

反強磁性ペロブスカイト型酸化物中の  
キャリアの運動

赤沢 正治

①

反強磁性ペロブスカイト型酸化物中の  
キャリアの運動

The dynamics of a carrier in the  
antiferromagnetic  
Perovskite-type oxides

鹿児島大学大学院工学研究科物質生産工学専攻

赤沢 正治  
Shoji AKAZAWA

# 目次

1	序論	1
1.1	本研究の背景	1
1.2	電子間に強いクーロン相互作用がはたらく系	6
1.3	研究の目的	8
2	モデルと計算方法	10
2.1	スピン-フェルミオンモデル	10
2.1.1	ハバードモデル	10
2.1.2	$t-J$ モデル	10
2.1.3	$d-p$ モデル	11
2.1.4	スピン-フェルミオンモデル(近藤-ハバードモデル)	17
2.2	計算方法;変分法(多体タイト-バインディング法)	17
3	計算結果	21
3.1	フント結合下の電子の運動	21
3.2	フント結合下のホールの運動	28
3.3	近藤結合下のホールの運動	29
4	考察	49
4.1	キャリアのエネルギー分散曲線 $E(k)$	49
4.1.1	フント結合下の電子	49
4.1.2	フント結合下のホール	50
4.1.3	近藤結合下のホール	52
4.2	キャリアのまわりのスピン状態	55
5	結論	56
6	謝辞	57
	参考文献	58

# 1 序論

## 1.1 本研究の背景

数十億年前の地球、原子の海のなかでラン藻は光合成により酸素を吐きだしはじめた。その当時の毒ガス“酸素”は海水中の鉄分と反応し、おびただしい酸化鉄を海底に沈澱させた。やがて、酸素は大気の中にもしみ出し、地球は水の惑星であると同時に酸素の惑星にもなっていき、多くの酸化物が創られた。この結果、現在地球上では元素はほとんどすべて酸化物として存在する。そして数百万年前にやっと現れた人類は、この数千年もの鉄文化の歴史の中で、これら酸化物から純粋な金属を採りだす一方では新たな酸化物を作りだし利用してきた。

このなかでも特に図1に示した $MO_6$  (Mは例えばCuやMn)の8面体つまりCuやMnを6個のOが囲んだ8面体を基本構造にもつペロブスカイト型の酸化物は、電気的には強誘電体から超伝導体まであり、また磁気的にも局在スピン状態からパウリ常磁性まで種々の状態をとり、多様な物性をしめす物質として注目を集めてきた。ところでそもそも“ペロブスカイト”の名前は絶縁体である $CaTiO_3$ に由来するが、おなじ構造をもつ $BaTiO_3$ は古くからよく知られた強誘電体である。そしておよそ十年前に、従来より高い超伝導転移温度 $T_C$ をもつ層状ペロブスカイト型構造のCu酸化物が発見された[1]。たとえば反強磁性絶縁体 $La_2CuO_4$ は、LaをSrで置換してホールをドーピングすると $T_C$ の高い超伝導体になる。 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ の相図を図2に示した[2]。横軸は、ホールのドーピング量 $x$ を表している。 $x$ が0.02をこえたあたりで反強磁性秩序相が消え、 $x \sim 0.05$ から超伝導相が現れ $x \sim 0.15$ で $T_C$ は最高値をとる。そして $x \sim 0.26$ 以上にホールをドーピングすると超伝導相は消え、金属相となる。適当なドーピング量で高い $T_C$ をもつ超伝導が現れるという半導体的側面をもつとても興味深いこの現象を、絶縁相の側からみるか、あるいは金属相の側からみるかは、意見の分かれるところである。本研究は、前者の立場をとった。その後、さらに高い $T_C$ をもつCu酸化物がつつぎつつぎに発見され、現在ではHg系Cu酸化物で $T_C = 135K$ が確認されている。この温度は液体窒素温度 $77K$ をはるかに超え、実用化への期待が高まっている。またペロブスカイト型の反強磁性絶縁体 $LaMnO_3$ は、LaをSrで置換してホールをドーピングすると強磁性金属に変わることが以前から知られていたが、さらに、ホールをドーピングすることにより「負の大きな磁気抵抗効果」や「磁場誘起構造相転移」などの興味ある特性をしめすことが最近発見され、ふたたび大きな注目を集めている[3, 4, 5, 6, 7, 8]。Mn酸化物が磁気抵抗効果を示すことは、 $Mn^{3+}$ イオンと $Mn^{4+}$ イオン間の $3d$ 電子の交換を基にした二重交換相互作用[9, 10]でこれまで理解されてきた。しかし、二重交換相互作用をはじめ確かな理論的根拠を与えるような実験は少なかったが、最近、 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ の完全な相図が得られた[11]。これを図3に示した。横軸は、図2と同様ホールのドーピング量 $x$ である。 $x = 0$ の $LaMnO_3$ は絶縁体であるが、 $x = 0.15 \sim 0.45$ で強磁性の金属になり、さらに $x$ が大きくなると再び反強磁性の絶縁体になる。そして、 $x=1$ の $CaMnO_3$ は反強磁性の絶縁体であるが、ここでCaをLaで置き換えることは電子をドーピングすることを意味する。次に、巨大磁気抵抗効果の実験例を図4に示す[8]。この図は、 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ が $x=0.175$ の場合に、外部磁場をかけるとキュリー温度付近で抵抗率が極端に減少すること

