

重い電子系のフェルミ液体論

東大物性研究所 : 紺谷 浩

1 はじめに

Ce, U などの希土類金属を含む金属化合物のなかには、 $T \sim 10\text{K}$ 程度の低温で、電子の有効質量が自由電子の質量の $100 \sim 1000$ 倍にも達するものがある。これらの化合物を総称して、「重い電子系」という。重い電子系は、遍歴性の強い伝導電子に加えて $4f$ もしくは $5f$ などの局在性の強い電子が周期格子を組んでいることが大きな特徴である。その強い局在性ゆえ、同一サイトに来た f -電子間には $\sim 10\text{eV}$ もの強いクーロン斥力が働く。現象の豊かさや深遠さゆえに、重い電子系は強相関電子系の典型例として、長年多くの実験家や理論家達によって研究なされてきた。

重い電子系に普遍的な特性として、電子状態の温度変化について以下のようなシナリオが信じられている。すなわち、特徴的な温度 T_0 が存在し、 $T \gtrsim T_0$ では独立な局在スピンによる近藤効果の描像、 $T \lesssim T_0$ ではフェルミ液体的描像が成立する。ここでは、 T_0 をコヒーレント温度と呼ぶ。各々の領域で豊かな物理が存在するが、このテキストでは、 $T \lesssim T_0$ におけるフェルミ液体的領域のみ扱うことにする。化合物の種類により、 T_0 は $T_0 \sim O(1)\text{K}$ から $T_0 \sim 1000\text{K}$ と、様々なエネルギースケールが実現している。一般には T_0 が 100K 程度を境に、より低温の物質を「重い電子系」、より高温の物質を「価数揺動系」と呼ぶことが多い。前者の方がより強相関領域に属する物質であると言えるが、両者の間に厳密な区別はない。

手始めに、なぜ重い電子状態が出現するか、ごく簡単に考察しよう。重いということは低温比熱が大きいということだから、まず比熱について考える [1, 2]。

希土類金属原子上の f -電子は、強いクーロン相互作用の影響でほとんど各格子点上に（ほぼ整数個に）局在していると考えて良い。 $T \gtrsim T_0$ ではそれらはほとんど自由スピンの振舞い、局在スピンの自由度に対応するエントロピー $\sim Nk_B \log S$ が存在する。（ここで k_B はボルツマン定数、 N は単位体積当たりのサイト数、 S は局在スピンの大きさである。）ところが $T \lesssim T_0$ では局在スピンと伝導電子がスピン 1 重項的結合して、狭いバンドのフェルミ液体になる。局在スピンの大きなエントロピーの消滅が T_0 という狭い温度領域で起こるので、 $1/T_0$ に比例した大きな電子比熱 $C \sim Nk_B T/T_0$ を与える。比熱係数 γ は、 $\gamma \sim Nk_B/T_0$ となる。

次に帯磁率 χ であるが、 $T \gtrsim T_0$ では自由スピンの相当するキュリー・ワイス的な帯磁率 $\chi \sim N\mu_B^2/T$ が観測される。（ここで μ_B はボーア磁子である。）ところが $T \lesssim T_0$ では系はフェルミ液体的になり、帯磁率の上昇は $\chi \sim N\mu_B^2/T_0$ に達した時点で止まる。このように、強相関電子系である重い電子系の比熱係数 γ と帯磁率 χ はともに $T \lesssim T_0$ の低温で、自由電子系と比較して、系のバンド幅を D [K] で表すとほぼ D/T_0 倍にエンハンスされていることがわかる。（2章を参照。）

強相関系の電子状態を特徴づける量として、ウィルソン比 R がよく議論される。ウィルソン比 R とは、 γ^0 、 χ^0 をそれぞれ $U = 0$ のときの比熱係数、帯磁率として

$$R = \frac{\chi/\chi_0}{\gamma/\gamma_0} \quad (1)$$

で定義される量であるが、重い電子系においては、上記の考察より $R \sim O(1)$ が予想される。

以下の章では、フェルミ液体論に基づいた、より精密な議論を行なう。なお、重い電子系の電子状態に関するすぐれた解説は多数ある [2-5]。

2 フェルミ気体について

手始めに、電子間相互作用の存在しないフェルミ気体の電子比熱およびパウリ帯磁率について考える。電子比熱 C 、帯磁率 γ はそれぞれ、

$$C_0 = \frac{\pi^2 k_B}{3} \rho(0) \cdot T \equiv \gamma_0 T, \quad (2)$$

$$\chi_0 = \mu_B^2 \rho(0), \quad (3)$$

と表される。(サッフックスの 0 は、 $U=0$ を表すとする。) 系のバンド幅を D とすると、フェルミ気体の C 、 γ の示す温度変化は $T \lesssim D$ ならば顕著ではない。また、 $\rho(0)$ は自由電子のフェルミエネルギー上の状態密度であり、球対称な自由電子の場合、

$$\rho(0) = 3N/2\epsilon_F = 3Nm_e/\hbar^2 k_F^2, \quad (4)$$

ここで $2\pi\hbar$ はプランク定数、 ϵ_F 、 k_F 、 m_e はそれぞれ電子のフェルミエネルギー、フェルミ波数と質量である。現実の金属中においては、電子は格子からの周期ポテンシャルの影響を受けて m_e はバンド質量 m に置き換わる。 $\rho(\omega)$ のエネルギー依存性が顕著でない限り $\rho(\omega) \sim N/D$ と見積もられるので、フェルミ気体の電子比熱、パウリ帯磁率はそれぞれ $\gamma_0 \sim Nk_B/D$ 、 $\chi_0 \sim N\mu_B^2/D$ と見積もられる。

3 フェルミ液体論

相互作用するフェルミ粒子系において、長距離秩序を示さない正常状態は一般に (3次元以上の系において) フェルミ液体と呼ばれ、興味深い普遍的性質を示す。ランダウによって提唱されたフェルミ液体論によれば [6]、前章で見たような比熱係数 γ および帯磁率 χ が一定値をとるなどという、フェルミ気体にて成り立つ基本性質のうち多くは電子間相互作用の存在するフェルミ液体 (の低温特性) にも受け継がれる。そのとき、比熱係数および帯磁率の表式中の電子のバンド質量 m は、(多体相互作用を繰り込んだ) 準粒子の有効質量 $m/z = m^*$ に置き換わる。ここで z は繰り込み因子と呼ばれる系特有の定数であり、 $1/z$ は $\sim 10^2$ のオーダーにまで達する。帯磁率はさらに準粒子間相互作用による若干の増強を受けて、ウィルソン比は 1 からずれる。

