

# Chapter A

## Appendix : 希土類元素の磁性

---

この章では, 希土類元素の磁性の基礎事項について概説する。A.1 では希土類イオンに局在する  $4f$  電子の電子状態について概説し, A.2 では磁性体結晶内のスピン間の種々の相互作用の起源およびそれに関連する現象について説明する。A.1 および A.2 を執筆するにあたって, 文献 [1-5] を参考にした。

### A.1 希土類イオンの電子状態

#### A.1.1 希土類元素と $4f$ 電子

原子番号が 57 の La (ランタン) から 71 の Lu (ルテチウム) までの 15 種類の元素はランタノイドとよばれ, Ce (セリウム) 以降の元素は内殻に  $4f$  電子をもつ。これらの元素は, 電子構造に類似性のある原子番号 21 の Sc (スカンジウム), 39 の Y (イットリウム) を合わせて, 希土類元素とよばれる。希土類元素のうち, Pm (プロメチウム) は安定な核種をもたない。

球対称なポテンシャル  $V(r)$  中を運動する 1 電子の波動関数は, Schrödinger 方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right\} \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}) \quad (\text{A.1})$$

を解くことによって

$$\varphi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{A.2})$$

のように動径部分と角度部分とに分離され, 量子数  $(n, l, m)$  で区別される固有状態が得られる。ここで,  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  は球面調和関数

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \left[ \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{A.3})$$

$$P(x) \equiv \frac{1}{2^l l!} (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2-1)^l \quad (\text{A.4})$$

であり,  $R_{n,l}(r)$  は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + V(r)R + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} R = ER \quad (\text{A.5})$$

を満たす動径方向の波動関数である。スピンの自由度も含めて  $4f$  電子に対しては, 主量子数  $n = 4$ , 軌道量子数  $l = 3$ , 磁気量子数  $m = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$  の 7 つの軌道関数とスピン量子数  $s = 1/2, -1/2$  の 2 つのスピン関数の組み合わせた  $7 \times 2 = 14$  の状態を取りうる。希土類元素の  $4f$  電子の軌道は, 図 A.1 に示すように, 遷移金属元素の  $3d$  軌道 ( $n = 3, l = 2$ ) や, アクチノイドの  $5f$  軌道 ( $n = 5, l = 3$ ) よりも内殻に位置する。そのため, 希土類化合物の磁性は, 希土類元素のよく局在した  $4f$  電子によって支配される。

図 A.1:  $3d$  軌道 ( $n = 3, l = 2$ ),  $4f$  軌道 ( $n = 4, l = 3$ ) および  $5f$  軌道 ( $n = 5, l = 3$ ) の動径方向の波動関数 [6]。

14 個の 1 電子軌道に  $n$  個の  $4f$  電子が収容されるとき,  ${}_{14}C_n$  個だけ波動関数が存在し, それらは全て縮退している。結晶中におかれた 1 つの希土類イオンでは, 相互作用は主に  $f$  電子間のクーロン相互作用  $\mathcal{H}_C$ , スピン軌道相互作用  $\mathcal{H}_{SO}$ , まわりの原子 (リガンド・イオン) の効果を記述する結晶場  $\mathcal{H}_{CEF}$  がはたらく。  $4f$  電子系では通常,  $\mathcal{H}_C \gg \mathcal{H}_{SO} \gg \mathcal{H}_{CEF}$  が成り立ち, 縮退の大部分は  $f$  電子間のクーロン相互作用  $\mathcal{H}_C$  により解かれる。

### A.1.2 $f$ 電子間のクーロン相互作用と $LS$ 結合

#### $f$ 電子間のクーロン相互作用

$f$  電子間のクーロン相互作用  $\mathcal{H}_C$  を考慮すると,  $14C_n$  重に縮退した状態は合成軌道角運動量  $L$  と合成スピン  $S$  を量子数とする, エネルギーの異なったいくつかの  $LS$  多重項に分裂する。ここで, 合成軌道角運動量と合成スピン角運動量は

$$\begin{aligned}\mathbf{L} &= \sum_{i=1}^n \mathbf{l}_i = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 + \cdots + \mathbf{l}_n \\ \mathbf{S} &= \sum_{i=1}^n \mathbf{s}_i = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 + \cdots + \mathbf{s}_n\end{aligned}\tag{A.6}$$

と表され, エネルギー最低の  $LS$  多重項は, フント (Hund) の規則

- (1)  $S$  が最大となる多重項
- (2)  $S$  最大の多重項が複数ある場合は, それらの中で  $L$  が最大となる多重項

から決まる。このとき, 1つの  $LS$  多重項の固有関数は  $(2L+1)(2S+1)$  重に縮退している。

#### $LS$ 結合

さらに, スピン-軌道相互作用により全軌道角運動量  $L$  と全スピン角運動量  $S$  が結合 ( $LS$  結合) して,  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  で表される全角運動量  $J$  がよい量子数となる。このとき,  $(2L+1)(2S+1)$  重の縮退は,

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{SO} &= \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (0 < n < 7 : \lambda > 0, \quad 7 < n < 14 : \lambda < 0) \\ &= \frac{\lambda}{2} [(\mathbf{L} + \mathbf{S})^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2] \\ &= \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]\end{aligned}\tag{A.7}$$

で表されるスピン-軌道相互作用  $\mathcal{H}_{SO}$  によって  $J$  多重項に分裂し,  $J$  の値は

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S - 1|, |L - S|\tag{A.8}$$

を取りうる。 $J$  多重項はそれぞれ  $(2J+1)$  重に縮退している。(A.7) から

- ◇  $4f$  電子が7個以下のとき (less-than half-filling) は,  $J = |L - S|$
- ◇  $4f$  電子が7個以上のとき (more-than half-filling) は,  $J = L + S$

となる  $J$  のエネルギーが最も低くなる (フントの第三法則)。例えば,  $\text{Ce}^{3+}$  の場合は,  $4f$  電子数は1であるから,  $L = 3, S = 1/2$  で, 基底  $J$  多重項は  $J = |3 - 1/2| = 5/2$  で6重

に縮退しており， $\text{Yb}^{3+}$  の場合は， $4f$  電子数は 13 であるから， $L = 3$ ,  $S = 1/2$  で，基底  $J$  多重項は  $J = 3 + 1/2 = 7/2$  で 8 重に縮退している。

基底  $J$  多重項における磁気モーメントを考察する。磁気モーメント  $\boldsymbol{\mu}$  は

$$\boldsymbol{\mu} = -\mu_B(2\mathbf{S} + \mathbf{L}) = -\mu_B(\mathbf{J} + \mathbf{S}) \quad (\text{A.9})$$