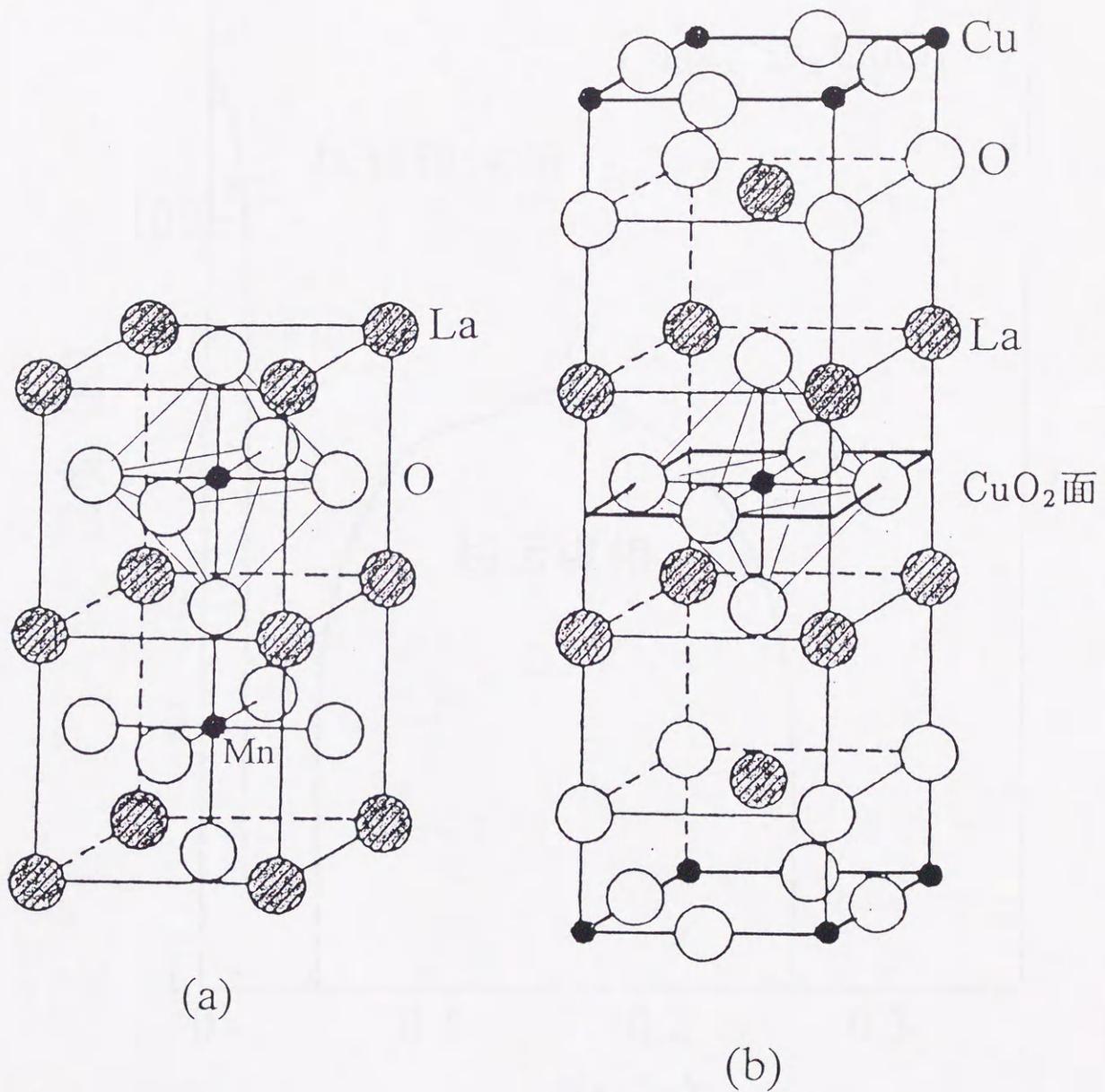


図1.結晶構造。

(a) ペロブスカイト型構造 (Mn 酸化物); Mn を中心にした O 6 個による八面体構造がみられる。(b) 層状ペロブスカイト型構造 (Cu 酸化物); Cu を中心にした O 6 個による八面体構造がみられ、また高温超伝導には太線で囲った CuO<sub>2</sub>面が重要になる。

