

周期的アンダーソン・ハミルトニアン の基底状態

京大・基研

山田 耕作

1] 対象となる実験 (物性研究 vol.37 No.5 参照)

a) 抵抗の温度変化

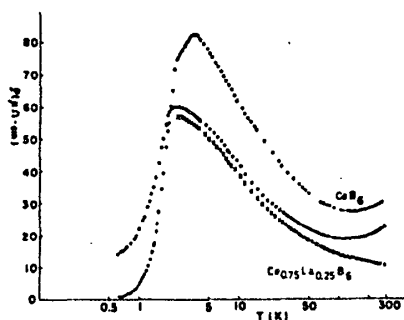


図1. CeB_6 の抵抗 ¹⁾

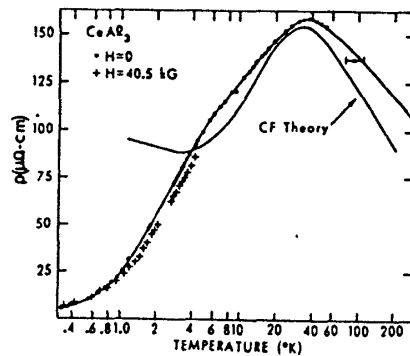


図2. CeAl_3 の抵抗 ²⁾

CeB_6 , CeAl_3 , CeAl_2 などでは、磁気モーメントを有する Ce が高濃度に周期的に配列しているにもかかわらず、低濃度の磁性不純物の近藤効果と同様の抵抗の温度変化 (T_K 以上) が観測される。この抵抗の大きさは T_K 付近でみると Ce の濃度にはほぼ比例しており、近藤効果を示す dilute alloy の磁性不純物の濃度を単に濃くした系のように見える。さらに低温では磁気的長距離秩序が現われたり (CeB_6 , CeAl_2)、常磁性のままでもコヒーレントな状態になったり (CeAl_3)、超伝導になったり (CeCu_2Si_2) して、周期系の特徴が現われて抵抗は急減する。

b) 低温で T に比例する比熱 γ の T が異常に大きく、 $1\text{ J/K}^2\text{mole}$ にも達する。

その他、多くの物質で種々の物理量が測定されている。物性研究 vol.37 No.5 に詳細な報告がある。

2] Periodic Anderson Hamiltonian と種々の基底状態

上のようないわゆる "Dense Kondo" 系を記述しうるものとして、1 個の磁性不純物に対する Anderson Hamiltonian を周期的に各格子点に並べた次の Hamiltonian を考える。

$$H = \sum_{k,\alpha} \epsilon_k n_{k\alpha} + \sum_{i,\alpha} E_0 n_{i\alpha} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{i,k,\alpha} \left(e^{-ikR_i} a_{i\alpha}^\dagger c_{k\alpha} + e^{ikR_i} c_{k\alpha}^\dagger a_{i\alpha} \right),$$

$$n_{i\alpha} = a_{i\alpha}^\dagger a_{i\alpha}, \quad n_{k\alpha} = c_{k\alpha}^\dagger c_{k\alpha}. \quad (1)$$

式(1)は、同一格子点上ではクーロン反発力 U をもつ局在軌道 E_0 が伝導電子 E_k と V で混成している状態を記述する。特に、局在レベル E_0 がフェルミ面より充分下にあり、 U が充分大きい時には局在スピンの各格子点に存在し、それらが互いに、伝導電子との $s-f$ 交換相互作用を通して、 $RKKY$ 相互作用をするKondo latticeとも呼ばれる系を記述する。式(1)では軌道縮退を無視しているが、稀土類金属に対するHamiltonianを単純化したものと考えることができる。さらに局在軌道間のtransferを入れれば一般的になり、遷移金属の重要な性質を記述していると考えられる。

さて、問題は式(1)の基底状態を求めることであるが難しい。まず、簡単に様子を見ておくことにしよう。周期的アンダーソン・ハミルトニアン¹⁾の基底状態は次の2つのパラメータで大体記述できるだろう。① $RKKY$ 相互作用による磁気的長距離秩序を支配するパラメータ $k_B T_C \cong J(Q) S^2$, (Q は最大の $J(\mathbf{k})$ を与える波数ベクトル, S は局在スピンの大きさで縮退なければ $S=1/2$) と ② 近藤効果²⁾を記述するパラメータ $k_B T_K = D e^{-\frac{\Delta}{2T_0}}$. (ρ は伝導電子のフェルミ面での状態密度, $T_0 = 2V^2(-1/E_0 + 1/(E_0+U))$ である。)を用いて図るのように分類されるであろう。 $\Delta = \pi \rho V^2$, D は伝導電子のバンド巾。