以上の結論は、フェルミ液体の任意の励起 (基底) 状態は、相互作用がないとしたフェルミ気体の同準位の状態と等しい量子数を用いて表される、1対1対応をもつ状態であるという事実に基づいている。このことは、以下に述べる断熱的連続という考え方に基づき理解できる [7]。相互作用のない自由電子系に、「断熱的」に電子相関 U を入れてやることを考える。その際同

に対称性に属する状態間は交差せず、その結果、フェルミ準位近傍の自由電子は弱い相互作用を持つ準粒子に連続的に変化したと解釈できる。3次元以上のフェルミ粒子系においては、フェルミ縮退のためフェルミ面近傍の電子の散乱確率は著しく制限されて、フェルミ面に十分近い準粒子の寿命は温度 T より十分小さくなるので、一般にこのような U の「断熱的導入」が可能である。自由電子と準粒子との間の1対1対応は、 $U (\geq 0)$ に関して連続的に成り立つべきものである。このことは、また、すべての熱力学的量は非負の U に関して解析的であり、 U に関する摂動展開が可能であることを強く示唆している。このフェルミ液体の一大特徴は、系が自由電子の持つ対称性を破り、長距離秩序等を示さない限り成立すべきものである。この考察に基づき、以下では U に関する摂動論を用いて強相関系における電子状態の考察を行なう。

ここでは簡単のため、 f -電子の軌道縮退のない周期的アンダーソン模型を用いて議論を行なう [8]。

$$H = H_0 + H_1, \quad (5)$$

$$H_0 = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} E^f f_{k\sigma}^\dagger f_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} (V_k c_{k\sigma}^\dagger f_{k\sigma} + \text{h.c.}),$$

$$H_1 = \frac{U}{2} \sum_{kk'q\sigma\sigma'} f_{k\sigma}^\dagger f_{k'\sigma'}^\dagger f_{k'-q\sigma'} f_{k+q\sigma}. \quad (6)$$

ここで各格子点に局在した f -軌道のエネルギーを E^f とする。その局在した f -電子軌道内では電子間の反発力 U が働く。この f -電子がエネルギー ϵ_k を持つ伝導電子と混成項 V_k で混ざる。上記のハミルトニアンは、 H_1 項が大きい時には局在 f -電子が V_k を介して伝導電子と混ざり一体となり、系を遍歴するという価数揺動的な描像を良く記述する。一方 H_1 で表されるクーロン相互作用が強い強相関領域ではサイト当たりの f -電子数はほぼ整数個に制限され、重い電子系の描像が成立する。強相関領域の解析は困難であるが、 f -電子数のゆらぎが小さいことに着目した理論として、変分方に基づくグッツウィラー近似 [9, 10, 11]、また スレーブ・ボゾン法 [12, 13] などが有効な近似法であることが知られている。一方 U に関する具体的な摂動計算は困難ではあるが、フェルミ液体論は原理的には価数揺動系に対しても重い電子系に対しても有効で、多体効果の多くを厳密に考察し得る手法である。

以下ではフェルミ液体論に基づいた電子状態の考察を行なう。多体相互作用 U による f -電子の自己エネルギー (f -準位の変化分) を $\Sigma_k(\omega)$ と表すと準粒子のエネルギーは

$$\begin{vmatrix} \omega + \mu - E^f - \Sigma_k(\omega) & -V_k \\ -V_k & \omega + \mu - \epsilon_k \end{vmatrix} = 0 \quad (7)$$

によって決定される。ここで $\Sigma_k(\omega)$ を ω が小さいところで

$$\Sigma_k(\omega) \cong \Sigma_k(0) + \left. \frac{\partial \Sigma_k(\omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega=0} \cdot \omega \quad (8)$$

のように展開すると、準粒子スペクトラム E_k^* は

$$\omega = z_k \cdot \left(E^f + \Sigma_k(0) - \mu + \frac{V_k^2}{\omega + \mu - \epsilon_k} \right) \quad (9)$$

の解で与えられる。但し z_k はフェルミ液体系における繰り込み因子であり、

$$1/z_k = 1 - \left. \frac{\partial}{\partial \omega} \Sigma_k(\omega) \right|_{\omega=0} \quad (10)$$

で与えられる。重い電子系においては、 $z_k \ll 1$ が実現されていると考えられる。 E_k^* を与える式 (9) は、 z_k で縮小されたパラメーター $\tilde{E}^f \equiv z_k \cdot (E^f + \Sigma_k(0) - \mu)$ 、 $\tilde{V}_k^2 \equiv z_k \cdot V_k^2$ を用いて、

$$\omega = \tilde{E}^f + \frac{\tilde{V}_k^2}{\omega + \mu - \epsilon_k} \quad (11)$$

のように書き換えられる。この式はフェルミ面近傍の k に対して、準粒子のエネルギーが $z_k (\ll 1)$ 倍に縮小されることを表している。なお、現実には $1/z_k(\omega)$ のエネルギー依存性は決して小さくなく、フェルミ面近傍以外の電子状態の解析には自己エネルギーに対する具体的な摂動計算が不可欠である。

参考のために、 $U = 0$ のときの電子状態を図 1 に示す。 E^f の軌道と ϵ_k の軌道が混成して、準粒子スペクトラム E_k^* が E^f の上下に一本ずつ形成される。電子は下側の準粒子バンド中に $-D$ から μ までつまっている。

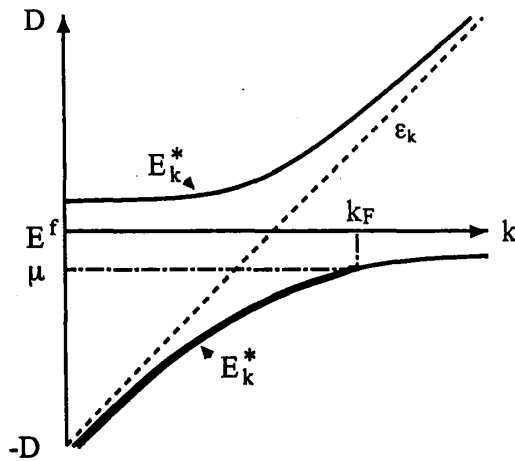


図 1 : 周期的アンダーソン模型の電子状態 ($U = 0$)。

以下の (a) ~ (c) で、比熱、帯磁率、電気抵抗に関して成り立つフェルミ液体の基本的性質を考察する。これらはフェルミ面近傍の電子状態のみで決定される。(a) ~ (c) については、参考文献 [8, 5] に、より詳細な導出がなされている。

(a) 比熱係数 γ

比熱係数 γ は準粒子のフェルミ面での状態密度 $\rho^*(\omega = 0) = \sum_k \delta(0 - E_k^*)$ に比例し、

$$\gamma = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} \cdot \sum_{k\sigma} \delta(E_k^*) \quad (12)$$

