

強相関係の電子構造—光電子分光を中心として—

藤森 淳 (東京大学大学院新領域創成科学研究科)

1 はじめに

強相関電子系の複雑なふるまいは、種々の実験手法を用いて得られたさまざまな結果を整理し関連づけることによって、ようやくその一端が見えてくる。放射光の利用などで近年とくに発展した実験手法である光電子分光法が、強相関係の研究に果たしてきた役割は非常に大きい。光電子分光実験では、一定のエネルギー $h\nu$ をもった光子を吸収して物質より放出される電子のエネルギー分布・運動量分布を測定する。その分布は、1粒子スペクトル関数 $A(k, \omega)$ [あるいは、それを運動量 k で積分したスペクトル状態密度 $\rho(\omega)$] という、多体系の量子・統計力学でおなじみの基本的な物理量を与える [1]。 $A(k, \omega)$ は、エネルギー ω 、運動量 k の電子またはホール1個を多電子系に励起するときの遷移確率を表わしている。電子の化学ポテンシャルを μ とすると、フェルミ分布関数 $f(\omega) \equiv 1/[1 + \exp(\frac{\omega - \mu}{k_B T})]$ を用いて、 $A(k, \omega)f(\omega)$ および $\rho(\omega)f(\omega)$ が占有状態を反映する光電子スペクトル、 $A(k, \omega)(1 - f(\omega))$ および $\rho(\omega)(1 - f(\omega))$ が非占有状態を反映する逆光電子スペクトルを与える。

また、 $A(k, \omega)$ は多電子系におけるコヒーレントな励起である準粒子励起もインコヒーレントな励起も含んだ、1粒子のダイナミックスに関する情報をすべて含んだ量である。1粒子の振る舞いは、複素電気伝導度 $\sigma(\omega)$ 、動的帯磁率 $\chi(q, \omega)$ などの2粒子応答とともに、強相関係の熱物性、磁性、輸送現象などを理解する上での基本となっている。光電子分光のエネルギー分解能が向上し、熱エネルギー ($k_B T$) 程度の分解能で測定が可能になったことで、光電子スペクトルと上記の物性量に関連づけ検討することが可能となった。

さらに光電子分光では、 $k_B T$ をはるかに超えた高いエネルギー (数 eV あるいはそれ以上) の範囲のスペクトルを容易に測定できる。このことは強相関係の研究において非常に重要な意味を持つ。なぜなら、強相関係においては、 $k_B T$ 程度の低エネルギー・スケールの電子構造・物性と高エネルギー・スケールの電子構造・物性が互いに密接に関連しているからである。ここで、“高エネルギーの電子構造” とは、各原子軌道のエネルギー ($\varepsilon_d, \varepsilon_p, \dots$)、原子軌道間の移動積分 (t)、原子内の電子間クーロン反発 (U) が直接顔を出す eV (1万度 K) スケールの電子構造をさす。これらの大きな“裸の”量が相互作用によって繰り込まれ、近藤温度 T_K 、超交換相互作用 J など $k_B T$ のオーダーの小さなエネルギー・スケールが出現する。本講では、“高エネルギー” から“低エネルギー” まで、光電子分光によって明らかになってきた強相関係の側面に焦点をあてて述べていく。

2 光電子分光の原理

2.1 1電子近似での光電子スペクトル

最も簡単な場合として、電子相関が無視できる場合から話を始める。このとき、固体内の N 個の電子の状態を1個のスレーター行列式からなる波動関数 $\Psi^N = |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N|$ で表わすことができる。 N 個の電子はそれぞれの軌道 ψ_i ($i = 1, \dots, N$) を占め、エネルギー ε_i ($i = 1, \dots, N$) を持つ。光電子分光では、図 1(a) に示すように、単色光を吸収して真空準位より上に飛び出てきた電子(光電子)の運動エネルギー分布を測定する。エネルギー ε_i の電子がエネルギー $h\nu$ の光子を吸

収し、固体の外に光電子として飛び出したとき、光電子のエネルギー ε_{kin} は、

$$\varepsilon_{\text{kin}} = \varepsilon_i + h\nu - V_0 \quad (1)$$

(V_0 : 真空準位) で与えられる。光電子スペクトルは、フェルミ準位 μ から放出された光電子の運動エネルギーを原点とし、運動エネルギーの減る方向に向かって測る結合エネルギー $E_B(\equiv h\nu - \varepsilon_{\text{kin}} + V_0 + \mu = -\varepsilon_i + \mu)$ を横軸としてプロットされることが多い。

逆光電子分光では、図 1(b) に示すようにエネルギーの揃った電子線を物質に当て、放出される光子を観測することによって非占有電子状態を調べる。入射電子の運動エネルギーを ε_{kin} 、電子の落ち込む先の固体内の終状態のエネルギーを ε_f 、放出される光子のエネルギーを $h\nu$ とすると、

$$\varepsilon_{\text{kin}} = \varepsilon_f + h\nu - V_0 \quad (2)$$

の関係がある。

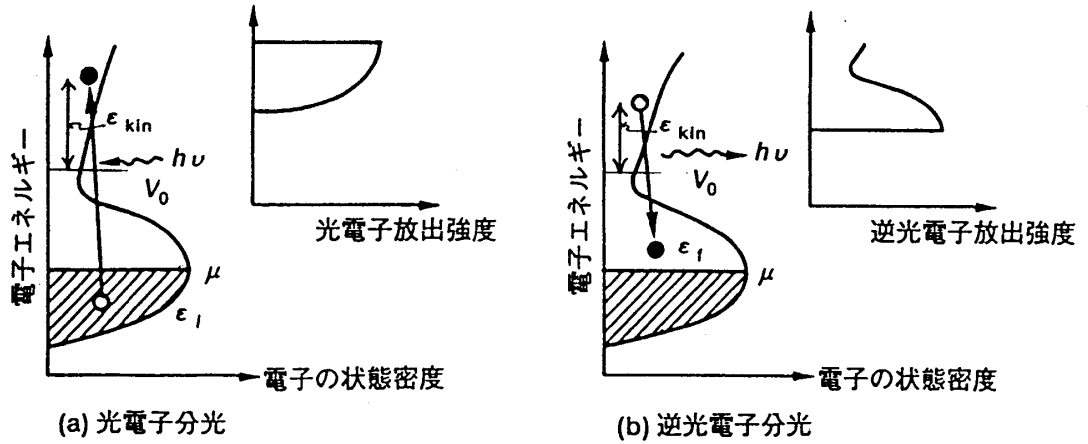


図 1: 光電子分光・逆光電子分光の原理

一電子近似では、結晶中では電子はそれぞれブロッホ状態 $\psi_{\mathbf{k}}$ を占める。単結晶試料を用い、特定の方向に放出される光電子を観測する角度分解型光電子分光・逆光電子分光では、ブロッホ電子のエネルギー $\varepsilon_{\mathbf{k}}^0$ のみならず運動量 $\hbar\mathbf{k}$ も測定する。 $\hbar\mathbf{k}$ を決めるには、エネルギー保存則 (式 (1)) に加えて、運動量の単結晶表面に平行な成分が光電子放出において保存することを用いる。1次元性または2次元性の強い物質を1次元鎖または2次元面に平行な面で僻開した場合、ブロッホ電子の結晶表面に垂直な方向の $\mathbf{k}$ -分散を無視できるので、光電子の運動量 $\hbar\mathbf{K}$ の表面に平行な成分 $\hbar\mathbf{K}_{\parallel}$ を決めれば、ブロッホ電子の運動量の1次元鎖または2次元面に平行な成分 $\hbar\mathbf{k}_{\parallel} = \hbar\mathbf{K}_{\parallel}$ を決められ、バンドの分散関係 $\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}}^0$ を決定できる。 $\varepsilon_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2m_e}$ (m_e : 電子の質量) であるから、運動量の表面に平行な成分は、 $\hbar|\mathbf{k}_{\parallel}| = \hbar|\mathbf{K}_{\parallel}| = \sqrt{2m_e\varepsilon_{\text{kin}}}|\cos\theta|$ (θ : $\mathbf{K}$ と表面のなす角) で与えられる。3次元結晶のバンドの分散関係の決定には、結晶表面に垂直な成分 $\mathbf{k}_{\perp}$ も決めなければならない、そのためにはいろいろな仮定を設けてスペクトルを解析する必要がある [2]。

角度分解光電子・逆光電子スペクトルを表わすスペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \omega)$ は、一電子近似が成り立つときには鋭いピークとなる。

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}^0) \quad (3)$$

ここで、 $\omega = \varepsilon_{\text{kin}} + V_0 - h\nu$ とし、 $A(\mathbf{k}, \omega)$ の $\omega < \mu$ の部分が光電子スペクトル、 $\omega > \mu$ の部分が逆光電子スペクトルを表わす。光電子放出過程・逆光電子放出過程は、固体内のブロッホ状態と真空準位より上の自由電子的な状態との間の光学遷移であるから、実測されるスペクトルは、スペクトル関数に遷移確率（双極子遷移行列要素の絶対値の2乗で、偏光方向、原子軌道成分に依存する）をかけたものである[2]。

角度積分型光電子分光・逆光電子分光では、スペクトル関数を運動量で積分した状態密度 $\rho(\omega)(\equiv \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}, \omega))$ が測定される。一電子近似では、状態密度は結晶中のブロッホ電子の状態密度に他ならない： $\rho(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}})$ 。

2.2 電子相関効果

電子相関のある場合、多電子系の波動関数は複数のスレーター行列式の線型結合で表わす必要があり、各々のブロッホ軌道のエネルギーは意味を失う。光電子分光・逆光電子分光で測定されるのは、系の電子数を N 個から $N-1$ 個あるいは $N+1$ 個に増減させたときの電子系全体のエネルギーおよび運動量の変化である。基底状態 Ψ_g^N にある N -電子系の光電子・逆光電子スペクトルを与えるスペクトル関数は、一般に

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \sum_i |\langle \Psi_i^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_g^N \rangle|^2 \delta(\omega + E_i^{N-1} - E_g^N) + \sum_i |\langle \Psi_i^{N+1} | c_{\mathbf{k}}^\dagger | \Psi_g^N \rangle|^2 \delta(\omega - E_i^{N+1} + E_g^N), \quad (4)$$

で与えられる。ここで、 Ψ_i^{N-1} は $N-1$ -電子系の、 Ψ_i^{N+1} は $N+1$ -電子系の固有状態、 E_g^N は N -電子系基底状態の固有エネルギー、 E_i^{N-1} 、 E_i^{N+1} は $N-1$ -電子系、 $N+1$ -電子系の固有エネルギー、 $c_{\mathbf{k}}$ 、 $c_{\mathbf{k}}^\dagger$ は運動量 $\mathbf{k}$ を持つブロッホ電子の消滅・生成演算子である。 $\omega \equiv \varepsilon_{\text{kin}} + V_0 - h\nu < \mu$ は光電子スペクトル部分を、 $\omega > \mu$ は逆光電子スペクトル部分を表わす。光電子スペクトルにおける結合エネルギーは $E_B = -\omega + \mu = E_i^{N-1} - E_g^N + \mu$ で定義される。

