

近藤格子

東京大学物性研究所

東京理科大学

柴田 尚和

1 Anderson 格子と近藤格子

重い電子系として知られる Ce 化合物や U 化合物の f 電子は、その大きな軌道角運動量から非常に局在した軌道を持ち、遷移金属の 3d 電子と比べて比較的良く原子状態を保っている。しかしながら、実際には、f 電子の波動関数は、隣合う原子の外殻電子の波動関数と重なりを持ち、そのため f 電子はある確率で伝導電子と混成する。このような状況における電子状態は、f 電子の軌道縮退を無視すれば次のハミルトニアンによって記述される。

$$H_{AL} = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + V \sum_{i\sigma} (f_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma}) + E_f \sum_{i\sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} f_{i-\sigma}^\dagger f_{i-\sigma} \quad (1)$$

これは Anderson 格子模型と呼ばれ、 V は f 電子と伝導電子との混成の強さを、 E_f はフェルミ準位から測った f 準位のエネルギーを、 U は f 電子間の Coulomb 斥力を表している。f 電子の局在的性質から U は他の項に対して小さくないので、多体効果をあたえるこの U の項は本質的に必要になっている。

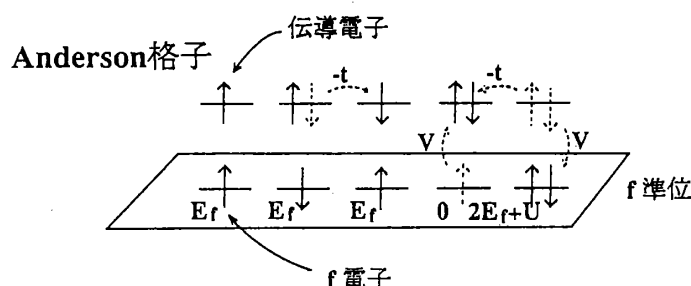


図 1

ここで f 準位に電子が平均して 1 つだけ存在する場合を考える。実際、このような状況は多くの Ce 化合物で成り立っていると考えられるが、この模型では $E_f < 0$, $2E_f + U = 0$ とすることで実現される。これは、f 準位は Fermi 準位以下にあり、かつ、2 つの電子が同じ一つの f 準位を占有したときには、Coulomb 斥力 U によって f 準位に電子が存在しない場合と同じエネルギーになることを意味し、すると f 準位に電子が存在しない確率と 2 つ存在する確率が等しくなり、平均して 1 つの電子が f 準位に存在するようになる。この状況において、混成の強さ V が f 準位のエネルギー E_f に比べて大きい場合、f 準位の電子数のゆらぎは大きく、CeSn₃ や CeNi に見られるような価数揺動を示し、f 電子の遍歴的性質が強く現れるようになる。一方で、混成の強さ V が f 準位のエネルギー E_f に比べて小さくなると、f 準位の電子数のゆらぎは小さくなり、常に 1 つの f 電子が f 準位に局在する状況が生まれてくる。こうした状況が実際に成立していると考えられる物質は重い電子系の中でも近藤格子系と呼ばれている。一般に f 電子の数が常に 1 で固定された場合、f 電子の自由度はスピンによって記述される。上の Anderson 格子模型は、f 電子の電荷の自由度を抑えると近藤格子模型になる。理論的に取り扱う上では自由度の少ない方が簡単であるから、重い電子系を理解する第一歩としてこの近藤格子模型を調べてみる。

講義ノート

そこで、まず Anderson 格子と近藤格子の関係を考えてみる。Anderson 格子において f 準位の電子数がほとんど常に 1 である場合、f 電子と伝導電子との主要な混成の過程は V についての二次摂動で与えられ、次の 4 つに分類される。

1. up (down) スピンの電子がいる f 準位に、down (up) スピンの伝導電子が一時的に移り、その電子がそのまま伝導バンドに出ていく過程。

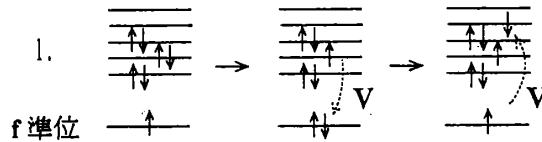


図 2

2. up (down) スピンの電子がいる f 準位に、down (up) スピンの伝導電子が移り、代わりにもともと f 準位にいた up (down) スピンの電子が伝導バンドに出ていく過程。

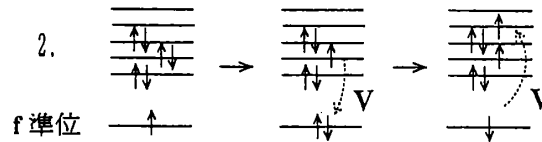


図 3

3. f 準位にいる up (down) スピンの電子が伝導バンドに出ていき、代わりに伝導バンドにいた up (down) スピンの電子が f 準位に移る過程。

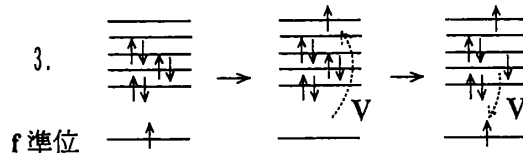


図 4

4. f 準位にいる up (down) スピンの電子が伝導バンドに出ていき、代わりに伝導バンドにいた down (up) スピンの電子が f 準位に移る過程。

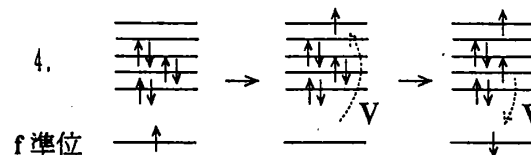


図 5

ここで、1. の過程は、伝導電子と f 電子のスピンのそれぞれ反並行の時に起こり、f 電子のスピンは変化せず、伝導電子と f 電子の入れ換えがないので、この過程によるエネルギーへの寄与は次のように表現できる。

$$-\frac{V^2}{E_f + U - \epsilon_k} c_{k'-\sigma}^\dagger c_{k-\sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} \quad (2)$$