で与えられ、大きくエンハンスされることがわかる。ここで簡単のために空間的に球対称な系を考える。 $|\frac{\partial}{\partial \omega} \Sigma_k(\omega)| \gg |\frac{\partial}{\partial k} \Sigma_k(\omega)|$ を考慮して、

$$\frac{\partial \epsilon_k}{\partial E_k^*} = \frac{1}{z_k} \cdot \frac{V_k^2}{(\mu - E^f - \Sigma_k(0))^2 + 1} \quad (\gg 1) \quad (13)$$

を得る。この式を、式 (12) に代入して、さらに $F(x)$ を x に関する任意の関数として、 $\sum_k F(\epsilon_k) = \int d\epsilon_k \rho^c(\epsilon_k) \cdot F(\epsilon_k)$ が成り立つことを用いれば、

$$\gamma = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} \cdot \left(\rho^f(0) \cdot \frac{1}{z_k} + \rho^c(0) \right) \quad (14)$$

を得る。ここで、 $\rho^c(0)$ はフェルミ準位上の伝導電子の状態密度、 $\rho^f(0) = \rho^c(0) \cdot V_k^2 / (\mu - E^f - \Sigma_k(0))^2 = \rho^c(0) \cdot (\mu - \epsilon_{kf})^2 / V_k^2$ ($> \rho^c(0)$) はフェルミ準位上の f -電子の状態密度であり、これらはほとんど多体相互作用による繰り込みは受けない。以上のように、 f -電子からの比熱への寄与は $1/z_k$ の因子によって増大する。この $1/z_k = 1 - \frac{\partial}{\partial \omega} \Sigma_k(\omega)|_{\omega=0}$ がバンド計算では考慮されていない多体効果なのである。図2に自己エネルギーの U^2 項に対する摂動項を示す。 U^2 項に対する数値計算によると[14]、図3に示すように、 $\rho^f(0) \sim 10\rho^c(0) \sim 10$ 程度の比較的現実的な状況において、容易に $1/z_k \sim 100$ 程度の増強因子を得る。 U の値が等しい時、 $\rho^f(0)$ が大きい時ほど得られる $1/z_k$ は大きくなり、系は重い電子系の特徴を示すようになる。逆に $\rho^f(0)$ が小さい時には系は価数揺動的になる。

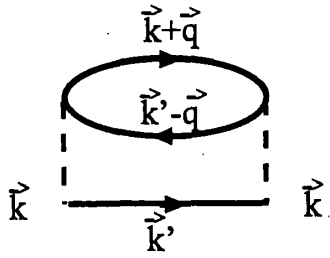


図2 : 自己エネルギーの U^2 -項のダイアグラム。実線はグリーン関数で、電子の伝搬を表す。破線はクーロン斥力 U である。波数 k の電子が U による散乱を通じて2つの電子 k' 、 $k+q$ と1つの正孔 $k'-q$ を励起させるプロセスを表している。

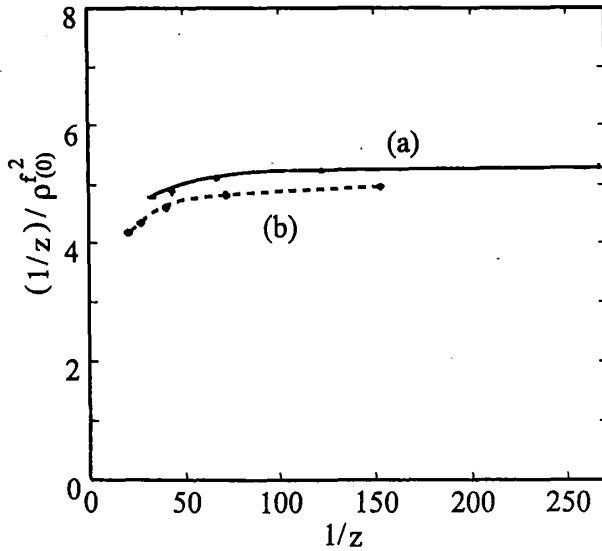


図3 : 局所近似における増強因子の U^2 -項の数値計算の結果。($D = 1$) 横軸は $U = 1$ とした時の増強因子 $1/z$ 。図より、 $\rho^f(0) \sim 0.5\sqrt{1/z}$ が読みとれる。(a) と (b) とでは、 ϵ_k の関数系が異なる。

(b) スピン帯磁率、電荷感受率

簡単のため f -電子と伝導電子がともに同じ g 値、 $g = 2$ 、を持つとする。磁場 H のもとで、 f -電子と伝導電子の準位はそれぞれ

$$E_{k\sigma} = E_k + g\mu_B H \sigma / 2 \quad (15)$$

$$\epsilon_{k\sigma} = \epsilon_k + g\mu_B H \sigma / 2 \quad (16)$$

となる。ここで、 $\sigma = 1$ は上向きスピン、 $\sigma = -1$ は下向きスピンを表すとする。磁化 M は磁場中の準粒子スペクトラム $E_{k\sigma}^*$ を用いて表すと、

$$M = \mu_B \sum_{k\sigma} \sigma \theta(-E_{k\sigma}^*) \quad (17)$$

となる。帯磁率は上式を H で微分して

$$\chi = \mu_B \sum_{k\sigma} \sigma \delta(-E_k^*) \left(-\frac{\partial}{\partial H} E_{k\sigma}^* \right)_{H=0} \quad (18)$$

(7) を用いれば、以上によりスピン帯磁率は

$$\chi = 2\mu_B^2 \left(\rho^f(0) \cdot \frac{1}{z_H} + \rho^c(0) \right) \quad (19)$$

$$\frac{1}{z_H} \equiv 1 + \frac{\partial}{\partial \mu_B H} \Sigma_{k\uparrow}(0) \quad (20)$$

と求まる。なお、上式を求める際、関係式 $\frac{\partial}{\partial \mu_B H} \Sigma_{k\uparrow}(0)|_{H=0} = -\frac{\partial}{\partial \mu_B H} \Sigma_{k\downarrow}(0)|_{H=0}$ を用いた。式 (19) の第二項は、増強因子がかからないことに加えて一般に $\rho^f(0) \gg \rho^c(0)$ であるので、無視できる。ここで $1/z_H$ は帯磁率に対する増強因子であり、比熱に対する増強因子 $1/z$ と異なるので、ウィルソン比 R は 1 にならない。

ここで、ウィルソン比について考察しよう。摂動論に基づく考察より、

$$1 + \frac{\partial}{\partial \mu_B H} \Sigma_{k\uparrow}(0) = \frac{1}{z_k} \cdot \left(1 + (\tilde{\Gamma}_{\uparrow\uparrow} - \tilde{\Gamma}_{\uparrow\downarrow}) \rho^f(0) \right) \quad (21)$$

