

修士論文

結晶場準四重項における近藤効果の理論と  
Pr スクッテルダイトへの応用

東北大学大学院理学研究科  
物理学専攻

大槻純也

平成16年



# 目次

第 1 章	はじめに	3
第 2 章	Pr スクッテルダイトの物性と $4f^2$ 配置	5
2.1	充填スクッテルダイトの結晶構造	5
2.2	結晶場中の $4f^2$ 電子配置とバンド構造	5
2.3	様々な Pr スクッテルダイトの物性	8
2.3.1	PrOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	8
2.3.2	PrFe <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	9
2.3.3	PrRu <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	11
第 3 章	Pr スクッテルダイトの結晶場	12
3.1	点電荷モデル	12
3.2	$p$ - $f$ 混成相互作用による結晶場	14
3.3	混成相互作用の Slater-Koster パラメーターによる表示	16
3.4	Coulomb 相互作用と混成相互作用による結晶場	17
第 4 章	準四重項における有効ハミルトニアン	20
4.1	二次摂動による有効交換相互作用	20
4.2	準四重項部分空間への射影	21
4.3	擬スピン表示	23
第 5 章	Resolvent 法による自己無撞着摂動論	26
5.1	Resolvent 法の一般論	26
5.1.1	分配関数	26
5.1.2	摂動展開と NCA	27
5.2	Resolvent と自己エネルギー	29
5.3	スペクトル関数	31
5.4	熱力学量	33
5.5	$T$ 行列	34
5.6	動的帯磁率	35
5.6.1	定式化	35
5.6.2	磁気スペクトル	38
5.6.3	静的帯磁率	39
第 6 章	準四重項における物理量の計算結果と考察	41
6.1	基底状態	41
6.2	エネルギースケール	44

6.3	NCA と NRG の比較 . . . . .	44
6.4	$T$ 行列及び磁気スペクトル . . . . .	45
6.4.1	結晶場分裂の効果 . . . . .	45
6.4.2	近藤温度の違いによる物理量の変化 . . . . .	49
6.5	Pr スクッテルダイトとの関連 . . . . .	52
第 7 章	まとめ	55
付 録 A	点電荷モデルによる結晶場ポテンシャル	58
付 録 B	Resolvent 法による相関関数	60
付 録 C	近藤モデルに対する NCA の拡張	62
付 録 D	動的帯磁率の方程式の導出	65
付 録 E	数値繰り込み群	67
E.1	Wilson の理論 . . . . .	67
E.2	一重項・三重項近藤モデルへの適用 . . . . .	68
活動記録		71
謝辞		72
参考文献		73

## 第1章 はじめに

内部自由度を持った局在電子は伝導電子と混成することにより様々な現象を引き起こす。そのひとつが抵抗極小の現象であり、伝導電子と局在電子の混成による反強磁性的交換相互作用が引き起こす散乱における発散項の存在が、近藤淳氏によって発見された [1]。近藤効果は、局在電子の内部自由度が降温と共に伝導電子のそれと結合した一重項状態へと移り変わる過程に現れる現象である。混成効果はまた別の現象も引き起こす。局在電子の持つモーメントによって偏極させられた伝導電子が別の局在モーメントへ影響を及ぼすと、局在モーメント間には間接的に相互作用が働くことになる。これは RKKY 相互作用と呼ばれ、磁気モーメントや高次のモーメントを安定化させる 1 つの要因であると考えられている。近藤効果と RKKY 相互作用は、共に混成効果によって引き起こされる現象であるが、前者が局在モーメントを遮蔽しようとするのに対して、後者はそれを安定化させる。

多くの希土類化合物やアクチノイド化合物において、重い電子状態が観測されている。重い電子状態とは低温における比熱、抵抗などの温度のべきの係数が、自由電子のそれに比べて大きいことを示す。比熱の温度に対する比例係数  $\gamma$  がエントロピーの温度微分に等しいことを考えると、大きな係数は低温でのエントロピーの急激な減少、すなわち低温までエントロピーを保持していることを意味する。したがって、重い電子状態は低温においてエントロピーを消失する過程といえることができる。エントロピーを消失する現象としては、近藤効果や RKKY 相互作用による多極子秩序があげられる。

$4f$  電子を 1 つ含む Ce 化合物では、Kramers 縮退のために結晶場中においても常に縮退が存在する。一方、 $4f$  電子を 2 つ含む Pr 化合物では、Kramers 縮退が存在しないために、結晶場一重項を形成することがある。結晶場一重項が基底状態の場合を考える。もし、結晶場第一励起状態が十分離れていれば、温度が高いうちからエントロピーは消失していこう。逆の極限として結晶場分裂が温度および混成相互作用と比べて十分小さい場合は、多重項とみなすことができ、近藤効果が起こり得る。そして、その中間の領域では、結晶場一重項と近藤一重項が競合し、低温までエントロピーを保持し続ける可能性が考えられる。その結果として、重い電子状態が実現し得る。言い換えると、結晶場分裂と近藤温度の拮抗によって、系のエネルギースケールがそれらよりも小さくなる可能性がある。結晶場一重項と近藤効果の競合する系は  $URu_2Si_2$  に関連して研究されているが、動的物理量の温度依存性に関しては議論されていない [2, 3, 4]。

近年、充填スクッテルダイト化合物に関する研究が盛んに行われている。充填スクッテルダイト構造  $RT_4X_{12}$  ( $R=La, Ce, Pr, \dots$ ;  $T=Fe, Ru, Os$ ;  $X=P, As, Sb$ ) では、元素の組み合わせによって様々な化合物を構成することが可能である。したがって、 $R=Pr$  とした Pr スクッテルダイトは、 $4f^2$  電子配置の性質を系統的に調べられる物質であるといえる。Pr サイトの周りを 4 コの T 原子及び 12 コの X 原子が囲っているため、それらの  $4f^2$  電子への影響は大きいと考えられる。構成元素を変えることによって、 $4f^2$  電子との距離あるいは混成相互作用の大きさが変わり、結晶場やバンドなどが変化する。それに従い  $4f^2$  電子がかかわる物性も変化する。例えば、 $PrOs_4Sb_{12}$  は約 2K で超伝導転移をし、比熱の飛びから準粒子の有効質量は自由電子のおよそ 50 倍であると報告されている [5]。また、高磁場では四重極秩序を示す [6]。PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> も重い電子状態を示す物質で、

室温から降温と共に抵抗が増加し、一定値になった後で非磁性秩序を示す [7]。また、転移温度以下でのみ中性子非弾性散乱において非弾性ピークが観測されるという特徴がある [8]。PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> は約 60K で金属・絶縁体転移、及び構造相転移を起こす [9, 10]。そして、転移後は非弾性中性子散乱の結晶場準位が温度と共に大きく変化をする [11]。このように、Pr スクッテルダイトは元素によって非常に異なった振る舞いをする。同じ構造でその構成元素が異なる場合、何らかの微視的なパラメーターが存在し、それにより一連の物性を理解できることが期待される。Pr スクッテルダイトのように、これほど様々な物性が現れる物質群をどのようなパラメーターによって記述できるのかは興味深いことである。

局在電子の性質には、その結晶場準位が重要な役割を果たす。PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> の結晶場準位は一重項・三重項の準四重項であることが指摘されており、近藤効果や重い電子状態に対して、励起状態である結晶場三重項が重要な役割を果たしていることが予想される。一方、PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> においても結晶場準四重項が実現していることが知られているが、近藤効果は観測されていない。スクッテルダイトの対称性  $T_h$  では三重項波動関数は一意に決まらないため、その自由度がそれらの違いを生じていることが考えられる。

本研究では、題材として Pr スクッテルダイトを取り上げ、局在  $4f^2$  電子配置と伝導電子との混成により現れる様々な現象を系統的に調べる。次の 2 つの項目について議論する：

- (1) Pr スクッテルダイトでは、局在  $4f^2$  電子の結晶場準位は配位子の種類によって大きく変わることが知られている。結晶場分裂の微視的起源として Coulomb 斥力と混成効果を考慮する。それらの競合によってどのように結晶場準位が変化するか、また、それを支配するパラメーターは何であるかを明らかにする。
- (2) PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> と PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> を対象とし、群  $T_h$  での波動関数を考慮に入れて、準四重項における局在  $4f^2$  電子と伝導電子との混成による交換相互作用を導く。そして、近藤効果の起こる条件について議論する。さらに、有限温度における  $4f^2$  電子の動力学を導き、近藤効果と結晶場一重項の競合による磁気スペクトルの温度依存性について議論する。それによって、PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> で観測されている中性子非弾性散乱スペクトルの温度変化に関して、ひとつの解釈を与える。

局在電子と伝導電子との相互作用を記述する Anderson モデルあるいは近藤モデルは、特別な場合を除いて厳密に解くことはできない。そのため、様々な近似法や数値計算法が考案されている。項目 (2) では、Non-Crossing Approximation (NCA) 及び数値繰り込み群 (Numerical Renormalization Group; NRG) を用いて解析を行う。NCA は有限温度での静的・動的物理量を計算できるという特徴があるが、低温・低エネルギーでは近似の精度が悪くなる。一方で、NRG は絶対零度・低エネルギーの物理量に対して精度の高い結果を与える。したがって、NCA と NRG は相補的なものであるといえる。

本論文は以下のように構成される。第 2 章で Pr スクッテルダイトの基本的な物性と  $4f^2$  電子配置についてまとめる。第 3 章では結晶場準位の理論計算を行い、実際の Pr スクッテルダイトの結晶場について考察を行う。結晶場準四重項における動力学を導くために、有効ハミルトニアンを第 4 章で導出し、第 5 章でそのモデルを解くための NCA による定式化を行う。第 6 章で NCA 及び NRG による物理量の計算結果を示し、Pr スクッテルダイトとの関連について議論する。最後に、第 7 章で本研究で得られた結果をまとめる。

## 第2章 Pr スクッテルダイトの物性と $4f^2$ 配置

### 2.1 充填スクッテルダイトの結晶構造

充填スクッテルダイト化合物  $RT_4X_{12}$  ( $R=La, Ce, Pr, \dots$ ;  $T=Fe, Ru, Os$ ;  $X=P, As, Sb$ ) は, 図 2.1 のような結晶構造を持つ. 希土類サイト R での点群の対称性は群  $O_h$  から 4 回対称性を落とした群  $T_h$  と呼ばれるものである [12]. 空間群は  $Im\bar{3}$  であり, 全ての希土類サイトにおける対称性は等しい. 希土類サイトの周りを 12 コのプニクトゲンが籠状に囲っているため, 希土類の  $4f$  電子とプニクトゲンの  $p$  電子との混成効果は大きいことが予想される.

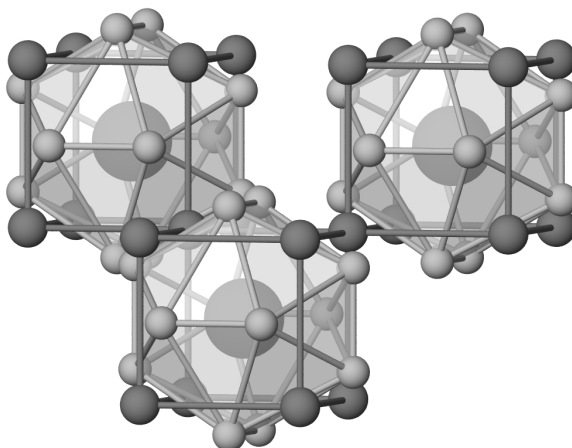


図 2.1: スクッテルダイトの結晶構造. 原子は大きいほうから順に R, T, X である.

### 2.2 結晶場中の $4f^2$ 電子配置とバンド構造

$4f^2$  電子配置は Hund 結合, 及び  $LS$  結合により  $^3H_4$  ( $S=1, L=5, J=4$ ) になる (図 2.2). さらに, その九重縮退は立方対称群  $O_h$  の対称性を持つ結晶場中では,  $\Gamma_1$  一重項,  $\Gamma_3$  非磁性 non-Kramers 二重項,  $\Gamma_4, \Gamma_5$  三重項に分裂する. 充填スクッテルダイトの希土類サイトは,  $O_h$  から対称性の落ちた群  $T_h$  の対称性を持つ. その対称性では  $\Gamma_3$  は  $\Gamma_{23}$  と呼ばれ,  $\Gamma_4$  と  $\Gamma_5$  はお互いに混ざり合う. その際,  $O_h$  での  $\Gamma_4$  を多く含むほうを  $\Gamma_4^{(1)}$ ,  $\Gamma_5$  を多く含むほうを  $\Gamma_4^{(2)}$  と表現する. 結

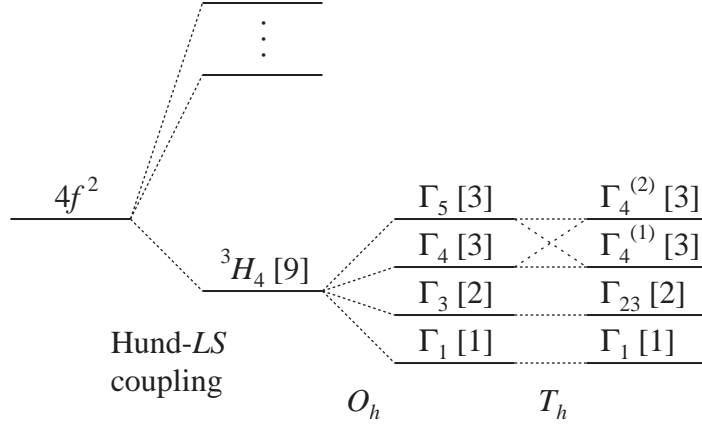


図 2.2: Pr スクッテルダイトにおける  $4f^2$  電子配置の結晶場分裂．括弧内の数字は縮退度を表す．

晶場  $O_h$  での波動関数を  $J_z$  の固有状態  $|M_J\rangle$  で表すと，

$$\begin{aligned}
 |\Gamma_1\rangle &: \sqrt{\frac{5}{24}}|+4\rangle + \sqrt{\frac{7}{12}}|0\rangle + \sqrt{\frac{5}{24}}|-4\rangle, \\
 |\Gamma_3\rangle &: \sqrt{\frac{7}{24}}|+4\rangle - \sqrt{\frac{5}{12}}|0\rangle + \sqrt{\frac{7}{24}}|-4\rangle, \\
 &\quad \sqrt{\frac{1}{2}}(|+2\rangle + |-2\rangle), \\
 |\Gamma_4\rangle &: \sqrt{\frac{1}{8}}|\pm 3\rangle + \sqrt{\frac{7}{8}}|\mp 1\rangle, \\
 &\quad \sqrt{\frac{1}{2}}(|+4\rangle - |-4\rangle), \\
 |\Gamma_5\rangle &: \sqrt{\frac{7}{8}}|\pm 3\rangle - \sqrt{\frac{1}{8}}|\mp 1\rangle, \\
 &\quad \sqrt{\frac{1}{2}}(|+2\rangle - |-2\rangle),
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

である．群  $O_h$  では  $|\Gamma_1\rangle$  と  $|\Gamma_5\rangle$  の間の  $J_z$  の行列要素は零である．群  $T_h$  では  $|\Gamma_4\rangle$  と混ざることにより有限の値の行列要素を持ち，中性子非弾性散乱でその間の励起を検出することが可能になる．

Pr サイトを中心とした Wannier 表示で，Pr の  $4f$  電子，遷移金属の  $3d$  電子，およびプニクトゲンの  $2p$  電子を群  $T_h$  の既約表現に分類すると表 2.1 のようになる．以下では，既約表現に関する 2 種類の表記法のうち， $4f^2$  電子の結晶場準位に対しては Bethe 表記を，伝導電子バンドに対しては Mulliken 表記を用いることにする． $4f$  電子はプニクトゲンの  $a_u$  バンド及び 5 つの  $t_u$  バンドと混成することが可能である．それらの分子軌道の略図を図 2.3 に示す．

バンド計算によれば，充填スクッテルダイトにおける伝導バンドは遷移金属の  $a_g$  とプニクトゲンの  $a_u$  および  $e_u$  である [13]．したがって， $4f$  電子と伝導電子の混成を考える上でプニクトゲンの  $a_u$  バンドが最も重要な役割を果たしていると考えられ，それによる  $4f$  電子の振る舞いを知ることは重要であると思われる． $a_u$  バンドはスピン自由度のみを持つ． $4f$  電子と混成することが可能な残りの 5 つの  $t_u$  バンドは Fermi 面から離れており， $a_u$  バンドに比べて  $4f$  電子への影響は少ないであろう．本研究では， $a_u$  バンドと局在  $4f^2$  電子との混成によって，結晶場準位や近藤効果を議論する．



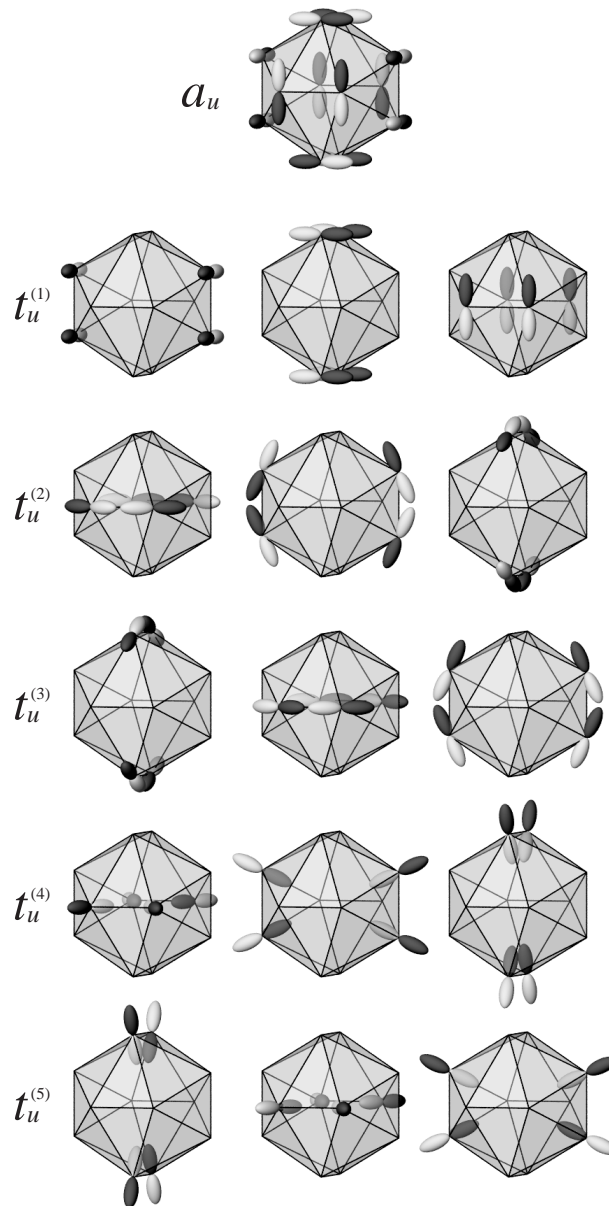


図 2.3: プニクトゲンの分子軌道の略図. 白と黒の部分はプニクトゲンサイトにおける  $2p$  波動関数の符号を表す.

Mulliken 表記	Bethe 表記	縮重度	R- $f$	T <sub>4-d</sub>	X <sub>12-p</sub>
$a_g$	$\Gamma_1^+$	1	0	1	2
$a_u$	$\Gamma_1^-$	1	1	0	1
$e_g$	$\Gamma_{23}^+$	2	0	2	2
$e_u$	$\Gamma_{23}^-$	2	0	0	1
$t_g$	$\Gamma_4^+$	3	0	5	4
$t_u$	$\Gamma_4^-$	3	2	0	5

表 2.1: 群  $T_h$  の既約表現．太字は伝導電子を意味する [13] .

	結晶場スキーム
PrOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	$\Gamma_1 - \Gamma_4^{(2)}(8K) - \Gamma_4^{(1)}(135K) - \Gamma_{23}(205K)$
PrRu <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub> (群 $O_h$ )	$\Gamma_1 - \Gamma_4(\sim 70K) - \Gamma_5(90-140K) - \Gamma_3(\sim 120K)$
PrFe <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	a: $\Gamma_1 - \Gamma_4^{(1)}$ b: $\Gamma_{23} - \Gamma_4^{(1)}$
PrRu <sub>4</sub> P <sub>12</sub> (金属相)	$\Gamma_1 - \Gamma_4^{(1)}(68K) - \Gamma_4^{(2)}(126K) - \Gamma_{23}(154K)$

表 2.2: Pr スクッテルダイトの結晶場スキーム．PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> については候補となるものを複数挙げる .

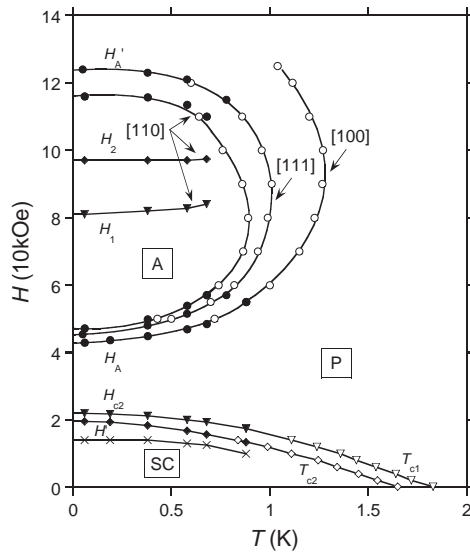
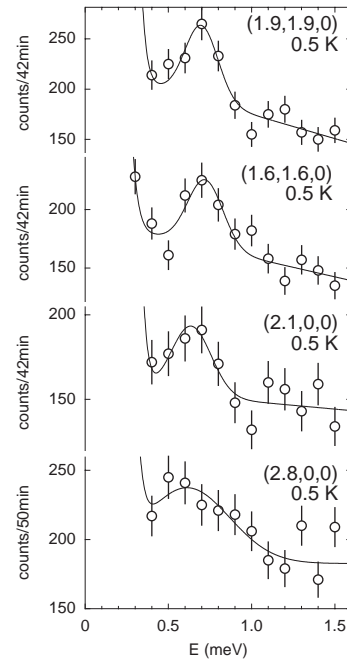
## 2.3 様々な Pr スクッテルダイトの物性

### 2.3.1 PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>

PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> は Pr 化合物での初めての重い電子超伝導を示す物質で、2002 年に Bauer らによって発見された [5] . 超伝導転移における比熱の飛びから、準粒子の有効質量は自由電子のおよそ 50 倍と報告されている . 超伝導相は対称性の違いによって、さらに 2 つの相に分けられる . また、高磁場において比熱などの物理量が異常を示すことから、磁場誘起秩序相の存在が明らかになっている [6] . PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> の相図を図 2.4 に示す . 磁場誘起秩序相の秩序変数は、基底状態である結晶場一重項と第一励起状態である結晶場三重項との間の四重極モーメントであることが明らかになった [15, 16] . すなわち、零磁場では基底状態とエネルギー的に離れていた三重項が、磁場によって分裂しそのうちの 1 つの準位が安定化することで、基底状態と交差して準二重項を形成する (図 2.6) . それによって、基底状態がモーメントを持ち秩序が可能になる . 中性子非弾性散乱において、はっきりとした結晶場ピークが観測されている [17, 18] . PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> の結晶場準位構造を表 2.2 に示す .  $\Gamma_{23}$  二重項と  $\Gamma_4^{(1)}$  三重項は基底状態と 100K 以上離れており、低温の物性には寄与しない . したがって、この物質の低温での物性を考える上では、 $\Gamma_1$  と  $\Gamma_4^{(2)}$  の 4 つの準位のみを考慮すればよい .

電気抵抗の測定では、室温から超伝導転移をするまで単調に減少する様子が観測されている [5] . すなわち、近藤効果に特徴的な対数的な増加は見られない .

磁場誘起秩序相の本質である結晶場励起状態が、重い電子状態や超伝導に対しても重要な役割を果たしていることが予想される . 準四重項における動力学を明らかにすることは、これらの低温における物性を理解する上で重要なことである .

図 2.4: PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> の相図 [14] .図 2.5: PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> の中性子非弾性散乱スペクトル [18] .

### 2.3.2 PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>

PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> は  $T_A = 6.5\text{K}$  で非磁性秩序を示す物質である [7] . 相図を図 2.7 に示す . 非秩序相において重い電子状態が観測されている . de Haas-van Alphen 効果ではサイクロトロン有効質量  $m_c^* = 81m_0$  が観測されており , 通常のものよりも大きい値をとる [19] . 磁化の測定における異方性から , 結晶場基底状態として  $\Gamma_1$  一重項と  $\Gamma_{23}$  二重項の 2 つのスキームが提案されている . その結晶場スキームを表 2.2 に示す .

秩序変数としては四重極モーメントが有力とされている .  $\Gamma_1$  一重項の結晶場スキーム a では , サイト間の四重極相互作用によって帯磁率のカusp を再現できることが指摘されている [20] . ただし , その秩序には第一励起状態である  $\Gamma_4^{(1)}$  三重項が基底状態と数 K しか離れていないことが必要である . 一方 ,  $\Gamma_{23}$  二重項基底状態のスキーム b における計算例は今のところないが ,  $\Gamma_{23}$  は非磁性で四重極モーメントを持つので秩序は可能である .

比熱や磁化の測定から , 磁場が (111) 方向の場合にのみ , 高磁場に新たな秩序相が現れることが分かっている [21] . (111) 方向に磁場をかけた場合 , スキーム a では結晶場三重項のひとつの準位が安定化し , 一重項基底状態と交差をする . ただし , 交差が起こるためには第二励起状態として  $\Gamma_{23}$  二重項を考慮に入れる必要がある . 一方 , スキーム b ではそのような交差は起こらない . したがって , 高磁場相の存在からスキーム a が有力である . また , 一重項と三重項がほとんど縮退しているスキームによって , 低磁場相と高磁場相の両方を再現できることが指摘されている [22] . 結晶場構造に関しては , 中性子非弾性散乱スペクトルとの対応によって決定することが必要である .

電気抵抗は図 2.8 に示すように , 室温から温度の低下と共に対数的に増加し秩序相に入る前に一定値になる [23] . この原因については , 素朴には , 基底状態が結晶場一重項であれば励起状態を

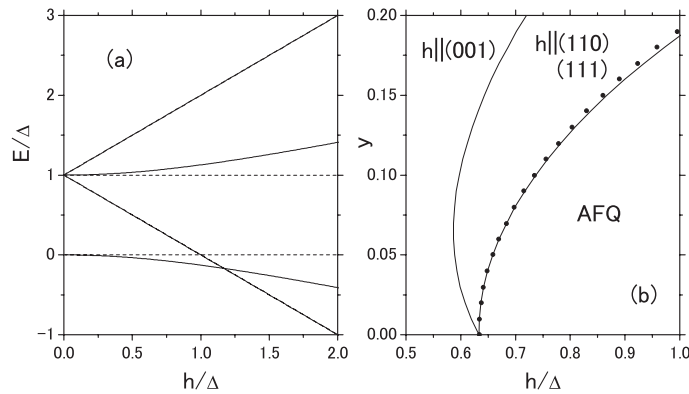


図 2.6:  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  の (a) 結晶場準位の磁場依存性と (b) 相境界の  $y$ (式 (3.1)) 依存性 [16].

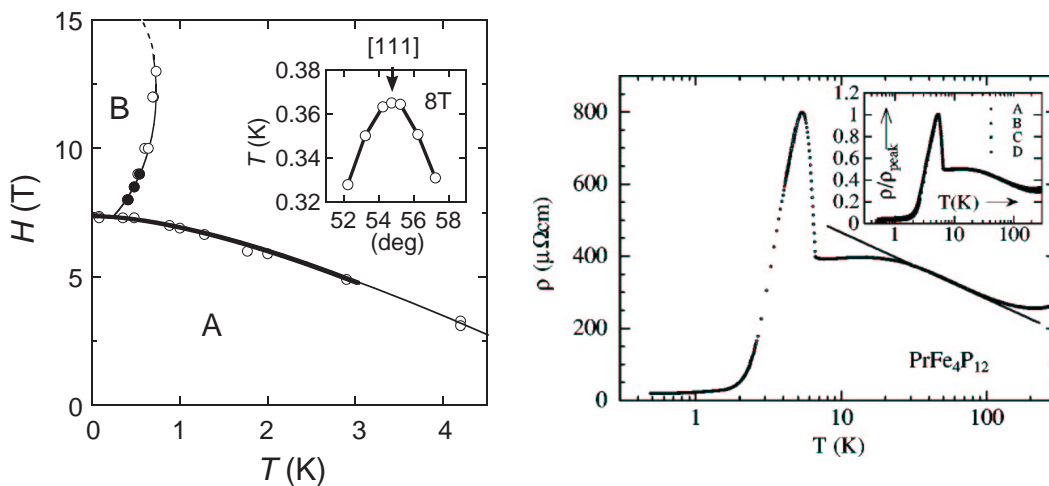


図 2.8:  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  の電気抵抗の温度変化 [23].

図 2.7:  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  の相図 [21]. 高磁場側の B 相は磁場が (111) 方向の場合にのみ現れる.

使った準多重項による近藤効果であると考えられる。一方で、基底状態が非磁性二重項であれば、四重極近藤効果である可能性が考えられる。しかしながら、 $4f$  電子と混成する伝導バンドがスピン自由度のみを持つ  $a_u$  対称性であることを考慮すると、四重極近藤効果の可能性はなく、通常のスピンによる近藤効果であると考えられる。

中性子非弾性散乱の実験では、 $T_A$  を境に特徴の異なるスペクトルが得られている [8]。スペクトルを図 2.9 に示す。 $T_A$  より高い温度では、準弾性散乱のみで非弾性散乱は観測されていない。一方で、 $T_A$  以下では温度が下がると共に、鋭い非弾性ピークが見え始める。また、準弾性散乱ピークの半値半幅は図 2.9 のように温度依存する。 $T_A$  より高温では重い電子に特有の  $T^{1/2}$  的な温度依存を示し、 $T_A$  以下で温度の低下と共に急激な増加をする。これらの振る舞いの移り変わりが  $T_A$  で起こることから、四重極秩序が関連することが予想されるが、それについてはまだわかっていない。本研究では、サイト間相互作用ではなく、単一サイトにおける近藤一重項と結晶場一重項の競合という観点から、磁気スペクトルや磁気緩和率の温度依存性を第 6 章で議論する。

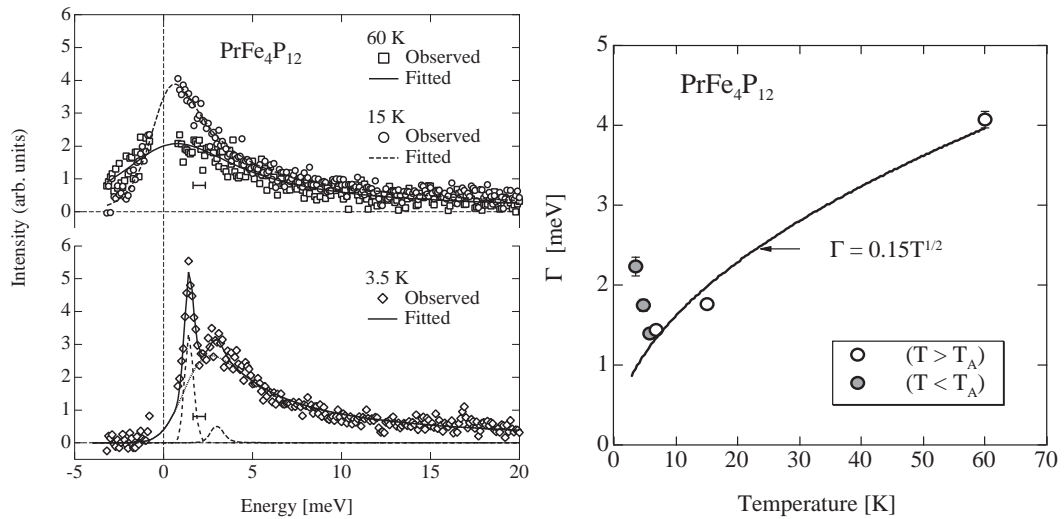


図 2.9:  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  の中性子非弾性散乱スペクトル (左) と準弾性散乱ピークの半値半幅  $\Gamma$  の温度変化 (右) [8]. スペクトルは上が転移前 (60K, 15K), 下が転移後 (3.5K) .

