

軌道縮退アンダーソンモデルの磁氣的・熱力学的性質

阪大工 川上則雄, 堀地斐男

1. はじめに

希薄合金系における局在磁気モーメントの生起の問題に対して提案されたアンダーソンモデルは近藤効果や表面吸着の問題等に関連して精力的な研究が為されてきたが、最近ではこのモデルに軌道縮退を取り込みクーロン相互作用 $U \rightarrow \infty$ とした強相関縮退アンダーソンモデルの研究が活発に行われている。この強相関縮退モデルは希土類 $\text{Ce}(\text{Yb})$ 不純物を含む希薄合金系の電子構造を調べるのに適していると考えられる。多くの場合は、 $\text{Ce}(\text{Yb})$ 化合物系の高濃度近藤状態あるいは磁数振動状態の局所的性質を理解しようという立場で研究が行われている。

ベーンバースを用いた $s-d$ モデル¹⁾ およびアンダーソンモデル^{2), 3)} の厳密解は、現在では上記の縮退アンダーソンモデルにも拡張されており^{4), 5)} 帯磁率や比熱等の静的な物理量の計算が為されている。軌道縮退に起因する効果として最も顕著なものは、帯磁率、電子比熱係数の温度変化に現れる極大構造である。^{4), 5), 6)} このと同様の効果は磁化曲線にも現れることが分かっている(本文参照)。これらの結果は $\text{Ce}(\text{Yb})$ 化合物中のいくつかの物質の実験データと定量的に比較されており、比較的良い一致が見られている。

上記の取り扱っている結晶場の効果は簡単に無視されているが、 $\text{Ce}(\text{Yb})$ 化合物の中には結晶場の効果が重要になっているものも多く存在する。特に重い電子系と考えられている物質(CeAl_3 , CeCu_2Si_2 等)では結晶場分裂を無視することはできない。この報告では、縮退アンダーソンモデルの磁氣的・熱力学的性質に結晶場が及ぼす効果に重点を置いて得られている結果を紹介する。具体的な系としては立方対称場中の $\text{Ce}(J=5/2)$ 不純物を設定して計算を行う。

2. 定式化

次のハミルトニアンで記述される強相関縮退アンダーソンモデルを考える。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_A + \mathcal{H}_C$$

$$\mathcal{H}_A = \sum_{k,m} \epsilon_k C_{km}^\dagger C_{km} + \sum_{k,m} V [C_{km}^\dagger C_{fm} + C_{fm}^\dagger C_{km}] + \epsilon_f \sum_m n_m + U \sum_{m,m'} n_m n_{m'}, \quad (1)$$

但し $U \rightarrow \infty$ 。ここで C_{fm} は $(2J+1)$ 重に縮退した局在 f 電子の消滅演算子 ($n_m = C_{fm}^\dagger C_{fm}$) で m は縮退した状態を分類する添字である。伝導電子の状態は部分波を用いて表示しており、その消滅演算子が C_{km} である。ハミルトニアン第二項の $\mathcal{H}_C$ は結晶場、磁場による寄与をまとめたものである。結晶場を含んだ(1)のハミルトニアンの対角化は次の様にして実行できる。^{7), 8)} ① 先ず $V=0$ の状態を考え、その時の f 電子の固有エネルギーを W_m ($W_1 \leq W_2 \leq \dots \leq W_{2J+1}$, $\sum W_m = 0$) とする。② この様に分類された状態を base にとると $\mathcal{H}_C=0$ の時と同様にベーンバースの方法が適用できる。第1のステップとして実空間でのベーン

波動関数を求めそれに周期境界条件を付加すると問題は「スピン」空間に移行する。この「スピン」空間での問題は一般化されたベネディクトを(縮重度=1)の回適用することにより対角化され、一連の代数方程式が得られる。③この代数方程式を用いて有限温度における定式化を行う。

この様子は続きで得られる free energy の表式は⁵⁾

$$F^i = -T \sum_{j=1}^{2J+1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{j\Delta/\pi}{(k-\epsilon_j)^2 + (j\Delta)^2} G(\epsilon_0^{(j)}) dk. \quad (2)$$