で与えられ，スピンの  $g$  因子のために磁気モーメント  $\boldsymbol{\mu}$  と全角運動量  $\mathbf{J}$  は平行ではない。そこで，磁気モーメント  $\boldsymbol{\mu}$  を互いに垂直な 2 成分  $\boldsymbol{\mu}_{\parallel}(\parallel \mathbf{J})$  と  $\boldsymbol{\mu}_{\perp}(\perp \mathbf{J})$  に分ける。

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_{\parallel} + \boldsymbol{\mu}_{\perp} = -g_J\mu_B\mathbf{J} + \boldsymbol{\mu}_{\perp} \quad (\text{A.10})$$

ここで  $g_J$  はランデ (Landé) の  $g$  因子， $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24}$  J/T はボーア磁子である。(A.9) に  $\mathbf{J}$  との内積を作ると

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{J} &= -\mu_B(2\mathbf{S} + \mathbf{L}) \cdot (\mathbf{S} + \mathbf{L}) \\ &= -\mu_B(2\mathbf{S}^2 + \mathbf{L}^2 + 3\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}) \\ &= -\mu_B \left\{ 2\mathbf{S}^2 + \mathbf{L}^2 + \frac{3}{2}[(\mathbf{S} + \mathbf{L})^2 - \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2] \right\} \\ &= -\mu_B \left( \frac{3}{2}\mathbf{J}^2 + \frac{1}{2}\mathbf{S}^2 + \frac{1}{2}\mathbf{L}^2 \right) \\ &= -\mu_B \left\{ \frac{3}{2}J(J+1) + \frac{1}{2}S(S+1) + \frac{1}{2}L(L+1) \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

また，(A.10) に  $\mathbf{J}$  との内積を作ると

$$\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{J} = (-g_J\mu_B\mathbf{J} + \boldsymbol{\mu}_{\perp}) \cdot \mathbf{J} = -g_J\mu_B\mathbf{J}^2 = -g_J\mu_B J(J+1) \quad (\text{A.12})$$

となる。ランデの  $g$  因子  $g_J$  は (A.11) と (A.12) を比べることにより

$$g_J = \frac{3J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{A.13})$$

と得られる。孤立したイオンの磁氣的性質は，大きさ  $J$  のスピンの  $g$  因子としてランデの  $g$  因子  $g_J$  をもった局在モーメントと等価になる。したがって，1 個のイオンの磁化率は

$$\chi = \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B T}, \quad \mu_{\text{eff}} \equiv g_J\mu_B\sqrt{J(J+1)} \quad (\text{A.14})$$

と，キュリー (Curie) の法則で与えられる。ここで， $\mu_{\text{eff}}$  は有効磁気モーメントと呼ばれ，例えば  $\text{Ce}^{3+}$  の場合， $\mu_{\text{eff}} = 2.54\mu_B$ ， $\text{Yb}^{3+}$  の場合， $\mu_{\text{eff}} = 4.53\mu$  となる。表 A.1 に希土類元素の電子配置， $S$ ,  $L$ ,  $J$ ,  $g_J$ ,  $\mu_{\text{eff}}$  をまとめた。

### A.1.3 結晶場効果

それぞれの  $J$  多重項は， $f$  電子とその周辺のイオン（リガンドイオン）との静電相互作用である結晶場効果により，さらに分裂する。分裂幅よりも十分に低温の領域における物性は，この結晶場基底状態により支配される。

表 A.1: 希土類元素の原子配置,  $p \equiv \mu_{\text{eff}}/\mu_B$  および磁化率から得られた測定値  $p_{\text{exp}}$  [1, 6, 7]。

元素 (R)	R の電子配置	$R^{3+}$ の電子配置	$S$	$L$	$J$	$g_J$	$p$	$p_{\text{exp}}$
La	$5d(6s)^2$	[Xe]	0	0	0	0	0	0
Ce	$4f5d(6s)^2$	$4f$	3	1/2	5/2	6/7	2.54	2.51
Pr	$(4f)^3(6s)^2$	$(4f)^2$	5	1	4	4/5	3.56	3.56
Nd	$(4f)^4(6s)^2$	$(4f)^3$	6	3/2	9/2	8/11	3.62	3.3-3.7
Pm	$(4f)^5(6s)^2$	$(4f)^4$	6	2	4	1/5	2.68	—
Sm	$(4f)^6(6s)^2$	$(4f)^5$	5	5/2	5/2	2/7	0.85	1.74
Eu	$(4f)^7(6s)^2$	$(4f)^6$	3	3	0	0	0	3.4
Gd	$(4f)^75d(6s)^2$	$(4f)^7$	0	7/2	7/2	2	7.94	7.98
Tb	$(4f)^9(6s)^2$	$(4f)^8$	3	3	6	3/2	9.72	9.77
Dy	$(4f)^{10}(6s)^2$	$(4f)^9$	5	5/2	15/2	4/3	10.63	10.63
Ho	$(4f)^{11}(6s)^2$	$(4f)^{10}$	6	2	8	5/4	10.60	10.4
Er	$(4f)^{12}(6s)^2$	$(4f)^{11}$	6	3/2	15/2	6/5	9.59	9.5
Tm	$(4f)^{13}(6s)^2$	$(4f)^{12}$	5	1	6	7/6	7.57	7.61
Yb	$(4f)^{14}(6s)^2$	$(4f)^{13}$	3	1/2	7/2	8/7	4.53	4.5
Lu	$(4f)^{14}5d(6s)^2$	$(4f)^{14}$	0	0	0	0	0	0

## 結晶場ハミルトニアン

$f$  電子の位置ベクトルを  $\mathbf{r}$ , 陰イオンの電荷を  $q_j$ , その位置ベクトルを  $\mathbf{R}_j$  とすると, 結晶場の静電ポテンシャルは

$$\phi_{\text{CEF}}(\mathbf{r}) = \sum_j \frac{q_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} \quad (\text{A.15})$$

となる。 $n$  個の  $4f$  電子の座標を  $\mathbf{r}_i$  ( $i = 1 \sim n$ ) とすれば, 結晶場ハミルトニアン  $\mathcal{H}_{\text{CEF}}$  は

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = -e \sum_{i=1}^n \phi_{\text{CEF}}(\mathbf{r}_i) = -e \sum_{i=1}^n \sum_j \frac{q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (\text{A.16})$$

