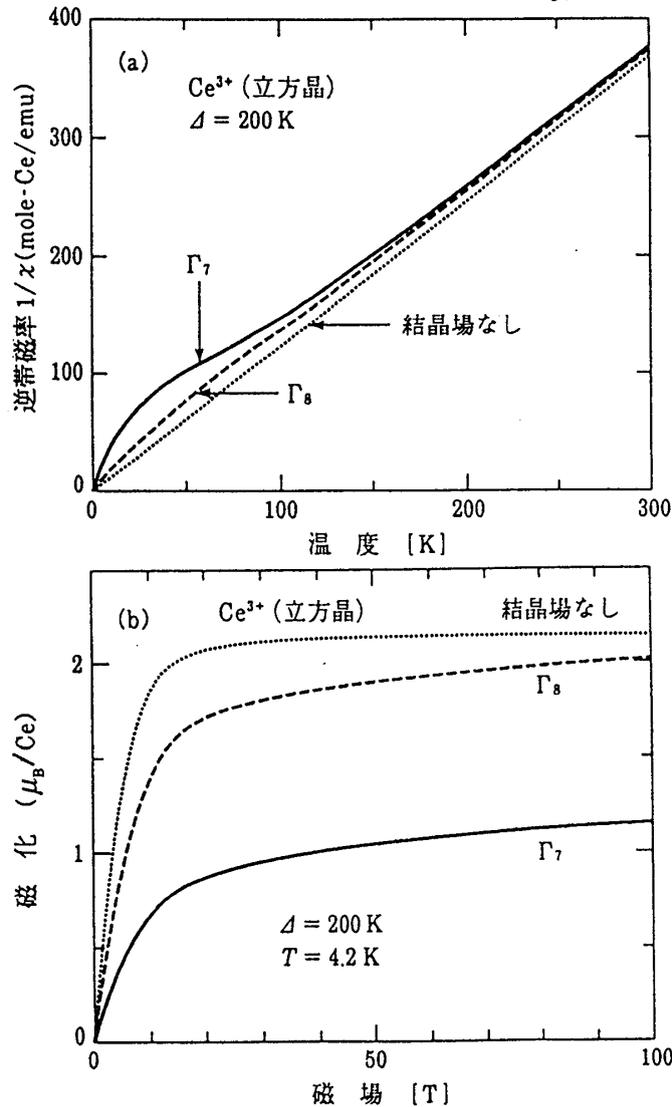


図2.2 立方晶の結晶場効果による Ce^{3+} イオンの(a)逆帯磁率の温度依存性と(b)磁化曲線。点線は結晶場効果を考えない場合であり、破線は Γ_8 が、実線は Γ_7 が基底状態の場合に対応する。

具体的な例として常磁性体 Pr の磁化曲線を図 2.3 に示す。Pr は $J = 4$ のため、9 重縮退している。結晶構造は立方対称性と六方対称性の 2 つのサイトがある。磁気秩序は起きない常磁性体であるが、 $H // [0001]$ のとき、約 30 T で磁化曲線が階段的に増大し、メタ磁性を示す。これは挿図に示されるような六方対称性の結晶場のエネルギー準位において、ゼーマン効果によってエネルギー準位が交差し合うためである。一般的に磁化が階段的に増大する現象を総称してメタ磁性と呼ぶことにする。しかし、メタ磁性が発現する起源は様々である。

以上の議論では、異なるイオン間の交換相互作用を無視して結晶場だけを考慮して議論した。そこで交換相互作用を分子場で考えて、分子場テンソル $\tilde{\lambda}$ を導入する。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} - g_J \mu_B \vec{J} \cdot (\vec{H} + \tilde{\lambda} \vec{M}) \quad (2.23)$$

上式と (2.16) の磁化の式から常磁性状態の磁化が求まる。また、そのときの帯磁率 χ は、(2.20) の帯磁率を χ_{CEF} とし、 $M = \chi_{\text{CEF}} H$ の H が $H + \tilde{\lambda} M$ だと考えて

$$\chi^{-1} = \chi_{\text{CEF}}^{-1} - \tilde{\lambda} \quad (2.24)$$

となる。通常は交換相互作用の異方性を示す $\tilde{\lambda}$ をスカラー λ で近似する。すると χ_{CEF}^{-1} は高温ではキュリー則 T/C となるので、 $\chi^{-1} = (T + \theta_p)/C$ で定義される常磁性キュリー温度 θ_p は $-C\lambda$ で与えられる。

- (1) $\theta_p > 0$ のときは反強磁性かフェリ磁性であるが、低温で磁化を測定すれば両者の区別が明確になる。つまり、フェリ磁性の磁化曲線は強磁性とよく似ている。
- (2) $\theta_p \simeq 0$ のときは一般的には常磁性であるが、低温領域を詳しく調べてみるとヘリカル磁性を発見することがある。
- (3) $\theta_p < 0$ のときは強磁性である。

セリウムやウラン化合物は反強磁性体が多い。

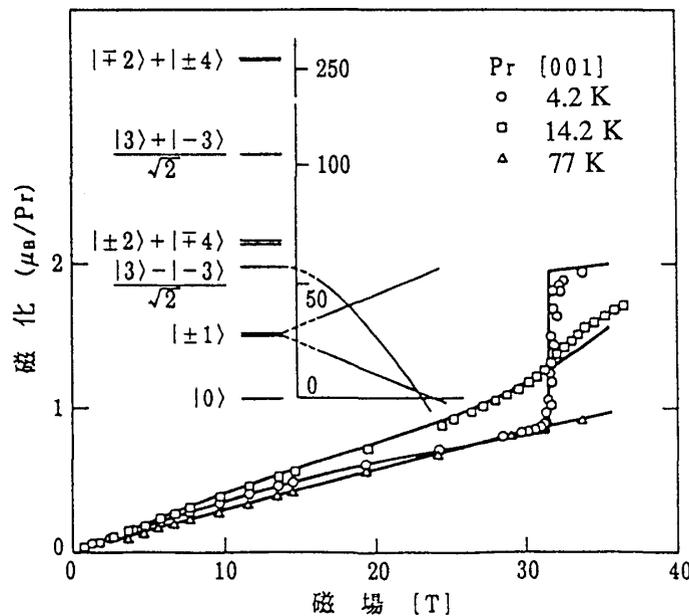


図 2.3 Pr の結晶場準位の交差に基づくメタ磁性。挿図は交差の様子を示す。(D. Gignoux and D. Schmitt: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, eds. K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (Elsevier, 1995) Vol. 20, Chap. 138, p. 293.)

第3章 四極子モーメントと四極子秩序

3.1 四極子モーメント

4f (5f) 電子は大きな軌道角運動量を持ち、 $5s^2 5p^6 (6s^2 6p^6)$ の閉殻構造に遮蔽されているので、比較的良く局在している。結晶中におかれた f 電子は異方的な電荷分布を持ち、四極子（四重極）モーメントとなつて、電子系及び格子系に影響を及ぼす。

前章の議論を一般化して希土類・アクチノイドイオンの f 電子の電荷分布を $\rho(\vec{r})$ ，そこにはたらく静電ポテンシャルを $V(\vec{r})$ とすると、その静電エネルギーは

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d^3r \\ &= ZeV(0) + \sum_j P_j \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{j,k} Q_{jk} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 + \dots \end{aligned} \quad (3.1)$$

と多極子展開できる。ここで $Ze = \int \rho(\vec{r}) d^3r$ は f 電子の電荷である。(3.1) の第1項は、全電荷が原点に集まって点電荷を形成していると考えた場合に対応する。第2項、第3項の P_j , Q_{jk} はそれぞれ

$$P_j \equiv \int \rho(\vec{r}) x_j d^3r \quad (3.2)$$

$$Q_{jk} \equiv \int \rho(\vec{r}) x_j x_k d^3r \quad (3.3)$$

と定義され、これはそれぞれ双極子モーメント、四極子モーメントである。イオンが反転対称の中心にあるときは $\rho(\vec{r}) = \rho(-\vec{r})$ なので、 P_j は消える。反転対称の中心になくても小さいことが知られている。 Q_{jk} は四極子モーメントのテンソル成分となっている。 $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ は角度依存性を持たないので、2次の多項式の中で独立なものは次の5個である。

$$2z^2 - x^2 - y^2, \quad x^2 - y^2 \quad (3.4)$$

$$xy, \quad yz, \quad zx \quad (3.5)$$

四極子モーメントによるエネルギーを記述するときには、等価演算子の一部である四極子演算子を用いる。2次までの四極子演算子は全角運動量 J_x, J_y, J_z の2次の多項式で表現できる。

図3.1にそれぞれの四極子演算子による電荷分布を示す。例えば、点電荷 $-2q$ の位置を原点に、 $+q$ のそれぞれの位置を $(0, 0, \pm a)$ に置くとする。このとき $Q_{zz} = 2qa^2$ のみがゼロでなく、その他の $Q_{ij} = 0$ である。したがって四極子演算子 $O_2^0 = (2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2)/\sqrt{3}$ の電荷分布に対応する。同様に、 O_{xy} に対応する最も簡単な電荷分布は、 $+q$ の電荷を $(\pm a/2, \pm a/2, 0)$ に、 $-q$ を $(\pm a/2, \mp a/2, 0)$ においたときである。

四極子モーメントは結晶の歪みと結合する。したがって超音波物性や熱膨張係数に強く反映される。

3.2 四極子秩序

局在 f 電子はその電荷分布に注目すると、一般的に四極子モーメントを持つ。これは f 電子の軌道に縮重度があるためであり、有限温度ならば物質によらず四極子モーメントは存在する。しかし、磁気モーメントによる磁気秩序の方が顕著なため、その存在があらわでないことが多い。しかし、ある物質系では四極子モーメントは歪みと結合して、ヤーン・テラー構造相転移を引き起こす。その秩序状態の様子を模式的に図3.2に示す。例えば CsCl 型の立方晶 CeAg は4重縮退の Γ_8 が基底状態で2重縮退の Γ_7 が励起状態の場合であり、そのエネルギー間隔は 260 K である。 O_2^0 の四極子モーメントにより、15 K で立方晶 ($a = 3.756 \text{ \AA}$) から低対称の正方晶 ($a = 3.739 \text{ \AA}$, $c = 3.811 \text{ \AA}$) への強四極子秩序を伴った構造相転移が起きる。つまり、 O_2^0 は図3.1から z 軸方向に伸びていて異方的であり、立方晶の CeAg では z 軸に伸びた正方晶へのヤーン・テラー効果の秩序変数になる。

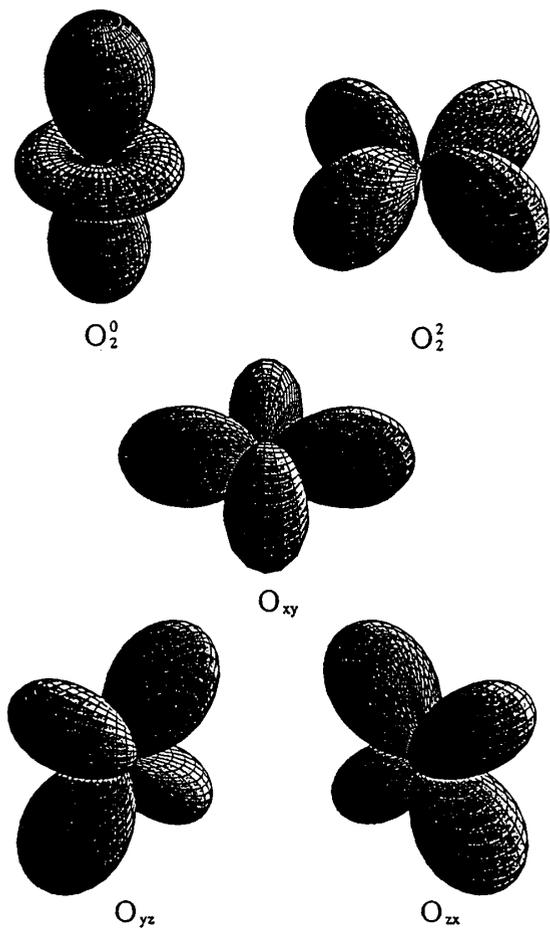


図3.1 四極子モーメントの電荷分布

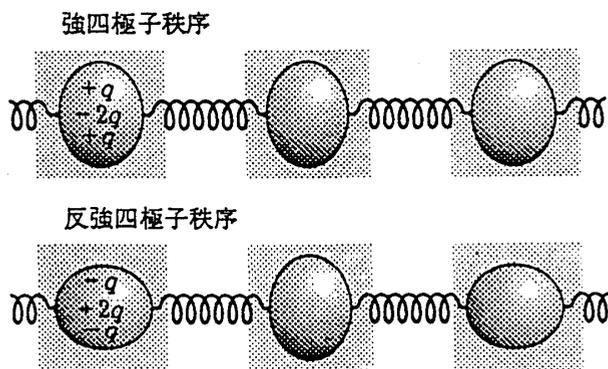


図3.3 強四極子秩序と反強四極子秩序

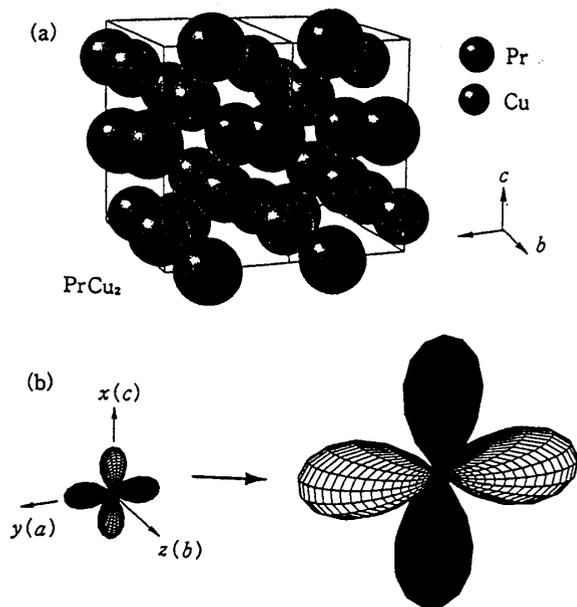


図3.2 (a) PrCu₂ の結晶構造と (b) 四極子演算子 O_2^1 のメタ磁性に伴う回転.