但し $G(x) = \log(1 + \exp(-x/T))$ であり、 T は温度、 Δ はエネルギーギャップである。関数 $\epsilon_0^{(j)}(k)$ は次の積分方程式の解で与えられる。^{5), 8)}

$$\epsilon_0^{(2J+1)}/T = k/T + R * G(-\epsilon_0^{(2J+1)}) + \sum_{j=1}^{2J} P_j * G(\epsilon_0^{(j)}),$$

$$G(-\epsilon_n^{(j)}) = P_j * G(-\epsilon_0^{(j)}) \delta_{n0} + \sum_{l=1}^{2J} \{ V_{jl} * G(\epsilon_n^{(l)}) - U_{jl} * [G(\epsilon_{n+1}^{(l)}) + G(\epsilon_{n-1}^{(l)})] \}, \quad (3)$$

for $j=1 \sim 2J, n=0, 1, 2, \dots,$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (\epsilon_n^{(j)}/n) = W_j - W_{j+1}.$$

ここで P_j, R, V_{jl}, U_{jl} は既知の関数であり $*$ は convolution を表わしている。(2), (3) を用いてハミルトニアン(1)の熱力学的性質を議論できる。

以下では具体的な系として立方対称場中の Ce ($J=5/2$) を考察する。 Γ_7 と Γ_8 との結晶場分裂は Δ_c とする。 $\Delta_c > 0$ (< 0) は Γ_7 (Γ_8) 基底に対応するものとする。

3. 電子比熱係数と Wilson 比

まず磁場 $H=0$ における低温での性質について簡単なまとめを行う。^{8), 9)} 電子比熱係数 γ は(2), (3) 式より解析的に求まる。これは帯磁率 χ_m と電荷感受率を用いて書き下すと($k_B=1$)

$$\gamma = \frac{6\pi^2}{25} \chi_7 + \frac{9\pi^2}{65} \chi_8 + \frac{\pi^2}{18} \chi_c + \frac{\pi^2}{6} \chi_\Delta. \quad (4)$$

ここで χ_7 (χ_8) は Γ_7 (Γ_8) 状態からの χ_m への寄与であり、 χ_c は通常の電荷感受率、 χ_Δ は $\chi_\Delta = -\partial(n_7 - n_8)/\partial\Delta_c$ (n_7, n_8 は Γ_7, Γ_8 状態の占有電子数) で定義される「電荷感受率」で

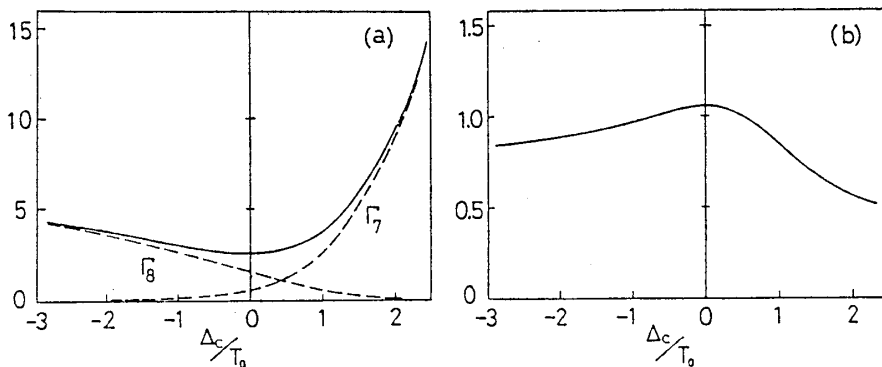


図 1.

近藤領域における

(a) 電子比熱係数 $T_0 \gamma$,

(b) χ_m/γ .

