

重い電子系の物理

— f 電子の示す遍歴・局在2重性 —

名古屋大学大学院理学研究科 佐藤 憲昭

1 はじめに

最近、「強相関電子系」という言葉を目にすることが多い。これは d 電子や f 電子を含む物質群を指し、そこでは高校の物理や大学の固体物理学で学ぶ「自由電子」とは対照的に、電子間の Coulomb 相互作用や Pauli 原理が重要な役割を演じている。「重い電子系」や「Heavy fermions (electrons)」と称される物質群はその典型である。これらの物質は、その素材として、 f 電子を持つセリウムやウラン元素を含む。一般に、希土類元素の $4f$ 軌道は、内殻を形成する $5s$ 、 $5p$ 殻の内側にあるため、周囲の原子の波動関数との重なりは小さい。しかし、セリウムなどの $4f$ 電子は、僅かではあるが、トンネル効果により周囲原子に飛び移る。一方、ウランの $5f$ 電子は $4f$ 電子より空間的に広がった波動関数を持つことから、 $3d$ 遷移金属のようにバンド電子的性格を帯びるようになるが、希土類化合物と似た現象（局在モデルで理解される現象）をも示す。いずれの系においても、「局在」と「遍歴」の境界領域で不思議な現象（例えば磁気秩序と超伝導の共存・競合など）が発現しているように見える。

本講義では、局在とか遍歴といった基本的な言葉の意味とそれらの系が示す磁氣的性質の説明を行い、 f 電子系に特徴的な価数揺動状態あるいは重い電子状態について直感的イメージがつかめるようにする。また、時間が許せば、実験結果を解析（解釈）する上で必要となる「結晶場効果」や「近藤効果」についても簡単な説明を行う。「磁気秩序と超伝導の共存・競合」を示す実際の物質（磁性超伝導体）については、もう1つの講義「 f 電子系における磁性と超伝導の相関」で紹介する予定である。

2 局在電子と遍歴電子

2.1 局在電子

図1のような水素原子からなる仮想的な格子を考えよう。この格子は格子定数 a の周期性をもち、 a の並進操作に対し不変である。また、其々の原子は基底状態の $1s$ 状態にあるとし、 $1s$ 軌道間に重なりがないくらい原子は互いに十分遠く離れているとする。¹ このとき、ある原子サイト（位置）にいる電子は、永久に同じ原子サイトに留まると期待される。不確定性の言葉を使って表現すれば、電子は無限に長い時間そのサイトに留まり ($\Delta t \sim \infty$)、 $1s$ 準位は幅を持たない ($\Delta E \sim 0$)。このような電子は「局在している」といわれる。

孤立した原子内の電子のエネルギーは、運動エネルギーと原子核からのクーロンポテンシャルの和である。

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r}. \quad (1)$$

これに不確定性原理を適用してみよう。半径 r 程度の軌道を回っている電子は、同程度の空間的広がりを持つと考えることができるので、 $\Delta p \sim \hbar/r$ 程度の運動量を持つことになる。 $p \sim \Delta p$ とみなし、上式に代入すると、全エネルギーは次のように求まる。

$$E = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{r} \right)^2 - \frac{e^2}{r}. \quad (2)$$

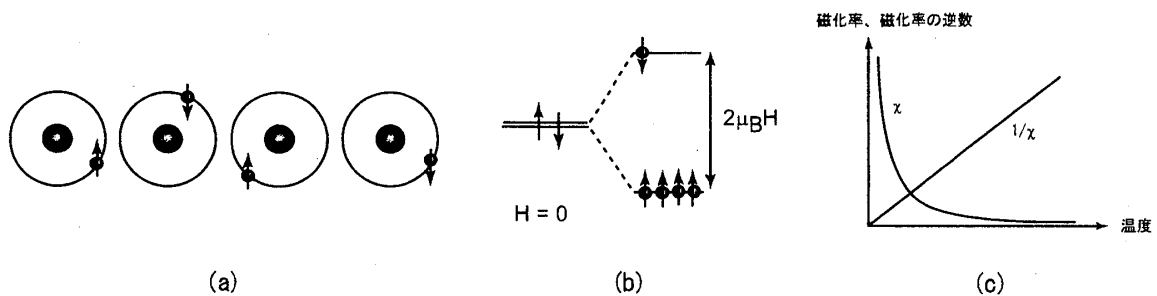


図 1: (a) 水素原子からなる格子。(b) 磁場を印加すると、Zeeman 効果により、上向きスピンおよび下向きスピンのエネルギー準位の縮退は解ける。(c) これを反映し、磁化率には Curie 則が観測される。