ここで、 $\tilde{\Gamma}_{\uparrow\uparrow}$ は平行スピン間に働く繰り込まれた準粒子相互作用、 $\tilde{\Gamma}_{\uparrow\downarrow}$ は反平行スピン間に働く繰り込まれた準粒子相互作用を表す。

一方、電荷感受率 χ_c は、

$$\chi_c = \frac{d}{d\mu} \sum_{k\sigma} \theta(-E_k^*) = 2 \left(\rho^f(0) \left(1 + \frac{\partial}{\partial \mu} \Sigma_{k\uparrow}(0) \right) + \rho^c(0) \right) \quad (22)$$

摂動論に基づく考察より、

$$1 + \frac{\partial}{\partial \mu} \Sigma_{k\uparrow}(0) = \frac{1}{z_k} \cdot \left(1 + (\tilde{\Gamma}_{\uparrow\uparrow} + \tilde{\Gamma}_{\uparrow\downarrow}) \rho^f(0) \right) \quad (23)$$

今度は関係式 $\frac{\partial}{\partial \mu} \Sigma_{k\uparrow}(0) = \frac{\partial}{\partial \mu} \Sigma_{k\downarrow}(0)|_{H=0}$ を用いた。 U の大きな強相関領域では、サイト当たりの f -電子数はほぼ 1 に固定されていると考えられる。この時、電荷感受率に対する f -電子の寄与は多体効果によりかえって減少しているであろう。ゆえに式 (23)=0 とおくと、(21) より帯磁率に対する増強因子 $1/z_H$ は

$$1/z_H = 1 + \frac{\partial}{\partial \mu_B H} \Sigma_{k\uparrow}(0) = \frac{1}{z_k} \left(2 - 2\tilde{\Gamma}_{\uparrow\uparrow} \cdot \rho^f(0) \right) \quad (24)$$

と表される。ここで、 f -電子間に働くパウリの排他律を考えれば、 $|\tilde{\Gamma}_{\uparrow\uparrow}| \cdot \rho^f(0) \ll 1$ であることが期待されるので、 $1/z_H \cong (1/z) \cdot 2$ となる。式 (21) に戻れば、 $\tilde{\Gamma}_{\uparrow\downarrow} \cdot \rho^f(0) \cong 1$ が導かれる。以上のように、軌道縮退のない系のウィルソン比は電荷の揺らぎの抑えられた強相関系ではほぼ 2 になることが、微視的立場から導かれた。図 4 に見られるように、多くの重い電子系で χ/γ がほぼ一定値をとることが実験的に示される [15]。なお、周期系では一般に $\tilde{\Gamma}_{\uparrow\uparrow} \neq 0$ であり、さらに 4 章で示すようにウィルソン比は f -軌道の縮退の状況に影響されるので、実験値には物質により少々のはらつきがみられるのであろう。

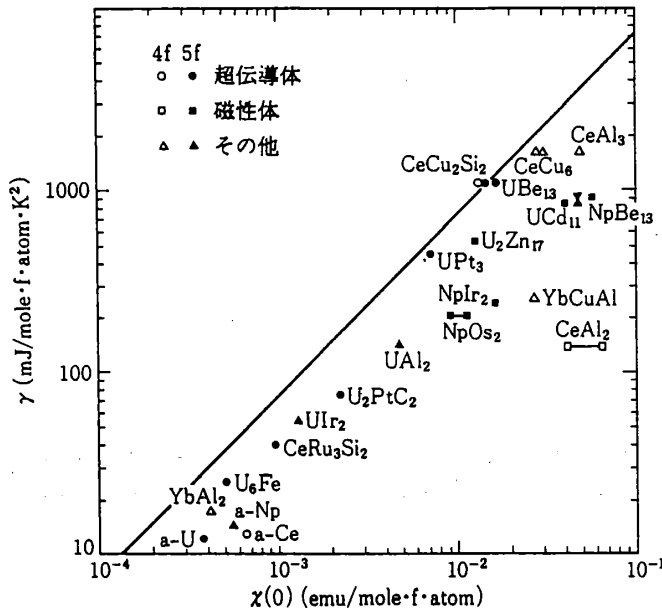


図4 : γ と χ の比例関係。

(c) 電気抵抗

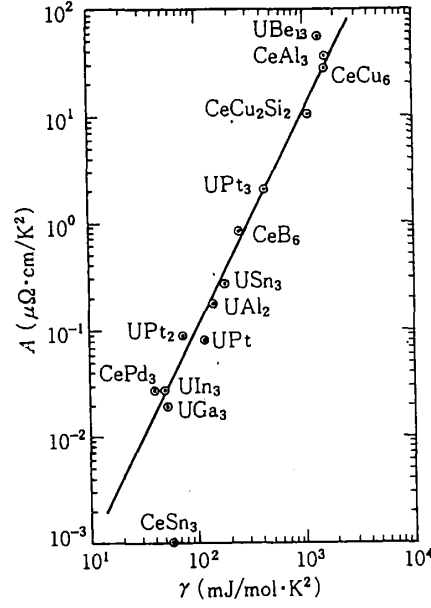
低温のコヒーレント領域における電気抵抗は主に電子間相互作用によって生じる T^2 -項と不純物散乱等により生じる残留抵抗の和で与えられ、フォノン散乱等の影響は小さくてほとんど実験には現れない。フェルミ液体の一般論より、電気抵抗の T^2 -項の係数 A は比熱係数 γ の2乗に比例する。重い電子系の電気抵抗の最大の特徴は、係数 A が実験で観測が可能なほどエンハンスされるということである。重い電子系では、電気抵抗の原因である散逸機構は、クーロン相互作用による準粒子-準粒子散乱である。そのうち全運動量を保存する「正常散乱」は、散逸に寄与しない。全運動量の一部を結晶に与える、いわゆる「ウムクラップ散乱」のみが、散逸に寄与する。電気伝導度に対する久保公式より、電子間相互作用による電気伝導度は、

$$\sigma_{\mu\nu} = e^2 \rho^f(0) \int_{\text{FS}} \frac{d\Omega_k}{4\pi} J_{k\mu} J_{k\nu} \cdot \frac{C_k^{\text{UM}}}{-\text{Im}\Sigma_k^R(0)} \quad (25)$$