である。(A.15) は多重極展開により

$$\begin{aligned} \phi_{\text{CEF}}(\mathbf{r}) &= \sum_l \sum_m \sum_j r^l \left( \frac{4\pi}{2l+1} \right) \left( \frac{-q_j}{R_j^{l+1}} \right) Y_l^{m*}(\Theta_j, \Phi_j) Y_l^m(\theta, \varphi) \\ &= \sum_l \sum_m \gamma_{lm} r^l Y_l^m(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

のように位置座標の多項式で展開されるが, ウィグナー-エッカート (Wigner-Eckart) の定理により,  $4f$  電子系において良い量子数である全角運動量  $J$  を用いて表現することが

できる。全角運動量演算子  $J_z, J_+, J_-, J^2$  の多項式で表現されるスティーブンス (Stevens) 等価演算子  $O_n^m$  を用いると、結晶場ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m \quad (\text{A.18})$$

と表現できる。ここで、 $B_n^m$  は結晶場を特徴づける結晶場パラメータであり、測定された磁化率、磁化、その他の物理量 (非弾性中性子散乱強度、磁気比熱等) が同時に、またはそのうちのいくつかが再現されるように決定される。 $O_n^m$  は  $J_z$  などと同様、行列として表現され、その行列要素は、ハッチングス (Hutchings) によってまとめられている [8]。また、とりうる  $n, m$  の数は、 $f$  電子におかれた結晶場の対称性および  $f$  電子の数により決まる [9]。例えば、立方対称  $O_h$  群のとき、必要となる結晶場パラメータは  $B_4^0$  と  $B_6^0$  の二つであり、結晶場ハミルトニアンは次式のようになる。

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0(O_6^0 - 21O_6^4) \quad (\text{A.19})$$

これを文献 [10] のように

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = W \cdot \left[ \frac{x(O_4^0 + 5O_4^4)}{60} + (1 - |x|) \frac{(O_6^0 - 21O_6^4)}{1260} \right] \quad (\text{A.20})$$

と書いて、4 次の項と 6 次の項の比を表す  $x$  ( $|x| \leq 1$ ) と全体のエネルギースケールを表す  $W$  というパラメータに直したものがよく使われる。一般的に、対称性が低くなると、 $n, m$  の数が増え、一意的に結晶場パラメータを決定することが困難となる。

### 結晶場ハミルトニアンの固有値と固有エネルギー

例として、立方対称下にある  $\text{Ce}^{3+}$  イオンについて考える。 $\text{Ce}^{3+}$  イオンの基底  $J$  多重項は  $J = 5/2$  なので、 $J_z = -5/2 \sim 5/2$  の 6 重に縮退している。それぞれの状態を  $|J_z\rangle$  と書くと、結晶場ハミルトニアンは、行列要素が  $\langle J_z | \mathcal{H}_{\text{CEF}} | J_z' \rangle$  で与えられる次の  $6 \times 6$  行列で表される。

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \begin{matrix} & |5/2\rangle & |3/2\rangle & |1/2\rangle & |-1/2\rangle & |-3/2\rangle & |-5/2\rangle \\ \begin{matrix} \langle 5/2| \\ \langle 3/2| \\ \langle 1/2| \\ \langle -1/2| \\ \langle -3/2| \\ \langle -5/2| \end{matrix} & \begin{pmatrix} 60B_4^0 & 0 & 0 & 0 & 60\sqrt{5}B_4^0 & 0 \\ 0 & -180B_4^0 & 0 & 0 & 0 & 60\sqrt{5}B_4^0 \\ 0 & 0 & 120B_4^0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 120B_4^0 & 0 & 0 \\ 60\sqrt{5}B_4^0 & 0 & 0 & 0 & -180B_4^0 & 0 \\ 0 & 60\sqrt{5}B_4^0 & 0 & 0 & 0 & 60B_4^0 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (\text{A.21})$$

結晶場効果が摂動として加わったときの波動関数とエネルギー固有値は、この行列を対角化すれば求めることができる。実際に対角化を行うと

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \begin{matrix} & |\Gamma_7^\alpha\rangle & |\Gamma_7^\beta\rangle & |\Gamma_8^\alpha\rangle & |\Gamma_8^\beta\rangle & |\Gamma_8^\gamma\rangle & |\Gamma_8^\delta\rangle \\ \begin{matrix} \langle\Gamma_7^\alpha| \\ \langle\Gamma_7^\beta| \\ \langle\Gamma_8^\alpha| \\ \langle\Gamma_8^\beta| \\ \langle\Gamma_8^\gamma| \\ \langle\Gamma_8^\delta| \end{matrix} & \begin{pmatrix} -240B_4^0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -240B_4^0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 120B_4^0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 120B_4^0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 120B_4^0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 120B_4^0 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (\text{A.22})$$

となり、固有ベクトル

$$\begin{aligned} |\Gamma_7^\alpha\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left| \frac{5}{2} \right\rangle_{5/2} - \sqrt{\frac{5}{6}} \left| -\frac{3}{2} \right\rangle_{5/2} & |\Gamma_7^\beta\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left| -\frac{5}{2} \right\rangle_{5/2} - \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \frac{3}{2} \right\rangle_{5/2} \\ |\Gamma_8^\nu\rangle &= \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \frac{5}{2} \right\rangle_{5/2} + \frac{1}{\sqrt{6}} \left| -\frac{3}{2} \right\rangle_{5/2} & |\Gamma_8^\kappa\rangle &= \sqrt{\frac{5}{6}} \left| -\frac{5}{2} \right\rangle_{5/2} + \frac{1}{\sqrt{6}} \left| \frac{3}{2} \right\rangle_{5/2} \\ |\Gamma_8^\lambda\rangle &= \left| \frac{1}{2} \right\rangle_{5/2} & |\Gamma_8^\mu\rangle &= \left| -\frac{1}{2} \right\rangle_{5/2} \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

が得られる。したがって、図 A.2 のように結晶場効果によって基底  $J$  多重項が  $\Gamma_7$  二重項 (エネルギー固有値  $-240B_4^0$ ) と  $\Gamma_8$  四重項 (エネルギー固有値  $120B_4^0$ ) に分裂する [1, 11]。