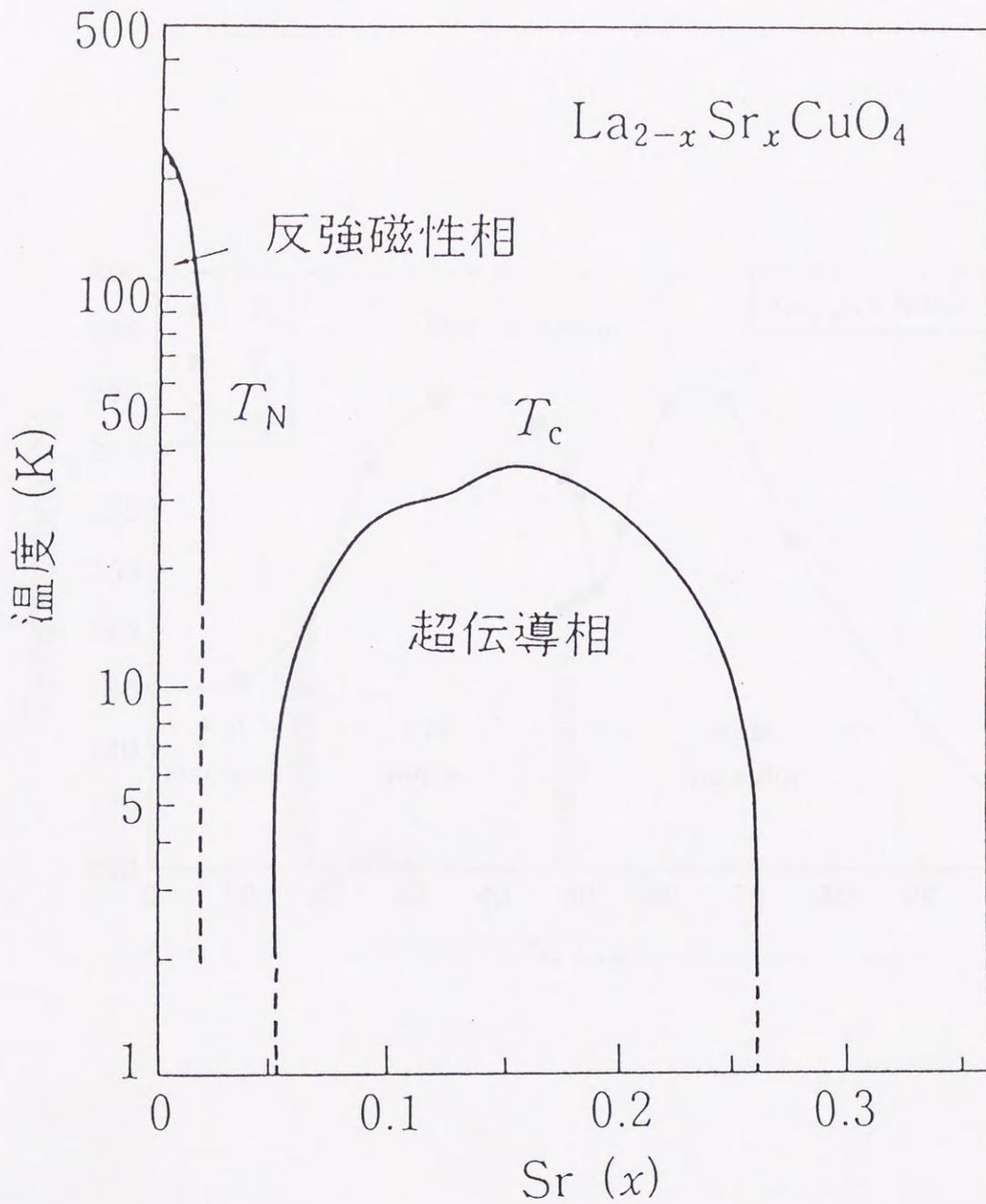


図 2.  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の相図。[2]  
 横軸の  $x$  はホールのドーピング量で、 $x = 0.05 \sim 0.26$  で超伝導になる。

