

(5f)ⁿ配置の不純物による近藤効果

東工大理 古賀幹人

1 はじめに

近藤効果とは、低温で局在モーメントの消失をひき起こす電子多体効果であるが、その現れ方は不純物の構造によってバラエティーに富むものと考えられる。特に、ウランは5f軌道に2個ないし3個の電子を有し、フント結合によって多重項をつくる。この点で4f¹配置でフント結合が効かないセリウムと大きく異なる。そこで、このような不純物の複雑な原子構造に起因する近藤効果はどのようなものかを調べるのが、この研究の課題である。

現実の効果を考慮した理論的研究では、d系においてフント結合の効果を調べた岡田と芳田[1]の仕事があるが、より一般的な観点から考察したのはNozièresとBlandin[2]である。彼らによれば、伝導電子の散乱チャンネルの数(N_{ch})と局在スピンの大きさ(S)によって近藤効果に定性的な違いがある。すなわち、 $N_{\text{ch}} = 2S$ のときのみ局在モーメントの消失が完全に起こる。一方、 $N_{\text{ch}} < 2S$ および $N_{\text{ch}} > 2S$ のときは不完全消失であり、特に後者の場合は低温での振る舞いが非フェルミ流体になることが知られている。

最近Cox[3,4]によってウラン系で $N_{\text{ch}} = 2$ 、 $S = 1/2$ の状況が実現しているのではないかと、という指摘がある。彼が調べたのは、立方晶の強い結晶場中の5f²配置の場合の、非クラマース二重項と伝導電子の部分波との交換相互作用である。実験的には $\text{U}_x\text{Th}_{1-x}\text{Ru}_2\text{Si}_2$ [5,6]や $\text{Y}_{1-x}\text{U}_x\text{Pd}_3$ [7]のような希薄合金でこのことを示唆する報告があるが、1個の不純物による効果かどうかはいまだにわかっていない。

そこで、このような非フェルミ流体の問題と関連してこの研究において特に明らかにしたいと考えているのは次のことである。[8]

1. ウラン系の近藤効果は3d系のそれとどう違うか?
2. f電子が偶数個と奇数個の場合で近藤効果はどう違うか?

また、ここでは、f電子2個の場合に取り扱うモデルについて、Coxのモデルを次の点で拡張している。

- (1) 局在電子状態は基底状態の非クラマース二重項だけでなく、第1励起状態に一重項がある場合を考え、その交換相互作用に対する寄与も考慮する。
- (2) 交換相互作用を導出する際に、中間状態について基底状態だけでなく全ての寄与を考慮する。
すなわち、結晶場が強いという仮定をしない。

(1)を考慮した系については、3章で正方晶および六方晶の場合を考える。一方、(2)を考慮した系については、4章で立方晶の結晶場中の非クラマース二重項を調べ、f電子3個から成るクラマース二重項との比較をする。このように多くのことを考慮するとモデルは複雑になるが、そのねらいは現実の系で非フェルミ流体が本当に実現するかどうかを明らかにすることにある。

2 有効交換相互作用の導出

最初、結晶場がない場合について考える。出発点のモデルは、スピン軌道相互作用とフント結合を考慮したアンダーソン・モデルであるが、次のような手続きを経て単純化する。まず、f電子の固有状態をj-j結合によって決める。これは、スピン軌道相互作用がフント結合よりも強いと仮定していることになる。すなわち、1粒子状態はスピンと軌道が結合した状態を取る。さらに、エネルギー的に低い、全角運動量が $J = 5/2$ の状態に限ることにする。これをもとにして多重項がつくられ、固

有状態は全角運動量 J で表される。伝導電子の方も、伝導バンドと不純物軌道と同じ対称性をもつものが f 電子との混成が大きいので、全角運動量が $j = 5/2$ の部分波に限る。このような手続きによって簡単化したアンダーソン・ハミルトニアンは次のようになる。

$$H = H_k + H_f + H_{\text{mix}}, \quad (2.1)$$

$$H_k = \sum_{km} \epsilon_k a_{km}^\dagger a_{km}, \quad (2.2)$$

$$H_f = E_f n_f + \frac{U}{2} (n_f^2 - n_f) - \frac{J_H}{2} \left(2[S_f^2]_{J=5/2} + \frac{n_f^2}{2} - 2n_f \right), \quad (2.3)$$

$$H_{\text{mix}} = \sum_{km} \left(v_k a_{km}^\dagger f_m + \text{h.c.} \right). \quad (2.4)$$