と与えられる。ここで、 $C_k^{\text{UM}} \cong k^2 / \sum_{\{i\}} (K_i \cdot k)$ はウムクラップ係数と呼ばれ、 $\sim O(1)$ である。 K_i は k に対して可能なウムクラップ散乱に関する逆格子ベクトルである。 C_k^{UM} はフェルミ面、ブリルアンゾーンの形状に依存する。また、 $J_{k\mu}$ は $J_{k\mu} = \partial E_k^* / \partial k_\mu \cdot (1/z_k)$ であり、重い電子系では一般に $|\frac{\partial}{\partial \omega} \Sigma_k(0)| \gg |\frac{\partial}{\partial \epsilon_k} \Sigma_k(0)|$ であることから $J_{k\mu}$ に対する多体効果（一般にカレントに関するパーテックス補正と呼ばれる）は本質的ではない。結局、式(25)より、抵抗率 $\rho = 1/\sigma_{xx}$ は $-\text{Im}\Sigma_k^R(0)$ に比例する。摂動論に基づき、温度の巾で展開すると、

$$-\text{Im}\Sigma_k^R(0) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{z} \right)^2 ((\pi T)^2 + \epsilon^2) \pi (\rho^f(0))^3 \cdot \left(\tilde{\Gamma}_{\uparrow\downarrow}^2 + \frac{1}{2} \tilde{\Gamma}_{\uparrow\uparrow}^2 \right) \quad (26)$$

を得る。ここで、数係数を求めるため、系の球対称性を仮定して、さらに準粒子間相互作用 $\tilde{\Gamma}_{\sigma\sigma'}$ の運動量依存性を無視して運動量に関する積分を行なった。式(26)で与えられる電気抵抗 ρ ($= 1/\sigma \propto -\text{Im}\Sigma_k^R(0)$) は電子-電子散乱に特徴的な T^2 -項を持ち、その係数 A は $(\rho^f(0)/z)^2$ に比例することが導かれる。 $(\tilde{\Gamma}_{\uparrow\downarrow} \cdot \rho^f(0))^2 \cong 1$ 、 $(\tilde{\Gamma}_{\uparrow\uparrow} \cdot \rho^f(0))^2 \ll 1$ 等を思い出せば、 A/γ^2 は電子密度のみに依存して、 $\rho^f(0)$ の値にも多体効果にも左右されないことが解る。図5に示されるように、多くの重い電子系にて、 A/γ^2 はユニバーサルな値をとる[16]。

図5 : A と γ^2 の比例関係

以上で見てきた $R \sim 2$, $A \propto \gamma^2$ といった関係は、電荷の揺らぎが抑制された電子相関の大きなフェルミ液体系を特徴づけるより普遍的な現象であり、最近では $Y_{1-x}Ca_xTiO_3$ など、モット絶縁体近傍の遷移金属酸化物でも見い出されている [17]。

4 軌道縮退の影響

前章では、簡単のために局在 f 電子はスピンの縮重のみ持つとした。しかし、現実の重い電子系化合物は、 f 電子の波動関数の軌道角運動量に由来する軌道縮退を持つ。例えば、Ce 原子は f 電子 1 個を持ち、スピン-軌道角運動量は $J = 5/2$ であり、U は f 電子を 2 個持ち、スピン-軌道角運動量は f -電子間のフント結合の影響より $J = 4$ である。よって、Ce, U の f -電子はそれぞれ 6 重、9 重の縮退を持つ。実際には結晶場 ($\sim 100K$) の影響を受けて、縮退度はそれらより減少しているが、それでもなお電子状態に対する軌道縮退の影響は大きくて無視できず、また興味深い。一般には、次のような f -電子の軌道縮退を考慮した周期的アンダーソン模型を用いて議論するのがよい [18, 19]。

$$H = H_0 + H_1,$$

$$H_0 = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_{kM} E_M f_{kM}^\dagger f_{kM} + \sum_{k\sigma M} (V_{kM\sigma} c_{k\sigma}^\dagger f_{kM} + \text{h.c.}), \quad (27)$$

$$H_1 = \frac{U}{2} \sum_{kk'qMM'} f_{kM}^\dagger f_{k'M'}^\dagger f_{k'-qM'} f_{k+qM}. \quad (28)$$

ここで M はスピン-軌道相互作用・結晶場分裂を含めた f -電子の 1 体ハミルトニアン各固有状態を表す。簡単のため、 J_z が良い量子数になっているような場合のみ考える。混成項 $V_{kM\sigma}$ は M, σ, k -依存性を持ち、

$$V_{kM\sigma} = (4\pi)^{1/2} \sum_m a_{m\sigma}^M Y_l^m(\theta_k, \varphi_k) \cdot V, \quad (29)$$

$$a_{m\sigma}^M = -\sigma \{(7/2 - M\sigma)/7\}^{1/2} \delta_{m, M-\sigma/2} \quad (30)$$

と与えられる。ここで $a_{m\sigma}^M$ は Clebsh-Goldan 係数、 $Y_l^m(\theta_k, \varphi_k)$ は球面調和関数である。混成項 $V_{kM\sigma}$ は $e^{i(M-\sigma/2)\varphi_k}$ という複素位相因子を持つ。 $U = 0$ で、かつ E_M^f が 6 重縮退しているとき

の電子状態は図6に示されている。

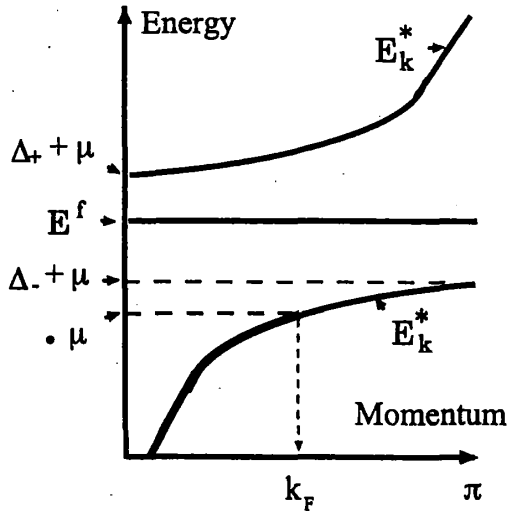


図6 : 軌道縮退を有した周期的アンダーソン模型 ($J = 5/2$) の無擾動時の電子状態。 E_k^* は準粒子のバンドで2重縮退。 E^f は局在 f -電子のスペクトラムであり、 f -電子軌道の6重縮退を反映して4重縮退をしている。 μ はフェルミエネルギーを表し、電子はこの単位までつまっている。

重い電子系の基底状態は、伝導電子を媒介とした局在 f -電子のスピン間の交換相互作用（RKKY 相互作用）と、局在 f -電子と伝導電子とのスピン1重項を形成する効果（近藤効果）との優劣関係で決定される。近藤温度 T_K （近藤効果のおきるエネルギースケールの指標）が十分大きくて、近藤効果がより優勢である時には、局在スピンが消滅したフェルミ液体の基底状態、すなわち「重い電子系」が実現する。重い電子系の実現する理由を、Ce-系化合物を例に考察しよう [2, 4]。

1) 局在スピンが $1/2$ と小さい。RKKY 相互作用は局在スピンの大きさの2乗に比例するので、Ce-系化合物では RKKY 相互作用によるスピンの長距離秩序は起きにくい。