スペクトル関数（式(4)）は、1粒子グリーン関数 $G(\mathbf{k}, \omega)$ の虚部で与えられる：

$$A(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{k}, \omega). \quad (5)$$

ここで $G(\mathbf{k}, \omega)$ は $G(\mathbf{k}, t) \equiv -i\theta(t) \langle \Psi_g^N | \{c_{\mathbf{k}}(t), c_{\mathbf{k}}^\dagger\} | \Psi_g^N \rangle$ のフーリエ変換、 $\{A, B\} \equiv AB + BA$ 、 $A(t) \equiv e^{iHt} A e^{-iHt}$ である。式(5)は次のように導かれる。

$$\begin{aligned} G(\mathbf{k}, \omega) &= -i \int_0^\infty dt \langle \Psi_g^N | \{c_{\mathbf{k}}(t), c_{\mathbf{k}}\} | \Psi_g^N \rangle e^{i\omega t - 0^+ t} \\ &= \langle \Psi_g^N | c_{\mathbf{k}}^\dagger \frac{1}{\omega + i0^+ + H - E_g^N} c_{\mathbf{k}} | \Psi_g^N \rangle + \langle \Psi_g^N | c_{\mathbf{k}} \frac{1}{\omega + i0^+ - H + E_g^N} c_{\mathbf{k}}^\dagger | \Psi_g^N \rangle \\ &= \sum_i |\langle \Psi_i^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_g^N \rangle|^2 \left[\frac{P}{\omega + E_i^{N-1} - E_g^N} - i\pi \delta(\omega + E_i^{N-1} - E_g^N) \right] \\ &\quad + \sum_i |\langle \Psi_i^{N+1} | c_{\mathbf{k}}^\dagger | \Psi_g^N \rangle|^2 \left[\frac{P}{\omega - E_i^{N+1} + E_g^N} - i\pi \delta(\omega - E_i^{N+1} + E_g^N) \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

ここで、 H は固体のハミルトニアン、 P は積分主値を表わす。

一電子近似では、グリーン関数は $G_0(\mathbf{k}, \omega) = 1/[\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + i0^+]$ で与えられることが式 (6) から容易に導ける。これを式 (5) に代入すると、 $A(\mathbf{k}, \omega) = \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}^0)$ (式 (3)) が得られ、 $\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}}^0$ に重み 1 のデルタ関数的ピークが現われる。電子相関が働くと、裸の電子、正孔に代って「相互作用の着物を引きずった」電子、正孔が系の素励起（準粒子）となる。準粒子は有限の寿命を持ち、エネルギーは電子・正孔のエネルギー $\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}}^0$ からずれる。このエネルギーのずれと寿命幅を、複素数である自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ の実部と虚部で表わし、グリーン関数を

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \Sigma(\mathbf{k}, \omega)} \quad (7)$$

と表わす（ダイソン方程式）。自己エネルギーの補正が加わったスペクトル関数は

$$\begin{aligned} A(\mathbf{k}, \omega) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{k}, \omega) \\ &= \frac{1}{\pi} \frac{-\text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \omega)}{[\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \omega)]^2 + [\text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \omega)]^2}. \end{aligned} \quad (8)$$

と書けるから、方程式

$$\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \omega). \quad (9)$$

の解 $\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}}^*$ は $A(\mathbf{k}, \omega)$ のピークを与え、ピークの $\mathbf{k}$ -分散は準粒子のバンド構造を与える。図 2 に、一電子近似のバンド構造 $\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}}^0$ と $\text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ が与えられたとき、作図により式 (9) を解く方法を、得られるスペクトル関数とともに示す。 $\text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ を $\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}}^*$ のまわりでテーラー展開して式 (8) に代入すると、

$$A(\mathbf{k}, \omega) \simeq \frac{z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}}^*)}{\pi} \frac{-z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}}^*) \text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}}^*)}{[\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}^*]^2 + [z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}}^*) \text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \omega)]^2}, \quad (10)$$

が得られる。ここで、 $z_{\mathbf{k}}(\omega) \equiv [1 - \partial \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \omega) / \partial \omega]^{-1} (< 1)$ は繰り込み因子と呼ばれる量である。式 (10) は、準粒子ピーク近傍のスペクトル関数が、積分強度 $\sim z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}}^*) (< 1)$ 、半値幅 $-2z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}}^*) \text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}}^*)$ をもつローレンツ型関数で近似されることを示している。

グリーン関数は線型応答関数であり、因果率に従う。すなわち、グリーン関数の実部と虚部はクラマース-クローニツヒの関係を満たし、 ω 複素平面の上半分で解析的になる。このために、自己エネルギーの実部と虚部もクラマース-クローニツヒの関係を満たす： $\text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \omega) - \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \mu) = \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \omega')}{\omega - \omega'} d\omega'$ 、 $\text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \omega') - \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \mu)}{\omega - \omega'} d\omega'$ 。この関係は、系の微視的な性質（絶縁体か、金属かなど）に関わらず満足されなければならない。

2.3 スペクトル強度の移動と質量繰り込み

フェルミ液体として振る舞う（相互作用が準粒子の質量などに繰り込まれ、定性的には相互作用のない系と同様な物性を示す）普通の金属を考える。簡単のために、自己エネルギーが運動量に依存しない ($\Sigma(\mathbf{k}, \omega) \equiv \Sigma(\omega)$) とし、また、 $\Sigma(\mu) = 0$ と仮定する。フェルミ液体中の準粒子はフェルミ面近傍で $(\omega - \mu)^{-2}$ に比例する寿命を持つから、自己エネルギーの虚部は $(\omega - \mu)^2$ に比例し、クラマース-クローニツヒの関係から、実部は $(\omega - \mu)$ に比例し負の傾きを持つ：

$$\Sigma(\omega) \simeq -a(\omega - \mu) - ib(\omega - \mu)^2 \quad (11)$$

ここで、 a, b は正の定数。式 (11) を方程式 (9) に代入すると、準粒子バンドのバンド構造 $\omega - \mu = z \times (\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \mu)$ が得られる。繰り込み因子 z は定数 $z = \frac{1}{1+a} (< 1)$ となり、電子相関によりバンド幅が z 倍に狭くなり、伝導電子の質量は $z^{-1} = 1 + a$ 倍に増大する。

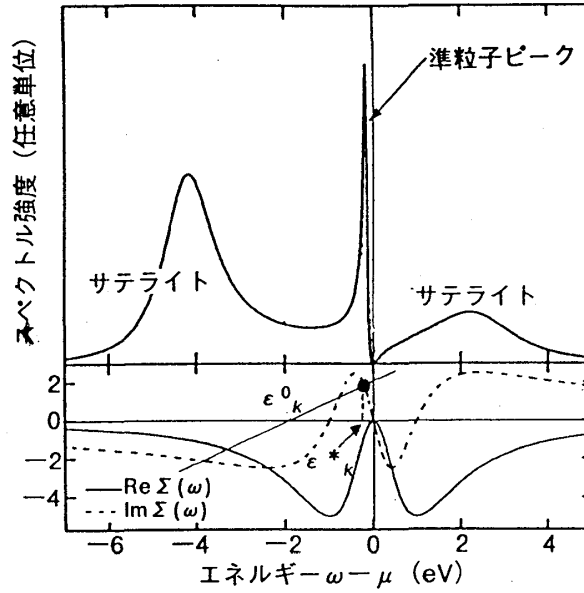


図 2: 自己エネルギー $\Sigma(\omega) = 10(\omega - \mu)/(\omega - \mu + i)^2$ と $\varepsilon_k^0 = -2$ eV に対する式 (9) の解 $\omega = \varepsilon_k^*$ (黒丸) およびスペクトル関数 $A(k, \omega)$ 。

実は、式 (11) の自己エネルギーは、 $\omega = \mu$ 近傍でのテーラー展開であって、高エネルギーまで式 (11) を拡張できない。全エネルギー領域でクラマース-クロニツヒの関係を満たし、フェルミ準位付近で式 (11) のように振る舞う解析的な自己エネルギーを選ぶ必要がある [3]。この条件を満たす簡単な関数 $\Sigma(\omega) = g(\omega - \mu)/(\omega - \mu + i\gamma)^2$ を用いて計算したスペクトル関数 $A(k, \omega)$ を図 2 に示す。図によれば電子相関のない ($\Sigma(\omega) \equiv 0$) 場合に比べて、準粒子ピークは有限の幅を持ち、フェルミ準位に向かってシフトし、スペクトル強度が 1 から $z = 1/(\frac{g}{\gamma^2} + 1) (< 1)$ に減少する一方、フェルミ準位から離れた深い位置 ($\omega \sim \mu - 4$ eV) とフェルミ準位より上の非占有状態 ($\omega \sim \mu + 2$ eV) に幅広いスペクトル強度 (サテライト) が現れている。

スペクトル関数 $A(k, \omega)$ を $\omega < \mu$ で積分した運動量分布関数 $n_k (\equiv \int_{-\infty}^{\mu} d\omega A(k, \omega))$ は、準粒子ピークがフェルミ準位を横切る k (フェルミ面) で $z_k(\mu) (< 1)$ の不連続なとびを示す。 $\omega = \varepsilon_k^*$ に現われる準粒子ピークは 1 より小さい重み $z_k(\varepsilon_k^*)$ を持つので、スペクトル強度の総和則 $\int_{-\infty}^{\infty} d\omega A(k, \omega) = 1$ を満たすために、 $1 - z_k(\varepsilon_k^*)$ のスペクトル強度が準粒子ピーク以外に分布していなければならない。このスペクトル強度は、図 2 に示すように、準粒子ピークよりも主に高エネルギー側 ($|\omega - \mu|$ の大きい側) に幅広い分布をする。空間的にコヒーレントな準粒子励起に対して、準粒子ピーク以外のスペクトル強度は非コヒーレント部分と呼ばれる。コヒーレント部分は空間的に広がった励起を、非コヒーレント部分は原子に局在した励起を表わしており、電子相関が強くなるにつれコヒーレント部分から非コヒーレント部分にスペクトル強度が移動する。

自己エネルギーが運動量に依存しないときは、準粒子のバンド幅の減少 (質量の増大) とスペクトル強度の移動は、繰り込み因子 z を通じて 1 対 1 に対応している。バンド計算で与えられる一電子近似でのフェルミ準位での伝導電子の質量を m_b 、準粒子の質量を m^* とする。フェルミ準位での一電子近似での状態密度を $N_b(\mu)$ 、準粒子の状態密度を $N^*(\mu)$ とすると、 $N^*(\mu)/N_b(\mu) \equiv m^*/m_b = z^{-1}$ である。準粒子の状態密度が z^{-1} 倍に増大するのに対して、準粒子 1 個あたりの重みは 1 から z に減るので、フェルミ準位での状態密度 $\rho(\mu)$ は $N_b(\mu)$ と変わらない。したがって、

$$N^*(\mu) = z^{-1} \rho(\mu) \quad (12)$$

である。図 3 に示す、動的平均場理論によるハバード・モデルの理論計算 [4] は、この状況を示し

ている。(無限次元では、自己エネルギーが運動量に依存しないことが知られている。)