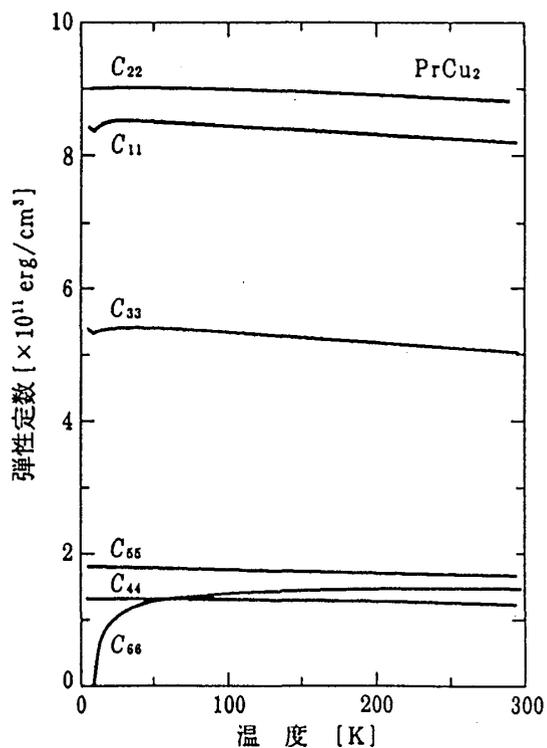


図3.4 PrCu₂ の弾性定数の温度依存性

同様な Γ_8 基底状態を持ち、四極子秩序が発現する物質として CeB_6 がある。四極子-四極子相互作用の結合定数の符号により、四極子秩序は CeAg では強制的であったが、 CeB_6 の場合は反強制的である。四極子秩序の発現により 4 重縮退の Γ_8 は 2 つのクラマース二重項に分裂する。その結果、このクラマース縮退は CeAg は 5.0 K で強磁性に、 CeB_6 は 2.3 K で反強磁性になることによって解かれる。一般的には、双極子、5 種類の四極子、9 種類の八極子などが磁場下ではその方向に依存して強く混じり合い、 CeB_6 では複雑な相を構成する。

さて、四極子モーメントに基づくメタ磁性とヤーン・テラー構造相転移を引き起こす強四極子秩序の例として、一重項基底状態の常磁性体 PrCu_2 について述べよう。斜方晶の PrCu_2 は図 3.3 に示す CeCu_2 と同じ結晶構造である。この構造は六方晶が少し歪んだものであるが、2 個の単位胞で考えると六方晶の結晶構造に近く、 RCu_2 の中で LaCu_2 のみが六方晶である。低対称性の斜方晶のため、 $4f^2$ ($J = 4$) の結晶場エネルギー準位は、9 つの一重項に分裂する。

図 3.4 は PrCu_2 の弾性定数の温度変化である。横波モード C_{66} が室温から降温とともに徐々にソフト化を示し、約 50 K 以下で顕著になり、7.6 K でヤーン・テラー構造相転移を起こす。 C_{66} は結晶の a c 面の歪み ϵ_{xy} に対応した弾性定数である。前述のごとく、斜方晶であるが六方晶に非常に近く、 a c 面と b 軸はそれぞれ六方晶の基底面と主軸に対応している。したがって、 x , y , z 軸をそれぞれ c , a , b 軸に対応させると歪み ϵ_{xy} が、すなわち四極子演算子 O_{xy} がこのヤーン・テラー構造相転移の秩序変数になる。なお、六方晶なら C_{11} と C_{22} , C_{44} と C_{55} は縮退する。

PrCu_2 の強四極子秩序状態は、結晶構造の異方性を反映して図 3.5 に示すごとく、磁場方向に対して異方的な相図をつくる。図 3.5 中の実線は、9 個に分裂した一重項の $4f$ 準位による結晶場とゼーマンエネルギー、及び四極子演算子 O_{xy} と歪み ϵ_{xy} との相互作用と四極子・四極子相互作用を平均場近似で $-K_{JT}(O_{xy})O_{xy}$ ($K_{JT} = 0.16$) として取り入れ、解析された結果である。この場合のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} - g_J \mu_B \vec{J} \cdot \vec{H} - K_{JT}(O_{xy})O_{xy} - K_M \langle O_2^z \rangle O_2^z \quad (3.6)$$

として、 O_2^z の寄与も取り入れている。ここで、 O_{yz} , O_{zx} の寄与は図 3.4 の弾性定数の温度依存性が無いことから無視した。次に O_2^0 と O_2^2 であるが、熱膨張係数の温度依存性は O_2^0 と O_2^2 で解析されるが、 O_2^z の寄与が O_2^0 より一桁以上あることから O_2^z は無視された。計算の手続きとしては、中性子非弾性散乱より分かっている結晶場の分裂の大きさを考慮し、帯磁率及び以下で述べるメタ磁性の転移磁場から結晶場パラメーターと K_M ($= 0.3$) の値を決め、7.6 K でヤーン・テラー効果が起こるように係数 K_{JT} が決められた。ヤーン・テラー効果の相図は b 軸に対して異方的である。上述の解析は実験結果を比較的良く反映している。

次に PrCu_2 の四極子モーメントに基づくメタ磁性を述べよう。斜方晶の PrCu_2 では仮に六方晶とすると異方性がないはずの c 軸と a 軸方向の帯磁率は大きさが異なり、低温では a 軸が容易軸、 c 軸が困難軸となる。15 K で磁場を c 軸方向に印加して増大させたときの図 3.6 の磁化曲線において、約 18 T で困難軸の磁化 M_c が大きく増大し、容易軸の a 軸の磁化 M_a に近づく。この磁化過程は可逆ではなく、したがって、外部磁場を減少させると大きなヒステリシスを示すことになる。再びもとの c 軸方向に外部磁場を加えるとその磁化曲線は容易軸の磁化曲線 M_a となる。つまり磁化曲線が M_c から M_a に変換したことになる。これは同時に容易軸の磁化曲線 M_a が困難軸の磁化曲線 M_c に変換することを意味する。このメタ磁性は第 2 章の Pr で例にした結晶場の $4f$ 準位がゼーマン効果で交差し合うことによるものでない。結晶場とゼーマン効果による磁化曲線は図 3.6 の破線のようになり、実際 Pr の場合は磁場を減少させるともともどる。また、 PrCu_2 は反強磁性体ではないので、磁気モーメントの反転でもない。まさに四極子モーメントに基づくメタ磁性であり、温度の上昇とともにメタ磁性の起こる磁場は直線的に増大する。

このメタ磁性による磁化困難軸と容易軸のスイッチング現象はいろいろな実験手段で確認が可能である。図 3.7 に磁歪の例を示す。図 3.7 の (1) から (2) へのメタ磁性で約 0.6% の c 軸方向の伸びが生じるが、これは結晶の弾性歪みを越える大きさであり、完全にもとにはもどらない。また、数回のメタ磁性を繰り返すと試料が数個に割れる。

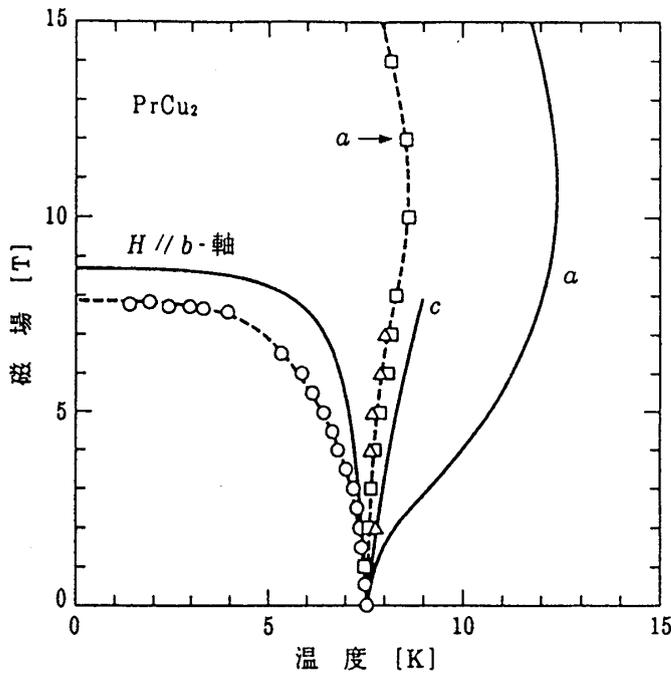


図3.5
PrCu₂の異方的強四極子秩序相.

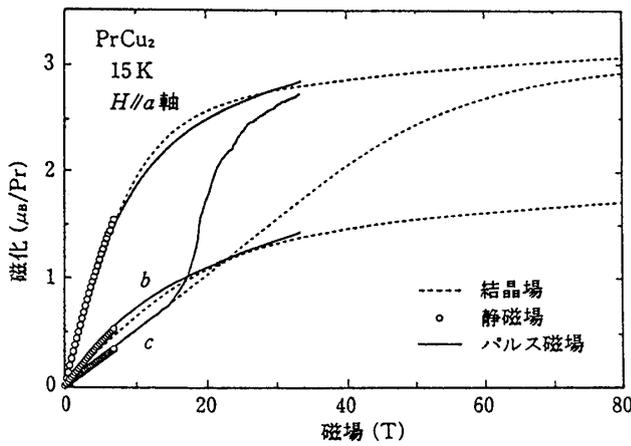
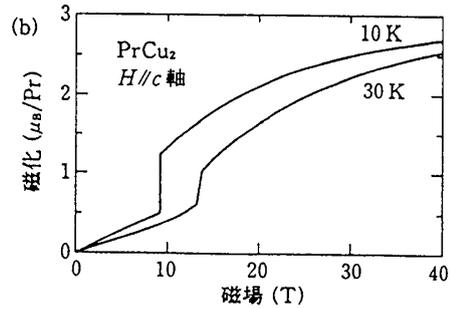
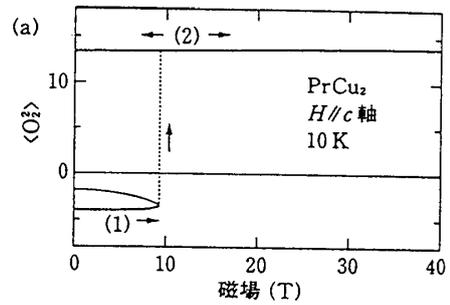


図3.6 PrCu₂の磁化曲線. 破線は結晶場とゼーマン効果に基づく理論曲線である.

(R. Settai *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 636.)



PrCu₂のメタ磁性における (a) $\langle O_2^2 \rangle$ と (b) 磁化の磁場依存性.

図3.8

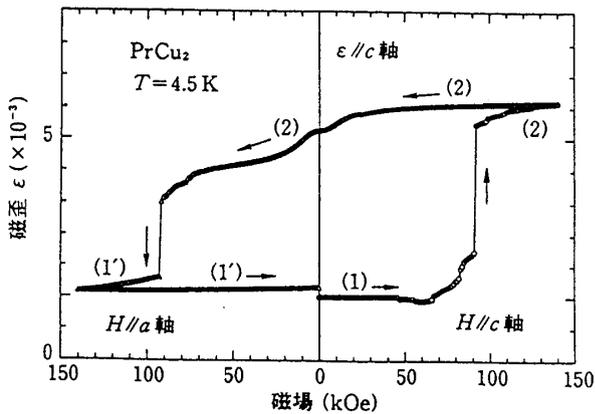


図3.7 磁歪によるPrCu₂のメタ磁性.