### 2.3.3 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$

$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  は室温では金属であるが, 約 60K で金属・絶縁体転移を起こす [9]. また, 同じ温度で構造相転移を起こし, Pr サイトの対称性が空間群  $Im\bar{3}$  から  $Pm\bar{3}$  に変化していることがわかっている [10]. すなわち, 相転移後は Pr サイトが 2 つの部分格子に分かれる. この転移を引き起こす機構は明らかになっていない. また, 中性子非弾性散乱実験では, 非弾性ピークが転移温度以下で温度とともに大きく変化する様子が観測されている [11]. これらの多数の非弾性ピークは, 2 種類の Pr サイトが別々の結晶場準位を持ち, 図 2.10 のような温度依存をすると考えられ, 説明できることが報告されている. このように温度変化する結晶場準位の機構については, 第 3 章で議論する.

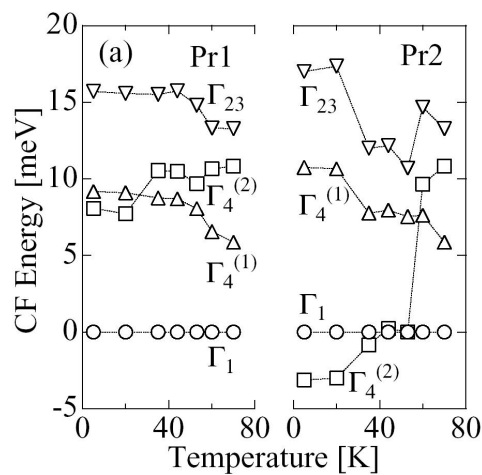


図 2.10: 中性子非弾性散乱によって得られた,  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  の結晶場準位の温度変化 [11].

## 第3章 Pr スクッテルダイトの結晶場

局在電子は周りのイオンからの影響で縮退が解け、その準位は格子点の対称性に応じた既約表現で分類される。その微視的起源としてまず考えられるのが、周りのイオンからの Coulomb 斥力の効果である。その他の起源としては、周りのイオンとの共有結合によるエネルギーの利得があげられる。すなわち、混成により結合軌道、反結合軌道に分かれ、前者は混成が大きいほど安定化をする。Ce<sup>3+</sup> のように 4*f* 電子を 1 つしか含まない場合は混成の対称性とそれにより安定化する準位の関係は自明であるが、Pr<sup>3+</sup> のように 4*f* 電子を複数含む場合には自明ではない。本章でこれら 2 つの効果を検討し、Pr スクッテルダイトにおける結晶場準位を考える。そして、構成元素の違いによる結晶場準位の多様性の起源について議論する。

### 3.1 点電荷モデル

点群  $T_h$  での結晶場は等価演算子  $O_k^m$  を用いて

$$\begin{aligned} V_{\text{CEF}} &= A_4[O_4^0 + 5O_4^4] + A_6^c[O_6^0 - 21O_6^4] + A_6^t[O_6^2 - O_6^6] \\ &= W \left[ x \frac{O_4}{60} + (1 - |x|) \frac{O_6^c}{1260} + y \frac{O_6^t}{30} \right], \end{aligned} \quad (3.1)$$

と書ける [12]。  $y$  の項は群  $O_h$  から群  $T_h$  に対称性が落ちることによって、新たに現れた項である。 $T_h$  対称性では、3 つのパラメーターによって、結晶場ポテンシャルを表すことができる。

周りのイオンを点電荷で置き換え、その Coulomb ポテンシャルによる局在電子のエネルギー分裂を考えるモデルを点電荷モデルと呼ぶ。イオンの有効電荷を  $Z_j e$  として、そのポテンシャルによる電子のエネルギーを

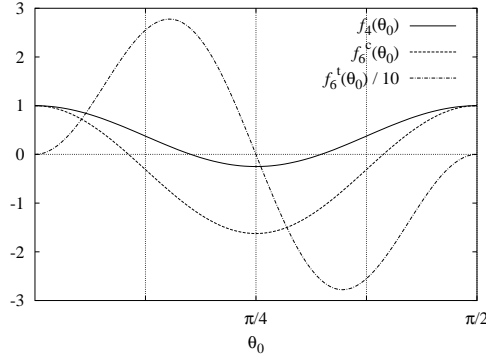
$$V_{\text{PC}} = -e^2 \sum_{ij} \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (3.2)$$

によって計算する。ここで、 $r_i$ ,  $R_j$  はそれぞれ 4*f* 電子、点電荷の座標である。 $V_{\text{PC}}$  の期待値は Wigner-Eckart の定理によって、角度依存性を表す等価演算子と、電子の広がりを表す部分の積に分解できる [24]。詳細については付録 A にまわす。

図 2.1 に示したスクッテルダイト構造で、希土類サイトの最近接の 2 種類のイオンによる Coulomb ポテンシャルを考える。遷移金属 T と Pr の距離を  $d_t$  とすると、遷移金属イオンによる結晶場ポテンシャルは、

$$A_4 = \frac{7}{18} \frac{Z_t e^2}{d_t^5} \langle r^4 \rangle \beta_J, \quad A_6^c = -\frac{1}{9} \frac{Z_t e^2}{d_t^7} \langle r^6 \rangle \gamma_J, \quad A_6^t = 0, \quad (3.3)$$

となる。ここで、 $\beta_J = -2^2/(3^2 \cdot 5 \cdot 11^2)$ ,  $\gamma_J = 2^4 \cdot 17/(3^4 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13)$  は Stevens 係数である。遷移金属からは群  $T_h$  特有の項  $A_6^t$  への寄与はない。一方、プニクトゲン X は正八面対の各頂点を

図 3.1: 関数  $f_n(\theta_0)$  .

2つに分裂させた形をしており, これらから  $A_6^t$  への寄与が現れる. X と Pr の距離を  $d_p$ , X-Pr-X の角度を  $2\theta_0$  とすると, プニクトゲンイオンからの寄与は

$$\begin{aligned} A_4 &= -2f_4(\theta_0) \cdot \frac{7}{16} \frac{Z_p e^2}{d_p^5} \langle r^4 \rangle \beta_J, \\ A_6^c &= -2f_6^c(\theta_0) \cdot \frac{3}{64} \frac{Z_p e^2}{d_p^7} \langle r^6 \rangle \gamma_J, \\ A_6^t &= 2f_6^t(\theta_0) \cdot \frac{3}{64} \frac{Z_p e^2}{d_p^7} \langle r^6 \rangle \gamma_J, \end{aligned} \quad (3.4)$$

となる. ここで,  $f_n(\theta_0)$  は以下で定義される関数である:

$$\begin{aligned} f_4(\theta_0) &= \frac{1}{2} (\cos 4\theta_0 + \cos^4 \theta_0 + \sin^4 \theta_0), \\ f_6^c(\theta_0) &= \frac{1}{2} (\cos 4\theta_0 + \cos^4 \theta_0 + \sin^4 \theta_0 - 11 \sin^2 \theta_0 \cos^2 \theta_0), \\ f_6^t(\theta_0) &= \frac{77}{4} (\cos^6 \theta_0 - \sin^6 \theta_0 - \cos 6\theta_0). \end{aligned} \quad (3.5)$$

$f_n(\theta_0)$  を図 3.1 に示す.  $f_4(0) = f_6^c(0) = 1$ ,  $f_6^t(0) = 0$  であり,  $\theta_0 = 0$  のとき  $X_{12}$  は正八面体の各頂点に 2 コづつ原子がある配置になる.

実際の結晶場ポテンシャルを計算するために, 以下の  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  の格子パラメーター

$$d_t = 4.03 \text{ \AA}, \quad d_p = 3.48 \text{ \AA}, \quad \theta_0 = 24.6^\circ,$$

を適用する [25]. また,  $\text{Pr}^{3+}$  イオンの  $4f^2$  波動関数の広がりを表す値は, Freeman 及び Desclaux による相対論まで含めた計算結果 [26] を補間して用いる:

$$\langle r^4 \rangle = 3.4a_B^4, \quad \langle r^6 \rangle = 19a_B^6,$$

ここで,  $a_B$  は Bohr 半径である. 最終的にイオンの有効電荷  $Z_t$ ,  $Z_p$  の自由度が残る. Pr イオンを 3 価とし, 単位胞で全てのイオンの有効電荷の和が零になるという条件

$$3 + 4Z_t + 12Z_p = 0,$$

を課すことにより自由度を減らす [27]. 結晶場準位を  $Z_t$  の関数として表したものを図 3.2 に示す.  $Z_t > 0$  の領域で  $\Gamma_1$  一重項が基底状態となる. また, 遷移金属の電荷とプニクトゲンの電荷が等しくなるとき, すなわち  $Z_t = Z_s \simeq -0.2$  のとき, 結晶場は等方的に近くなる.

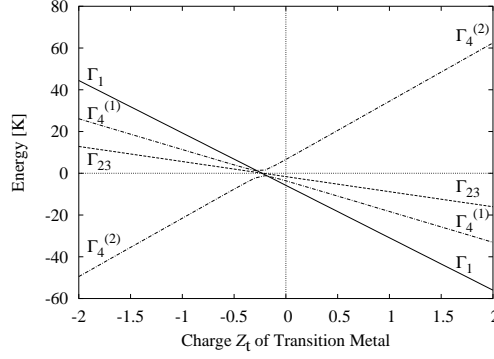


図 3.2: 点電荷モデルによる結晶場分裂 .

### 3.2 $p$ - $f$ 混成相互作用による結晶場

結晶場分裂の起源として Coulomb 相互作用のほかに混成効果が考えられる．混成による結晶場分裂の定式化は高橋・糟谷によって希土類リン化合物に関して行われており，以下の定式化はそれに従う [28]．ここでは，群  $O_h$  での一般の  $4f^n$  状態に対して定式化を行う．群  $T_h$  である Pr スクッテルダイトの結果を得るには， $O_h$  での波動関数の適当な線形結合をとることにより対称性を落とせばよい．次の混成ハミルトニアンを考える：

$$H_{\text{hyb}} = \sum_{\Gamma(\alpha, \beta)\nu\sigma} V_{\Gamma(\alpha, \beta)} p_{\Gamma(\alpha)\nu\sigma}^\dagger f_{\Gamma(\beta)\nu\sigma} + \text{h.c.}, \quad (3.6)$$

ここで， $\alpha, \beta$  は同じ既約表現  $\Gamma$  に属する異なるバンドを区別する添え字である． $\nu$  は既約表現内の基底， $\sigma$  はスピンを表す．

混成によるエネルギーシフトを 2 次摂動により扱う．局在  $4f$  電子間の Coulomb 斥力が伝導電子のバンド幅に比べて大きいとしてバンド幅を無視し，伝導電子のエネルギーをバンドの平均値で置き換える．中間状態としては以下の 2 通りが考えられる：

- (i)  $4f^{n-1}$  状態と空のバンドに電子が励起された状態．
- (ii)  $4f^{n+1}$  状態と占有されたバンドに正孔ができた状態．

中間状態 (i) の場合のエネルギーシフトは，次の  $(2J + 1)$  次元行列を対角化することにより得られる：

$$\Delta E_{\Gamma(\alpha)}^-(M', M) = \sum_{\alpha} w_{\alpha} \Delta E_{\Gamma(\alpha)}^-(M', M), \quad (3.7)$$

ここで， $M, M'$  は  $J_z$  成分， $w_{\alpha}$  は対称性  $\Gamma(\alpha)$  を持つバンドを占める  $p$  成分の割合である．そのバンドのエネルギーを  $\epsilon_{\Gamma(\alpha)}$  とする．中間状態 (ii) の場合にも同様に， $\Delta E_{\Gamma(\alpha)}^+(M', M)$  を定義する．中間状態の分裂を無視した場合，それらは以下のように与えられる：

$$\Delta E_{\Gamma(\alpha)}^-(M', M) = -(1 - n_{\Gamma(\alpha)}) \sum_{\nu\sigma} \sum_{\beta\beta'} \frac{V_{\Gamma(\alpha, \beta')}^* V_{\Gamma(\alpha, \beta)}}{\Delta_{n-1} + \epsilon_{\Gamma(\alpha)}} \langle M' | f_{\Gamma(\beta')\nu\sigma}^\dagger f_{\Gamma(\beta)\nu\sigma} | M \rangle, \quad (3.8)$$

$$\Delta E_{\Gamma(\alpha)}^+(M', M) = -n_{\Gamma(\alpha)} \sum_{\nu\sigma} \sum_{\beta\beta'} \frac{V_{\Gamma(\alpha, \beta)} V_{\Gamma(\alpha, \beta')}^*}{\Delta_{n+1} + |\epsilon_{\Gamma(\alpha)}|} \langle M' | f_{\Gamma(\beta)\nu\sigma} f_{\Gamma(\beta')\nu\sigma}^\dagger | M \rangle, \quad (3.9)$$



ここで,  $\Delta_{n\pm 1} (> 0)$  は  $4f^{n\pm 1}$  状態への励起エネルギー,  $n_{\Gamma(\alpha)}$  は  $\Gamma(\alpha)$  バンドのスピンあたりの占有数である. 式 (3.8), (3.9) では中間状態の分裂を無視したために, エネルギー分母をブラケットの外に出すことができ, さらに中間状態は完全系をなすので省略した.  $4f^{n-1}$ ,  $4f^{n+1}$  中間状態の寄与を合わせ,  $f$  演算子に関する交換関係を使えば, エネルギーシフトの表式は以下のように簡単化できる:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\Gamma(\alpha)}(M', M) = & - \sum_{\beta} \frac{|V_{\Gamma(\alpha, \beta)}|^2}{\Delta_{n+1} + |\epsilon_{\Gamma(\alpha)}|} 2n_{\Gamma(\alpha)} d_{\Gamma} \delta_{M, M'} \\ & + \left[ \frac{n_{\Gamma(\alpha)}}{\Delta_{n+1} + |\epsilon_{\Gamma(\alpha)}|} - \frac{1 - n_{\Gamma(\alpha)}}{\Delta_{n-1} + \epsilon_{\Gamma(\alpha)}} \right] \sum_{\nu\sigma} \sum_{\beta\beta'} V_{\Gamma(\alpha, \beta)} V_{\Gamma(\alpha, \beta')}^* \\ & \times \langle M' | f_{\Gamma(\beta')}^{\dagger} f_{\Gamma(\beta)} | M \rangle, \end{aligned} \quad (3.10)$$

ここで,  $d_{\Gamma}$  は既約表現  $\Gamma$  の次元である. 第一項は結晶場分裂には寄与しない. 第二項が混成効果による結晶場分裂を表す式であるが, それは  $4f^{n\pm 1}$  中間状態のどちらが主に効くかによって符号が逆転する. すなわち,  $4f^{n\pm 1}$  中間状態は競合する. 実際の系でそれらの競合によって準位が決まることは, 過去にも指摘されている [28]. また, 中間状態の分裂を無視したために行列要素には  $4f^{n+1}$  状態はあからさまには現れない.

式 (3.10) によって混成効果によるエネルギーシフトを計算するためには

$$\langle f^{n-1} \gamma' L' M'_L S' M'_S | f_{\Gamma(\beta)\nu\sigma} | f^n (LS) J M_J \rangle, \quad (3.11)$$

の行列要素を計算する必要がある. ここで,  $M$  を  $M_J$  と書き直した.  $\gamma'$  は同じ  $L'$ ,  $S'$  を持つ状態を区別する添え字で  $n-1 \geq 3$  のとき必要になる.  $4f$  電子が複数ある場合の生成・消滅演算子の行列要素は, 波動関数の反対称性を考慮する必要があり, 式 (3.11) の行列要素は

$$\begin{aligned} & \langle f^{n-1} \gamma' L' M'_L S' M'_S | f_{\Gamma(\beta)\nu\sigma} | f^n (LS) J M_J \rangle \\ & = (-1)^{n-1} \sqrt{n} (f^n \gamma LS \{ | f^{n-1} \gamma' L' S', f \rangle \\ & \quad \times \sum_{m_L M_S} \langle L' M'_L m_L | L M_L \rangle \langle S' M'_S s \sigma | S M_S \rangle \langle m_L | l \Gamma(\beta) \nu \rangle \langle L M_L S M_S | J M_J \rangle), \end{aligned} \quad (3.12)$$

で与えられる [29]. ここで,  $(f^n \gamma LS \{ | f^{n-1} \gamma' L' S', f \rangle)$  は coefficients of fractional parentage (c.f.p.) と呼ばれる係数である [30]. 式 (3.10) の行列要素は  $4f^{n-1}$  状態の完全系をはさむことにより計算できる.  $4f^{n+1}$  状態は独立に考える必要はない.

ここまでは一般的な議論であったが, 以上の定式化を Pr スクッテルダイトに適用する. ただし, 実際の対称性  $T_h$  ではなく, 点群  $O_h$  での結晶場分裂の計算結果を図 3.3 に示す. 混成するバンドの対称性は  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_4$ ,  $\Gamma_5$  の場合を別々にとり, 占有率  $n_{\Gamma} = 0.5$ , エネルギー  $\epsilon_{\Gamma} = 0$  とした. また, 中間状態としては  $4f^3$  状態のみを考慮に入れた. すなわち, 式 (3.10) で  $\Delta_{n-1} = \infty$  としたものに対応する. 図 3.3 を見ると, スクッテルダイトにおいて主要な伝導バンドであるとされている  $a_u$  (群  $O_h$  で  $\Gamma_2$ ) との混成による結晶場分裂は  $\Gamma_5$  三重項を安定化することが分かる.  $4f^1$  中間状態のみを考慮に入れた場合は図 3.3 と逆の準位になる. その理由は式 (3.10) で示したとおりである. したがって,  $4f^{n\pm 1}$  中間状態は互いに競合し, 実際の系では  $4f^{n\pm 1}$  中間状態の競合によって混成効果による結晶場準位が決まる. 図 3.3 の計算では中間状態の分裂を無視したが, 実際には中間状態に分裂が存在する. しかしながら, 計算結果は示さないが,  $4f^{n+1}$  状態の Hund 基底のみを考慮に入れた場合や  $LS$  結合による基底状態のみを考慮に入れた場合も, おおよそ  $4f^{n-1}$  と比べて逆の準位になるといえる. したがって, 以下では中間状態の分裂を無視し, 混成による結晶場準位は式 (3.10) によって与えられるものとする.

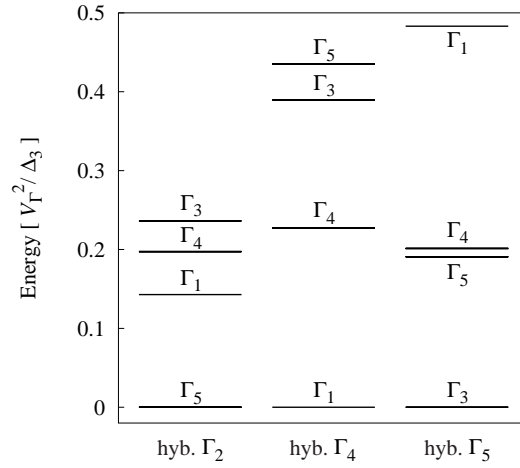


図 3.3: 混成効果による結晶場分裂．混成対称性は左から  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_4$ ,  $\Gamma_5$  である．また，中間状態は  $4f^3$  状態のみでその分裂は無視した．中間状態が  $4f^1$  の場合には準位は逆になる．

### 3.3 混成相互作用の Slater-Koster パラメーターによる表示

プニクトゲンの  $2p$  電子分子軌道のうち  $4f$  電子と混成するものは  $a_u$  対称性が 1 つ， $t_u$  対称性が 5 つである．それらの分子軌道の略図を示したのが図 2.3 である．これらの  $2p$  電子分子軌道と  $4f$  電子の混成の強さは 2 つの Slater-Koster パラメーター ( $pf\sigma$ ), ( $pf\pi$ ) によって表せる． $4f$  電子に対する Slater-Koster パラメーターの表 [31] を用いて計算した結果を表 3.1 に示す．主要な伝導バンドである  $a_u$  との混成は ( $pf\pi$ ) のみで表せることが分かる．

	$f : a_u$	
$p : a_u$	$\sqrt{30}sc(pf\pi)$	
	$f : t_u^{(1)}$	$f : t_u^{(2)}$
$p : t_u^{(1)}$	$-\sqrt{3/2}(pf\pi)$	$\sqrt{5/2}(c^2 - s^2)(pf\pi)$
$p : t_u^{(2)}$	$-\sqrt{3/2}s(5c^2 - 1)(pf\pi)$	$\sqrt{5/2}s(2c^2 - s^2)(pf\pi)$
$p : t_u^{(3)}$	$\sqrt{3/2}c(5s^2 - 1)(pf\pi)$	$\sqrt{5/2}c(2s^2 - c^2)(pf\pi)$
$p : t_u^{(4)}$	$c(5c^2 - 3)(pf\sigma)$	$\sqrt{15}s^2c(pf\sigma)$
$p : t_u^{(5)}$	$s(5s^2 - 3)(pf\sigma)$	$\sqrt{15}sc^2(pf\sigma)$

表 3.1: スクッテルダイトの  $4f$  電子とプニクトゲンの  $2p$  電子分子軌道の混成定数． $f : t_u^{(1)}$  と  $f : t_u^{(2)}$  はそれぞれ群  $O_h$  の  $\Gamma_4$  と  $\Gamma_5$  対称性を意味する． $2\theta_0$  を X-Pr-X の角度として， $s \equiv \sin \theta_0$ ， $c \equiv \cos \theta_0$  である．

以下の計算では，簡単のため  $a_u$  バンドのみを取り入れ  $t_u$  バンドは無視する． $t_u$  バンドによる寄与は小さいことが以下の 2 つの理由により期待される．単純にその励起エネルギーが  $a_u$  バンドのそれに比べて大きいということが 1 つの理由であるが，さらに，占有されたバンドと空のバンドを介した摂動によるエネルギーシフトが逆になり，互いに打ち消しあうということが 2 つめとして挙げられる．したがって，5 つの  $t_u$  バンドによって効果が 5 倍になるわけではなく，逆に小さくなると考えられる．以上によって， $a_u$  バンドのみを考えたとしても，少なくとも定性的には妥当

であることが期待できる．

$a_u$  バンドのみを考慮した場合，式 (3.10) より 2 つのパラメーターによってエネルギー準位が決まることが分かる．すなわち，バンドの占有率  $n_\Gamma$  と， $4f^3$  中間状態と  $4f^1$  中間状態の励起エネルギーの比  $\Delta_3/\Delta_1$  である．これらのパラメーターは両方とも  $4f^3$  及び  $4f^1$  中間状態の割合を決める役割をする．したがって， $\epsilon_\Gamma = 0$  及び占有率を  $n_\Gamma = 1/2$  とし，パラメーター  $\Delta_3/\Delta_1$  のみを残すことにする．この場合， $\Delta_3/\Delta_1$  が 1 より小さければ結晶場準位は  $4f^3$  中間状態によるもの (図 3.3 の左の準位) と同じになり，1 より大きければ逆になる．

$\Delta_3/\Delta_1$  の値は，X 線光電子分光 (X-ray photoemission spectroscopy; XPS) 及び Bremsstrahlung isochromat spectroscopy (BIS) によって得られる．しかし，Pr スクッテルダイトに関する実験は，XPS[32, 33] のみで，BIS は我々の知る限りでは行われていない．そこで，他の Pr 化合物を参考にすることとする．軽希土類金属に関して XPS 及び BIS の測定が行われており，Ce, Pr, Nd の  $\Delta_{n+1}$  はそれぞれ 3.5, 2.1, 1.7eV,  $\Delta_{n-1}$  は 0.3-1.9, 3.3, 4.7eV である [34]．また，CeP, PrP, NdP における  $\Delta_{n+1}/\Delta_{n-1}$  の値は，それぞれ 2.5, 0.6, 0.5 であると報告されている [28]．軽希土類へキサボライドにおいても， $n$  が大きくなるにつれて  $\Delta_{n+1}/\Delta_{n-1}$  の値が小さくなるという傾向がある [35]．したがって，Pr スクッテルダイトにおいて  $\Delta_3/\Delta_1 = 0.6$  を適用するのは妥当であると考えられる．

### 3.4 Coulomb 相互作用と混成相互作用による結晶場

点電荷モデルと混成相互作用による結晶場分裂を合わせて，Pr スクッテルダイトの結晶場準位を考える．図 3.4 は，Coulomb 相互作用と混成相互作用の効果を合わせた結晶場準位を，混成の強さ  $(pf\pi)^2/\Delta_-$  の関数として表したものである．ここで，

$$1/\Delta_- = 1/\Delta_3 - 1/\Delta_1,$$

である．点電荷は  $Z_t = 2$  及び  $Z_p = -11/12$  である．Mössbauer の実験からは，PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>[36] の Fe サイトは 3 価であると報告されている．一方で，バンド計算からは小さい価数が得られている [13]．遷移金属イオンの価数が変われば，図 3.4 の全体の分裂の大きさが変わる．図を見ると，点電荷のみでは  $\Gamma_4^{(2)}$  は最も大きなエネルギーを持つが，混成効果が強くなると安定化し  $\Gamma_1$  基底状態と交差をし，PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> の結晶場準位を再現することが分かる．その時のパラメーター  $(pf\pi)^2/\Delta_- = 190\text{K}$  は，例えば， $\Delta_1 \simeq 5\text{eV}$ ,  $\Delta_3 \simeq 3\text{eV}$ , 及び  $(pf\pi) \simeq 0.35\text{eV}$  を意味する．この  $(pf\pi)$  の値は，PrP において得られた値 [28] に比べて約 50%大きいですが，Pr-Os の距離が Pr-P の距離 4.2Å に比べて短いことを考えると妥当である．また， $(pf\pi)^2/\Delta_- = 110\text{K}$  付近において  $\Gamma_4^{(1)}$  と  $\Gamma_4^{(2)}$  が反発しているのは群  $T_h$  の特徴である．群  $O_h$  では 2 つの三重項の間に混ざりがないために，単純な交差になる．

PrRu<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> では，帯磁率及び抵抗の測定から，結晶場準位は群  $O_h$  の表現で  $\Gamma_1$ - $\Gamma_4$ (70K)- $\Gamma_5$ (90-140K)- $\Gamma_3$ (120K) であると指摘されている [37, 38]．PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> を基準にして，Coulomb ポテンシャルと混成効果によってその結晶場準位を考える．それらの物質において，Sb の  $2p$  電子との混成効果による結晶場分裂は変わらず，遷移金属の Coulomb ポテンシャルによる影響のみが異なるとする．Ru は Os に比べて原子半径が小さいために，Pr-Ru 間は Pr-Os 間よりも短く，したがって，PrRu<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> では Coulomb ポテンシャルによる結晶場分裂の影響がより大きくなると考えられる．図 3.4 でいえば  $(pf\pi)^2/\Delta_- = 190\text{K}$  よりも左側の結晶場構造をとると考えられ， $(pf\pi)^2/\Delta_- \sim 100\text{K}$  付近に実験から得られている結晶場構造が見られる．ただし，図 3.4 では Coulomb ポテンシャルの大きさを PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> のものに固定しているために，全体の分裂の大きさは PrRu<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> よりも小さくなっている．

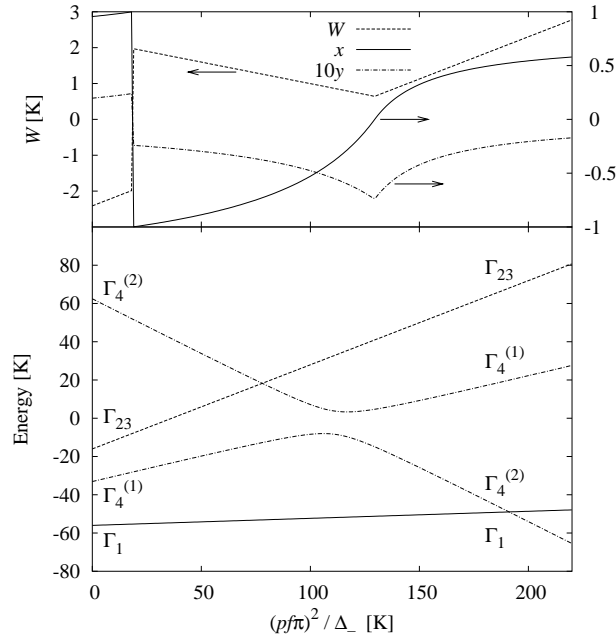


図 3.4: 点電荷及び混成効果による結晶場パラメーター  $W$ ,  $x$ ,  $y$  と結晶場準位．横軸は混成の大きさ  $(pf\pi)^2/\Delta_-$ ．イオンの有効電荷は遷移元素が+2, プニクトゲンが  $-11/12$ ．

$\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  の結晶場一重項基底状態モデルの準位は、図 3.4 の左側、すなわち Coulomb ポテンシャルが支配的な領域で現れる．実験的には、混成の強さは  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  よりも  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  の方が大きい．したがって、図 3.4 において  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  の結晶場準位が  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  に比べて混成効果の小さい領域に見られるのは、妥当でないように思われる．しかし、先に指摘したように、混成による結晶場分裂は  $4f^1$  中間状態と  $4f^3$  中間状態が競合する．すなわち、混成が大きくても 2 つの中間状態による寄与が打ち消しあい、結果として混成効果による結晶場分裂は小さくなり得る． $4f^1$  中間状態と  $4f^3$  中間状態の割合は、それぞれの状態への励起エネルギーやバンドの占有率などによって様々に変わり、それが構成元素によって結晶場準位が大きく変化することのひとつの要因であると考えられる．

$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  における中性子非弾性散乱では金属・絶縁体転移温度以下で Pr サイトが異なった結晶場準位を持つ 2 つの部分格子 Pr1 と Pr2 に分かれ、それらの結晶場準位が図 2.10 のように温度の低下と共に変化していく様子が観測されている [11]．その温度依存性を持った結晶場準位は、 $(pf\pi)^2/\Delta_-$  が金属・絶縁体転移温度以下で温度の低下と共に増加すると仮定することによって、以下のように説明することが可能である．転移温度以上において図 3.4 の  $(pf\pi)^2/\Delta_- \sim 100\text{K}$  の結晶場準位であるとする．転移温度以下で Pr1 では  $(pf\pi)^2/\Delta_-$  がおよそ 10K 増加し、Pr2 ではおよそ 100K 増加したとすると、Pr1 は一重項基底状態のままであり、Pr2 は三重項が基底状態となる．ただし、Pr1 の第一励起状態である三重項は、その波動関数が変化する． $(pf\pi)^2/\Delta_-$  が変化する機構に関しては、興味ある問題である．

X 線散乱実験から金属・絶縁体転移以下では構造相転移を起こし、Pr サイトは 2 つの部分格子になることが分かっており、それぞれ  $4f^2$  電子が異なった状態にあることは結晶構造からも理解される．偏極中性子散乱によって、各部分格子における  $4f^2$  電子状態と配位子の結晶構造との関連が明らかにされた [39]．すなわち、結晶場一重項が基底状態のサイト Pr1 では Ru が近づいており、

結晶場三重項が基底状態のサイト Pr2 では遠ざかっている．この結果を Coulomb ポテンシャルと混成相互作用の観点から以下のように考える．P の結晶構造は部分格子によらず同じであるとし，混成相互作用の大きさは変わらないとする．一方で，Coulomb ポテンシャルは Pr と Ru の距離に依存し，それが近いほど影響が大きくなると考える．したがって，Coulomb ポテンシャルと混成相互作用による結晶場準位への影響は，Pr1 では Pr2 に比べて Coulomb ポテンシャルの影響が強い．図 3.4 でいえば，Pr1 の結晶場準位は Pr2 のそれよりも混成の弱い側（左側）に位置し，Pr1 では結晶場一重項が Pr2 に比べてより安定であることは，計算結果と実験結果で矛盾がないといえることができる．

また， $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  の絶縁体相で温度変化をする結晶場の別の機構として，高次の混成効果が考えられる． $a_u$  対称性を持つ伝導バンドによる 2 次の交換相互作用（4 次の混成相互作用）による結晶場準位の繰り込み効果は，三重項波動関数よりも一重項波動関数を安定化する<sup>1</sup>．金属・絶縁体転移温度以上では 2 次の交換相互作用によって一重項が安定化していたとすると，転移温度以下で絶縁体ギャップの形成と共に結晶場準位の繰り込み効果を失い，一重項は不安定化する．結果として，絶縁体相では温度の低下と共に三重項が安定化する．

---

<sup>1</sup>6.1 節を参照．式 (4.19) より我々のモデルでは  $J_1 J_2 < 0$  であるが，その場合は式 (6.3) より一重項が安定化する．