同様の計算を行うと、立方対称下にある  $\text{Yb}^{3+}$  イオンの場合は、 $J = 7/2$  の 8 重に縮退している  $J_z$  多重項が

$$\begin{aligned} |\Gamma_6; \pm\rangle &= \sqrt{\frac{5}{12}} \left| \pm \frac{7}{2} \right\rangle_{7/2} + \sqrt{\frac{7}{12}} \left| \mp \frac{1}{2} \right\rangle_{7/2} & |\Gamma_7; \pm\rangle &= \sqrt{\frac{3}{4}} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle_{7/2} - \sqrt{\frac{1}{4}} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle_{7/2} \\ |\Gamma_{8u}; \pm\rangle &= \sqrt{\frac{1}{4}} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle_{7/2} + \sqrt{\frac{3}{4}} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle_{7/2} & |\Gamma_{8v}; \pm\rangle &= \sqrt{\frac{7}{12}} \left| \mp \frac{7}{2} \right\rangle_{7/2} - \sqrt{\frac{5}{12}} \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle_{7/2} \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

のように、 $\Gamma_6$  二重項、 $\Gamma_7$  二重項、 $\Gamma_8$  四重項に分裂する [5, 10]。(A.20) の  $x$  をパラメータとして計算した  $\text{Yb}^{3+}$  の結晶場分裂を図 A.3 に示す。

クラマース (Kramers) の定理によると  $f$  電子数が奇数のとき、つまり  $J$  が半整数の  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  のエネルギー準位は必ず二重縮退をもつ。この二重縮退はクラマース二重項とよばれる。クラマース縮退は時間反転対称性に基づいているので、磁場をかけない限り、系の対称性をいくら低くしても解けない。したがって、 $f$  電子数が奇数か偶数かでその磁氣的性質は異なる。

### 結晶場効果による磁化と磁化率

結晶場分裂の仕方によって、熱力学量は影響を受ける。以下では、磁化と磁化率が結晶場モデルによってどのように記述されるのかを考える。磁場  $\mathbf{H}$  がかかっている場合の常

図 A.2: Ce 3+ イオンにおけるスピン・軌道相互作用と結晶場分裂 [1]。

図 A.3: 立方対称の結晶場による  $J = 7/2$  の  $J$  多重項の結晶場分裂の計算 [10]。

磁性ハミルトニアンは (A.18) にゼーマン (Zeeman) 項が加わるので

$$H = \mathcal{H}_{\text{CEF}} - g_J \mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{H} \quad (\text{A.25})$$

と表される。磁場  $\mathbf{H}$  は一般に外部磁場  $\mathbf{H}_a$ , 反磁場, Lorentz 場および交換場からなる。反磁場と Lorentz 場は試料の形状や結晶構造に依存する。外部磁場以外のこれらの磁場は磁化  $M$  に比例するため, 実験的に決定される分子場定数  $\lambda$  を用いて

$$H = \mathcal{H}_{\text{CEF}} - g_J \mu_B \mathbf{J} \cdot (\mathbf{H}_a + \lambda \mathbf{M}) \quad (\text{A.26})$$

と表せる。分子場定数  $\lambda$  が無視できる場合, (A.26) を対角化して固有状態  $\{|i\rangle\}$  と固有エネルギー  $\{E_i\}$  を求める。固有状態  $i$  の磁化は  $g_J \mu_B \langle i | \mathbf{J} | i \rangle$  であるので, 分配関数  $Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T)$  を用いて熱平均をとることにより,

$$\mathbf{M} = \sum_i \frac{g_J \mu_B \langle i | \mathbf{J} | i \rangle}{Z} \exp(-E_i/k_B T) \quad (\text{A.27})$$

と表される。また, 磁化率は  $\chi = M/H_a$  により求める。ここでは式 (A.25) のゼーマン項を摂動として扱うことで求める  $\chi$  の公式を示しておく。

$$\begin{aligned} \chi_z^{\text{CEF}} = & \frac{g_J^2 \mu_B^2}{k_B T Z} \left[ \sum_{n,m}^D |\langle n | J_z | m \rangle|^2 \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \right] - \frac{g_J^2 \mu_B^2}{k_B T Z^2} \left[ \sum_{n,m}^D \langle n | J_z | m \rangle \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \right]^2 \\ & + \frac{2g_J^2 \mu_B^2}{Z} \left[ \sum_{n,m}^{ND} |\langle n | J_z | m \rangle|^2 \frac{1}{E_m - E_n} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

ここで  $\sum^D$  は  $E_m = E_n$  の縮退した状態でのみの和を取る。また,  $\sum^{ND}$  は  $E_m \neq E_n$  の縮退していない状態での和を取る。第1項と第2項の和を含む項はキュリー項と呼ばれ,  $1/T$  に依存する。第3項の和を含む項はバンブレック (van-Vleck) 項と呼ばれ, 低温で一定値を与える [11]。



## A.2 結晶内スピン間における相互作用

### A.2.1 超交換相互作用

磁性イオン間の非金属イオンを媒介としてはたらく交換相互作用を超交換相互作用と呼ぶ。A.2.2で説明する RKKY 相互作用が働かない絶縁体で、磁気秩序を引き起こす主要な相互作用である。

#### 2 サイトハバードモデル

電子の運動に起因した交換相互作用を考えるため、水素原子の集合を考える。電子は各々の原子上に殆ど局在し、時折隣の原子上に飛び移ると仮定し、ハバード (Hubbard) モデル

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 = \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} (t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + t_{ij}^* c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) + U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} \quad (\text{A.29})$$

を考える。ここで、 $U$  はクーロンエネルギー、 $c_{i\sigma}$  ( $c_{i\sigma}^\dagger$ ) は原子  $i$  上のスピン  $\sigma$  の電子の消滅 (生成) 演算子、 $n_{i\sigma} \equiv c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$  は電子数の演算である。第二項の  $t_{ij}$  はとび移り積 (hopping integral) であり、原子  $i, j$  を電子が飛び移ることを示している。

ここでは、単一軌道の 2 サイト ( $i = 1, j = 2$ )、2 電子ハバードモデルに基づいて、アンダーソン (Anderson) が導いた超交換相互作用を説明することにする。例えばサイト 1 に  $\uparrow$  スピンの電子、サイト 2 に  $\downarrow$  スピンの電子がある状態  $c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle$  から出発し、(A.29) の第一項  $\mathcal{H}_0$  を摂動ハミルトニアン ( $U/t_{12} \gg 1$ ) として 2 次の摂動を考えると

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 \frac{1}{E_0 - \mathcal{H}'} \mathcal{H}_0 c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle &= -\frac{|t_{12}|^2}{U} \left( \sum_\sigma c_{1\sigma}^\dagger c_{2\sigma} + c_{2\sigma}^\dagger c_{1\sigma} \right) (c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger + c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger) |0\rangle \\ &= -\frac{2|t_{12}|^2}{U} (c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger - c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger) |0\rangle \\ &= \frac{2|t_{12}|^2}{U} \left( 2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 - \frac{1}{2} \right) c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