このメタ磁性の解析で使用された秩序変数は (3.6) の O_2^z であった。この場合 O_{xy} は 8K 以上ではゼロなので無視される。そこで、このメタ磁性を O_2^z に関する四極子相互作用で解釈された。図 3.8 (a) は $\langle O_2^z \rangle$ の磁場依存性、(b) は磁化曲線である。ゼロ磁場で $\langle O_2^z \rangle$ に 3つの解が存在する。矢印の (1) が基底状態になっている。磁場を増大させると、ある磁場で $\langle O_2^z \rangle$ は負値から正值になり、(2) の励起状態へと転移する。これがメタ磁性転移であり、 $b(z)$ 軸を中心とした O_2^z の回転ととらえることもできよう。

第4章 RKKY 相互作用と近藤効果

局在 f 電子の波動関数は、 $5s^2 5p^6 (6s^2 6p^6)$ の閉殻の内側にあるので、化合物を構成しても隣の原子の f 電子とは重ならず、直接の交換相互作用ははたらかない。しかし f 電子はスピンを持っている伝導電子と相互作用をし、伝導電子を媒介として局在 f 磁気モーメント間に間接的な磁気相互作用 (RKKY 相互作用: Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) がはたらく。

伝導電子 (c : conduction electron) \vec{s} と局在 f 電子のスピン \vec{S} との相互作用は

$$\mathcal{H}_{cf} = -2J_{cf} \vec{s} \cdot \vec{S} \quad (4.1)$$

で表される。ここで、交換相互作用には電子スピン \vec{S} が関係していて、軌道 \vec{L} には無関係なため \vec{J} でなく \vec{S} で表現される。この相互作用を通じて、スピン \vec{S}_i と \vec{S}_j には $-J(R_{ij}) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ に比例した交換相互作用がはたらく。ここで $J(R_{ij})$ は、図 4.1 に示すように \vec{S}_i と \vec{S}_j 間の距離 R_{ij} とともに振動しながら減衰する。この RKKY 相互作用は、その及ぶ有効距離は長く、符号も強磁性的な+になったり、-の反強磁性的になったりして変化するので、希土類化合物の磁性には、強磁性、反強磁性、ヘリカル (らせん) 磁性などいろいろな磁気構造が現れる。そのときの磁気秩序温度を T_{RKKY} とすると

$$k_B T_{\text{RKKY}} \sim |J_{cf}|^2 D(\epsilon_F) \quad (4.2)$$

と表される。ここで交換相互作用定数 $|J_{cf}|$ は

$$J_{cf} \sim \frac{|V_{cf}|^2}{\epsilon_F - \epsilon_f} \quad (4.3)$$

である。 V_{cf} は f 電子と伝導電子の混成の行列要素、 ϵ_F と ϵ_f はそれぞれフェルミエネルギー、 f 電子のエネルギーである。

このような RKKY 相互作用以外に、 f 電子の磁気モーメントが伝導電子のスピンによって打ち消されるような相互作用が低温ではたらく。これを近藤効果と言う。ここで近藤効果とは、その出発点は通常の金属の銅 (Cu) の中にほんのわずかの磁性不純物 (Fe) を加えたとき、電気抵抗が低温で $-\log T$ で増大する現象であり、その現象を近藤が理論的に解明した。実はこの近藤理論は問題の一面を解決したのであり、その背景に電子系の多体効果を含む磁性の基本問題が存在していることが認識されるに至り、その真の解明に約 20 年かかった経緯がある。つまり電気抵抗の $-\log T$ 依存性は Fe の局在スピンによって伝導電子のスピンが反転されるような散乱効果により説明される。この散乱はフェルミ統計を通じて他の伝導電子の存在が散乱に影響し、多体問題になることに本質がある。基底状態は局在スピンが伝導電子のスピンによって打ち消され、スピン一重項状態が形成される (芳田理論)。

近藤効果の全体像として、図 4.2 に、帯磁率、比熱、電気抵抗、熱電能の温度依存性をまとめておく。キュリー・ワイス則に従っていた磁性不純物の磁気モーメントは、近藤温度 T_K を境にして降温とともに伝導電子のスピンにより局所的に遮蔽されて見かけ上消失し、不純物スピンと伝導電子の一重項基底状態が形成される。電気抵抗は $-\log T$ 依存性を持つ磁気モーメントによる伝導電子の散乱が、ユニタリティ・リミットと呼ばれる残留抵抗値に落ちつく。ユニタリティ・リミットの半分の抵抗値に対応する温度が T_K である。比熱はほぼ $T_K/3$ に山を持ち、熱電能もほぼ T_K に巨大な山を持つ。

図4.1

RKKY型間接相互作用
定数の原子間距離依存性

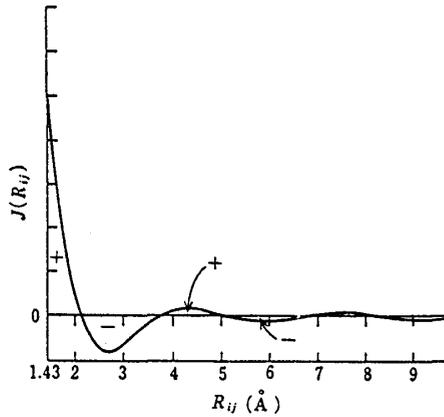
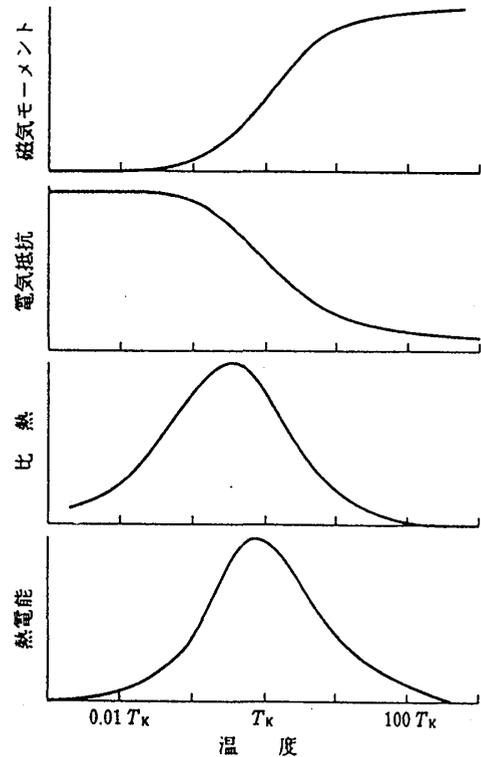


図4.2

近藤効果における磁気モーメント，比熱，電気抵抗，熱電能の温度依存性



第5章 f電子系の局在と遍歴

基本的には局在している f 電子と幅の広いバンドを形成している伝導電子の間には、RKKY 相互作用や近藤効果などがはたらき、低温でフェルミ液体としての重い電子系を形成する。

RKKY 相互作用と近藤効果の拮抗は、重い電子系を理解する上で重要である。本章では、初めに低温の基底状態で RKKY 相互作用が打ち勝つ場合を例にし、次に逆の立場の近藤効果が打ち勝って近藤格子系を形成する場合を述べる。この2つの立場は、物質の違いによって分類されるが、前者から後者への転移は、前者の試料に圧力を加えることによって制御可能である。

f 電子系の磁性の基本は良く知られた RKKY 相互作用である。この相互作用による磁気秩序温度はセリウム化合物の場合約 5K である。ところがある種のセリウム化合物 ($CeAl_2$, CeB_6 , $CeIn_3$) の電気抵抗を見ると、室温から $-\log T$ で知られた近藤効果が出現している。室温からすでに近藤効果が出現していることは $Ce_xLa_{1-x}Al_2$ の研究から明らかにされた。 $LaAl_2$ の電気抵抗をもとに、 $Ce_xLa_{1-x}Al_2$ の磁性に関する電気抵抗 ρ_{mag} を、 $\rho(Ce_xLa_{1-x}Al_2) - \rho(LaAl_2)$ として示したのが図 5.1 である。この電気抵抗の特徴は、例えば $x = 1$ の $CeAl_2$ を例に取れば、約 60K と 5K に抵抗のピークがあり、ネール点 3.8K 以下で急激に減少することである。他の Ce の組成でも約 60K のピークは変わらない。この磁気的電気抵抗を Ce の濃度 x で割ると、室温から増大している $-\log T$ の傾きはほとんど Ce の濃度 x に依らず同じである。希薄系の $Ce_{0.02}La_{0.98}Al_2$ の近藤効果が高濃度の $CeAl_2$ に至るまで保持されている。このことは $Ce_xLa_{1-x}Al_2$ の帯磁率 $\chi = C/(T + \theta_p)$ の θ_p がほとんど濃度に依らず約 30K であることにも反映されている。

さて、 $CeAl_2$ の抵抗の2つの山であるが、結晶場効果が反映した近藤効果による。すなわち、 $4f$ 電子の軌道縮退に関係した高い近藤温度 T_K^* と基底状態での真の T_K にそれぞれ対応している。低温での真の近藤温度 T_K は W をバンド幅とすると

$$k_B T_K = \frac{W^2}{\Delta_1 \Delta_2} W e^{-J_{cf} D_c / (k_B T)} \quad (5.1)$$

で与えられる。基底二重項以外に他の励起状態も近藤温度に関係していることを示している。一方、高温で

考えると、 $4f$ 準位は6重に縮退しているの、そのときの近藤温度 T_K^h は

$$k_B T_K^h = W e^{-\frac{1}{3J_{cf} D_c(\epsilon_F)}} \quad (5.2)$$

となる。したがって、 $(k_B T_K^h)^3 = \Delta_1 \Delta_2 (k_B T_K)$ の関係がなりたつ。 $T_K = 5 \text{ K}$ と仮定し、結晶場の分裂の大きさ $\Delta_1 = 100 \text{ K}$ と $\Delta_2 = 180 \text{ K}$ を代入すると、 $T_K^h = 45 \text{ K}$ を得る。この温度は約 60 K の抵抗の山に対応する。図 5.1 より抵抗の山を示す $60 \sim 70 \text{ K}$ の温度は Ce の濃度 x にほとんど依らないので、結晶場の大きさが濃度に依らないことの反映とも言えよう。

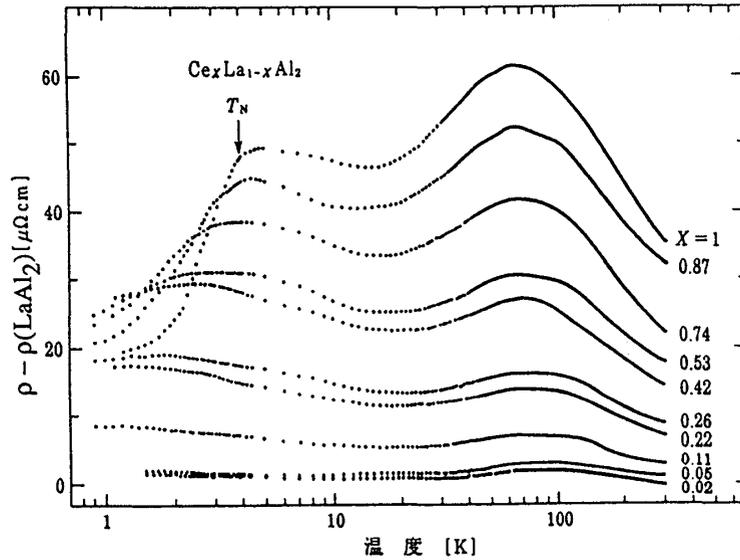


図5.1 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Al}_2$ の磁気的な電気抵抗の温度依存性 (Y. Onuki, et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1984) 2734.)