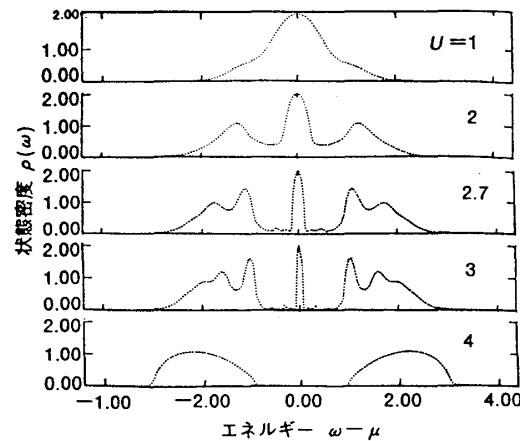


図 3: 無限次元ハバード・モデルで計算された状態密度 $\rho(\omega)$ [4]。 U は原子内クーロン・エネルギー。エネルギー単位は移動積分 t

次に自己エネルギーが運動量にも依存する場合を考える。まず、式 (11) の係数 a, b が k に依存する場合が考えられるが [3]、この場合には $\rho(\mu) = N_b(\mu)$ である。次に、 $\Sigma(k, \mu) \neq 0$ の場合が考えられる [5, 7]。このとき、フェルミ準位近傍での自己エネルギー $\Sigma(k, \omega) \simeq -a(\omega - \mu) - ib(\omega - \mu)^2 + \Sigma(k)$ (ここで、 $\Sigma(k) \equiv \Sigma(k, \mu)$) を式 (9) に代入すると、解 $\omega - \mu = z(\epsilon_k^0 + \Sigma(k) - \mu)$ が得られる。従って、準粒子のバンド幅が一電子近似に比べて単純に z 倍に狭くなるのではなく、一電子近似のバンド分散 ϵ_k^0 に $\Sigma(k)$ が付け加わった後に z 倍に狭くなる。準粒子 1 個あたりの重みは、自己エネルギーの運動量依存性がない場合と同様に z に減るので、フェルミ準位での状態密度 $\rho(\mu)$ は、一般に一電子近似の状態密度 $N_b(\mu)$ と異なる。

3 高エネルギースケールにおける遷移金属化合物の電子構造

3.1 モット・ハバード型、電荷移動型

強相関電子系の理論的な研究には、ハバード・モデル、アンダーソン・モデル、 $t-J$ モデル、 $d-p$ モデルなどのモデル・ハミルトニアンがよく使われる。これらのモデル・ハミルトニアンは、原子軌道エネルギー、移動積分、クーロン反発エネルギーなどをパラメータとして含んでいる。従って、現実の物質の物性を理論的に解明するには、これらの“電子構造パラメータ”の値を正しく見積もることが先決である。光電子スペクトルにおける高エネルギー・スケールの構造は電子構造パラメータの値を直接反映するので、光電子スペクトルの解析からパラメータを見積もることが可能である。例えば、スペクトルには、原子軌道エネルギー $\epsilon_d, \epsilon_p, \dots$ に対応した位置に構造が現われる。また、モット絶縁体では、電子相関で分裂した上下ハバード・バンドがそれぞれ光電子スペクトルと逆光電子スペクトルにあらわれるので、上下ハバード・バンドの分裂の大きさからクーロン反発 U を見積もれる。さらに、原子軌道間の移動積分 t を取り入れて、軌道混成によるエネルギー・シフトとスペクトル強度を考慮して解析すれば、 t を見積もれると同時に、 $U, \epsilon_d, \epsilon_p$ 、などもより正確に見積もることができる。

光電子スペクトルから電子構造パラメータを評価するのによく使われてきた手法は、遷移金属化合物の場合は電子配置間相互作用 (CI) クラスタ・モデル、希土類化合物の場合はアンダー

ゾン不純物モデルを用いた解析である [2]。クラスター・モデルは、図 4 に示すように、 $d-p$ モデルで表わされる結晶格子 から 1 個の遷移金属イオンとそれを取り囲む最近接非金属イオンから

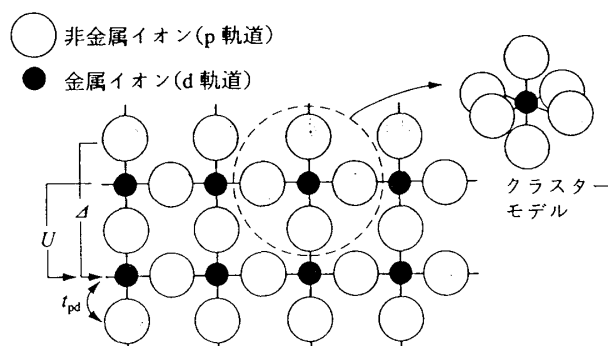


図 4: $d-p$ モデルとクラスター・モデル。 Δ は電荷移動エネルギー、 U はクーロン反発エネルギー、 t_{pd} は p, d 原子軌道間の移動積分。

なるクラスターを切り出したものである。ここで、“ $d-p$ モデル” の “ d ” は遷移元素イオンの d 軌道、“ p ” は非金属元素イオンの p 軌道をあらわす。 $d-p$ モデルは、パラメータとして d 電子間の原子内クーロン反発 U 、 d 軌道- p 軌道間の移動積分 t_{pd} 、 d 軌道から p 軌道への電荷移動エネルギー Δ ($\equiv \varepsilon_d - \varepsilon_p$: ここで ε_d は d 軌道の電子親和準位、 ε_p は p 軌道のイオン化準位を表わす) を含んでいる。

パラメータ Δ 、 U の相対的な大きさによって、遷移金属化合物の電子構造は大きく変化する。図 5(a) は、モット絶縁体となっている遷移金属化合物の電子状態を示しており、非金属イオンの p 軌道は閉殻としている。 $\Delta > U$ の場合、モット絶縁体は、ハバード分裂した d バンドが $U - W$ 程度 (ここで W はバンド幅) のバンド・ギャップをもつ。これをモット・ハバード型絶縁体と呼ぶ。 $\Delta < U$ の場合、モット絶縁体は、 p バンドと上部ハバードバンドの間に $\Delta - W$ 程度の大きさのバンド・ギャップをもち、電荷移動型絶縁体と呼ばれる。

現在までに、さまざまな遷移金属化合物の電子構造パラメータが光電子分光により見積もられてきた。図 5(b) は、 Δ 、 U を縦軸、横軸にさまざまな物質をプロットしたものである [6]。このプロットは Zaanen-Sawatzky-Allen 相図 [8] とよばれ、 $\Delta = U$ の線が電荷移動型とモット・ハバード型を分けている。 Δ は遷移金属イオンの原子番号 Z とともに減少し、イオンの価数とともに減少するが、これは化学的な直感と一致する。 Z とともに U が増加するのは、 d 軌道半径の減少で説明される。また、バンドギャップの大きさが $\sim U - W$ または $\sim \Delta - W$ で与えられるので、 U 軸や Δ 軸の近くではギャップが閉じて金属となる。

3.2 電子構造の系統的变化

電子構造パラメータ Δ 、 U および、 p 軌道- d 軌道間の混成相互作用を表わす $p-d$ 移動積分 t_{pd} は物質によって異なるが、それらは遷移金属イオンの原子番号、価数、非遷移元素イオンの電気陰性度によって規則的に変化することが、光電子分光法を用いた研究により明らかになっている [9, 10]。原子のスペクトルあるいは原子の計算から求まっている多重項補正を加えて、クラスター・モデルの範囲内でバンドギャップを始めとする様々な物性量が予測できる。バンド幅 W の見積りは、周期的な結晶格子を考えなければならないのでクラスター・モデルの範囲では不可能であるが、類似した結晶構造の物質のなかでは、バンド幅はあまり物質に寄らないであろうから、バンドギャップ

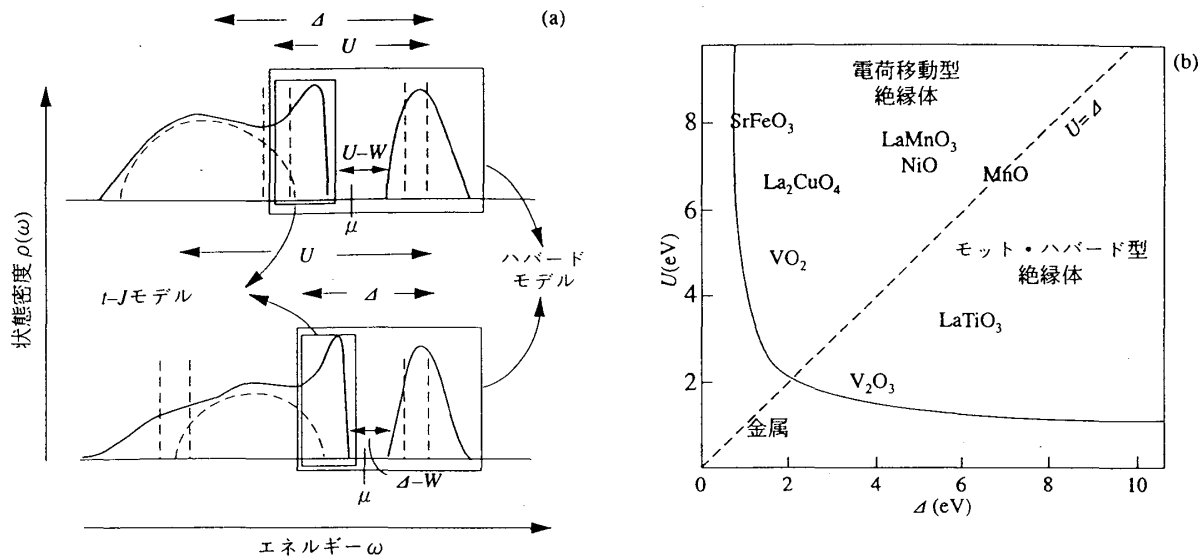


図 5: (a) 遷移金属化合物モット絶縁体の電子構造。 $\Delta > U$ の場合をモット・ハバード型絶縁体、 $\Delta < U$ の場合を電荷移動型絶縁体と呼ぶ。破線が $p-d$ 混成前、実線が混成後の状態密度 $\rho(\omega)$ 。(b) さまざまな遷移金属酸化物を電荷移動エネルギー Δ とクーロン反発エネルギー U に従ってプロットした Zaanen-Sawatzky-Allen 相図 [6]。

プの変化をクラスター・モデルを用いて議論することは十分意味がある。まず、 Δ の物質による変化は次の規則に従う：

- (1) 遷移金属イオンの原子番号 Z とともに減少する。
- (2) 遷移金属イオンの価数 v とともに大きく減少する。
- (3) 配位子の電気陰性度に伴って増加する。