また、2. の過程は、伝導電子と f 電子のスピンのそれぞれ反並行の時に起こり、伝導電子と f 電子のスピンの交換され、伝導電子と f 電子の入れ換えが生じるので、この過程によるエネルギーへの寄与は、

$$\frac{V^2}{E_f + U - \varepsilon_k} c_{k'\sigma}^\dagger c_{k-\sigma} f_{i-\sigma}^\dagger f_{i\sigma} \quad (3)$$

と書ける。3. の過程は、伝導電子と f 電子のスピンのそれぞれ並行の時に起こり、伝導電子と f 電子のスピンは変化せず、伝導電子と f 電子の入れ換えが生じるので、エネルギーへの寄与は、

$$\frac{V^2}{\varepsilon_k - E_f} c_{k'\sigma}^\dagger c_{k\sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} \quad (4)$$

となり、4. の過程は、伝導電子と f 電子のスピンのそれぞれ反並行の時に起こり、伝導電子と f 電子のスピンは交換され、伝導電子と f 電子の入れ換えが生じるので、この過程によるエネルギーへの寄与は

$$\frac{V^2}{\varepsilon_k - E_f} c_{k'\sigma}^\dagger c_{k-\sigma} f_{i-\sigma}^\dagger f_{i\sigma} \quad (5)$$

となる。いま、 $E_f + U = -E_f$ が成り立っているので、伝導電子のエネルギーの k 依存性を無視して

$$\frac{V^2}{\varepsilon_k - E_f} \sim \frac{V^2}{E_f + U - \varepsilon_k} \sim \frac{J}{4} \quad (6)$$

とおけば、混成の効果は上の 4 つの項をまとめて次のようになる。

$$J \sum_{kk'} \left\{ \frac{1}{4} (c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} - c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k\downarrow}) (f_{i\uparrow}^\dagger f_{i\uparrow} - f_{i\downarrow}^\dagger f_{i\downarrow}) + \frac{1}{2} (c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\downarrow} f_{i\downarrow}^\dagger f_{i\uparrow} + c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow} f_{i\uparrow}^\dagger f_{i\downarrow}) \right\} \quad (7)$$

ここで、伝導電子の生成消滅演算子を Fourier 変換すれば、 $\sigma_i^z = \frac{1}{2}(c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow})$, $\sigma_i^+ = c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}$, $\sigma_i^- = c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow}$, $S_i^z = \frac{1}{2}(f_{i\uparrow}^\dagger f_{i\uparrow} - f_{i\downarrow}^\dagger f_{i\downarrow})$, $S_i^+ = f_{i\uparrow}^\dagger f_{i\downarrow}$, $S_i^- = f_{i\downarrow}^\dagger f_{i\uparrow}$ を用いて混成の効果は最終的に

$$J \sum_i \left\{ \sigma_i^z S_i^z + \frac{1}{2} (\sigma_i^+ S_i^- + \sigma_i^- S_i^+) \right\} \quad (8)$$

と書ける [1]。これは、伝導電子と局在スピンの間に反強磁性的な交換相互作用が働くことを示している。このようにして、Anderson 格子において f 電子が常にほぼ 1 つ存在するような場合は、 V, E_f, U の 3 つの項を (8) 式の形にまとめることができ、下の近藤格子が導かれる。

$$H_{KL} = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + J \sum_i \left\{ \sigma_i^z S_i^z + \frac{1}{2} (\sigma_i^+ S_i^- + \sigma_i^- S_i^+) \right\} \quad (9)$$

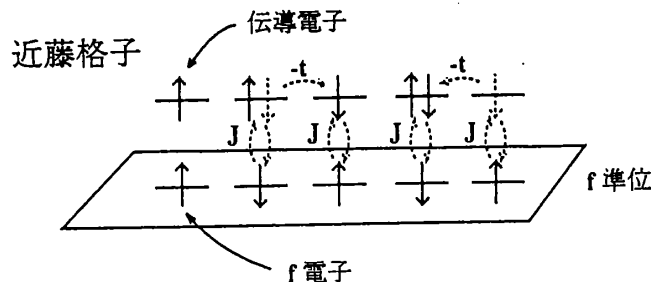


図 6

2 RKKY 相互作用

近藤格子系の多くの物質 (CeSb, CeB₆, ...) は、低温で磁気転移を起こす。同じ 4f 電子系の希土類金属 (Tb, Dy ...) の磁性は RKKY 相互作用によって説明される。ここで、近藤格子での RKKY 相互作用をみってみる。

近藤格子は、伝導電子と局在スピンから成っている。いま、交換相互作用 J が無いときを考えると、このときには、局在スピンがどの方向を向いても伝導電子は影響を受けないので、基底状態は伝導バンドに電子が Fermi 準位まで詰まり、 N を局在スピンの数として、 2^N のスピン縮退があるようになっている。ここで、あるサイト i に小さな交換相互作用 J を入れてみる。すると、伝導電子はそのサイトで $J\vec{S}_i$ に相当する局所的な内部磁場を感じるようになる。この内部磁場によって伝導電子は偏極することになるが、最も偏極し易い電子が Fermi 準位近傍の電子であるため、 k_F を Fermi 波数として $2k_F$ の波数を持って振動する伝導電子の偏極が内部磁場の働くサイト i を中心に広がるようにして現れる。ここで、他のあるサイト j に交換相互作用 J を作用させると、今度は、そのサイトの局在スピン $\vec{S}_j$ が伝導電子の偏極から生じる内部磁場 $J\vec{\sigma}_j$ を感じて、エネルギーを下げる方向にそのスピンの向きを合わせる。このように、任意の 2 つの局在スピン間には伝導電子の偏極を媒介として $2k_F$ の振動をする相互作用が働く。この相互作用が RKKY 相互作用で、3次元の自由電子を媒介とする場合は

$$H_{RKKY} \propto \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (10)$$

$$J_{ij} = -\frac{J^2}{N} \frac{2k_{Fij} \cos(2k_{Fij}) - \sin(2k_{Fij})}{(2k_{Fij})^4} \quad (11)$$