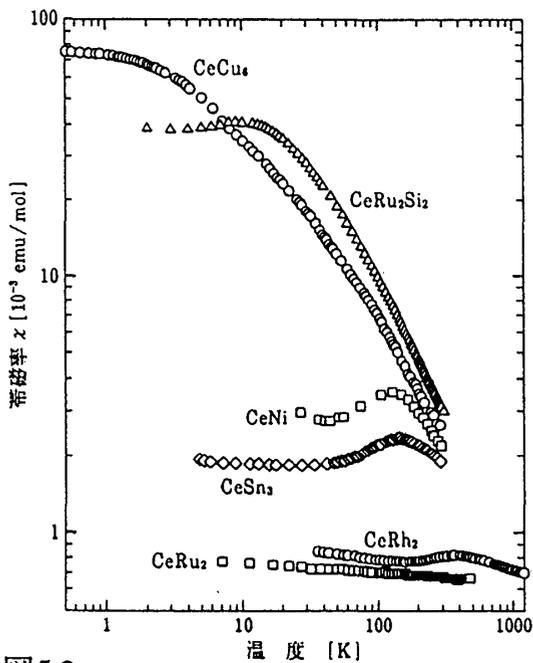


図5.2 磁気秩序を持たない Ce 化合物の帯磁率の温度依存性。

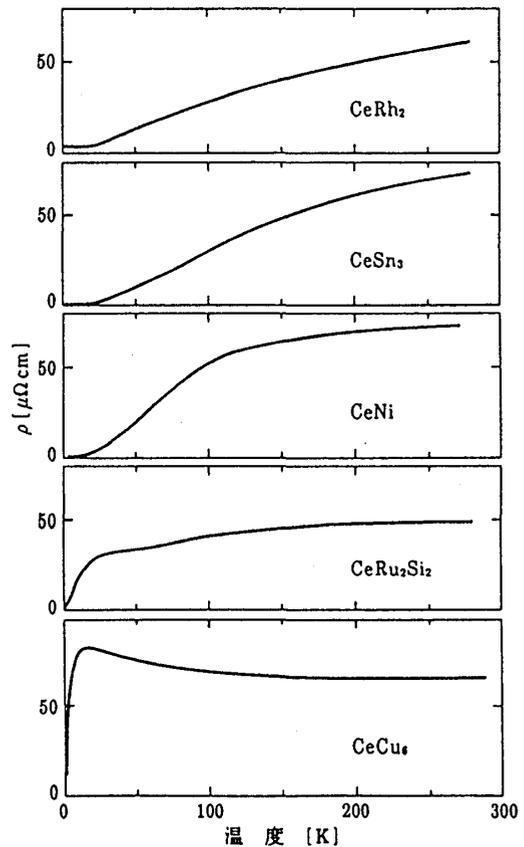


図5.3 磁気秩序を持たない Ce 化合物の電気抵抗の温度依存性。

第9バンドを占有する。つまり、 CeSn_3 は電子と正孔の数が同数の金属となる。図5.6は CeSn_3 のドハース振動数の角度依存性であり、実線は4f電子を itinerant 電子としたバンド計算の結果である。実験と理論の一致は見事である。ただし、多体効果が反映するサイクロトロン有効質量はバンド質量に比べて2~4倍大きく、電子比熱係数 $\gamma (= 53 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol})$ はバンド理論から求まる電子比熱係数 $15.4 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ の約3倍であり、良く対応している。

試料を加圧することによって、磁気秩序を持つ近藤物質を磁気秩序を持たない近藤格子系へと制御することが可能である。つまり、RKKY相互作用と近藤効果の大きさを外部からの加圧によって制御することができる。この考え方は、図5.7に示すドニアックの相図に反映されている。 $J_{cf} D(\epsilon_F)$ が小さい領域では T_{RKKY} の方が T_K よりも大きく、系は低温で磁気秩序を形成した方が安定である。一方、 $J_{cf} D(\epsilon_F)$ が大きくなると T_K は T_{RKKY} とほぼ等しくなり、その付近で磁気秩序は抑制されある臨界点で磁気秩序状態から非磁性状態へのクロスオーバーが起きる。この非磁性状態はフェルミ液体の性質を示す重い電子系である。

CeCu_2Si_2 は超伝導 ($T_c = 0.6 \text{ K}$) を示す典型的な近藤物質である。この CeCu_2Si_2 と同じ結晶構造を持つ反強磁性体 CeCu_2Ge_2 ($T_N = 4 \text{ K}$) に加圧を行った。図5.8に示すごとくネール点 4 K は 7 GPa で 2 K に減少し、超伝導となる。 10.1 GPa の加圧下での電気抵抗から決定した 0 K での上部臨界磁場は 20 kOe であり、この値は重い電子系の超伝導体 CeCu_2Si_2 とほとんど同じである。図5.8を見ると $7 \sim 18 \text{ GPa}$ で超伝導が発現し、それ以上だと超伝導にならない。反強磁性体を加圧して、超伝導にした物質は他に CePd_2Si_2 ($T_N = 10 \text{ K}$, 超伝導にするための最低の圧力 $p_c = 2.7 \text{ GPa}$, 超伝導転移温度 $T_c = 0.5 \text{ K}$) などが知られている。

次に CeAl_3 のような重い電子系を加圧すると図5.9に示すごとく、電気抵抗の特性は驚くべきほど一変する。電気抵抗の山を示す温度は常圧のとき約 35 K であり、加圧とともに山を示す温度は上昇し、 4.5 GPa では常温付近となり、 8 GPa ではもはや近藤格子系の特徴はなく、 LaAl_3 に近い。この加圧下での電気抵抗をみると、例えば 0 GPa は図5.3の CeCu_6 とほとんど同じであり、 1.5 GPa での電気抵抗は CeRu_2Si_2 に似ている。また、 3 と 4.5 GPa などそれぞれ CeNi と CeSn_3 に対応するだろう。

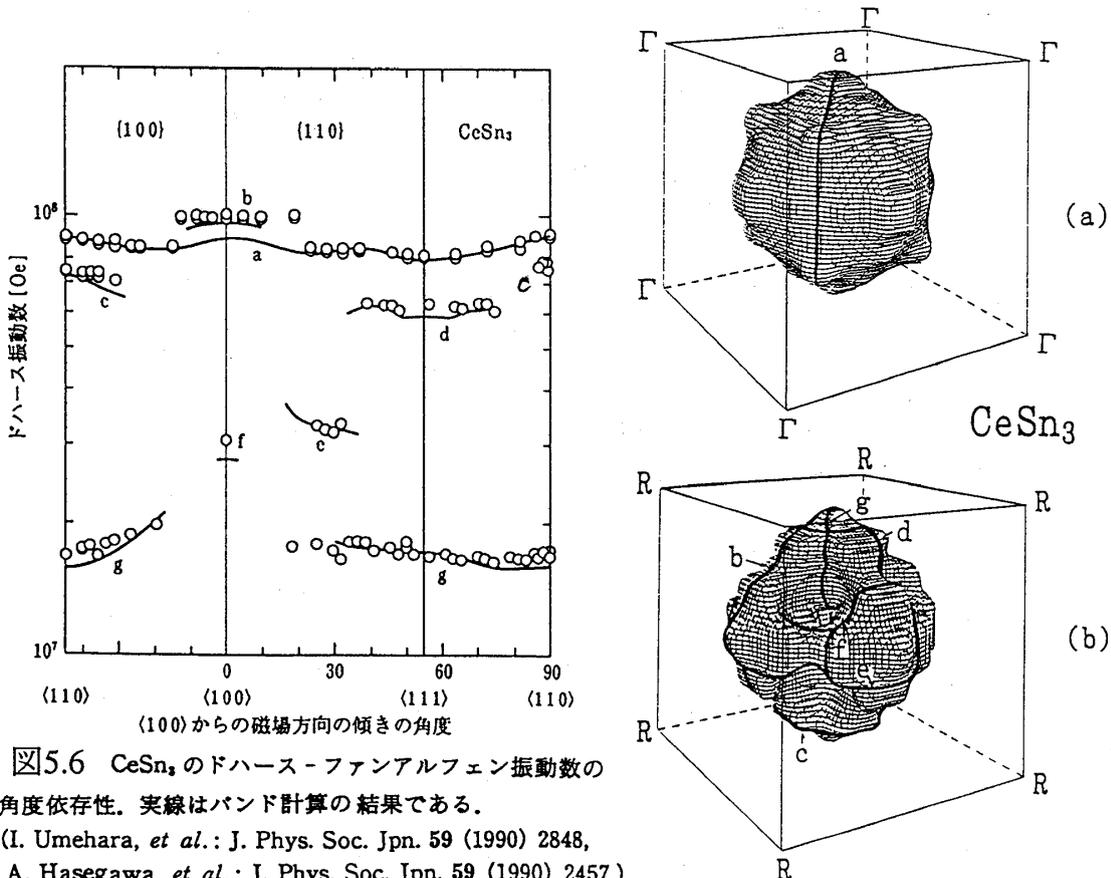


図5.6 CeSn_3 のドハース-ファンアルフェン振動数の角度依存性。実線はバンド計算の結果である。

(I. Umehara, et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 59 (1990) 2848, A. Hasegawa, et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 59 (1990) 2457.)

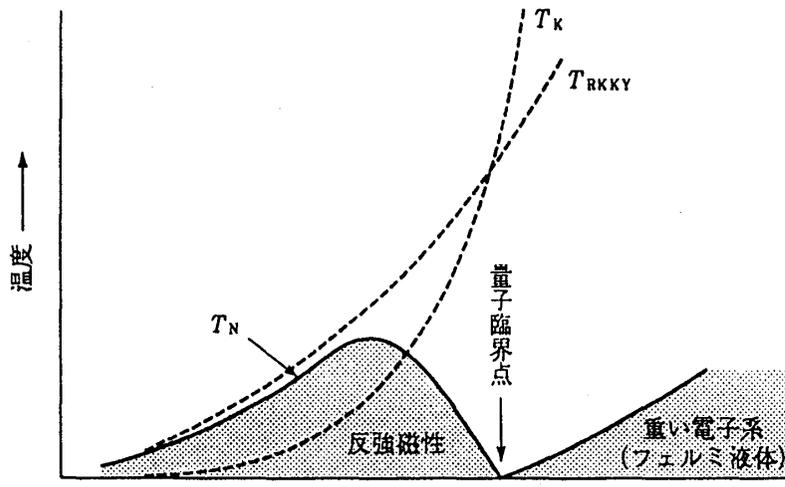


図5.7
近藤効果とRKKY相互作用の拮抗による量子臨界点

図5.8 $CeCu_2Ge_2$ のネール点 T_N (Δ で示す) と超伝導転移温度 T_c (○と●) の圧力に対する相図 (D. Jaccard, et al.: *Phys. Lett. A* 163 (1992) 475.および小林達生氏による)

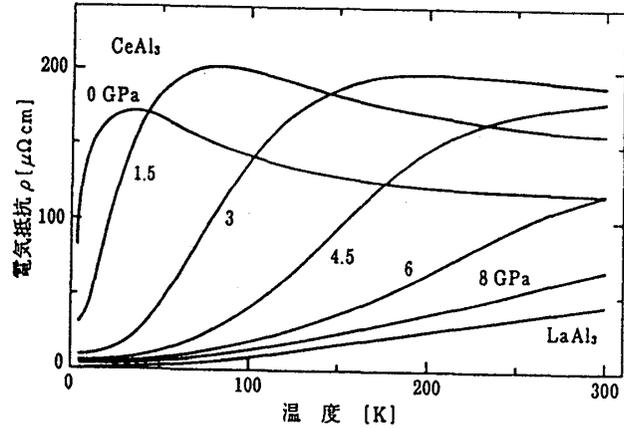
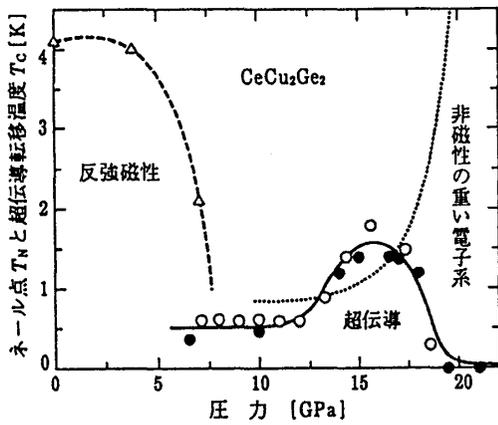


図5.9 $CeAl_3$ の加圧下での電気抵抗の温度依存性 (T. Kagayama and G. Oomi: *J. Phys. Soc. Jpn.* 65 (1996) Suppl. B p.42.)