2) (27) 式で見られるように、実効的な c - f 混成項は f -電子の縮退度に比例して増加する。結晶場がない場合、 $|V_{\text{eff}}|^2 = \sum_M |V_{kM\sigma}|^2 = (J + 1/2) \cdot |V|^2$ である。つまり、 c - f 混成によるエネルギーの利得がより大きくなり、フェルミ液体の基底状態がより安定化する。

以上のように、重い電子系の電子状態を厳密に議論するためには、 f -軌道の縮退を考慮することが大切である。

では、フェルミ流体を安定化させるという以外に、軌道縮退がもたらす新たな物理現象としてはどのようなものがあるか？ 軌道縮退を反映したモデル (27), (28) では、ハミルトニアンと磁化が非可換である： $[H, M] \neq 0$ 。この事実に由来した面白い現象がいくつかある。以下の (a), (b) で、そのうち2つの現象について説明する。

(a) スピン-軌道帯磁率

簡単のため、 $U = 0$ の系を考える。さらに、 f -準位の結晶場分裂は今考えない。外部磁場 $H \neq 0$ のとき、 f -電子に対する準位は

$$E_M^f = E^f + g\mu_B M \cdot H \quad (31)$$

である。ここで、 g は f -電子に対する g 値であり、 $g = 6/7$ である。

このとき、準粒子スペクトラム $E_{k\sigma}^*$ は、

$$\omega + \mu - \epsilon_{k\sigma} - \sum_M \frac{|V_{kM\sigma}|^2}{\omega + \mu - E_M^f} = 0 \quad (32)$$

の解で与えられることが、軌道縮退のない場合と同様の方法で導かれる。磁場中の系の全エネルギー E_{tot} は、

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\sigma k} E_{k\sigma}^* \theta(-E_{k\sigma}^*) \quad (33)$$

これから $U = 0$ のときのスピン-軌道帯磁率 χ^0 は、

$$\begin{aligned} \chi^0 &= \left. \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial H^2} \right|_{H=0} \\ &= \sum_{k\sigma} \left[\left. \frac{\partial E_{k\sigma}^*}{\partial H} \right|_{H=0} \right]^2 \delta(-E_{k\sigma}^*) - \sum_{k\sigma} \left. \frac{\partial^2 E_{k\sigma}^*}{\partial H^2} \right|_{H=0} \theta(-E_{k\sigma}^*) \\ &\equiv \chi_P^0 + \chi_V^0 \end{aligned} \quad (34)$$

で与えられる。第1項 χ_P^0 はパウリ帯磁率と呼ばれ、フェルミ面の準粒子の状態密度に比例するので、 $U \neq 0$ の時には $\sim 1/z$ 倍にエンハンスされる。一方、第2項 χ_V^0 はバン・ブレック帯磁率と呼ばれ、軌道縮退がない場合には0になるが、今の場合軌道縮退を反映して（正確には $[H, M] \neq 0$ を反映して）有限値をとる。 χ_V^0 はフェルミ面以外からの寄与が本質的であり、解析にはフェルミ面以外の電子状態の理解が必要になるため、 $U \neq 0$ における解析は難しい。しかしバン・ブレック帯磁率は近藤絶縁体や（シングレット）超伝導体などフェルミ面が消失している系の帯磁率の正体であり、バン・ブレック帯磁率に対する多体効果を調べることは重要である。この問題に対しても、フェルミ液体論は有効である。

フェルミ液体論に基づく解析を行ない[20]、その結論のみ示すと、金属状態の示す全帯磁率 χ は、

$$\chi = \chi^0 \cdot \frac{1}{z_H} \quad (35)$$

$$\chi^0 = 2J(J+1)\rho^f(0) \quad (36)$$

$$\frac{1}{z_H} = 1 + \frac{\partial}{\partial H M} \Sigma_M(0) \quad (37)$$

のように、フェルミ面上の量のみで表される。 $1/z_H$ は帯磁率に対する増強因子である。また、無限次元近似等による考察より、 f -軌道が $J = 5/2$ の6重縮退をもつとき $1/z_H \cong 1.2/z$ を示すことができるので、この系のウィルソン比は $R \sim 1.2$ となることがわかる。一方、結晶場が強い極限で f -軌道のうち最低準位のクラマス・ダブレットしかフェルミ液体の基底状態に反映されていないような場合、軌道縮退がない場合と同様で $R \sim 2$ となる。以上より、重い電子系のウィルソン比は、 f -軌道の軌道縮退の状況に影響されるが、大体1~2程度の値をもつことが結論でき、このことは実験的に確かめられている[15]。

一方、 μ が混成ギャップ中にある（近藤）絶縁体における帯磁率 χ_{ins} は、パウリ帯磁率が0になるのでバン・ブレック帯磁率のみより与えられて、

$$\chi_{\text{ins}} = \chi_{\text{ins}}^0 \cdot \frac{1}{z_H} \quad (38)$$

$$\chi_{\text{ins}}^0 = 2J(J+1)\rho^c \cdot \frac{3V^2}{(\Delta_- + \mu - E^f)^2} \left(= 2J(J+1)\rho^f(\Delta_-) \right) \quad (39)$$

と求まり、 χ_{ins} はやはり多体効果により $\sim 1/z$ 倍にエンハンスされることがわかる。ここで、 Δ_- は価電子帯の上端のエネルギーである。物理的には、多体効果により E^f の準位がフェルミ準位 μ に向かって繰り込まれることによりバン・ブレック帯磁率が増強したと解釈できる。(図6を参照。) 図7に示されるように、 $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ など、近藤絶縁体の絶対零度における帯磁率の実測値は有限に残り、かつ大きな値を示すので、多体効果が効いているものと思われる [21]。

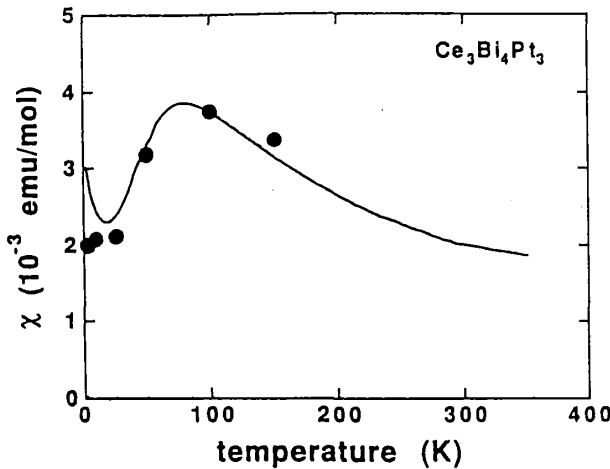


図7 : 近藤絶縁体 $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ の帯磁率 χ の温度変化。line は SQUID magnetometer による測定値、dot は中性子散乱から導かれた値を示している。 $T = 0$ における χ の値は、増強されたバン・ブレック帯磁率 χ_V を表している。