ここで、 H_k および H_f は伝導電子および f 電子のエネルギーを表す。 H_{mix} は伝導電子と f 電子の混成を表す。 k は波数、 m ($= 5/2, 3/2, \dots, -5/2$) は j ($j = 5/2$) または J ($J = 5/2$) の z 成分である。 E_f はスピン軌道相互作用を取り込んだ軌道のエネルギーである。 H_f の第 2 項および第 3 項は不純物原子上のクーロン相互作用の直接項および交換項を表す。 n_f は f 電子の数を表す。 $[S_f^2]_{J=5/2}$ は $J = 5/2$ の f 電子だけから多重項がつけられることを表し、 J と次のような関係がある。

$$[S_f^2]_{J=5/2} = \frac{3}{4} n_f + \frac{1}{49} (J^2 - \frac{35}{4} n_f). \quad (2.5)$$

次に、 $|E_f|$ と U が v_k より非常に大きいと仮定し、Schrieffer-Wolff 変換を介して有効交換相互作用を導出する。最も安定な配置 f^n に対して $J_H \ll U$ ならば、その安定条件は $[E_f + (n-1)U](E_f + nU) < 0$ と与えられる。ここでフェルミ・エネルギーをエネルギーの原点にとった。このような仮定と条件のもとで、 f^{n-1} と f^{n+1} の中間状態を全て考慮し、局在 f 電子の基底状態に対する有効交換相互作用は、 $|v_k|$ の 2 次のオーダーで次のような形で与えられる。

$$H = H_k + H_f + H_{\text{ex}}, \quad (2.6)$$

$$H_{\text{ex}} = J_0 \sum_{\substack{kk' \\ mm'}} a_{k'm'}^\dagger a_{km} T_{m'm}, \quad (2.7)$$

ただし

$$T_{m'm} = \frac{2}{35} \left[\sum_{p=1}^5 \sum_{q=-p}^p (-1)^q A_p(j_{-q}^{(p)})_{m'm} J_q^{(p)} + A_0 \right]$$

で、 $m' - m = -q$ である。 J_0 は正の結合定数で、 f^n 配置に対して $J_0 = -|v_{k_F}|^2 U / [E_f + (n-1)U](E_f + nU)$ となり、 ϵ_k 依存性は無視している。 k_F はフェルミ面での波数である。係数 A_p は Clebsch-Gordan 係数に関係しており、フント結合の効果は J_0 でなく、 A_p の方に入っている。 $j_{-q}^{(p)}$ および $J_q^{(p)}$ はそれぞれ伝導電子および f 電子に対するテンソル演算子であり、次の公式によって与えられる。

$$(-1)^p \sqrt{\frac{(2p-1)(2p-3)\cdots 3 \cdot 1}{2p(2p-2)\cdots 2}} J_+^p = J_-^{(p)}, \quad (2.8)$$

$$[J_-, J_q^{(p)}] = \sqrt{(p+q)(p-q+1)} J_{q-1}^{(p)} \quad (q < p). \quad (2.9)$$

局在 f 電子の基底状態は f^1 、 f^2 および f^3 ではそれぞれ $J = 5/2$ 、 $J = 4$ および $J = 9/2$ で表されるが、これらの違いは係数 A_p に現れ、交換相互作用の形は同じである。以下に、このテンソル形式の交換ハミルトニアン (2.7) を結晶場のある系に適用して近藤効果を調べる。

3 強い結晶場に対するモデル

ここでは、正方晶および六方晶の結晶場中の f^2 配置の系について考える。図1のように、基底状態を非クラマース二重項とし、それが第1励起状態の一重項と磁氣的に結合している。具体的には、正方晶では

$$|E_{\pm}\rangle = \alpha|\mp 3\rangle + \beta|\pm 1\rangle, \quad |B\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|-2\rangle \quad (3.1)$$

とし、六方晶では

$$|E_{\pm}\rangle = \alpha|\pm 4\rangle + \beta|\mp 2\rangle, \quad |B\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|3\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|-3\rangle \quad (3.2)$$

とする。各状態の右辺のブラケットは $J=4$ の状態の z 成分を表す。また、 $\alpha^2 + \beta^2 = 1$ であり、2つのレベル間の間隔を Δ とする。