第6章 近藤格子系の性質 — 重い電子系 —

前章では磁気秩序を持たない近藤格子系の分類をした。その基底状態の性質は、大きな電子比熱係数 γ 、大きなパウリ常磁性、そして電気抵抗の多体効果の散乱に由来する AT^2 の大きな係数 A であった。これらはいわゆるランダウのフェルミ液体の性質である。局在 f 電子が、伝導電子との近藤効果を通してフェルミ液体としての重い電子系に変貌する過程を、 $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ を通して述べる。

$Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ の Ce 1 モル当りの帯磁率と磁気比熱係数を図 6.1 (a) と (b) にそれぞれ示す。帯磁率は 40 K 以上でキュリー・ワイス則に従い濃度依存性はほとんどなく、有効ボーア磁子数 $2.5 \mu_B$ 、 T_K に対応する常磁性キュリー温度 θ_p は $-8 K$ である。つまり高温では Ce^{3+} の $2.53 \mu_B$ であり、 Ce の $4f$ 電子は局在していて、各 Ce サイトで独立に近藤効果が起きている。1 K 以下では図 6.1 (a) に示すごとく温度依存性はなくなり、一定となる。低温での帯磁率の大きさは Ce の濃度 x 依存性があり、 x の増大とともに減少している。

対応する磁気比熱係数を $C_m/T = \{(C_{Ce_xLa_{1-x}Cu_6} - C_{LaCu_6})/x\}/T$ と定義すると、この量は帯磁率の温度依存性と良く対応している。磁気比熱係数は降温とともに増大し、0.1 ~ 0.2 K 以下で一定値となる。 $x = 0.29$ では $2.1 J/K^2 \cdot mol$ と極めて大きな値となる。つまり、 $4f$ 電子の基底状態の二重項による磁気的エントロピーは $R \log 2 (= 5.8 J/K \cdot mol)$ である。この寄与による磁気比熱が近藤効果を通して電子比熱 $C (= \gamma T)$ に変

貌したとする。そのときの電子比熱係数 γ は

$$\int_0^{T_K} (C/T)dT = R \log 2 \quad (6.1)$$

より $\gamma \simeq R \log 2 / T_K \simeq 10^4 / T_K$ (mJ/K²·mol) と考えられる。2.1 J/K²·mol の磁気比熱係数の値は、数 K の小さな近藤温度に対応する。図中の実線で示した不純物系の理論式から近藤温度を求めると、 $T_K = 2.7$ K となる。CeCu₆では C_m/T は 1.5 ~ 1.6 J/K²·mol であり、以下の議論を考えあわせると、この磁気比熱係数 C_m/T は電子比熱係数 γ とみなして良いことが分かる。

次に CeCu₆ の核スピン・格子緩和時間 T_1 の温度依存性で示そう。CeCu₆ は 10 K 以上の温度では帯磁率のキュリー・ワイス則を反映して $1/T_1$ は一定である。6 K 以下でキュリー・ワイス則からずれ出すので、近藤温度は 6 K と推定される。特徴的なことは、図 6.2 に示すように CeCu₆ では 0.2 K 以下で、フェルミ液体に成立するコリンハの関係式 $1/TT_1 = \text{一定}$ が成立することである。矢印で示すように CeCu₂Si₂ では 2 K, CeRu₂Si₂ では 8 K 以下である。CeCu₂Si₂ は 0.65 K 以下で超伝導になるが、いわゆるコヒーレンスピークが見られないことや、超伝導状態での $1/T_1T$ の温度依存性が BCS 理論で期待される指数関数ではなく、 T^3 則に従うことなどから、非 BCS の超伝導を示唆する。超伝導に関しては第 9 章で議論する。

希薄系と格子系の違いを最も端的に反映しているのは、図 6.3 に示す電気抵抗の温度依存性であろう。希薄系の $x = 0.094$ を見ると、25 K 付近で抵抗極小が見られ、降温とともに抵抗は増大し、約 0.1 K でユニ

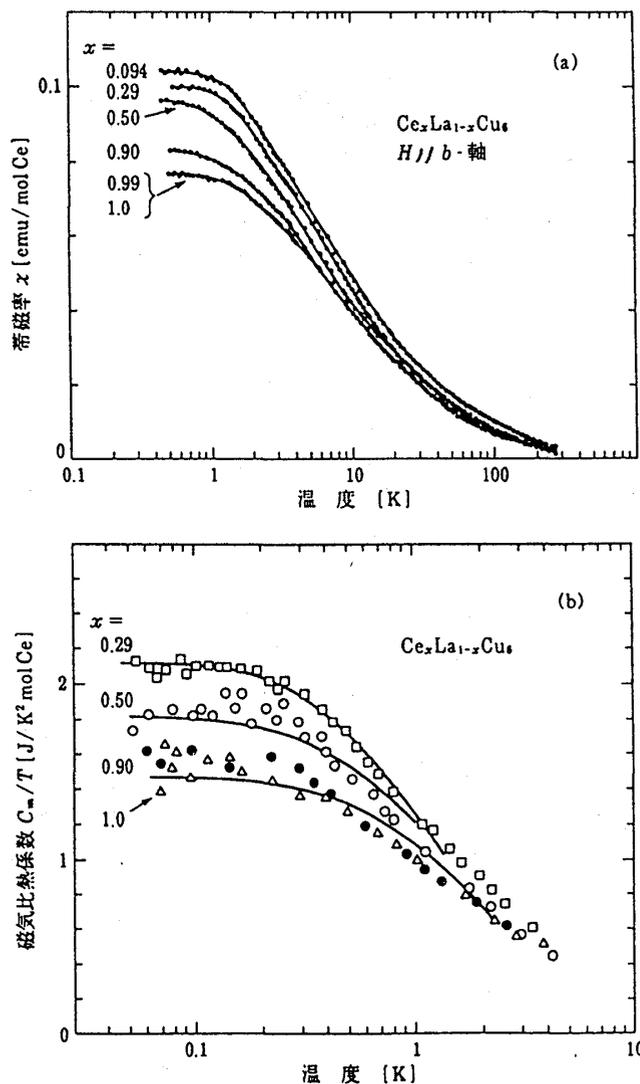


図6.1

Ce1モル当りの $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ の
(a) 磁化率と (b) 磁気比熱係数の温度
依存性 (A. Sumiyama, *et al.*: J.
Phys. Soc. Jpn. 55 (1986) 1294,
Y. Ōnuki and T. Komatsubara:
J. Magn. & Magn. Mater. 63 & 64
(1987) 281, K. Satoh, *et al.*:
J. Phys. Soc. Jpn. 58 (1989) 1012.)

タリティ・リミットと呼ばれる一定値となる。この振舞いは希薄系（不純物系）近藤効果の特徴である。この抵抗の温度依存性をスール（Suhl）・長岡の理論式を用いて解析すると $T_K = 3.7\text{K}$ を得る。濃度 x の増大とともに残留抵抗値は増大し、 $x = 0.50$ で最大値となり、更に x が増すと残留抵抗値は逆に減少する。つまり格子系に近づくと低温での抵抗の振舞いは希薄系と全く異なる。CeCu₆では約 20 K に抵抗の極大値を持ち、降温とともに減少し、0.15 K 以下ではフェルミ液体としての T^2 依存性が見られる。希薄系のスール・長岡の式は近似的には $\rho_{\text{mag}} = \rho_{\text{m0}} \{1 - \alpha(T/T_K)^2\}$ にほぼ等しい。一方重い電子系は $\rho_{\text{mag}} = \rho_{\text{m0}} + AT^2$ である。そこで、 $(\rho_{\text{mag}} - \rho_{\text{m0}})/\rho_{\text{m0}}$ に対して T^2 依存性を示したのが図 6.4 である。ここで ρ_{mag} は磁気的な電気抵抗、 $\rho(\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_6) - \rho(\text{LaCu}_6)$ である。希薄系の近藤効果から重い電子系への移り変わりは、 T^2 の係数が負値から正値に変わることに対応する。

図 6.3 Ce_xLa_{1-x}Cu₆ の抵抗の温度依存性 (A. Sumiyama, *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. 55 (1986) 1294.)

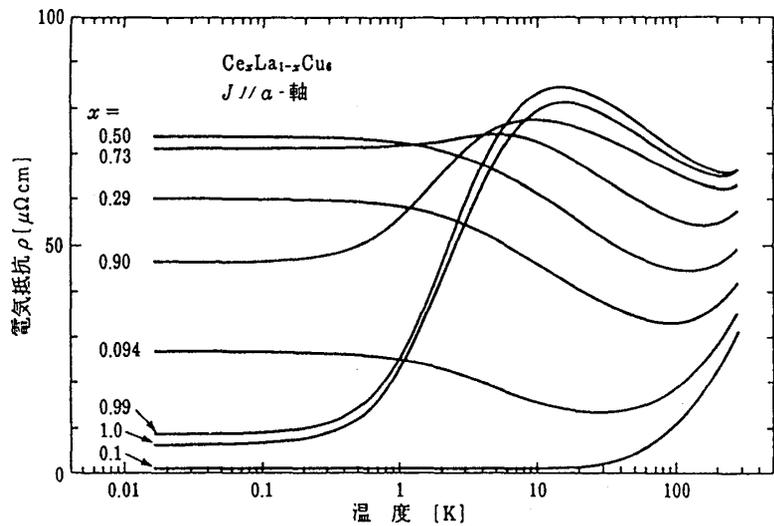


図 6.2

CeCu₆ の CeCu₂Si₂ の $(T_1 T)^{-1}$ 温度依存性 (Y. Kitaoka, *et al.*: Theoretical and Experimental Aspects of Valence Fluctuations and Heavy Fermions, eds. L. C. Gupta and S. K. Malik (Plenum Press, New York, (1987) p. 297.)

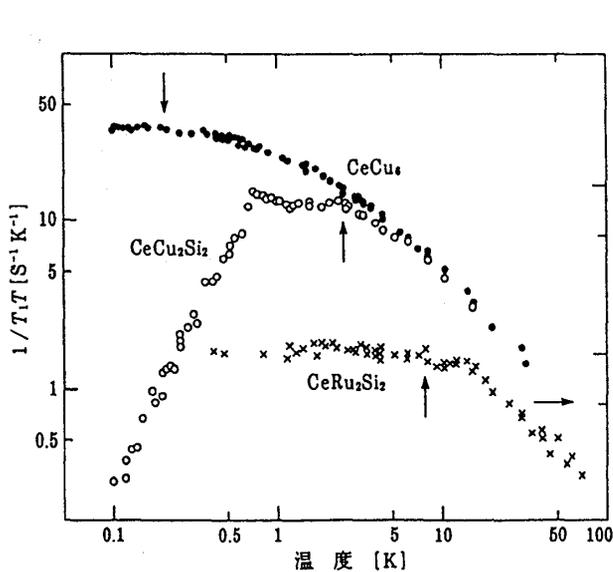
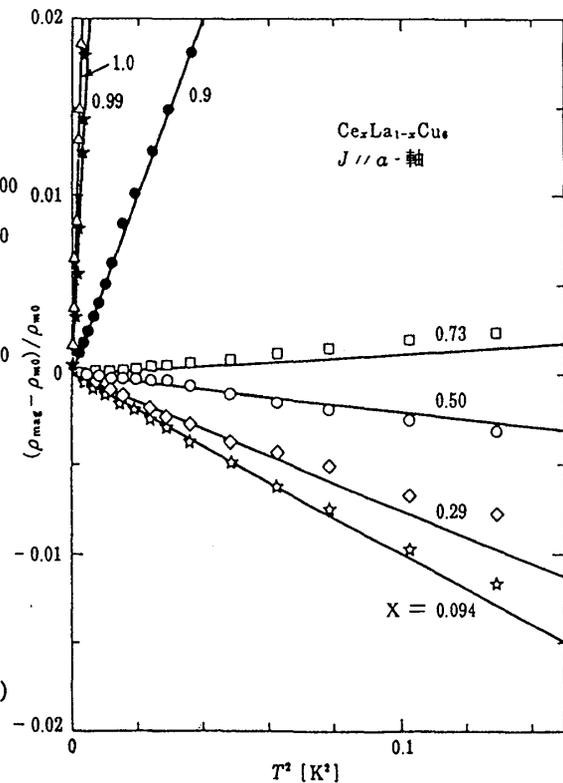


図 6.4 Ce_xLa_{1-x}Cu₆ の規格化された抵抗の T^2 依存性 (A. Sumiyama, *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. 55 (1986) 1294.)



