

LiV₂O₄の重い電子的振舞いの理論

東大物性研, シンシナティール大学 山下 靖文
東大物性研, 原研先端研 上田 和夫

金属スピネル LiV₂O₄ は, d 電子系として初めての重い電子的振舞い ($\gamma \sim 420$ mJ/mol·K², コヒーレンス温度 $T^* = 20 \sim 30$ K) を示す物質で [1,2], その重い電子の起源をめぐって現在盛んに理論的研究が行なわれている. この物質において伝導を担うのは, パイロクロア格子を形成しているバナジウムサイトの t_{2g} 電子である. 従って, 通常の高濃度近藤系の場合の様に, 局在電子と遍歴電子を明確に区別するエネルギースケールが存在するか否かは, 必ずしも自明なことではない. 実験的には抵抗の温度/圧力依存性が近藤格子系とは異なる振舞いを示すことが示されている. 一方, 非常に興味深いことに, Y(Sc)Mn₂ ($\gamma \sim 150$ mJ/mol·K²), β -Mn ($\gamma \sim 70$) 等, 大きな γ 比熱を持つ d 電子化合物は, 「幾何学的フラストレーションを含む格子構造を持つ」という共通点を持っている. また, LiV₂O₄ に於いては, Li サイトを Zn で置換 (電子ドーピング) すると, 10% 以下の置換でスピングラス転移を示すことが知られている. これらの実験結果は, 幾何学的フラストレーションによる長距離秩序の抑制と揺らぎの増強が, LiV₂O₄ における重い電子的挙動と密接に関わっていることを示唆しているものと考えられる.

以上の考察を基に, パイロクロア格子上の t_{2g} 軌道ハバードモデルを乱雑位相 (RPA) 近似で取り扱うことにより LiV₂O₄ の研究を行った [3,4]. 幾何学的フラストレーションによりフェルミ面付近に平坦なバンドが現れ, その結果, 相互作用の無い場合の電子比熱係数は $\gamma_{\text{band}} \sim 17$ mJ/mol·K² と比較的大きな値となる [5]. しかし実験的に観測されている値はその 25 倍であり, 電子間相互作用による更なる増強が求められる.

軌道の自由度を記述する為に, SU(3) 群の生成子である Gell-Mann 行列を導入する. Gell-Mann 行列を用いた表現は正四面体群の規約表現となっており, 軌道の密度演算子 8 成分を 3 個の不変部分群 ($\Gamma_3^-, \Gamma_3^+, \Gamma_5^+$) に分類している (\pm は時間反転対称性の指標). 電荷密度は恒等演算子で表現され, スピン (\vec{S}), 軌道 ($T^\beta, \beta = 1, \dots, 8$) 及び, スピン・軌道結合密度 ($2\sqrt{3}\vec{S} \cdot T^\beta$) は, 全部で 35 次元の SU(6) 群の生成子を構成している. 先ず最初に, 36 個の密度演算子間の揺らぎすべてを取り入れた, 一般化された動的揺らぎに関する RPA 方程式を導いた. 次に動的帯磁率の虚数部分の結合定数積分を行い自由エネルギーを求め, その温度微分により絶対ゼロ度での電子比熱係数 γ_{RPA} を導出した.

飛び移り積分としてバンド計算のタイトバインディングフィットの結果 [5] を用い, 相互作用としては, 軌道揺らぎが最も増強される SU(6) 極限 ($U = U', J = 0$) を仮定し, γ_{RPA} を数値計算により求めた (図 1). γ_{RPA} は合計 36 成分ある各揺らぎからの寄与の和になっており, スピン部

分 (γ_s), 軌道部分 (γ_o), スピン・軌道部分 (γ_{so}) に分類される. γ_{so} は更に軌道部分の対称性により, 軌道に関する双極子成分と四極子成分に分類される. 相互作用の臨界値は $U_c = 0.92\text{eV}$ となり, そこでは「スピン揺らぎに加えて, スピン・四極子軌道結合揺らぎが著しく増強される」という臨界的振る舞いを示す. 図1から導かれる重要な結論は, 臨界的領域から離れて $U \sim 0.8U_c$ 付近でも, スピン・軌道結合揺らぎが電子比熱係数の増強に寄与することにより, 実験的に求められている数百 $\text{mJ/mol}\cdot\text{K}^2$ という値のオーダーを再現できるということである. スピン揺らぎの増強によってのみ質量増強を説明しようとする, 実験結果と同程度の γ 値を持ち得るのは, フント結合が有限値の場合に於いても臨界相互作用の極めて近傍でのみである.