前章で求めた交換ハミルトニアン (2.7) は2つのレベルの間の遷移を与える。この系における有効交換相互作用は、 $\langle E_{\pm}|J_q^{(p)}|E_{\pm}\rangle$ 、 $\langle E_{\pm}|J_q^{(p)}|E_{\mp}\rangle$ および $\langle E_{\pm}|J_q^{(p)}|B\rangle$ を直接計算することによって得られる。さらに、結晶場が強いと仮定して交換相互作用の中間状態として f^1 配置の基底状態のみを考慮すると、伝導電子の寄与はその状態と同じ対称性を持たない部分波に限られる。その結果、導かれた有効交換相互作用の形は正方晶、六方晶のどちらの場合も同じになる。簡単のために、結合定数のある領域に限定すると、Wilson の数値繰り込み群の手続きにしたがって変換したハミルトニアンは次のようになる。

$$H_{N+1} = \Lambda^{1/2} H_N + \sum_{\sigma\mu} (f_{N+1,\sigma\mu}^{\dagger} f_{N\sigma\mu} + \text{h.c.}), \quad (3.3)$$

および

$$\begin{aligned} H_0 = & \Delta|B\rangle\langle B| + J \sum_{\sigma\mu} f_{0\sigma'\mu}^{\dagger} f_{0\sigma\mu} \left(\frac{\sigma}{2}\right)_{\sigma'\sigma} \cdot S \\ & + K \left[\sum_{\sigma} (f_{0\sigma 1}^{\dagger} f_{0\sigma 2} m_{-} + f_{0\sigma 2}^{\dagger} f_{0\sigma 1} m_{+}) \right. \\ & \left. + (f_{0\uparrow 1}^{\dagger} f_{0\uparrow 2} - f_{0\downarrow 1}^{\dagger} f_{0\downarrow 2}) \tilde{m}_{-} + (f_{0\uparrow 2}^{\dagger} f_{0\uparrow 1} - f_{0\downarrow 2}^{\dagger} f_{0\downarrow 1}) \tilde{m}_{+} \right]. \end{aligned} \quad (3.4)$$

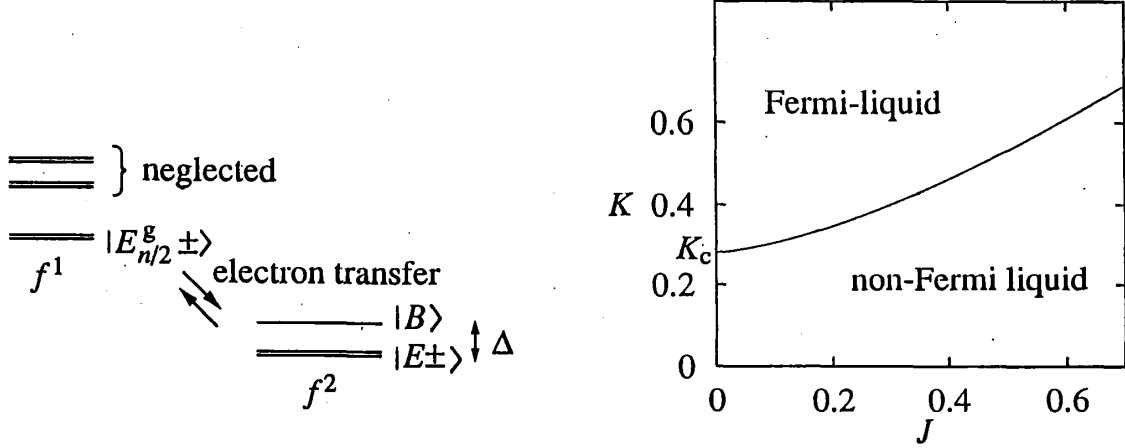
ここで、 $f_{n\sigma\mu}^{\dagger}$ は Wilson 流に対数分割した伝導バンドに由来する伝導電子に対する生成演算子であり、擬スピン σ ($= \uparrow, \downarrow$) とチャンネル μ ($= 1, 2$) の自由度をもつ。 S 、 $m_{\pm}$ および $\tilde{m}_{\pm}$ は局在モーメントに関する演算子であり、次のように定義される。