第7章 近藤絶縁体

前章では CeCu_6 を中心にして、近藤格子系の基底状態は各格子点における一重項の近藤束縛状態がコヒーレントになった系と考え、 $4f$ 電子は伝導電子と一体となり、結晶中を遍歴する重い電子系であることを述べた。ところが、高温では通常の金属程度のキャリア数であるが、降温とともに動けるキャリア数が極端に減少する「近藤絶縁体」と呼ばれる物質群がある。

近藤絶縁体は、 SmB_6 や YbB_{12} のような立方晶結晶構造を持つ物質から、 CeNiSn のように斜方晶の物質まで様々である。図 7.1 は典型的な近藤絶縁体の電気抵抗の温度依存性を示す。室温での電気抵抗値は近藤格子系とほとんど同じ金属的電気抵抗値である。図 7.1 の挿図に示すごとく、 SmB_6 では室温以上の高温では電気抵抗は、通常の金属の電気抵抗と同様に温度の上昇とともに増大している。ホール係数から LaB_6 と同じキャリア数が求められている。すなわち、単位胞当たり 1 電子がキャリアとなっている。しかし、この SmB_6 を含め、 YbB_{12} や $\text{Ce}_3\text{Pt}_3\text{Bi}_4$ では降温とともに抵抗は半導体的になり、電気抵抗は著しく増大する。低温で $\rho \propto \exp(-\Delta/k_B T)$ として求めたエネルギーギャップの大きさは、約 100 K である。ただし、ギャップの大きさ Δ は温度依存性があり、どの温度領域で求めるかによって異なる値となる。これはギャップが $4f$ 電子と伝導電子の多体効果から出現していることの反映である。

さて、近藤絶縁体のエネルギーギャップはどのように形成されてゆくのか考えるために、これまで研究されてきた実験結果を見よう。まず帯磁率の温度依存性であるが、 YbB_{12} では図 7.2 に示すように 170 K 以上でキュリー・ワイス則に従い、その有効ボーア磁子数は $4.09 \mu_B$ であり、 Yb^{3+} の $4.54 \mu_B$ に近い値である。特徴的なことは 75 K でピークを持ち降温とともに減少する。近藤格子系では、帯磁率のピークはおおよそ近藤温度に対応すると考えた。近藤絶縁体の特性を決める物理量は、エネルギーギャップである。しかし、帯磁率のピークに対応する温度を特性温度と考えるのも 1 つの目安であろう。また、近藤格子系では電子比熱係数 γ は近藤温度の逆数に比例した。近藤絶縁体の電子比熱係数は近藤格子系と異なり低温で一定の電子比熱係数を持つということはなく、比熱そのものが降温とともに減少し、低温では事実上電子比熱係数 γ はゼロとなる。これは降温とともにキャリア数が指数関数的に減少するためである。つまり、近藤格子系は $4f$ 電子がもとの伝導電子と一体となった重い電子系であるが、近藤絶縁体ではギャップが形成されてキャリア数が減少していくためである。 $4f$ 電子を遍歴電子として扱った近藤絶縁体のバンド計算は、一般にギャップを与えることが知られている。ただし、そのギャップの大きさは通常実験値に比べて大きな値になっていて、その違いは多体効果のためである。

このようなギャップは強磁場を加えると消滅し、もとの局在 $4f$ 電子の磁気モーメントが出現する。図 7.3 は YbB_{12} の強磁場磁化と電気抵抗の磁場依存性であり、約 50 T から磁化が増大し、約 100 T で $3 \mu_B$ の磁気モーメントとなる。高温での有効ボーア磁子数が 3 個に近い値であったので、 $4 \mu_B$ に近い値まで増大することが期待される。同時にもとの室温の状態は金属であったので、その状態にもどると考えられる。図 7.3 に示すように、電気抵抗は著しく減少し、磁化が増大する約 50 T の強磁場では金属に変貌する様子が明確に示されている。また、圧力に対してもギャップ構造は敏感である。圧力に対して、ギャップがつぶれる場合と逆にギャップがより大きくなる場合とがある。例えば SmB_6 では約 60 kbar 以上の圧力でギャップはつぶれ、金属に変貌する。

近藤絶縁体と分類される物質群の中で、 CeNiSn と CeRhSb は図 7.1 の電気抵抗から明らかのように、低温での電気抵抗の増大は小さい。つまり電気抵抗からは、近藤絶縁体とは言えないかも知れない。初期の多結晶試料では 10 K 以下で図 7.1 に示すように降温とともに電気抵抗は増大した。単結晶試料で超高真空中でアニールすることにより試料の純良化を行うと、この抵抗の増大はなくなり、抵抗は降温とともに減少する。 CeNiSn は近藤絶縁体になりかけてなり得なかった物質であるが、その状態密度の特異性が各種の物性に興味ある結果を与えている。

図7.1 様々な近藤絶縁体の温度依存性. 挿図は SmB_6 の電気抵抗 (黒丸) とホール係数 (白丸) の温度依存性である. (笠谷光男氏による)

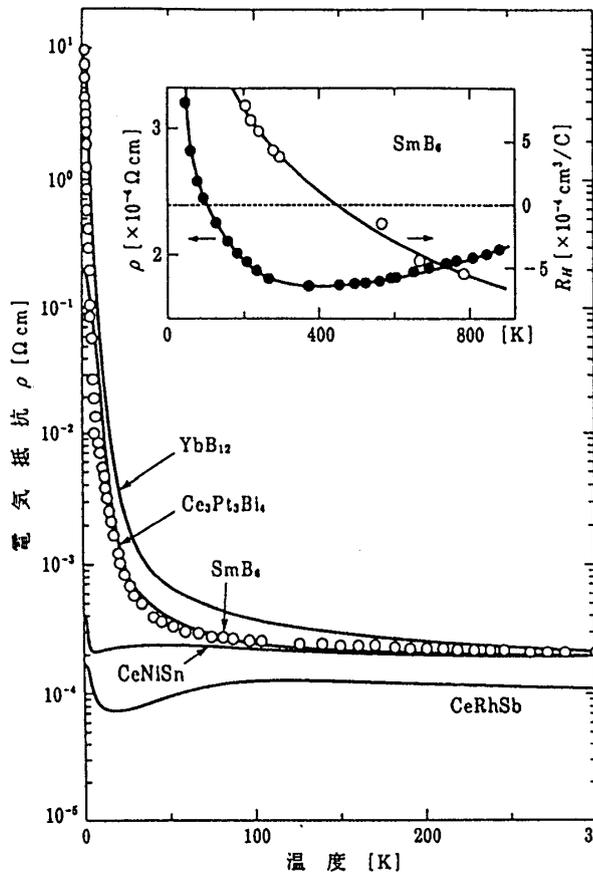


図7.2

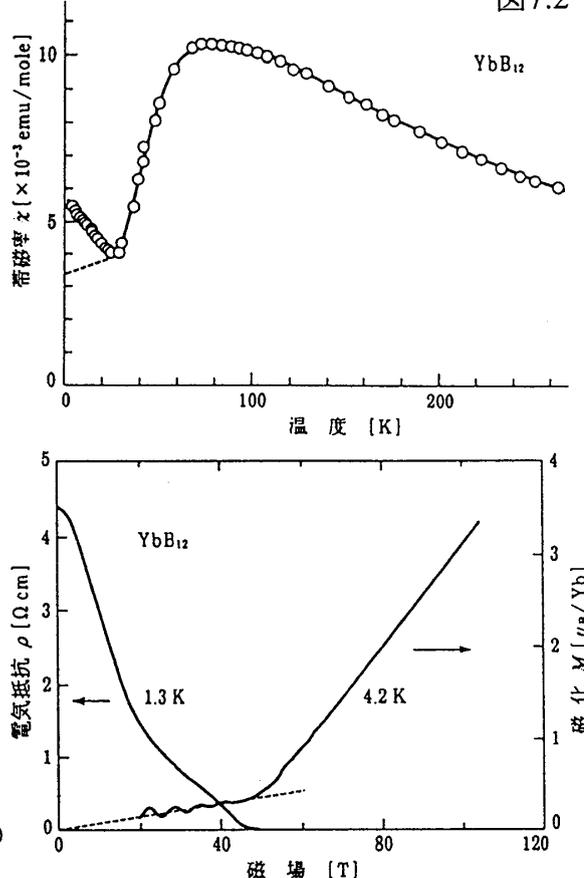


図7.3 YbB_{12} の磁化と電気抵抗の磁場依存性. (K. Sugiyama, *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 3946.および笠谷光男氏による).

第8章 非フェルミ液体

化合物の構成原子の一部を他の原子で置換したり、磁場や圧力を印加することによって電子状態を変えていく過程で、フェルミ液体でない状態が出現する。重い電子系のような強く相互作用する電子の多体系では、相互作用の繰り込み効果によって相互作用のない場合との対応関係が成り立つというランダウのフェルミ液体の描像を立脚点にしてきた。例えば CeCu_6 の電子比熱係数が $1600 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ ということは、その電子系は、相互作用が繰り込まれた大きな質量を持った準粒子 (重い電子系) と考えた。このような重い電子系のフェルミ液体の基本的な性質は、電気抵抗 ρ が $\rho = \rho_0 + AT^2$ を示し、比熱 $C = \gamma T$ に従い、 γ は温度に依存しない一定値になる。またパウリ常磁性 $\chi \simeq \chi_0$ を示すことである。これらの関係式の係数 \sqrt{A} と γ 及び χ_0 は互いに比例関係にあり、それらの値が通常の金属の2桁から3桁大きいという性質であった。

ところが非フェルミ液体の現象が様々な過程で出現する。これはおよそ2つの現象に分類される。第1番目は第5章で議論した反強磁性の消失であり、これには2種類ある。第2番目は2チャンネル近藤効果に期待される性質である。最初に、反強磁性の消失による非フェルミ液体の性質について述べる。その1つは置換系で起きている現象である。1例を挙げると、重い電子系の典型物質である CeCu_6 の Cu を Au で置換した $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ で起きている現象である。 Cu をイオン半径の大きい Au で置換して、局所的に格子を膨張させると、 $x > 0.1$ で長距離の反強磁性秩序が出現する。長距離秩序のない状態からある状態への臨界濃度で非フェルミ液体の振舞いが見出される。

CeCu_{6-x}Au_xの系の非フェルミ液体の振舞いの臨界濃度は $x = 0.1$ であり、 C/T 、 χ 及び ρ は図 8.1 に示すように

$$\begin{aligned} C/T &\propto -\log T \\ \chi &\propto (1 - \alpha\sqrt{T}) \\ \rho &\propto T \end{aligned} \quad (8.1a)$$

の温度依存性を示す。ただし、磁場を加えると、例えば 60 kOe の磁場下では C/T が降温とともに増大せず一定値となるようなフェルミ液体の性質が回復している。

反強磁性の消失に伴う非フェルミ液体として、もう 1 つある。反強磁性体を加圧すると CeCu₂Ge₂ など超伝導が出現することを第 5 章で述べたが、同様な例として反強磁性体 Ce₇Ni₃ (六方晶, $T_N = 1.8$ K) を加圧してゆくと圧力 7 kbar では $\gamma = 190$ mJ/K² · mol Ce のフェルミ液体となるが、その中間の 3.3 ~ 3.8 kbar の臨界圧力で $C/T \propto -\log T$ の振舞いが見出される。

次に 2 番目の 2 チャンネル近藤効果あるいは一般的にはマルチチャンネル近藤効果について述べよう。図 8.2 (a) に示すごとく 5f 電子がスピンではなく、四極子モーメントを持つ場合の近藤効果を単純化して考えよう。図 8.2 (b) のように、四極子モーメントの電荷分布を伝導電子が球状になるように遮蔽したとする。しかし、伝導電子はスピンを持っているので図 8.3 (c) のごとく逆向きスピンを持った伝導電子が来ないとスピン-重項にならない。ところが、電荷に関しては余分に遮蔽したことになる。それを打ち消そうとすると図 8.2 (d) ~ (e) のごとくなり、この繰り返しが伝導電子のフェルミ液体の性質を奪ってしまうことになるだろう。

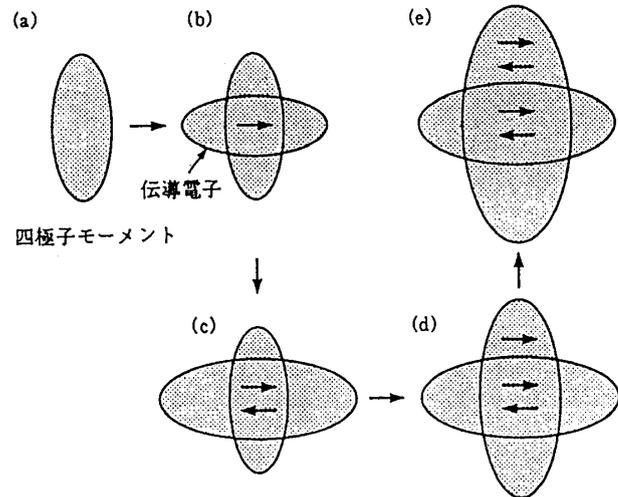
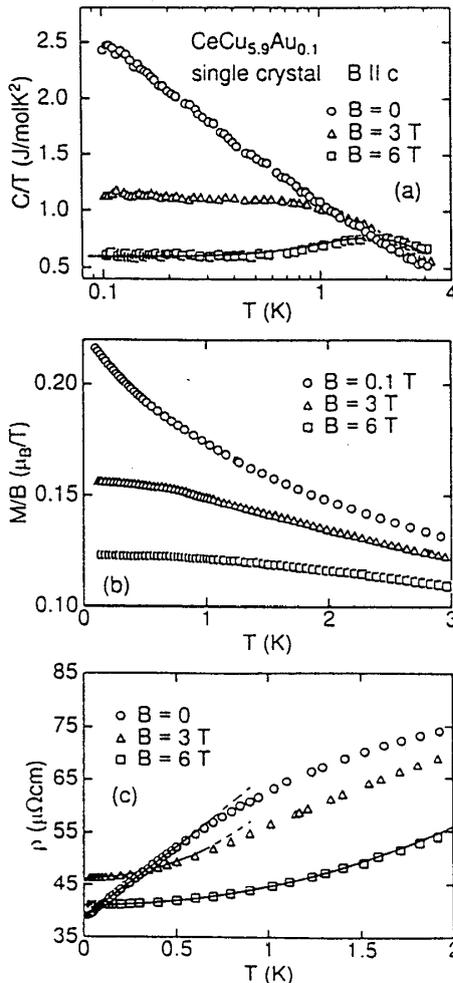


図 8.2 四極子モーメントと伝導電子の近藤効果

図 8.1

CeCu_{5.9}Au_{0.1} の比熱 C に関する C/T の $\log T$ 依存性、磁化 M に関する M/H の温度依存性および電気抵抗 ρ の温度依存性。ただし $H // b$ 軸、電気抵抗では $J // b$ 軸である。

H. Y. Löhneysen *et al.* : J. Phys. Cond.

Matter. Vol. 8, No. 48 (1996) 9689.