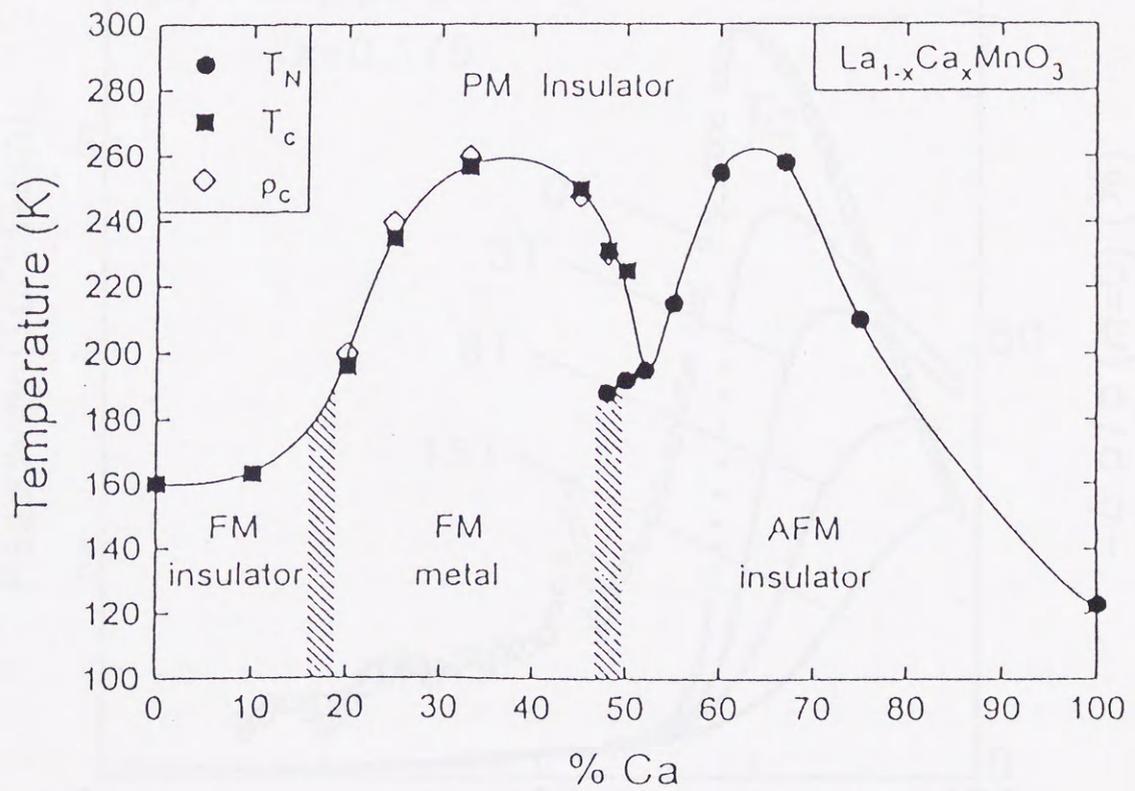


図3.  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の相図。[11]

横軸はホールのドーピング量  $x$  で、 $x = 0.15 \sim 0.45$  で強磁性金属になる。

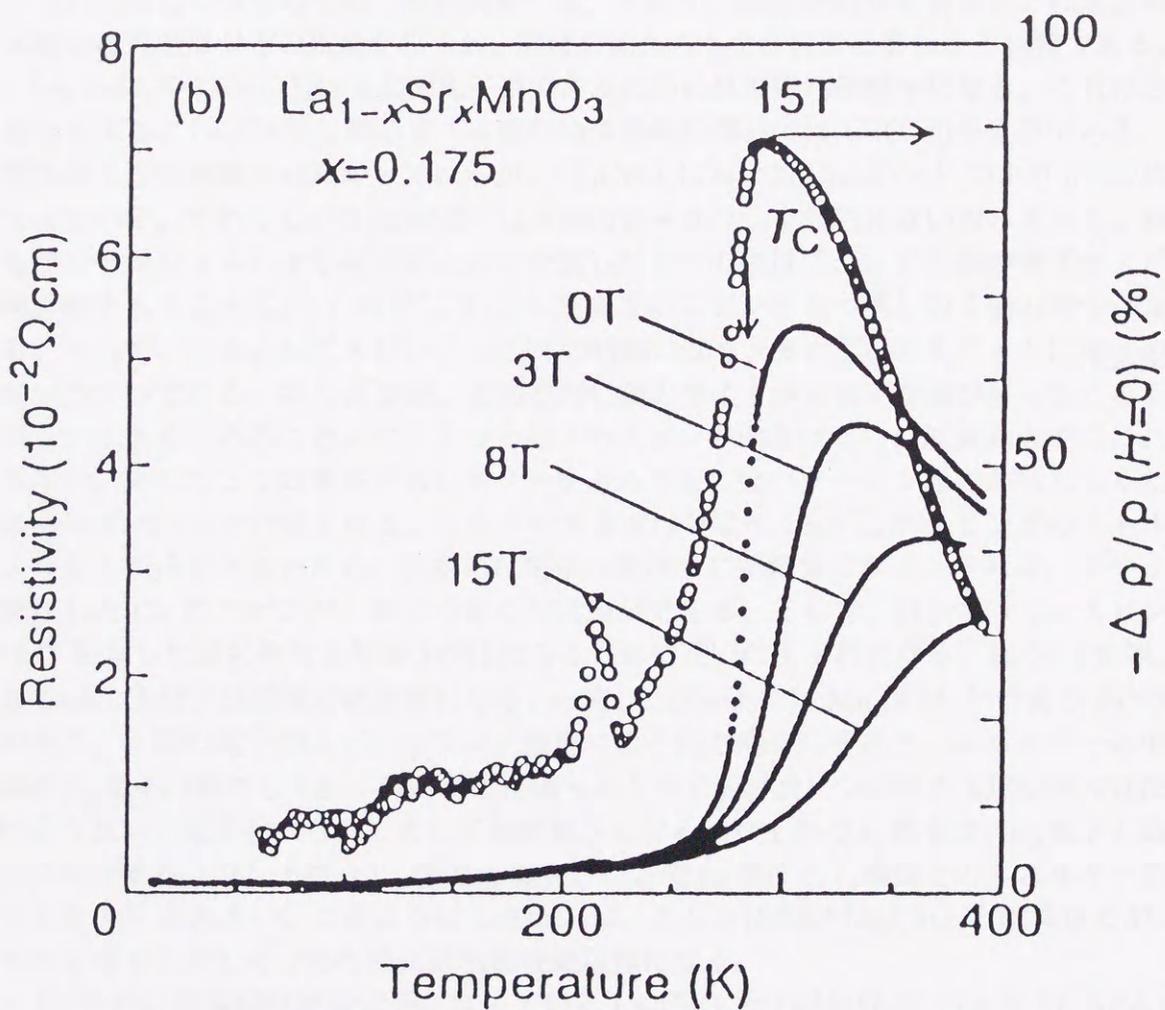


図4.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の  $x = 0.175$  における巨大磁気抵抗効果。[8]