と計算される [2-4]。実際、希土類金属の 4f スピンの配列は、この相互作用によって説明される。

3 $J > t$ における短距離相互作用

上で示したように、近藤格子において、交換相互作用 J についての摂動計算を行なうと、局在スピン間には非常に長距離まで働く相互作用が現れる。この相互作用は、Heisenberg 模型における最近接スピン間のみに働く交換相互作用と比べて非常に長距離まで周期的に働く。したがって、3次元系においてこのような相互作用が支配的になっていれば、一般に低温において磁気転移が生じ磁気的秩序が現れるはずである。事実、多くの重い電子系は低温において磁気転移を起こす。しかしながら、重い電子系の中には低温まで磁気転移がないもの、さらには、低温で半導体的に振舞う物質があることもまた事実である。これらの物質では、RKKY 相互作用とは異なった機構が低温で支配的になっているはずである。そこで、RKKY 相互作用とは異なった有効相互作用として、どのようなものがあるのか、近藤格子において交換相互作用 J を大きくして考えてみる。簡単のために伝導電子の数が局在スピンの数 N に等しい half-filling で、さらに局在スピンの大きさ S が十分大きい $\sigma_i^+ S_i^- + \sigma_i^- S_i^+$ の効果を無視した状況を考える。

J が小さいうちは RKKY 相互作用が J^2 でスケールされているので、 J が大きくなるとともに局在スピン間の相互作用は強くなる。しかし、このような状況はいつまでも続かず、局在スピン間の相互作用は、次第に摂動計算の結果からはずれてくる。その挙げ句の果てがどうなるか、今度は $J(>0)$ が大きい極限を考えて、 $1/J$ についての摂動計算を考えてみる。 J が大きな極限では、いま伝導電子は局在スピンの数と等しいので、局在スピンと反対向きのスピンをもった伝導電子が各サイトに丁度 1 つずつ配られた状態が安定になる。この時に働く局在スピン間の相互作用は、あるサイトの局在スピンによって強く偏極した伝導電子が、隣のサイトに移ることで働く

が、いま、各サイトに1つずつある伝導電子のうちの一つが隣のサイトに移ると、移る前の系のエネルギーが $-NJ/4$ であるのに対し、移った後の系のエネルギーが $-(N-2)J/4$ となり、移った後の系のエネルギーは $J/2$ だけ高くなる。したがって隣のサイトに移った伝導電子はすぐにもとにいたサイトに戻り、結局、伝導電子のホッピング要素 t についての2次摂動で局在スピンの相互作用が与えられることになる。この2次摂動は、隣合う伝導電子が互いに反並行の時にのみ可能となるので、隣合う伝導電子の間に結局

$$\frac{8t^2}{J} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i^z \sigma_j^z \quad (12)$$

という相互作用が働くことになる。いま、伝導電子のスピンと局在スピンは、 J が十分大きいことから互いに反並行になっているので、上の式は

$$\frac{8t^2}{J} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^z S_j^z \quad (13)$$

と書き換えられ、したがって、局在スピン間の相互作用は隣合うスピン間にしか働かず、さらに、 J が大きくなるとともにその相互作用は小さくなるのが分かる。

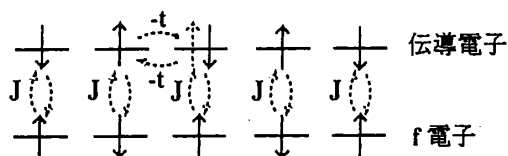


図 7

このように、伝導電子と局在スピンとの間の交換相互作用 J を強くしていくと、はじめのうちは局在スピン間の相互作用を強めるように J が働くが、しかし、ある程度 J が強くなると、伝導電子は局在スピンの強く束縛されるようになり、局在スピン間の相互作用の媒体としての役割を果たせなくなる。結果的に、局在スピン間の相互作用を弱めるように J は働く。

4 近藤 Spin Liquid 相

half-filling の場合で J の大きな領域では、伝導電子は局在スピンの束縛されるようになり、結果的に局在スピン間の相互作用は短距離になった。しかし、それでも局在スピンの揺らぎの効果 $\sigma_i^+ S_i^- + \sigma_i^- S_i^+$ を無視したため、最近接スピン間に反強磁性的な相互作用が働く Ising 模型が有効ハミルトニアンとして得られた。そのときの基底状態は依然反強磁性相である。ところが、この局在スピンの揺らぎの効果を無視する近似は、Ce の f スピンの大きさが $1/2$ と小さいことから適当ではない。したがって、ここで局在スピンと伝導電子との間の揺らぎの効果を考える必要がある。

局在スピンと伝導電子との間の量子力学的揺らぎの効果として近藤効果が知られている。この効果は、局在スピンと伝導電子が低温でシングレット状態を形成するというもので、電気抵抗には極値をとった後の $\log T$ での上昇、帯磁率には低温での非発散的振舞い、という著しい特徴をあたえる。この近藤効果はもともと不純物スピンと伝導電子との間の問題であったが、Ce 化合物においても、かなり高温から電気抵抗の $\log T$ の上昇がみられ、それが $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_6$ の実験

講義ノート

[5] から分かるように不純物領域の電気抵抗の $\log T$ の上昇と連続的に継っているので、重い電子系においても重要な効果になっているはずである。

ここで、近藤効果にとって本質的な局在スピンの揺らぎの効果を正確に取り扱うことを考える。いま、局在スピンの揺らぎを与える項 $\sigma_i^+ S_i^- + \sigma_i^- S_i^+$ に係数 η を付け、この係数を 0 のときの古典極限から、1 のときの等方的な場合へ増やしていき、そのときの基底状態の変化をみることにする。このときのハミルトニアンは次の異方的近藤格子になっている。

$$H_{AKL} = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + J \sum_i \left\{ \sigma_i^z S_i^z + \frac{\eta}{2} (\sigma_i^+ S_i^- + \sigma_i^- S_i^+) \right\} \quad (14)$$