$$\begin{aligned} S_z = & \frac{1}{2}(|E_{+}\rangle\langle E_{+}| - |E_{-}\rangle\langle E_{-}|), \quad S_{+} = |E_{+}\rangle\langle E_{-}|, \quad S_{-} = |E_{-}\rangle\langle E_{+}|, \\ m_{+} = & |E_{+}\rangle\langle B| + |B\rangle\langle E_{-}|, \quad m_{-} = |B\rangle\langle E_{+}| + |E_{-}\rangle\langle B|, \\ \tilde{m}_{+} = & |E_{+}\rangle\langle B| - |B\rangle\langle E_{-}|, \quad \tilde{m}_{-} = |B\rangle\langle E_{+}| - |E_{-}\rangle\langle B|. \end{aligned} \quad (3.5)$$

H_0 の第2項は $E_{\pm}$ のみに関する交換、第3項は $E_{\pm}$ と B の間の交換を表す。

低温の振る舞いは H_N の固定点によって与えられるが、これは結合定数 J および K と、 $E_{\pm}$ と B のエネルギー間隔 Δ に依存する。図2はその相図である。 $K=0$ のときは Cox のモデルと等価であり、 S の自由度が残る非フェルミ流体が実現する。 Δ が K に比べて非常に大きいときも同様の非フェルミ流体が実現されるが、 Δ があまり大きくない場合は、フェルミ流体の支配する領域が大きくなる。2

つの領域の境界は、 J と K の大きさが同じ程度のところである。このように、 f^2 配置の基底状態の非クラマース二重項のみの寄与によって実現される非フェルミ流体は、第1励起状態の一重項からの寄与がある程度大きければ不安定になることが結論される。



第1図: 考慮する f^2 配置の状態と中間状態の f^1 配置

第2図: フェルミおよび非フェルミ流体の安定領域の相図

4. クラマース二重項と非クラマース二重項の比較

次に、立方晶の結晶場中の f^2 配置と f^3 配置について二重項だけの系を考える。有効交換相互作用を導出する際に、今度は結晶場が強いという仮定をせず、中間状態の全てを考慮した。ここでは、求めた有効交換相互作用に基づく数値繰り込み群に対するハミルトニアンを挙げ、その計算結果を簡単に示す。

4.1 f^2 非クラマース二重項による近藤効果

四重極モーメントによって区別される二重項をスピン演算子 S ($S = 1/2$) で表すと、解くべきモデルは次のように与えられる。

$$H_{N+1} = \Lambda^{1/2} H_N + \sum_{\sigma\mu} \left[(f_{N+1,\sigma\mu}^\dagger f_{N\sigma\mu} + g_{N+1,\mu}^\dagger g_{N\mu}) + \text{h.c.} \right], \quad (4.1)$$

および

$$H_0 = H_{0,\text{iso}} + H_{0,\text{aniso}}, \quad (4.2)$$

$$H_{0,\text{iso}} = J_\alpha \sum_{\mu} \left[-f_{0\uparrow\mu}^\dagger f_{0\downarrow\mu} S_- - f_{0\downarrow\mu}^\dagger f_{0\uparrow\mu} S_+ + (f_{0\uparrow\mu}^\dagger f_{0\uparrow\mu} - f_{0\downarrow\mu}^\dagger f_{0\downarrow\mu}) S_z \right], \quad (4.3)$$

$$H_{0,\text{aniso}} = \sum_{\mu} \left[J_\beta (f_{0\uparrow\mu}^\dagger f_{0\downarrow\mu} - f_{0\downarrow\mu}^\dagger f_{0\uparrow\mu}) (S_+ - S_-) + J_\gamma (g_{0\mu}^\dagger f_{0\downarrow\mu} + f_{0\downarrow\mu}^\dagger g_{0\mu}) (S_+ + S_-) + J_\delta (g_{0\mu}^\dagger f_{0\uparrow\mu} + f_{0\uparrow\mu}^\dagger g_{0\mu}) S_z \right]. \quad (4.4)$$

ここで、 σ ($= \uparrow, \downarrow$) は四重極モーメントに相当する擬スピンであり、 μ ($= 1, 2$) はチャンネルを表す。伝導電子に対する生成演算子 $f_{\sigma\mu}^\dagger$ および $g_{\sigma\mu}^\dagger$ はそれぞれ Γ_8 および Γ_7 の対称性に属する部分波に対応す