これらは、いずれも化学的な直感にかなったものである。次に、 U の物質による変化は、

- (1) 遷移金属イオンの原子番号 Z とともにゆるやかに増加する。
- (2) 遷移金属イオンの価数 v とともにわずかに増加する。
- (3) 配位子の分極率とともに減少する。

(1), (2) は、原子核やイオン全体の正の電荷の増加により、 d 軌道の大きさが縮小することによる。上記の規則を半定量的にまとめると、酸化物に対しては、

$$\Delta \simeq 26 - 0.6Z - 2.5v, U \simeq -2.5 + 0.3Z + 0.5v \quad (13)$$

(単位 eV) と、パラメータはスムーズに変化する。 t_{pd} は遷移金属イオンの原子番号 Z とともに減少する。これも、 d 軌道の広がりが増小し、 p 軌道との重なりが減少することによる。例えば、 NiO は約 0.6 eV で、 LaTiO_3 で約 1.3 eV である。酸化物からカルコゲナイドになると、 p 軌道のエネルギーの上昇により Δ が減少し、陰イオンの分極率の増加により U が減少する。硫化物の Δ は酸化物より約 2.5 eV 小さく、セレン化物、テルル化物と行くに従ってさらに 0.5 eV, 1.0 eV 減少する。

いろいろな遷移金属化合物のバンドギャップを、上記の規則を用い多重項補正も入れてクラスター・モデルで計算した結果を図 6(a) に示す [11]。計算値は $n = 5$ で極大値、 $n = 4$ で極小値をとっているが、これは式 (13) のようなパラメータのスムーズな変化では説明できず、図 7 に示した多重項補正が原因である。現実の物質は $p-d$ 混成のため、モット・ハバード型の性格と電荷移動型が混ざっているために、バンドギャップに対する多重項補正の効果は両者の特徴を反映して

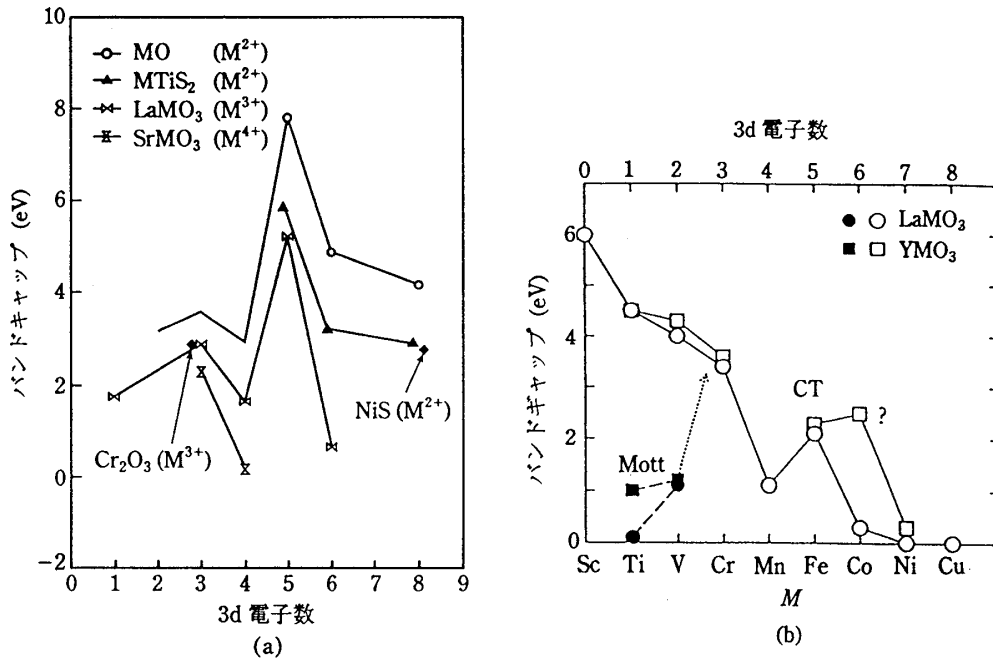


図 6: 遷移金属酸化物のバンドギャップ。(a) クラスタ・モデルによる計算値 [11]。(b) 光学測定による LaMO_3 のバンドギャップの実験値 [12]。

いる。光学測定により実験的に求めた LaMO_3 のバンドギャップ (図 6(b)) [12] の遷移元素 (M) 依存性は、このようにしてよく説明される。

3.3 モデル・ハミルトニアン

$d-p$ モデルは d 軌道、 p 軌道をあらわに含み、最も現実的なモデルであるが、理論的に取り扱うには多くの場合あまりにも複雑すぎる。このために、 d 軌道だけに注目したハバード・モデルを考えることが多い。ハバード・モデルは U と t ($\equiv t_{dd}$) をパラメータに持つが、これらの U 、 t は“裸の” d 軌道間の相互作用ではなく、 p 軌道が混成した d 軌道間の有効的な相互作用パラメータである。図 5(a) が示すように、モット・ハバード型絶縁体とそれから派生した金属は、化学ポテンシャル近くに d バンドしかないから、ハバード・モデルが有効である。ハバード・モデルにおける原子軌道の 2 重占有を排除することによって、ハバード・モデルをさらに単純化したのが $t-J$ モデルである。図 5(a) に示したように、 $t-J$ モデルでは上部ハバード・バンドが省略されていることになる。 $t-J$ モデルはモット・ハバード型ばかりではなく、電荷移動型にも適用される。銅酸化物高温超伝導体は電荷移動型絶縁体にホールをドーピングしたものであるが、このホールの記述に $t-J$ モデルがよく用いられる [13]。 $t-J$ モデルのパラメータ (t および原子間超交換相互作用 J) も、光電子分光で求めた $d-p$ モデルの電子構造パラメータ Δ 、 U 、 t_{pd} を使って書き下せる。

上で述べたモデルの単純化では、単純化と同時にモデルが記述できるエネルギー範囲が狭くなって行くことが図 5(a) に示されている。 $d-p$ 軌道間の電荷移動、上部ハバード・バンドへの電子励起などの高エネルギーの自由度を排除する代わりに、高エネルギー励起の影響をモデル・パラメータに繰り込む“低エネルギー有効モデル”の思想がそこにある。しかし、無視した高エネルギーの自由度が場合によっては重要な役割を果たすこともある。例えば、強相関係数の特徴的なふるまいの一つとして、パラメータのわずかな変化により低エネルギー (化学ポテンシャル近傍) と高エネルギー (化学ポテンシャルから十分離れた部分) の間にスペクトル強度の移動が起こる現象があるが、低エネルギー有効モデルでは低エネルギー範囲でスペクトル強度が保存してしまうという不都合が起きる。

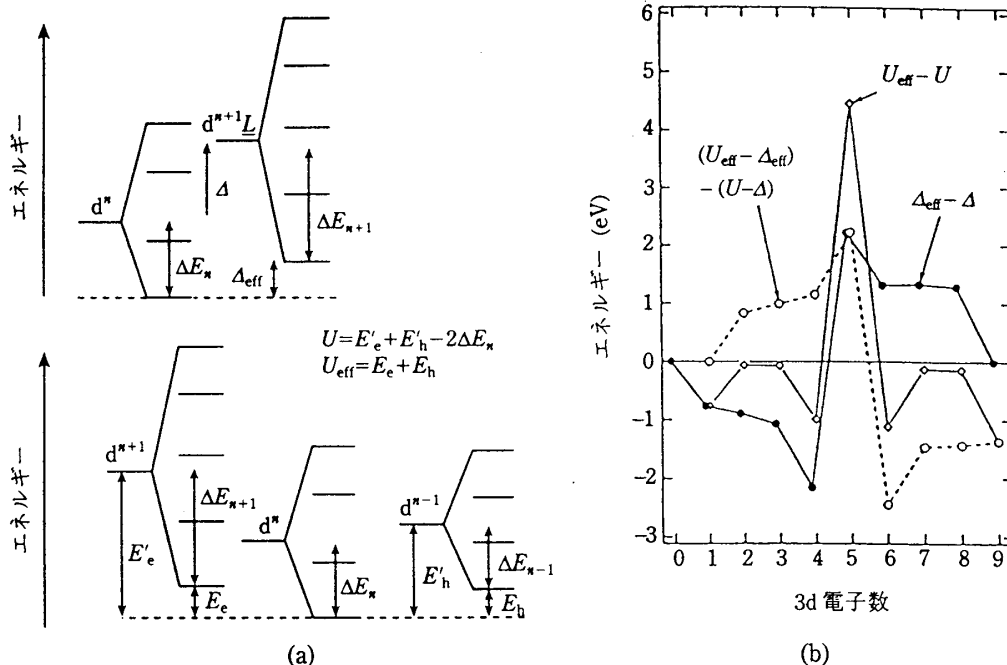


図 7: 多重項補正 (a) と、それによるモット・ハバード型 (b)、電荷移動型 (c) のバンドギャップへの補正 [9]

4 金属-絶縁体転移

金属-絶縁体転移は温度の変化により起ることも多いが、ここでは絶対零度において圧力や組成の変化により起こる相転移に話を限る。このような金属-絶縁体転移に際しては、バンド幅 $W \propto t$ やバンドを占有する金属原子あたりの電子数 (バンド・フィリング) n が物質パラメータとして制御される。モット絶縁体のバンド・ギャップは $U - W$ または $\Delta - W$ で与えられるから (図 5)、物理的圧力や化学的圧力によりバンド幅を広げてギャップを閉じることができれば、モット絶縁体を金属に転移させることができる (バンド幅制御型金属-絶縁体転移)。また、モット絶縁体にホールまたは電子をドーピングして n を整数値からずらすことによって、金属に転移させることができる (フィリング制御型金属-絶縁体転移)。図 8 に、 $U/t-n$ (または $\Delta/t-n$) 平面上での模式的な金属-絶縁体相図を示す。 n の整数値からのずれ δ が、ドーピングしたホールまたは電子濃度をあらわす。理想化された格子モデルでは無限小の δ で金属に転移するはずだが、現実には、 δ がある程度大きくないと不純物ポテンシャルや格子歪みにキャリアーがトラップされ、系は絶縁体となってしまう。

4.1 バンド幅制御

モット転移といえば、本来はバンド幅制御型の金属-絶縁体転移を指していた。Hubbard は、金属から絶縁体への転移を図 9 の右側に示すように、 U/t の増加にともない伝導バンドが上下ハバード・バンドに分裂すると考えた [14]。一方 Brinkman と Rice は、同図の左側に示すように、 U/t が増加すると伝導バンドの幅が狭くなり (伝導電子の有効質量 m^* が重くなり)、バンド幅がゼロになり (m^* が転移点で発散し) 絶縁体になると考えた [15]。この 2 つ考えは一見、まったく異質で相容れないように思える。しかし、実はそれぞれが強相関の異なった側面を捕えていることが、最近の光電子分光の実験から明らかになってきた。図 10 に示すバンド幅制御系 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ の光電子スペクトル・逆光電子スペクトル $\rho(\omega)$ は、金属側から金属-絶縁体転移に近づくにつれて、