厳密に解ける一つの例は、一次元 half-filling で $J(>0)$ の大きな場合である。この場合、局所的な基底は次の 2 つをとれば十分である。

$$f_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger |0\rangle \quad (15)$$

$$f_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow}^\dagger |0\rangle \quad (16)$$

この 2 つの基底をそれぞれつぎのように表記することにする。

$$|P_i^x\rangle = |1/2\rangle \quad (17)$$

$$|P_i^x\rangle = |-1/2\rangle \quad (18)$$

ここで P は $S = 1/2$ のスピン演算子と同じ表現をもつ pseudo スピンである。このときに局在スピン間に働く相互作用は、前に示した通り、伝導電子が隣のサイトに一時的に移って、また戻ってくるという伝導電子のホッピング t についての 2 次摂動で与えられる。これはいまの pseudo スピンの表示では、隣合う pseudo スピン P の間に $J_I = 8t^2/J$ のイジング型の相互作用を与えることになる。一方で、伝導電子と局在スピンとの間にスピン揺らぎを与える $\frac{J\eta}{2}(\sigma_i^+ S_i^- + \sigma_i^- S_i^+)$ の項は、上の $|P_i^x = 1/2\rangle$ と $|P_i^x = -1/2\rangle$ の状態を結び付ける行列要素を与えるので、 P_i^x を用いて表現できる。したがって、次のような横磁場中のイジング模型が今の場合の有効ハミルトニアンとして得られる。

$$H_{\text{eff}} = J_I \sum_i P_i^x P_{i+1}^x + \eta J \sum_i P_i^z. \quad (19)$$

この模型は次のような Jordan-Wigner 変換をすることにより厳密に解くことができる。

$$\begin{aligned} a_i &= (-2)^{i-1} P_1^z P_2^z \cdots P_{i-1}^z P_i^-, \\ a_i^\dagger &= (-2)^{i-1} P_1^z P_2^z \cdots P_{i-1}^z P_i^+. \end{aligned} \quad (20)$$

$\alpha_k^\dagger$ と α_k を、 $a_i^\dagger$, a_i を Bogoliubov 変換した後の準粒子の生成消滅演算子として、上のハミルトニアンは最終的に次のようになる。

$$H_{\text{eff}} = |\eta J| \sum_k \sqrt{1 + \lambda^2 + 2\lambda \cos k} \alpha_k^\dagger \alpha_k - \frac{|\eta J|}{2} \sum_k \sqrt{1 + \lambda^2 + 2\lambda \cos k}, \quad (21)$$

この式から分かるように、下の条件で励起にギャップがなくなり、相転移が起こる [6]。

$$\lambda = \frac{J_I}{2\eta J} = \frac{4t^2}{\eta J^2} = \pm 1 \quad (22)$$

この相転移の後では、 $\eta = 0$ のときに存在していた反強磁性磁気秩序は消失していて、代わりに、量子揺らぎの非常に強い、等方的な交換相互作用のときでも励起にギャップがある相になっている。

る。この相の典型的な状態は、 $\eta J \rightarrow \infty$ のときの基底状態である各サイトで伝導電子と局在スピンのスピンシングレットを形成しているものである。そのため、この相は近藤 Spin Liquid 相あるいは近藤シングレット相と呼ばれている。

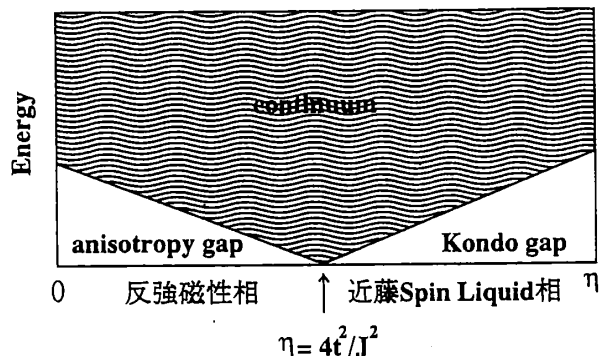


図 8

5 近藤ギャップ

half-filling の場合で J を大きくしていくと、一次元では

$$\eta = \frac{4t^2}{J^2} \quad (23)$$

を条件にして、より小さな η で磁気秩序は消失し、代わりに、近藤 Spin Liquid 相が形成されることが分かった。この相は各サイトで伝導電子と局在スピンの局所的にスピンシングレットを形成している状態と連続的に継いでいるので、half-filling の場合であれば次元によらず一般に存在する相である。この相の特徴は励起にギャップが存在することで、そのため低温で半導体的にふるまう重い電子系の理論的モデルになっている。このときのギャップは前の章の取り扱いから分かるように量子力学的多体効果から生じているもので、通常のパンド理論的なギャップとは性質の異なるものである。そこで、今度は $\eta = 1$ の等方的な場合に戻って、この相の特徴になっている、励起のギャップについて考えてみる。いまの場合、particle-hole 対称性が成り立っていて、このときの固有関数は、下で定義されるスピン演算子 S

$$S^z = \frac{1}{2} \sum_i (c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} + f_{i\uparrow}^\dagger f_{i\uparrow} - f_{i\downarrow}^\dagger f_{i\downarrow}) \quad (24)$$

$$S^+ = \sum_i (c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} + f_{i\uparrow}^\dagger f_{i\downarrow}) \quad (25)$$

$$S^- = \sum_i (c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow} + f_{i\downarrow}^\dagger f_{i\uparrow}) \quad (26)$$