最後から二番目の式の第一項は 2 次摂動でもとへもどった項、第二項は電子の入れ替わりのプロセス (スピンの反転が起こったともみなせる) である。この相互作用の物理的意味は、隣合うスピンが反平行 ( $\uparrow, \downarrow$ ) のときには、2 次摂動によるエネルギーの低下があるが  $\uparrow, \downarrow$  平行 ( $\uparrow, \uparrow$ ) の場合は、パウリの原理により  $\uparrow, \downarrow$  電子の移動のプロセスが禁じられている (2 次摂動のエネルギーはゼロ) ということである。

定数項を無視すれば、隣合うスピン  $\mathbf{s}_1$  と  $\mathbf{s}_2$  に対する有効ハミルトニアンとして

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \frac{4|t_{12}|^2}{U} \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \quad (\text{A.31})$$

と表される。電子の飛び移りによって生じたこの反強磁性的なハイゼンベルグ相互作用が超交換相互作用で、運動交換相互作用とも呼ばれる。

## 現実の物質での超交換相互作用

磁性絶縁体の多くはイオン結晶であるため、磁性イオン間には非磁性の陰イオンが配置されていて、磁性イオン同士が隣接することは殆どない。上では簡単のために、2 サイト間の直接ホッピングを用いて超交換相互作用を説明したが、実際には、磁性イオンから非磁性イオンを介した高次の摂動効果によって、磁性イオンのスピン間に相互作用が生じる。磁性イオン間に超交換相互作用がはたっている典型的な例は、ペロブスカイト型の結晶構造を持つ  $KMF_3$  ( $M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ ) である。磁性イオン間には必ず非磁性原子である陰イオンの  $F^-$  が存在している。この物質を例にとって説明を進める。

図 A.4 のように、磁性イオン  $M$  と  $F^-$  を結ぶ軸を  $z$  軸にとる。 $F^-$  の電子軌道のうち  $M$  に向かって伸びているのは  $2p_z$  であり、 $M$  の軌道のうち  $F^-$  の方向に伸びているのは  $d_{3z^2-r^2}$  である。これらの軌道は多少重なり合っていて、励起状態としてこれらの重なりによる電子の移動（飛び移り積分  $t$ ）を考える。いま、 $2p_z$  に 2 個の電子が、 $d_{3z^2-r^2}$  にスピン上向き ( $s_z = 1/2$ ) の 1 個の電子がはいっているとす。このとき可能な電子の移動は、 $2p_z$  の下向きスピンをもつ電子の  $d$  軌道への移動である。この励起状態は同じ軌道上で対になった電子によるクーロンエネルギー  $U$  だけ基底状態より高い。この移動が可能なことで、 $2p_z$  の軌道は電子移動が起こる確率だけ下向きのスピンの満たされず、全体として少し上向きのスピンが生じる。このスピンの逆側にある別と  $M$  のスピンの間に直接交換相互作用 ( $-2J'$ ) がはたらくと、間接的に二つの  $M$  の間に相互作用が生じる。直接交換相互作用は直接その位置を交換し合って生じる磁気相互作用であり、 $J'$  の符号は、 $2p$  軌道の波動関数と  $3d$  軌道の波動関数の直交性に依存する。励起状態は、 $M$  から電子が  $F^-$  の  $p_z$  軌道に再び飛び移ることで基底状態に戻る。

以上のような一連の電子の飛び移りを通じ、磁性イオン  $s_1, s_2$  の間にはたらく超交換相互作用は、摂動計算から

$$-2 \frac{|t|^2}{U^2} J' s_1 \cdot s_2 \quad (A.32)$$

で表される。大きさと符号は、磁性イオンの電子数やイオンの配列の仕方などに依存する。これについては、金森とグッドイナフ (Goodenough) がまとめた半現象論的なルール（金森＝グッドイナフ則）が知られている [12]。

## A.2.2 RKKY 相互作用

A.2.1 節で説明したように、伝導電子が存在しない絶縁体では主に超交換相互作用が磁気秩序を引き起こす。それに対して、伝導電子が存在する金属間化合物では、伝導電子を媒介とする局在スピン間の間接的な相互作用がはたらく。これを Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 相互作用という。

図 A.4:  $M$  と  $F^-$  間の電子移動の模式図 [12]。

伝導電子スピン  $\mathbf{s}$  と局在スピン  $\mathbf{S}$  の交換相互作用は、交換積分  $J_{cf}$  を用いて

$$\mathcal{H}_{cf} = -2J_{cf}\delta(\mathbf{r})\mathbf{S} \cdot \mathbf{s}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.33})$$

と表される。この伝導電子と局在電子の交換相互作用  $\mathcal{H}_{cf}$  によって、伝導電子のスピン密度に偏極が生じる。自由電子の波動関数に  $cf$  相互作用  $\mathcal{H}_{cf}$  の摂動をとり入れて計算すると、 $\mathbf{r} = 0$  にある局在スピン  $\mathbf{S}_1$  の周囲に生じる伝導電子の磁化  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$  は

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = -\frac{J_{cf}}{g\mu_B} \frac{4k_F^3}{\pi} \chi_P F(2k_F r) \mathbf{S}_1 \quad (\text{A.34})$$

$$F(x) \equiv \frac{-x \cos x + \sin x}{x^4} \quad (\text{A.35})$$

と求まり、スピン偏極密度  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$  は

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}) = -\frac{\mathbf{m}(\mathbf{r})}{g\mu_B} = \frac{J_{cf}}{(g\mu_B)^2} \frac{4k_F^3}{\pi} \chi_P F(2k_F r) \mathbf{S}_1 \quad (\text{A.36})$$

で表される。ここで  $\chi_P$  はパウリ常磁性の磁化率、 $k_F$  はフェルミ波数であり、 $F(r)$  は振動しながら  $x^{-3}$  に比例して減衰する関数である。この伝導電子のスピン偏極を介して、局在スピン  $S_1$  と位置  $\mathbf{r} = \mathbf{R}$  にある局在スピン  $S_2$  との間に (A.38) の RKKY 相互作用がはたらく。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{RKKY}} &= -2J_{cf}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R})\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{s}(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{2(J_{cf})^2}{(g\mu_B)^2} \frac{4k_F^3}{\pi} \chi_P F(2k_F R) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \\ &= -2J_{\text{RKKY}} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

$$J_{\text{RKKY}} \equiv \frac{(J_{cf})^2}{(g\mu_B)^2} \frac{4k_F^3}{\pi} \chi_P \left\{ \frac{-2k_F R \cos(2k_F R) + \sin(2k_F R)}{(2k_F R)^4} \right\} \quad (\text{A.38})$$