異常ホール効果

この系にて観測されるホール係数 $R_H \equiv (\sigma_{xy}/H)/(\sigma_{xx}\sigma_{yy})$ は、

$$R_H = R_H^n + R_H^a \quad (40)$$

と表される。 R_H^n はローレンツ力に由来する、いわゆる「正常ホール係数」であり、フェルミ液体領域では温度変化を示さない。また、多体効果により $1/z$ 倍に増強されることもない。一方、 R_H^a は「異常ホール係数」と呼ばれ、外部磁場により偏極した f -電子の軌道角運動量を通じて伝導電子が非対称散乱を受けることにより生じる現象である。

もう少し微視的な説明をする [22]。ハミルトニアン (27) より、 f -電子表示のカレントの x -成分は

$$\begin{aligned} v_{kMM'x} &= \frac{\partial}{\partial k_x} \left(\frac{\sum_{\sigma} V_{kMs}^* V_{kM'\sigma}}{\mu - \epsilon_k} \right) \\ &= \frac{\sum_{\sigma} V_{kMs}^* V_{kM'\sigma}}{(\mu - \epsilon_k)^2} \cdot \frac{\partial \epsilon_k}{\partial k_x} + \frac{\partial}{\partial k_x} \left(\sum_{\sigma} V_{kMs}^* V_{kM'\sigma} \right) \cdot \frac{1}{\mu - \epsilon_k} \end{aligned} \quad (41)$$

となり、 M, M' 依存性を持つ。第2項は混成項の運動量微分からの寄与を表す。 $V_{kMs}^* V_{kM'\sigma} \propto e^{i(M'-M)\varphi_k}$ であり、 $\partial \varphi_k / \partial k_x = -k_y / (k_x^2 + k_y^2)$ であるので、式 (41) の第2項は $(M - M') \cdot k_y$ に比例し、 y 方向の速度を与える。この横成分のカレントは、磁場がない時には M に関するトレースをとる際に打ち消し合い、観測されない。しかし磁場中では打ち消し合わずに有限に残り、横成分の電気伝導度を与える。これが異常ホール係数のメカニズムである。この異常ホール係数 R_H^a は、フェルミ液体領域で ρ^2 に比例するという顕著な温度変化を示し、多体効果により $1/z$ 倍の増強をうけるということが、フェルミ液体論に基づいた議論より証明される。

上で説明された ρ^2 に比例する異常ホール効果の存在はほとんどすべての重い電子系にて観測される普遍的現象であり、フェルミ液体状態を特徴づける比例関係の1つといえる。図8に代表

的な重い電子系化合物にて観測される R_H の温度変化 [23]、図 9 に $R_H \propto \rho^2$ の比例関係 [22] をそれぞれ図示しておく。

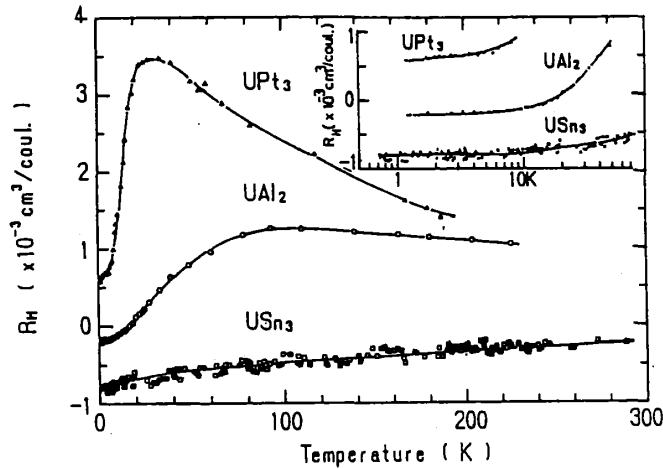


図 8 : 代表的な重い電子系の示すホール係数 R_H の温度依存性。

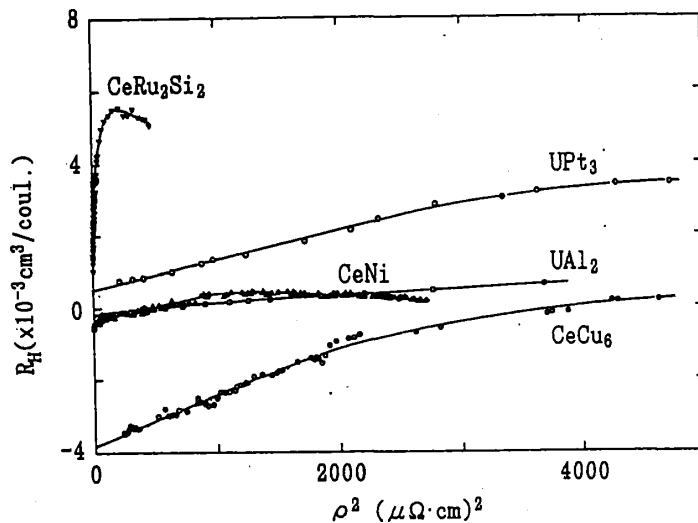


図 9 : 代表的な重い電子系の示すホール係数 R_H を電気伝導度 ρ の 2 乗でプロットしたもの。各曲線にて、図の左側は低温領域、右側は高温領域に相当している。低温領域にて、 $R_H \propto \rho^2$ が成立していることがわかる。図は大貫達による。

ホール係数がピークを示す温度を T_M と表すと、実験結果から、関係式 $R_H^0 \propto \rho^2$ が成立する温度領域は大体 $\lesssim 0.3T_M$ であることがよみとれる。このホール係数の比例関係は、例えば（やはりフェルミ液体状態を特徴づける比例関係である） $\rho \propto T^2$ が成立する温度領域よりかなり大きい。コヒーレント温度 T_0 は、 $T_0 \lesssim T_M$ とみて良からう。ゆえに、ホール係数の実験結果は、ほとんどの重い電子系にて、かなり広い温度領域（ $T \lesssim T_0$ ）で伝導電子と f -電子が混ぜん一体となり、準粒子を形成しているというフェルミ液体的描像が妥当であることを実証しているといえよう。

ここで述べた異常ホール効果は、系のコヒーレンスに関する微妙な情報を反映した現象であるという意味で、興味深い。同様なメカニズムによる異常ホール効果は強磁性体でも観測され [24, 22]、かなり普遍的な現象であるといえる。さらに、格子欠陥に由来し、格子欠陥密度に比例する異常ホール効果のメカニズムも強磁性体に対して提唱されていて [25, 26]、重い電子系にて観測される可能性はあろう。