## 第4章 準四重項における有効ハミルトニアン

PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> において近藤効果が観測されている．その結晶場準位は一重項・三重項の準四重項であることが指摘されており，励起状態である三重項が重要な役割を果たしていると考えられる．一方，PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> でも準四重項が実現していることが分かっているが，近藤効果は観測されていない．これらの違いには，群  $T_h$  特有の三重項波動関数の自由度が関わっていることが考えられる．そこで，これらの系において励起状態である結晶場三重項の役割を調べるために，混成相互作用から単一サイトにおける準四重項での有効交換相互作用を求める． $f^2$  電子と伝導電子との交換相互作用は過去にも議論されているが [40, 41]，ここでは特に三重項波動関数による結合定数の違いに注目し，近藤効果の起こる条件について議論する．

### 4.1 二次摂動による有効交換相互作用

スクッテルダイトでは  $4f$  電子と混成するバンドは  $a_u$  対称性が1つ， $t_u$  対称性が5つあるが，バンド計算によると，その中で Fermi 面を形成するバンドは  $a_u$  のみである．したがって，近藤効果など Fermi 面が重要な現象に関しては，特に  $a_u$  バンドが最も重要な役割をすると考えられる．本研究では  $a_u$  バンドのみを考慮に入れて有効交換相互作用を導出する．

実際の計算は点群  $O_h$  で行い，後で対称性を落とすことにより点群  $T_h$  での結果を得る．混成項を

$$H_{\text{hyb}} = V_{2u} \sum_{\sigma} f_{\sigma}^{\dagger} c_{\sigma} + \text{h.c.}, \quad (4.1)$$

で定義する．ここで， $f_{\sigma}^{\dagger}$  は  $a_u$  対称性の  $4f$  電子に対する生成演算子， $c_{\sigma}$  は  $a_u$  対称性を持つ  $2p$  電子の分子軌道に対する消滅演算子である．

有効相互作用を二次摂動

$$H_{\text{int}} = PH_{\text{hyb}} \frac{1}{E - H_0} QH_{\text{hyb}}P, \quad (4.2)$$

により計算する．ここで， $P$  は  $4f^2$  状態への射影演算子， $Q = 1 - P$  である． $4f^1$  中間状態のみを考えると，有効交換相互作用は

$$H_{\text{int}}[4f^1] = V^2 \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{MM'} \sum_{m_l m_s} |M\rangle \langle M| f_{\sigma'}^{\dagger} c_{\sigma'} |m_l m_s\rangle \frac{1}{-\Delta_1} \langle m_l m_s | c_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} |M'\rangle \langle M'|, \quad (4.3)$$

となる．ここで， $M$ ， $m_l$ ， $m_s$  はそれぞれ  $J = 4$ ， $l = 3$ ， $s = 1/2$  の方位量子数を表す．中間状態のエネルギー分裂を考えない場合， $1/\Delta_1$  は和の前に出すことができる．伝導電子に関する生成・消滅演算子を含まない項は落とすと，

$$H_{\text{int}}[4f^1] = \frac{V_{2u}^2}{\Delta_1} \sum_{MM'} \sum_{\sigma\sigma'} A(MM'; \sigma\sigma') |M\rangle \langle M'| c_{\sigma}^{\dagger} c_{\sigma'}, \quad (4.4)$$

となる．ここで，

$$A(MM'; \sigma\sigma') = \sum_{m_l m_s} \langle M | f_{\sigma'}^{\dagger} |m_l m_s\rangle \langle m_l m_s | f_{\sigma} |M'\rangle, \quad (4.5)$$

とした． $4f$  電子数が一般に  $n$  のときの  $f_{m_l m_s}^\dagger$  の行列要素は

$$\begin{aligned} & \langle f^{n+1} \gamma' L' M'_L S' M'_S | f_{m_l m_s}^\dagger | f^n \gamma L M_L S M_S \rangle \\ & = (-1)^{n+1+2l+2s} \sqrt{n+1} (l^{n+1} \gamma' L' S' \{ |l^n \gamma L S, l \rangle \langle L' M'_L | L M_L l m_l \rangle \langle S' M'_S | S M_S m_s \rangle), \end{aligned} \quad (4.6)$$

と表せる． $(l^{n+1} \gamma' L' S' \{ |l^n \gamma L S, l \rangle$  は coefficients of fractional parentage (c.f.p.) と呼ばれる係数で， $n = 1$  のとき 1 になる．式 (4.6) で  $n = 1$  とすると

$$\langle f^2 L M_L S M_S | f_{m_l m_s}^\dagger | f^1 l m_l m_s \rangle = -\sqrt{2} \langle L M_L | l m_l l m_l' \rangle \langle S M_S | s m_s s m_s' \rangle, \quad (4.7)$$

が得られる．したがって，交換相互作用の行列要素は

$$\langle M | f_{\sigma'}^\dagger | m_l m_s \rangle = -\sqrt{2} \sum_{m_l' M_L M_S} \langle J M | L M_L S M_S \rangle \langle L M_L | l m_l l m_l' \rangle \langle S M_S | s m_s s \sigma' \rangle \langle l m_l' | l \Gamma_2 \rangle, \quad (4.8)$$

によって計算できる．ここで， $m_l = \pm 2$  のとき  $\langle l m_l | l \Gamma_2 \rangle = \pm 1/\sqrt{2}$  である．

ここまでは中間状態として  $4f^1$  のみを考えてきたが， $4f^3$  中間状態も同様に考えることができる． $4f^3$  中間状態による有効交換相互作用は，その分裂を考えなければ

$$H_{\text{int}}[4f^3] = -\frac{V_{2u}^2}{\Delta_3} \sum_{M M'} \sum_{\sigma \sigma'} A'(M M'; \sigma \sigma') |M\rangle \langle M'| c_{\sigma'}^\dagger c_{\sigma}, \quad (4.9)$$

によって与えられる．ここで，

$$A'(M M'; \sigma \sigma') = \sum_{f^3} \langle M | f_{\sigma} | f^3 \rangle \langle f^3 | f_{\sigma'}^\dagger | M' \rangle, \quad (4.10)$$

とした． $A$  と  $A'$  の式で，それぞれ  $\sum_{m_l m_s} |m_l m_s\rangle \langle m_l m_s| = \sum_{f^3} |f^3\rangle \langle f^3| = 1$  とできるので， $A$  と  $A'$  の間には次の関係が成り立つ：

$$A(M M'; \sigma \sigma') = \delta_{M M'} \delta_{\sigma \sigma'} - A'(M M'; \sigma \sigma'). \quad (4.11)$$

したがって，式 (4.4) で

$$V_{2u}^2/\Delta_1 \rightarrow V_{2u}^2(1/\Delta_1 + 1/\Delta_3) \equiv V_{2u}^2/\Delta,$$

という置き換えをすることによって， $4f^3$  中間状態の効果を考慮に入れることができる．

## 4.2 準四重項部分空間への射影

先に求めた式 (4.4) の有効交換相互作用は， $4f$  電子に関して  $J = 4$  の 9 つの準位を含む． $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  及び  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  では，結晶場一重項と三重項の 4 つの準位が安定化されていると考えられており，低エネルギー励起の動力学に関してはそれらの準位のみを考えれば充分である．以下で， $J = 4$  の 9 つの準位を結晶場一重項・三重項の準四重項へ射影する．群  $O_h$  での波動関数は， $J = 4$  の方位量子数を用いて次のように書ける [16]：

$$|\Gamma_1\rangle = \sqrt{\frac{5}{24}} | + 4 \rangle + \sqrt{\frac{7}{12}} | 0 \rangle + \sqrt{\frac{5}{24}} | - 4 \rangle,$$

$$\begin{aligned}
|\Gamma_4, \pm\rangle &= \mp\sqrt{\frac{1}{8}}| \mp 3\rangle \mp \sqrt{\frac{7}{8}}| \pm 1\rangle, \\
|\Gamma_4, 0\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2}}(| + 4\rangle - | - 4\rangle), \\
|\Gamma_5, \pm\rangle &= \pm\sqrt{\frac{7}{8}}| \pm 3\rangle \mp \sqrt{\frac{1}{8}}| \mp 1\rangle, \\
|\Gamma_5, 0\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2}}(| + 2\rangle - | - 2\rangle).
\end{aligned} \tag{4.12}$$

群  $T_h$  での三重項波動関数は、パラメーター  $w$  を用いて、群  $O_h$  の  $|\Gamma_4\rangle$  と  $|\Gamma_5\rangle$  の線形結合をとることによって構成できる：

$$|\Gamma_t, m\rangle = \sqrt{w}|\Gamma_4, m\rangle + \sqrt{1-w}|\Gamma_5, m\rangle, \tag{4.13}$$

ここで、 $m = 0, \pm 1$  である。 $w = 1$  のとき  $|\Gamma_4\rangle$ 、 $w = 0$  のとき  $|\Gamma_5\rangle$  になる。三重項波動関数としてはこの他に反結合のものも構成することができるが、ここでは式 (4.13) を用いる。

準四重項部分空間で伝導電子スピンと結合する演算子を構成するために、以下のような対称性の解析をする。三重項内での演算子の対称性は次のように求まる：

$$\begin{aligned}
\Gamma_4 \otimes \Gamma_4 &= \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5, \\
\Gamma_5 \otimes \Gamma_5 &= \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5.
\end{aligned} \tag{4.14}$$

スピン演算子と同じ  $\Gamma_4$  演算子は1種類あることが分かる。これは、三重項内での角運動量 1 の演算子で表せる。一重項・三重項の準四重項になると、演算子の対称性は

$$\begin{aligned}
(\Gamma_1 \oplus \Gamma_4) \otimes (\Gamma_1 \oplus \Gamma_4) &= \Gamma_1 + 2\Gamma_4 + (\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5), \\
(\Gamma_1 \oplus \Gamma_5) \otimes (\Gamma_1 \oplus \Gamma_5) &= \Gamma_1 + 2\Gamma_5 + (\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5),
\end{aligned} \tag{4.15}$$

となる。 $\Gamma_1 \oplus \Gamma_4$  空間では2つの既約表現が交差することによって、新たに  $\Gamma_4$  の演算子が必要になる。一方、 $\Gamma_1 \oplus \Gamma_5$  空間では必要ない。物理的には、 $\Gamma_1 \oplus \Gamma_4$  空間では帯磁率に van Vleck 項の寄与があるが、 $\Gamma_1 \oplus \Gamma_5$  空間ではその寄与がないということを意味する。

以上の対称性による解析を元に、図 4.1 のように演算子を定義する。三重項内で働く角運動量 1 の演算子を  $X^t$  とする。 $w = 0$  ( $\Gamma_5$ ) のときは  $X^t$  だけで十分だが、 $w \neq 0$  においてはそれだけでは表せないので、一重項と三重項を結ぶ演算子  $X^s$  を定義する。これらの演算子の行列要素は以下のようになる：

$$\begin{aligned}
X_x^t &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, & X_y^t &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix}, & X_z^t &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \\
X_x^s &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & X_y^s &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & X_z^s &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},
\end{aligned} \tag{4.16}$$



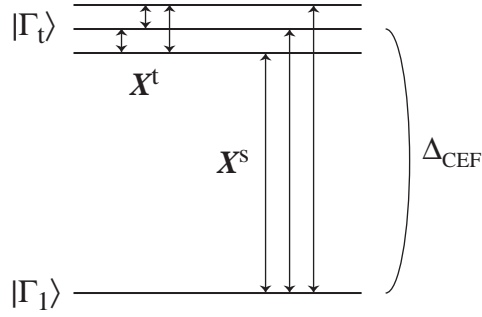


図 4.1: 一重項・三重項部分空間における演算子 .

ここで、基底は  $|\Gamma_1\rangle$ ,  $|\Gamma_t, +\rangle$ ,  $|\Gamma_t, 0\rangle$ ,  $|\Gamma_t, -\rangle$  の順に並べてある . これらの演算子は次の性質を持つ :

$$\begin{aligned} [X_i^t, X_j^t] &= i\epsilon_{ijk} X_k^t, \\ [X_i^s, X_j^s] &= i\epsilon_{ijk} X_k^s, \\ [X_i^t, X_j^s] &= i\epsilon_{ijk} X_k^s, \\ \text{Tr} X_i^\gamma X_j^{\gamma'} &= 2\delta_{\gamma\gamma'} \delta_{ij}, \end{aligned} \quad (4.17)$$

ここで、 $\gamma, \gamma'$  は t または s を表す . 演算子  $X^t, X^s$  を用いると、準四重項部分空間での有効交換相互作用は

$$H_{\text{int}} = (I_t X^t + I_s X^s) \cdot \mathbf{s}_c, \quad (4.18)$$

と表せる . ここで、

$$\mathbf{s}_c = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} c_\alpha^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta} c_\beta,$$

である . また、 $I_t = a_t V_{2u}^2 / \Delta$ ,  $I_s = a_s V_{2u}^2 / \Delta$  であり、因子  $a_t, a_s$  は三重項波動関数のパラメーター  $w$  によって

$$a_t = -\frac{10 + 88w}{1155}, \quad a_s = -\frac{4}{33} \sqrt{\frac{5w}{3}}, \quad (4.19)$$

と決まる .  $a_t, a_s$  は  $w$  によらず常に負の値をとる . すなわち、三重項準位と伝導電子との結合  $a_t$  は常に強磁性的である . 一方で、式 (4.17) の交換関係から分かるように van Vleck 項への寄与を与える演算子  $X^s$  の符号は物理的意味を持たず、 $a_s$  はその大きさのみが重要である .  $a_s$  は  $w = 0$  で 0 になり、 $w = 1$  で最も大きい絶対値をとる . 三重項波動関数は式 (4.13) の他に反結合のものも構成できるが、その場合は  $a_s$  の符号が変わるだけで、物理的には同じである .

### 4.3 擬スピソ表示

一重項・三重項状態は 2 つの擬スピソ 1/2 によって表現することができ、その空間での多極子演算子も擬スピソ演算子によって表すことができる [16] . それによって、係数  $a_s$  の役割が明らかに

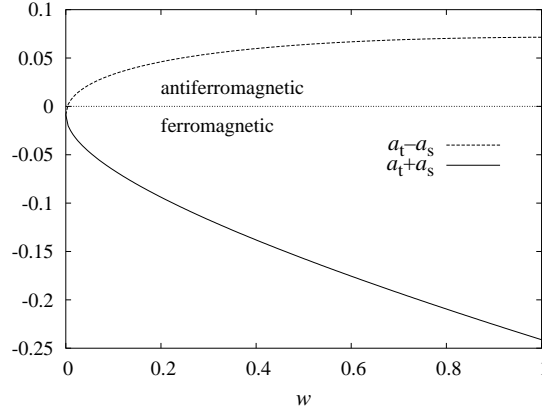


図 4.2: 2つの擬スピンと伝導電子スピンの結合定数の三重項波動関数依存性．正は反強磁性的，負は強磁性的を意味する．

なる．4つの状態を以下のように2つの擬スピン  $1/2$  の結合によって表す：

$$\begin{aligned}
 |\Gamma_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \\
 |\Gamma_{t+}\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle, \\
 |\Gamma_{t0}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \\
 |\Gamma_{t-}\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle.
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

擬スピン演算子  $S_1, S_2$  は，先に定義した演算子  $X^t, X^s$  と

$$X^t = S_1 + S_2, \quad X^s = S_1 - S_2, \tag{4.21}$$

の関係がある．式 (4.17) の演算子  $X^t, X^s$  に関する交換関係は，擬スピン演算子  $S_1, S_2$  の交換関係によって理解できる．擬スピンを用いると，例えば  $J$  は

$$J = M_t X^t + M_s X^s = (M_t + M_s) S_1 + (M_t - M_s) S_2, \tag{4.22}$$

と表すことができる．ここで，

$$M_t = (5/2 - 2w), \quad M_s = \sqrt{20w/3}, \tag{4.23}$$

である．他の多極子演算子も擬スピン演算子によって構成できる．

式 (4.18) の有効交換相互作用は擬スピンによって

$$H_{\text{int}} = (J_1 S_1 + J_2 S_2) \cdot s_c, \tag{4.24}$$

と表せる．ここで， $J_1 = I_t + I_s = (a_t + a_s)V_{2u}^2/\Delta$ ， $J_2 = I_t - I_s = (a_t - a_s)V_{2u}^2/\Delta$  である．この関係式を見て分かるように，演算子  $X^t$  の係数  $I_t$  が強磁性的であっても，van Vleck 項へ寄与をする係数  $I_s$  がそれよりも大きい絶対値を持つならば，2つの擬スピンのうちの1つは反強磁性的になる．擬スピンと伝導電子スピンの結合定数  $a_t \pm a_s$  を  $w$  の関数として表示したものが図 4.2 である． $w$  が小さい時は共に強磁性的であるが， $w > 0.00324$  では一方が反強磁性的になり， $w$  が大

きくなると共にその絶対値は大きくなる．したがって，ある結晶場分裂の大きさにおいて， $w$  が小さいとき ( $|\Gamma_t\rangle \sim |\Gamma_5\rangle$ ) に反強磁性相互作用が結晶場分裂に比べて小さく無視できるほどであっても， $w$  が大きくなる ( $|\Gamma_t\rangle \sim |\Gamma_4\rangle$ ) と反強磁性相互作用が重要になってくる場合があることを示唆している． $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  において近藤効果が観測されず， $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  において近藤効果が観測されているという違いが，励起状態である三重項の波動関数を決めるパラメーター  $w$  と結晶場分裂の大きさに起因している可能性があると考えられる．

式 (4.18), (4.24) の有効交換相互作用に結晶場分裂を表す項を加え，一重項・三重項における有効ハミルトニアンを構成する． $\epsilon_t, \epsilon_s$  をそれぞれ三重項，一重項準位のエネルギーとする．その差  $\Delta_{\text{CEF}} \equiv \epsilon_t - \epsilon_s$  のみが重要である．単一サイトの有効ハミルトニアンは以下の 2 通りで表せる：

$$\begin{aligned} H_{s-t} &= \epsilon_t P_t + \epsilon_s P_s + (I_t X^t + I_s X^s) \cdot s_c \\ &= \Delta_{\text{CEF}} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + (J_1 \mathbf{S}_1 + J_2 \mathbf{S}_2) \cdot s_c, \end{aligned} \quad (4.25)$$

ここで， $P_t, P_s$  はそれぞれ三重項，一重項への射影演算子である．伝導電子の運動エネルギー  $H_K$  と合わせて，このモデルを以下，一重項・三重項近藤モデルと呼ぶことにする．このモデルは局在擬スピンは 2 つあるのに対し，伝導電子は 1 チャンネルしかないという特殊なモデルになっている．次章以降でこのモデルの解析を行うが，モデルを解く際の手法によって，2 つのうち便利な方の表示を用いればよい．擬スピン表示で見れば，近藤モデルと対応させて物理量の振る舞いを直感的に推測できる．NRG など対角化をする場合には，擬スピン表示を用いると便利である．一方で，NCA など摂動展開をする場合には，一重項状態と三重項状態を分けるように演算子  $X^t, X^s$  による表示を用いると便利である．

## 第5章 Resolvent 法による自己無撞着摂動論

局在電子と伝導電子の混成を表す Anderson モデル, あるいは伝導電子を介した交換相互作用を表す近藤モデルを解くことによって, 局在電子が関与する様々な現象を理解することができる. これらのモデルは特別な場合にしか厳密に解くことができないので, 様々な近似法や数値計算法が考案されている. 本研究では, 広い温度領域で動的物理量を計算できる手法として, Non-Crossing Approximation (NCA) と呼ばれる自己無撞着摂動論 [42, 43, 44, 45, 46, 47] を用いる. NCA は保存近似であり, 各種スペクトルは総和側を満たす. 定式化の際に用いる resolvent 法の特徴は, 局在電子に対する交換関係を一切使わないことにある. すなわち, 局在電子を生成・消滅する演算子ではなく, その状態を生成・消滅する演算子を用いる. したがって,  $4f$  殻の強い相関を取り込んだ状態を摂動の出発点に取ることができる. また, NCA は高温領域においては混成相互作用あるいは交換相互作用に関する摂動展開であるが, 低温領域では Brillouin-Wigner の摂動論に帰着し, 全ての温度領域で適用可能である. ただし, 低温・低振動数での動的物理量には近似による特異性が現れる.

本章では, まず初めに resolvent 法の一般論及び近藤モデルに NCA を適用する際の考え方を述べ, その後で準四重項における交換相互作用を表す一重項・三重項近藤モデルに対する定式化を行う.

### 5.1 Resolvent 法の一般論

#### 5.1.1 分配関数

分配関数を次のように変形する:

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H} = \int_C \frac{dz}{2\pi i} e^{-\beta z} \text{Tr} \frac{1}{z - H}, \quad (5.1)$$

ここで, 積分路  $C$  は  $(z - H)^{-1}$  の全ての極を反時計回りに囲う経路である. トレースは  $|\gamma, c\rangle$  についてとる. ここで,  $|\gamma\rangle$  は  $f$  電子の状態,  $|c\rangle$  は伝導電子の状態である.  $a_\gamma^\dagger$  を  $f$  電子の状態  $|\gamma\rangle$  を生成する演算子とすると,  $|\gamma, c\rangle = a_\gamma^\dagger |c\rangle$  と表せる.  $a_\gamma^\dagger$  は Fermion の交換関係は満たさない. 伝導電子のエネルギーを  $E_c$  とし,  $z \rightarrow z + E_c$  とずらすと,  $Z$  を伝導電子部分と  $f$  電子部分に因数分解できる:

$$\begin{aligned} Z &= \int_C \frac{dz}{2\pi i} e^{-\beta(z+E_c)} \text{Tr} \frac{1}{z - (H - E_c)} \\ &= \int_C \frac{dz}{2\pi i} e^{-\beta z} \sum_{\gamma c} e^{-\beta E_c} \langle \gamma, c | \frac{1}{z - (H - E_c)} | \gamma, c \rangle \\ &= Z_c Z_f, \end{aligned} \quad (5.2)$$

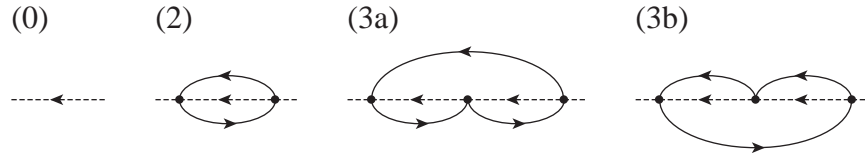


図 5.1: 近藤モデルの resolvent の 3 次までのダイアグラム．実線が伝導電子を，点線が無摂動の resolvent を表す．

ここで，

$$Z_c = \sum_c e^{-\beta E_c}, \quad (5.3)$$

$$Z_f = \int_C \frac{dz}{2\pi i} e^{-\beta z} \sum_\gamma \left\langle a_\gamma \frac{1}{z - (H - E_c)} a_\gamma^\dagger \right\rangle_c, \quad (5.4)$$

と定義した． $\langle \cdots \rangle_c = Z_c^{-1} \sum_c \langle c | \cdots | c \rangle$  である．式 (5.4) に現れる平均を resolvent (行列要素)

$$R_\gamma(z) = \left\langle a_\gamma \frac{1}{z - (H - E_c)} a_\gamma^\dagger \right\rangle_c, \quad (5.5)$$

と定義すると， $f$  電子の分配関数  $Z_f$  は  $R_\gamma(z)$  によって表される． $R_\gamma(z)$  が求めれば，分配関数だけでなく動的物理量も計算することができるが，詳細については付録 B にまわす．

### 5.1.2 摂動展開と NCA

分配関数を伝導電子部分と  $f$  電子部分に因数分解し，後者を resolvent によって表した．次に resolvent を摂動論，さらに自己無撞着摂動論によって計算する方法を述べる．次のようにハミルトニアンを摂動項と無摂動項に分ける：

$$H = H_0 + H_1. \quad (5.6)$$

resolvent の摂動展開は

$$\frac{1}{z - (H - E_c)} = \frac{1}{z - (H_0 - E_c)} + \frac{1}{z - (H_0 - E_c)} H_1 \frac{1}{z - (H_0 - E_c)} + \cdots, \quad (5.7)$$

によって行う．各項は  $f$  電子の状態の完全系  $\sum_\gamma |\gamma\rangle\langle\gamma|$  をはさむことによって，無摂動の resolvent の並びに置き換えることができる．伝導電子に関しては Bloch-de Dominicis の定理を用いて分解する．エネルギー分母  $[z - (H_0 - E_c)]$  としては伝導電子のエネルギー  $E_c$  を除いたものを考えればよい．伝導電子の平均は Fermi 分布関数によって容易に表すことができる．

resolvent 法では多体問題で用いられる Green 関数法と同じように，ダイアグラムによる展開が行える．ただし，この場合は  $f$  電子に関する交換関係を使わないために， $f$  電子の状態が時間順に並んだ Goldstone ダイアグラムと呼ばれるものを用いる．また，既約ダイアグラムや Dyson 方程式，骨格ダイアグラムや Luttinger-Ward のポテンシャルといった概念を用いて，自己無撞着に自己エネルギーを求めることによって保存近似を構成することができるなど，Green 関数法と類似点がある．

後のために，近藤モデルに対して具体的に摂動展開を行う．resolvent を 3 次まで表すと図 5.1 のようになる．ここで，実線が伝導電子を，点線が無摂動の resolvent  $\langle a_\gamma [z - (H_0 - E_c)]^{-1} a_\gamma^\dagger \rangle_c$  を表

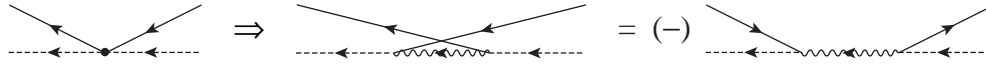


図 5.2: 交換相互作用を仮想的な  $f^0$  中間状態によって表現したダイアグラム．波線が仮想的な  $f^0$  状態を表す．波線ごとに負符号をかける．

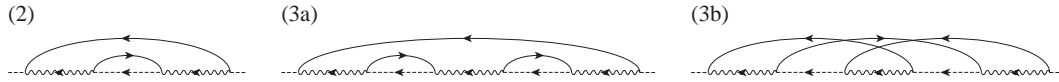


図 5.3: 仮想的な  $f^0$  中間状態を用いて表した 3 次までの resolvent のダイアグラム．

す．交換相互作用 (局在粒子数は 1) に対して resolvent 法を用いる場合には, 仮想的な  $f^0$  中間状態を導入し Coqblin-Schrieffer 極限をとると考えると便利である．そうすると,  $U = \infty$  の Anderson モデルと同じようにみなすことができる．交換相互作用を表すダイアグラムを, 仮想的な  $f^0$  状態を用いて図 5.2 のように表す．ここで, 波線が仮想的な  $f^0$  状態を表す．伝導電子線が交差していることに対応して, 相互作用ごとに負符号が付く．仮想的な  $f^0$  状態を用いて図 5.1 の各ダイアグラムを書き直せば, 図 5.3 のようになる．このような写像を行えば,  $U = \infty$  の Anderson モデルに対する NCA を適用することができる．NCA 方程式はダイアグラムで表せば図 5.4 のようになる．この方程式を逐次近似によって無摂動の resolvent で書き直せば, 伝導電子線が交差しないダイアグラムを無限次まで全て含んでいる．言い換えると, 図 5.1(3a) のような正孔の連続的な散乱を無限次まで足し合わせることになる．また, これと同等の近似は Coqblin-Schrieffer モデルに対して擬 Fermion の方法を用いて定式化が行われている [48]．

一方, 摂動展開の各項は仮想的な  $f^2$  中間状態を用いて表すこともできる．この場合は  $f^1$ - $f^2$  系の Anderson モデルに写像することになり, 同様に NCA を適用できる．その近似では図 5.1(3b) のような粒子の連続的な散乱を無限次まで足し合わせることになる．仮想的な  $f^0$  状態を用いる場合と  $f^2$  状態を用いる場合の NCA はそれぞれ集めるダイアグラムが異なるが, 電子・正孔対称性があるときは両者は一致する．これら 2 つの近似を併用することによって, より多くの項を集める手法については, 一重項・三重項近藤モデルに対しては適用しないので付録 C にまわすことにする．

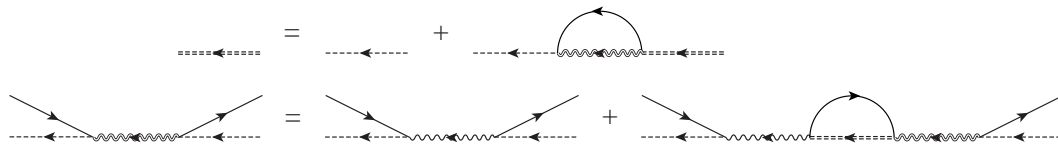


図 5.4: 近藤モデルに対する NCA 方程式を表すダイアグラム．

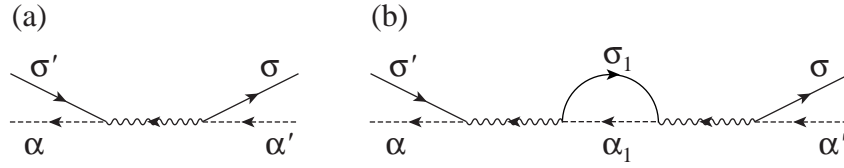


図 5.5: 交換相互作用を表すダイアグラム．実線が伝導電子を，破線が  $4f^2$  状態の resolvent を，波線が相互作用あるいは仮想的な  $4f^1$  中間状態を表す．

## 5.2 Resolvent と自己エネルギー

以上の枠組みを一重項・三重項近藤モデルに適用する．NCA は縮退度  $n \rightarrow \infty$  で厳密な理論であるので，擬スピン  $1/2$  の縮退度しか持たないこのモデルに対しては必ずしもよい近似とは限らない．したがって，結果を別の手法のそれと比べるなどする必要がある．

resolvent 法を適用する場合には，式 (4.25) で  $X^t$ ,  $X^s$  の表現を用いたほうが便利である．ハミルトニアンを再度書き下す：

$$H = H_0 + H_1 = \epsilon_t P_t + \epsilon_s P_s + \sum_{\alpha\alpha'\sigma\sigma'} \left( \frac{1}{2} I_t X^t + \frac{1}{2} I_s X^s \right)_{\alpha\alpha'} \cdot \sigma_{\sigma\sigma'} |\alpha\rangle\langle\alpha'| c_\sigma^\dagger c_{\sigma'}, \quad (5.8)$$

ここで， $\epsilon_t - \epsilon_s = \Delta_{\text{CEF}}$  は結晶場分裂， $P_t$ ,  $P_s$  はそれぞれ三重項，一重項への射影演算子である．交換相互作用の Goldstone ダイアグラムは図 5.5(a) のように表せる．実線が伝導電子を，破線が  $4f^2$  状態の resolvent を，波線が相互作用あるいは仮想的な  $4f^1$  中間状態を表す．裸の相互作用は  $X^t$ ,  $X^s$  のみであるが，高次の過程までを含めるとそのほかにエネルギーシフトを表す項が現れる．これを考慮に入れて，繰り込まれた仮想的な  $f^1$  状態を次のように定義する：

$$\begin{aligned} & \left( \frac{1}{2} I_t X^t + \frac{1}{2} I_s X^s \right) \cdot \sigma \\ \rightarrow & \left[ \frac{1}{2} \tilde{I}_t(z) X^t + \frac{1}{2} \tilde{I}_s^{(\text{ts})}(z) P_t X^s P_s + \frac{1}{2} \tilde{I}_s^{(\text{st})}(z) P_s X^s P_t \right] \cdot \sigma + \tilde{K}_t(z) P_t \sigma^0 + \tilde{K}_s(z) P_s \sigma^0, \quad (5.9) \end{aligned}$$

ここで， $\sigma^0$  は伝導電子スピンに対する単位演算子である． $\tilde{I}_s^{(\text{ts})}(z)$  と  $\tilde{I}_s^{(\text{st})}(z)$  は同じになるべき量であるが，方程式を立てる時点では分けておく．仮想的な  $f^1$  状態の resolvent  $R_1(z)$  とは， $\tilde{K}_\alpha = -|\langle\alpha|V^2|1\rangle|^2 R_1(z)$  の関係がある．resolvent 及び繰り込まれた相互作用は NCA では図 5.6 の Dyson 方程式を満たす．図 5.5(b) で表される 2 次の交換過程の計算に必要な演算子の積