ここで、 $J_{\text{RKKY}}$  は  $S_1$ ,  $S_2$  の間の交換積分である。RKKY 相互作用は、局在スピン間の距離の関数として符号を正負と変えながら減衰する長距離相互作用になっている（フリーデル振動）。この RKKY 相互作用が強くなると、スピングラスや反強磁性などの長距離秩序が現れる。

### A.2.3 $f$ 電子系におけるスピン軌道相互作用・結晶場効果の影響

#### スピン軌道相互作用の影響

同一原子上に複数の電子が存在して (A.6) のようにフント則によって結合した合成スピン  $\mathbf{S}$  の交換相互作用

$$\mathcal{H} = J_{\text{ex}} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (\text{A.39})$$

を考える。A.1.2 で見たように、希土類元素の場合、スピン軌道相互作用のため全角運動量  $\mathbf{J}$  がよい量子数になっている。(A.10) のように、磁気モーメントの  $\mathbf{J}$  方向への成分が  $(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})_{\parallel} = (\mathbf{J} + \mathbf{S})_{\parallel} = g_J \mathbf{J}$  であることから、 $\mathbf{S} \rightarrow (g_J - 1)\mathbf{J}$  と置き換えて、(A.39) は

$$\mathcal{H} = (g_J - 1)^2 J_{\text{ex}} \mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2 \quad (\text{A.40})$$

となる。(A.40) には、 $\mathbf{J}$  を通し、軌道状態の情報が繰り込まれている。例えば、 $\text{Ce}^{3+}$  イオンの場合は、 $f$  電子の数は1個であるから、スピン  $S$  の大きさは  $1/2$  であり、自由度は  $S_z = \pm 1/2$  の2である。しかし、 $J$  の大きさは  $5/2$  であり、自由度は  $J_z = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$  の6である。この余分な自由度は軌道に由来する。

#### 結晶場効果の影響

$\text{Ce}^{3+}$  イオンが結晶場分裂により、基底状態が2重項になったとする。低温の磁性を議論する上では、この基底状態のみを考えれば十分である。このような場合は、(A.40) の代わりに、 $S = 1/2$  と置いた (A.39) を使うことができる。このスピンは、真のスピンを意味しているわけではなく、二重縮退を表すものであり、擬スピン (pseudo spin) あるいは有効スピン (effective spin) と呼ばれる。

#### 異方性交換相互作用

(A.40) は、等方的なハイゼンベルグ型のハミルトニアンをしている。希土類化合物では、軌道角運動量は結晶格子と何らかの相関をもつため、スピン間の交換相互作用は、スピン軌道相互作用を通じ、磁気モーメントと結晶との角度にも依存するようになる。これを、異方的交換相互作用と呼び、

$$\mathcal{H} = \sum_{\mu, \nu} K^{\mu\nu} J_1^{\mu} J_2^{\nu} \quad (\mu, \nu = x, y, z) \quad (\text{A.41})$$

ように表される。交換相互作用  $K^{\mu\nu}$  が  $\mu, \nu$  によらないとき、これは (A.40) と等価である。

### A.2.4 近藤効果

磁性イオンを含まない Cu や Au などの純粋な金属の電気抵抗は、温度とともに単調に減少し、絶対零度に近づくと残留抵抗と呼ばれる一定値をとる。しかし、上記のような非磁性金属中に、3d 遷移金属である Mn や Fe などの磁性元素が微量 (0.1% 以下) に含まれているとき、電気抵抗は低温で極小を持ち、それ以下の温度では  $-\log T$  に比例して増大する (図 A.5)。近藤は、伝導電子と不純物磁性イオンのもつ局在スピンの間の交換相互作用を 2 次の摂動項まで取り扱うことによって、この現象を理論的に説明した (不純物近藤効果) [13]。

図 A.5: Cu に 0.044%Fe を添加した合金の低温における電気抵抗率 [14]。

#### 不純物アンダーソンモデル

金属中に磁性  $f$  電子が不純物として 1 つ入っている状況を考える。そのような状況を表す不純物アンダーソンモデル [15] は

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma} E_f f_{\sigma}^\dagger f_{\sigma} + U f_{\uparrow}^\dagger f_{\uparrow} f_{\downarrow}^\dagger f_{\downarrow} + \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sum_{\mathbf{k},\sigma} \left( V_{f\mathbf{k}} f_{\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + V_{\mathbf{k}f}^* c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger f_{\sigma} \right) \quad (\text{A.42})$$

である。ここで、 $\epsilon_{\mathbf{k}}$  は伝導電子のエネルギー、 $E_f$  は  $f$  電子のエネルギー、 $U$  は  $f$  電子間のクーロン斥力、 $N_0$  は格子点の数、 $V_{f\mathbf{k}} (= V_{\mathbf{k}f}^*)$  は伝導電子と  $f$  電子の混成の強さを表す。

混成の強さ  $V = 0$  を出発点に選び  $\mathbf{i} \cdot \mathbf{d}V$  が小さいときを考える (これが、近藤が抵抗極小の理論的説明に選んだアプローチである)。  $U$  は大きいとし  $\mathbf{i} \cdot \mathbf{d}f$  準位に電子が 1 個詰まっているとする。基底状態は

$$f_{\uparrow}^\dagger |FS\rangle, f_{\downarrow}^\dagger |FS\rangle \quad (\text{A.43})$$

となる。ここで、 $|FS\rangle$  は伝導電子がフェルミエネルギーまでほぼ詰った状態を表す。 $V$  の 2 次摂動のプロセスを考えると、有効ハミルトニアンは

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{eff}}^{(2)} &= \frac{1}{2N_0} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} V_{cf} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma} + \frac{1}{N_0} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma'} J_{cf} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{\mathbf{k}'\sigma'} \cdot \mathbf{S} \\ V_{cf} &\equiv V^2 \left( -\frac{1}{E_f - \epsilon_F} - \frac{1}{E_f - \epsilon_F + U} \right) \\ J_{cf} &\equiv V^2 \left( -\frac{1}{E_f - \epsilon_F} + \frac{1}{E_f - \epsilon_F + U} \right)\end{aligned}\quad (\text{A.44})$$