¹二つの離れた水素原子に着目すると、これら中性原子の間に作用する相互作用は、ファンデアワールス引力である。この引力により生ずるエネルギーのシフトは、2次の摂動計算により、 $\Delta E = -\alpha_1 \alpha_2 / a^6$ となることが示される。ここで、 α_i は原子 i の分極率である。この距離の6乗に反比例する引力は、よく知られたレナード・ジョーンズポテンシャルの引力の部分に相当する。

E を最小にする半径は、 $dE/dr = 0$ より、

$$r = \frac{\hbar^2}{me^2}. \quad (3)$$

これは Bohr 半径 ($r_B \simeq 0.53 \text{ \AA}$) を与える表式と同じである。つまり、基底状態のエネルギー (あるいは電子の空間的広がりの程度) は、核の近傍に閉じ込めようとする静電エネルギー (r を小さくしようとする効果) と、不確定性原理により広がろうとする運動エネルギー (r を大きくしようとする効果) の 2 つの相反する効果の競合として理解される。²

ここで考えた例では、各原子サイトの電子数は 1 個であるが、もっと電子数の多い原子を考えてもよい。重要なことは、局在状態の電子数は常に 1 個、2 個 … と整数で数えることができることである。この意味で、局在的な電子は粒子的であるともいえる。

局在的な粒子の磁化率は Langevin の古典論によって与えられる。磁場によって大きさの変わらない (すなわち磁場ゼロでも有限の大きさをもつ) 永久磁気モーメント $\vec{m}$ が存在するとしよう。このとき、 N 個の $\vec{m}$ からなる集団の磁化は、Langevin 関数 $L(x) (\equiv \coth x - 1/x)$ をもちいて、次のように書かれる: $M = NL(mH/k_B T)$ 。また、磁場が小さいときの磁化率は、 $\chi = Nm^2/3k_B T$ (Curie 則) で与えられる。

一方、量子統計を用いて磁化率の計算を行うことも簡単である。 N 個の独立な水素原子の集合を考える。この系の磁化率は、1 個の水素原子の足し算として与えられる。各原子の電子スピンは熱揺動のため揺らいでおり、上向きスピン $\uparrow$ と下向きスピン $\downarrow$ の状態は同じ確率で現れ、磁化は生じない。ここに微小な (下向きの) 磁場を印加すると、図 1(b) に示したように、準位は Zeeman 効果により分裂し、 $\uparrow$ スピン電子の数が増える。磁気モーメント $\vec{m}$ とスピン $\vec{s}$ との間には $\vec{m} = -2\mu_B \vec{s}$ の関係があるから、磁化の磁場方向成分の熱平衡における平均値は次式で与えられる。³

$$M = N \langle -2\mu_B s_z \rangle = -2N\mu_B \frac{\sum_{-1/2}^{1/2} s_z \exp\left(\frac{-2\mu_B H s_z}{k_B T}\right)}{\sum_{-1/2}^{1/2} \exp\left(\frac{-2\mu_B H s_z}{k_B T}\right)} = N\mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B H}{k_B T}\right). \quad (4)$$

ここで、 μ_B は Bohr 磁子、 k_B は Boltzmann 定数である。磁場は無限に小さいとして ($H/T \ll 1$)、指数関数を展開すると、磁化率は次のようになる。

$$\chi = \frac{M}{H} \simeq N\mu_B \left(\frac{\mu_B}{k_B T}\right) = N \frac{\mu_B^2}{k_B T}. \quad (5)$$

磁化率は、図 1(c) に示されたように、降温とともに発散的に大きくなる (Curie の法則)。即ち、十分低温では熱擾乱が小さいため、スピンは磁場方向に向きを揃えやすくなってい

²単純に考えると、広い空間を動きまわる方が、運動エネルギーを損するようにも思える。しかし $\vec{p} = -i\hbar \nabla$ であることを考えると、結晶全体に広がった状態 (波数 k の小さい、即ち波動関数の節 (node) の数の少ない状態) の方が運動エネルギー的に有利であると期待される。

³1s 軌道の軌道角運動量はゼロであるから、軌道部分からの寄与はない。

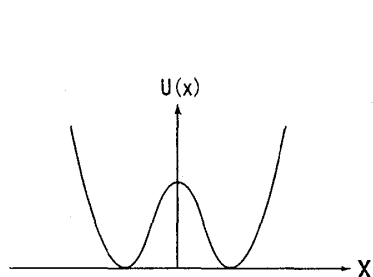
る。しかし現実には、どんなに小さいにせよ磁気モーメント間には相互作用が働き、そのために系は磁気秩序状態に落ち込むはずである。(そうでないと、熱力学第3法則に反してしまう。) 従って、局在電子のスピン自由度に起因するエントロピーは、何らかの秩序状態に相転移することにより、 $T \rightarrow 0$ の極限でゼロに近づく。