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha_1\sigma_1} (X_{\alpha\alpha_1}^t \cdot \sigma_{\sigma_1\sigma'}) (X_{\alpha_1\alpha'}^t \cdot \sigma_{\sigma\sigma_1}) &= (2P_t\sigma^0 + X^t \cdot \sigma)_{\alpha\alpha',\sigma\sigma'}, \\ \sum_{\alpha_1\sigma_1} (X_{\alpha\alpha_1}^s \cdot \sigma_{\sigma_1\sigma'}) (X_{\alpha_1\alpha'}^s \cdot \sigma_{\sigma\sigma_1}) &= (P_t\sigma^0 + 3P_s\sigma^0 + X^t \cdot \sigma)_{\alpha\alpha',\sigma\sigma'}, \\ \sum_{\alpha_1\sigma_1} (X_{\alpha\alpha_1}^t \cdot \sigma_{\sigma_1\sigma'}) (X_{\alpha_1\alpha'}^s \cdot \sigma_{\sigma\sigma_1}) &= 2P_t X_{\alpha\alpha'}^s P_s \cdot \sigma_{\sigma\sigma'}, \\ \sum_{\alpha_1\sigma_1} (X_{\alpha\alpha_1}^s \cdot \sigma_{\sigma_1\sigma'}) (X_{\alpha_1\alpha'}^t \cdot \sigma_{\sigma\sigma_1}) &= 2P_s X_{\alpha\alpha'}^s P_t \cdot \sigma_{\sigma\sigma'}, \quad (5.10) \end{aligned}$$

を使えば次の繰り込まれた相互作用に対する連立方程式を導くことができる：

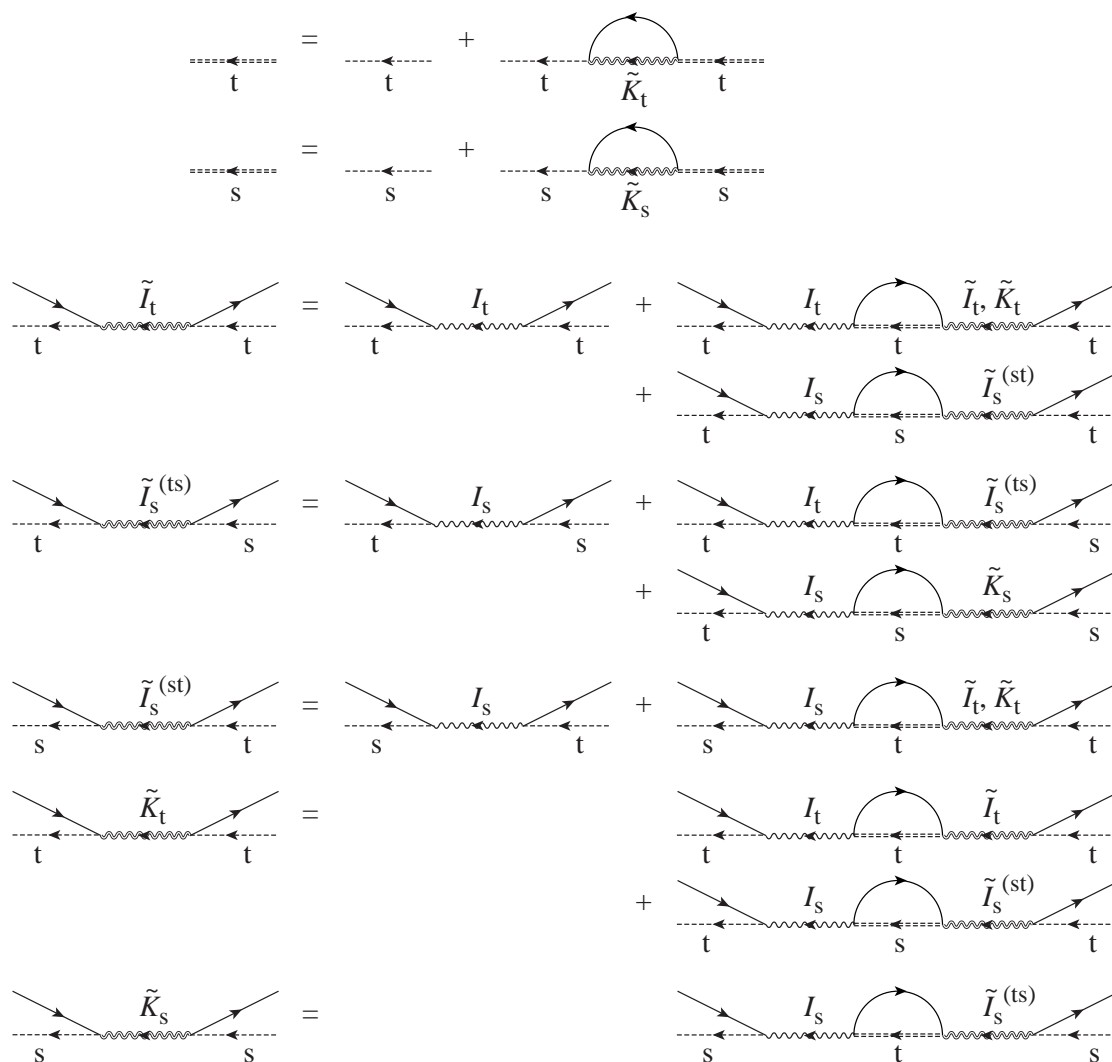


図 5.6: resolvent と繰り込まれた相互作用の満たす Dyson 方程式.  $s, t$  はそれぞれ一重項, 三重項の resolvent を表す.



$$\begin{pmatrix} \tilde{I}_t \\ \tilde{I}_s^{(ts)} \\ \tilde{I}_s^{(st)} \\ \tilde{K}_t \\ \tilde{K}_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_t \\ I_s \\ I_s \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} I_t \Pi_t / 2 & 0 & I_s \Pi_s / 2 & I_t \Pi_t & 0 \\ 0 & I_t \Pi_t & 0 & 0 & I_s \Pi_s \\ I_s \Pi_t & 0 & 0 & I_s \Pi_t & 0 \\ I_t \Pi_t / 2 & 0 & I_s \Pi_s / 4 & 0 & 0 \\ 0 & I_s \Pi_t / 3 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{I}_t \\ \tilde{I}_s^{(ts)} \\ \tilde{I}_s^{(st)} \\ \tilde{K}_t \\ \tilde{K}_s \end{pmatrix}, \quad (5.11)$$

ここで,  $\Pi_\alpha(z)$  を

$$\Pi_\alpha(z) = \int d\epsilon \rho_c(\epsilon) f(\epsilon) R_\alpha(z + \epsilon), \quad (5.12)$$

と定義した. 連立方程式を解いて, 繰り込まれた相互作用の具体的な表式を示すと,

$$\begin{aligned} \tilde{I}_t &= \frac{4(2I_t - I_s^2 \Pi_s)}{(2 - I_t \Pi_t)(4 + 4I_t \Pi_t - 3I_s^2 \Pi_t \Pi_s)} \equiv \frac{c_1}{ab}, \\ \tilde{I}_s &\equiv \tilde{I}_s^{(ts)} = \tilde{I}_s^{(st)} = \frac{4I_s}{(4 + 4I_t \Pi_t - 3I_s^2 \Pi_t \Pi_s)} \equiv \frac{c_2}{b}, \\ \tilde{K}_t &= -\frac{4I_t^2 \Pi_t + 2I_s^2 \Pi_s - 3I_t I_s^2 \Pi_t \Pi_s}{(2 - I_t \Pi_t)(4 + 4I_t \Pi_t - 3I_s^2 \Pi_t \Pi_s)} \equiv -\frac{c_3}{ab}, \\ \tilde{K}_s &= -\frac{3I_s^2 \Pi_t}{4 + 4I_t \Pi_t - 3I_s^2 \Pi_t \Pi_s} \equiv -\frac{c_4}{b}, \end{aligned} \quad (5.13)$$

である. この中で,  $\tilde{I}_t, \tilde{I}_s$  は帯磁率のパーテックス補正に関する計算でのみ必要になる.  $\Pi_\alpha(z)$  は最低次では

$$\Pi_\alpha(z) \sim -\rho_c \ln |D/z|, \quad (5.14)$$

となる. ただし,  $|z| \gg T, \Delta_{\text{CEF}}$  を仮定した. したがって,  $\Pi_\alpha(z)$  が近藤効果に特徴的な対数項を与える. また, 式 (5.13) の中には  $I_s$  は自乗の形でのみ現れることがわかる. これは, 演算子  $X^s$  の符号は物理的な意味を持たないことによる. 一重項, 三重項状態の resolvent は Dyson 方程式より

$$R_\alpha(z) = [z - \epsilon_\alpha - \Sigma_\alpha(z)]^{-1}, \quad (5.15)$$

となる. NCA における自己エネルギーは

$$\Sigma_\alpha(z) = -2 \int d\epsilon \rho_c(\epsilon) [1 - f(\epsilon)] \tilde{K}_\alpha(z - \epsilon), \quad (5.16)$$

で与えられる. これらを, 自己無撞着に解くことによって resolvent  $R_\alpha(z)$  及び繰り込まれた相互作用  $\tilde{I}_\alpha(z), \tilde{K}_\alpha(z)$  が得られる.

### 5.3 スペクトル関数

物理量を resolvent で表す際に, 次のスペクトル関数を用いると便利である:

$$\begin{aligned} \eta_\alpha(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} R_\alpha(\omega + i\delta) = \langle a_\alpha \delta(\omega - (H - E_c)) a_\alpha^\dagger \rangle_c, \\ \eta_\alpha^{(K)}(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \tilde{K}_\alpha(\omega + i\delta), \\ \eta_\alpha^{(I)}(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \tilde{I}_\alpha(\omega + i\delta), \end{aligned} \quad (5.17)$$

ここで,  $\delta$  は正の微少量である. 物理的には,  $\eta_\alpha(\omega)$  は不純物状態  $\alpha$  を付け足した後のスペクトル強度という意味を持ち, 総和則

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \eta_\alpha(\omega) = 1, \quad (5.18)$$

を満たす. また, defect propagator のスペクトル関数

$$\xi_\alpha(\omega) = Z_f^{-1} e^{-\beta\omega} \eta_\alpha(\omega) = \langle a_\alpha^\dagger \delta(\omega + (H - E_c)) a_\alpha \rangle, \quad (5.19)$$

を導入する [44].  $\xi_\alpha(\omega)$  は不純物状態  $\alpha$  を取り去った後のスペクトル強度を表す. これらを用いると物理量の表式に現れる Boltzmann 因子を消去することができる.  $\xi(\omega)$  は解析的には  $\eta(\omega)$  から得られるが, 数値計算では Boltzmann 因子のために  $\eta(\omega)$  から求めるのは困難になる. そこで,  $\xi(\omega)$  は  $\eta(\omega)$  とは独立に方程式を解くことによって求める. その方程式を求めるために, 演算子  $\mathcal{P}^{(\xi)} R(\omega) = -Z_f^{-1} e^{-\beta\omega} \text{Im} R(\omega + i\delta) / \pi$  を導入する. 式 (5.12), (5.16) の両辺に  $\mathcal{P}^{(\xi)}$  を作用させると,

$$\pi_\alpha(\omega) \equiv \mathcal{P}^{(\xi)} \Pi_\alpha(\omega) = \int d\epsilon \rho_c(\epsilon) [1 - f(\epsilon)] \xi_\alpha(\omega + \epsilon), \quad (5.20)$$

$$\sigma_\alpha(\omega) \equiv \mathcal{P}^{(\xi)} \Sigma_\alpha(\omega) = -2 \int d\epsilon \rho_c(\epsilon) f(\epsilon) \xi_\alpha^{(K)}(\omega - \epsilon), \quad (5.21)$$

となる. ここで, defect propagator のスペクトル関数を次のように定義した:

$$\xi_\alpha(\omega) = \mathcal{P}^{(\xi)} R_\alpha(\omega) = |R_\alpha(\omega + i\delta)|^2 \mathcal{P}^{(\xi)} \Sigma_\alpha(\omega) = |R_\alpha(\omega + i\delta)|^2 \sigma_\alpha(\omega), \quad (5.22)$$

$$\xi_\alpha^{(K)}(\omega) \equiv \mathcal{P}^{(\xi)} \tilde{K}_\alpha(\omega) = |\tilde{K}_\alpha(\omega + i\delta)|^2 \mathcal{P}^{(\xi)} \tilde{K}_\alpha^*(\omega)^{-1}. \quad (5.23)$$

演算子  $\mathcal{P}^{(\xi)}$  の性質

$$\begin{aligned} \mathcal{P}^{(\xi)}(R_1 R_2) &= (\mathcal{P}^{(\xi)} R_1) R_2 + R_1^* (\mathcal{P}^{(\xi)} R_2), \\ \mathcal{P}^{(\xi)}(R_1 R_2 R_3) &= (\mathcal{P}^{(\xi)} R_1) R_2 R_3 + R_1^* (\mathcal{P}^{(\xi)} R_2) R_3 + R_1^* R_2^* (\mathcal{P}^{(\xi)} R_3), \end{aligned} \quad (5.24)$$

を使えば, 式 (5.13) より,  $\xi_\alpha^{(I)}$ ,  $\xi_\alpha^{(K)}$  の具体的な表式が得られる:

$$\begin{aligned} \xi_t^{(I)} &= \mathcal{P}^{(\xi)} \tilde{I}_t = \frac{|\tilde{I}_t|^2}{|c_1|^2} [(\mathcal{P}^{(\xi)} a^*) b^* c_1 + a (\mathcal{P}^{(\xi)} b^*) c_1 + ab (\mathcal{P}^{(\xi)} c_1)], \\ \xi_s^{(I)} &= \mathcal{P}^{(\xi)} \tilde{I}_s = \frac{|\tilde{I}_s|^2}{c_2} (\mathcal{P}^{(\xi)} b^*), \\ \xi_t^{(K)} &= -\frac{|\tilde{K}_t|^2}{|c_3|^2} [(\mathcal{P}^{(\xi)} a^*) b^* c_3 + a (\mathcal{P}^{(\xi)} b^*) c_3 + ab (\mathcal{P}^{(\xi)} c_3)], \\ \xi_s^{(K)} &= -\frac{|\tilde{K}_s|^2}{|c_4|^2} [(\mathcal{P}^{(\xi)} b^*) c_4 + b (\mathcal{P}^{(\xi)} c_4)], \end{aligned} \quad (5.25)$$

ここで,

$$\begin{aligned}
a &= 2 - I_t \Pi_t, \\
b &= 4 + 4I_t \Pi_t - 3I_s^2 \Pi_t \Pi_s, \\
c_1 &= 4(2I_t - I_s^2 \Pi_s), \\
c_2 &= 4I_s, \\
c_3 &= 4I_t^2 \Pi_t + 2I_s^2 \Pi_s - 3I_t I_s^2 \Pi_t \Pi_s, \\
c_4 &= 3I_s^2 \Pi_t, \\
\mathcal{P}^{(\xi)} a^* &= I_t \pi_t, \\
\mathcal{P}^{(\xi)} b^* &= -4I_t \pi_t + 3I_s^2 (\pi_t \Pi_s + \Pi_t \pi_s), \\
\mathcal{P}^{(\xi)} c_1 &= -4I_s^2 \pi_s, \\
\mathcal{P}^{(\xi)} c_3 &= 4I_t^2 \pi_t + 2I_s^2 \pi_s - 3I_t I_s^2 (\pi_t \Pi_s + \Pi_t \pi_s), \\
\mathcal{P}^{(\xi)} c_4 &= 3I_s^2 \pi_t,
\end{aligned} \tag{5.26}$$

である．これらの式を自己無撞着に解くことによって， $\xi_\alpha$ ， $\xi_\alpha^{(I)}$ ， $\xi_\alpha^{(K)}$  が求まる．ただし，それらの式からはノルムは決まらないので，総和則

$$\sum_\alpha \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \xi_\alpha(\omega) = 1, \tag{5.27}$$

によって決定する．これは，分配関数  $Z_f$  を決めることに等しい．

## 5.4 熱力学量

大分配関数  $Z = Z_f Z_c$  のうち  $Z_f$  は式 (5.4) によって resolvent で与えられているが，Boltzmann 因子を含むため数值的に積分を行うのは困難である． $Z_f$  はすでに求めた 2 種類のスペクトルから求めることができる．resolvent のスペクトル  $\eta_\alpha(\epsilon)$  と defect propagator のスペクトル  $\xi_\alpha(\epsilon)$  の関係式 (5.19) を再び表せば，

$$\xi_\alpha(\epsilon) = \frac{1}{Z_f} e^{-\beta\epsilon} \eta_\alpha(\epsilon), \tag{5.28}$$

である． $\eta_\alpha(\epsilon)$  と  $\xi_\alpha(\epsilon)$  は異なる積分方程式によって求められるのでこの式を使えば大分配関数が求まる．熱力学ポテンシャル  $\Omega_f$ ，エントロピー  $S_f$  は

$$\Omega_f = -T \ln Z_f = \epsilon - T \ln \frac{\eta_\alpha(\epsilon)}{\xi_\alpha(\epsilon)}, \tag{5.29}$$

$$S_f = -\frac{\partial \Omega_f}{\partial T}, \tag{5.30}$$

によって与えられる．式 (5.29) は  $\epsilon$  によらない量である．数値計算では  $\eta_\alpha(\epsilon)$  と  $\xi_\alpha(\epsilon)$  がある一定値 (数値誤差の影響のない値) 以上の値を持つ  $\epsilon$  に対しては，同じ  $\Omega_f$  の値が得られた．エントロピーは  $\Omega_f$  を数値微分することにより得られる．エントロピーをさらに微分すれば比熱になるが，直接得られる  $\Omega_f$  に対して数值的に二階微分を行うためあまり精度のよい結果は期待できない．

比熱の計算には別の表式を用いることもできる．Anderson モデルでは  $f$  電子の内部エネルギー

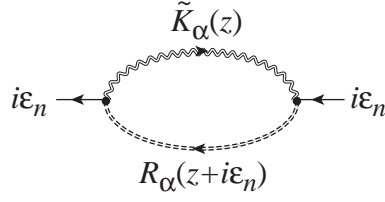


図 5.7: NCA における  $T$  行列を表すダイアグラム .

を  $E_f$ ,  $f$  電子数を  $N_f$  とすると, それらは

$$\begin{aligned} E_f - \mu N_f &= \frac{1}{2} \int dr \lim_{r' \rightarrow r} \lim_{\tau' \rightarrow \tau+} \left[ -\frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{\nabla^2}{2m} - \mu \right] \text{Tr} G_f(r\tau, r'\tau') \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon (\epsilon + \epsilon_f) f(\epsilon) \rho_f(\epsilon), \end{aligned} \quad (5.31)$$

で与えられる. ここで,  $G_f$ ,  $\rho_f$ ,  $\epsilon_f$  はそれぞれ  $4f$  電子の Green 関数, 状態密度,  $\mu$  から測った  $4f$  準位のエネルギーである. したがって,  $\mu$  一定の比熱として

$$C_f = \frac{\partial}{\partial T} (E_f - \mu N_f), \quad (5.32)$$

が得られる. 本研究では, 式 (5.30) によるエントロピーの結果を示す.

## 5.5 $T$ 行列

Anderson モデルにおける NCA では  $4f$  電子の Green 関数  $G_f$ , あるいは一粒子スペクトルを計算することができるが, 粒子数一定である交換相互作用では, Green 関数に対応する物理量として  $T$  行列  $T = V^2 G_f$  を計算することができる. 抵抗  $\rho(T) = \sigma(T)^{-1}$  は,  $T$  行列の虚部と次のような関係がある:

$$\sigma(T) = A \int d\epsilon \left( -\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) \frac{1}{-\text{Im}T(\epsilon)/\pi}. \quad (5.33)$$

NCA では  $T$  行列は図 5.7 のダイアグラムで与えられる.  $T$  行列の非対角成分は零になる. 対角成分は

$$T(i\epsilon_n) = -\frac{1}{Z_f} \int_C \frac{dz}{2\pi i} e^{-\beta z} [3\tilde{K}_t(z)R_t(z+i\epsilon_n) + \tilde{K}_s(z)R_s(z+i\epsilon_n)], \quad (5.34)$$

と表される. ここで, 積分路  $C$  は全ての極を反時計回りに囲う経路,  $\epsilon_n = (2n+1)\pi T$  は Fermion に対する松原振動数である.  $z = 0, -i\epsilon_n$  を囲むように積分路を取り, 解析接続  $i\epsilon_n \rightarrow \omega + i\delta$  をすれば,  $T$  行列の虚部は

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\pi} \text{Im}T(\omega + i\delta) &= -3 \int d\epsilon [\xi_t^{(K)}(\epsilon)\eta_t(\epsilon + \omega) + \eta_t^{(K)}(\epsilon)\xi_t(\epsilon + \omega)] \\ &\quad - \int d\epsilon [\xi_s^{(K)}(\epsilon)\eta_s(\epsilon + \omega) + \eta_s^{(K)}(\epsilon)\xi_s(\epsilon + \omega)], \end{aligned} \quad (5.35)$$

と表せる. 積分内第一項は仮想的な  $f^1$  状態から  $f^2$  状態への励起 (電子を付け加える) を, 第二項はその逆の励起 (電子を取り去る) を表す.

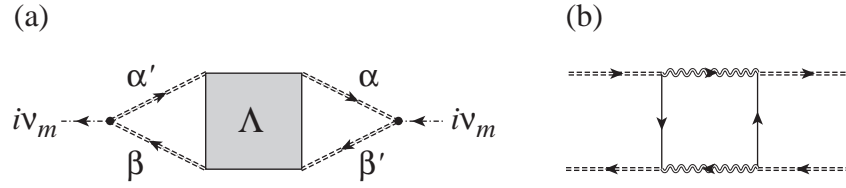


図 5.8: (a) 動的帯磁率を表すダイアグラムと, (b) パーテックスとして取り入れるべき粒子・正孔対のダイアグラム.

## 5.6 動的帯磁率

### 5.6.1 定式化

動的帯磁率は次のように定義される:

$$\chi(i\nu_m) = \int_0^\beta d\tau \langle T_\tau M(\tau) M(0) \rangle e^{i\nu_m \tau}, \quad (5.36)$$

ここで,  $M(\tau)$  は磁気モーメントの  $z$  成分の Heisenberg 演算子,  $\nu_m = 2m\pi T$  は Boson に対する松原振動数である. 相関関数は resolvent によって式 (B.5) のように表せるので, 式 (5.36) は次のように書きなおせる:

$$\chi(i\nu_m) = (g_J \mu_B)^2 \sum_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \langle \alpha' | J_z | \beta \rangle \langle \beta' | J_z | \alpha \rangle \chi(\alpha\alpha', \beta\beta'; i\nu_m), \quad (5.37)$$

$$\chi(\alpha\alpha', \beta\beta'; i\nu_m) = -\frac{1}{Z_f} \int_C \frac{dz}{2\pi i} e^{-\beta z} \Lambda(\alpha\alpha', \beta\beta'; z, z + i\nu_m), \quad (5.38)$$

ここで, 積分路  $C$  は全ての極を反時計回りに囲う経路,  $g_J = 4/5$  は Lande の  $g$  因子である.  $\Lambda(\alpha\alpha', \beta\beta'; z, z + i\nu_m)$  をダイアグラムで表示したものが図 5.8(a) である.  $J_z$  の行列要素のうち有限の値を持つものは,

$$\langle t \pm | J_z | t \pm \rangle = \pm M_t, \quad \langle s | J_z | t0 \rangle = M_s, \quad (5.39)$$

のみであり, 群  $T_h$  では三重項波動関数に関するパラメーター  $w$  から式 (4.22), (4.23) によってその値が決まる.

NCA における帯磁率の計算には, 図 5.8(b) のような電子・正孔ペアを無限次まで取り込む必要がある. 単純な交換相互作用や Coqblin-Schrieffer モデルでは電子・正孔ペアの寄与はないが, 一重項・三重項近藤モデルではそれらの寄与をパーテックス補正として取り込むまなければならない. パーテックスの満たす方程式の導出の詳細については付録 D へまわし結果だけ示すと, 帯磁率へ寄与をする  $\alpha\alpha', \beta\beta'$  の組み合わせと  $J_z$  の行列要素及びパーテックス  $\Lambda(\alpha\alpha', \beta\beta'; z, z + i\nu_m)$  は表 5.1 のようになる.  $\Lambda_{sc}$  は補正によって現れる項である.

パーテックスの満たす方程式はダイアグラムで図 5.9 のように表せる.  $\Lambda_{sp'}$  と  $\Lambda_{sc'}$  の満たす方程式はそれぞれ  $\Lambda_{sp}$  と  $\Lambda_{sc}$  のダイアグラムで,  $t0 \leftrightarrow s$ ,  $\tilde{K}_t \leftrightarrow \tilde{K}_s$ ,  $\Lambda_{sp} \rightarrow \Lambda_{sp'}$ ,  $\Lambda_{sc} \rightarrow \Lambda_{sc'}$  と置き換えたものである. エネルギーを図 5.10 のように対応させると, 数式では以下のように表すこと

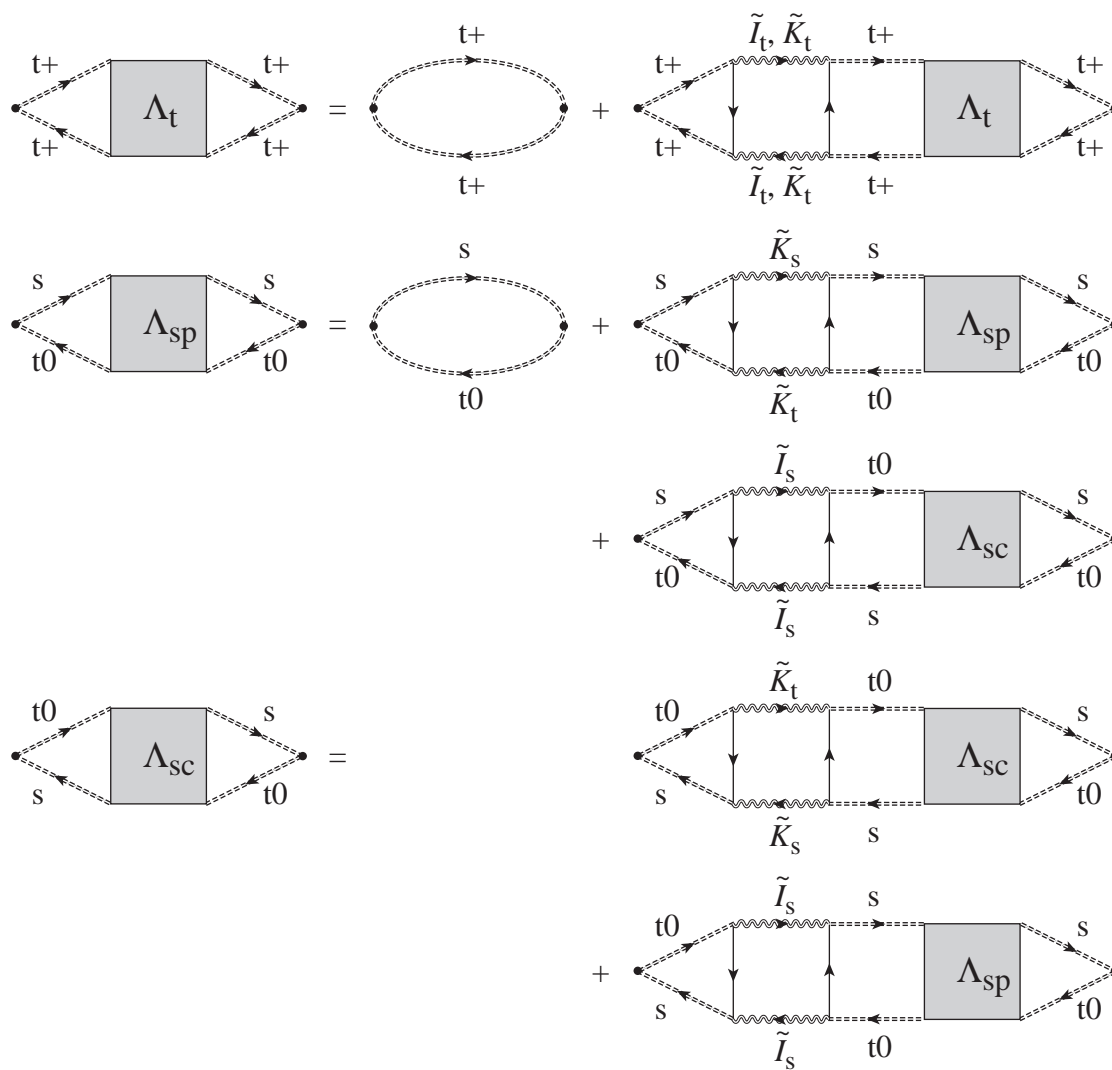


図 5.9: 動的帯磁率のバーテックスの満たす方程式を表すダイアグラム.

$\alpha\alpha', \beta\beta'$	$\langle\alpha' J_z \beta\rangle\langle\beta' J_z \alpha\rangle$	$\Lambda(\alpha\alpha', \beta\beta'; z, z + i\nu_m)$
t+t+, t+t+	$ \langle t+ J_z t+\rangle ^2$	$\Lambda_t(z, z + i\nu_m)$
t-t-, t-t-	$ \langle t- J_z t-\rangle ^2$	$\Lambda_t(z, z + i\nu_m)$
s s, t0 t0	$ \langle t0 J_z s\rangle ^2$	$\Lambda_{sp}(z, z + i\nu_m)$
t0 t0, s s	$ \langle t0 J_z s\rangle ^2$	$\Lambda_{sp'}(z, z + i\nu_m) = \Lambda_{sp}(z + i\nu_m, z)$
s t0, s t0	$\langle t0 J_z s\rangle^2$	$\Lambda_{sc}(z, z + i\nu_m)$
t0 s, t0 s	$\langle s J_z t0\rangle^2$	$\Lambda_{sc'}(z, z + i\nu_m) = \Lambda_{sc}(z + i\nu_m, z)$

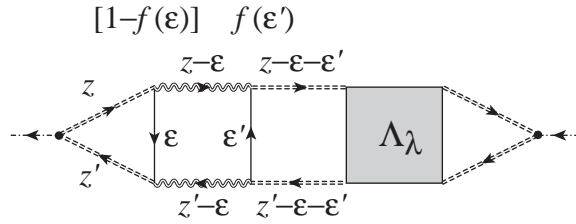
表 5.1: 帯磁率に寄与をする  $\alpha\alpha', \beta\beta'$  の組み合わせと  $J_z$  の行列要素及びバーテックス .

図 5.10: ダイアグラムを式に直す際のエネルギー保存則 .