①の実験のいわゆるdense Kondo系を議論するため、 $U \rightarrow \infty$ とすると
 $k_B T_K = D e^{-\frac{\pi E_0}{2U}}$, $T_0 = -\frac{2V^2}{E_0}$ となる。

実験で示された電気抵抗の異常が観測されるためには T_K が数十度より低い必要があるから、 $|E_0|/\Delta \geq 5$ でなければならない。 T_K が低くても高温で長距離秩序が出現してしまえば近藤効果の出番がないので T_C より T_K が T_C と同程度ないしは小さくなる必要がある、これは Ce のように局在スピンの小さい系では $J(Q)S^2$ が小さいためと考えられる。

Gd や重い稀土類金属、 Tb , Dy 等では通常高温で長距離秩序をもつ。その温度は

Gd で約300 Kである。 Gd では $S=7/2$, Ce では $S=1/2$ であり、orderする温度が S^2 でscaleされるとするとそれは Ce に対し、6 Kになる。また、de Gennes factor $(g-1)^2 J(J+1)$ でscaleした常磁性ネーリ-温度は約3 Kになる。したがって磁気的長距離秩序の温度が T_K より低くてもそう不自然ではない。 $RKKY$ 相互作用が主として格子間のスピンの相互作用を支配している系で、 Ce のように局在スピンの小さい場合には、温度を下げていくと近藤効果が先に現われ、より低温で長距離秩序が発生することになる。ただし、 $J(Q)$ は結晶構造、バンド構造によって定量的に決まるので、 $CeAl_3$ のように長距離秩序が起りにくい場合は $J(Q)$ 自体の検討や他の特殊な事情を考慮する必要があるかもしれない。

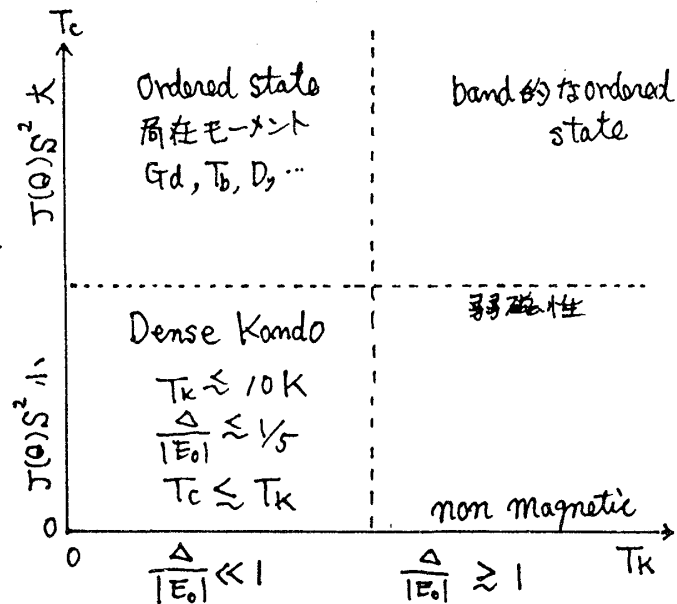


図3. 周期的アンダーソン・ハミルトニアン¹⁾の基底状態

3] 基底状態の計算

T_k 付近ないしは高温の振舞は磁気的不純物の集団として大ざっぱには記述できるとしても、基底状態がどんな電子状態であるかが残された重要な問題である。まず、山田、芳田による議論³⁾を簡単に紹介しよう。

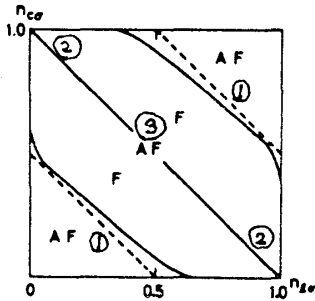


図4 Phase diagram which indicates the larger susceptibility of χ_0^0 and χ_G^0 . χ_0^0 and χ_G^0 denote, respectively, the uniform or ferromagnetic susceptibility and the staggered or antiferromagnetic susceptibility in the unperturbed state. The conduction band is assumed to have a constant density of states and satisfy the relation $\epsilon_{k+G} = -\epsilon_k$. $V=0.2$.

