

## §1. 緒論

孤立近藤状態を示す可能性のある系としては不純物伝導系 (Si, Ge 等) やランダム系を除けば (これらも夫々面白い問題があるがここでは省略する。同様表面の問題も考えない) 3d, 4f, 5f 系不純物ということになる。このうち 5f 系は 3d と 4f を結ぶものとして極めて興味深い。現在までの所詳しい研究は不充分で典型的 dilute Kondo 系は見出されていない。したがって、ここでは主に 3d 系と 4f 系について考察する。

3d 系と 4f 系とを比較して先づ誰もが感ずる一番大きな相違は、3d 系に於いては (例えば最も典型的な  $\text{CuMn}$  等) 少し不純物を増すとすぐ不純物間の相互作用が孤立近藤効果を負かしてしまって 1% 領域で既に spin glass 領域に入り、孤立近藤効果を見るには ppm 濃度の薄い試料の難しい測定が必要であった (したがって得られる情報にも制限があった) のに対して 4f 系は濃度に鈍感で 100% 濃度でも所謂高濃度近藤状態、或いは近藤格子が見られ、種々の詳細な測定が行われて多くの新しい異常性が見出されていることである。この違いが何から来ているのか、それが dilute limit の特性としてどの様な違いをもたらせているのかが先づサーの問題になる。

## §2. 3d 系の近藤状態

3d 不純物系の特性 (典型的例として  $\text{Mn}^{++}$  (3d<sup>5</sup>) 及びその近傍を考える) としては大きな結晶場 (1eV の order) これは本質的には後述の c-d mixing 効果である。) と小さな l-s 結合 (100K の order) によって軌道角運動量  $\vec{l}$  は quench され、強い Hund rule によって couple した (大抵の場合は所謂 high spin state に当り、或場合は low spin state に当る状態にあると思われる。以下簡単の為前者を想定して議論を進めるが、後者の場合も本質的な違いはない) スピンの自由度だけがあるとしてよい。したがって近藤状態を与える相互作用は s-d 或いは d-d mixing interaction である。(これは普通考えられている様に同じ結晶対称性を持った状態間の一体混成と考える) しかし本質的にこれはこの二次擾動による Fermi level 近傍の散乱 matrix で置換えられ、これは良く知られた negative sign を持った c (conduction electron) - d exchange interaction である。但し通常 s-s model の様に (或いは intra-atomic Coulomb interaction の時の様な)  $\delta$ -関数型の s-wave 散乱ではなくて d-wave 散乱である。

$$H_2 = \sum_{\Gamma k k'} J_{\Gamma k k'} a_{\Gamma k' v'}^+ \vec{S} \cdot \vec{\sigma}_{v v'} a_{\Gamma k v} \quad (1)$$

但し  $\Gamma$  は d-state の作る結晶対称状態 (5ヶ) を示し、 $\lambda$  はそれ以外の状態指定量、 $v$  はスピン ( $\pm$ ) を示す。簡単には  $J_{\Gamma k k'}$  は constant としてもよい。S の増大 (或いは軌道自由度  $n = 2l + 1$ ) と共に量子効果は消えて近藤温度  $T_K$  は

$$T_K \propto n \exp[-n / \rho J] = n [e^{-1/\rho J}]^n \quad (2)$$

にしたがって急激に低下する。したがって Mn 不純物に於いては  $T_K$  は非常に低いにも拘わらず磁気相互作用は  $S^2$  に比例して増大するので ppm 領域でないと近藤状態は磁気相互作用に勝てないことになる。  $Mn^{++}$  から  $Fe^{++}$ ,  $Cr^{++}$  へと移るにつれて  $S$  が減少するが、それ以上に d-level の位置がフェルミ準位  $E_F$  に近づいて  $J$  が増大し  $T_K$  は急激に増大する。しかし乍ら Hartree-Fock の意味での virtual bound state は急速に  $E_F$  上に大きな amplitude を持ち (したがって phase shift も大きくなり大きな抵抗を与える) 実質的に近藤状態との区別はつかなくなり、むしろ前者が dominant となって high  $T_K$  というよりむしろ normal な VBS としての振舞いがみられるのみとなる。したがって典型的 dilute 近藤状態を示すのは  $Mn^{++}$  を中心とした Fe, Cr の一部で一般に  $T_K$  に比して magnetic interaction が強く、ppm 領域の観測が要求されることになる。

### §3. 4f 系の近藤状態

一方 4f 不純物の特性は小さな結晶場 (look a order) に比して一桁大きい  $l-S$  coupling (千~万度) 及びそれと same order の c-f mixing element の存在である。したがって軌道自由度もスピン自由度同様生きていて Total angular moment  $J$  でよく記述されることになる。したがって mixing interaction