2.2 トンネル効果による電子の非局在化

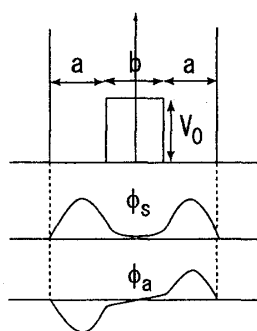
1 個の水素原子を考えれば、電子は、原子核（プロトン）からのポテンシャルにより束縛されている。これが2 個集まり水素分子を形成すると、電子波動関数は2つの状態（エネルギー準位）に分離する。これを計算によって求めるため、ポテンシャル障壁をもつポテンシャル中の電子の問題を考えよう（図 2(a) 参照）。問題を簡単化するため、図 2(b) のように、矩形のポテンシャル障壁が存在する場合の電子状態を、1 次元におけるトンネル効果の問題として考える。（見方を変えれば、二つの井戸型ポテンシャルの問題ともなる。）

エネルギー固有値 E を求めるため、各領域の解を次のように置く。

領域	偶関数解	奇関数解
I	$A \sin k(x + a + \frac{b}{2})$	$A \sin k(x + a + \frac{b}{2})$
II	$B(e^{-qx} + e^{qx})$	$B(e^{-qx} - e^{qx})$
III	$A \sin k(-x + a + \frac{b}{2})$	$-A \sin k(-x + a + \frac{b}{2})$



(a)



(b)

図 2: ポテンシャルの障壁がある場合の電子状態。(b) は (a) を簡単化したモデルであり、ポテンシャル障壁は、その高さ V_0 と幅 b によって特徴付けられる。固有波動関数は偶パリティを持つ ϕ_s と、奇パリティの ϕ_a である。

ここで、

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad q = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}. \quad (6)$$

波動関数および導関数の連続性から、

$$A \sin ka = B(e^{qb/2} \pm e^{-qb/2}), \quad Ak \cos ka = Bq(-e^{qb/2} \pm e^{-qb/2}). \quad (7)$$

ここで、 $\pm$ は偶関数解および奇関数解に対応する。ポテンシャルの障壁が大きく、 $\frac{k}{q} \ll 1$ の場合には、偶関数解と奇関数解のエネルギー差 ΔE として次式を得る。

$$\Delta E = \frac{8E_0}{aq_0} e^{-\sqrt{2m(V_0 - E_0)}b/\hbar}. \quad (8)$$

ここで $q_0 = \sqrt{2m(V_0 - E_0)}/\hbar$ である。井戸型ポテンシャルが互いに十分離れていると ($b \rightarrow \infty$)、エネルギー差はなく、偶関数解と奇関数解は縮退していることになる。これは、其々の電子が左右其々のポテンシャルに束縛されていることに対応し、二つの孤立した水素原子があることに対応する。井戸型ポテンシャルが近づくと、上記のように b （および障壁の高さ V_0 ）に関し指数関数的なエネルギー差が生じる。このとき、期待されるように、基底状態は node（節）を持たない偶関数解である。

以上のことから次のことが理解される。基底状態のエネルギーは、左右の局在領域の中心部分における波動関数の振る舞いでほぼ決まってしまう。これに対し、 ΔE は、波動関数の裾が、ポテンシャル障壁中にどのように伸びているかによっている。この僅かな違いが、偶関数解（スピン1重項）と奇関数解（スピン3重項）の違いを生み出している。見方を変えれば、原子の状態を持っていた磁性（スピン）が分子を形成することで失われる（スピン1重項の形成）ことが分かる。

2.3 遍歴電子

§2.1の問題を、水素原子間の重なりがある場合に拡張する（図3 参照）。このとき、電子は隣接する原子を飛び移り結晶全体を動き回るようになり、バンドを形成する。その様子は、前節の結果を応用することによって理解される。即ち、図3(b)のように、バンドの底の（運動エネルギーの最も小さい）状態は、波動関数の node のない状態である。一方、バンドの上端は node の多い状態であり、運動エネルギーは最も高くなる。水素原子は1個の電子をもつから、フェルミ準位 E_F はバンドの中間に位置する。即ち、フェルミ面が形成される。このような電子を**遍歴電子**と呼ぶ。特に、電子間の相互作用や陽イオンとの相互作用を無視すれば自由電子となり、平面波で記述される。