周期的 Anderson Hamiltonian の基底状態は伝導電子のバンド構造に依存するから、簡単な場合として少し特殊ではあるが、次の条件を満たすと仮定する。

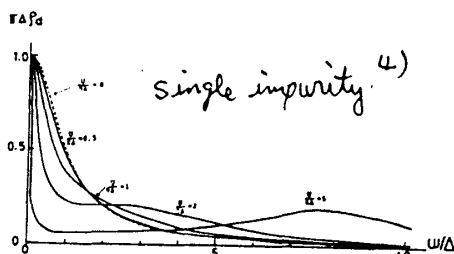
$$\epsilon_{k+G} = -\epsilon_k, \quad G \text{ は逆格子} \quad (2)$$

ベクトルの半分である。これは最近接格子点にのみ transfer する simple cubic や body centered cubic lattice にあてはまる。 $U=0$ の無擾動系の帯磁率を比較して order した場合の基底状態を示したのが図4である。 n_{ca} と n_{la} は夫々スピンの各格子点における平均伝導電子と局在電子の数である。

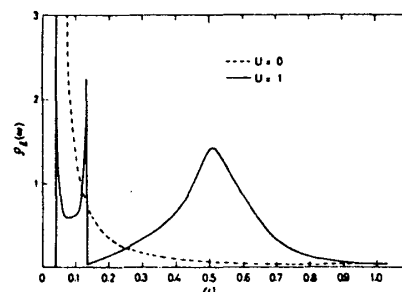
① 図4の①で示された破線 $n_{ca} + n_{la} = 1/2$ 以上は無擾動系の反強磁性帯磁率が Nesting の効果で対数発散する。それ故、この場合は Hartree Fock 近似によって求まる反強磁性状態に近い基底状態が実現すると考えられる。

② 直線 $n_{ca} + n_{la} = 1$ (各格子点当りの電子数 $N_e/N = 2$ で half-filled の場合) 上^④で②で示した局在電子数または局在正孔数が小さい場合は低密度近似を用いて議論ができる。一般には常磁性的な基底状態が実現し、局在 level の位置 E_0 を大きくしていくと自己エネルギーの増加により、 $\Delta \log U$ の形で上昇することかわかる。

③ 図4の中心②で示した点は最も対称性のよい場合で、常に格子点には平均1個の局在電子と伝導電子が存在する。 $E_0 = -U/2$ の条件のもとで U を増加させていくと、 U の小さい時の常磁性的状態から、 U の大きい極限では Nesting によって反強磁性的秩序が起ると考えられる。この場合最も注目すべきことは U を大きくしていても、 $U=0$ で生じた混成による gap が常磁性的状態である限りは残ることが証明されることである。 U が大きくなると共に最小 gap の位置は Fermi 面付近の反強磁性による gap の位置に移行する。1次元や2次元の正方格子では $U \rightarrow \infty$ の反強磁性的秩序による gap に連続的につながることが期待される。



single impurity⁴⁾



periodic system³⁾

図5 Density of states of the localized electrons, $\rho_L(\omega)$, as a function of ω , for one-dimensional case ($c_k = -\cos k$). $U=0$ and $U=1$, $V=0.2$, $N_e/N=2$.

前頁図5に③に述べた電子・正孔対称が成立する系での局在電子に対する状態密度を示した。計算は1次元の伝導電子のバンド $\epsilon_k = -\cos k$ を用い、 U に関する2次の局在電子の自己エネルギーをくり込んでおこなった。図は U の正負に関して対称で、 $U=0$ がフェルミ面の位置である。 U が大きい時、 $U=\pm U/2$ 付近に局在スピンの形成に対応するピークと、フェルミ面にできた gap の近くにもピークがある。図5では1次元のバンドを用いたため、singular な形もしているが (gap 近くのピークが)、この特殊な事情と gap の存在とのせきと左に示した single impurity に対する同様の計算で求めた局在電子の状態密度にきわめて類似した構造も図5は示している。