と、上の演算子を下向きスピンの電子についてのみ

$$c_{i\downarrow} \rightarrow (-1)^i c_{i\downarrow}^\dagger \quad (27)$$

$$f_{i\downarrow} \rightarrow -(-1)^i f_{i\downarrow}^\dagger \quad (28)$$

のように変換して得られる z 成分が電荷の演算子になっている pseud スピン演算子 J

$$J^z = \frac{1}{2} \sum_i (c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} + c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} + f_{i\uparrow}^\dagger f_{i\uparrow} + f_{i\downarrow}^\dagger f_{i\downarrow} - 2) \quad (29)$$

講義ノート

$$\mathcal{J}^+ = \sum_i (-1)^i (c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger - f_{i\uparrow}^\dagger f_{i\downarrow}^\dagger) \quad (30)$$

$$\mathcal{J}^- = \sum_i (-1)^i (c_{i\downarrow} c_{i\uparrow} - f_{i\downarrow} f_{i\uparrow}) \quad (31)$$

の同時固有状態になっている。このとき、基底状態は $S=0, J=0$ の状態にあり、そこからの最低の励起は、 E_0 を与えられた量子数の中で最低のエネルギーのものとして

$$\Delta_s = E_0(S=1, J=0) - E_0(S=0, J=0) \quad (32)$$

か

$$\Delta_c = E_0(S=0, J=1) - E_0(S=0, J=0) \quad (33)$$

で与えられる [7]。 Δ_s はスピンの量子数を変える励起で、 Δ_c は電荷を変える励起であるから、 Δ_s をスピンギャップ、 Δ_c を電荷ギャップと呼ぶことにする。この2種類のギャップを J の大きなところで求めてみると、 Δ_s については、あるサイトで局所的に形成されているスピンシングレットをトリプレットにすることで得られ

$$\Delta_s = \frac{J}{4} - \left(-\frac{3J}{4}\right) = J \quad (34)$$

となり、 Δ_c の方は電荷を2つ加えることで得られるので、

$$\Delta_c = 0 - 2\left(-\frac{3J}{4}\right) = \frac{3J}{2} \quad (35)$$

となる。ここで、 Δ_s の方が小さくなっているが、通常、最小の励起のギャップ Δ_s を近藤ギャップと呼んでいる。これらのギャップの J 依存性は、一次元の場合に数値的に有限サイズスケールングを用いて調べられていて、 J の小さなところでは

$$\Delta_s \propto e^{-2t\pi/bJ} \quad (1 \leq b \leq \frac{5}{4}) \quad (36)$$

$$\Delta_c \propto J \quad (37)$$

と求められている [7, 8]。このように、近藤 Spin Liquid 相における励起にみられるギャップはスピンに対するもの Δ_s と電荷に対するもの Δ_c が異なっていて、その比 Δ_c/Δ_s は J を小さくしていくと発散する。これは、 Δ_c/Δ_s が常に1である通常のバンド理論的な半導体のギャップとまったく異なっていて、この近藤 Spin Liquid 相の一つの特徴になっている。また、一次元の場合には常に近藤ギャップがあり、 $J \rightarrow 0$ まで相転移がないこともわかる。このように、 $J = \infty$ から $J \rightarrow 0$ まで相転移がなく連続につながっていることは、Tsvetlik の非線形 σ モデルにマッピングして調べた計算 [9] と一致している。ここで、一次元の場合に $\Delta_s \propto e^{-2t\pi/bJ}$ のような非摂動的なギャップが形成されることは、RKKY 相互作用を導くような J についての低次の摂動計算は一次元系では正しくないことを示している。事実、一次元の場合の RKKY 相互作用は $1/r$ の距離依存性を持ち、そのため、Néel 状態が基底状態になっている古典極限においてもサイトあたりのエネルギーが $-\log N$ で系のサイズとともに発散してしまう。しかし、3次元の場合には RKKY 相互作用を導く J についての摂動計算は有効になっていて、half-filling の場合には、この近藤 Spin Liquid 相と反強磁性相とを分ける、ある交換相互作用の大きさ J_c が存在するはずである。

6 小数キャリア系

重い電子系の中には Ce 当たりの伝導電子の濃度が数パーセント以下である小数キャリア系と呼ばれる物質 CeSb, CeP, ... がある。さて、近藤格子における低電子濃度の特徴は何であろうか、伝導電子が1つだけあるような低電子濃度の極限を考えてみる。

いま、伝導電子は1つしかないので、この電子が他のサイトに移動しても、そのときの行列要素は常に $-t$ で与えられる。伝導電子と局在スピンの間の交換相互作用から生じる非対角項の行列要素の符号も、基底を $\sigma c_{i\sigma}^\dagger |\text{electron vacuum}\rangle \otimes |S_{1z}, \dots, S_{Nz}\rangle$ とすることで $-J/2$ と与えられ、結局、ハミルトニアン $\hat{H}$ の非対角行列要素はすべて同じ符号になる。このような状況における基底状態の波動関数は、Perron-Frobenius の定理より、与えられた S_{tot}^z におけるすべてのスピン配置の基底の係数を正にしたもので唯一に与えられる [10]。このことから基底状態の S_{tot} は、局在スピンの数を N として

$$S_{tot} = \frac{N-1}{2} \quad (38)$$

となり、基底状態は強磁性状態であることが示される。

この強磁性は、長岡の定理のからみちびかれる強磁性と関係がある。 $J \rightarrow \infty$ の極限を考えてみる。このとき、伝導電子のいるサイトにスピンシングレットが1つだけできる。このスピンシングレットは、移動先の局在スピンの向きと反対向きのスピンをもった伝導電子がホッピング $-t/2$ によって移ることで隣のサイトに移動できる。その際、伝導電子はスピンの向きを変えずに移るので、残された局在スピンの向きはスピンシングレットの移動先にあった局在スピンの向きと同じになっている。ここで、伝導電子のいないサイトの局在スピンに注目すれば、伝導電子のいるサイトのスピンシングレットを正孔とし、あたかも局在スピンがスピンを保存しながら移動しているとみることができる。いま、局在スピンは常に1つのf電子からなり、2つのf電子が同時にあるサイトを占有することは禁止されているので、結局 $U \rightarrow \infty$ ハバードモデルにマッピングされる。スピンシングレットの数はいま1であるから、この状況は $U \rightarrow \infty$ ハバードモデルの half-filling に正孔を1つだけ入れたものに対応している。ここで長岡の定理が適用される。この1電子の問題は低電子濃度の極端な場合であるが、このときの強磁性相が安定相であることは一次元の場合に数値的に示されている [11]。