る。 $H_{0,\text{iso}}$ については、結晶場が強いという仮定のもとで導かれた Cox の 2 チャンネル・モデルと同じであり、 $J_\alpha > 0$ で、 Γ_8 の対称性に属する伝導電子のみが寄与する。 $H_{0,\text{aniso}}$ は異方的な交換相互作用と Γ_7 の対称性に属する部分波の寄与を表す。

Cox のモデルで実現される非フェルミ流体の状態が $H_{0,\text{aniso}}$ の摂動によってどうなるかを示したのが、図 3 である。 $H_{0,\text{iso}}$ の与える縮退したエネルギー準位が、繰り込みの初めでは、この摂動のせいで分裂する。しかし、繰り込みを進めていくと、固定点でそのエネルギー準位の縮退を回復し、 $H_{0,\text{iso}}$ だけの場合とまったく同じになる。したがって、 $H_{0,\text{aniso}}$ の寄与は irrelevant である。つまり、Cox のモデルでは伝導電子を Γ_8 対称性の部分波に限っていたのであるが、 Γ_7 対称性の部分波を考慮しても、それは局在モーメントの消失に何の寄与もしないということになる。また、フント結合の効果も考慮しても、結合定数が少し変化するだけで、この結果は変わらない。

4.2 f^3 クラマース二重項による近藤効果

磁気的モーメントによって区別される二重項を 4.1 と同様に S で表すと、解くべきモデルは次のように与えられる。

$$H_{N+1} = \Lambda^{1/2} H_N + \sum_{\sigma\nu} (f_{N+1,\sigma\nu}^\dagger f_{N,\sigma\nu} + \text{h.c.}), \quad (4.5)$$

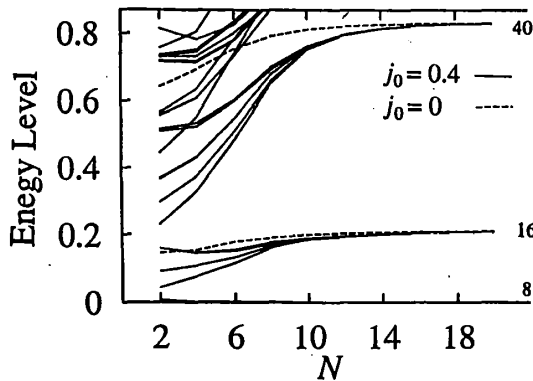
および

$$H_0 = H_{0,\text{sp}} + H_{0,\text{ch}}, \quad (4.6)$$

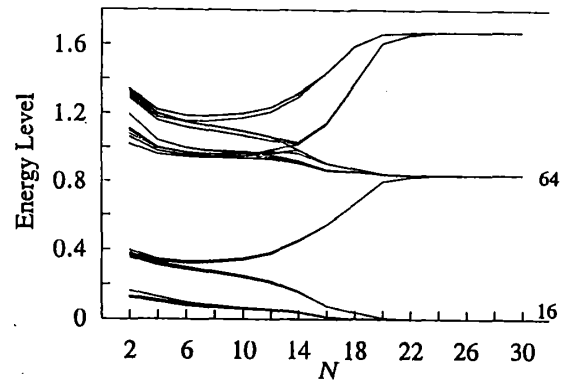
$$H_{0,\text{sp}} = \sum_{\nu} \left[J_{\perp\nu} (f_{0\uparrow\nu}^\dagger f_{0\downarrow\nu} S_- + f_{0\downarrow\nu}^\dagger f_{0\uparrow\nu} S_+) + J_{z\nu} (f_{0\uparrow\nu}^\dagger f_{0\uparrow\nu} - f_{0\downarrow\nu}^\dagger f_{0\downarrow\nu}) S_z \right], \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} H_{0,\text{ch}} = & K_1 \left[(f_{0\uparrow 1}^\dagger f_{0\downarrow 2} + f_{0\uparrow 2}^\dagger f_{0\downarrow 1}) S_- + (f_{0\downarrow 2}^\dagger f_{0\uparrow 1} + f_{0\downarrow 1}^\dagger f_{0\uparrow 2}) S_+ \right] \\ & + K_2 \left[(f_{0\downarrow 3}^\dagger f_{0\uparrow 1} + f_{0\downarrow 1}^\dagger f_{0\uparrow 3}) S_- + (f_{0\uparrow 1}^\dagger f_{0\downarrow 3} + f_{0\uparrow 3}^\dagger f_{0\downarrow 1}) S_+ \right] \\ & + K_3 \left[(f_{0\downarrow 2}^\dagger f_{0\uparrow 3} + f_{0\downarrow 3}^\dagger f_{0\uparrow 2}) S_- + (f_{0\uparrow 3}^\dagger f_{0\downarrow 2} + f_{0\uparrow 2}^\dagger f_{0\downarrow 3}) S_+ \right] \\ & + K_4 \left[(f_{0\uparrow 1}^\dagger f_{0\uparrow 2} - f_{0\downarrow 1}^\dagger f_{0\downarrow 2}) + (f_{0\uparrow 2}^\dagger f_{0\uparrow 1} - f_{0\downarrow 2}^\dagger f_{0\downarrow 1}) \right] S_z. \end{aligned} \quad (4.8)$$