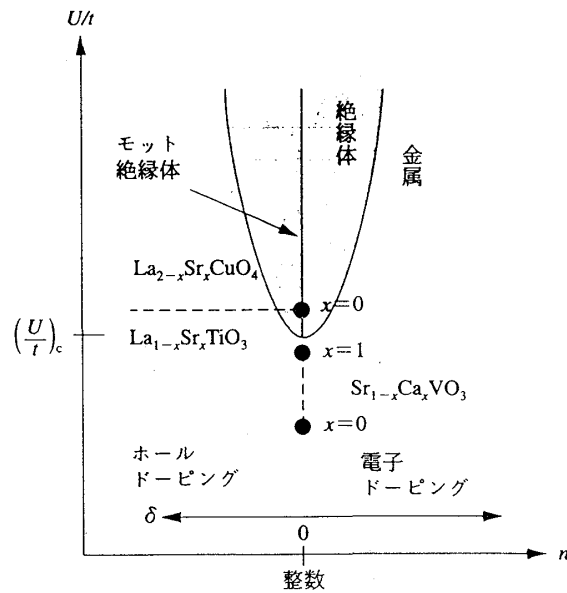


図 8: バンド・フィリング n を横軸に、 U/t を縦軸にとった模式的な相図。 $U/t > (U/t)_c$ 、 $n =$ 整数がモット絶縁体。

化学ポテンシャルから $U/2$ 程度離れた上下ハバード・バンドの強度が増加し、化学ポテンシャルを横切る準粒子バンドの強度が減少することを示している [7]。ハバード・バンドは原子位置に局在した（インコヒーレントな）励起を表わし、準粒子バンドは結晶全体に広がった（コヒーレントな）励起を表わしている。Brinkman-Rice の理論はスペクトルのコヒーレント部分にのみ、Hubbard の描像はインコヒーレント部分にのみ注目していたことになる。Kotliar らの提唱した動的平均場理論は両部分を統一的に取り扱うのに成功している [4]。

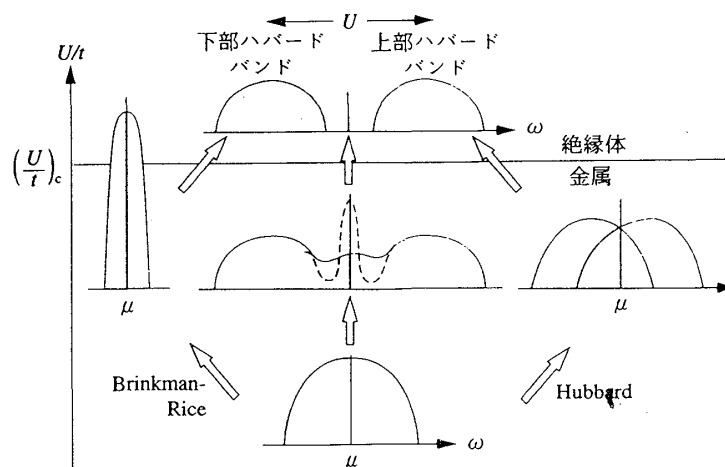


図 9: バンド幅制御型金属→絶縁体転移に伴う電子状態の変化。電子構造モデルとしてはハバード・モデルに基き、 p バンドは無視している。破線は動的平均場理論の予言 [?]

ところで、金属から絶縁体へ転移に伴う準粒子バンドの強度の減少が、Brinkman-Rice の提唱したように準粒子バンド幅の減少、すなわち有効質量 m^* の増大を引き起こすかどうかは、実は実験的には明らかではない。動的平均場理論によれば、準粒子バンドの積分強度の減少はもっ

ばら準粒子バンド幅の減少によってもたらされ（図9の破線）、 m^* は増大せざるをえない。しかし、図10のスペクトルでは、減少しているのは準粒子バンド幅でなく $\rho(\omega)$ の高さである。実際、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ の電子比熱係数 γ ($\propto m^*$) は $x \rightarrow 0$ でほとんど増加していない！動的平均場理論は、時間的な量子ゆらぎ（自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ のエネルギー依存性）は効果的に取り入れているが、空間的な量子ゆらぎ（3.3節で述べた自己エネルギーの運動量依存性）は取り入れていないために、強い量子ゆらぎの支配する金属-絶縁体転移近傍の記述で困難に直面していると考えられる。

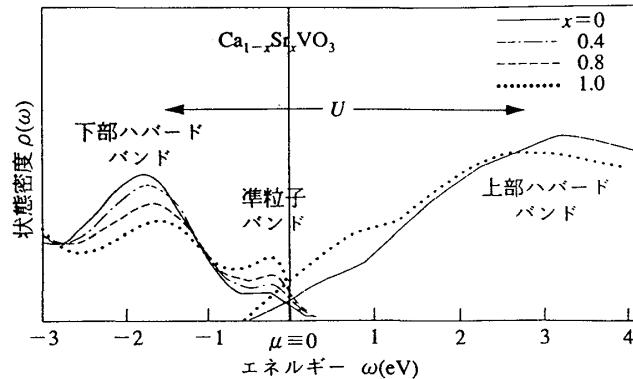


図10: バンド幅制御系 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ の光電子・逆光電子スペクトル $\rho(\omega)$ [7]。分解能はそれぞれ、0.3 eV、0.8 eV。

4.2 フィリング制御

バンド幅制御系に対して、フィリング制御系の代表は銅酸化物高温超伝導体である。超伝導銅酸化物に共通の構造ユニットである CuO_2 面にホールがドーピングされると、ドーピング量の増加とともに、基底状態が反強磁性絶縁体→超伝導体→通常金属と変化していく。銅酸化物は電荷移動型であるために、下部ハバード・バンドに代わって“Zhang-Rice 一重項”と呼ばれるバンドがバンド・ギャップの直下に位置している（図5(a)）[13]。銅酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x < \sim 0.35$) は、図8に示すように、 La_2CuO_4 が $n=9$ のモット絶縁体であり、 $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ 置換により CuO_2 面にホールがドーピングされる。図11に示した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の光電子スペクトル・逆光電子スペクトルによれば、ホールのドーピング量 $\delta = x$ の増加にともない、上部ハバード・バンドと Zhang-Rice 一重項バンドからスペクトル強度が電荷移動ギャップを埋めるように移動して“ギャップ中状態”を形成する [16, 17]。高濃度のホールがはいり超伝導が消える領域 ($x > 0.25$) では、上部ハバード・バンド、“Zhang-Rice 一重項”の強度は弱くなり、フェルミ端の強度（準粒子バンドの強度）が強くなる。

4.3 電荷整列・軌道整列

フィリング制御系での絶縁相の安定性には、軌道整列や電荷整列の安定性が重要な寄与する場合がある。電荷整列は、整列の周期と格子の周期との整合性が重要であり、 $x = 0.5$ 、 $x = 0.33$ など特定の組成で絶縁相が安定化される。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ 、 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ などでは、 x が $1/2$ 、 $1/3$ などの分数に近づいたとき、電気抵抗が上昇し絶縁体（半導体）的な温度依存性を示す現象が見られる。このとき、電子線や中性子線の回折実験から、2倍、3倍などの超周

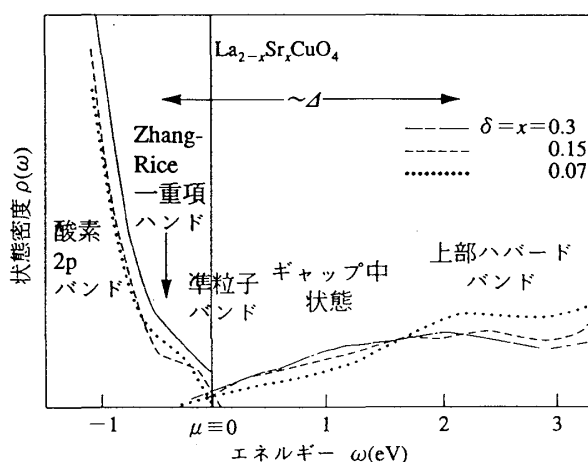


図 11: フィリング制御系 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の光電子・逆光電子スペクトル [16, 17]。分解能はそれぞれ、0.03 eV、0.8 eV。

期構造が見られ、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ では Ni^{2+} と Ni^{3+} が、 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ では Mn^{3+} と Mn^{4+} が周期的に配列する電荷整列が起こっていることが確かめられている。

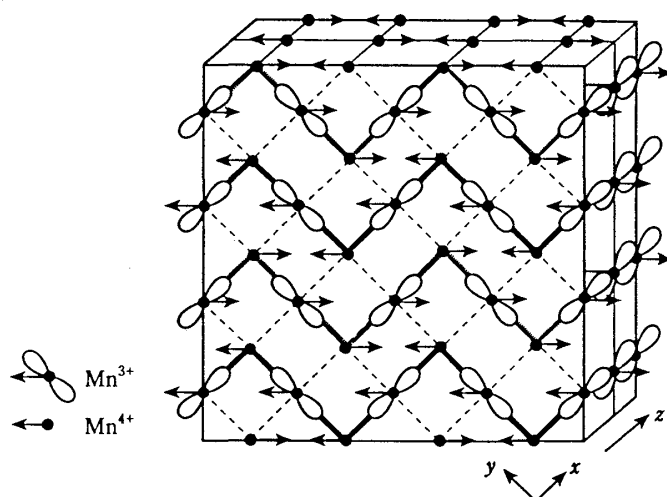


図 12: $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ における電荷、スピン、軌道の配列構造 [18]。図は (1,0,0) 面内の配列であり、(0,0,1) 方向はスピンのみが反転した構造が繰り返される。

常磁性絶縁体の高温相から強磁性金属の低温相に転移する $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ では、すべての x で電荷整列は見られないが、La を Nd に置き換えた $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ では、強磁性金属相をさらに温度を下げると、 $T_{\text{co}} = 160$ K で電荷整列した反強磁性絶縁体に転移する [18]。この電荷整列相では、スピンと軌道が図 12 のような、CE 型反強磁性構造と呼ばれる状態に整列する。この場合、 Mn^{3+} から e_g 軌道が伸びた方向にある Mn^{4+} には、 e_g 電子が飛び移る摂動と飛び移り先のイオン内でのフント結合により、強磁性的な相互作用が働く。 e_g 軌道が伸びた方向と直角方向にある Mn^{4+} とは、この相互作用は弱く、 t_{2g}^3 スピン間の超交換相互作用による反強磁性的な相互作用が勝つ。また、 e_g 軌道が特定の方向に伸びることによって、 Mn^{3+} イオンの周りの酸素位置がシフトし、ヤーン・テラー歪を起こす。この歪みは LaMnO_3 に於けるヤーン・テラー歪と同じものと考えられる。

$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ が電荷整列を起こさず $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ が起こすのは、A サイトの平均イオン半径の違いによる。さらにイオン半径の小さい $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ では転移温度 T_{co} がさらに上昇し、常磁性絶縁体高温相から（強磁性金属を経ないで）直接、電荷整列した反強磁性絶縁体相に転移する。 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3 \rightarrow \text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3 \rightarrow \text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ と電荷整列がおこりやすくなる原因として、A サイトのイオン半径の減少により正方晶の歪みが増大し Mn-O-Mn 結合角が減少して、