5 対称性の破れ

前章までは、フェルミ液体状態に議論を限っていた。しかし現実には、降温につれて、いったん形成された重い電子（準粒子状態）が、繰り込まれた準粒子相互作用（ $\tilde{\Gamma}_{\uparrow\downarrow}, \tilde{\Gamma}_{\uparrow\uparrow}$ ）を通じて、フェルミ液体状態の高い対称性を破る場合がある。これらの研究には、個々の系の特殊性を考慮する必要があり、困難が伴うが、定性的な議論は可能である。

(a) 超伝導

数ある重い電子系の中で、 CeCu_2Si_2 , UPt_3 等の一部の化合物は 1K 以下の T_c で超伝導に転移する。超伝導状態のクーパ対の対称性は、個々の物質により様々であるようである。しかし、超伝導転移における比熱の飛びは非常に大きく、一旦形成された重い電子が超伝導転移していることは間違いなさそうである。普通の BCS 理論における引力の起源である準粒子-フォノン相互作用は、クーロン相互作用により縮小されるので、今の場合には不十分である [27]。ゆえに準粒子間の引力の起源としては、クーロン力に由来する準粒子間相互作用が有力である。

(b) 磁気的秩序

多くの重い電子系では十分な低温領域にて、非常に小さな磁気モーメントをもつ長距離秩序を示すことが μSR 等の実験で確認される。磁気転移に伴う比熱の飛びは大きく、超伝導と同様に重い電子が長距離秩序を担っているといえる。コヒーレントなバンドの形成を損なわずに磁気的秩序を実現するため、小さな磁気モーメントにならざるを得ないと思われる。また、SCR 理論の枠組で準粒子相互作用を採り入れ、小さな磁気モーメントを求める試みがなされていて、部分的に成功している。

(c) 非フェルミ液体的振舞い

重い電子系化合物の中には、 0.1K 以下の極低温領域まで種々の物理量が $\gamma \propto -\log(T/T_0)$ 、 $\chi \propto T^{-\beta}$ 、 $\rho \propto T$ などといった特異な温度依存性を示し続ける物質がある。こういった極低温での温度変化は、近藤温度以下の温度領域で局在スピンの伝導電子と一重項状態を組み、フェルミ液体状態に移行するという、従来の近藤効果に対する理解と全く矛盾することから、一般に「非フェルミ液体的振舞い」と呼ばれる。 $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ 、 $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$ など、こういった現象が観測されていて、近藤温度に相当するエネルギースケールが存在しないように見える。

非フェルミ液体的振舞いについては、おもに2種類の理論的説明がある。

- (i) 2チャンネル近藤効果が起こり、電荷の遮蔽とスピンの遮蔽とが両立せず、基底状態が非フェルミ液体状態になっている。
- (ii) 基底状態は近藤効果を通じてフェルミ液体状態であるが、準粒子間相互作用を通じてほとんど磁気的秩序に近い状態にあり、磁気相関の微妙な温度変化が非フェルミ液体的振舞いを演出している。

Cox は (i) の立場をとり、 UBe_{13} や UPt_4Au などの実験結果を論じている [28]。一方、最近では守谷達夫が (ii) の立場をとって、準粒子間相互作用を拡張された SCR 理論の枠組内で取り込み、 $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ 等で観測される比熱や帯磁率、電気抵抗等の低温領域における非フェルミ液体的振舞いを再現している [29]。どちらのシナリオが正しいかは今後の研究で明らかにされるべきである。

6 おわりに

筆者の勉強不足のため、内容がフェルミ液体論の基礎的な枠組に留まり、超伝導や非フェルミ液体的振舞などについてはほとんど議論ができなかった。その点、御容赦願いたい。今回、フェルミ液体論に対して今まで以上の親しみを覚えて頂けたなら、私にとって大きな喜びである。

参考文献

- [1] *Theory of Heavy Fermions and Valence Fluctuations*, ed. T. Kasuya and T. Saso (Springer Verlag, 1985)
- [2] K. Yamada : 日本物理学会 **42** (1987) 745.
- [3] T. Kasuya : 日本物理学会 **42** (1987) 722.
- [4] K. Yosida : 日本物理学会 **41** (1986) 626.
- [5] K. Yamada : 岩波講座・現代の物理学 「電子相関」 (岩波書店)
- [6] L. D. Landau : Sov. Phys. JETP **3** (1957) 920.
- [7] P. W. Anderson : *Basic Notions of Condensed Matter Physics* (Benjamin, 1984)
- [8] K. Yamada and K. Yosida : Prog. Theor. Phys. **76** (1986) 621.
- [9] T. M. Rice and K. Ueda : Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 995, 2093 (E) ; Phys. Rev. B **34** (1986) 6420.
- [10] H. Shiba : J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 2765.
- [11] A. Oguchi : Prog. Theor. Phys. **77** (1987) 278.
- [12] A. J. Mills and P. A. Lee : Phys. Rev. B **35** (1987) 3394.
- [13] B. Jin and Y. Kuroda : J. Phys. Soc. Jpn. **57** (1988) 1687.
- [14] H. Kontani : unpublished.
- [15] P. W. Lee, T. M. Rice, J. W. Serene, L. J. Sham and J. W. Wilkins : Comments on Condensed Matter Physics, **12** (1986) 99.
- [16] K. Kadowaki and S. B. Woods : Solid State Comm. **58** (1986) 507.
- [17] Y. Tokura, Y. Taguchi, Y. Moritomo, K. Kumagai and T. Suzuki : Phys. Rev. B **48** (1993) 14063.

- [18] Z. Zou and P. W. Anderson : Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 2073.
- [19] K. Hanzawa, Y. Yosida and K. Yamada : Prog. Theor. Phys. **81** (1989) 960.
- [20] H. Kontani and K. Yamada : preprint.
- [21] A. Severing, J. D. Thompson, P. C. Canfield, Z. Fisk and P. Riseborough : Phys. Rev. B **44** (1991) 6832.
- [22] H. Kontani and K. Yamada : J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 2627.
- [23] Y. Ōnuki, T. Yamayoshi, I. Ukon, T. Komatsubara, A. Umezawa, W. K. Kwok, G. W. Crabtree and D. G. Hinks : J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989), 2119, Y. Ōnuki, T. Yamayoshi, T. Omi, I. Ukon, A. Kobori and T. Komatsubara : J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989), 2126.
- [24] R. Karplus and J. M. Luttinger : Phys. Rev. **95**, 1154 (1954), J. M. Luttinger : Phys. Rev. **112**, 739 (1958).
- [25] J. Smit : Physica **21** (1958) 877 ; **24** (1958) 39.
- [26] J. Kondo : Prog. Theor. Phys. **27** (1962) 772.
- [27] K. Kanki and K. Yamada : J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 4031.
- [28] D. L. Cox : Physica B **186-188** (1993) 312.
- [29] T. Moriya and T. Takimoto : J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 960.