横軸は温度で、縦軸は抵抗率。キュリー温度付近で、外部磁場がないとき ( $0\text{T}$ ) に比べて外部磁場を増していくと ( $3\text{T}$  から  $8\text{T}$  そして  $15\text{T}$ )、抵抗率が極端に減少する。

を示している。また、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ における磁場誘起構造相転移は、巨大磁気抵抗効果がみられるホールのドーピング量近傍で顕著におこる。

## 1.2 電子間に強いクーロン相互作用がはたらく系

このように、ペロブスカイト型の Cu 酸化物と Mn 酸化物は、それぞれ超伝導材料や磁気材料として工学的応用面から興味ある物質である。そしてこれらは本質的に、電子間に強いクーロン斥力がはたらく系（強相関電子系）であり、金属-絶縁体転移あるいは超伝導や巨大磁気抵抗効果などの現象がみられ、理論の面からもまた非常に興味ある物質である。さて、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ や  $\text{LaMnO}_3$ は強相関電子系であるために反強磁性絶縁体になる。それは以下の理由による。 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ に限らず Cu 酸化物高温超伝導体では  $\text{CuO}_2$ 面が重要であることが抵抗率などの実験からわかっているが、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ において Cu は  $\text{Cu}^{2+}$ つまり  $3d^9$ の状態になっている。それで Cu の  $3d$ 軌道には 9 個の電子がフント規則に従いおさまるが、結晶のもつポテンシャルにより縮退がとけて分裂した 5 つの軌道に、まず 5 個の電子がスピンの向きがそろおうように、つづいてこれとは逆向きのスピンをもつ残りの 4 個の電子がおさまる。それで、全体としてスピン  $S = 1/2$ の状態になり、また Cu の各サイトに電子の空席が 1 つずつできる、図 5(a) 参照。この空席に隣のサイトから電子が跳び移ってくるとき、同じサイトを占めることになる 2 つの電子のスピンの向きは互いに反対向きでなければならない。そして 2 つの電子が同じサイトを占めると、強いクーロン斥力がはたらくためにエネルギーは  $U$ だけ高くなる。この  $U$ の大きさはおよそ  $10\text{eV}$  とホッピングのエネルギーよりも 1 桁ほど大きいため、実際には電子は動けずに絶縁体になる。それで、各サイトに局在した Cu のスピンの向きが 1 個ずつ並んだ状態ができる。そして、隣りあう Cu スピン間には  $0$  を介した超交換相互作用  $J$ がはたらくために互いに反平行になる、図 5(b) 参照。つまり  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ は反強磁性の絶縁体になる。一方、 $\text{LaMnO}_3$ では Mn は  $\text{Mn}^{3+}$ つまり  $3d^4$ の状態であり、4 個の電子のスピンの向きはフント規則により同じ向きにそろおう。エネルギーの低い 3 個の  $t_{2g}$ 電子は局在し ( $S = 3/2$ )、また隣りあうサイトのスピンの向きは超交換相互作用  $J$ により互いに反平行になる。そして遍歴電子となる残り 1 個の  $e_g$ 電子は、 $t_{2g}$ 電子と強磁性的に結合する（フント結合）、図 5(c) 参照。ここで  $t_{2g}$ 準位と  $e_g$ 準位とのエネルギー差は、およそ  $1\text{eV}$  と大きい。このように  $\text{LaMnO}_3$ は、スピン状態が  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ とは異なるが、やはり大きな  $U$ とそして  $J$ のために反強磁性絶縁体になる。

$U$ と  $J$ のために反強磁性絶縁状態になっている  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ と  $\text{LaMnO}_3$ に、La を Sr あるいは Ca で置換してホールをドーピングしていくと、それぞれ超伝導状態と強磁性金属状態に変わる。つまりキャリアをドーピングすることにより絶縁体-金属転移がおこるが、その様子は次のように考えられる。電子が反強磁性的に並んだ状態の中にホールがドーピングされ、電子の空席ができると、その隣の電子は  $U$ による制約がないこの空席にとび移ってくることができるようになる。さて、負の電荷をもった電子の運動は正の電荷をもったホールの運動とみることができるので、ホールをキャリアと考えることにする。上に述べたように  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ と  $\text{LaMnO}_3$ ではそれぞれのスピン状態は異なるものの、 $U$ の制約がはずれたホールの運動は同じように考えることができる。しかし、 $U$ の制約がはずれたホールの運動は、パウリの原理だけを考慮すればよいというような単純なものではなく、ホールは回りのスピンを