(1) e_g バンド幅が減少するために強磁性金属相の安定性が減ること、

(2) ヤーン・テラー歪が起きやすくなること、

が考えられる。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ の $x=2/3$ での電荷配列は、Mn や Ni 酸化物から推測されるような $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{4+} = 1 : 2$ の電荷整列でなく、 $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{5+} = 2 : 1$ の電荷整列であることが、メスバウアー効果、中性子回折の実験よりわかっている [19, 20]。つまり、本来存在すべき Fe^{4+} イオンが、 $2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ のように電荷不均化しているのである。これは、 CaFeO_3 ($\text{Fe}^{4+} : d^4$) が低温で電荷不均化を起こし半導体になるのと同じ原因と考えられる。酸化物中の Fe^{4+} イオンがこのような不均化に対して不安定なのは、図 6 に示したように、バンドギャップがゼロに近いことが原因である。 $E_{\text{gap}} < 0$ の場合はギャップが閉じて金属になる以外に、電荷不均化を起こすこともあり得るのである。ここで、“ Fe^{4+} ” の形式的な電子配置は d^4 であるが、実際の電子配置は $d^5 \underline{L}$ が支配的であることに注意されたい。さらに“ Fe^{5+} ” も、 d^4 ではなく $d^5 \underline{L}^2$ に近い。つまり、 Fe^{4+} の電荷不均化は、 d 電子の分布は殆ど d^5 のままで、主に p バンドで起こっている現象であると言える。そのためか、この電荷不均化は格子変形を伴わず、形式価数の異なる Fe イオンがほとんど同じイオン半径を持っているように見える。

5 高温超伝導体

5.1 擬ギャップ的振る舞い

ほとんどの領域 ($0.08 < x < \sim 1$) でフェルミ液体的ふるまい（常磁性金属）を示す $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ と、非フェルミ液体的ふるまいを示すアンダー・ドープ領域の超伝導銅酸化物を比較する。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ のホール係数の大きさと符号は、 d バンドに入った $1-x$ 個の電子が伝導キャリアであることを示している。一方、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x < 0.2$) のホール係数は、 x 個のホールが伝導キャリアであることを示しており、反強磁性絶縁体にホールが入って行く描像を支持している。つまり、両系におけるフィリング制御型金属-絶縁体転移は、2 種類の金属→絶縁体転移、(1) $m^* \rightarrow \infty$ と (2) キャリア数 $\rightarrow 0$ [21]、にそれぞれ対応していると考えられる。

アンダー・ドープ銅酸化物のホール係数のホール濃度依存性は、母体の絶縁体のギャップの名残りがホールがドープされても残っているとして直観的に理解できる。実際、図 13 の $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の光電子スペクトル $\rho(\omega)$ は、化学ポテンシャル近傍の状態密度がアンダー・ドープ領域で減少しており、また、状態密度が減少しているエネルギー範囲が拡大している [16]。これは、化学ポテンシャル上に擬ギャップが開いており、ホール濃度の減少とともに擬ギャップの深さと大きさが増大していることを示している。一方、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+y/2}$ では、 $\rho(\mu)$ の減少は常磁性領域 ($\delta > 0.08$) では起こらず、反強磁性金属相 ($\delta < \sim 0.08$) に入ってはじめておこる (図 13)。これは、図 14 に示すように、

電子比熱係数 γ やパウリ常磁性帯磁率 χ_s^c の δ 依存性と定性的に一致している。図 14 はまた、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+y/2}$ における反強磁性長距離秩序による $\rho(\mu)$ の減少と、アンダー・ドープ領域の $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における $\rho(\mu)$ の減少の類似性を示している。アンダー・ドープ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ では強い反強磁性スピ

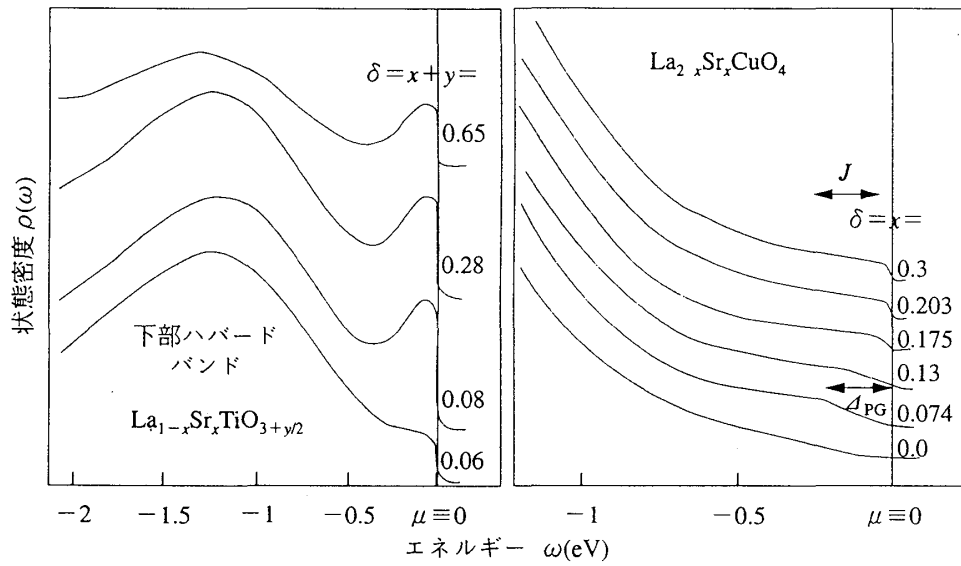


図 13: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+y/2}$ 、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の高分解能光電子スペクトル $\rho(\omega)$ [29, 16]。右図の縦線は“大きな擬ギャップ”の位置 (Δ_{PG}) を示す。

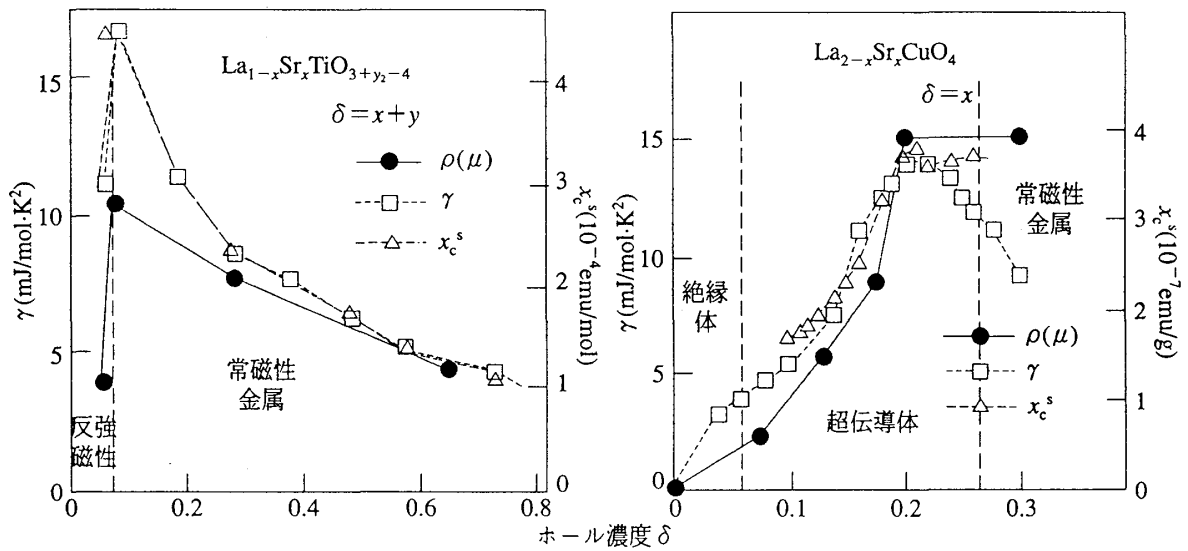


図 14: フィリング制御系 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+y/2}$ 、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の電子比熱係数 γ 、パウリ常磁性帯磁率 χ_c^s 、化学ポテンシャルでのスペクトル状態密度 $\rho(\mu)$ (任意単位) [31, 22, 32]。いずれの物理量も、モット絶縁体に向かって両物質で異なったふるまいを示している。

ンゆらぎが存在することが知られているから、擬ギャップの原因は反強磁性短距離秩序と考えれば自然である。さらに、図 15 に示すように、擬ギャップの幅 ($\equiv \Delta_{PG}$) と帯磁率がピークを示す温度 ($\equiv T_x$) の増加は、同じホール濃度依存性を示す。このことも、擬ギャップの原因が反強磁性短距離秩序であることを示唆している。

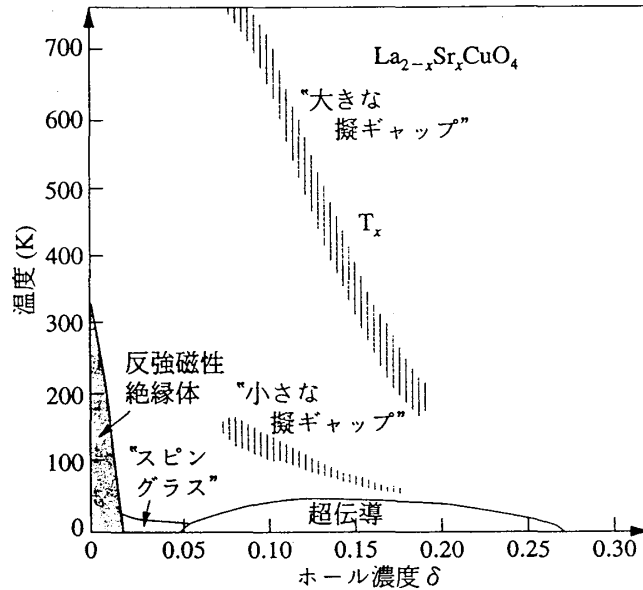


図 15: $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の相図。反強磁性相関によると思われる大きな擬ギャップと、超伝導ギャップにつながった小さな擬ギャップの大きさを温度スケール ($\Delta_{PG}/3k_B$, $\Delta_S/2.15k_B$) でプロットしている。 T_x は帯磁率がピークを示す温度。

アンダー・ドープ領域の銅酸化物高温超伝導体は、上に述べた比較的大きな ($\Delta_{PG} \sim 100$ meV) 擬ギャップの他にも、超伝導ギャップと直接関連した $\Delta_S \sim 20$ meV 程度の小さな擬ギャップを示す [23, 24]。高温超伝導体の超伝導ギャップは d -波対称性を持つが、そのギャップの大きさは図 15 に示すように、ホール濃度の低下とともに増大する。臨界温度 T_c が下がるにも関わらず、超伝導ギャップの大きさは上昇するという、非常に奇妙なふるまいである。したがって、アンダー・ドープ領域での超伝導ギャップの大きさ (の半分) Δ_S は $k_B T_c$ に比べて圧倒的に大きくなるため、 T_c 以上の常伝導状態でも超伝導ギャップは完全には閉じずに擬ギャップとして残る。このことは、角度分解光電子分光やトンネル分光で見いだされ、“常伝導ギャップ”と呼ばれている [27]。大きな擬ギャップと小さな擬ギャップが、どのように $\delta \rightarrow 0$ の極限でモット絶縁体のギャップに移行するかは、金属-絶縁体 (超伝導-絶縁体) 転移の本質に迫る問題で、これから追及すべき重要な課題である。