ができる :

$$\begin{aligned} \Lambda_t(z, z') &= R_t(z)R_t(z') + R_t(z)R_t(z')2 \int d\epsilon \rho_c(\epsilon)[1 - f(\epsilon)] \int d\epsilon' \rho_c(\epsilon')f(\epsilon') \\ &\times \left[ \frac{1}{4} \tilde{I}_t(z - \epsilon)\tilde{I}_t(z' - \epsilon) + \tilde{K}_t(z - \epsilon)\tilde{K}_t(z' - \epsilon) \right] \Lambda_t(z - \epsilon + \epsilon', z' - \epsilon + \epsilon'), \end{aligned} \quad (5.40)$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{sp}(z, z') &= R_s(z)R_t(z') + R_s(z)R_t(z')2 \int d\epsilon \rho_c(\epsilon)[1 - f(\epsilon)] \int d\epsilon' \rho_c(\epsilon')f(\epsilon') \\ &\times [\tilde{K}_s(z - \epsilon)\tilde{K}_t(z' - \epsilon)\Lambda_{sp}(z - \epsilon + \epsilon', z' - \epsilon + \epsilon') \\ &+ \frac{1}{4} \tilde{I}_s(z - \epsilon)\tilde{I}_s(z' - \epsilon)\Lambda_{sc}(z - \epsilon + \epsilon', z' - \epsilon + \epsilon')], \end{aligned} \quad (5.41)$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{sc}(z, z') &= R_t(z)R_s(z')2 \int d\epsilon \rho_c(\epsilon)[1 - f(\epsilon)] \int d\epsilon' \rho_c(\epsilon')f(\epsilon') \\ &\times [\tilde{K}_t(z - \epsilon)\tilde{K}_s(z' - \epsilon)\Lambda_{sc}(z - \epsilon + \epsilon', z' - \epsilon + \epsilon') \\ &+ \frac{1}{4} \tilde{I}_s(z - \epsilon)\tilde{I}_s(z' - \epsilon)\Lambda_{sp}(z - \epsilon + \epsilon', z' - \epsilon + \epsilon')]. \end{aligned} \quad (5.42)$$

$\Lambda_{sp'}$  と  $\Lambda_{sc'}$  はそれぞれ式 (5.41) と式 (5.42) で,  $R_t \leftrightarrow R_s$ ,  $\tilde{K}_t \leftrightarrow \tilde{K}_s$ ,  $\Lambda_{sp} \rightarrow \Lambda_{sp'}$ ,  $\Lambda_{sc} \rightarrow \Lambda_{sc'}$  と置き換えた式を満たす. これらの方程式の 2 重積分は 2 つの積分の積に分解できるので, 実際の計算では 2 回の積分だけで十分である. 以下  $\lambda = t, sp, sc, sp', sc'$  とする.  $\Lambda_\lambda(z, z')$  は  $z, z'$  それぞれに関して, 実軸上に極あるいはカットを持つ. 式 (5.38) で  $z = 0, -i\nu_m$  を囲うように積分路を取り, 解析接続  $i\nu_m \rightarrow \omega + i\delta$  をすれば,

$$\text{Im}\chi_\lambda(\omega + i\delta) = (1 - e^{-\beta\omega}) \frac{1}{Z_f} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{2\pi} e^{-\beta\epsilon} \text{Re}[\Lambda_\lambda(\epsilon - i\delta, \epsilon + \omega + i\delta) - \Lambda_\lambda(\epsilon + i\delta, \epsilon + \omega + i\delta)], \quad (5.43)$$

が得られる．また，静的帯磁率 ( $\omega = 0$ ) は

$$\chi_\lambda(0) = \frac{1}{Z_f} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\pi} e^{-\beta\epsilon} \text{Im}\Lambda_\lambda(\epsilon + i\delta, \epsilon + i\delta), \quad (5.44)$$

で与えられる．

### 5.6.2 磁気スペクトル

$\text{Im}\chi_\lambda(\omega + i\delta)$  の表式 (5.43) には Boltzmann 因子を含む積分があるため，低温では数値計算が困難になる．したがって，数値計算に有利なように Boltzmann 因子を含まない形に方程式を書き直す必要がある [45]．各  $\omega$  に対して，次のような表記を用いる：

$$\begin{aligned} Q_\lambda(\epsilon) &= \Lambda_\lambda(\epsilon + i\delta, \epsilon + \omega + i\delta), \\ \tilde{Q}_\lambda(\epsilon) &= \Lambda_\lambda(\epsilon - i\delta, \epsilon + \omega + i\delta), \\ R_{\alpha\alpha'}(\epsilon) &= R_\alpha(\epsilon + i\delta)R_{\alpha'}(\epsilon + \omega + i\delta), \\ \tilde{R}_{\alpha\alpha'}(\epsilon) &= R_\alpha(\epsilon - i\delta)R_{\alpha'}(\epsilon + \omega + i\delta), \\ I_{\alpha\alpha'}(\epsilon) &= \tilde{I}_\alpha(\epsilon + i\delta)\tilde{I}_{\alpha'}(\epsilon + \omega + i\delta), \\ \tilde{I}_{\alpha\alpha'}(\epsilon) &= \tilde{I}_\alpha(\epsilon - i\delta)\tilde{I}_{\alpha'}(\epsilon + \omega + i\delta), \\ K_{\alpha\alpha'}(\epsilon) &= \tilde{K}_\alpha(\epsilon + i\delta)\tilde{K}_{\alpha'}(\epsilon + \omega + i\delta), \\ \tilde{K}_{\alpha\alpha'}(\epsilon) &= \tilde{K}_\alpha(\epsilon - i\delta)\tilde{K}_{\alpha'}(\epsilon + \omega + i\delta). \end{aligned} \quad (5.45)$$

演算子  $\mathcal{P}Q(\epsilon) = Z_f^{-1} e^{-\beta\epsilon} [\tilde{Q}(\epsilon) - Q(\epsilon)]$  を定義する． $\mathcal{P}Q_\lambda$  を用いると，動的帯磁率は以下のように Boltzmann 因子を含まない形で表せる：

$$\begin{aligned} \text{Im}\chi(\omega + i\delta) &= (g_J\mu_B)^2 (1 - e^{-\beta\omega}) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{2\pi} \text{Re}[2M_t^2 \mathcal{P}Q_t(\epsilon) + M_s^2 \mathcal{P}Q_{\text{sp}}(\epsilon) + M_s^2 \mathcal{P}Q_{\text{sc}}(\epsilon) \\ &\quad + M_s^2 \mathcal{P}Q_{\text{sp}'}(\epsilon) + M_s^2 \mathcal{P}Q_{\text{sc}'}(\epsilon)]. \end{aligned} \quad (5.46)$$

$\mathcal{P}$  は次のような性質を持つ：

$$\mathcal{P}[Q^{(1)}(\epsilon)Q^{(2)}(\epsilon)] = [\mathcal{P}Q^{(1)}(\epsilon)]Q^{(2)}(\epsilon) + \tilde{Q}^{(1)}(\epsilon)[\mathcal{P}Q^{(2)}(\epsilon)]. \quad (5.47)$$

式 (5.40)-(5.42) の両辺に  $\mathcal{P}$  を作用させると， $\mathcal{P}Q_\lambda(\epsilon)$  に関する方程式が得られる：

$$\begin{aligned} \mathcal{P}Q_t(\epsilon) &= \mathcal{P}R_{\text{tt}}(\epsilon) \\ &+ [\mathcal{P}R_{\text{tt}}(\epsilon)]2 \int d\epsilon' \rho_c(\epsilon') [1 - f(\epsilon')] \int d\epsilon'' \rho_c(\epsilon'') f(\epsilon'') [\frac{1}{4}I_{\text{tt}}(\epsilon - \epsilon') + K_{\text{tt}}(\epsilon - \epsilon')] Q_t(\epsilon - \epsilon' + \epsilon'') \\ &+ \tilde{R}_{\text{tt}}(\epsilon)2 \int d\epsilon' \rho_c(\epsilon') f(\epsilon') \int d\epsilon'' \rho_c(\epsilon'') f(\epsilon'') [\frac{1}{4}\mathcal{P}I_{\text{tt}}(\epsilon - \epsilon') + \mathcal{P}K_{\text{tt}}(\epsilon - \epsilon')] Q_t(\epsilon - \epsilon' + \epsilon'') \\ &+ \tilde{R}_{\text{tt}}(\epsilon)2 \int d\epsilon' \rho_c(\epsilon') f(\epsilon') \int d\epsilon'' \rho_c(\epsilon'') [1 - f(\epsilon'')] [\frac{1}{4}\tilde{I}_{\text{tt}}(\epsilon - \epsilon') + \tilde{K}_{\text{tt}}(\epsilon - \epsilon')] [\mathcal{P}Q_t(\epsilon - \epsilon' + \epsilon'')], \end{aligned} \quad (5.48)$$



$$\begin{aligned}
& \mathcal{P}Q_{\text{sp}}(\epsilon) = \mathcal{P}R_{\text{st}}(\epsilon) \\
& + [\mathcal{P}R_{\text{st}}(\epsilon)]^2 \int d\epsilon' \rho_c(\epsilon') [1 - f(\epsilon')] \int d\epsilon'' \rho_c(\epsilon'') f(\epsilon'') K_{\text{st}}(\epsilon - \epsilon') Q_{\text{sp}}(\epsilon - \epsilon' + \epsilon'') \\
& + \tilde{R}_{\text{st}}(\epsilon) 2 \int d\epsilon' \rho_c(\epsilon') f(\epsilon') \int d\epsilon'' \rho_c(\epsilon'') f(\epsilon'') [\mathcal{P}K_{\text{st}}(\epsilon - \epsilon')] Q_{\text{sp}}(\epsilon - \epsilon' + \epsilon'') \\
& + \tilde{R}_{\text{st}}(\epsilon) 2 \int d\epsilon' \rho_c(\epsilon') f(\epsilon') \int d\epsilon'' \rho_c(\epsilon'') [1 - f(\epsilon'')] \tilde{K}_{\text{st}}(\epsilon - \epsilon') [\mathcal{P}Q_{\text{sp}}(\epsilon - \epsilon' + \epsilon'')] \\
& + [\mathcal{P}R_{\text{st}}(\epsilon)]^2 \int d\epsilon' \rho_c(\epsilon') [1 - f(\epsilon')] \int d\epsilon'' \rho_c(\epsilon'') f(\epsilon'') I_{\text{ss}}(\epsilon - \epsilon') Q_{\text{sc}}(\epsilon - \epsilon' + \epsilon'') \\
& + \tilde{R}_{\text{st}}(\epsilon) 2 \int d\epsilon' \rho_c(\epsilon') f(\epsilon') \int d\epsilon'' \rho_c(\epsilon'') f(\epsilon'') [\mathcal{P}I_{\text{ss}}(\epsilon - \epsilon')] Q_{\text{sc}}(\epsilon - \epsilon' + \epsilon'') \\
& + \tilde{R}_{\text{st}}(\epsilon) 2 \int d\epsilon' \rho_c(\epsilon') f(\epsilon') \int d\epsilon'' \rho_c(\epsilon'') [1 - f(\epsilon'')] \tilde{I}_{\text{ss}}(\epsilon - \epsilon') [\mathcal{P}Q_{\text{sc}}(\epsilon - \epsilon' + \epsilon'')], \tag{5.49}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \mathcal{P}Q_{\text{sc}}(\epsilon) \\
& = [\mathcal{P}R_{\text{ts}}(\epsilon)]^2 \int d\epsilon' \rho_c(\epsilon') [1 - f(\epsilon')] \int d\epsilon'' \rho_c(\epsilon'') f(\epsilon'') K_{\text{ts}}(\epsilon - \epsilon') Q_{\text{sc}}(\epsilon - \epsilon' + \epsilon'') \\
& + \tilde{R}_{\text{ts}}(\epsilon) 2 \int d\epsilon' \rho_c(\epsilon') f(\epsilon') \int d\epsilon'' \rho_c(\epsilon'') f(\epsilon'') [\mathcal{P}K_{\text{ts}}(\epsilon - \epsilon')] Q_{\text{sc}}(\epsilon - \epsilon' + \epsilon'') \\
& + \tilde{R}_{\text{ts}}(\epsilon) 2 \int d\epsilon' \rho_c(\epsilon') f(\epsilon') \int d\epsilon'' \rho_c(\epsilon'') [1 - f(\epsilon'')] \tilde{K}_{\text{ts}}(\epsilon - \epsilon') [\mathcal{P}Q_{\text{sc}}(\epsilon - \epsilon' + \epsilon'')] \\
& + [\mathcal{P}R_{\text{ts}}(\epsilon)]^2 \int d\epsilon' \rho_c(\epsilon') [1 - f(\epsilon')] \int d\epsilon'' \rho_c(\epsilon'') f(\epsilon'') I_{\text{ss}}(\epsilon - \epsilon') Q_{\text{sp}}(\epsilon - \epsilon' + \epsilon'') \\
& + \tilde{R}_{\text{ts}}(\epsilon) 2 \int d\epsilon' \rho_c(\epsilon') f(\epsilon') \int d\epsilon'' \rho_c(\epsilon'') f(\epsilon'') [\mathcal{P}I_{\text{ss}}(\epsilon - \epsilon')] Q_{\text{sp}}(\epsilon - \epsilon' + \epsilon'') \\
& + \tilde{R}_{\text{ts}}(\epsilon) 2 \int d\epsilon' \rho_c(\epsilon') f(\epsilon') \int d\epsilon'' \rho_c(\epsilon'') [1 - f(\epsilon'')] \tilde{I}_{\text{ss}}(\epsilon - \epsilon') [\mathcal{P}Q_{\text{sp}}(\epsilon - \epsilon' + \epsilon'')]. \tag{5.50}
\end{aligned}$$

$\mathcal{P}R_{\alpha\alpha'}(\epsilon)$  等は,  $\xi_\alpha(\epsilon)$  を用いて次のように表せる :

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}R_{\alpha\alpha'}(\epsilon) &= 2\pi i \xi_\alpha(\epsilon) R_{\alpha'}(\epsilon + \omega + i\delta), \\
\mathcal{P}I_{\alpha\alpha'}(\epsilon) &= 2\pi i \xi_\alpha^{(I)}(\epsilon) \tilde{I}_{\alpha'}(\epsilon + \omega + i\delta), \\
\mathcal{P}K_{\alpha\alpha'}(\epsilon) &= 2\pi i \xi_\alpha^{(K)}(\epsilon) \tilde{K}_{\alpha'}(\epsilon + \omega + i\delta). \tag{5.51}
\end{aligned}$$

$\text{Im}\chi(\omega + i\delta)$  は以下のような手順で計算する :

1. 式 (5.40)-(5.42) を自己無撞着に解くことにより,  $Q_\lambda(\epsilon)$  を求める .
2. 式 (5.48)-(5.50) を自己無撞着に解くことにより,  $\mathcal{P}Q_\lambda(\epsilon)$  を求める .
3. 式 (5.46) で  $\mathcal{P}Q_\lambda(\epsilon)$  を積分することにより  $\text{Im}\chi(\omega + i\delta)$  を得る .

以上の手順を各  $\omega$  に関して実行する .

### 5.6.3 静的帯磁率

静的帯磁率の式 (5.44) にも, 動的帯磁率と同様に Boltzmann 因子が含まれるので, 方程式を Boltzmann 因子が含まれない形に直す必要がある . この場合には演算子  $\hat{P}Q(\epsilon) = Z_f^{-1} e^{-\beta\epsilon} \text{Im}Q(\epsilon)$

を用いる．これを用いれば  $\chi(0)$  は

$$\chi(0) = 2(g_J\mu_B)^2 [M_t^2 \chi_t(0) + M_s^2 \chi_{sp}(0) + M_s^2 \chi_{sc}(0)], \quad (5.52)$$

$$\chi_\lambda(0) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\pi} \hat{P} Q_\lambda(\epsilon), \quad (5.53)$$

と Boltzmann 因子を含まない形で表せる．式 (5.40)-(5.42) の両辺に  $\hat{P}$  を作用させると， $\hat{P} Q_\lambda(\epsilon)$  に関する方程式が得られる．それは，式 (5.48)-(5.50) で  $\mathcal{P}$  を  $\hat{P}$  に， $\tilde{R}_{\alpha\alpha'}$ ， $\tilde{I}_{\alpha\alpha'}$ ， $\tilde{K}_{\alpha\alpha'}$  をそれぞれ  $R_{\alpha\alpha'}^*$ ， $I_{\alpha\alpha'}^*$ ， $K_{\alpha\alpha'}^*$  に置き換えたものになる． $\hat{P} R_{\alpha\alpha'}(\epsilon)$  等は

$$\begin{aligned} \hat{P} R_{\alpha\alpha'}(\epsilon) &= -\pi[\xi_\alpha(\epsilon) R_{\alpha'}(\epsilon + i\delta) + R_\alpha^*(\epsilon + i\delta) \xi_{\alpha'}(\epsilon)], \\ \hat{P} I_{\alpha\alpha'}(\epsilon) &= -\pi[\xi_\alpha^{(I)}(\epsilon) \tilde{I}_{\alpha'}(\epsilon + i\delta) + \tilde{I}_\alpha^*(\epsilon + i\delta) \xi_{\alpha'}^{(I)}(\epsilon)], \\ \hat{P} K_{\alpha\alpha'}(\epsilon) &= -\pi[\xi_\alpha^{(K)}(\epsilon) \tilde{K}_{\alpha'}(\epsilon + i\delta) + \tilde{K}_\alpha^*(\epsilon + i\delta) \xi_{\alpha'}^{(K)}(\epsilon)], \end{aligned} \quad (5.54)$$

により計算できる． $\chi(\omega = 0)$  は以下のような手順で計算する：

1. 式 (5.40)-(5.42) を自己無撞着に解くことにより， $Q_\lambda(\epsilon)$  を求める．
2. 式 (5.48)-(5.50) で  $\mathcal{P}$ ， $\tilde{R}_{\alpha\alpha'}$ ， $\tilde{I}_{\alpha\alpha'}$ ， $\tilde{K}_{\alpha\alpha'}$   $\rightarrow$   $\hat{P}$ ， $R_{\alpha\alpha'}^*$ ， $I_{\alpha\alpha'}^*$ ， $K_{\alpha\alpha'}^*$  と置き換えた式を，自己無撞着に解くことにより  $\hat{P} Q_\lambda(\epsilon)$  を求める．
3. 式 (5.53) で  $\hat{P} Q_\lambda(\epsilon)$  を積分することにより  $\chi(0)$  を得る．

## 第6章 準四重項における物理量の計算結果と考察

第4章で一重項・三重項の準四重項における単一サイトの有効交換相互作用を導き、第5章でそのモデルを解く手法としてNCAによる定式化を行った。この章では物理量の計算結果を示し、考察を行う。最初にNRGを用いてこのモデルの固定点について議論し、結合定数 $J_1, J_2$ と結晶場分裂 $\Delta_{\text{CEF}}$ に関する基底状態の相図を示す。次に、NRGとNCAのエントロピーを比較することによってNCAがどれだけエネルギースケールを再現できるかを検討する。そして、NCAによる動的物理量の結果を示し、物理量の温度変化の結晶場分裂、及び近藤温度に対する依存性について議論する。最後にPrスクッテルダイトとの関連を議論する。

### 6.1 基底状態

まず、式(4.25)の一重項・三重項近藤モデルの固定点について議論する。擬スピン表示で見た場合、このモデルは局在スピンは2つあるのに対して、伝導電子のチャンネルは1つしかないモデルになっている。したがって、局在スピンが伝導電子と一重項を形成したとしても、もう一方の局在スピンの自由度が残る。以上より、固定点は以下の4つに分類される：

- (i)  $S = \ln 1, (\Delta_{\text{CEF}}^*, J_1^*, J_2^*) = (\infty, 0, 0)$ : 結晶場一重項。
- (ii)  $S = \ln 3, (\Delta_{\text{CEF}}^*, J_1^*, J_2^*) = (-\infty, 0, 0)$ : 結晶場三重項。
- (iii)  $S = \ln 2, (\Delta_{\text{CEF}}^*, J_1^*, J_2^*) = (0, \infty, 0), (0, 0, \infty)$ : 近藤一重項と自由な擬スピン。
- (iv)  $S = \ln 4, (\Delta_{\text{CEF}}^*, J_1^*, J_2^*) = (0, 0, 0)$ : 四重項。

交換相互作用が結晶場分裂に対して十分小さい場合、 $\Delta_{\text{CEF}} > 0$ ならば固定点(i)が、 $\Delta_{\text{CEF}} < 0$ ならば固定点(ii)が実現するであろう。また、固定点(iv)四重項は(i)結晶場一重項と(ii)結晶場三重項の偶然の縮退によって実現し得る。 $J_1$ または $J_2$ が反強磁性的相互作用であって、その大きさが結晶場分裂に対して十分大きければ、一方の擬スピンが伝導電子と一重項を形成し、もう一方のスピン自由度が残ることによって、固定点(iii) $S = \ln 2$ が実現されることが予想される。すなわち、固定点(iii)は $J_1^* = \infty, J_2^* = 0$ あるいはその逆、といったものであると考えられる。

NRGによるエントロピーの温度変化の典型的な振る舞いを図6.1(a)に示す。NRGの詳細については付録Eにまとめる。近藤モデルにおいて相互作用が反強磁性的であればそれがどんなに小さくても固定点は近藤一重項になることを考えると、結晶場分裂 $\Delta_{\text{CEF}} = 0$ の場合は、安易には $J_1 > 0$ または $J_2 > 0$ の時は $S = \ln 2$ に、 $J_1 < 0$ かつ $J_2 < 0$ では $S = \ln 4$ になるように思われる。しかし、得られた結果では結晶場一重項を示す $S = \ln 1$ や三重項を示す $S = \ln 3$ に向かっている。これを理解するためには結晶場準位の繰り込みの効果を考えなければならない。

エントロピーの計算によって得られた、基底状態の相図を図6.2に示す。この相図を解釈するた

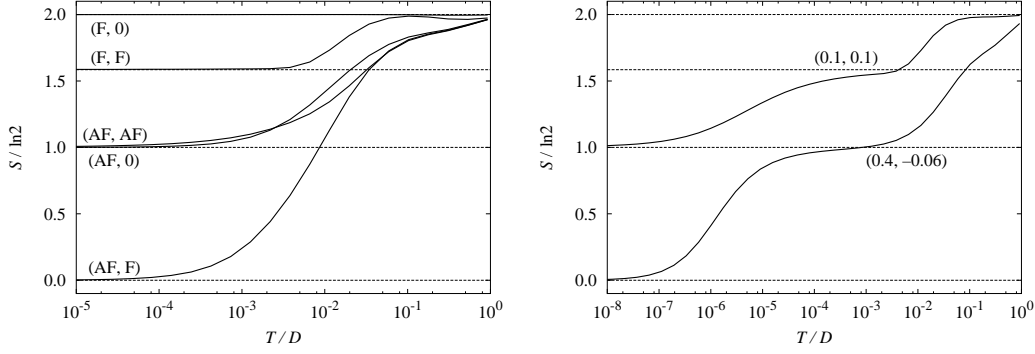


図 6.1: エントロピーの温度変化の計算例．(a) は結晶場分裂  $\Delta_{\text{CEF}} = 0$  で  $J_1\rho_c = +0.3(\text{AF})$ ,  $-0.3(\text{F})$ ,  $J_2\rho_c = +0.1(\text{AF})$ ,  $0$ ,  $-0.1(\text{F})$ . (b) は相境界付近での振る舞い．結晶場分裂は  $\Delta_{\text{CEF}}/D = -0.01$  で ( $J_1\rho_c, J_2\rho_c$ ) は図中に示す．

めに、交換相互作用による結晶場準位の繰り込みを考える．簡単のため  $\Delta_{\text{CEF}} = 0$  とすると、式 (5.11), (5.14) より、2 次の相互作用は

$$\begin{aligned}\tilde{K}_t^{(2)}(z) &\sim \frac{1}{4}\rho_c(2I_t^2 + I_s^2)\ln\left|\frac{D}{z}\right|, \\ \tilde{K}_s^{(2)}(z) &\sim \frac{3}{4}\rho_c I_s^2\ln\left|\frac{D}{z}\right|,\end{aligned}\quad (6.1)$$

で与えられる．したがって、式 (5.16) より最低次の自己エネルギーは

$$\begin{aligned}\Sigma_t^{(2)}(z) &\sim -\frac{1}{2}D\rho_c^2(2I_t^2 + I_s^2), \\ \Sigma_s^{(2)}(z) &\sim -\frac{3}{2}D\rho_c^2 I_s^2,\end{aligned}\quad (6.2)$$

となる．したがって、交換相互作用の 2 次の過程による結晶場分裂  $\Delta_{\text{CEF}}^{(2)}$  は

$$\Delta_{\text{CEF}}^{(2)} = -D\rho_c^2(I_s^2 - I_t^2) = -D\rho_c^2 J_1 J_2, \quad (6.3)$$

となる．これによると、 $|I_t| = |I_s|$  のときは  $\Sigma_t(z) = \Sigma_s(z)$  となり、交換相互作用の 2 次の範囲で繰り込みによる結晶場分裂はなくなる． $|I_t| > |I_s|$  の場合は  $\Sigma_t(z) < \Sigma_s(z)$  となり三重項の方がエネルギーの下がりが大きくなり、逆に  $|I_t| < |I_s|$  の場合は一重項の方がエネルギーの下がりが大きくなる．擬スピンの結合定数  $J_1, J_2$  でいえば、 $J_1 J_2 > 0$  のときは三重項が安定化し、 $J_1 J_2 < 0$  のときは一重項が安定化する．また、三重項が安定化した状態で  $J_1 > 0$  または  $J_2 > 0$  のときは、一方の擬スピンの伝導電子と近藤一重項を形成することによってエントロピーは  $\ln 3$  から  $\ln 2$  まで落ちる．結晶場一重項が安定化しているときは、結晶場分裂と近藤温度  $T_K$  の比較によって基底状態が決まるであろう．相図 6.2(a) より大部分の領域で結晶場分裂の繰り込みのほうが大きいと理解できる．これは、近藤温度が  $T_K = D \exp(-1/J\rho)$  で与えられるとすれば ( $J$  は  $J_1, J_2$  のうち大きい方)、 $J\rho < 1$  の領域では結晶場分裂のエネルギースケールの方が大きくなる傾向があるということによって理解される．以上のように、元の結晶場分裂  $\Delta_{\text{CEF}}$  ではなく繰り込まれた結晶場分裂  $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  を考えることによって、 $\Delta_{\text{CEF}} = 0$  の場合の相図は理解することができる． $\Delta_{\text{CEF}} = 0$  を基準として考えると、 $\Delta_{\text{CEF}} > 0$  で結晶場一重項が安定化している場合 (b) は、一重項基底状態の領

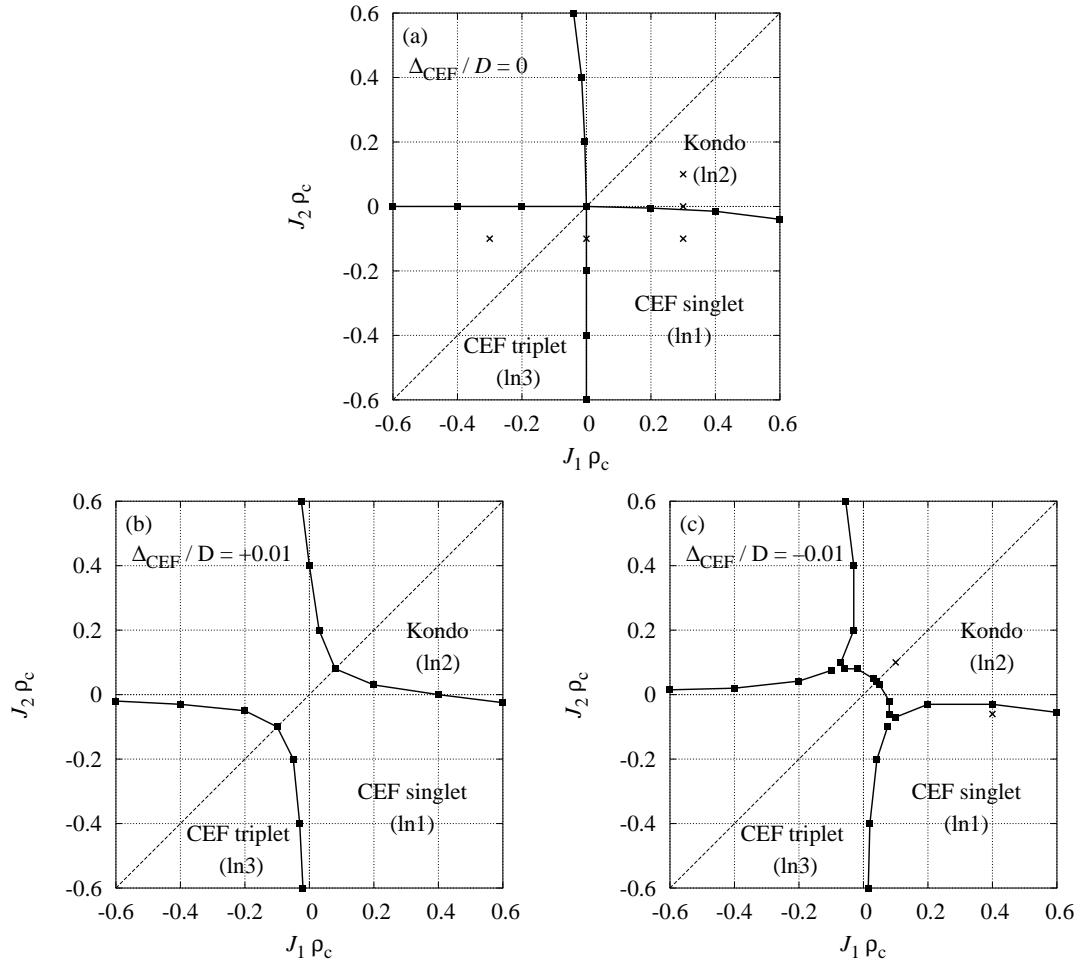


図 6.2: NRG によって得られた、一重項・三重項近藤モデルの基底状態の  $(J_1 \rho_c, J_2 \rho_c)$  相図．結晶場分裂  $\Delta_{\text{CEF}}/D$  は (a) 0, (b) +0.01, (c) -0.01. 括弧内はエントロピーを表す．相図は点線に対して対称になる．図 (a), (c) 中の交差点はそれぞれ図 6.1(a), (b) で用いたパラメータを表す．

域が広がる．逆に  $\Delta_{\text{CEF}} < 0$  で結晶場三重項が安定化している場合 (c) は、三重項基底状態の領域が大きくなる．

図 6.1(b) に相図 6.2(c) の境界付近におけるエントロピーの振る舞いを示す．一方は  $-\tilde{\Delta}_{\text{CEF}} > T_K$  の場合で、エントロピーは  $T \sim -\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  で  $\ln 3$  に一旦落ち着き、その後  $T \sim T_K$  で  $\ln 2$  に減少する．もうひとつは  $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}} < T_K$  の場合で、 $T \sim T_K$  で  $\ln 2$  まで落ちた後、 $T \sim \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  でさらに  $\ln 1$  まで減少する．この場合、 $T > \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  において温度の低下と共に抵抗の増加が観測される．

結晶場一重項と近藤一重項の競合する系では、その境界近傍において非 Fermi 液体状態が実現する [4, 49]．境界では絶対零度において  $S = \ln 2^{1/2}$  のエントロピーが残ることが知られている．しかし、今のモデルでは近藤効果が起こっても  $S = \ln 2$  のエントロピーを持つので状況が異なり、境界付近では  $S = \ln 2$  のエントロピーが残る．一重項基底状態の場合に、磁場や圧力などで結晶場分裂と近藤温度が近づくことによって、非 Fermi 液体状態が実現する可能性が考えられる．

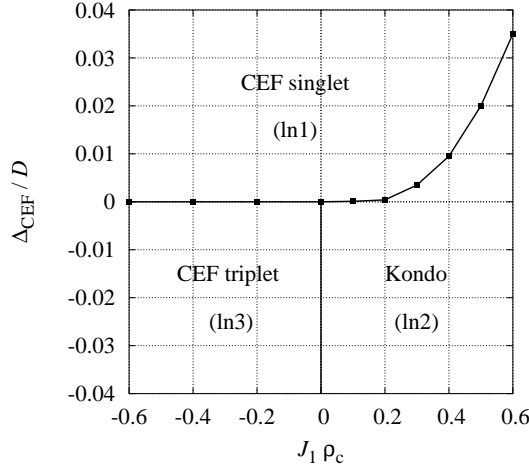


図 6.3: NRG によって得られた,  $J_2 = 0$  の場合の基底状態の  $(J_1 \rho_c, \Delta_{\text{CEF}}/D)$  相図.

## 6.2 エネルギースケール

近藤モデルにおける全ての物理量は, 近藤温度  $T_K$  によってスケールされることが知られている. 一方, 一重項・三重項近藤モデルでは, その他に結晶場分裂のエネルギースケールが存在する. ただし, それは元々の結晶場分裂  $\Delta_{\text{CEF}}$  ではなく, 相互作用によるずれを含んだ繰り込まれた結晶場分裂  $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  である. つまり, 物理量の振る舞いは  $T_K$  と  $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  によって決まるであろう. 例えば,  $J_1 > 0$  (反強磁性的) で  $J_2$  がそれより小さい値をとるときには,  $J_2 = 0$  として  $\Delta_{\text{CEF}}$  の自由度のみを残しても一般性を失わないと考えられる. すなわち,  $(J_1, \Delta_{\text{CEF}})$  のみで全ての  $(T_K, \tilde{\Delta}_{\text{CEF}})$  を再現できる.  $J_2 = 0$  としても擬スピン  $S_2$  は  $S_1$  を通じて伝導電子スピン  $s_c$  と相互作用をする. 一方で,  $\Delta_{\text{CEF}} = 0$  として  $J_2$  の自由度のみを残すことをすると, 一般性を失ってしまう. なぜならば,  $J_2 (< J_1)$  のみでは全ての結晶場分裂を再現できないからである. また,  $J_2 = 0$  としたときは, 式 (6.3) より相互作用の 2 次の範囲で結晶場分裂の繰り込みはなくなる. 図 6.3 は  $J_2 = 0$  の場合の基底状態の相図である.  $J_2 = \Delta_{\text{CEF}} = 0$  の場合は,  $S = 1/2$  近藤モデルと基本的に同じである.