ここで、 σ は磁気モーメントに関する擬スピンを表し、 $\nu (=1,2,3)$ はチャンネルを表す。各チャンネルに属する部分波は時間反転のペアとなり、 $f_{\sigma 1}^\dagger$ は Γ_7 、 $f_{\sigma 2}^\dagger$ と $f_{\sigma 3}^\dagger$ は Γ_8 の対称性に属する部分波に対応する。 $H_{0,\text{sp}}$ の結合定数について $J_{z1} < 0$ 、 $J_{z2} > 0$ および $J_{z3} > 0$ は計算によって導かれる。もしフント結合 J_H を 0 にすれば、 $H_{0,\text{sp}}$ のみが残りと、結合定数は $J_{\perp 2} = J_{\perp 3}$ および $J_{z2} = J_{z3}$ となり、2 チャンネル・モデルと等価になる。 $H_{0,\text{ch}}$ は J_H が有限のときに初めて現れる。また、フント結合は $H_{0,\text{sp}}$ に異方性をもたらす。実は、図 4 で示されるように、このフント結合の効果によって、低温で有効な伝導電子のチャンネルは 1 つになり、局在モーメントは完全に消失する。つまり、この場合はフェルミ流体が実現するということになる。



第3図: 数値繰り込み群によるエネルギー準位
結合定数は $J_\alpha = 0.4$, $J_\beta = (-5/16)j_0$, $J_\gamma = (-\sqrt{5}/4)j_0$, $J_\delta = (-\sqrt{5}/2)j_0$ である。右端の数字は縮退度である。 $\Lambda = 3$ とした。



第4図: 数値繰り込み群によるエネルギー準位
結合定数は $J_{11} = J_{21} = -0.5$, $J_{12} = J_{13} = J_{22} = J_{23} = 1.0$, $K_1 = K_2 = 0.4$, $K_3 = K_4 = -0.4$ である。右端の数字は縮退度である。 $\Lambda = 3$ とした。

5 まとめ

以上のように、ウランのような f 軌道に複数の電子をもつ不純物による近藤効果は、その原子構造の複雑さ故に多様な振る舞いを示すことがわかった。特に、 f 電子が偶数個の系では、フェルミ流体と非フェルミ流体のどちらが安定であるかという問題があり、今後さらに詳しく調べていかなければならない。この方向の研究は、複雑さ故の難しさがあるが、個々の物質の特性を理解するにはこのような現実的なアプローチが必要である。

- [1] I. Okada and K. Yosida: Prog. Theor. Phys. 49 (1973) 1483
- [2] P. Nozières and A. Blandin: J. Phys. (Paris) 41 (1980) 193
- [3] D. L. Cox: Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1240; Physica C 153-155 (1988) 1642; J. Magn. Magn. Mater. 76 & 77 (1988) 53
- [4] D. L. Cox: Physica B 186-188 (1993) 312
- [5] H. Amitsuka, T. Hidano, T. Honma, H. Mitamura and T. Sakakibara: Physica B 186-188 (1993) 337
- [6] H. Amitsuka and T. Sakakibara: J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1994) 736
- [7] C. L. Seaman, M. B. Maple, B. W. Lee, S. Ghamaty, M. S. Torikachvili, J. -S. Kang, L. Z. Liu, J. W. Allen and D. L. Cox: Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 2882
- [8] M. Koga and H. Shiba: submitted to J. Phys. Soc. Jpn.