となり、 $f$  電子の局在スピンと伝導電子のスピンの相互作用の形で表された。ここで、 $\epsilon_F$  はフェルミエネルギー、 $\boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}$  はパウリ行列の行列要素である。(A.44) は (A.42) よりも簡単になっており、近藤モデル ( $s$ - $d$  モデル) と呼ばれる。(A.44) のうちのスピンに依存する項による伝導電子の散乱確率を第 2 ボルン近似まで計算すれば、電気抵抗率が

$$\begin{aligned}\rho(T) &= \rho_B \left( 1 + 2J_{cf} D_c(\epsilon_F) \log \frac{W}{k_B T} \right) \\ \rho_B &\equiv \rho_0 \left( \frac{\pi J_{cf} D_c(\epsilon_F)}{2} \right)^2 S(S+1), \quad \rho_0 \equiv \frac{4\pi\hbar}{ne^2 k_F}\end{aligned}\quad (\text{A.45})$$

と求まり、電気抵抗率是对数的な発散を示す。ここで、 $W$  は伝導電子のバンド幅、 $D_c(\epsilon_F)$  は伝導電子のフェルミ準位での状態密度であり、 $D(\epsilon_F) \sim 1/W$  である。 $\rho_0$  は  $s$  波 ( $k$  に依存しない) 散乱から期待される最大の電気抵抗であり、ユニタリティーリミットと呼ばれる。

### 近藤一重項と局所フェルミ液体

(A.45) で、 $T \rightarrow 0$  の極限を考えると電気抵抗が発散するという物理的におかしい結果を導くが、実際に抵抗が発散するわけではなく

$$k_B T_K = W \exp\left(-\frac{1}{J_{cf} D_c(\epsilon_F)}\right) \quad (\text{A.46})$$

で定義される近藤温度  $T_K$  以下では単純な摂動計算が破綻している。芳田はこの事実を、温度が  $T_K$  よりも低くなると磁性不純物のスピンは伝導電子のスピンの反強磁性的に結合して見かけ上消失し、近藤電子雲と呼ばれる非磁性の基底一重項 (近藤一重項) が形成されていると考えた [16]。

$$\Psi_{\text{singlet}}^0 = \sum_{\mathbf{k}} \Gamma_{\mathbf{k}} (f_{\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - f_{\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger) |FS\rangle \quad (\text{A.47})$$

$T_K$  以上では、伝導電子が磁性不純物のスピンによってスピン反転を伴う散乱を受け、電気抵抗率は  $-\log T$  依存をもって降温とともに増大する。一方、 $T_K$  以下では、(A.47) の近藤一重項を形成するときに磁性不純物による散乱が抑えられ、電気抵抗率はユニタリティ



リミットで一定となる。よって、近藤効果による電気抵抗の振る舞いは、格子振動による散乱に起因する抵抗 ( $T^5$  に比例) を加えて、図 A.6 のようになる。

ノジエール (Noziers) は、数値繰り込み群とフェルミ液体論にならって、近藤一重項が局所フェルミ液体状態として理解できることを示した [17]。局所フェルミ液体では、局在スピンの比熱と磁化率が

$$\frac{C}{T} = \alpha \frac{4\pi}{3} \frac{k_B^2}{T_K} \quad (\text{A.48})$$

$$\chi = \gamma \frac{(g\mu_B)^2}{T_K} \quad (\text{A.49})$$

と一定値になる。図 A.7 に近藤効果における磁気モーメント，比熱，熱電能をまとめた。

図 A.6: 電気抵抗極小現象の典型的振る舞い。近藤温度  $T_K$  付近に  $\rho \sim -\log T$  依存性が現れる。 $\Theta_D$  は母体金属のデバイ温度で、電子-フォノン相互作用により、 $T < \Theta_D/5$  では  $\rho \sim T^5$ ， $T < \Theta_D/5$  では  $\rho \sim T$  依存性をもつ [18]。

図 A.7: 近藤効果における磁気モーメント，比熱，熱電能の温度依存性 [1]。

### A.2.5 近藤効果と RKKY 相互作用の競合

不純物近藤効果を示す 3d 元素の磁性不純物の濃度が数 % に増えると、一般には磁性不純物間の RKKY 相互作用のためにスピングラス状態や長距離磁気秩序が現れ、不純物原子のスピンの反転が起きなくなる。そうすると、近藤効果は現れなくなる。対照的に、Ce のもつ 4f 電子は 3d 電子に比べて局在性が強いため、磁性元素である Ce の置換量が 0~100% の全濃度範囲で近藤効果を示す場合がある。Ce の格子系で近藤効果が現れるので、不純物系と区別して近藤格子系や高密度近藤系と呼ばれる。

## 周期アンダーソンモデル

不純物に関する不純物アンダーソンモデルを磁性イオンが格子を組んだ場合に拡張したモデル（周期アンダーソンモデル）が、強相関  $f$  電子系物質の電子状態をよく表していると考えられる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma} + \sum_{i,\sigma} E_f f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + U \sum_i f_{i\uparrow}^\dagger f_{i\uparrow} f_{i\downarrow}^\dagger f_{i\downarrow} \\ & + \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sum_{i,\mathbf{k},\sigma} \left( V_{f\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} f_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + V_{\mathbf{k}f}^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger f_{i\sigma} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.50})$$

ここで、 $i$  は磁性イオンが占める格子位置を表している。不純物アンダーソンモデル (A.42) から近藤モデル (A.44) を導く過程と全く同じで、ただそれを全てのサイトに関して行くと、有効ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{KLM}} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} + J_{cf} \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i, \quad \mathbf{s}_i \equiv \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma'} \quad (\text{A.51})$$

という近藤格子モデルが得られる。 $\mathbf{S}_i$  はサイト  $i$  に局在したスピン、 $\mathbf{s}_i$  は同じサイトにおける伝導電子のスピン密度を表している。 $c$ - $f$  交換積分  $J_{cf}$  によって生じた伝導電子のスピン偏極を介して、局在スピン間の相互作用のみを考えたのが (A.37) の RKKY 相互作用である。また、 $J_{cf}$  によって近藤一重項の形成され局在スピンが遮蔽され現象が、A.2.4 節で説明した近藤効果である。