## 6.3 NCA と NRG の比較

$U = \infty$  の Anderson モデルにおける NCA は, 縮退度が小さい場合にも良い結果を与えることが知られている [47, 50]. 本研究では近藤モデルを  $U = \infty$  の Anderson モデルに射影することにより NCA を適用したが, 付録 C で述べているように, この場合は  $1/n$  展開という見方ができないために事情が異なってくる. したがって, NCA によって動的物理量を求める前に, NCA が近藤効果のエネルギースケールをどれだけ再現するか検討する必要がある. そこで, 様々なパラメータにおいて NCA と NRG のエントロピーの温度変化を比較する.

図 6.4 は  $J_2 = \Delta_{\text{CEF}} = 0$  として,  $J_1$  を変えた場合のエントロピーの温度変化である. このパラメータでは低温で  $\ln 2$  になるべきである. しかし, NCA では  $\ln 2$  よりも少し小さい値に向かっている. 全体として下にずれているので, エントロピーの傾きで見れば良いであろう. 同じパラメータを比べると, NCA では NRG に比べておよそ 2, 3 割程度低くなっている.

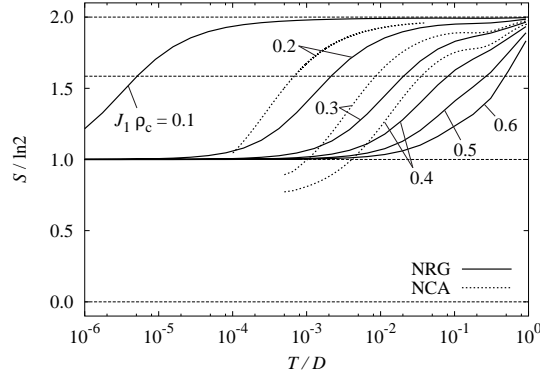


図 6.4: NRG と NCA によって得られたエントロピーの温度変化 .  $J_2 = \Delta_{\text{CEF}} = 0$ . 実線は NRG , 点線は NCA を表す .

## 6.4 $T$ 行列及び磁気スペクトル

### 6.4.1 結晶場分裂の効果

以下で , NCA による動的物理量の計算結果を示す . ただし , 伝導電子の状態密度は

$$\rho_c(\epsilon) = \frac{1}{2D} \theta(D - |\epsilon|), \quad (6.4)$$

とする . 物理量に対する結晶場分裂の影響を調べるために ,  $(J_1\rho_c, J_2\rho_c) = (0.2, 0)$  として ,  $\Delta_{\text{CEF}} = 0, \pm 20, \pm 40\text{K}$  の場合を比べる . これは演算子  $X^t, X^s$  の係数で言えば  $I_t\rho_c = I_s\rho_c = 0.1$  である .  $J_z$  の行列要素は群  $T_h$  では三重項波動関数のパラメーター  $w$  によって式 (4.23) から決まるが , ここでは  $w$  によって決めずに  $\langle t + |J_z|t + \rangle = \langle t0|J_z|s \rangle = 1$  とする .

	$J_1\rho_c$	$J_2\rho_c$	$\Delta_{\text{CEF}}$ [K]	$T_K$ [K]	$\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$ [K]
(i)	0.20	0	0	$\sim 1$	0
(ii)	0.20	0	20	$\sim 1$	10
(iii)	0.20	0	40	$\sim 1$	26
(iv)	0.20	0	-20	$\sim 1$	-13
(v)	0.20	0	-40	$\sim 1$	-26

表 6.1: 図 6.5 から図 6.8 の計算に用いたパラメーターと , そのときのエネルギースケール  $T_K$  及び  $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$ .

各パラメーターにおけるエントロピー , 抵抗 , 静的帯磁率 , 及び磁気緩和率の温度変化を図 6.5 に示す . エントロピーは  $\Delta_{\text{CEF}} = 0, -20, -40\text{K}$  では降温と共に  $\ln 2$  に向かう . これは一方の擬スピンの伝導電子と結合していることを示す . 一方 ,  $\Delta_{\text{CEF}} = 20, 40\text{K}$  では結晶場一重項  $\ln 1$  に向かう . NRG によって得られた相図 6.3 では  $\Delta_{\text{CEF}} = 20, 40\text{K}$  の場合は  $\ln 2$  になっている . これは , 先に述べたように NCA では近藤効果のエネルギースケールを正確に再現できていないことによる .

$T$  行列の虚部の温度変化を図 6.6 に示す .  $T \gg \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  の領域では , 結晶場分裂が見えないために準四重項と見なせる . その領域では , 降温と共に近藤効果に対応して  $T$  行列の Fermi 準位近傍に

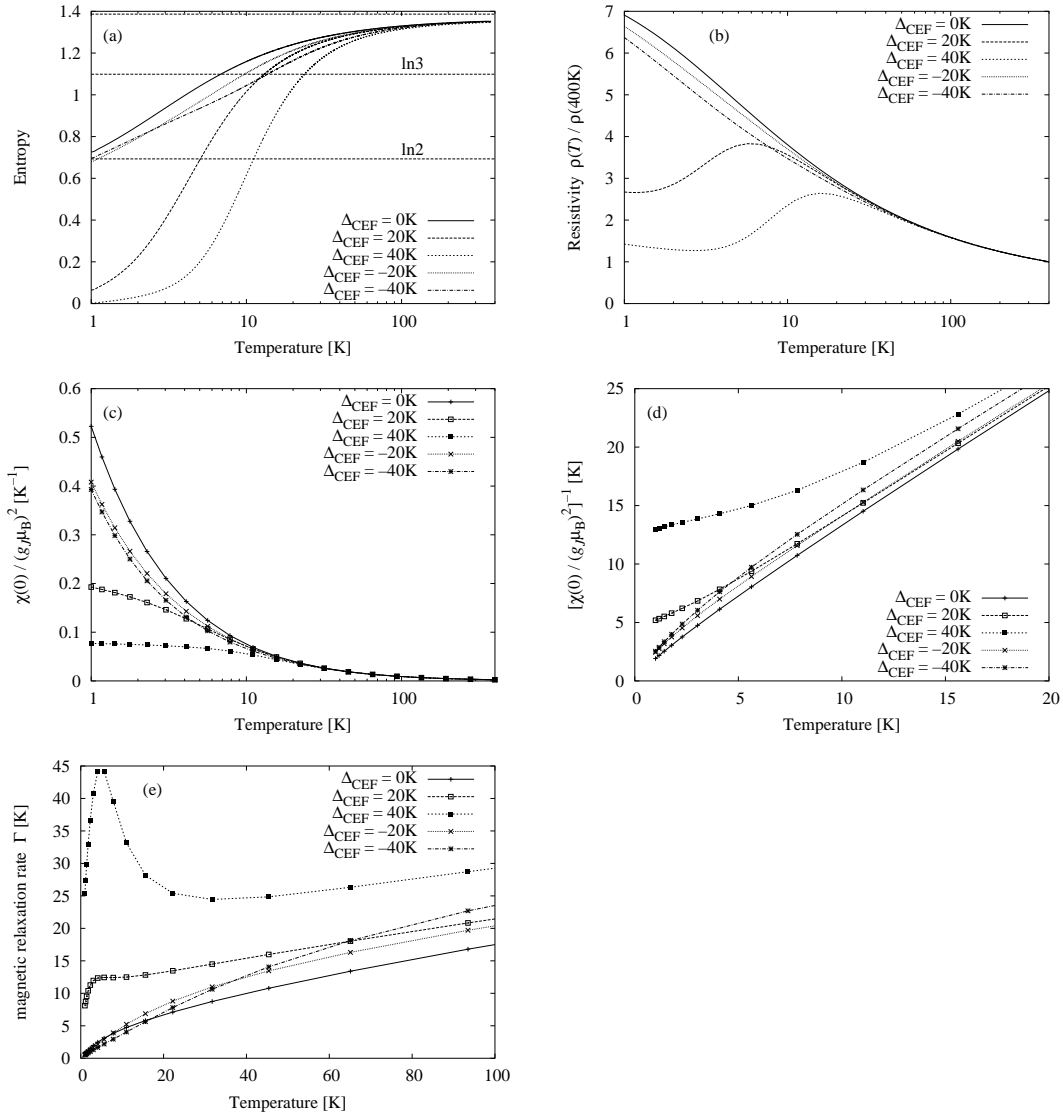


図 6.5:  $(J_1\rho_c, J_2\rho_c) = (0.2, 0)$  で, 結晶場分裂  $\Delta_{\text{CEF}}$  を変えた場合の (a) エントロピー, (b) 抵抗, (c) 静的帯磁率, (d) 静的帯磁率の逆数, 及び (e) 磁気緩和率の温度依存性.



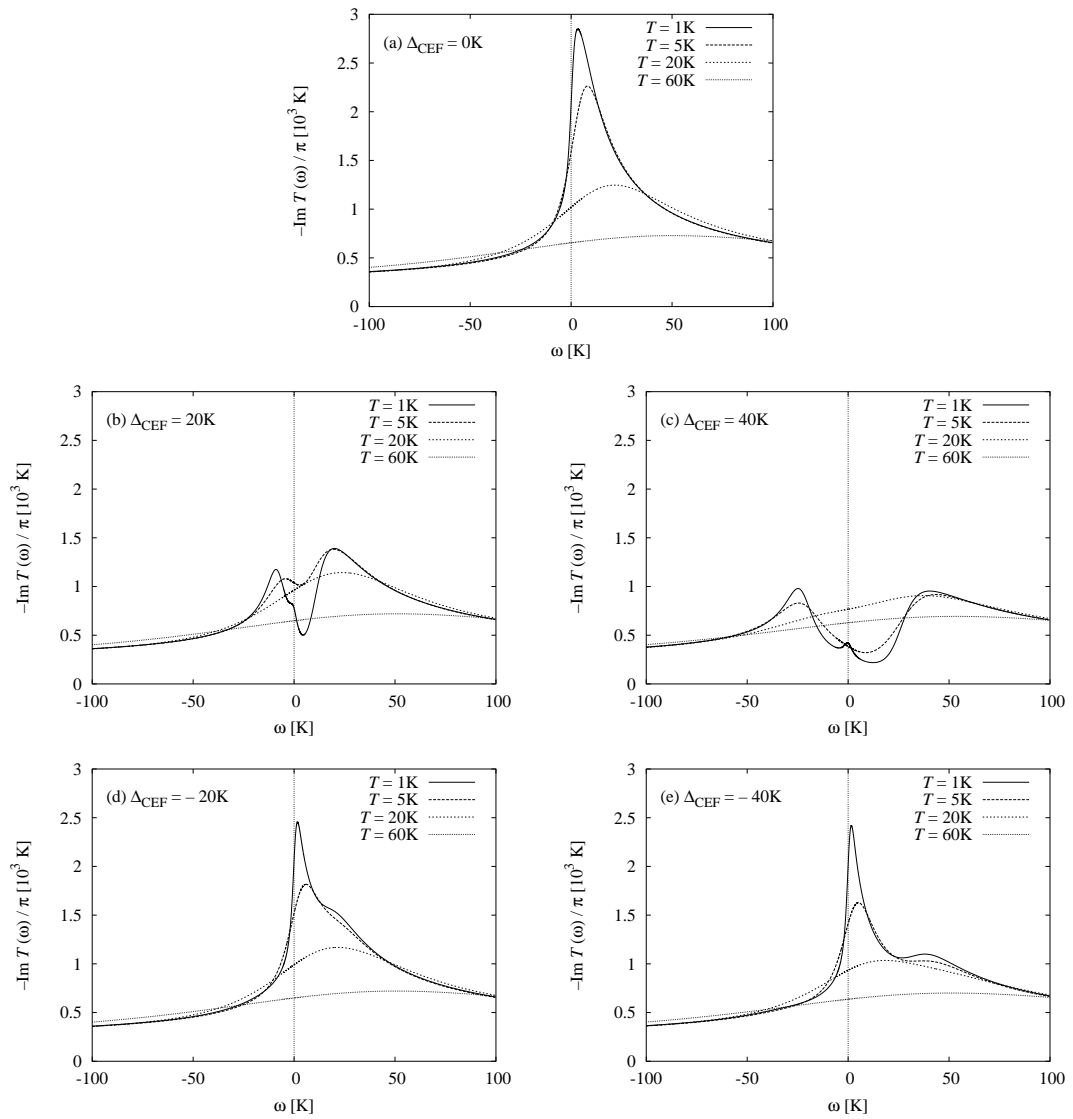


図 6.6:  $(J_1\rho_c, J_2\rho_c) = (0.2, 0)$  における  $\text{Im}T(\omega)$  の温度変化 . 結晶場分裂  $\Delta_{\text{CEF}}$  は (a)0K, (b)20K, (c)40K, (d)-20K, (e)-40K.

近藤ピークが現れ、それに伴って図 6.5(b) で抵抗は高温から温度の低下と共に増加する． $T > 40\text{K}$  の領域では、抵抗は結晶場分裂によらずほぼ同じ振る舞いをする． $T < 40\text{K}$  では結晶場分裂の影響が見え始め、結晶場一重項が基底状態の場合 ( $\Delta_{\text{CEF}} = 20, 40\text{K}$ ) は抵抗が減少する．そのエネルギーギャップの存在は、図 6.6(b), (c) で  $T$  行列の Fermi 準位近傍に幅  $2\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  程度の窪みが現れることで直接的に確認できる． $\omega \sim \pm\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  のピークは一重項から三重項への励起に対応する．また、窪みの中の  $\omega \sim 0$  付近に小さいピークが現れるが、これは NCA の動的物理量に特有の低温・低振動数における異常である [44]．その影響で抵抗が増加しているが、この増加には物理的な意味はない．図 6.6(d), (e) で  $\Delta_{\text{CEF}} = -20, -40\text{K}$  のときは、 $T < \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  でも近藤ピークは残るが、結晶場分裂が大きくなるほどそのピークは低くなる．それに対応して結晶場分裂が大きいほど抵抗の増加も少なくなる．また、 $\omega \sim \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  に三重項から一重項への励起に対応したピークが現れる．

図 6.6(a) で  $\Delta_{\text{CEF}} = 0\text{K}$  のとき  $T$  行列の虚部が Fermi エネルギーに関して非対称になっていることが分かる．今回の計算では電子の状態密度は対称なので、本来ならば  $T$  行列の虚部も対称になるべきである．この非対称性は、NCA において正孔の連続散乱のみを取り込んで、粒子のそれを取り込んでいないことに起因する．

図 6.5(c), (e) は静的帯磁率の温度変化である．十分高温で結晶場四重項とみなせる領域  $T \gg \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}, T_{\text{K}}$  では、静的帯磁率は Curie の法則に従う．今のモデルの場合、

$$\chi(0) = (g_J\mu_{\text{B}})^2 \frac{|\langle t+ | J_z | t+ \rangle|^2 + |\langle t0 | J_z | s \rangle|^2}{2T}, \quad (6.5)$$

と表される．結晶場一重項が基底状態の場合の静的帯磁率は、十分低温  $T \ll \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  では van Vleck 常磁性

$$\chi(0) = 2(g_J\mu_{\text{B}})^2 \frac{|\langle t0 | J_z | s \rangle|^2}{\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}}, \quad (6.6)$$

となる．これにより繰り込まれた結晶場分裂を見積もることができる． $\Delta_{\text{CEF}} = 20, 40\text{K}$  で  $T = 1\text{K}$  の静的帯磁率の値  $0.193, 0.0771\text{K}^{-1}$  より、それぞれ  $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}} = 10.4, 26.0\text{K}$  が得られ、あとで示すように磁気スペクトルの結晶場励起のエネルギーとおよそ一致する．

NMR によって測定される磁気緩和率  $\Gamma$  は、

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\text{Im}\chi(\omega)}{\omega} = \frac{\chi(0)}{\Gamma}, \quad (6.7)$$

のように定義される．動的帯磁率が Lorentz 関数で近似できる場合、すなわち

$$\chi(\omega) = \frac{\chi(0)\Gamma}{-i\omega + \Gamma}, \quad (6.8)$$

の場合は磁気緩和率  $\Gamma$  は磁気スペクトルにおける準弾性散乱の半値半幅となる．ただし、準弾性散乱スペクトルと結晶場励起スペクトルが重なるような場合には、両者は一致しない．式 (6.7) によって得られた磁気緩和率の温度変化が図 6.5(e) である． $\Delta_{\text{CEF}} = 0, -20, -40\text{K}$  では重い電子に特有の  $T^{1/2}$  的な振る舞いをする． $T = 0$  における磁気緩和率  $\Gamma$  は近藤温度  $T_{\text{K}}$  と一致することが知られおり、それから見積もられる  $T_{\text{K}}$  は  $1\text{K}$  程度である．結晶場一重項が基底状態の場合は、 $T < \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  で磁気緩和率は降温と共に増加をする．これは、式 (6.7) で  $\chi(0)$  は van Vleck 常磁性の一定値に落ち着くものに対して、基底状態の自由度がないために準弾性散乱  $\lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Im}\chi(\omega)/\omega$  は減少し、結果として  $\Gamma$  は増加するということが理解される．つまり、温度を下げたときの磁気緩和率の急激な増加は、近藤結合を組んだ状態から結晶場一重項へ落ち込む過程を示している． $T \lesssim 5\text{K}$  以下で再び  $\Gamma$  が減少しているが、これは近似によるものであると考えられる．図 6.7 に低温におけ

る  $\text{Im}\chi(\omega)/\omega$  を示す． $\omega \sim 0$  付近のピークが  $T$  行列と同様の低温・低振動数における NCA 特有の異常 [44] であり，それに伴って  $\Gamma$  が減少している．したがって，基底状態が結晶場一重項の場合の磁気緩和率  $\Gamma$  の低温における減少は，物理的には意味はないと考えられる．

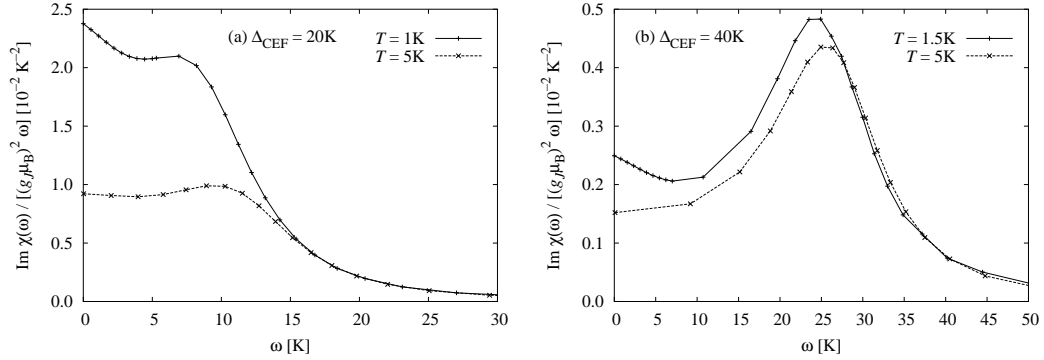


図 6.7: (a)  $\Delta_{\text{CEF}} = 20\text{K}$ ,  $T = 1, 5\text{K}$ , 及び (b)  $\Delta_{\text{CEF}} = 40\text{K}$ ,  $T = 1.5, 5\text{K}$  における動的帯磁率  $\text{Im}\chi(\omega)/\omega$ ． $\omega \sim 0$  付近のピークは低温における NCA 特有の異常と考えられる．

中性子非弾性散乱で得られる磁気スペクトル  $S(\omega)$  は，揺動散逸定理より，動的帯磁率の虚部と

$$S(\omega) = (1 - e^{-\beta\omega})^{-1} \text{Im}\chi(\omega)/\pi, \quad (6.9)$$

の関係がある．磁気スペクトルの温度変化を図 6.8 に示す． $\Delta_{\text{CEF}} = 0, -20, -40\text{K}$  のときは，温度が下がるにつれて準弾性散乱ピークが成長する．また，結晶場三重項が基底状態の場合は，三重項から一重項への励起に対応するピークが  $\omega \sim \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  に現れるが，その強度は準弾性散乱に比べて小さい．結晶場一重項が基底状態の場合は，スペクトルは  $T \gtrsim \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  ではブロードな準弾性散乱のみである． $T \lesssim \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  では，準弾性散乱は減少し，はっきりとした結晶場ピークが現れる．そのピークの位置が繰り込まれた結晶場分裂に対応し，図 6.8(b) では  $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}} \simeq 11\text{K}$ ，図 6.8(c) では  $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}} \simeq 26\text{K}$  である．この値は，静的帯磁率から見積もったものとおよそ一致する．また，結晶場分裂は温度依存性を示し，温度が低下すると共に結晶場分裂が小さくなる方向に変化する．

#### 6.4.2 近藤温度の違いによる物理量の変化

基底状態が結晶場一重項のとき，近藤温度を変化させることによって，物理量がどのように変わるかを議論する．結合定数は  $J_2\rho_c = 0$  とし， $J_1\rho_c$  を変化させる．このとき，繰り込まれた結晶場分裂  $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  がおよそ  $10\text{K}$  になるように，元の結晶場分裂  $\Delta_{\text{CEF}}$  を決める．計算に用いたパラメータを表 6.2 に示す．

各パラメータにおけるエントロピー，抵抗，静的帯磁率，及び磁気緩和率の温度変化を図 6.9 に示す．図 6.9(a) のエントロピーの温度変化を見て分かるように，低温では結晶場一重項に向かう．これは， $T_K < \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  を意味する．図 6.9(b) の抵抗は，高温から温度の低下と共に増加をし， $T \sim 10\text{K}$  から減少する．その減少の大きさは， $T_K$  が小さいほど大きい．図 6.9(e) の磁気緩和率の結果は興味深い．高温での  $T^{1/2}$  的な振る舞いから，結晶場一重項に特有の低温での急激な増加へ移り変わる温度が， $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  のみならず  $T_K$  にも依存する． $J_1\rho_c = 0.18$  では  $T < \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  で増加をするが， $J_1\rho_c = 0.22$  では計算した温度領域においてはそのような増加は見られない．

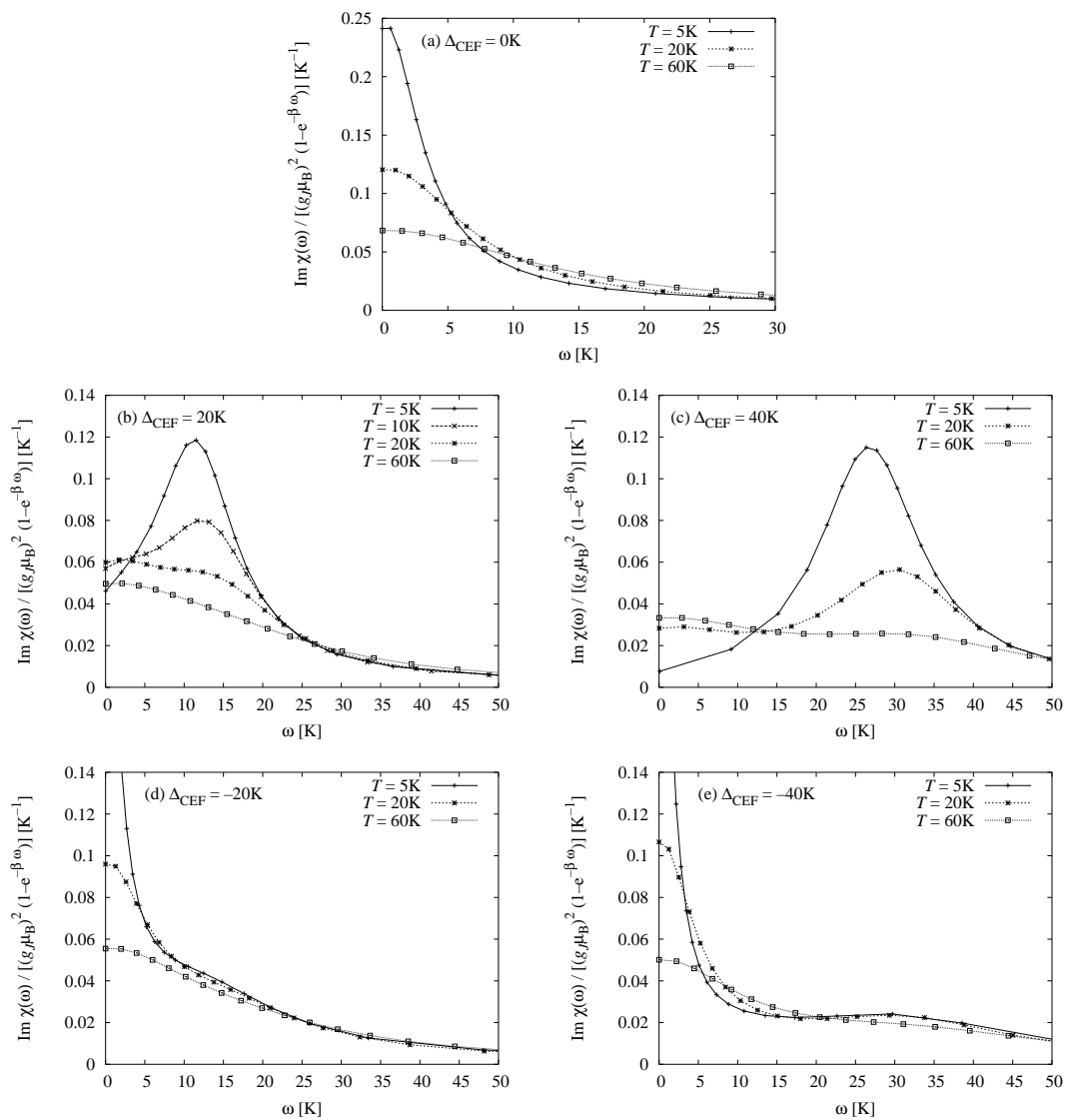


図 6.8:  $(J_1\rho_c, J_2\rho_c) = (0.2, 0)$  における磁気スペクトルの温度変化．結晶場分裂  $\Delta_{\text{CEF}}$  は (a)0K, (b)20K, (c)40K, (d)-20K, (e)-40K.

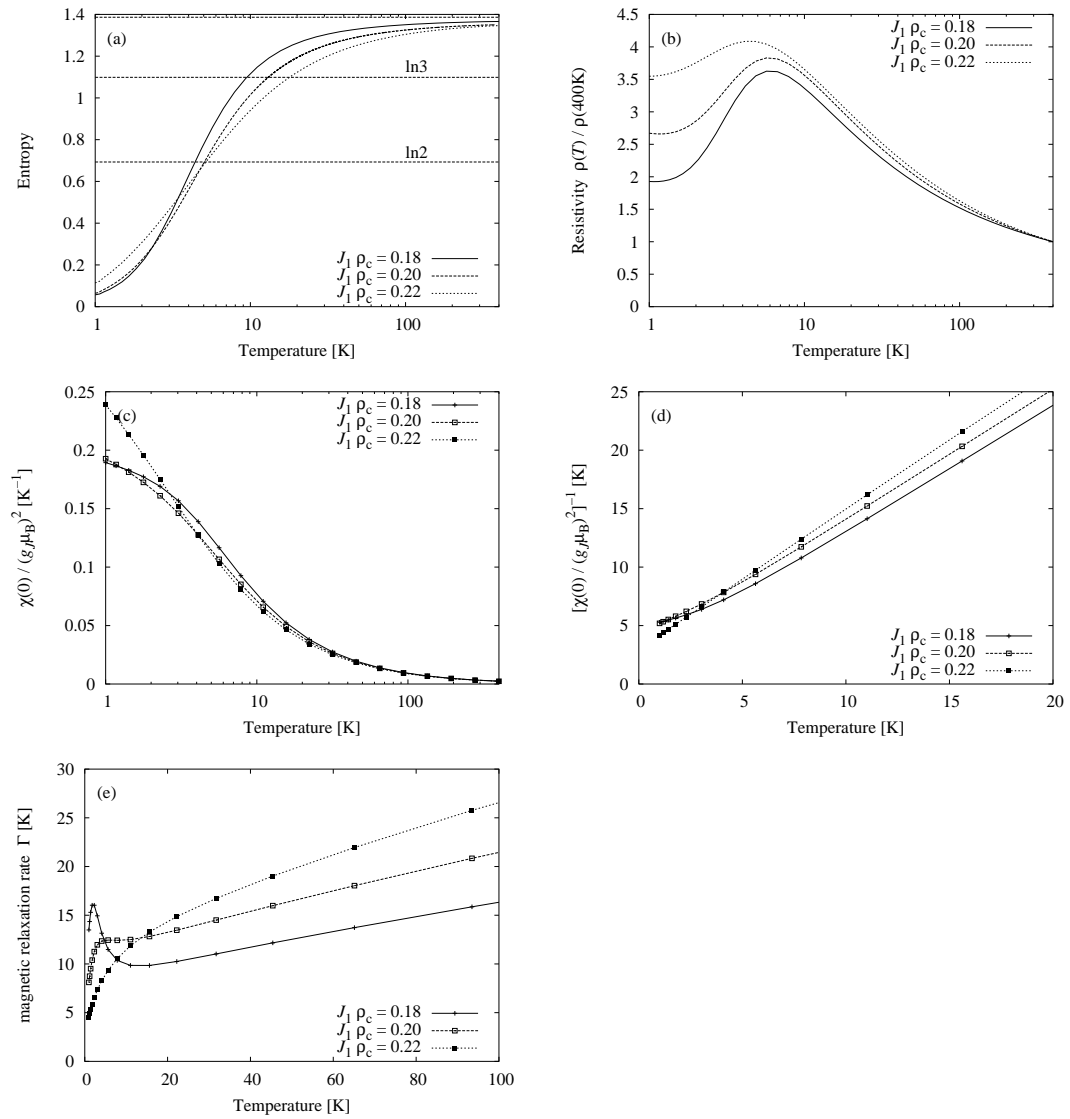


図 6.9:  $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}} \sim 10\text{K}$ ,  $J_2\rho_c = 0$  で,  $J_1\rho_c$  を変えた場合の (a) エントロピー, (b) 抵抗, (c) 静的帯磁率, (d) 静的帯磁率の逆数, 及び (e) 磁気緩和率の温度依存性.

	$J_1\rho_c$	$J_2\rho_c$	$\Delta_{\text{CEF}}$ [K]	$T_K$ [K]	$\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$ [K]
(i)	0.18	0	16	$< 1$	$\sim 10$
(ii)	0.20	0	20	$\sim 1$	$\sim 10$
(iii)	0.22	0	22	$> 1$	$\sim 10$

表 6.2: 図 6.9 から図 6.11 の計算に用いたパラメーターと, そのときのエネルギースケール  $T_K$  及び  $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$ .

$T$  行列の虚部, 及び磁気スペクトルの温度変化をそれぞれ図 6.10, 及び図 6.11 に示す.  $J_1\rho_c = 0.20$  の計算結果は図 6.6(b), 6.8(b) に既に示した.  $\text{Im}T(\omega)$  の  $|\omega| < \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  に窪みが現れることは3つのパラメーターに共通するが, その背景にある近藤ピークは,  $T_K$  が高いほど大きい. 磁気スペクトルの結晶場ピークの温度変化には, 3つのパラメーターではっきりとした違いが見られる.  $J_1\rho_c = 0.18, 0.20$  ではそれぞれ  $T \sim 20, 10\text{K}$  以下で結晶場ピークが見える. そのピークは  $J_1\rho_c = 0.20$  に比べて  $J_1\rho_c = 0.18$  の方が鋭い. 一方で,  $J_1\rho_c = 0.22$  の場合には  $T < \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  においてもはっきりとした結晶場ピークは現れない.  $T = 5\text{K}$  で幅の広いピークのように見えるのは, 準弾性散乱ピークと結晶場ピークが一体となったものである.  $\text{Im}\chi(\omega)/\omega$  は  $\omega = 0$  で最大値をとるが, 磁気スペクトルは式 (6.9) の因子  $(1 - e^{-\beta\omega})^{-1}$  によって  $\omega \neq 0$  で最大値をとる.