5.2 バンド分散とフェルミ面

銅酸化物高温超伝導体における金属-絶縁体 (超伝導-絶縁体) 転移をさらに詳細に見るために、角度分解光電子分光により得られた化学ポテンシャル付近のバンド分散を図 16 にまとめる。オーバードープ領域ではスペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \omega)$ は ($\mathbf{k} = (\pi, 0)$ 周辺を除いて) 比較的確なピークを示し、ピークのエネルギーの $\mathbf{k}$ 分散はバンド計算とよく対応している。すなわち、 $\mathbf{k} = (\pi, 0)$ で鞍点となり、 $\mathbf{k} = (\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ 付近では強い分散をもって化学ポテンシャルを横切る。その結果、図 16 の右上に示したようなフェルミ面が形成される。ただし、実験で得られたバンド分散は弱く、バンド幅がバンド計算の半分程度になっている。とくに $(\pi, 0)$ 周辺のバンドは非常に分散が弱くほ

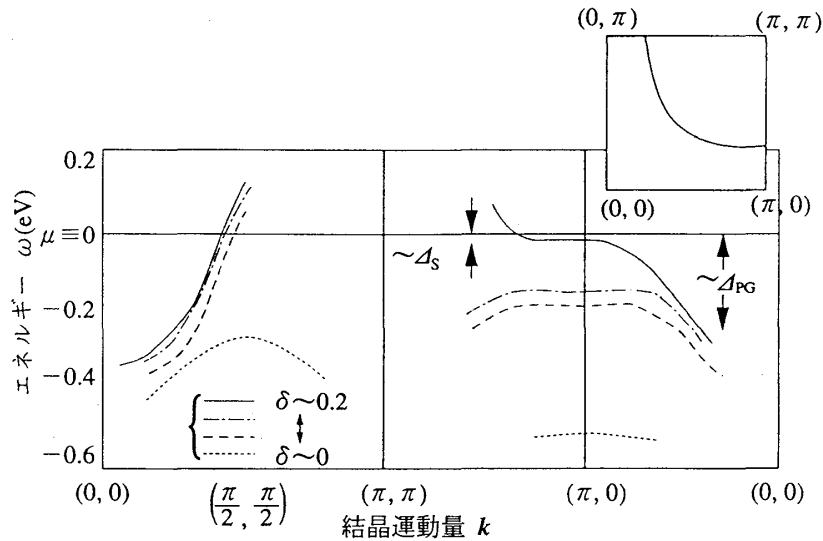


図 16: 角度分解光電子分光による銅酸化物高温超伝導体のバンド分散。Bi₂Sr₂Ca_{1-y}Dy_yCu₂O₈ [25]、La_{2-x}Sr_xCuO₄ [24] および反強磁性絶縁体 Sr₂CuO₂Cl₂ [26] のデータをもとに描く。“小さな擬ギャップ” Δ_{PG} は光電子スペクトル $A(k, \omega)$ の立ち上がりの位置で定義される。右上は、 k 空間（第1ブリルアン域の $1/4$ ）でのフェルミ面。 k の単位は $1/\text{格子定数}$ 。

とんど平らである。 d 波超伝導ギャップは $(\pi, 0)$ 付近に大きく開き、 $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ 付近は開かない。ドーピング δ が減少すると、 $(\pi, 0)$ 周辺の“平らなバンド”は化学ポテンシャルから遠ざかり、ピークはさらに幅広くなる。さらに、このバンドは化学ポテンシャルを横切らず強度が消える擬ギャップ（上記の“小さな擬ギャップ” Δ_S ）的ふるまいを示す。そして、 $\delta = 0$ （反強磁性絶縁体）になると、 $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ 付近のバンドは反強磁性的なバンドの折り返しを示し、 $(\pi, 0)$ 付近のバンドは非常に深くなる。“平らなバンド”のエネルギー位置は“大きな擬ギャップ” Δ_{PG} に対応している。

5.3 化学ポテンシャルのシフト

光電子スペクトルのエネルギー軸はすべて電子の化学ポテンシャル μ を基準としているので、スペクトルの一様なシフトから μ のシフトを実験的に見積もれる。フィリング制御により電子数 n を増加させると、一般に化学ポテンシャル μ は上昇し、上昇速度 $\partial\mu/\partial n$ は電荷感受率 χ_c の逆数に等しい： $\partial\mu/\partial n = \chi_c^{-1}$ 。 χ_c は多電子系の最も基本的な物理量の一つであるから、化学ポテンシャルのシフトは重要な量であり、フィリング制御型金属-絶縁体転移の研究には重要な情報をもたらす。フェルミ液体論が適用できる普通の金属では、リジッド・バンド的な関係式 $\partial\mu/\partial n = (1 + F_s^0)/N^*(\mu)$ が成り立つ [28]。ここで、 $N^*(\mu)$ は化学ポテンシャルでの準粒子状態密度で m^* に比例し、 $F_s^0 (> 0)$ は準粒子間の反発を表わすパラメータである。したがって化学ポテンシャルのシフトは、準粒子の質量が増大すれば抑えられ、準粒子間の反発が増大すれば加速される。

常磁性金属-反強磁性絶縁体転移を示す多くのフィリング制御系では、ホール濃度の高い領域では μ は早くシフトするが ($\sim 1 \text{ eV/電子}$)、モット絶縁体に近づく ($\delta \rightarrow 0$) にしたがってシフトは抑えられ、 m^* の増大が示唆されている [30, 29]。実際、典型的フェルミ液体とされている 3 次元フィリング制御系 La_{1-x}Sr_xTiO₃ ($0 \leq x \leq 1$) では、 $\delta = x \rightarrow 0$ で、電子比熱係数 γ の増大 (図 14) が示すように、 m^* が増大している [31]。ここで、La_{1-x}Sr_xTiO₃ は、 $x = 0$ で $n = 1$ のモット絶縁体 LaTiO₃、La³⁺ $\rightarrow$ Sr²⁺ 置換により x 個のホールをドーブすると、Ti 3d バンドに $n = 1 - x$ 個の電子が入った金属となる。一方、超伝導酸化物 La_{2-x}Sr_xCuO₄ のアンダー・ドーブ領域では、

$\delta = x \rightarrow 0$ で m^* が減少するにも関わらず (図 14) [32]、 μ のシフトが抑えられている。これは、フェルミ液体に成り立つ関係式 $\partial\mu/\partial n \propto 1/m^*$ が破綻していることを意味する。このような非フェルミ液体的ふるまいは、上で述べたように、フェルミ面での“擬ギャップ”の形成によっている。

6 近藤効果

図 17 に示す価数揺動状態にある Ce 化合物 [33] の光電子・逆光電子スペクトル (いずれも角度積分型スペクトル $\propto \rho(\omega)$) はスペクトル関数のコヒーレント部分、非コヒーレント部分が明確に現われる典型的な例である。非コヒーレント部分に当たる $\omega \sim \mu - 2.5$ eV の $4f^1 \rightarrow 4f^0$ スペクトル強度と $\omega \sim \mu + 5$ eV の $4f^1 \rightarrow 4f^2$ スペクトル強度、そしてコヒーレント部分に当たる $\omega \sim \mu$ の“近藤ピーク”の 3 つの構造からなる。近藤温度が高く f 電子の遍歴性が強い CeRu_2 ではコヒーレント部分のスペクトル強度が高く、 $\text{CeRu}_2 \rightarrow \text{CeIr}_2 \rightarrow \text{CeAl}$ と近藤温度が低下し f 電子の局在性が増すにつれ、コヒーレント部分から非コヒーレント部分へスペクトル強度が移動することを示している。

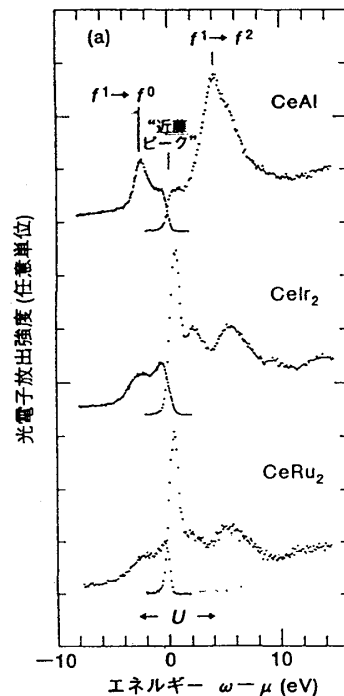
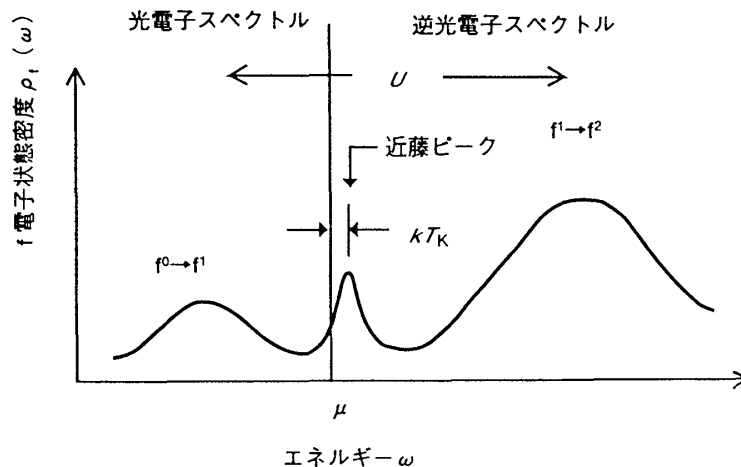


図 17: 価数揺動状態にある Ce 化合物の光電子、逆光電子スペクトル [33]。

希土類化合物のうち、 $4f$ 殻にほぼ 1 個の電子を持つ Ce 化合物、ほぼ 1 個の正孔を持つ Yb 化合物は多重項構造が単純で、アンダーソン不純物モデルの適用が比較的容易である [34]。図 18 に、価数揺動状態にある Ce (Yb) 化合物の模式的な状態密度を示し [35]、これに基づいて図 17 の Ce 化合物の光電子スペクトルの説明を行う。価数揺動状態にある Ce 化合物の基底状態は、エネルギーの近接した f^0 と $f^1 \underline{L}$ の 2 つの電子配置が混成した状態である。従って、光電子分光スペクトルでは $f^1 \underline{L} \rightarrow f^0 \underline{L}$ スペクトル強度が、逆光電子スペクトルでは $f^1 \underline{L} \rightarrow f^2 \underline{L}$ スペクトル強度が、ともにフェルミ準位より十分離れたところに現われ、両構造はフェルミ準位を隔てて f 電子間の原子内クーロン相互作用 U (~ 5 eV) だけ離れている。逆光電子スペクトルでは、基底状態の f^0 成分から来る f^1 終状態が近藤ピークとしてフェルミ準位よりわずかに上に現われる。価数揺動状