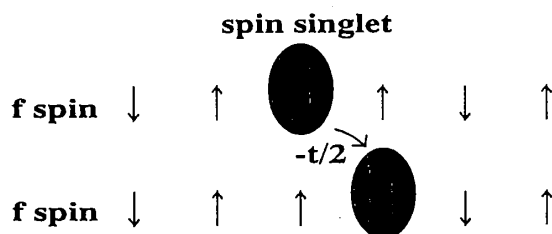


図 9

実験的に得られている小数キャリア系の低温磁気構造は、Ce の磁気モーメントが、ある結晶軸に垂直な面内で強磁性的に揃っていて、それが CeSb, CeBi の場合には AF-IA 型 (+ + - -) の積層構造を、CeP, CeAs の場合には AF-I 型 (+ -) の積層構造とる [12-15]。このような反強磁性的な磁気構造は、低電子濃度の近藤格子からは説明できない。

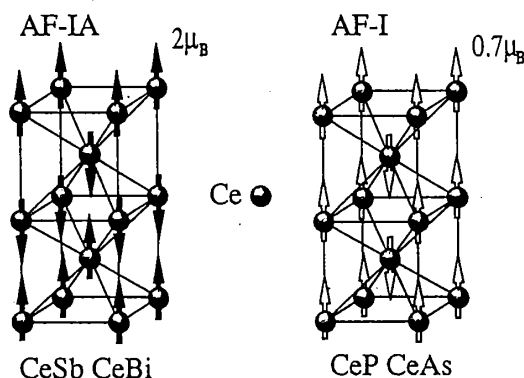


図 10

講義ノート

実は、小数キャリア系は半金属的な伝導バンドをもっていて、波数空間の Γ 点には正孔ポケットが、 X 点には電子のポケットが形成されている [16, 17]。反強磁性的な磁気構造を理解するためには、 Γ 点と X 点の正孔と電子という2種類のキャリアを考えることが必須であると考えられる。実際この2種類のキャリアが f 準位を介して交換されると、 f スピンの間に反強磁性的な相互作用が働き、本来の交換相互作用と競合するようになる。このような認識から、小数キャリア系の理論的模型として次のような近藤半金属模型が考えられる。

$$\begin{aligned}
 H = & -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (e_{i\sigma}^\dagger e_{j\sigma} + h_{i\sigma}^\dagger h_{j\sigma}) + \frac{\Delta}{2} \sum_{i\sigma} (e_{i\sigma}^\dagger e_{i\sigma} - h_{i\sigma}^\dagger h_{i\sigma}) \\
 & + \frac{1}{18} D \sum_i \{ (S_i^x)^4 + (S_i^y)^4 + (S_i^z)^4 \} \\
 & + J_e \sum_{i\alpha} S_i^\alpha \sigma_{ei}^\alpha + J_h \sum_{i\alpha} S_i^\alpha \sigma_{hi}^\alpha + J_I \sum_{i\alpha} S_i^\alpha \sigma_{li}^\alpha,
 \end{aligned} \quad (39)$$

ここで $e_{i\sigma}^\dagger$, $h_{i\sigma}^\dagger$ は、それぞれ電子と正孔のポケットをつくる伝導バンドの電子の生成演算子であり、 D は f スピン S_i に働く結晶場の強さを表している。最後の3つの項が2種類の伝導電子と f スピンの間に働く交換相互作用を表し、 J_e , J_h が本来の単一バンド内の交換相互作用の大きさを、 J_I が半金属のときに特有なバンド間を伝導電子が遷移する際に生じる交換相互作用の大きさを与える。 σ_{ei}^α , σ_{hi}^α , σ_{li}^α はそれぞれ $\tau_{\sigma\sigma'}$ をパウリ行列として $\sigma_{ei}^\alpha = 1/2 \sum_{\sigma\sigma'} e_{i\sigma}^\dagger \tau_{\sigma\sigma'}^\alpha e_{i\sigma'}$, $\sigma_{hi}^\alpha = 1/2 \sum_{\sigma\sigma'} h_{i\sigma}^\dagger \tau_{\sigma\sigma'}^\alpha h_{i\sigma'}$, $\sigma_{li}^\alpha = 1/2 \sum_{\sigma\sigma'} (e_{i\sigma}^\dagger \tau_{\sigma\sigma'}^\alpha h_{i\sigma'} + h_{i\sigma}^\dagger \tau_{\sigma\sigma'}^\alpha e_{i\sigma'})$ と定義される。