## ドニアック相図

近藤効果が磁気モーメントを遮蔽しようとする現象であるのに対し、RKKY 相互作用は内部場によって磁気モーメントを安定化させるはたらきがある。この両者はともに (A.51) の  $J_{cf}$  に起因しているが、2つの相反する効果である。 $c$ - $f$  混成が強い場合、局在モーメント間の相互作用が抑えられ、近藤効果が支配的になる。逆に  $c$ - $f$  混成が弱い場合は、 $4f$  電子の局在性は強くなり、RKKY 相互作用が支配的になる。このとき、RKKY 相互作用によって磁気秩序を示す。 $\text{Ce}^{3+}$  イオンや  $\text{Yb}^{3+}$  イオンでは  $4f$  電子 (正孔) が1個のためフント則の制限が無く、縮退した7つの軌道チャンネルを通して  $f$  電子 (正孔) と伝導電子が混成するため、 $T_K$  が高くなる。この場合、近藤効果が RKKY 相互作用に打ち勝つことが可能である。近藤効果と RKKY 相互作用の競合及び、量子臨界点の概念を図 A.8 に示す。ドニアック (Doniach) は近藤効果と RKKY 相互作用のエネルギーのスケールに注目した [19]。近藤効果の特徴的エネルギーは (A.46) で与えられる近藤温度  $T_K$  であり、RKKY 相互作用の特徴的なエネルギーは (A.38) から

$$k_B T_{\text{RKKY}} = |J_{cf}|^2 D_c(\epsilon_F) \quad (\text{A.52})$$



程度である。(A.52) の  $T_K$  と (A.46) の  $T_{\text{RKKY}}$  のエネルギーを比べると、 $J_{cf} < W$  のときは RKKY 相互作用が支配的で、 $J_{cf} > W$  のときは近藤効果が支配的になる。これは、磁性に関する秩序-無秩序転移の量子臨界点 (Quantum Critical Point, QCP) が

$$\left(\frac{W}{J_{cf}}\right)_c \sim 1 \quad (\text{A.53})$$

近傍にあることを示している。

一般に Ce (Yb) と隣接原子との距離が遠い (近い) ほど、 $4f$  電子 (正孔) と伝導電子との混成が弱く、磁気モーメントをもった 3 価の状態が非磁性の 4 価 (2 価) よりも安定になる。これは、加圧や元素置換によって  $c$ - $f$  混成の強さを操作できることを意味している。

### A.2.6 重い電子状態

$T_K > T_{\text{RKKY}}$  のときの近藤格子系では、 $T_K$  以下で近藤電子雲同士が重なり、局在していた  $4f$  電子が結晶内を遍歴し始め、 $4f$  電子が伝導電子と近藤効果を通じて混成して準粒子となる。準粒子はバンドを形成 (準粒子バンド) して伝導に寄与するため、近藤効果によって増大していた電気抵抗は減少に転じる。抵抗の極大値を示す温度が  $T_K$  の目安を与える。また、伝導電子と  $4f$  電子の相互作用が強くなるため、準粒子の有効質量は通常の金属のそれより 100~1000 倍という大きな値となる。有効質量の大きな準粒子からなる系を重い電子系といい、有効質量が大きいほど近藤温度は低くなる。図 A.9 に近藤格子系の代表的な物質である  $\text{CeAl}_3$  の電気抵抗率を示す [20]。その電気抵抗率は  $T < T_M = 35 \text{ K}$  になると温度降下とともに減少する。さらに低温になると電子間相互作用が増し、電気抵抗率は、

$$\rho \simeq \rho_0 + AT^2 \quad (\text{A.54})$$

にしたがって温度の 2 乗に依存して減少し、絶対温度付近で残留抵抗率  $\rho_0$  に近づく。係数  $A$  は化合物の種類によって異なるが、一般的に電子の有効質量が大きいほど大きな値をとることが知られている。Kadowaki と Woods はこの事実を系統的に整理して、図 A.10 に示すように電子比熱係数  $\gamma$  との間に

$$\frac{A}{\gamma^2} \simeq 1.0 \times 10^{-5} \mu\Omega \text{ cm K}^{-2} / (\text{mJ K}^{-2} \text{mol}^{-1})^2 \quad (\text{A.55})$$

の関係が成立することを指摘した。Ce 化合物の磁化率の温度依存性を図 A.11 に示す。その磁化率はキュリーワイス (Curie-Weiss) 則に従って降温とともに増大し、ある温度で山をもち、さらに低温で一定値となる。磁化率の増大は Ce の局在磁気モーメントによるもので、山は  $4f$  電子が遍歴し始めたことによるものである。さらに低温では、近藤電子雲を形成するため磁化率は一定となる。磁化率が山をもつ温度の 3 倍がおよそ  $T_K$  に対応する [21]。

図 A.8: ドニアックの相図 [1]。

図 A.9:  $\text{CeAl}_3$  の電気抵抗率 [20]。

図 A.10: 電気抵抗率の  $T^2$  項の係数  $A$  と電子比熱係数  $\gamma$  の関係 [22]。

図 A.11: Ce 化合物の磁化率の温度依存性 [1]。

# References

---

- [1] 上田和夫, 大貫惇睦, “重い電子系の物理” 裳華房 (1998).
- [2] 三宅和正, “磁性と超伝導の物理” 名古屋大学出版会 (2013).
- [3] 小野寺秀也, “強相関電子物理学” 朝倉書店 (2013).
- [4] 斯波弘行, “固体の電子論” 和光システム研究所 (2010).
- [5] 楠瀬博明, “スピンと軌道の電子論” 講談社 (2019).
- [6] 安達健五, “化合物磁性 局在スピン系” 裳華房 (1996).
- [7] S. Blundell, “Magnetism in Condensed Matter” Oxford Master Series in Physics (2001).
- [8] M. T. Hutchings, Solid State Physics, ed. F. Seitz, and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1964) **16**, 227.
- [9] U. Walter, J. Phys. Chem. Solids **45**, 401 (1984).
- [10] K. Lea, M. Leask and W. Wolf, J. Phys. Chem. Solids **23**, 1381 (1962).
- [11] 青木勇二, “結晶場と帯磁率および磁化” 「強相関伝導系の物理」若手夏の学校, 講義ノート (1996).
- [12] 金森順次郎, “磁性” 培風館 (1969).
- [13] J. Kondo, Progr. Theor. Phys. **32**, 37 (1964).
- [14] J. M. Ziman, “Electrons and Phonons” Oxford Univ. Press (1962).
- [15] P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- [16] K. Yosida and A. Yoshimori, Progr. Theor. Phys. **42**, 753 (1969).
- [17] P. Nozieres, J. Low Temp. Phys. **17**, 31 (1974).
- [18] 石田憲二, “重い電子系における近藤効果と量子臨界現象” 重い電子系若手秋の学校, 講義ノート (2012).

- [19] S. Doniach, *physica* **91B**, 231 (1977).
- [20] 芳田奎, 日本物理学会誌 **41**, 626 (1986).
- [21] V. T. Rajan, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 308 (1983).
- [22] K. Kadowaki and S. Woods, *Solid State Commun.* **58**, 507 (1986).