図 18: 価数揺動状態にある Ce 化合物の $4f$ 状態密度 [35]

態にある Ce 化合物は、基底状態ではパウリ常磁性金属で、近藤温度 T_K より高温では、 f 電子が局在モーメントを持つ常磁性金属になる。したがって、逆光電子分光の f^1 終状態は 1 個の f 電子が局在磁気モーメントを持つ状態で、基底状態よりも kT_K 程度エネルギーが高いために、フェルミ準位から kT_K 程度離れたところに近藤ピークをつくる。近藤ピークの裾はフェルミ準位を横切り、光電子スペクトル側にも観測される。図 17(a) は、原子的な f 電子状態（電子相関が強い極限）から出発し、 f 電子と伝導電子との混成を強くし近藤温度を高くしていくと（電子相関を弱くしていくと）、スペクトル強度が原子的な構造 ($f^1 \underline{L} \rightarrow f^0 \underline{L}$, $f^1 \underline{L} \rightarrow f^2 \underline{L}$) から近藤ピークへ移動していくと見ることができる。

逆光電子スペクトルの分解能は通常 ~ 0.7 eV、最高でも ~ 0.3 eV であるので、Ce 化合物の近藤ピークを観測し低エネルギー励起を議論するのは不可能である。一方、Yb 化合物の近藤ピークはフェルミ準位より下に現われ、最近の高分解能光電子分光により観測可能である。フェルミ準位から測った近藤ピークのエネルギー $\bar{\epsilon}_f$ は、 f 正孔の数 $\bar{n}_f$ 、 f 軌道と伝導帯との混成強度 $\bar{\Delta}$ 、 f 準位の有効縮重度 N_f （スピン軌道相互作用、結晶場により分裂した結果の、近藤効果に寄与する軌道の数）との間に $\bar{n}_f = \frac{\bar{\Delta}}{\bar{\Delta} + (\pi/N_f)\bar{\epsilon}_f}$ の関係がある [36]。 $\bar{n}_f$ は高エネルギー領域での原子的のスペクトル強度の比より見積もられる。また、低温でのパウリ常磁性帯磁率は $\chi(0) = kCn_f/\bar{\epsilon}_f$ で与えられる。ここで、 C は Yb^{3+} (f^{13}) イオンのキューリー一定数である。

7 擬 1 次元系におけるスピン・電荷分離

電子相関の強い金属の物性には、しばしば、典型的なフェルミ液体の挙動からのずれが見られる。特に低次元系ではこの傾向が強く、擬 1 次元導体、低ドーピング側の銅酸化物高温超伝導体で非フェルミ液体的振る舞いが指摘されている。

1 次元金属では、わずかでも電子間に相互作用があるとフェルミ液体が不安定になる。その結果実現される 1 次元の（パウリ）常磁性金属は朝永-ラッティンジャー液体と呼ぶ。朝永-ラッティンジャー液体では、集団的な電荷密度のゆらぎとスピン密度のゆらぎが準粒子に代わって系の素励起となる [37]。これに応じて、スペクトル関数 $A(k, \omega)$ は準粒子ピークを持たず、代わり

に冪的な特異性をもつ。その結果、状態密度は、

$$\rho(\omega) \propto |\omega - \mu|^\alpha, \quad (14)$$

となり、普通の金属で見られるフェルミ端が消失する（図 19 参照 [38]）。ここで、 α は運動量分布関数 n_k のフェルミ点 ($k = k_F$) での異常 ($n_k \propto -\text{sgn}(k - k_F)|k - k_F|^\alpha + \text{定数}$) をあらわす冪 α と等しい [39]。スペクトルの解析から求まる α は、電荷密度 $n(x)$ 、スピン密度 $s(x)$ の相関関数 ($\langle n(x)n(0) \rangle \propto A_0/x^2 + A_2\cos(2k_Fx)/x^{\beta_{2k_F}} + A_4\cos(4k_Fx)/x^{\beta_{4k_F}}$), $\langle s(x)s(0) \rangle \propto B_0/x^2 + B_2\cos(2k_Fx)/x^{\beta_{2k_F}}$) にあられる冪 $\beta_{4k_F}, \beta_{2k_F}$ と関係している（バンドに縮退のない場合、 $\alpha = (\beta_{4k_F})^2/16\beta_{4k_F}, \beta_{2k_F} = 1 + \beta_{4k_F}/4$ [37]）。

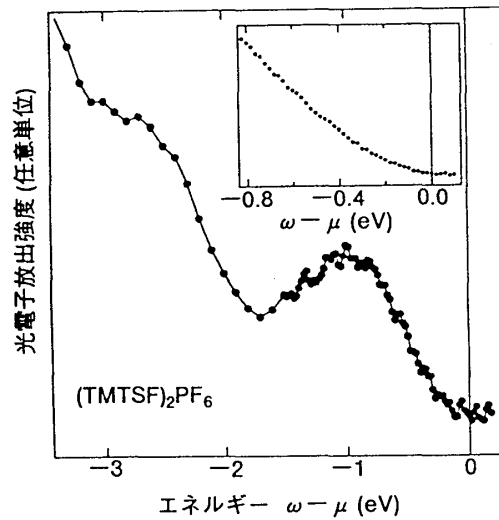


図 19: 擬一次元有機金属 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ の光電子スペクトル [38]。挿入図はフェルミ準位近傍の拡大図

参考文献

- [1] 藤森淳：強相関電子系を解明する実験方法-光電子分光、「大学院物性物理 2」伊達宗行監修（講談社、1996 年）p.321.
- [2] 藤森淳：電子分光、「物性測定の新進 II」小林俊一編（丸善、1996 年）p.149.
- [3] J. W. Allen *et al.*: J. Phys. Chem. Solids **56** (1995) 1849.
- [4] X. Y. Zhang, M. J. Rozenberg, and G. Kotliar: Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 1666.
- [5] K. Morikawa, T. Mizokawa, A. Fujimori, H. Eisaki, S. Uchida, F. Iga and Y. Nishihara: Phys. Rev. B **52** (1995) 13711.
- [6] A. E. Bocquet, T. Mizokawa, K. Morikawa, A. Fujimori, K. B. Maiti, S. R. Barman, D. D. Sarma, Y. Tokura and M. Onoda: Phys. Rev. B **53** (1996) 1161.
- [7] I. H. Inoue, I. Hase, Y. Aiura, A. Fujimori, Y. Haryuama, T. Maruyama and Y. Nishihara: Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 2539.

- [8] J. Zaanen, G. A. Sawatzky and J. W. Allen: Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 418.
- [9] 津田惟雄、那須奎一郎、藤森淳、白鳥紀一：電気伝導性酸化物（裳華房、1993 年）
- [10] 藤森淳：遷移金属化合物、「新しい配位子場の科学」田辺行人監修（講談社サイエンティフィック、1999 年）p. 63.
- [11] T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokawa, and A. Fujimori: Phys. Rev. B **52** (1995) 7934.
- [12] T. Arima, Y. Tokura, and J. B. Torrance: Phys. Rev. B **48** (1993) 17006.
- [13] F. C. Zhang and T. M. Rice: Phys. Rev. B **37** (1988) 3759.
- [14] N. F. Mott: *Metal Insulator Transitions* (Taylor & Francis, 1974) p. 124.
- [15] W. F. Brinkman and T. M. Rice: Phys. Rev. B **2** (1970) 4302.
- [16] A. Ino, T. Mizokawa, K. Kobayashi, A. Fujimori, T. Sasagawa, T. Kimura, K. Kishio, K. Tamasaku, H. Eisaki, and S. Uchida: Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 2124.
- [17] A. Fujimori, A. Ino, T. Mizokawa, C. Kim and Z.-X. Shen, T. Sasagawa, T. Kimura, K. Kishio, M. Takaba, K. Tamasaku, H. Eisaki, S. Uchida: J. Phys. Chem. Solids **59** (1999) 1892.
- [18] 富岡泰秀、吉沢英樹、三浦登：固体物理 **31** (1997) 124.
- [19] M. Takano, J. Kawachi, N. Nakanishi and Y. Tokura: J. Solid State Chem. **39** (1981) 75.
- [20] P.D. Battle, T.C. Gibb and P. Lightfoot: J. Solid State Chem. **84** (1990) 271.
- [21] M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 1105.
- [22] T. Katsufuji, Y. Taguchi and Y. Tokura: Phys. Rev. B **56** (1997) 10145.
- [23] J. M. Harris, Z.-X. Shen, P. J. White, D. S. Marshall and M. C. Shabel: Phys. Rev. B **54** (1996) R15665.
- [24] A. Ino, C. Kim, T. Mizokawa, Z.-X. Shen, A. Fujimori, M. Takaba, K. Tamasaku, H. Eisaki, and S. Uchida: J. Phys. Soc. Jpn., 印刷中.
- [25] D. S. Marshall, D. S. Dessau, A. G. Loeser, C.-H. Park, A. Y. Matsuura, J. N. Eckstein, I. Bozovic, P. Fournier, A. Kapitulnik, W. E. Spicer, and Z.-X. Shen: Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 4841.
- [26] B. O. Wells, Z.-X. Shen, A. Matsuura, D. M. King, M. A. Kastner, M. Greven, and R. J. Birgeneau: Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 964.
- [27] H. Ding, T. Yokoya, J. C. Campuzano, T. Takahashi, M. Randeria, M. R. Norman, T. Mochiku, K. Kadowaki, and J. Giapintzakis: Nature **382** (1996) 51.
- [28] N. Furukawa and M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 3331.

- [29] T. Yoshida, A. Ino, T. Mizokawa, A. Fujimori, Y. Taguchi, T. Katsufuji and Y. Tokura: 投稿中.
- [30] A. Ino, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Tamasaku, S. Uchida, T. Kimura, T. Sasagawa and K. Kishio: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 2101.
- [31] Y. Tokura, Y. Taguchi, Y. Okada, Y. Fujishima, T. Arima, K. Kumagai and Y. Iye: Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 2126.
- [32] N. Momono, M. Ido, T. Nakano, M. Oda, Y. Okajima and K. Yamaya: Physica C **233** (1994) 395.
- [33] J. W. Allen *et al.*: Phys. Rev. B **28** (1983) 5347.
- [34] O. Gunnarsson and K. Schönhammer: Phys. Rev. B **28** (1983) 4315.
- [35] A. Fujimori, T. Shimizu, and H. Yasuoka: Phys. Rev. B **35** (1987) 8945.
- [36] Y. Kuramoto and E. Müller-Hartmann: Z. Phys. **52** (1985) 122.
- [37] 川上則雄、梁成吉：固体物理 **26** (1991) 109.
- [38] B. Dardel *et al.*: Europhys. Lett. **24** (1992) 687.
- [39] 藤森淳、関山明：固体物理 **30** (1995) 763.