LiV_2O_4 に於いて典型的なフラストレート遍歴電子系が実現していると考え, パイロクロア格子上的 t_{2g} 軌道ハバードモデルを研究した. 乱雑位相近似により電子比熱係数を見積もった結果, LiV_2O_4 に於ける重い電子形成の起源が, 軌道自由度に関連した揺らぎの増強によって定性的に説明可能であることが示された. 今後の課題として, 揺らぎの間の相互作用を取り入れたより定量的な議論が求められる.

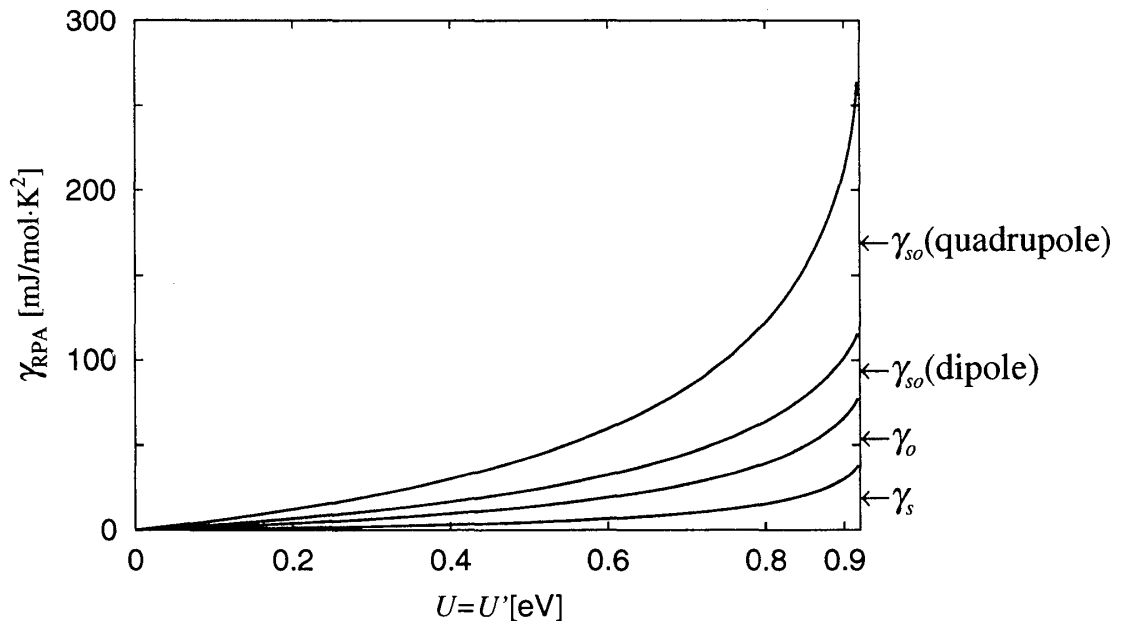


図 1: 様々な揺らぎの成分からの γ_{RPA} への寄与. (電荷揺らぎからの寄与は殆んどゼロのため無視する)

参考文献

- [1] S. Kondo *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 3729 (1997).
- [2] C. Urano *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 1052 (2000).
- [3] Y. Yamashita and K. Ueda, cond-mat/0212149.
- [4] H. Tsunetsugu, J. Phys. Soc. Japan, **71**, 1844 (2002).
- [5] J. Matsuno, A. Fujimori, and L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B **60**, 1607 (1999).