図5の場合、 $U/2$ を大きくしていくとフェルミ面付近にある gap によるエネルギーの下りを維持しつつ電子構造が変化していくと考えられる。 $V=0$ のときとは違って、局在電子 (U が大きい時は局在スピン) の運動は混成によるエネルギーの割得と壊さないように制限されたものとなり、自由スピンではありえない。同様に伝導電子の運動も制限され局在スピンと結合した重いフェルミ流体のようなものと考えられる。フェルミ面近くの小さく鋭いピークは磁気的な相互作用に由来しており、^{この系は}磁気的な励起として大きな化熱の γ と与えると考えられる。前頁の2つの図が示すようにフェルミ面近くの鋭いピークはあくまでも局在電子 (Dense kondro 系では f -電子) によるものである。もし、伝導電子のバンドとして式(2)に仮定した対称的なものではない一般的なバンドを用いると、一般には金属的になるとと思われる。その場合も含め、周期的なアンダーソン・ハミルトニアンで、長距離秩序が弱い場合の基底状態の電子構造を明らかにすることが今後の重要な課題である。

4] 電荷揺動に対する screening の効果

今まで、 E_F がフェルミ面に近く、格点当たりの局在電子数が整数でない "intermediate valence" と呼ばれる場合についてはあからさまには議論しなかった。CePd, CeN, SmPd, や TmSe 等では f -level がフェルミ面に近く、 f 電子が site 間を移動していると考えられている。現実には、 f -level の位置を決めること自体、光電子放出等の実験とも関連して興味ある問題であるが、ここでは単に f 電子の移動が伝導電子による screening の効果によって、遅くなることを議論する。

① mixing に対する screening 効果^{5), 6)}

f 電子が伝導帯に移る時、同じ site の伝導電子の軌道は対称性が異なるため、まわりの伝導電子によって作られる軌道に移ると考えられる。そうすると f 電子の抜けた site は電荷をもち、それは伝導電子を引きつけ、screen される。この時、主に screen する sd や $6s$ 軌道の電子の phase shift を δ_k とすると、mixing V は screen する伝導電子の重なり積分によって reduce され、次の $\tilde{V}$ となる。

$$\tilde{V} = V \left(\frac{\tilde{\Delta}}{D} \right)^K, \quad K = \sum_l (2l+1) \left(\frac{\delta_k}{\pi} \right)^2, \quad \tilde{\Delta} = \pi \rho \tilde{V}^2 \text{ である.}$$

..... (3)

δ_k の値は Friedel sum rule によって定まる。上の効果は縮重度の小さい時に大きい。

②狭いバンドのtransfer t に対する screening 効果⁷⁾

式(1)では局在電子間の直接のtransfer t を無視したが、今、小さいが有限であると
する。 $\uparrow$ 電子の正孔がsite 1から、site 2に移動したとすると、1のsiteで $\uparrow$ 正孔をscreen