2チャンネル近藤効果の実験は、最初 $U_xY_{1-x}Pd_3$ ($x \simeq 0.2$) の実験に関連して報告された。しかし、 $U_xY_{1-x}Pd_3$ のウランの濃度 x が 0.25 を越えるとスピングラスの磁性状態が出現し、非フェルミ液体の挙動はこのしきい値付近で見られるため、2チャンネル近藤効果と言うよりは、磁気転移に伴う異常性と理解した方がよい。むしろ $U_xTh_{1-x}Ru_2Si_2$ ($x = 0.03$) の非フェルミ液体の性質 ($C/T \propto -\ln T$, $\chi \propto -\ln T$, $\rho \propto \sqrt{T}$) の方が、磁性状態の出現がないので2チャンネル近藤効果の可能性が高いだろう。この系は、帯磁率の温度依存性から正方晶の [001] 軸方向に強い一軸性の異方性があり、結晶場計算から $\Gamma_{25}^{(2)}$ という磁気モーメントと四極子モーメントを持つ二重項が基底状態をとると考えられている。ただし、帯磁率の温度依存性を説明しようとする第1励起準位（一重項）は約 1000 K 離れていることを仮定しなければならない。はたしてこのような大きな結晶場の励起エネルギーが許されるのかの疑問は生じるが、実験的にもまだ研究途上にあり今後にゆだねられる。

第9章 異方的超伝導

重い電子系の超伝導や銅酸化物高温超伝導が発見される以前に知られていた超伝導体は、すべて BCS (Bardeen, Cooper, Schrieffer) 型の超伝導である。BCS 理論には2つの基本原理がある。まず、対形成の機構として、電子・格子相互作用を通じてクーバー対 (2個の電子対) の間でフォノンのやりとりをすることによって実効的な引力が生じるとする。第二に、その引力によって形成されるクーバー対はスピン一重項で相対角運動量がゼロの状態にある。つまり一方の電子のスピンが上向きスピン \uparrow で運動量が \vec{k} とすると、他方は $(-\vec{k}, \downarrow)$ となる。このような考えに基づく BCS 理論は、揺らぎを除いて、超伝導のほとんどすべての現象を説明する。したがって BCS 理論の出現以降、超伝導は物理学の中で比較的良く理解された分野と考えられてきた。

重い電子系の超伝導や高温超伝導体の発見は、こうした認識に再考を迫るものとなった。その根本的理由は、フォノンを媒介とする引力がクーバー対を形成する電子間の強い斥力に打ち勝つことが難しいことによる。つまり、クーバー対を形成する電子は上述の重い電子系である。重い電子系の起源は f 電子の強いクーロン斥力にある。クーロン斥力の効果は、大きな有効質量に反映されるばかりでなく、電子間の有効相互作用もやはり斥力になっている。このような強い斥力にもかかわらずクーバー対を形成するためには、電子対がスピン一重項の s 波状態とは異なる対称性を持つ必要がある。そのためには、引力の機構も電子・格子相互作用でない可能性が高い。

以下では単純化した非 BCS の異方的超伝導について考えよう。電子対の波動関数は2個の電子の軌道部分とスピン部分の積として

$$\Psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2) = \psi(r_1, r_2) \chi(\sigma_1, \sigma_2) \quad (9.1)$$

と表わされる。電子の上向きスピンを \uparrow , 下向きスピンを \downarrow とすれば、波動関数のスピン部分 $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ は全スピンの $S = 0$ の対状態 (スピン一重項)

$$\chi(\sigma_1, \sigma_2)^{S=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (9.2)$$

と、全スピンの $S = 1$ の対状態 (スピン三重項)

$$\chi(\sigma_1, \sigma_2)^{S=1} = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle & : S_z = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) & : S_z = 0 \\ |\downarrow\downarrow\rangle & : S_z = -1 \end{cases} \quad (9.3)$$

に分類される。

一方、軌道部分 $\psi(r_1, r_2)$ は2個の電子の平面波の重ね合せであり、

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{k_1, k_2} A e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_1} e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_2} \quad (9.4)$$

$$= \sum_{k_1, k_2} A e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} + \vec{K} \cdot \vec{R})} \quad (9.5)$$

$$= \sum_k A e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (9.6)$$

となる。ここで2電子の重心座標を $\vec{R} = (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/2$ 、重心の運動量を $\hbar\vec{K} = \hbar(\vec{k}_1 + \vec{k}_2)$ とおき、相対座標を $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ 、相対運動量を $\hbar\vec{k} = \hbar(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)/2$ とおく。(9.6) は電子対の重心運動量 $\hbar\vec{K}$ がゼロの場合である。この波動関数 $\psi(\vec{r})$ は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (9.7)$$

のシュレディンガー方程式を解くことになる。水素原子のシュレディンガー方程式のごとく、ポテンシャル $V(\vec{r})$ が中心力であれば、 $\psi(\vec{r})$ は極座標 (r, θ, ϕ) で

$$\psi(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (9.8)$$

と動径成分 $R_{nl}(r)$ と球面調和関数で表される角変数成分 $Y_l^m(\theta, \phi)$ で表現される。電子対の軌道部分は $l=0$ (s 波), $l=1$ (p 波), $l=2$ (d 波), $l=3$ (f 波) ... の状態が可能である。 l が偶数 ($0, 2, \dots$) の軌道に対して、図 9.1(a) と (b) に示すように波動関数 $\Psi(r)$ は対称になり、これを偶パリティと呼ぶ。一方、 l が奇数 ($1, 3, \dots$) の軌道の場合には、図 9.1(c) に示すように、左右逆で中央で折り返しても重ならない反対称となり、奇パリティと呼ぶ。2個の電子の入れ換えに対して Ψ は反対称でなければならないことから、軌道が偶パリティのときはスピンは反対称 (スピン三重項) となり、軌道が奇パリティのときはスピンは対称の三重項スピン、例えば $|\uparrow\uparrow\rangle$ となる。これまでの超伝導体は BCS 理論に従う s 波であった。つまり、例えば上向きスピンの電子 (\vec{k}, \uparrow) が原点に存在するとき、対をなす相手の下向きスピンを持つ電子 ($-\vec{k}, \downarrow$) は球対称の拡がり分布し、主として原点付近を占める。拡がりの大きさがコヒーレンス長さ ξ である (図 9.1(a) 参照)。酸化物高温超伝導体で現在有力な説となりつつある d 波は図 9.1(b) に示すように、スピンの向きは s 波と同じであるが、相手の電子は原点付近を占めることができず、離れた位置に存在する。

次に、電子対のエネルギー状態を考えよう。常伝導状態の金属は、図 9.2(a) に示すように k 空間でフェルミ波数 k_F まで電子で満たされている。波数 k_F での電子のエネルギーがフェルミエネルギー ϵ_F である。 s 波の BCS 理論では、 $|\epsilon_k - \epsilon_F| < \hbar\omega_D$ のエネルギー状態にあるすべての電子対 ($\vec{k}\uparrow, -\vec{k}\downarrow$) に格子振動 (フォノン、 ω_D はデバイ振動数) を介した引力の相互作用 $-V_0$ ($V_0 > 0$) がはたらき、超伝導状態になる。超伝導状態は Δ だけもとの状態よりエネルギーが落ち込み、電子対を形成しない準粒子の励起状態とは 2Δ のエネルギーが

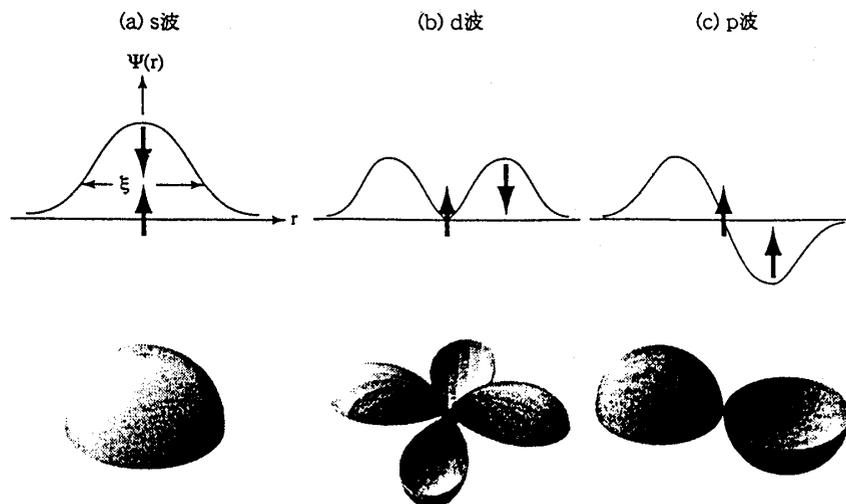


図9.1 超伝導の電子対モデル。(a) s 波, (b) d 波, (c) p 波

へだてられる (図 9.2(b) 参照). 一般的にはエネルギーギャップは

$$\Delta(k) = \Delta_0 \sum_m \lambda_m Y_l^m(\theta, \phi) \quad (9.9)$$

$$\Delta_0 = 2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{1}{D(\epsilon_F)V_l}\right) \quad (9.10)$$

と表わされる. ここで V_l はポテンシャル $V(r)$ のフーリエ成分から導出される量である. $l=0$ の $-V_0$ は上述の BCS の引力に対応する. $l \neq 0$ の場合, 秩序パラメータはスピンの 3 成分と軌道 ($m = -1, 0, 1$) の 3 成分, 従って $3 \times 3 = 9$ 個の成分で与えられ, 多様な状態が可能となる. 特徴的なことは, (9.9) 式から分かるように s 波では図 9.2(b) に示すような $Y_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}$ のための一様な超伝導ギャップを持つが, $l \neq 0$ のときはギャップにノードが出現する. 例えば $l=1, m=0$ では $Y_1^0 = \sqrt{3/4\pi} \cos\theta$ のため, ギャップは

$$\Delta(\theta) = \Delta_0 \cos\theta \quad (9.11)$$

となり, 図 9.2(c) に示すような赤道 ($\theta = \pi/2$) の線上でギャップが消失する. これをポーラー (polar) 型と呼ぶ. あるいは $l=1, m=1$ では対形成は $(k \uparrow, -k \uparrow), (k \downarrow, -k \downarrow)$ であり, ギャップは

$$\Delta(\theta) = \Delta_0 \sin\theta e^{i\phi} \quad (9.12)$$

となり, 図 9.2(d) に示すようにフェルミ面上の極でギャップが消失する. これをアキシアル (axial) 型と言う. このように, $l \neq 0$ のときは必ずギャップにノードが生じることから異方的超伝導体と呼ぶことが多い.