水素分子で磁性が失われていたのと同様、自由電子の基底状態も、次に示すように、スピン・シングレット状態である。自由電子の磁性を特徴付ける Pauli 常磁性は、次のよう

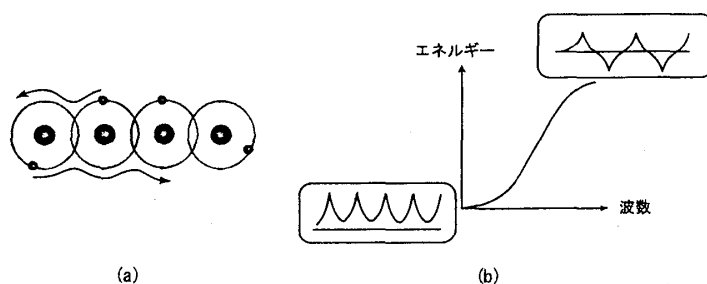


図 3: 水素原子からなる格子 (a) とそのエネルギー (b)。隣合う原子の上を (確率 t で) 飛び移ることができる。このとき、エネルギーはバンドを形成する。

に簡単に導かれる。磁場がかかっていなければ、図 4(a) に示したように、上向きスピン $\uparrow$ の電子数 $N_{\uparrow}$ と下向きスピン $\downarrow$ の電子数 $N_{\downarrow}$ は等しく、磁化はゼロである。これに磁場を印加すると Zeeman 効果により準位が分離し、 $N_{\uparrow}$ と $N_{\downarrow}$ にアンバランスが生じる。これにより、局在電子の場合と同様に、各電子は磁化に対し $(\mu_B^2/k_B T)H$ の寄与をすると期待される。しかしながら、フェルミ縮退しているため、フェルミ準位 E_F より奥深くにある電子は向きを変えることができない。向きを変えることのできる電子は、 E_F 近傍の $k_B T$ 程度の領域にある電子のみである。これは全電子数の $k_B T/E_F$ の程度に過ぎない。結局、自由電子の磁化は次式で与えられる。⁴

$$M \sim N \frac{\mu_B^2 H}{k_B T} \frac{k_B T}{E_F} = \frac{N \mu_B^2}{E_F} H \quad (10)$$

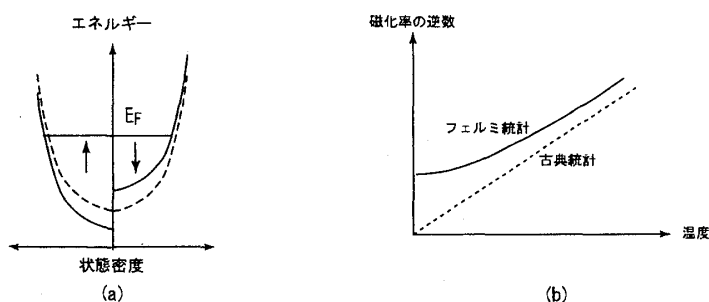


図 4: 金属的固体水素における磁性。(a) は状態密度を示し、破線は磁場がゼロの場合、実線は磁場が印加されている場合に対応する。(b) は磁化率の温度依存を示す。

⁴きちんと計算をすると、 V を系の体積、 $\mu_B H \ll E_F$ として、次を得る。

$$M = \mu_B (N_{\downarrow} - N_{\uparrow}) \simeq \frac{\mu_B V}{6\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} E_F^{3/2} \left(\frac{3\mu_B H}{E_F} \right), \quad \chi = \frac{M}{H} = \frac{3}{2} \frac{N \mu_B^2}{E_F} \quad (9)$$

Pauli 常磁性磁化率 $\frac{N\mu_B^2}{E_F}$ は、絶対零度近傍では、図 4(b) に示したように、あまり大きな温度依存を示さない。しかし、フェルミ縮退温度 T_F より高温にすれば、伝導バンドの底の方にある電子も向きを変えることができるようになる。このとき、全ての電子が磁化に寄与し、磁化率は局在電子（あるいは古典的粒子）と同じ Curie 則に従うようになる。低温で磁性が失われていたのは電子の量子力学的効果（「非個別性」に起因するフェルミ縮退効果）によるものであり、高温で磁性が復活したのは電子を古典的に扱うことが許されるためである。⁵