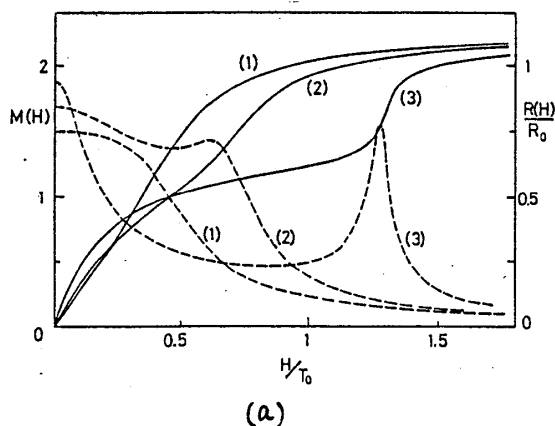
T_0 は 6 重縮退の近藤温度。

ある。 $-\epsilon_f \gg \Delta$ の近藤領域では電子比熱係数は閉じ込め形に求まる。その結果をプロットしたものが図1である。⁹⁾ 結晶場を大きくしてゆくと Γ_7 (Γ_8) 基底が重項からの γ への寄与が支配的になり、 Γ_7 基底 (Γ_8 基底) に対し Δ_c^2/T_0^2 ($\sqrt{\Delta c}/T_0$) で γ は増加する。これは有効近藤温度が $(\Delta_c/T_0)^{-2}$ ($\sqrt{T_0/\Delta c}$) で減少することによる。(1-b) 図は χ_m/γ をプロットしたものである。これは $\Delta_c=0$, $\Delta_c \gg T_0$, $-\Delta_c \gg T_0$ に対して $\chi_m/\gamma = 21/\pi^2$, $25/6\pi^2$, $65/4\pi^2$ の値をとる。この値を有効磁気モメントでそれぞれ規格化すると $\chi_m/\gamma = 6/5, 2, 4/3$ となり、良く知られた Wilson の値となる。一般の Δ_c に対しては有効磁気モメントを定義していくので、bare の χ_m/γ の値を用いる方がむしろ便利である ($g\mu_B = k_B = 1$ の単位を用いている)。

3. 磁気的性質

この節では低温での磁気的性質に結晶場が及ぼす効果について考察する。^{10), 11)} 扱う物理量は磁化曲線、磁気抵抗、電子比熱係数である。磁気抵抗の表式としては文献¹²⁾ の一般的表式を用いる。

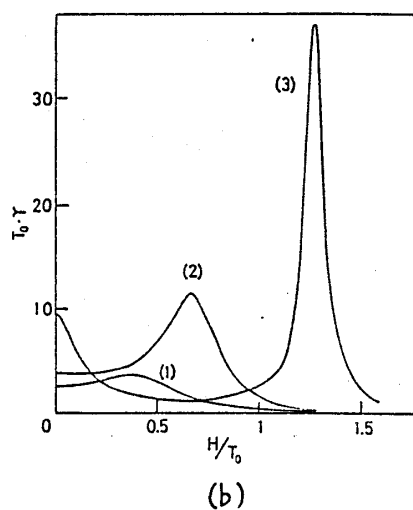
第2図に近藤領域 ($-\epsilon_f \gg \Delta$) での結果を示す (Γ_7 基底)。結晶場が零の場合、磁化曲線 $M(H)$ は低磁場側で少し上に反った形をしているが (いかえると $M(H)/H$ に極大)、これは冒頭でも述べた様に軌道縮退による効果である。 Δ_c を大きくしてゆくと低磁場側の性質は Γ_7 2重項からの寄与が支配的になるので、この $M(H)/H$ の極大はしだいに消えてゆく。 Δ_c が大きくなるとゆくと逆に高磁場側に異常が現われていることが分かる。即ち $M(H)$ のステップ、 $R(H)$ におけるピークである。これはトリ-吉森¹³⁾ および 半沢・田・若田¹²⁾ によって指摘された様に、一旦分裂した Γ_7 の状態がある磁場で再び交わり、2重縮退の状態が出現することによるものである。この現象は磁場によって誘起された近藤効果と考えることができる。電子比熱係数にも同様の異常が現われていることが分かる。¹⁰⁾ 電子比熱係数のピーク値は有効近藤温度の逆数の目安を与えるものであるから、曲線