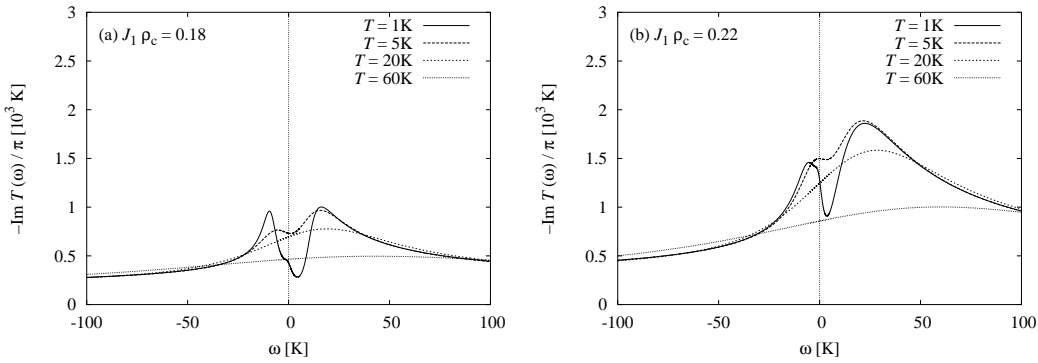


図 6.10:  $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}} \sim 10\text{K}$ ,  $J_2\rho_c = 0$  における  $T$  行列の温度変化.  $J_1\rho_c =$ (a)0.18, (b)0.22.

## 6.5 Pr スクッテルダイトとの関連

ここまで, 結合定数を自由に取り, 一重項・三重項近藤モデルの物理量を議論してきた. 以下では, Pr スクッテルダイトのバンド構造を考慮に入れて計算された結合定数の式 (4.19) を用いて, 実際の Pr スクッテルダイトとこのモデルとの関連を議論する. 式 (4.19) では,  $V_{2u}^2/\Delta$  と群  $T_h$  の三重項波動関数における  $|\Gamma_4(O_h)\rangle$  の割合  $w$  から, 結合定数が決まる. そのときの代表的な値を表 6.3 に示す.  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  の結晶場準位の計算で得られた値,  $\Delta_1 \simeq 5\text{eV}$ ,  $\Delta_3 \simeq 3\text{eV}$ , 及び  $(pf\pi) \simeq 0.35\text{eV}$  では  $V_{2u}^2/\Delta \sim 0.3\text{eV}$  ( $= 0.3D$ ) である.

$\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  では  $w \sim 0$  に近いとされている. ただし, 中性子非弾性散乱の結晶場ピークが観測されているので, 完全に零ではない. 図 4.2 を見てわかるように,  $w \sim 0$  のときは擬スピン  $S_1, S_2$  の結合定数の絶対値は共に小さい. したがって, 計算例は示さないが, 励起状態である結晶場三重

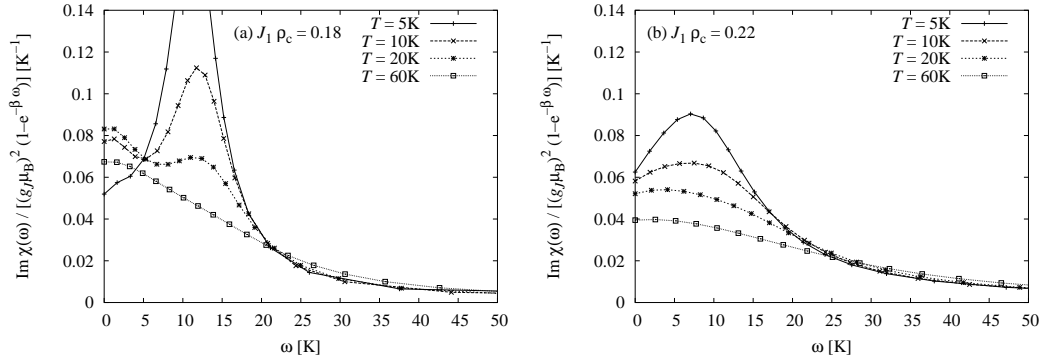


図 6.11:  $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}} \sim 10\text{K}$ ,  $J_2\rho_c = 0$  における磁気スペクトルの温度変化 .  $J_1\rho_c =$ (a)0.18, (b)0.22.

	$w = 0.1$	$w = 0.5$	$w = 1.0$
$V_{2u}^2/\Delta = 0.3D$	(-0.020, 0.010)	(-0.047, 0.019)	(-0.072, 0.021)
$V_{2u}^2/\Delta = 1.0D$	(-0.066, 0.033)	(-0.16, 0.064)	(-0.24, 0.072)

表 6.3: 2次摂動による結合定数 ( $J_1/D$ ,  $J_2/D$ ) の値 . 正が反強磁性を意味する .

項のスペクトルは鋭くである .

一方,  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  の結晶場一重項基底状態モデルでは,  $w \sim 1$  である . この場合は図 4.2 より  $S_2$  が反強磁性結合をするため, 近藤効果によるブロードニングが期待できる . 中性子非弾性散乱実験では, 反強四重項転移温度  $T_A = 6.5\text{K}$  より高温では準弾性散乱ピークしか観測されず,  $T < T_A$  で  $\omega \sim 1.4\text{meV}$  に非弾性ピークが現れる [8] . この実験事実に対して, 一重項・三重項近藤モデルの結果を当てはめると以下のようなになる . 図 2.9 の  $\omega \sim 1.4\text{meV}$  の非弾性ピークは結晶場一重項から三重項への励起に対応すると考える . 高温では近藤効果のために準弾性散乱のみで結晶場ピークは観測されない . 一方で,  $T_K$  と  $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  で決まるある温度以下では, 結晶場分裂のために近藤効果が抑制され, 結晶場ピークを観測することができる . 計算例の中では図 6.8(b) が適当であろう .

また,  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  の中性子非弾性散乱実験において, 準弾性散乱ピークの半値半幅は, 図 2.9 のように振る舞う . すなわち,  $T_A$  より高温では  $T^{1/2}$  的に振る舞い, 低温では増加をする . これは, 図 6.5(e), 6.9(e) に示したように, 高温で起こっていた近藤効果が, 低温では結晶場分裂のために抑制され, 結晶場一重項に落ち込む過程であると考えられる . その移り変わりの温度は  $T_K$  と  $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  によって決まり, 図 6.9(e) の中では  $J_1\rho_c = 0.18, 0.20$  が実験で観測されている振る舞いに近い<sup>1</sup> . したがって, NCA による磁気スペクトルと磁気緩和率からは,  $T_K \sim 1\text{K}$ , 及び  $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}} \sim 10\text{K}$  が妥当であると判断できる .

結晶場スキームとしては, 一重項と三重項がほとんど縮退しているモデルも提案されている [22] . そのモデルでは基底状態から 1-2meV 離れて二重項がある . そのモデルにおける磁気スペクトルの振る舞いは, 結晶場一重項と三重項をそれぞれ四重項と二重項に置き換えれば, 一重項・三重項近藤モデルと同じような考え方ができるであろう . すなわち, 温度の低下と共に, 6 つの準位による高い近藤温度から四重項での真の近藤温度へと移り変わると考えられる . ただし, 一重項・三重項近藤モデルとは異なり, このモデルでは磁気緩和率は全ての温度領域で  $T^{1/2}$  的な振る舞いをする

<sup>1</sup> 図 6.9(e) の磁気帯磁率は低温で減少をしているが, これは NCA に特有のものであって物理的な意味はない . したがって,  $J_1\rho_c = 0.20$  も  $T \lesssim 5\text{K}$  では本来なら温度の低下と共に増加を示すものと考えられる .

であろう。

実際には,  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  は  $T_A$  以下で反強四重極秩序を示すため, 磁気スペクトルや磁気緩和率の振る舞いにサイト間相互作用が関わっている可能性も考えられる。今回は単一サイトの計算で, サイト間相互作用を考慮に入れていないために, その関連については計算で示すことはできない。もし非弾性ピークが秩序によるものであれば, 結晶場分裂によって近藤効果が抑制されるという過程は  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  では起こっていないことになる。

サイト間相互作用を考慮していないという意味では, 本研究で行った計算は La で希釈した系に対応する  $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  に関する抵抗の測定では, わずか 5% の La で相転移は抑制され, 代わりに低温に向けての 2 段階の増加が観測されている [51]。結晶場分裂のある系では, エネルギーの低い結晶場準位のみを使った近藤温度の他に, 励起状態を使った高い近藤温度が存在することが知られている [52]。磁気スペクトルや磁気緩和率の計算から得られた近藤温度を考慮に入れると, La 希釈によって現れた 10K 以下での抵抗の増加は準四重項における近藤効果に対応すると考えられる。そして,  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  で観測されている約 100K からの抵抗の増加は, エネルギーの高い方の結晶場三重項を含めた高い近藤温度を示していると考えられる。

実験で得られた磁気スペクトルと磁気緩和率を再現するためには, NCA では  $J_1\rho_c = 0.20$  ( $J_1/D = 0.40$ ) の反強磁性成分が必要であった。NCA が近藤効果のエネルギースケールを再現できていないことを考慮して少なく見積もっても,  $J_1\rho_c \sim 0.10$  ( $J_1/D = 0.20$ ) は必要であろう。表 6.3 の 2 次摂動による結合定数を見ると,  $V_{2u}^2/\Delta = 1.0D$  としても, 反強磁性成分  $J_2/D$  は 0.07 である。一方, 強磁性成分  $J_1/D$  は  $-0.24$  である。 $a_u$  バンドのみで実験の結果を再現するためには, バンド幅が計算で用いた値  $10^4\text{K}$  より小さい, Fermi 面での状態密度が大きい, あるいは交換相互作用の反強磁性成分が中間状態の分裂を考慮に入れると大きくなるなどの状況が必要である。

最後に,  $\Gamma_{23}$  二重項基底状態スキームについて触れておく。 $\Gamma_{23}$  基底状態で近藤効果が起こるとすれば, それは四重極近藤効果であるが, その場合  $t_u$  対称性を持つバンドが Fermi 面を形成している必要がある。しかし, バンド計算からはそのような結果は得られていない [13]。仮に,  $t_u$  バンドが Fermi 面を形成している場合には, 基底状態と第一励起状態を考慮すれば, 抵抗, 磁気スペクトル, 磁気緩和率の振る舞いに関して, 一重項・三重項近藤モデルと同じような結果が期待できるであろう。



## 第7章 まとめ

本研究では, Pr スクッテルダイトを対象として,  $4f^2$  電子配置と伝導電子の混成効果を考慮し, 結晶場準位の多様性の起源, 及び結晶場一重項と近藤効果の競合した系における動力学を理論的に研究した. 以下に, 本研究で得られた結果を要約する.

### Pr スクッテルダイトの結晶場

Pr スクッテルダイトの一連の物質群では, その構成元素によって  $4f^2$  電子の結晶場準位が様々であることに注目し, 微視的な立場から結晶場準位の計算を行い, その起源について議論した.

点電荷モデルを用いて, 周りのイオンからの Coulomb ポテンシャルを求め,  $4f^2$  電子の結晶場準位を計算した. 遷移金属が陽イオン, プニクトゲンが陰イオンであるとする,  $\Gamma_1$  一重項が最も安定化する. 一方で  $\Gamma_4^{(2)}$  三重項は最もエネルギーが高い.

結晶場分裂の別の起源として, 混成効果によるものが考えられる. 混成効果による結晶場分裂の重要な点は,  $4f^{n-1}$  中間状態と  $4f^{n+1}$  中間状態が競合するという点である. したがって, 競合のわずかな変化によって結晶場準位は大きく変化する. Pr スクッテルダイトのプニクトゲンの  $2p$  電子の中で  $a_u$  対称性を持つ Wannier 軌道との混成を考えた場合,  $4f^3$  中間状態が主に効くと  $\Gamma_4^{(2)}$  三重項が最も安定化する. 逆に  $4f^1$  中間状態が支配的であれば  $\Gamma_4^{(2)}$  のエネルギーは最も高い.

Coulomb ポテンシャルと混成効果の2つによって Pr スクッテルダイトの結晶場準位が決まると考える. そうすると,  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  の結晶場準位は, 混成効果において  $4f^3$  中間状態が支配的であることによって再現され, 準四重項が実現する機構を理解することができる. また, 一連の Pr スクッテルダイトの結晶場準位構造の系統的な理解には, 原子間距離の違いによる Coulomb ポテンシャルや混成相互作用の大きさの変化だけではなく,  $4f^1$  中間状態と  $4f^3$  中間状態の競合による打ち消し合いが重要であるということが出来る. 特に Pr スクッテルダイトにおいては,  $4f^2$  電子と混成するバンドが Fermi 面を形成しているために, 構成元素によるバンドのわずかな違いによって競合は大きく変化する.

### 準四重項における有効交換相互作用

Pr スクッテルダイトにおいて主要な伝導バンドであるとされている  $a_u$  対称性を持つ伝導電子と,  $4f$  電子との混成を考慮し, 有効的な交換相互作用を導出した. そして,  $4f^2$  電子配置として結晶場一重項・三重項の準四重項に注目し, その部分空間へ射影した. 群  $T_h$  における三重項波動関数は群  $O_h$  の2つの三重項  $|\Gamma_4\rangle$  と  $|\Gamma_5\rangle$  の線形結合によって表される.

局在  $4f^2$  電子の準四重項と伝導電子スピンとの結合は, 2つの演算子によって表現できる. 一重項・三重項を2つの擬スピンによって表した場合, それは擬スピン演算子そのものになる. すなわち, 有効ハミルトニアンは2つの局在擬スピンの1つの伝導電子スピンと交換相互作用をする形で表せる.

結晶場分裂の場合とは異なり、交換相互作用においては、 $4f^{n-1}$  中間状態と  $4f^{n+1}$  中間状態は競合しない。したがって、中間状態の打ち消し合いによる結合定数の変化は現れない。結合定数の変化は三重項波動関数の違いによって現れる。対称性  $T_h$  に属する Pr スクッテルダイトでは、三重項波動関数が  $|\Gamma_4\rangle$  の成分を多く含むほど、 $4f^2$  電子は伝導電子と強く結合する。擬スピン表示では片方の擬スピンの伝導電子と反強磁性的に結合する。一方、 $|\Gamma_5\rangle$  を多く含む場合にはその結合は小さい。したがって、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  の結晶場準位では近藤効果が起こりにくく、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  の一重項基底状態モデルでは近藤効果が起こりやすいと結論することができる。その結果、それらの物質において実験で得られている抵抗の振る舞いの相違が、第一励起状態である結晶場三重項の波動関数の違いによって自然と理解される。

## 近藤モデルに対する NCA

NCA は元々、 $U = \infty$  の Anderson モデルに対して定式化された。その場合は  $1/n$  展開という観点から見ると、1 次までの項を全て、それ以上の次数では非交差型の項を全て取り込んでおり、 $n \geq 2$  で良い結果を与える。本研究では、局在電子数一定の交換相互作用を  $U = \infty$  の Anderson モデルに射影することによって NCA を適用した。その場合は  $1/n$  展開という見方はすることができない。そのため、Anderson モデルでは非等価であった  $J$  に関する 3 次の 2 つの項、図 5.3(3a) と (3b)、が近藤モデルでは等価になり片方を無視することが妥当ではなくなる。したがって、Anderson モデルにおける NCA では適当であった近似が、近藤モデルにおいては適当でなくなるということが考えられる。一重項・三重項近藤モデルに関して、NCA と NRG のエントロピーを比較したところ、NCA では近藤効果のエネルギースケールを 2, 3 割り程度低く見積もっているという結果が得られた。

近似の精度を上げる方法としては、例えば  $U = \infty$  の Anderson モデルに対しては、高次の骨格ダイアグラムを取り入れる方法がある [53]。また、 $U \neq \infty$  の Anderson モデルに対しては、 $f^1$  状態と  $f^2$  状態間の遷移を無限次まで取り込む拡張が行われている [54]。近藤モデルにおいて、高次の骨格ダイアグラムを考慮することなしに、NCA よりも多くの項を集める手法について付録 C で述べた。その手法による物理量の定式化と計算については今後の研究課題である。

## 準四重項における近藤効果

準四重項と伝導電子との交換相互作用を表す有効八ミルトニアンによる、有限温度における動的帯磁率や  $T$  行列などの物理量を NCA を用いて求めた。近藤効果と結晶場一重項が競合するような系における動的帯磁率の温度変化は、我々の知る限りでは今まで計算されておらず、本研究によって初めて示されたといえる。

このモデルの物理量は 2 つのエネルギースケール、すなわち近藤温度  $T_K$  と繰り込まれた結晶場分裂  $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  によって特徴付けられる。結晶場一重項が基底状態となるようなパラメーターの場合、すなわち  $T_K < \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  の場合、抵抗は温度の低下と共に増大し、 $T \sim \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  で極大になったあと減少する。磁気緩和率は高温では重い電子に特有の  $T^{1/2}$  的な振る舞いをするが、低温では結晶場一重項への落ち込みによる急激な増加を示す。その移り変わりの温度は  $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  だけではなく、 $T_K$  にも依存し、 $T_K$  が  $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  に近づくほど低くなる。磁気スペクトルは近藤効果によってブロードになる。 $T \gtrsim \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  ではブロードな準弾性散乱のみで、結晶場励起は見られない。一方、 $T \lesssim \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  では準弾性散乱は減少し非弾性散乱ピークが鋭くなっていく。非弾性散乱ピークが見え始める温度

は、磁気緩和率と同様  $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  と  $T_K$  に依存し、 $T_K$  が  $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  に近づくほど低くなる。

$\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  に関する実験では、抵抗が室温から温度の低下と共に増加をする振る舞いが観測されている。また、磁気スペクトルは反強四重極転移温度  $T_A = 6.5\text{K}$  以上では準弾性散乱のみが観測され、それ以下の温度で鋭い非弾性ピークが現れる。結晶場準位が  $\Gamma_1-\Gamma_4^{(1)}$  であると仮定し、一重項・三重項近藤モデルの結果を当てはめると、低温で非弾性ピークが観測されたのは、高温で起こっていた近藤効果が結晶場分裂によって抑制されたためと理解される。非弾性ピークが見え始める温度は  $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$  と  $T_K$  によって決まる。結晶場一重項への落ち込みによって  $T_A$  以下で結晶場励起が観測されるというシナリオは、準弾性散乱の半値半幅が降温と共に  $T_A$  付近で極小を取ったあと急激に増加するという事実からも支持される。 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  における磁気スペクトルや磁気緩和率の振る舞いは、結晶場一重項・三重項と  $a_u$  対称性を持つ伝導バンドを考慮することによって、単一サイトのみで理解することが可能である。

ただし、非弾性ピークは秩序によって現れたと考えることもできる。秩序を再現するモデルでは  $\Gamma_1$  と  $\Gamma_4^{(1)}$  だけでなく、 $\Gamma_{23}$  が重要となる。実際の  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  に関してより詳細に議論するためには、 $\Gamma_{23}$  二重項まで含めた 6 準位での動力学的計算が必要であろう。

## 付録 A 点電荷モデルによる結晶場ポテンシャル

点電荷モデルによる Pr スクッテルダイトの結晶場ポテンシャルを求める．手法に関しては Hutchings の教科書に従う [24]．イオンの電荷を  $Z_j e$  とし、そのポテンシャルによる電子のエネルギーの式 (3.2) を再び示すと

$$V_{\text{PC}} = -e^2 \sum_{ij} \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (\text{A.1})$$

である．ここで、 $\mathbf{r}_i$ 、 $\mathbf{R}_j$  はそれぞれ  $4f$  電子、点電荷の座標である． $r_i < R$  とし、Legendre 関数を用いれば、

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} = \frac{1}{R} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{r_i}{R}\right)^k P_k(\hat{\mathbf{r}}_i \cdot \hat{\mathbf{R}}_j), \quad (\text{A.2})$$

と書き換えられる．ここで、 $\hat{\mathbf{r}}_i = \mathbf{r}_i/r_i$ 、 $\hat{\mathbf{R}}_j = \mathbf{R}_j/R$  である．さらに球面調和関数の加法定理を用いれば、

$$P_k(\hat{\mathbf{r}}_i \cdot \hat{\mathbf{R}}_j) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^k Y_k^m(\hat{\mathbf{r}}_i) Y_k^{-m}(\hat{\mathbf{R}}_j), \quad (\text{A.3})$$

と表せる．したがって、ポテンシャル  $V_{\text{PC}}$  は球面調和関数を用いて

$$V_{\text{PC}} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \sum_{ij} \frac{Z_j e^2}{R} \left(\frac{r_i}{R}\right)^k \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_k^m(\hat{\mathbf{r}}_i) Y_k^{-m}(\hat{\mathbf{R}}_j), \quad (\text{A.4})$$

と表すことができる．

電子の座標に関する期待値は Wigner-Eckart の定理によって、角度依存性を表す等価演算子と、電子の広がりを表す部分の積に分解できる．群  $T_h$  で必要な等価演算子と球面調和関数の関係を以

下に示す：

$$\begin{aligned}
\beta_J \langle r^4 \rangle O_4^0 &\equiv \sum_i [35z_i^4 - 30z_i^2 r_i^2 + 3r_i^4] = \frac{16\sqrt{\pi}}{3} \sum_i r_i^4 Y_4^0(\hat{\mathbf{r}}_i), \\
\beta_J \langle r^4 \rangle O_4^4 &\equiv \sum_i [x_i^4 - 6x_i^2 y_i^2 + y_i^4] = \frac{16}{3} \sqrt{\frac{\pi}{35}} \sum_i r_i^4 \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_4^4(\hat{\mathbf{r}}_i) + Y_4^{-4}(\hat{\mathbf{r}}_i)], \\
\gamma_J \langle r^4 \rangle O_6^0 &\equiv \sum_i [231z_i^6 - 315z_i^4 r_i^2 + 105z_i^2 r_i^4 - 5r_i^6] = 32\sqrt{\frac{\pi}{13}} \sum_i r_i^6 Y_6^0(\hat{\mathbf{r}}_i), \\
\gamma_J \langle r^4 \rangle O_6^2 &\equiv \sum_i [16z_i^4 - 16(x_i^2 + y_i^2)z_i^2 + (x_i^2 + y_i^2)^2](x_i^2 - y_i^2) \\
&= 64\sqrt{\frac{\pi}{2730}} \sum_i r_i^6 \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_6^2(\hat{\mathbf{r}}_i) + Y_6^{-2}(\hat{\mathbf{r}}_i)], \\
\gamma_J \langle r^4 \rangle O_6^4 &\equiv \sum_i (11z_i^2 - r_i^2)(x_i^4 - 6x_i^2 y_i^2 + y_i^4) = \frac{32}{21} \sqrt{\frac{7\pi}{13}} \sum_i r_i^6 \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_6^4(\hat{\mathbf{r}}_i) + Y_6^{-4}(\hat{\mathbf{r}}_i)], \\
\gamma_J \langle r^4 \rangle O_6^6 &\equiv \sum_i [x_i^6 - 15x_i^4 y_i^2 + 15x_i^2 y_i^4 - y_i^6] = \frac{64}{231} \sqrt{\frac{231\pi}{26}} \sum_i r_i^6 \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_6^6(\hat{\mathbf{r}}_i) + Y_6^{-6}(\hat{\mathbf{r}}_i)], \quad (\text{A.5})
\end{aligned}$$

ここで,  $\beta_J, \gamma_J$  は Stevens 係数で, Pr の場合は  $\beta_J = -2^2/(3^2 \cdot 5 \cdot 11^2)$ ,  $\gamma_J = 2^4 \cdot 17/(3^4 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13)$  で与えられる.  $O_k^m$  は等価演算子で,  $J$  の関数として表される [24].

$j$  に関する和は結晶構造に応じて計算する. ここでは, スクツェルダイトの  $X_{12}$  イオンによるポテンシャルの計算を示す. この場合,  $\hat{\mathbf{R}}_j$  は  $(\theta, \phi) = (\theta_0, \pi/2)$  から群  $T_h$  の対称操作によって得られる 12 コの座標である. 球面調和関数の  $j$  に関する和  $\sum_j Y_k^m(\hat{\mathbf{R}}_j)$  で, 零にならないものを示すと以下のようになる：

$$\begin{aligned}
\sum_j Y_4^0(\hat{\mathbf{R}}_j) &= \frac{21}{2\sqrt{\pi}} f_4(\theta_0), \\
\sum_j Y_4^4(\hat{\mathbf{R}}_j) &= \frac{3}{2} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} f_4(\theta_0), \\
\sum_j Y_6^0(\hat{\mathbf{R}}_j) &= \frac{3}{4} \sqrt{\frac{13}{\pi}} f_6^c(\theta_0), \\
\sum_j Y_6^2(\hat{\mathbf{R}}_j) &= -\frac{1}{4} \sqrt{\frac{39}{35\pi}} f_6^t(\theta_0), \\
\sum_j Y_6^4(\hat{\mathbf{R}}_j) &= -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{91}{2\pi}} f_6^c(\theta_0), \\
\sum_j Y_6^6(\hat{\mathbf{R}}_j) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{39}{77\pi}} f_6^t(\theta_0), \quad (\text{A.6})
\end{aligned}$$

ここで,  $f_n(\theta_0)$  は式 (3.5) で定義した量である. 式 (A.4), (A.5), (A.6) より,  $X_{12}$  イオンによる結晶場ポテンシャルの式 (3.4) が導かれる.

## 付録B Resolvent法による相関関数

分配関数と同様に相関関数も resolvent によって表すことができる [46] . 虚時間  $\tau$  及び  $T_\tau$  積を用いて相関関数を

$$G_{AB}(\tau) = -\langle T_\tau A(\tau) B \rangle, \quad (\text{B.1})$$

と定義する .  $G_{AB}(\tau)$  の Fourier 変換は次のように変形できる :

$$\begin{aligned} G_{AB}(i\omega_n) &= \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n \tau} G_{AB}(\tau) \\ &= -\frac{1}{Z} \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n \tau} \text{Tr} [e^{-\beta H} e^{\tau H} A e^{-\tau H} B] \\ &= -\frac{1}{Z} \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n \tau} \int_\Gamma \frac{dz}{2\pi i} e^{-(\beta-\tau)z} \int_\Gamma \frac{dz'}{2\pi i} e^{-\tau z'} \text{Tr} \left[ \frac{1}{z-H} A \frac{1}{z'-H} B \right], \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

ここで ,  $i\omega_n$  は Fermion あるいは Boson に対する松原振動数である . 積分路  $\Gamma$  は実軸を反時計回りに囲う経路である .  $\tau$  についての積分を実行すると ,

$$G_{AB}(i\omega_n) = -\frac{1}{Z} \int_\Gamma \frac{dz}{2\pi i} \int_\Gamma \frac{dz'}{2\pi i} \frac{e^{-\beta z'} - e^{-\beta z}}{i\omega_n + z - z'} \text{Tr} \left[ \frac{1}{z-H} A \frac{1}{z'-H} B \right], \quad (\text{B.3})$$

となる . 符号は上が Fermion , 下が Boson である . 第一項は  $z$  について , 第二項は  $z'$  について積分を実行する . このとき , 積分路  $\Gamma$  は resolvent の極のみを拾い ,  $(i\omega_n + z - z')^{-1}$  の極は拾わないことに注意すると ,

$$\begin{aligned} G_{AB}(i\omega_n) &= \mp \frac{1}{Z} \int_\Gamma \frac{dz'}{2\pi i} e^{-\beta z'} \text{Tr} \left[ \frac{1}{z' - i\omega_n - H} A \frac{1}{z' - H} B \right] \\ &\quad + \frac{1}{Z} \int_\Gamma \frac{dz}{2\pi i} e^{-\beta z} \text{Tr} \left[ \frac{1}{z - H} A \frac{1}{z + i\omega_n - H} B \right], \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

となる .  $z' \rightarrow z' + i\omega_n$  とずらせば , 相関関数に対する次の表式が得られる :

$$G_{AB}(i\omega_n) = \frac{1}{Z} \int_C \frac{dz}{2\pi i} e^{-\beta z} \text{Tr} \left[ \frac{1}{z - H} A \frac{1}{z + i\omega_n - H} B \right]. \quad (\text{B.5})$$

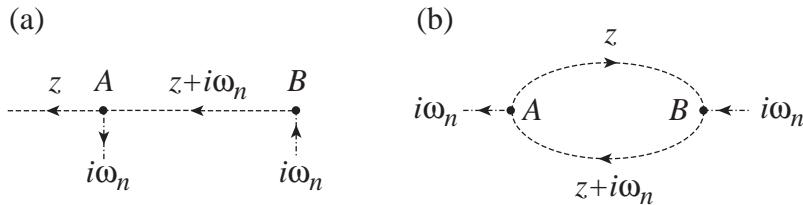


図 B.1: 最低次の相関関数を表すダイアグラム .

ここで、積分路  $C$  は全ての極を反時計回りに囲う経路である。最低次のダイアグラムは、図 B.1 のように表せる。式 (B.5) をそのまま表すと図 B.1(a) のようになるが、トレースを取るので図 B.1(b) のように resolvent の先頭と後尾をくっつけて書いても良い。

また、分配関数を伝導電子と  $f$  電子部分に因数分解したのと同様の流れで、相関関数においても励起エネルギー  $z$  として伝導電子のエネルギーを差し引いたものだけを考えることができる。この場合、式 (B.5) で単に  $Z \rightarrow Z_f$ ,  $H \rightarrow H - E_c$  と置き換えれば良い。

## 付録C 近藤モデルに対するNCAの拡張

近藤モデルに対するNCAは正孔(仮想的な $f^0$ 中間状態の場合),あるいは粒子(仮想的な $f^2$ 中間状態の場合)に関する連続的な散乱のどちらか一方のみを,無限次まで足し合わせる近似である.伝導電子の状態密度が粒子・正孔対称性を持つ場合,すなわち $\rho_c(\epsilon) = \rho_c(-\epsilon)$ の場合,両者の近似は等価である.摂動の3次以降では,正孔の連続散乱を含む項と粒子のそれとが必ず対になって現れることを考えると,NCAではその効果を半分しか取り込んでおらず,近藤効果のエネルギースケールを半分あるいはそれ以下に見積もっている可能性があると考えられる.自己エネルギーでバーテックス補正を入れることによって,3次の残りの項を取り入れることはできるが,計算が簡単であるというNCAの特徴が失われてしまう.以下では,高次の骨格ダイアグラムを考慮することなしに,粒子及び正孔の両方の連続的な散乱を取り込む方法の構想について述べる.

仮想的な $f^0$ 中間状態を用いたNCAと $f^2$ 中間状態を用いたNCAを併用することによって,それらの和集合によるresolventを求めることができる.すなわち,2種類のNCA方程式によって,それぞれ正孔または粒子の連続散乱を含むresolventを求め,それらを足した後で共通部分を除けば良い.近藤モデルに関して順に定式化をしていく.

仮想的な $f^0$ 中間状態を用いたNCA方程式は図5.4で表される.この方程式により得られるresolventを $R^{(f_0)}(z)$ ,自己エネルギーを $\Sigma^{(f_0)}(z)$ と呼ぶことにすれば,それらは

$$R^{(f_0)}(z) = [z - \Sigma^{(f_0)}(z)]^{-1}, \quad (\text{C.1})$$

$$\Sigma^{(f_0)}(z) = -2 \int d\epsilon \rho_c(\epsilon) [1 - f(\epsilon)] \tilde{K}^{(f_0)}(z - \epsilon), \quad (\text{C.2})$$

で与えられる.ここで, $\tilde{K}^{(f_0)}(z)$ は相互作用のスピンに依存しない項で,

$$\begin{pmatrix} \tilde{J}^{(f_0)} \\ \tilde{K}^{(f_0)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J \\ 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} J\Pi^{(f_0)}/2 & J\Pi^{(f_0)} \\ J\Pi^{(f_0)}/3 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{J}^{(f_0)} \\ \tilde{K}^{(f_0)} \end{pmatrix}, \quad (\text{C.3})$$

を満たす.ここで,補助的な量

$$\Pi^{(f_0)}(z) = \int d\epsilon \rho_c(\epsilon) f(\epsilon) R^{(f_0)}(z + \epsilon), \quad (\text{C.4})$$

を定義した.式(C.3)の連立方程式を解いて $\tilde{K}^{(f_0)}(z)$ の具体的な表式を示せば,

$$\tilde{K}^{(f_0)}(z) = \frac{-3J^2\Pi^{(f_0)}(z)}{16 + 8J\Pi^{(f_0)}(z)/2 - 3J^2\Pi^{(f_0)}(z)^2}, \quad (\text{C.5})$$

である.これらの式を自己無撞着に解くことによって,正孔の連続散乱を含んだresolvent $R^{(f_0)}(z)$ が得られる.