3 価数揺動状態と重い電子状態

3.1 価数揺動状態

ここまでは、水素原子を素材として仮想的な固体を考えてきた。そこでは 1 種類の電子（1s 電子状態）のみを考えれば十分であった。これからの議論の対象となる希土類あるいはアクチナイド化合物では、2 つのタイプの電子が共存する。1 つは電子相関の効果があまり重要でない遍歴的伝導電子（バンドを形成する外殻 s, p, d 電子）、もう 1 つは電子相関の効果が重要となる局在的磁性電子（原子の内側に大きな確率振幅をもつ f 電子）である。“普通の”希土類金属では、電流（伝導）はバンド電子によって運ばれ、磁気モーメント（磁性）は $4f$ 電子によって担われている。これらは互いに相互作用するが、基本的には、別の電子として扱われうる。これに対し、価数揺動物質あるいは重い電子系物質の $4f$ 電子は僅かではあるが動き回るようになり、これが起因となって、不思議な現象を生じる。これを理解するために、次のような簡単なモデルを考えよう。

原子 1 個当たり 1 個の $4f$ 電子をもつセリウム原子（固体中では Ce^{3+} イオン）が結晶中に N 個あるとしよう。この状態を $4f^1$ と書く。まずはじめに、 $4f$ 電子準位が、空の伝導バンドの底よりも高エネルギーの位置にあるとする（図 5(a) 参照）。伝導バンドと弱い接触があり、粒子のやり取りを行うことができるとすると、 $4f$ 電子が伝導バンドに流れた方がエネルギーは低くなる。もし全ての $4f$ 電子が伝導バンドに移動すれば（図 5(b)）、 N 個のセリウムイオンは全て $4f^0$ となる。このとき、セリウムは安定した価数 Ce^{4+} を取ることになる。次に、伝導バンドに電子が全て移動しないうちに化学ポテンシャルがも

⁵ T_F を境にしたフェルミ統計から古典統計への移行は次のようにも理解される。温度 T で熱運動している電子気体は Maxwell の速度分布則に従う。その運動量分布の幅は、 $\Delta p \simeq \sqrt{mk_B T}$ の程度である。これを不確定性関係と結びつけると、 $\lambda_B \sim \hbar / \sqrt{mk_B T}$ の程度の位置の揺らぎを持つことになる。これは気体分子の波束の広がりともみなされる（熱的 de Broglie 波長、コヒーレンス長）。低温では、 λ_B は平均の粒子間隔に比べ充分大きく、波束は互いに重なり合っている。従って、波の性質が顕在化することになる。温度が上昇するとともに波束の大きさは小さくなり、 T_F を越えると λ_B は平均の粒子間隔より小さくなってしまふ。このとき電子の波動性は隠れてしまい、電子は古典的粒子とみなされる。

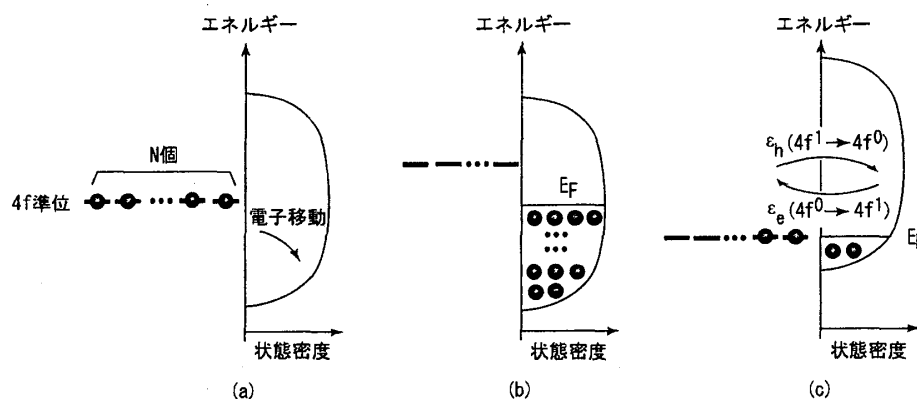


図 5: 局在的性質を持つ 4f 電子のエネルギー準位と伝導電子バンドの状態密度。

ともとの 4f 準位に一致したとすると (図 5(c))、電子の移動は途中で止むことになる。4f 電子の方に着目すれば、 N 個のうちあるものは $4f^0$ となるが、 $4f^1$ に留まるものがあるはずである。価数に着目すれば、 Ce^{4+} と Ce^{3+} が混在することになる。これを**混合原子価 (mixed valence)** という。

ここで重要なことは、4f 準位が化学ポテンシャル (フェルミ準位) と一致していることである。4f¹ 状態から電子を 1 個取り去り、それをフェルミ準位へ付け加えるのに必要なエネルギーはゼロである。また、図 5(c) のような逆のプロセスを考えれば明らかなように、伝導バンドから電子を 1 個とり、4f 状態に付け加えるのに要するエネルギーもゼロである。このとき、4f と伝導バンドとの間で電子の移動が自由に起こり、4f 電子は遍歴的となる。⁶