$$H_{mix} = \sum V_{rk} f_r^+ A_{rk} + c.c. \quad (3)$$

の 2 次摂動により得られる c-f 散乱 Hamiltonian は (1)- 式の様な Heisenberg 型 exchange の形ではなくて所謂 Coqblin-Schrieffer 型となる。但し  $Mn^{++}$  に対応した  $Eu^{++}, Gd^{++}(4f^7)$  では  $L$  は 0 となるため (1)- 式で書ける。しかし c-f mixing は c-d mixing に比して factor 3~4 小さいため  $J$  は一桁小さくなり  $T_K$  は  $Mn^{++}$  より更に遙かに小さくなり、現実には  $Eu, Gd$  で dilute Kondo effect を示すものはない。(  $Eu$ -compounds で  $Eu^{++} \rightarrow Eu^{+++} + e(E_F)$  のエネルギー差が殆んど 0 になる所謂狭い意味での valence fluctuation を起こすものは種々みられる。その特徴は低温で  $Eu^{+++}(4f^6)$  の ground state  $S=3, L=3, J=0$  の singlet ground state が高温でエントロピー効果によって  $Eu^{++}(4f^7)$   $S=7/2$  に連続的に変化する。その過程で  $4f \rightarrow C(E_F)$  のエネルギー差は充分小さくなり、 $J$  はかなり大きくなり得るがそれでも Kondo effect はみられていない。)  $Sm$ -compounds も  $Sm^{++}(4f^6)$  と  $Sm^{+++}(4f^5, S=5/2, L=5, J=5/2$  ground state) の間の valence fluctuation を起す典型的物質であり、 $4f \rightarrow C(E_F)$  の energy 差は充分小さくなるがやはり dilute Kondo effect はみられない。中間濃度領域 (10% 前後の濃度) で抵抗の低温への上昇のみられる系があり、Kondo 効果かと考えられたものもあったが、この様な low-concentration でも valence fluctuation の状況にあって  $Sm$  に特有のフェルミ準位上の pseudo gap の効果が利いている為ではないかと現在では考えられている。(より詳しい研究が必要と思われるが) 現実には典型的 dilute Kondo effect がみられるのは  $TmS, TmSe$  を除けばすべて最も起り易い  $Ce^{+++}(4f^1)$  及び  $Yb^{+++}(4f \text{ hole}^1)$  のみである。これらでは Coqblin-Schrieffer の effective Hamiltonian は次の型になる (以下  $Ce^{+++}$  について考える。  $Yb^{+++}$  も電子とホールを入れ代えれば同じである。)

$$H_{CS} = \sum I_{rr'k} J_{rr'} A_{rk}^+ f_{jr}^+ f_{jr'} A_{r'k} + c.c. \quad (4)$$

但し  $J = 5/2$  及び  $7/2$  で Ce では前者 Yb では後者が ground level である。I は簡単な場合は略定数とみても差支えない。I は略  $100 \sim 1000$  K の order とみてよい。(4f  $\rightarrow$  C(Ef) のエネルギー差が充分小さくなった時の問題は後程述べる) したがって結晶場の splitting と same order であり、spin-orbit splitting よりかなり小さい。したがって Ce に関しては  $J = 5/2$  multiplet に制限してもそれ程悪いとは思われない。次に結晶場の splitting を 0 とおけば既に厳密解が Schlottman ( $H_{mix}$  から出発) 及び Rajan ( $H_{CS}$  から) により得られている。(1)-式の場合と逆に与えられた  $\Gamma$  状態はすべての他の  $\Gamma'$  と couple する故自由度  $n = 2J + 1$  が増えれば binding energy、 $T_K$  共急激に増大する(直列と並列の違い)  $T_K$  は (2) とは逆に次式で与えられる。

$$T_K \propto \exp[-1/n p J] \quad (5)$$

$Mn^{++}$  の時に比して  $J$  の減少を  $n^2$  で充分過ぎる程カバーして  $T_K$  は  $Mn$  の場合より遙かに大きな値となる。 $n$  が大きいときの特徴は  $\chi(T)$ 、 $C(T)/T$ 、 $M(H)/H$  に  $T$ 、 $H$  の増大と共にピークが現われることである。実験的には未だ明確にこの効果によるピークと断定出来る様なものはない。磁気相互作用は  $n$  とは無関係なので dense にしても Kondo 効果(孤立)が磁気相互作用を上回る例はかなり一般的にみられ、所謂 dense Kondo state が現われる。したがって dense にした時の一番の問題点は孤立近藤状態間の相互作用(或いは相関)である。この様な問題及び dynamical properties (こちらの方が現在は Kondo state の main problem になっている)は厳密解の方法は使えず、現在最も流行しているのが  $n$  が大きい点に注目した  $1/n$  展開の理論である。

dynamical な典型的例は光の吸収 photoemission 等の緒光学的性質の異常であるが、4f 状態はその強い多体効果が顕著に現われて観測方法の相違に応じて多彩な夫々について異った異常振舞いをみせる。特に著しいのは 4f レベルの位置でこれ又現象に応じて異った見掛けの位置を示すが、特に photoemission の main 4f peak の位置と上記  $T_K$  の式に現われる  $J$  の計算に見掛け上現われる 4f レベルの位置の矛盾は以前から指摘されて来た。これに関連して高橋は最近 CeSb の photoemission の peak と異常磁性の起源であるフェルミ準位上の p-band への p-f mixing に現われる見掛けの 4f レベルと更に上の conduction band との mixing (これは結晶場に利く)にみられる 4f レベルを求めて実験とよい対応をみせることを示している。又 photoemission の複雑な 4f に起因する peak 構造については酒井の計算がある。

以上は結晶場の splitting を 0 とした場合であるが、現実の系はこの splitting が (4)-式の coupling constant  $I$  と同程度であり、その場合は更に複雑になる。最近山田はこの場合を詳しく扱って  $T_K$  への影響を調べており、結晶場の splitting による  $T_K$  の下がりはその程大きくなく、splitting の大きさが  $T_K$  より充分大きくても lowest level だけで  $T_K$  を求めるのは  $T_K$  に対する非常な under estimation であることを示した。然しより広く結晶場と Kondo state のからみかどの様な型の異常現象をもたらしうかの詳しい研究は今後の重要な課題と思われる。実験的には CeB<sub>6</sub> 或いはその dilution  $Ce_{1-x}La_xB_6$  等の結晶場

にからんだ異常性が問題になろう。

dense Kondo state に於ける各 site の local Kondo state 間の相関及び Kondo lattice についてはこれからの問題であるが、これも前出の  $n$  が大きいこと（したがって  $1/n$  展開の可能性）が本質的に重要であることが示されつつある。実験的には  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$  についてこの問題のデータが出つつある（佐藤）が何れにせよ今後の問題である。