一方,仮想的な $f^2$ 中間状態を用いる場合は,交換相互作用のダイアグラムを図C.1のように置き換える.そうすれば,図5.1の各ダイアグラムは図C.2のように表せる.したがって,この表示では図C.2(3b)が非交差ダイアグラムになっており,NCAではそのような粒子の連続散乱を含む項を無限次まで足し合わせる.仮想的な $f^2$ 中間状態を用いた場合のresolvent $R^{(f_2)}(z)$ 及び自己エ



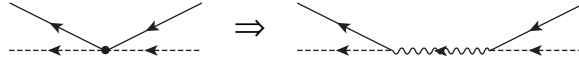


図 C.1: 交換相互作用を仮想的な  $f^2$  中間状態によって表現したダイアグラム .

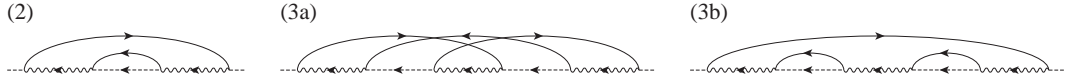


図 C.2: 仮想的な  $f^2$  中間状態を用いて表した 3 次までの resolvent のダイアグラム .

エネルギー  $\Sigma^{(f2)}(z)$  は, 図 5.4 のダイアグラムにおいて伝導電子線を逆向きにした方程式を満たす . それらを数式で表せば ,

$$R^{(f2)}(z) = [z - \Sigma^{(f2)}(z)]^{-1}, \quad (\text{C.6})$$

$$\Sigma^{(f2)}(z) = 2 \int d\epsilon \rho_c(\epsilon) f(\epsilon) \tilde{K}^{(f2)}(z + \epsilon), \quad (\text{C.7})$$

となる . ここで ,  $\tilde{K}^{(f2)}(z)$ ,  $\Pi^{(f2)}(z)$  は

$$\tilde{K}^{(f2)}(z) = \frac{3J^2 \Pi^{(f2)}(z)}{16 + 8J\Pi^{(f2)}(z) - 3J^2 \Pi^{(f2)}(z)^2}, \quad (\text{C.8})$$

$$\Pi^{(f2)}(z) = \int d\epsilon \rho_c(\epsilon) [1 - f(\epsilon)] R^{(f2)}(z - \epsilon), \quad (\text{C.9})$$

で与えられる . 系が粒子・正孔対称の場合 , すなわち  $\rho_c(\epsilon) = \rho_c(-\epsilon)$  の場合 ,  $R^{(f0)}(z)$  と  $R^{(f2)}(z)$  が等しくなることは容易に確かめられる .

$R^{(f0)}(z)$ ,  $R^{(f2)}(z)$  にはそれぞれ正孔 , 粒子の連続散乱が含まれるが , 図 5.1(2) のように正孔と粒子が対になって生成され , そのまま消滅するような項は , 両方の近似における resolvent に含まれる . その共通部分を除く必要があるが , それは図 C.3 で表されるような方程式を解くことによって得られる . すなわち , 2 次の自己エネルギーで resolvent を繰り込まれたものに置き換えればよい . この resolvent を  $R^{(c)}(z)$  とすれば ,

$$R^{(c)}(z) = \frac{1}{z - \Sigma^{(2)}[R^{(c)}(z)]}, \quad (\text{C.10})$$

を満たす . 自己エネルギーは

$$\Sigma^{(c)}(z) \equiv \Sigma^{(2)}[R^{(c)}(z)] = \frac{3}{8} J^2 \int d\epsilon \rho_c(\epsilon) [1 - f(\epsilon)] \int d\epsilon' \rho_c(\epsilon') f(\epsilon') R^{(c)}(z - \epsilon + \epsilon'), \quad (\text{C.11})$$

で与えられる .



図 C.3:  $R^{(f0)}(z)$  と  $R^{(f2)}(z)$  の共通部分からなる resolvent  $R^{(c)}(z)$  の満たす方程式を表すダイアグラム .

これらの 3 種類の方程式で得られる resolvent を組み合わせることによって、粒子及び正孔の両方の連続散乱を無限次まで含んだ resolvent が得られる：

$$R(z) = R^{(f_0)}(z) + R^{(f_2)}(z) - R^{(c)}(z). \quad (\text{C.12})$$

この近似によって得られる resolvent は粒子及び正孔の散乱を対称的に取り込んでいる。しかしながら、この resolvent は自己エネルギーの骨格ダイアグラムから構成されているわけではないので、保存近似になっていない。したがって、実際の物理量、例えば動的帯磁率は resolvent の単純な畳み込み積分によって計算することになる。近藤モデルのように NCA の範囲で帯磁率の計算にパーテックス補正がなければ、この近似においてもそれで良いであろうが、一重項・三重項近藤モデルのように NCA の範囲でパーテックス補正が必要な場合は、この近似において単純な畳み込み積分で得られる物理量の精度には疑問が残る。

以上の枠組みによって得られる  $T$  行列、帯磁率などの物理量が、NCA と比べて良くなる保証はない。厳密解や Fermi 液体論との比較によってこの近似を評価することは興味深い。これに関しては、今後研究の予定である。

## 付録 D 動的帯磁率の方程式の導出

動的帯磁率のパーテックスの満たす方程式 (5.40)-(5.42), あるいは表 5.1 の導出の詳細について述べる. 帯磁率に寄与をする  $(\alpha\alpha', \beta\beta')$  の組を求めるためには, 図 D.1 で表される積を計算する必要がある. それは数式で表すと

$$\sum_{\sigma\sigma'} (\mathbf{X}_{\alpha\alpha'}^\gamma \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}) (\mathbf{X}_{\beta\beta'}^\gamma \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma'\sigma}) = 2\delta_{ij} X_{i,\alpha\alpha'}^\gamma X_{j,\beta\beta'}^\gamma, \quad (\text{D.1})$$

である. ここで,  $i, j = x, y, z$  である. この積は  $(\alpha\alpha', \beta\beta')$  が (i)  $(\alpha\alpha', \alpha'\alpha)$ , (ii)  $(\alpha\alpha', \alpha\alpha')$ , (iii)  $(\alpha\alpha, \beta\beta)$  のときにのみ値を持つ. その略図を図 D.1 にしめす. 式 (D.1) の積を計算すると次のようになる:

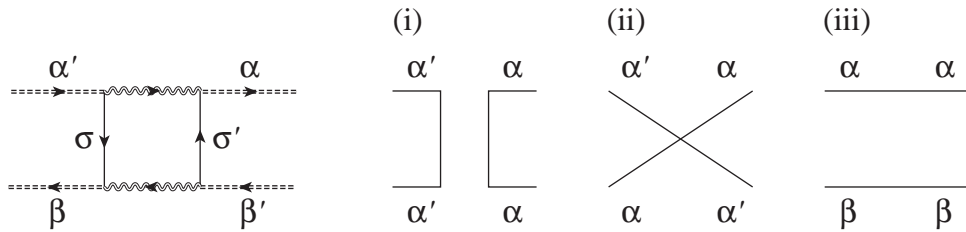


図 D.1: 動的帯磁率の計算において取り入れるべき粒子・正孔ペアのダイアグラムと, それが零にならない  $(\alpha\alpha', \beta\beta')$  の組を表す略図.

$$(i) \quad \sum_{\sigma\sigma'} (\mathbf{X}_{\alpha\alpha'}^t \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}) (\mathbf{X}_{\alpha'\alpha}^t \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma'\sigma}) = 2 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}_{\alpha\alpha'}, \quad (\text{D.2a})$$

$$(ii) \quad \sum_{\sigma\sigma'} (\mathbf{X}_{\alpha\alpha'}^t \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}) (\mathbf{X}_{\alpha\alpha'}^t \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma'\sigma}) = 2 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}_{\alpha\alpha'}, \quad (\text{D.2b})$$

$$(iii) \quad \sum_{\sigma\sigma'} (\mathbf{X}_{\alpha\alpha}^t \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}) (\mathbf{X}_{\beta\beta}^t \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma'\sigma}) = 2 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}_{\alpha\beta}, \quad (\text{D.2c})$$

$$(i) \sum_{\sigma\sigma'} (\mathbf{X}_{\alpha\alpha'}^s \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}) (\mathbf{X}_{\alpha'\alpha}^s \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma'\sigma}) = 2 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{\alpha\alpha'}, \quad (D.2d)$$

$$(ii) \sum_{\sigma\sigma'} (\mathbf{X}_{\alpha\alpha'}^s \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}) (\mathbf{X}_{\alpha\alpha'}^s \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma'\sigma}) = 2 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{\alpha\alpha'}, \quad (D.2e)$$

$$(iii) \sum_{\sigma\sigma'} (\mathbf{X}_{\alpha\alpha}^s \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}) (\mathbf{X}_{\beta\beta}^s \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\sigma'\sigma}) = 0, \quad (D.2f)$$

ここで、基底は  $|\Gamma_1\rangle, |\Gamma_t, +\rangle, |\Gamma_t, 0\rangle, |\Gamma_t, -\rangle$  の順である。

帯磁率に寄与をするダイアグラムを考えると、式 (5.39) より  $\alpha' = \beta = t\pm$  および  $\alpha' = t0, \beta = s$  を考えればよい。 $\alpha' = \beta = t+$  のとき、式 (D.2a) より  $\alpha = \beta' = t+, t0$  である。 $t0$  のときはその次は  $t+$  か  $t-$  になるが、これらは式 (5.39) より絶対値が等しく符号が異なる行列要素を持つので、帯磁率への寄与は足すと零になる。したがって、 $t+$  と  $t-$  は完全に切り離され、方程式は  $t+$  あるいは  $t-$  のみで構成される。 $\alpha' = s, \beta = t0$  のときは、射影演算子  $\tilde{K}_s, \tilde{K}_t$  によって  $\alpha = s, \beta' = t0$  とそのまま変わらない場合と、式 (D.2e) によって  $\alpha = t0, \beta' = s$  と入れ替わる場合がある。以上のことを考慮に入れると、図 5.9 の帯磁率に関する方程式が導かれる。

## 付録E 数値繰り込み群

近藤効果はフェルミ面効果とも呼ばれるように、フェルミ面近傍での低エネルギー励起が重要な役割を果たす。P. W. Anderson は、伝導バンド幅を小さくしていったときの伝導電子と局在電子の結合定数の変化を調べ、低温における系の振る舞いを議論した [55]。ここで、伝導バンド幅を小さくすることは、低エネルギー励起を選び出すこと、すなわち温度を下げることに対応する。低温でフェルミ面近傍の電子が重要になるということは、空間的には広い範囲の電子が重要になるということである。したがって、高温では空間的に不純物に近い電子のみを考えればよく、低温では不純物から離れた電子までを考慮する必要がある。このような考え方で、K. G. Wilson は伝導電子のハミルトニアンを変形し、数値計算を可能にした [56]。それが、数値繰り込み群 (Numerical Renormalization Group; NRG) と呼ばれる方法である。NRG は低温・低エネルギーで非常に精度の良い結果を与える。この章では、Wilson の理論の概略を述べた後、結晶場準四重項における交換相互作用を記述する一重項・三重項近藤モデルに適用する。

### E.1 Wilson の理論

この章では Wilson の表記を用いる。球対称の不純物問題は球面波表示を用いれば、次元問題として表せる。伝導バンド幅を  $2$  ( $D = 1$ ) とし、状態密度は一定値  $1$  ( $\rho_c = 1/D$ ) とし、次のようなハミルトニアンを考える：

$$H = H_K + H_{\text{local}} = \int_{-1}^1 k a_k^\dagger a_k dk + J\rho_c A^\dagger \sigma A \cdot \tau, \quad (\text{E.1})$$

ここで、 $\sigma, \tau$  はそれぞれ伝導スピン、局在スピンに対する演算子である。 $A$  は局在スピンの位置での伝導電子で、

$$A = \int_{-1}^1 a_k dk, \quad (\text{E.2})$$

で定義される。このハミルトニアンに対して先に述べた考え方を適用するために、伝導電子部分に対して 2 段階の変形を行う。まず、Fermi 面近傍の状態をより詳しく見るために、エネルギーを対数的に重みをかけて離散化する。すなわち、 $\Lambda$  を 1 より大きい実数とし、 $k = \pm 1, \pm\Lambda^{-1}, \pm\Lambda^{-2}, \dots$  のように離散化する。基底を  $a_k$  から  $\Lambda^n < k < \Lambda^{n+1}$  の各領域で一定の基底  $a_n$  に変換する。各領域での粒子数は変わらないように規格化をすると、

$$a_k = \sqrt{\frac{\Lambda^n}{1 - \Lambda^{-1}}} a_n, \quad (\text{E.3})$$

と変換すればよい。

次に離散化された基底  $a_n$  からユニタリー変換によって別の基底  $f_n$  に移る。その際、規格化は  $f_n^\dagger f_n + f_n f_n^\dagger = 1$  とする。新しい基底は、伝導電子の運動エネルギー  $H_K$  が  $\epsilon_n(f_n^\dagger f_{n+1} + f_{n+1} f_n^\dagger)$

という形になるように順に決めていくことが可能である． $n$  が大きいとき  $\epsilon_n \sim 1$  であるので，簡単のため  $\epsilon_n$  を落とすと，ハミルトニアンは次のように表せる：

$$\bar{H} \equiv \frac{H}{(1 + \Lambda^{-1})/2} = \sum_{n=0}^{\infty} \Lambda^{-n/2} (f_n^\dagger f_{n+1} + f_{n+1}^\dagger f_n) + \tilde{J} f_0^\dagger \sigma f_0 \cdot \tau, \quad (\text{E.4})$$

ここで，

$$\tilde{J} = \frac{4}{1 + \Lambda^{-1}} J \rho_c, \quad (\text{E.5})$$

である．新しい基底は次のような特徴を持っている．局在電子とは空間的にその近傍にある伝導電子  $f_0$  が相互作用する． $f_0$  はひと周り外の Wannier 軌道  $f_1$  との間に飛び移りを持ち， $f_1$  からさらに  $f_2$  へと飛び移る．重要なことはその飛び移りが外へ行くほど小さくなることである．

数値計算のために，式 (E.4) の和を  $N - 1$  までで止め，因子  $\Lambda^{(N-1)/2}$  をかけたハミルトニアン

$$H_N = \sum_{n=0}^{N-1} \Lambda^{-n/2} (f_n^\dagger f_{n+1} + f_{n+1}^\dagger f_n) + \tilde{J} f_0^\dagger \sigma f_0 \cdot \tau, \quad (\text{E.6})$$

を定義する．実際のハミルトニアンとは

$$\bar{H} = \lim_{N \rightarrow \infty} \Lambda^{-(N-1)/2} H_N, \quad (\text{E.7})$$

の関係がある． $H_N$  は漸化式

$$H_{N+1} = \Lambda^{1/2} H_N + f_N^\dagger f_{N+1} + f_{N+1}^\dagger f_N, \quad (\text{E.8})$$

を満たす．ここで， $H_0 = \Lambda^{-1/2} \bar{H}_{\text{local}}$  である．

仮に， $H_N$  における固有値，固有状態，及び  $f_N$ ， $f_N^\dagger$  の行列要素が求まったとする．その固有状態を  $|k\rangle$  とすると  $H_{N+1}$  の基底は，

$$|k\rangle, f_{N+1,\uparrow}^\dagger |k\rangle, f_{N+1,\downarrow}^\dagger |k\rangle, f_{N+1,\uparrow}^\dagger f_{N+1,\downarrow}^\dagger |k\rangle, \quad (\text{E.9})$$

によって構成できる． $f_N$ ， $f_N^\dagger$  の行列要素が分かっているから， $H_{N+1}$  の行列要素は完全に求まり，対角化によって  $H_{N+1}$  における固有値，固有状態，及びその基底における  $f_{N+1}$ ， $f_{N+1}^\dagger$  の行列要素が求まることになる．その際，基底状態に近い状態のみを残しエネルギーの高い状態を捨てても，低エネルギーの物理量にはほとんど影響しない．このようにして，順にハミルトニアンを求め，遠くの伝導電子を取り込んでいくことができる．これは低エネルギーの情報を取り込むことに等しく，温度を下げることに対応する．

## E.2 一重項・三重項近藤モデルへの適用

結晶場一重項・三重項の準四重項における交換相互作用は，擬スピンを用いて式 (4.25) のように表すことができる．伝導電子部分は近藤モデルと同じ 1 チャンネルなので，局所ハミルトニアンのみを考えればよい．式 (4.25) に Zeeman 項を加えたものを局所ハミルトニアンとする：

$$H_{\text{local}} = H_{\text{exc}} + H_{\text{CEF}} + H_{\text{Zeeman}}. \quad (\text{E.10})$$

各項は Wilson の表記を用いると

$$H_{\text{exc}} = (J_1 \rho_c \mathbf{S}_1 + J_2 \rho_c \mathbf{S}_2) \cdot A^\dagger \mathbf{s} A, \quad (\text{E.11})$$

$$H_{\text{CEF}} = \Delta_{\text{CEF}} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 / D, \quad (\text{E.12})$$

$$H_{\text{Zeeman}} = -g_J \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{J}, \quad (\text{E.13})$$

と書ける．式 (E.11) の交換相互作用は近藤基底で表すと

$$\frac{H_{\text{exc}}}{(1 + \Lambda^{-1})/2} = (\tilde{J}_1 \boldsymbol{\tau}_1 + \tilde{J}_2 \boldsymbol{\tau}_2) \cdot f_0^\dagger \boldsymbol{\sigma} f_0, \quad (\text{E.14})$$

$$\tilde{J}_i = \frac{4}{1 + \Lambda^{-1}} \frac{J_i \rho_c}{4}, \quad (\text{E.15})$$

となる．ここで， $\boldsymbol{\tau}_1$ ， $\boldsymbol{\tau}_2$ ， $\boldsymbol{\sigma}$  はそれぞれ擬スピン 1，擬スピン 2，伝導電子スピンに対するパウリ行列である．同様に，式 (E.12) の結晶場項も

$$\frac{H_{\text{CEF}}}{(1 + \Lambda^{-1})/2} = \tilde{\Delta}_{\text{CEF}} \boldsymbol{\tau}_1 \cdot \boldsymbol{\tau}_2, \quad (\text{E.16})$$

$$\tilde{\Delta}_{\text{CEF}} = \frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \frac{\Delta_{\text{CEF}}/D}{4}, \quad (\text{E.17})$$

のように近藤基底で表せる．式 (E.13) の Zeeman 項は，磁場を  $\mathbf{H} = (0, 0, h)$  とし，式 (4.22) によって  $\mathbf{J}$  を擬スピン表示で表せば

$$\frac{H_{\text{Zeeman}}}{(1 + \Lambda^{-1})/2} = -\tilde{h}[(M_t + M_s)\tau_{1z} + (M_t - M_s)\tau_{2z}], \quad (\text{E.18})$$

$$\tilde{h} = g_J \mu_B \frac{2}{1 + \Lambda^{-1}} \frac{h}{2}, \quad (\text{E.19})$$

となる．

実際に対角化をするときは，全粒子数，全スピンの  $z$  成分が一定の部分空間で行う．局所ハミルトニアンに対する基底と全粒子数，全スピンの  $z$  成分を表 E.1 に示す．その基底でハミルトニアンは以下のように表される：

$$\frac{H_{\text{local}}}{(1 + \Lambda^{-1})/2} = \begin{pmatrix} H_{0-3} & & & \\ & H_{4-7} & & \\ & & H_{8-11} & \\ & & & H_{12-15} \end{pmatrix}, \quad (\text{E.20})$$

$$H_{0-3} = H_{12-15} = \left( \begin{array}{c|cc|c} \tilde{\Delta}_{\text{CEF}} + 2\tilde{h}M_t & & & \\ \hline & -\tilde{\Delta}_{\text{CEF}} + 2\tilde{h}M_s & 2\tilde{\Delta}_{\text{CEF}} & \\ & 2\tilde{\Delta}_{\text{CEF}} & -\tilde{\Delta}_{\text{CEF}} - 2\tilde{h}M_s & \\ \hline & & & \tilde{\Delta}_{\text{CEF}} - 2\tilde{h}M_t \end{array} \right), \quad (\text{E.21})$$

	conduction> local>	粒子数 -3	$2S_z$
0	$ 0\rangle  \downarrow\downarrow\rangle$	-1	-2
1	$ 0\rangle  \downarrow\uparrow\rangle$	-1	0
2	$ 0\rangle  \uparrow\downarrow\rangle$	-1	0
3	$ 0\rangle  \uparrow\uparrow\rangle$	-1	+2
4	$ \downarrow\rangle  \downarrow\downarrow\rangle$	0	-3
5	$ \downarrow\rangle  \downarrow\uparrow\rangle$	0	-1
6	$ \downarrow\rangle  \uparrow\downarrow\rangle$	0	-1
8	$ \downarrow\rangle  \uparrow\uparrow\rangle$	0	+1
7	$ \uparrow\rangle  \downarrow\downarrow\rangle$	0	-1
9	$ \uparrow\rangle  \downarrow\uparrow\rangle$	0	+1
10	$ \uparrow\rangle  \uparrow\downarrow\rangle$	0	+1
11	$ \uparrow\rangle  \uparrow\uparrow\rangle$	0	+3
12	$ \uparrow\downarrow\rangle  \downarrow\downarrow\rangle$	+1	-2
13	$ \uparrow\downarrow\rangle  \downarrow\uparrow\rangle$	+1	0
14	$ \uparrow\downarrow\rangle  \uparrow\downarrow\rangle$	+1	0
15	$ \uparrow\downarrow\rangle  \uparrow\uparrow\rangle$	+1	+2

表 E.1: 一重項・三重項近藤モデルの局所ハミルトニアンに対する基底。↑, ↓は伝導電子スピンを, ↑, ↓は局在擬スピンを表す。

$$H_{4-7} = \left( \begin{array}{c|ccc} \tilde{\Delta}_{\text{CEF}} + 2\tilde{\hbar}M_t & & & \\ +\tilde{J}_1 + \tilde{J}_2 & & & \\ \hline & -\tilde{\Delta}_{\text{CEF}} + 2\tilde{\hbar}M_s & 2\tilde{\Delta}_{\text{CEF}} & 2\tilde{J}_2 \\ & +\tilde{J}_1 - \tilde{J}_2 & & \\ & 2\tilde{\Delta}_{\text{CEF}} & -\tilde{\Delta}_{\text{CEF}} - 2\tilde{\hbar}M_s & 2\tilde{J}_1 \\ & & -\tilde{J}_1 + \tilde{J}_2 & \\ & 2\tilde{J}_2 & 2\tilde{J}_1 & \tilde{\Delta}_{\text{CEF}} + 2\tilde{\hbar}M_t \\ & & & -\tilde{J}_1 - \tilde{J}_2 \end{array} \right), \quad (\text{E.22})$$

$$H_{8-11} = \left( \begin{array}{ccc|c} \tilde{\Delta}_{\text{CEF}} - 2\tilde{\hbar}M_t & 2\tilde{J}_1 & 2\tilde{J}_2 & \\ -\tilde{J}_1 - \tilde{J}_2 & & & \\ 2\tilde{J}_1 & -\tilde{\Delta}_{\text{CEF}} + 2\tilde{\hbar}M_s & 2\tilde{\Delta}_{\text{CEF}} & \\ & -\tilde{J}_1 + \tilde{J}_2 & & \\ 2\tilde{J}_2 & 2\tilde{\Delta}_{\text{CEF}} & -\tilde{\Delta}_{\text{CEF}} - 2\tilde{\hbar}M_s & \\ & & +\tilde{J}_1 - \tilde{J}_2 & \\ \hline & & & \tilde{\Delta}_{\text{CEF}} - 2\tilde{\hbar}M_t \\ & & & +\tilde{J}_1 + \tilde{J}_2 \end{array} \right). \quad (\text{E.23})$$



# 活動記録

## 論文

- "Theory of Crystalline Electric Field and Kondo Effect in Pr Skutterudites"  
Junya Otsuki, Hiroaki Kusunose and Yoshio Kuramoto: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 200.

## 学会及び研究会での発表

- 「Pr スクッテルダイトの結晶場準位と混成相互作用」  
大槻純也, 倉本義夫: スクッテルダイト理論勉強会(京都) 2003, 12/21-23.
- 「結晶場中の  $f^2$  電子配置における混成効果と動力学」  
大槻純也, 楠瀬博明, 倉本義夫: 日本物理学会(青森大学) 2004, 9/12-15.
- 「Pr スクッテルダイトにおける結晶場状態と近藤効果の理論」  
大槻純也, 楠瀬博明, 倉本義夫: スクッテルダイト研究会(神戸大学)ポスターセッション  
2005, 1/6-8.

## 謝辞

本研究は多くの方々からの指導と有益な議論によって進めて来ることができました。倉本義夫教授には修士課程2年間を通して熱心に指導して頂きました。楠瀬博明博士には数値繰り込み群やその他物理全般に関する様々な質問に答えて頂きました。岩佐和晃助教授には中性子散乱に関する実験データを見せて頂いたり、結晶場準位に関する議論をして頂きました。また、櫻井さん、河野さん、Kissさんをはじめとする研究室の方々との日頃からの議論はとても有益なものでした。ここに深く感謝します。最後に、大学院で勉強をさせてくれている両親に感謝します。

## 参考文献

- [1] J. Kondo: Prog. Theor. Phys. **32** (1964) 37.
- [2] Y. Kuramoto: in *Transport and Thermal Properties of f-Electron Systems*, ed. G. Oomi, H. Fujii and T. Fujita, (Plenum Press, New York, 1993) p. 237.
- [3] Y. Shimizu, O. Sakai and Y. Kuramoto: Physica B **206&207** (1995) 135.
- [4] S. Yotsuhashi, K. Miyake and H. Kusunose: J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2001) 389.
- [5] E. D. Bauer, N. A. Frederick, P.-C. Ho, V. S. Zapf and M. B. Maple: Phys. Rev. B **65** (2002) 100506(R).
- [6] Y. Aoki, T. Namiki, S. Ohsaki, S. R. Saha, H. Sugawara and H. Sato: J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 2098.
- [7] Y. Aoki, T. Namiki, T. D. Matsuda, K. Abe, H. Sugawara and H. Sato: Phys. Rev. B **65** (2002) 064446.
- [8] K. Iwasa, L. Hao, M. Nakajima, M. Kohgi, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Sato and T. D. Matsuda: Acta Physica Polonica B **34** (2003) 1117.
- [9] C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirotnani and T. Yagi: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 3218.
- [10] C. H. Lee, H. Matsuhata, A. Yamamoto, T. Ohta, H. Takazawa, K. Ueno, C. Sekine, I. Shirotnani and T. Hirayama: J. Phys.: Condens. Matter **13** (2001) L45.
- [11] K. Iwasa, L. Hao, K. Kuwahara, M. Kohgi, S. R. Saha, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Sato, T. Tayama and T. Sakakibara: to be published.
- [12] K. Takegahara, H. Harima and A. Yanase: J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 1190.
- [13] H. Harima and K. Takegahara: J. Phys.: Condens. Matter **15** (2003) S2081.
- [14] T. Tayama, T. Sakakibara, H. Sugawara, Y. Aoki and H. Sato: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 1516.
- [15] M. Kohgi, K. Iwasa, M. Nakajima, N. Metoki, S. Araki, N. Bernhoeft, J.-M. Mignot, A. Gukasov, H. Sato, Y. Aoki and H. Sugawara: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 1002.
- [16] R. Shiina: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 2257; R. Shiina and Y. Aoki: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 541.
- [17] M. B. Maple, P.-C. Ho, V. S. Zapf, N. A. Frederick, E. D. Bauer, W. M. Yuhasz, F. M. Woodward and J. W. Lynn: J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) Suppl., p. 23.

- [18] K. Kuwahara, K. Iwasa, M. Kohgi, K. Kaneko, S. Araki, N. Metoki, H. Sugawara, Y. Aoki and H. Sato: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 1438.
- [19] H. Sugawara, T. D. Matsuda, K. Abe, Y. Aoki, H. Sato, S. Nojiri, Y. Inada, R. Settai and Y. Ōnuki: Phys. Rev. B **66** (2002) 134411.
- [20] A. Kiss and P. Fazekas: J. Phys.: Condens. Matter **15** (2003) S2109.
- [21] T. Tayama, J. Custers, H. Sato, T. Sakakibara, H. Sugawara and H. Sato: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 3258.
- [22] A. Kiss: private communication.
- [23] H. Sato, Y. Abe, H. Okada, T. D. Matsuda, K. Abe, H. Sugawara and Y. Aoki: Phys. Rev. B **62** (2000) 15125.
- [24] M. T. Hutchings: *Solid State Physics*, ed. F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1964) Vol. 16, p. 277.
- [25] H. Sugawara, S. Osaki, S. R. Saha, Y. Aoki, H. Sato, Y. Inada, H. Shishido, R. Settai, Y. Ōnuki, H. Harima and K. Oikawa: Phys. Rev. B **66** (2002) 220504(R).
- [26] A. J. Freeman and J. P. Desclaux: J. Magn. Magn. Mater. **12** (1979) 11.
- [27] K. Takegahara and H. Harima: private communication.
- [28] H. Takahashi and T. Kasuya: J. Phys. C: Solid State Phys. **18** (1985) 2709.
- [29] B. R. Judd: *Second Quantization and Atomic Spectroscopy* (Johns Hopkins University Press, Baltimore, 1967).
- [30] C. W. Nielson and G.F. Koster: *Spectroscopic Coefficients for the  $p^n$ ,  $d^n$ , and  $f^n$  Configurations* (MIT Press, Cambridge, 1963).
- [31] K. Takegahara, Y. Aoki and A. Yanase: J. Phys. C: Solid State Phys. **13** (1980) 583.
- [32] H. Ishii, K. Obu, M. Shinoda, C. Lee, Y. Takayama, T. Miyahara, T. D. Matsuda, H. Sugawara and H. Sato: J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 156.
- [33] A. Yamasaki, S. Imada, T. Masuda, T. Nanba, A. Sekiyama, H. Sugawara, T. D. Matsuda, H. Sato, C. Sekine, I. Shirotnani, H. Harima and S. Suga: Acta Physica Polonica **B34** (2003) 1035.
- [34] J. K. Lang, Y. Baer and P. A. Cox: J. Phys. F: Met. Phys. **11** (1981) 121.
- [35] Y. Mori, N. Shino, S. Imada, S. Suga, T. Nanba, M. Tomikawa and S. Kunii: Physica B **186-188** (1993) 66.
- [36] S. Tsutsui, K. Kuzushita, T. Tazaki, S. Morimoto, S. Nasu, T. D. Matsuda, H. Sugawara and H. Sato: Physica B **329-333** (2003) 469.
- [37] N. Takeda and M. Ishikawa: J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 868.

- [38] K. Abe, H. Sato, T. D. Matsuda, T. Namiki, H. Sugawara and Y. Aoki: J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002) 11757.
- [39] K. Iwasa: private communication.
- [40] M. Koga and H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 1485.
- [41] D. L. Cox and A. Zawadowski, Adv. Phys. **47** (1998) 599.
- [42] Y. Kuramoto: Z. Phys. B **53** (1983) 37.
- [43] H. Kojima, Y. Kuramoto and M. Tachiki: Z. Phys. B **54** (1984) 293.
- [44] Y. Kuramoto and H. Kojima: Z. Phys. B **57** (1984) 95.
- [45] Y. Kuramoto: Z. Phys. B **65** (1986) 29.
- [46] H. Keiter and G. Morandi: Phys. Rep. **109** (1984) 227.
- [47] N. E. Bickers: Rev. Mod. Phys. **59** (1987) 845.
- [48] S. Maekawa, S. Takahashi, S. Kashiba, and M. Tachiki: J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 1955; S. Maekawa, S. Kashiba, S. Takahashi, and M. Tachiki: in *Theory of Heavy Fermions and Valence Fluctuations*, ed. T. Kasuya and T. Saso, (Springer, New York, 1985) p. 90.
- [49] N. Andrei and C. Destri: Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 364.
- [50] F. C. Zhang and T. K. Lee: Phys. Rev. B **30** (1984) 1556.
- [51] T. Namiki, Y. Aoki, Y. Yamada, T.D. Matsuda, H. Sugawara, and H. Sato: Physica B **312-313** (2002) 825.
- [52] K. Yamada, K. Yosida and K. Hanzawa: Prog. Theor. Phys. **71** (1984) 450.
- [53] S. Kirchner, J. Kroha and P. Wölfle: Phys. Rev. B **70** (2004) 165102.
- [54] O. Sakai, M. Motizuki, and T. Kasuya: in *Core-level spectroscopy in condensed systems*, ed. J. Kanamori and A. Kotani, (Springer, Tokyo, 1988) p. 45.
- [55] P. W. Anderson: J. Phys. C**3** (1970) 2436.
- [56] K. G. Wilson: Rev. Mod. Phys. **47** (1975) 773.