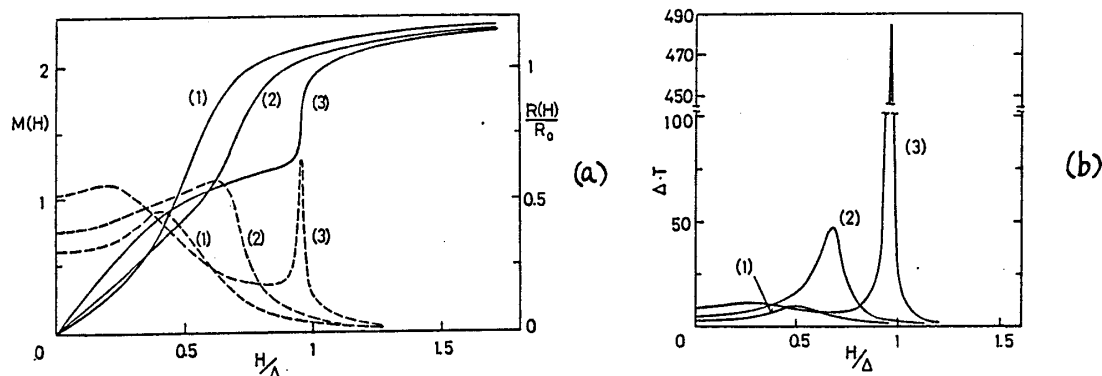
第2図 近藤領域における結果

(a) 磁化曲線 (実線) と磁気抵抗 (破線)。

(b) 電子比熱係数。 (1) $\Delta_c/T_0 = 0$, (2) 1, (3) 2。



(3)から分かる様に $H=0$ の近藤温度より有限磁場での近藤温度の方が低くなっている。 Γ_8 基底の場合にはレベルの交わりが生じないのでここで述べた異常は生じない⁽¹⁰⁾



第3図 混合原子価領域の結果(繰り込んだ f レベル $E_f^* = \text{フェルミレベル}$).

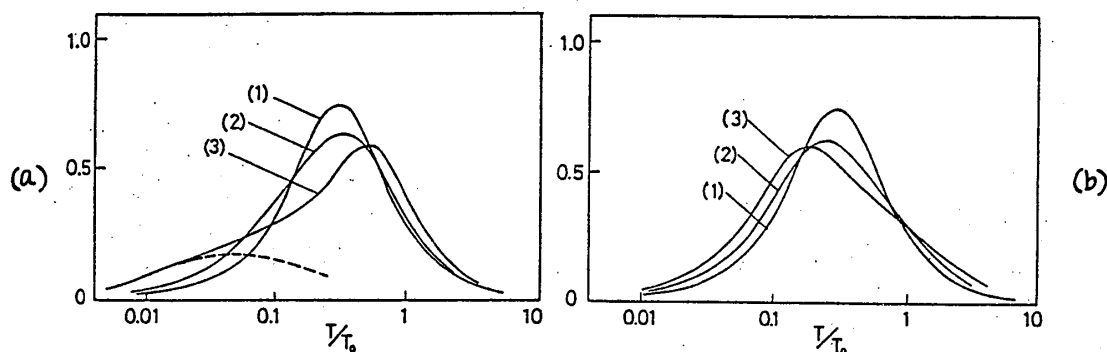
(a) 磁化曲線(実線)と磁気抵抗(破線), (b) 電子比熱係数. (1) $\Delta_c/\Delta = 0$, (2) 1.0, (3) 1.5.

第3図に示したのは混合原子価領域における結果(Γ_8 基底)である。大まかな傾向は近藤領域の場合と類似しているが、磁気抵抗の振舞いに関して両者では幾分違いが見られる。即ち 3-(a) 図に現われている低磁場側での正の磁気抵抗である。この正の磁気抵抗は近藤領域には現われないものであり(第2図) またスピンの $1/2$ のアンチシンメトリの混合原子価領域にも現われない。しかるにここで生じた正の磁気抵抗は軌道縮退と電荷揺動の効果がからんて起こる現象であると考えられる。混合原子価 Ce 不純物では、通常の不純物の磁気抵抗の振舞いと異なり、正の磁気抵抗が低磁場側で期待される。