超伝導ギャップにノードが生じると, 比熱 C , NMR の縦緩和率 T_1^{-1} などの温度依存性は, $e^{-\Delta/k_B T}$ の指

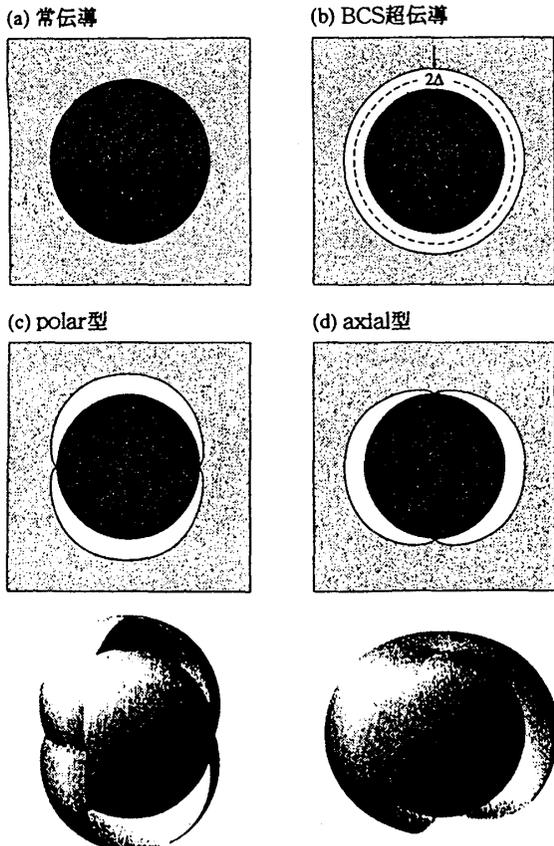


図 9.2 模式的に描いた球状フェルミ面の中心を通る断面積. (a) 常伝導状態, (b) 一様なギャップを持つ BCS 超伝導状態, (c) polar 型と (d) axial 型の超伝導状態

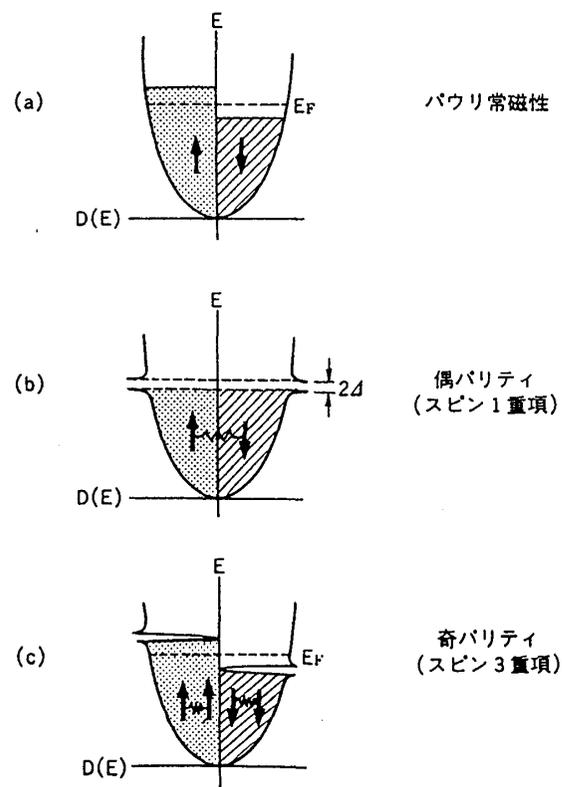


図 9.3 磁場を印加したときの上向きスピンと下向きスピンの状態密度. (a) 常伝導状態ではパウリ常磁性, (b) 超伝導の偶パリティ, (c) 奇パリティでの状態密度

数関数から温度のべき乗則となる。すなわち、導出過程は省略するが

$$C \sim T^2 \quad (\text{ポーラー型}) \quad (9.13a)$$

$$\sim T^3 \quad (\text{アキシャル型}) \quad (9.13b)$$

あるいは

$$T_1^{-1} \sim T^3 \quad (\text{ポーラー型}) \quad (9.14a)$$

$$\sim T^5 \quad (\text{アキシャル型}) \quad (9.14b)$$

となる。

このような物理量の温度依存性からは、 s 波でないことは分かっても p 波（スピン三重項，奇パリティ）なのか d 波（スピン一重項，偶パリティ）なのかを区別することはできない。それを明らかにするためにはスピン帯磁率 χ_s を測定することである。スピン帯磁率とは、電子対のスピンが外部から印加する磁場によるゼーマン効果によって分極することによって生じるスピンの帯磁率である。常伝導状態では図 9.3 (a) に示すパウリ常磁性 χ_n に相当する。超伝導状態では、 s 波、 d 波のスピン一重項の場合、電子対自身が互いにスピンを打ち消し合っているため、スピン帯磁率への寄与はない（図 9.3 (b) 参照）。従って超伝導状態の有限温度での χ_s は、熱的に励起された準粒子によるので、 s 波の場合は芳田関数に従って指数関数で減少し、0 K でゼロとなる。すなわち、

$$\frac{\chi_s}{\chi_n} = \left(\frac{2\pi\Delta}{k_B T} \right)^{1/2} e^{-\Delta/k_B T} \quad (T \ll T_c) \quad (9.15)$$

である。 d 波の場合もポーラー型は T で、アキシャル型は T^2 で減少し、0 K でゼロになることが理論的に導出される。

一方、スピン三重項では、スピン・軌道相互作用が弱いから強いから結果が異なる。弱いと、スピン対 ($\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow$) は常伝導状態と同じように、比較的自由に外部磁場に応答できるため、図 9.3 (c) に示すごとく超伝導状態でもスピン分極が起これ、スピン帯磁率は常伝導状態の帯磁率と同じである ($\chi_s = \chi_n$)。ところが、スピン・軌道相互作用が大きいと、電子対のスピンの向きは結晶の特定の方向に固定されるので、磁場方向によって χ_s が温度に対して不変な場合と、降温と共に減少して 0 K でゼロになる場合とがある。

パリティを決定した研究として、 UPt_3 では ^{195}Pt 核の核磁気共鳴 (NMR) の共鳴が起きる磁場が示すシフト、いわゆるナイトシフトからスピン帯磁率を求めた。図 9.4 は $H // [11\bar{2}0]$ と $H // [0001]$ に対するナイトシフト K のさまざまな磁場下での温度依存性である。ナイトシフトはスピン帯磁率に比例する量である。六方晶の基底面に平行な $[11\bar{2}0]$ 方向と垂直な $[0001]$ 方向の両方に対して $T < T_c$ で変化がないということは、少なくとも 4 kOe 以上の磁場を印加したとき、磁場に対して自由に応答できる平行スピン対の奇パリティ超伝導体であることを意味する。つまり、スピン・軌道相互作用は比較的弱く、たとえ電子対のスピンの配向が結晶軸に固定されていても、約 4 kOe 以上の外部磁場に対して平行になるようにスピン軸は動くことができる。

次に UPd_2Al_3 の d 波超伝導の対形成機構に関する磁気励起について述べよう。図 9.5 に示すように、六方晶の結晶構造をとり、ネール点が 14.5 K で $0.85\mu_B/\text{U}$ の磁気モーメントを持つ反強磁性体である。この磁気モーメントは基底面の $[11\bar{2}0]$ 方向を向き、 $[0001]$ 方向に反強磁性的に配列する。したがって磁気散乱ベクトルは $(0,0,0.5)$ である。

このような反強磁性状態の下で、温度を降下させると 2 K 以下で超伝導となる。NMR の縦緩和率の温度依存性から超伝導ギャップにはポーラー型のノードを持ち、NMR のナイトシフトから d 波超伝導であることが明らかにされている。

反強磁性モード $Q = (0,0,0.5)$ のピーク強度が、 $T_c \approx 2$ K 以下で少しずつ減少し、0.4 K では 2 K の強度と比較して約 1% 減少する。超伝導の上部臨界磁場 $H_{c2} (\approx 3T)$ 以上の磁場を印加すると、この減少はなくなることから超伝導と磁性とが互いに関係し合っている。更に興味深いのは、図 9.6 に示すように $Q = (0,0,0.5)$ の中性子非弾性散乱スペクトルの温度変化であり、 T_c 以下で低エネルギー領域に励起スペクトルが発達し、

UPd₂Al₃ の $Q = (0, 0, 0.5)$ における中性子非弾性散乱スペクトルの温度変化
(N. Metoki, et al.: J. phys. Soc. Jpn (1997) 2560.

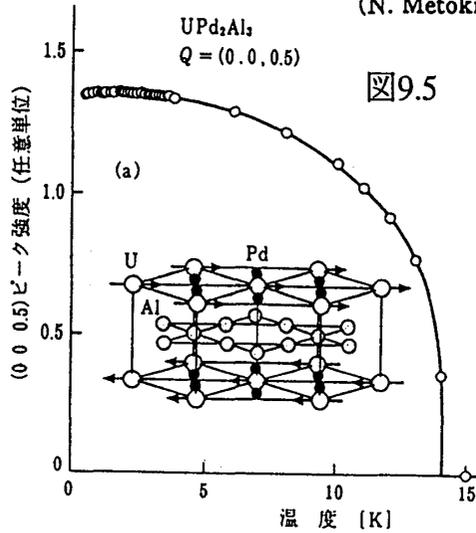


図9.5

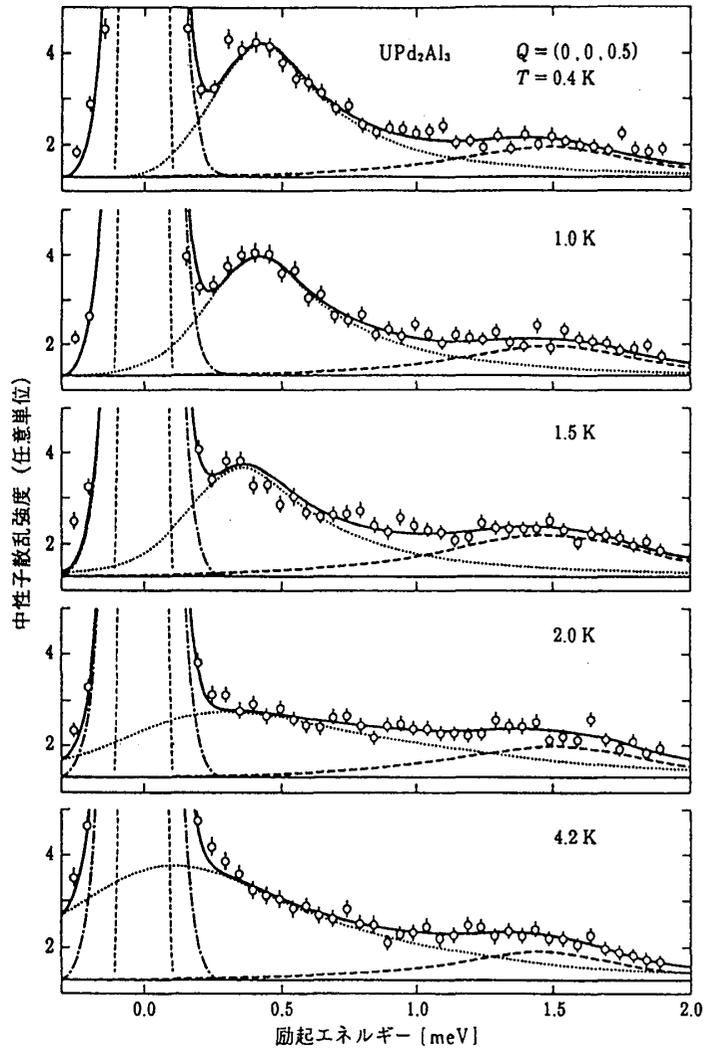


図9.6

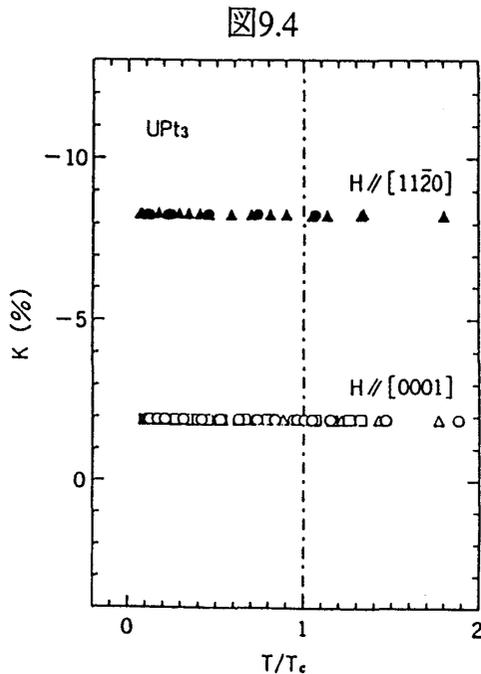


図9.4

T/T_c に対するナイトシフトの温度依存性。磁場方向を $[11\bar{2}0]$ に印加したときの▲と●はそれぞれ 11 kOe (C 相), 4.7 kOe (B 相) および $[0001]$ 方向での△, □および○はそれぞれ 15.5 kOe (C 相), 10.2 kOe (B 相), および 4.4 kOe (B 相) でのナイトシフト

H. Tou et al.: Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 1374.

0.4 K では 0.4 meV にその中心を持つ。超伝導に関する磁気励起のギャップが形成されたことを意味するだろう。BCS 超伝導のフォノンに代わって、 d 波超伝導の対形成に直接結びついた磁気励起が発見された可能性は大である。

最後に、本文は近刊の上田和夫氏との共著「重い電子系の物理」(裳華房)を基にしてまとめたことを付記する。このまとめにあたり助力していただいた青木大君と福飯舞子さんに感謝致します(平成 10 年 4 月 20 日)。