同じことを実空間で見てみよう。図 6 に示したように、ある原子サイトに注目すると、その価数は時間とともに変化する。このような動的側面に着目して、価数が変動することを、**価数揺動 (valence fluctuation)** と呼ぶこともある。揺動の結果、原子価は整数ではなくなり、例えば +3 価と +4 価の間になるであろう。これに対応して**中間原子価 (intermediate valence)** と呼ばれることもある。⁷セリウムイオンを例にとれば、白丸が 4f 電子のいない Ce^{4+} 状態、黒丸が 4f 電子を 1 個含む Ce^{3+} 状態であり、これが時間的・空間的に揺らいでいる。これは、電子 (黒丸) が結晶を動き回ると見ることもできるし、逆に、ホール (白丸) が動くと考ええることもできる。いずれにせよ、電子あるいはホールの液体状態が実現している。勿論、液体とはいえ、電子間に働く Coulomb 斥力のため、相当の制約を受けながら動き回っているものと予想される。一方、十分低温では、

⁶但し、伝導バンドと f バンドとの間の混成効果により、ギャップの開く場合がある。例えば、 SmB_6 においては、f 状態とボロンの p 状態との混成ギャップが形成されている。このため SmB_6 は半導体となり、 $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ などとともに近藤絶縁体 (半導体) と呼ばれる。

⁷文献によっては、混合原子価、価数揺動あるいは中間原子価を区別しないこともある。

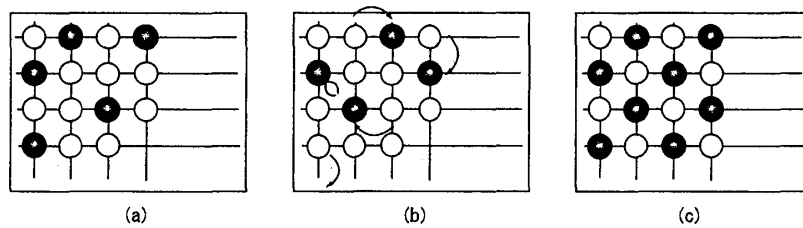


図 6: 実空間で見た価数揺動状態。(c) のように価数が時間的に変化せず空間的に固定される電荷秩序状態になることも可能である。

電子またはホールの固体状態（図 6(c)、例えば Eu_3S_4 における電荷秩序状態）が基底状態となることも可能である。現実の物質に対し、それが液体・固体のいずれになるかを予測することは極めて難しい。⁸

アルカリ金属のような通常金属の場合にも、ある原子サイトに着目すれば、電子数は揺らいでいるはずである。なぜなら、 $U \ll t$ であるから（ t は運動エネルギーあるいはバンド幅に相当）、同じサイトに何個電子がいてもエネルギーは高くないからである。では、価数揺動物質は通常の金属と何処が異なるのであろうか？上で見たように、通常金属の場合、ある価数状態が持続する時間（ Δt ）は極めて短く、通常の実験では平均化された電子数が観測されることになる。これに対し、価数揺動状態では、 U が大きいこと（強相関）を反映し Δt は数桁長い。このため、局在的な性質を保ったまま価数の揺らぎが生じる。エネルギーの観点から見れば、数 eV のエネルギースケールを持つ通常金属の伝導電子に対し、価数揺動状態における $4f$ 電子の特性エネルギー（バンド幅）は、数十～数百 K 程度である。前者の場合には、百 K 程度のエネルギーを持つフォノンは小さな摂動かもしれないが、後者にとっては、重要な効果を与えると考えられる。価数揺動状態では、通常金属では問題にならなかった種々の相互作用が同じ重みを持って役割を担うようになる。ここにこの問題の難しさと面白さがある。

3.2 重い電子状態

$4f$ 準位はいつもフェルミ準位と一致するわけではない。図 7(a) に示すように、その電子比熱係数 γ が数百 $\text{mJ}/\text{K}^2\text{mole}$ にも達するセリウム化合物（ CeCu_2Si_2 、 CeB_6 、 CeCu_6 など）では、 $4f$ 準位はフェルミ準位より 2 eV 程度下に位置する。言い換えれば、これらの物質においては、 $4f$ 電子をフェルミ準位上に付け加えるのに、 $E_F - \epsilon_f \sim 2 \text{ eV}$ 程度のエ

⁸実験的にも、基底状態がどのようなものであるかを決めるのは難しい。圧力誘起相転移を示す物質として知られている SmS（golden phase と呼ばれる高圧相）においては電荷秩序は見出されておらず、液体状態が実現していると予想されるが、本質は未だ解明されていない。