4. 比熱の温度変化

比熱の温度変化に結晶場が及ぼす効果を調べたものが第4図である(近藤領域)。結晶場分裂を大きくしゆくと比熱の曲線がしだいに非対称になつてゆく($\log T$ のプロット)。 Γ_8 基底の場合には低温側に tail 構造が現われる。これは Γ_8 2重項による近藤効果起因するものである。 Γ_8 基底の場合には高温側に tail が見え始めているが、これは Γ_8 基底 $\rightarrow$ Γ_7 励起状態への直接の遷移に起因している。この様に結晶場の効果は一般に電子比熱曲線を非対称にする傾向を持つ。ここで注意しなければならないことは $\Delta_c/T_0 = 2$ という値は一見すると小さい結晶場分裂と思われるが、実はかなり大きな結晶場に対応している(T_0 は 6 重縮退の近藤温度)とある。例証実験的に測定できる有効近藤温度を 6 K とすると、結晶場分裂としては 200 K ぐらいの結果に対応している。

第4-(a) 図の曲線 (2) に似た比熱は実験的にも CeAl_3 , CeCu_2Si_2 等で観測されている⁽¹⁴⁾。この実験データの大きな説明はここで得られた結果で説明可能である。しかし極低温での比熱の異常(例えば超伝導転移に対応するもの)等は周期性の効果を取り込んだ計算を実行しないと説明することはできない。



第4図. 比熱の温度変化 (近藤領域)

(a) Γ_7 基底 ; (1) $\Delta c/\gamma_0 = 0$, (2) 1, (3) 2。破線は Γ_7 からの寄与。

(b) Γ_8 基底 ; (1) $\Delta c/\gamma_0 = 0$, (2) -2, (3) -4。

5. おとめ

ここでは軌道縮退アンダーソンモデルの磁気的・熱力学的性質に結晶場が与える影響についてベータ法説の方法を用いて議論した。具体的には立方対称場中のCe不純物を取り上げて計算を実行したが、他のタイプの結晶場についても同様の計算を行うことが出来る。しかしながら、他のタイプの結晶場に対する結果は定性的にはここで得られたものとほとんど変わらないことが分かっている。例えば立方対称場における磁気的性質に関しては第2回と良く似た結果が得られている¹¹⁾。ここで得られた結果を“高濃度系”に適用するためには何等かの方法で周期性の効果を取り入れることが望まれるが、それは今後の課題として残しておく問題である。

文献

- 1) N.Andrei, K.Furuya and J.H.Lowenstein, Rev. Mod. Phys. 55(1983)331.
- 2) A.M.Tsvelick and P.B.Wiegmann, Adv.Phys. 32(1983)453.
- 3) A.Okiji and N.Kawakami, J. Appl. Phys. 55(1984)1913.
- 4) P.Schlottmann, Phys. Rev. Lett. 50(1983)1697.
Z. Phys. B57(1984)23.
- 5) N.Kawakami, S.Tokuono and A.Okiji, J. Phys. Soc. Jpn. 53(1984)51.
N.Kawakami and A.Okiji, Phys. Lett. 103A(1984)205.
- 6) V.T.Rajan, Phys. Rev. Lett. 51(1983)308.
- 7) P.Schlottmann, Phys. Rev. B30(1984)1545.
- 8) N.Kawakami and A.Okiji, J. Phys. Soc. Jpn. 54(1985)685,
- 9) N.Kawakami and A.Okiji, J. Mag. Mag. Mat. 52(1985)220.
- 10) A.Okiji and N.Kawakami, J. Mag. Mag. Mat. 54-57(1986)
- 11) N.Kawakami and A.Okiji, to be published.
- 12) K.Hanzawa, K.Yamada and K.Yosida, J. Mag. Mag. Mat. 52(1985)236.
- 13) A.Ogawa and A.Yoshimori, Prog. Theor. Phys. 53(1975)315.
- 14) F.Sreglich, C.D.Bredl, W.Lieke, U.Rauchschwaibe and G.Sparn,
Physica 126B(1984)82.