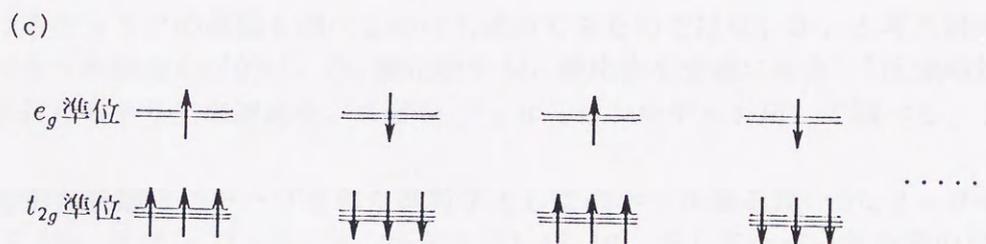
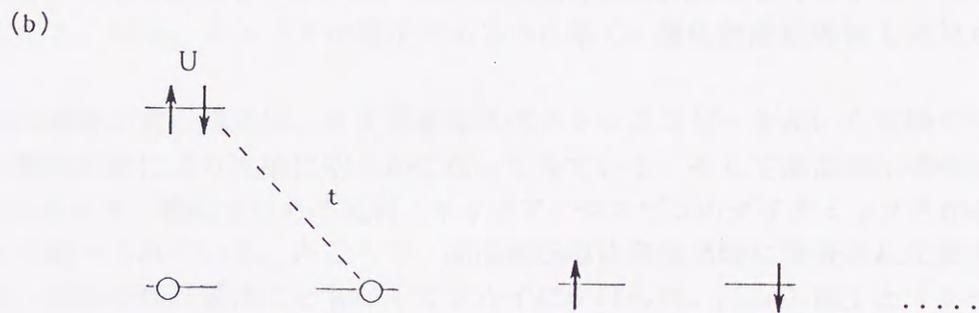
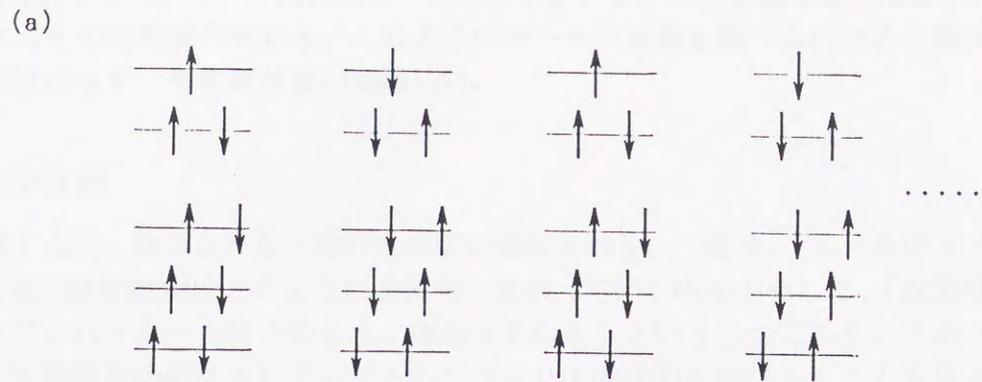


図 5. 電子配置。

(a)  $\text{Cu}3d^9$  ; 一番上の準位には電子は 1 個ずつで、そのスピンは隣り合うサイトで互いに反平行になっている。(b)  $\text{Cu}$  酸化物の場合、上の図 (a) で示した一番上の準位だけに注目する。電子が隣のサイトにホッピング ( $t$ ) するとクーロンエネルギー ( $U$ ) だけ上がる。(c)  $\text{Mn}3d^4$  ;  $e_g$  電子は 1 個で、そのスピンは隣り合うサイトで互いに反平行になっている。また、 $e_g$  電子と  $t_{2g}$  電子の間にはフント結合がはたらいっている。

乱しながら動く。つまり、ホールは決して一定のポテンシャルの中を動くのではなく、ホールの運動に伴ってその背景が変わる。このようにホールの運動を調べるには多体効果を取り入れなければならず、その取り扱いが難しい。

### 1.3 研究の目的

これを整理すると、次のような一般的な問題が提起される。つまり、「ホールのドーピングにより、反強磁性絶縁相はどのように金属相に変わっていくのか」そして、「反強磁性絶縁体中にドーピングされたホールはどのように運動するのか」という二つである。この中から本研究では「反強磁性絶縁体中にドーピングされたキャリアの運動を調べる」ことを目的に選んだ。なおここでキャリアをホールに限定しなかったのは、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ は $x$ が0と1のときは反強磁性絶縁体であり、 $x$ が小さいときのキャリアはホールで、 $x$ が大きいときのキャリアは電子であることを考慮した。また $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は、 $x$ が小さいときはキャリアはホールである。なお、キャリアが電子であるNd系Cu酸化物超伝導体も発見されている。

いま高温超伝導体の電子構造は、さまざまなスペクトロスコープを用いた実験や強相関系モデルでの数値計算により次第に明らかになってきている。そして高温超伝導発現機構へ向けて、低エネルギー励起すなわち電荷（キャリア）やスピンのダイナミクスが多くの人によって調べられている。ところで、高温超伝導体発見当時に発表された数多くの実験データは、試料の高品質化にともなってフルイにかけられ、「 $\text{CuO}_2$ 面」と「クーパー対」が重要なキーワードとして残った。この「クーパー対」をつくる相互作用を何に求めるか、が今後に残された大きな課題になっている。そこで先ず、Cu酸化物におけるホールの運動をスピン-フェルミオンモデルを用いて調べたが、同じ形式のハミルトニアンがMn酸化物におけるキャリアの運動も調べるのにも適用できるのではないかと考え研究を発展させた。つまり本研究の目的は、Cu酸化物やMn酸化物を念頭におき、「反強磁性状態中にドーピングされたキャリアの運動を、スピン-フェルミオンモデルを用いて調べる」ことである。