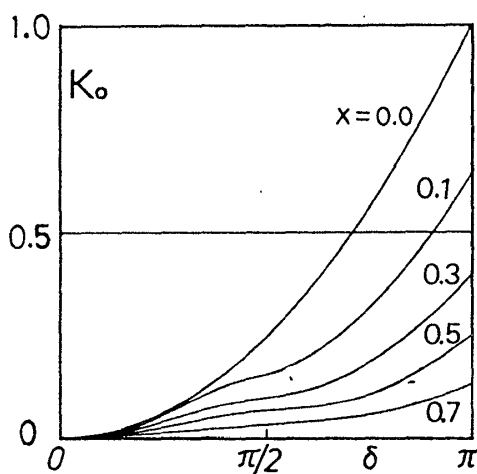


図 6

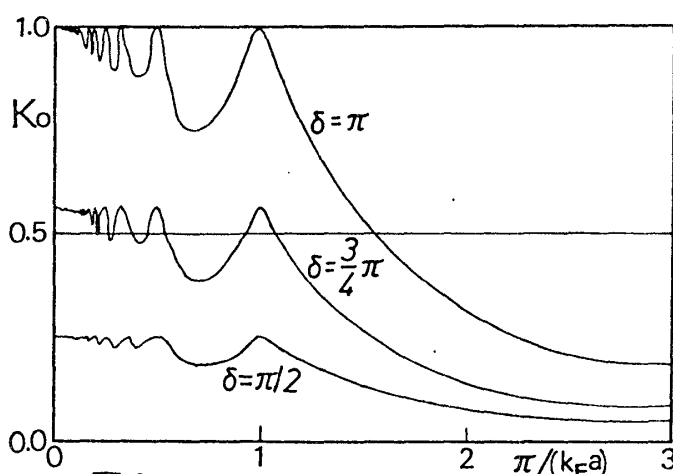


図 7

していた伝導電子は、最終的にはsite 2に移動して正孔をscreenする。つまり、 $\uparrow$ 正孔は伝導電子のscreening cloudを伴って移動する。この時、 $\uparrow$ 正孔の真のtransferの大きさはscreening cloudの重なり積分だけ小さくなる。この重なり積分は $\uparrow$ 正孔の寿命が長い程小さくなり、真のtransfer $\tilde{t}$ で寿命が決まるとすると $\tilde{t}=0$ では直交する。このように問題は一般化された直交定理⁸⁾の応用問題となる。結果はsite間の距離を a として次式で与えられる。ただし、球対称のpotentialを仮定し、 l_0 以外の δ_l は0とした。

$$\tilde{t} = t \left(\frac{t}{D} \right)^{K(1-K)}, \quad K < 1 \quad (4)$$

$= 0$, $K \geq 1$, D は伝導電子のバンド巾。ここで、

$K = 2(2l_0 + 1) K_0(x, \delta)$ であり、 $K_0(x, \delta)$ は図6.7及び次式で与えられる。

$$K_0(x, \delta) = \left\{ \frac{1}{\pi} \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{1-x} \tan \delta}{\sqrt{1+x} \tan^2 \delta} \right] \right\}^2, \quad \delta \leq \pi/2. \quad (5)$$

$$= \left\{ \frac{2}{\pi} \tan^{-1} \sqrt{\frac{1-x}{x}} - \frac{1}{\pi} \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{1-x} |\tan \delta|}{\sqrt{1+x} \tan^2 \delta} \right] \right\}^2, \quad \delta > \pi/2.$$

ここで、 $x = j_0^2(k_F a)$ で、 j_0 は $l=0$ のspherical Besselである。我々(山田、桜井、竹茂)の結果は直交定理を用いて、 K が閉じた形で正しく求まった点に利点があり、整数の電荷をもつ荷電粒子の運動にも適用できる。 δ が小さい時は近藤⁹⁾の結果と一致する。一般に式(4)で与えられるように $\tilde{t}$ が小さくなり、バンド巾が狭くなり、massが重くなる。注目すべきことは $K=1$ で局在が起ることであり、例えば、2価の電荷が σ 電子で遮蔽される時は $l_0=0$ として、図6.7で $K_0 \geq \frac{1}{2}$ の時に局在する。この事実はCuやNiのresonant photoemissionで観測されているsatelliteの起源であるtwo hole bound stateが局在する理由がも知れない。一価の電荷の時は $K < 1$ となり局在は起らない。

はじめに少しふれた CeCu_2Si_2 の超電導と興味ある現象やその他にも言及すべきであるが、科研費研究会報告 (物性研究 37, No.5 及び 40, No.2) を見ているべきらしい。

References

- 1) N. Sato, et al. "Valence Fluctuation in Solids" (1981), 259.
- 2) A.S. Edelstein et al. Solid State Comm. 15 (1974) 81.
- 3) K. Yamada and K. Yosida, "Electron Correlation and Magnetism in Narrow-Band Systems" ed. by T. Moriya, Springer-Verlag. P210.
- 4) K. Yamada, Prog. Theor. Phys. 53 (1975) 970.
- 5) F. D.M. Haldane, Phys. Rev. B15 (1977) 281, 2477.
- 6) K. Yamada and K. Yosida, Prog. Theor. Phys. 62 (1979) 363.
- 7) K. Yamada, A. Sakurai and M. Takeshige, Prog. Theor. Phys. 投稿中.
- 8) K. Yamada and K. Yosida, Prog. Theor. Phys. 68, (1982) 1504.
- 9) J. Kondo, Physica 84B (1976) 40, 207.