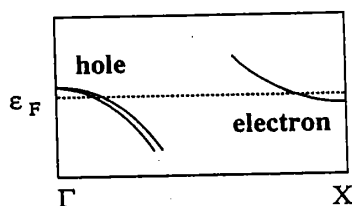


図 11

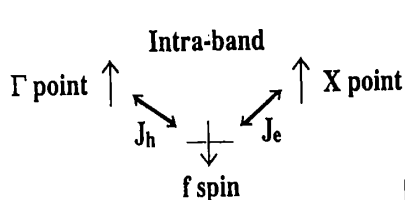


図 12

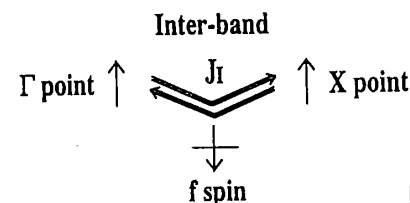


図 13

このハミルトニアンにおいて half-filling を考えると、電子の数と正孔の数が等しい半金属の状態になる。ここで簡単化のために f スピンが面内で強磁性的に揃っていると仮定して、強磁性的にスピンの揃った面に垂直な方向の自由度を残す1次元化を行なう。すると、バンド間の伝導電子の遷移から生じる一般化された帯磁率

$$\chi_I(q) = \frac{1}{2N} \sum_k \frac{f(\epsilon_k^e) - f(\epsilon_{k+q}^h)}{\epsilon_{k+q}^h - \epsilon_k^e} \quad (40)$$

は $q = \pi$ で対数発散をして、強磁性的に揃った面の間に反強磁性的な構造が生じる。ただし、実際には1次元系に見られるような完全なネスティングは生じていないので対数発散は抑えられ、バンド間の伝導電子の遷移から生じる反強磁性的な相互作用と本来の交換相互作用から生じる $2k_F$ の周期を持つ RKKY 相互作用、さらに commensurability、結晶場から生じる異方性が競合して、CeSb, CeBi, CeP に見られるような複雑な磁気構造が現れると考えられる [18]。

7 1次元の相図

1次元近藤格子の基底状態については、低電子濃度の極限と half-filling の場合以外に交換相互作用 $J(>0)$ の十分大きい領域がはっきりとわかっている。 $J \rightarrow \infty$ の極限では、伝導電子と局在スピンは完全なスピンシングレットを形成する。non-half-filling の場合、伝導電子と局在スピンの数は等しくないで、スピンシングレットになっているサイトが適当に一次元格子の上に散在していることになる。各々のスピンシングレットは、 $J \rightarrow \infty$ の極限では互いに飛び超えて移動することはできないが、隣にスピンシングレットがなければ、そのスピンシングレットは隣へ移動することができる。その移動は、移動先の局在スピンの向きと反対向きのスピンをもった伝導電子が、ホッピング $-t/2$ によって移ることから生じ、このとき、伝導電子はスピンの向きを変えずに移るので、残された局在スピンの向きはスピンシングレットの移動先にあった局在スピンの向きと同じになっている。このことから、この極限は $U \rightarrow \infty$ ハバードモデルにマッピングされる。このときの基底状態は、ハミルトニアン H の非対角要素がすべて同じ符号の $-t/2$ で与えられる。ただし、1次元の $J \rightarrow \infty$ の極限では、スピンと電荷の自由度が完全に分離されているので基底状態はスピン部分の 2^N の縮退が残っている。ここで $1/J$ の補正項を入れると与えられた S_{tot}^z におけるすべてのスピン配置の基底の間に $-t/2$ と同じ符号の行列要素が与えられる。ここで Perron-Frobenius の定理を用いると、基底状態の波動関数は節のない nodeless のものになる。これは、与えられた S_{tot}^z におけるすべてのスピン配置の基底の係数が正で、 S_{tot} はゼロにはなれず、基底状態が強磁性状態になっていることを意味する。このときの S_{tot} は、スピンシングレットを形成していない局在スピンの数で決まり、伝導電子の数を N_e 、局在スピンの数を N として

$$S_{tot} = \frac{N - N_e}{2} \quad (41)$$

になっている [19]。また、そこからの励起はスピン波で記述され、そのエネルギーは

$$E_q = J_{\text{eff}}(1 - \cos q) \quad (42)$$

と与えられる。

一次元近藤格子の基底状態は J が十分大きい領域と低電子濃度の極限が強磁性状態で、一方、half-filling のときが $S_{tot} = 0$ の近藤 Spin Liquid 相になっている。そこで、伝導電子の濃度 N_e/N と J の大きさを相図を書いたときに、この2つの相がどのようにつながっているかが、次の問題になる。これについては有限系の数値計算がなされていて、non-half-filling では、ある J において常磁性状態から強磁性状態への相転移が起こることが示されている [20]。相転移を起こす J の値は、下の図に見られるように、低電子濃度の極限でゼロになり、half-filling に近づくにつれ無限大に発散する。

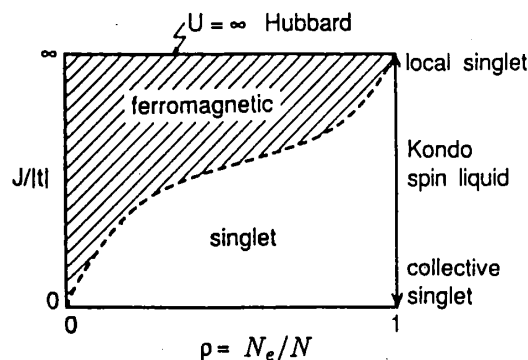


図 14 文献 20 より

講義ノート

近藤格子の J を強磁性的なものにすると、この交換相互作用が強い領域で $S = 1/2$ の伝導電子と局在スピンの $S = 1$ のスピンの合成される。したがって近藤格子は half-filling において $S = 1$ 反強磁性 Heisenberg 模型にマッピングされる。1次元 $S = 1$ 反強磁性 Heisenberg 模型の基底状態は Haldane 相であることが知られているが、このときに現れる Haldane ギャップは、強磁性的な J が弱いときの励起のギャップと連続につながっていることが数値的に示されている [8]。このように half-filling の近藤格子においては、交換相互作用が反強磁性的で等方的な場合における近藤 Spin Liquid 相と強磁性的で等方的な場合における Haldane 相が存在する。次に、この2つの相の関係を調べるために交換相互作用に異方性を入れ、強磁性領域と反強磁性領域を連続的につなげ、そのときの相図を考えてみる。反強磁性的な相互作用が強いときの有効ハミルトニアンは4章で示した横磁場中の Ising 模型になり、異方性パラメータ η を Ising 極限の 0 から増していくと