さて、反強磁性状態中にドーピングされた準粒子としてのホール振る舞いが、 $t-J$ モデル [12, 13, 14, 15, 16]、スピン-フェルミオンモデル [17, 18, 19]、そしてハバードモデル [20, 21] などを用いて、シュウィンガー-ボソン法、厳密対角化法、モンテ-カルロ法そして変分法などの [22, 23] いろいろな手法で調べられている。この中で $t-J$ モデルによると、準粒子のバンド幅は狭く、またエネルギーの最小値を与える運動量は2次元のブリルユアンゾーンで $(\pi/2, \pi/2)$ となる。そして絶縁体である $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ を用いた光電子分光の実験は、この結果を支持している [24, 25]。またCu酸化物に用いられている $d-p$ モデルから、酸素の自由度を無視して得られるスピン-フェルミオンモデル [26, 27, 28, 29] が、妥当なパラメータ領域で $t-J$ モデルと定性的に同じ結果を与えることがわかった [18]、本文のケースC。

本論文の構成は次の通りである。2章で本研究で用いるモデルと計算方法にふれ、キャリアのエネルギーとスピン相関について得られた計算結果を3章で述べる。4章では得られた計算結果の中からおもにキャリアの波数 $k$ に対するエネルギー分散曲線 $E(k)$ について考察するが、特に最低エネルギーバンドの $E(k)$ はキャリアの種類に大きく依存するこ

とが分かった。5章で本研究のまとめをし、今後の課題について述べる。

### 2.1.1 論文の構成

#### 2.1.1.1 論文の構成

本書は、第1章から第5章まで構成されている。第1章は、本研究の背景と目的、第2章は、研究の動機と意義、第3章は、研究の手法と方法、第4章は、研究の結果と考察、第5章は、研究のまとめと今後の課題について述べている。

#### 2.1.1.2 論文の構成

この論文は、第1章から第5章まで構成されている。第1章は、本研究の背景と目的、第2章は、研究の動機と意義、第3章は、研究の手法と方法、第4章は、研究の結果と考察、第5章は、研究のまとめと今後の課題について述べている。

#### 2.1.1.3 論文の構成

この論文は、第1章から第5章まで構成されている。第1章は、本研究の背景と目的、第2章は、研究の動機と意義、第3章は、研究の手法と方法、第4章は、研究の結果と考察、第5章は、研究のまとめと今後の課題について述べている。

#### 2.1.1.4 論文の構成

この論文は、第1章から第5章まで構成されている。第1章は、本研究の背景と目的、第2章は、研究の動機と意義、第3章は、研究の手法と方法、第4章は、研究の結果と考察、第5章は、研究のまとめと今後の課題について述べている。

## 2 モデルと計算方法

### 2.1 スピン-フェルミオンモデル

#### 2.1.1 ハバードモデル

Cu 酸化物や Mn 酸化物は強相関電子系であり、Cu イオンや Mn イオンの 3d 電子は、イオン核に比較的強く局在している。そこで先ず、強相関系を記述するのに最も基本的なハバードモデルについて述べる。ハバードモデルでは、各格子点のイオンにはそれぞれ電子が 1 個ずつ存在し、電子は隣の格子点へ跳び移るエネルギー  $t$  をもっているものの、隣の格子点から電子が跳び移ってきて 1 つの格子点にさらにもう 1 個の電子がつけ加わると強いクーロン斥力のためにエネルギーが  $U$  だけ上がる、とする。これを表すハミルトニアンは次式で与えられる。

$$\hat{H}_H = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + H.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1)$$

$$n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \quad (2)$$

ここで、 $c_{i\sigma}^\dagger$  は  $i$  番目の格子点におけるスピン  $\sigma$  をもつ電子の生成演算子で、 $c_{i\sigma}$  は消滅演算子である。また  $\langle i,j \rangle$  は隣りあう格子点を表す。いまもし  $U \gg t$  とすると、各格子点にいる電子は隣の格子点に移ることができない。これを一体的な描像で考えると、各格子点に 1 個の電子が存在する満たされたバンド (lower Hubbard band) と、各格子点に 2 個の電子が存在するときのバンド (upper Hubbard band) の間には、ギャップができることになる。そのために電子の数と格子点の数が同じならば (half-filling) 電子は動くことができず、この系は絶縁体になる (モット-ハバード型絶縁体)。しかし電子は量子力学的なしみ出しによりわずかながら動けるが、量子力学的なしみ出しにより動くためには、パウリの原理より、隣りあっている電子のスピンは互いに反平行になっていなければならない。それでモット-ハバード型絶縁体は反強磁性状態になっている。さて、この状況の中にホールがドーピングされると、電子はクーロン斥力  $U$  の影響を避けるようにして、しかしパウリ原理の制約は受けながら運動することになる。