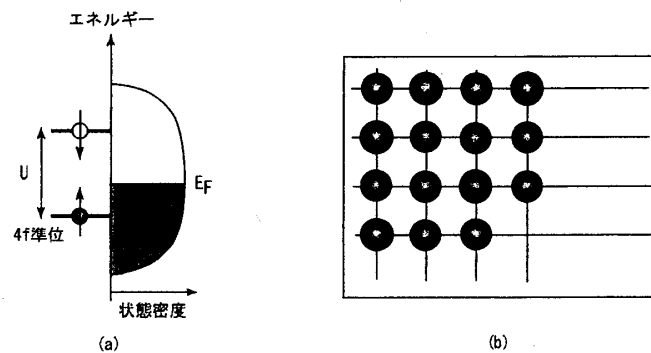


図 7: 局在的性質を持つ 4f 電子のエネルギー準位と伝導電子バンドの状態密度 (a)。2 個目の 4f 電子は、1 番目の 4f 電子より Coulomb エネルギー U の分だけ高い準位に入る。実空間で見れば、いずれのセリウム原子も同じ価数（電子数）を持っている (b)。

エネルギーを外から加えなければならない。ここで、 ϵ_f は E_F から測った 4f 準位のエネルギーである。あるいは、フェルミ準位上の電子を f 準位に移動するには、 $U - \epsilon_f$ 程度のエネルギーが必要である。ここで、 U は二つの f 電子間に働く Coulomb 相互作用エネルギーである。重い電子系と呼ばれるセリウム化合物においては、このように、4f 準位は E_F に一致しない。⁹ このとき、セリウムの価数は +3 と考えてよい。つまり、4f 電子の数は“殆ど常に” 1 個であり、電子数の揺らぎは小さい。ここで“殆ど常に”と括弧書きにしたのは、短時間の間には (virtual には) 2 個になったり 0 個になったりする瞬間があることを表すためである。

ここで、「重い電子」の名前の由来について考えよう。はじめに、局在電子系の示すエントロピーの温度変化を考える。1 個の局在した電子は、 $\uparrow$ と $\downarrow$ に対応した $\ln 2$ に比例するエントロピーを有する。結晶全体で N 個の局在電子スピンがあるとすれば、物質全体のエントロピーは、

$$S = Nk_B \ln 2 \quad (11)$$

と求められる。これは、温度が高いときのエントロピーであり、そこではスピンは熱攪乱によりばらばらになっている。一方絶対零度では、熱力学の第 3 法則から $S = 0$ となっていることが期待される。¹⁰ 現実の系では、何らかの相互作用（双極子相互作用や交換相互作用）により、絶対零度に近い低温では、スピンは（強磁性のような）規則正しく配列した状態になると予想される。そうすれば、取りうる状態の数は 1 つに限定されるから、エントロピーはゼロになる。この温度変化の様子を図に示すと、図 8 の破線のようにになる。

⁹但し、価数揺動状態と重い電子状態とを明確に区別できるか否かははっきりしない。例えば、圧力を印加することにより、重い電子状態と価数揺動状態とを行き来させることができるが、その際、2つの状態を連続的に移行するのか、相転移が存在するかは不明である。

¹⁰エントロピーとスピンとをともに S で表すが、混同しないように注意せよ。

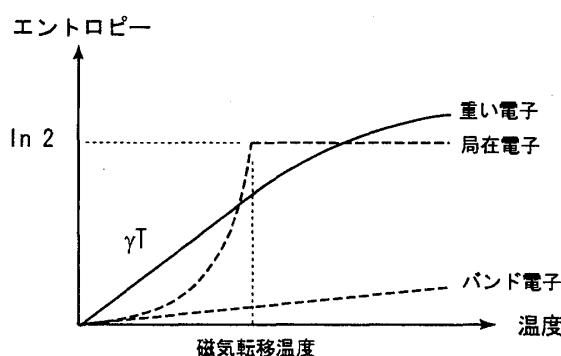


図 8: エントロピーの温度変化。局在電子は、高温で持っているエントロピーを、低温で相転移を起こすことにより吐き出す。一方、遍歴電子は、フェルミ縮退効果により、図のようなエントロピーの温度依存を示す。重い電子系は、局在・遍歴の二つの性質を併せ持つ結果、低温で大きな傾きを示すようになる。

