

21. Tm 及び U 化合物の磁氣的価数揺動状態

東北大・工 倉 本 義 夫

1. はじめに

価数揺動をする Tm イオンは、2 価及び 3 価の状態共にゼロでない角運動量を持つ。この点は、より広範に調べられている Ce や Yb の場合と定性的に異なっている。実際、Tm 化合物及び希薄合金の物理的性質は次のように独得のものがある。

- (1) TmSe は反強磁性、希薄 Tm 合金はスピングラス秩序を示す。
- (2) 静的帯磁率は、低温でキュリー・ヴァイス則からはずれるが、そのはずれ方が価数揺動をする Ce や Yb 系の場合と逆である。
- (3) 中性子散乱で測られる磁気モーメント緩和率は低温では温度にほぼ比例し、100 K 以上では飽和する傾向がある。
- (4) 電気抵抗は、温度の低下と共に対数的に増大する。Tm_{0.01}Y_{0.99}Se では、20 mK でも飽和が見られない。

これらの性質が Tm イオンの独自性とどのように関連しているかを調べるため、金属母体中の 1 個の Tm イオンを想定する。このモデルでは、4f 殻内の強い電子相関は第ゼロ近似でとり入れ、f 電子と伝導電子との混成相互作用を摂動とみなす。混成相互作用に関する自己無撞着摂動理論は、今迄 Ce や Yb の価数揺動に適用されてきたが、本研究ではこの理論を Tm の価数揺動に適用する¹⁾。一方、価数揺動をする U の 3 価と 4 価に対応するフント則基底状態も共にゼロでない角運動量を持つ。ところが、U 化合物の磁氣的性質は、Tm よりもむしろ Ce や Yb 系に類似している場合が多い。この原因についても定性的に考察する。

2. 自己無撞着摂動理論の適用

Tm イオンに対する結晶場を無視すると、Tm³⁺ は 13 重縮退、Tm²⁺ は 8 重縮退しており、混成相互作用に関与する伝導電子のチャンネルは 14 ある。本論文の特徴は、4f 殻の縮重度とその対称性を忠実に扱えることにある。また、広い温度範囲にわたって正確に物理量を与えることが、Ce や Yb 系に対するモデルにおいて確認されている。

最も単純な自己無撞着近似は、NCA と呼ばれている¹⁾。各 4f 状態のプロパゲーター（解核ともいう）を決める積分方程式の構造は、Ce や Yb の場合と同じである。4f¹² ⇌ 4f¹³ の

の遷移に対応する状態密度は、 $4f^{12}$ と $4f^{13}$ の解核の積を積分することにより得られる。現実に近いと思われるパラメーターを使って数値計算をすると、 f 電子の状態密度は、室温付近ではローレンツ型のピークを示す。温度の低下と共に、もう一つのピークがフェルミ準位のわずかに下に成長してくることが確認された。このピークは混成相互作用の高次効果に由来するものである。状態密度から、混成効果による電気抵抗の温度依存性を計算することができる。

静的及び動的帯磁率には、2価と3価の状態が共に寄与し、両者は強く結合している。自己無撞着摂動理論においては、この結合は摂動図形のバーテックス補正として考慮することができる。本研究では、逐次近似を用いてバーテックス補正を数値的に計算した。静的帯磁率は、2価と3価の結合を無視した計算結果と比べて、100 K で2倍になり、より低温では更に大きくなる。一方、動的帯磁率から磁気モーメント緩和率を求めると、2価と3価状態のどちらの緩和率よりもかなり小さくなっている。即ち、磁気モーメントの寿命は各価数状態の寿命（～価数揺動時間）よりも長くなり、この傾向は温度の低下と共に更に著しくなる。

3. 結 論

種々の温度で行なった計算結果から、 T_m の価数揺動に関して以下のような結論を得た。

(A) 静的帯磁率は、高温ではほぼキュリー・ヴァイス則に従うが、絶対零度極限では発散する。

これは系の基底状態が、Ce や Yb 系とは異なり、一重項ではないことを意味する。 T_m が有限濃度含まれている系では、 T_m 間の相互作用により、磁氣的秩序の発生が期待される。

(B) 磁気モーメント緩和率の温度依存性は、実験結果と定性的に一致する。

(C) 20 K 迄の計算では、電気抵抗は温度の低下と共にほぼ対数的に増大する。

(D) 動的帯磁率の振動数依存性は、ゼロ振動数を中心とするローレンツ型に非常に近い。中性子散乱の実験によると、この準弾性散乱型の部分に加えて、低温で非弾性散乱が見られる。

この原因は、モデルにとり入れられていない相互作用にあると考えられる。

以上により、2つの磁氣的状態間の価数揺動に関する1サイトモデルを用いて、 T_m 系の特徴は大部分説明することができた。(D) の非弾性散乱ピークの同定は今後の課題である。

さて、結晶場による異方性の効果について付言しておく。 $TmSe$ 及び関連する希薄合金の場合には、2価と3価の結晶場基底状態は共に縮重度を残している。従って系の磁氣的な基底状態は、異方性の下でも存続すると考えられる。しかし、U系の場合には、Pr系からの類推として、一重項が $5f^2$ の結晶場基底状態になり得ると期待される²⁾。この場合、価数揺動の磁氣的性質がCeやYb系と類似していても不思議ではない。

参考文献

- 1) Y. Kuramoto, Z. Phys. 3 (in press).

実験及びNCAに関する文献は、この中に引用してある。

- 2) B. Brandow, J. Magn. Magn. Mater. 52 (1985) 25.

22. 合金系の高密度近藤状態

阪大・工 笠井 秀 明

阪大・基礎工 吉 森 昭 夫

CeCu_6 , CeAl_3 , CeCu_2Si_2 などのCe化合物は, Ce原子をLa原子で置換していくとき, 高密度近藤状態から希薄極限の近藤不純物状態へと遷移していく^{1,2)}。それにともない電気抵抗, 比熱, 帯磁率等の温度依存性が変化をみせる。ここでは, とくに高密度近藤状態から近藤不純物状態への遷移に対応する電気抵抗の温度依存性の変化について述べたい^{3,4)}。

高密度近藤状態にあるCe化合物の電気抵抗は, 次のような温度依存性を示す。絶対零度ではCe原子が規則格子をつくっているので電気抵抗は零であり, 温度 T の上昇にともない T^2 に比例して増加する。そしてやがて電気抵抗は最大値を示し, さらに高温側では, ほぼ温度の対数依存性をもって減少していく。この温度依存性は, 周期的アンダーソンモデルをつかい, 自己エネルギー及びバーテックス部分に対する相互作用 U の高次の異なる格子点にまたがる項の寄与が無視できるとすれば, 理論計算によって定性的に説明できる³⁾。

一方, 希薄極限での近藤不純物状態では, 電気抵抗はユニタリティー極限の残留抵抗値を絶対零度でとり, 温度上昇にともない T^2 に比例して減少し, さらに特性温度 T_K よりも高温側では, 温度の対数依存性をもって減少する。この希薄系での電気抵抗の温度依存性は既に理論的に説明されている。

では, 合金系の電気抵抗がどのような温度依存性を示すのか調べていくことにする。合金系を記述するハミルトニアンは,

$$H = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma} + V \sum_{k,\sigma} (f_{k\sigma}^+ C_{k\sigma} + C_{k\sigma}^+ f_{k\sigma}) + \sum_{k,\sigma} \epsilon_V(k) f_{k\sigma}^+ f_{k\sigma}$$