$$\eta = \frac{4t^2}{J^2} \quad (43)$$

を条件にして、反強磁性磁気秩序は消失し、かわりに、近藤 Spin Liquid 相が形成される。一方、強磁性的な相互作用が強いときの有効ハミルトニアンは single-ion 異方性 $D^z = -\frac{J}{2}(\eta - 1)$ のある $S = 1$ 反強磁性 Heisenberg 模型になる。

$$H_{\text{eff}}^F = \sum_i \left\{ D^z S_i^z{}^2 + J^z S_i^z S_{i+1}^z + J^\perp (S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y) \right\} \quad (44)$$

$$J^z = J^\perp = -\frac{2t^2}{J} \quad (45)$$

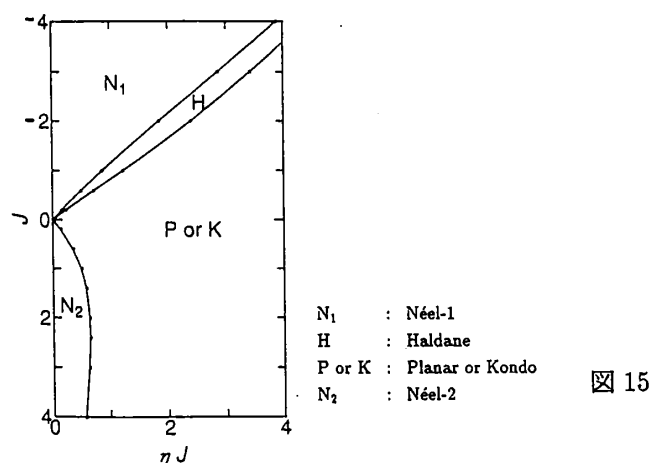
この模型は Haldane 問題に関連して調べられていて [21-23]、single-ion 異方性 D^z を $-\infty$ から増していくと $D^z \sim -0.25J^z (= -0.25J^\perp)$ において反強磁性相から Haldane 相への相転移が起こり、 $D^z \sim J^z (= J^\perp)$ において Haldane 相から Planar 相への相転移が起こる [24]。このことから近藤格子において強磁性的な相互作用が強いときには

$$\eta_c^{N-H} \sim 1 - \frac{t^2}{J^2} \quad (46)$$

で反強磁性相から Haldane 相へ相転移が生じ、

$$\eta_c^{H-P} \sim 1 + \frac{4t^2}{J^2} \quad (47)$$

で Haldane 相から Planar 相への相転移が生じることが分かる。このとき Planar 相は $c_{i\sigma} \rightarrow \sigma c_{i\sigma}$ というカノニカル変換によって近藤 Spin Liquid 相に移されるので、Haldane 相から近藤 Spin Liquid 相へは直接相転移していることが分かる [25]。



参考文献

- [1] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff, *Phys. Rev.* **149**, 491 (1966).
- [2] M. A. Ruderman, and C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).
- [3] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 45 (1956).
- [4] K. Yosida, *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957).
- [5] A. Sumiyama, Y. Oda, H. Nagano, Y. Ônuki, K. Shibutani, and T. Komatsubara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 1294 (1986).
- [6] P. Pfeuty, *Ann. Phys.* **57**, 79 (1970).
- [7] T. Nishino, and K. Ueda, *Phys. Rev. B* **47**, 12451 (1993).
- [8] H. Tsunetsugu, Y. Hatsugai, K. Ueda, and M. Sigrist, *Phys. Rev. B* **46**, 3175 (1992).
- [9] A. M. Tsvelik, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1048 (1994).
- [10] M. Sigrist, H. Tsunetsugu, and K. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2211 (1991).
- [11] M. Sigrist, K. Ueda, and H. Tsunetsugu, *Phys. Rev. B* **46**, 175 (1992).
- [12] J. Rossat-Mignod, P. Burlet, S. Quezel, J. M. Effantin, D. Delacôte, H. Bartholin, O. Vogt, and D. Ravot, *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34**, 398 (1983).
- [13] J. Rossat-Mignod, J. M. Effantin, P. Burlet, T. Chattopadhyay, L. P. Regnault, H. Bartholin, C. Vettier, O. Vogt, D. Ravot, and J. C. Achart, *J. Magn. Magn. Mater.* **52**, 111 (1985).
- [14] B. Hälgl and A. Furrer, *Phys. Rev. B* **34**, 6258 (1986).
- [15] M. Kohgi, T. Osakabe, K. Kakurai, T. Suzuki, Y. Haga, and T. Kasuya, *Phys. Rev. B* **49**, 7068 (1994).
- [16] T. Kasuya, O. Sakai, J. Tanaka, H. Kitazawa, and T. Suzuki, *J. Magn. Magn. Mater.* **63 & 64**, 9 (1987).
- [17] A. Hasegawa, *J. Phys. C* **13**, 6147 (1980), *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 677 (1985).
- [18] N. Shibata, C. Ishii, and K. Ueda, to be published in *Phys. Rev. B* (1995).
- [19] M. Sigrist, H. Tsunetsugu, K. Ueda, and T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **46**, 13838 (1992).
- [20] K. Ueda, H. Tsunetsugu, and M. Sigrist, *Physica B* **186 – 188**, 358 (1993).
- [21] R. Botet, R. Jullien, and M. Kolb, *Phys. Rev. B* **28**, 3914 (1983).
- [22] T. Kennedy and H. Tasaki, *Phys. Rev. B* **45**, 304 (1992).
- [23] Y. Hatsugai and M. Kohmoto, *Phys. Rev. B* **44**, 11789 (1991).
- [24] S. V. Meshkov, *Phys. Rev. B* **48**, 6167 (1993).
- [25] N. Shibata, C. Ishii, and K. Ueda, *Phys. Rev. B* **51**, 3626 (1995).