次に、遍歴的電子の極端な例である自由電子のエントロピーを考えよう。物質が熱せられると、電子は $k_B T$ の程度の熱エネルギーを受け取る。受け取る電子の数は、古典的な場合では全ての電子 (N 個) であるが、Fermi 縮退した場合 ($T \ll T_F$) には、 $N \frac{k_B T}{E_F}$ 個である。これは、Fermi エネルギーから測って $k_B T$ 程度より下に存在する電子は、励起されようとしても、行き先が既に他の電子によって占有されているため、励起されえないためである。このとき、電子の全 (内部) エネルギーは

$$E \simeq N \frac{k_B T}{E_F} k_B T \quad (12)$$

と求まる。従って比熱は次のように計算される。¹¹

$$C_V = \frac{dE}{dT} \simeq N K_B^2 \frac{T}{E_F} = N K_B \frac{T}{T_F}. \quad (13)$$

比例係数は電子比熱係数と呼ばれ γ と書かれる。詳しい計算によれば、次のように表される。

$$\gamma = \frac{\pi^2 N k_B^2}{2 E_F} = \frac{\pi^2 N k_B}{2 T_F} = \frac{\pi^2 N(E_F) \cdot k_B^2}{3} \quad (14)$$

ここで $N(E_F)$ は Fermi エネルギー E_F における状態密度である。また、

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (15)$$

であるから、電子比熱係数は熱的有效質量 m に比例することがわかる。これから直ちにエントロピー S が求まる。

$$S(T) = \int_0^T \frac{C}{T} dT = \gamma T \quad (16)$$

¹¹ 体積一定の条件を表すため添え字 V をつけたが、実際の実験は圧力一定 (C_p) で行われる。多くの場合この差は問題にならないので、以下では特に必要でない限り、これらを区別しない。

この場合にも、図8に破線で示されているように、 $T \rightarrow 0$ で $C \rightarrow 0$ となる。(これは勿論、フェルミ縮退効果による。) T_F 程度の温度 (全ての電子が励起される程の高温) まで昇温されると、遍歴電子のエントロピーは局在スピンのエントロピーと同程度になることが期待される。通常金属の E_F は数 eV の程度であるため、即ち、 T_F は数万度の高温であるため、直線の勾配は (横軸の温度軸に接するくらい) 小さい。これに対応し γ は $1 \text{ mJ/K}^2\text{mole}$ の程度に小さい。一方、重い電子系においては、電子比熱係数は数百～千 $\text{mJ/K}^2\text{mole}$ 程度の巨大な大きさを持つ。これは、エントロピーの温度依存の直線の傾きが急であることに対応し、「有効フェルミ縮退温度」が通常金属と比べて2～3桁小さい (数～数十 K) ことを意味する。あるいは、式(15)より、熱的有效質量が通常金属より2～3桁大きいといってもよい。これが、重い電子の名前の由来である。

4 遍歴・局在2重性

前節で見たように、(Ce^{3+} イオンの) $4f$ 電子は高温では局在モーメントのように振る舞い、低温では遍歴的な電子のように振舞う。図7との関連で言えば、フェルミ準位より深く沈みこんだ部分が局在モーメントを作り出し、フェルミ準位近傍の部分が遍歴的な性質に寄与する。一方、これを近藤効果と関連付けることも可能である。ある特徴的な温度 T_0 より十分高温であれば、各サイトの局在モーメントは独立に振る舞い、伝導電子との相互作用により近藤散乱を引き起こす。温度が T_0 より十分下がれば、いわゆる近藤シングレット状態を形成する。即ち、局在スピンと伝導電子スピンが強く結合し、シングレット束縛状態を形成する。このとき、系はフェルミ液体として記述される。

しかし、いつもこの移行が完全に起こるわけではない。近藤束縛状態が完全に形成される前に、反強磁性のような磁気秩序状態に相転移することも可能である。このような状況では、 $4f$ 電子は局在モーメントの性質とフェルミ液体の性質の両方を持っていると期待される。¹² その最も劇的な現象が、磁気秩序と超伝導の共存ではなからうか。磁気秩序は局在的性質の現れであり、超伝導は遍歴的性質の典型であるからである。 UPd_2Al_3 などのウラン化合物に見られる「磁気秩序と超伝導の共存」や、「遍歴・局在2重性」については、もう一つの講義「 f 電子系における磁性と超伝導の相関」で紹介する予定である。

¹² 高温の局在状態から低温の遍歴状態へ移るクロスオーバー領域や、低磁場の遍歴状態から高磁場の局在状態へのクロスオーバー (メタマグ) を記述するための定式化が倉本-三宅によってなされ、デュアリティーモデルと呼ばれた。例えば、Y. Kuramoto & K. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn., **59** (1990) 2831 を参照されたい。