#### 2.1.2 $t-J$ モデル

次に、反強磁性体中にドーピングされたホールの運動を、ハバードモデルから  $U \gg t$  のとき摂動的に導かれる  $t-J$ モデルで考察する。ホールが隣のスピンと場所を交換するエネルギーを  $t$ 、スピン間にはたらく反強磁性交換相互作用を  $J$  とすると、 $t-J$ モデルのハミルトニアンは次式で与えられる。

$$\hat{H}_{t-J} = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} (\tilde{c}_{i\sigma}^\dagger \tilde{c}_{j\sigma} + H.c.) + J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (3)$$

$$\tilde{c}_{i\sigma}^\dagger = (1 - n_{i-\sigma}) c_{i\sigma}^\dagger \quad (4)$$

ここで、 $c_{i\sigma}^\dagger$  は  $i$  番目の格子点にスピン  $\sigma$  の電子が存在しないときにのみスピン  $\sigma$  の電子は動けることを示す (二重占有禁止)。つまり、 $c_{i\sigma}^\dagger$  と  $c_{i\sigma}$  はフェルミ演算子ではない。また  $S_i$  は  $i$  番目の電子のスピン演算子である。なお、 $J \sim 4t^2/U$  であるが、Cu 酸化物高温超伝導体では、ハバードモデルの場合と異なり  $t$  と  $J$  の大きさが同程度であり、電荷とスピンの強く結合している。それで  $t$ - $J$  モデルは Cu 酸化物高温超伝導体に対する最も基本的なモデルになると考えられる。実際、 $t$ - $J$  モデルは Cu 酸化物の理論的研究で多くの重要な知見を提供する [12, 13, 14, 15, 16]。

そこで、本研究で得られた結果を考察するとき  $t$ - $J$  モデルから得られる結果を参考にしたので、 $t$ - $J$  モデルにおける反強磁性状態中のホール運動の結果の一例 [12] を紹介する。 $t$ - $J$  モデルでは、各サイトに 1 個ずつある局在スピンが互いに反平行に並んだ状態中にドーパされたホールの運動を取り扱う。図 6(0) にこのホッピング過程の一例を示したが、矢印は局在スピンをそして○印はドーパされたホールを表している。ホールが反強磁性状態の局在スピンの中を動くとき、ホールと入れ替わりに動いたスピンは、そのサイトでの本来のスピン向きとは逆向きの状態になっている。しかし、これが隣り合わせに 2 個できたところで反強磁性量子スピン揺ぎ ( $J$ ) により、元の状態に修復される。こうしてホールは局在スピンの揺ぎと共鳴しながら運動していく。図 7(a) は、図 6(0) のようなスピン状態をさらに数多く用意し、 $J/t = 0.4$  のときの、エネルギー分散曲線  $E(k)$  である。そして図 7(b) は、用意するスピンの状態数を変えたときに図 7(a) の一番底にみられるコヒーレントなバンドの形状の変化を表したものである。また図 7(c) は、最低エネルギーバンドのバンド幅  $W = E_0(0,0)/t - E_0(\pi/2, \pi/2)/t$  の  $J/t$  依存性である。ホールが量子スピン揺らぎを利用して動く過程に、プラケットを回る (いわゆる Trugman 径路、図 8(a) 参照)  $3/2$  回転の効果による第 2 隣接格子点へのホールのホッピングもつけ加わると (用意するスピン状態の数を例えば 17 から 49 に増やす)、波数  $k = (\pi/2, \pi/2)$  が基底状態になる。そして用意するスピン状態数を 49 から 141 さらに 389 に増やしても、バンドの形状に細かい構造が現れるものの定性的な結果は変わらない。バンド幅は、量子スピン揺ぎが大きくなるにつれておよそ  $2J/t$  のオーダーで大きくなっていくが、 $J/t = 1$  あたりで最大となり、さらに大きくなると逆向きになった局在スピンによるエネルギー損により逆にしだいに減っていく。また、反強磁性スピン揺ぎが非常に小さいときは  $W < 0$  となり波数  $k = (0, 0)$  が基底状態になるが、これはホールがプラケットを動くことによるものである。

### 2.1.3 $d-p$ モデル

さて、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  は反強磁性絶縁体であり、Cu の  $3d$  軌道を基にした  $t$ - $J$  モデルが良い近似になるであろうことは予想される。しかし、La を Sr で置換するとホールは O の  $2p$  軌道にドーパされるので、Cu の  $3d$  軌道だけでなく O の  $2p$  軌道も考慮しなければならず、2 バンドモデルが必要になる。こうして導入されたモデルが  $d-p$  モデルである。しかし  $d-p$  モデルでは、 $d$  軌道上のクーロン相互作用、 $p$  軌道上のクーロン相互作用、 $d$  軌道のホールと  $p$  軌道のホールが隣りあっているときにはたらくサイト間クーロン相互作用、 $d$  軌道と  $p$  軌道の一体エネルギーの差、隣りあう  $d$  軌道と  $p$  軌道の間の特ランスファーそし

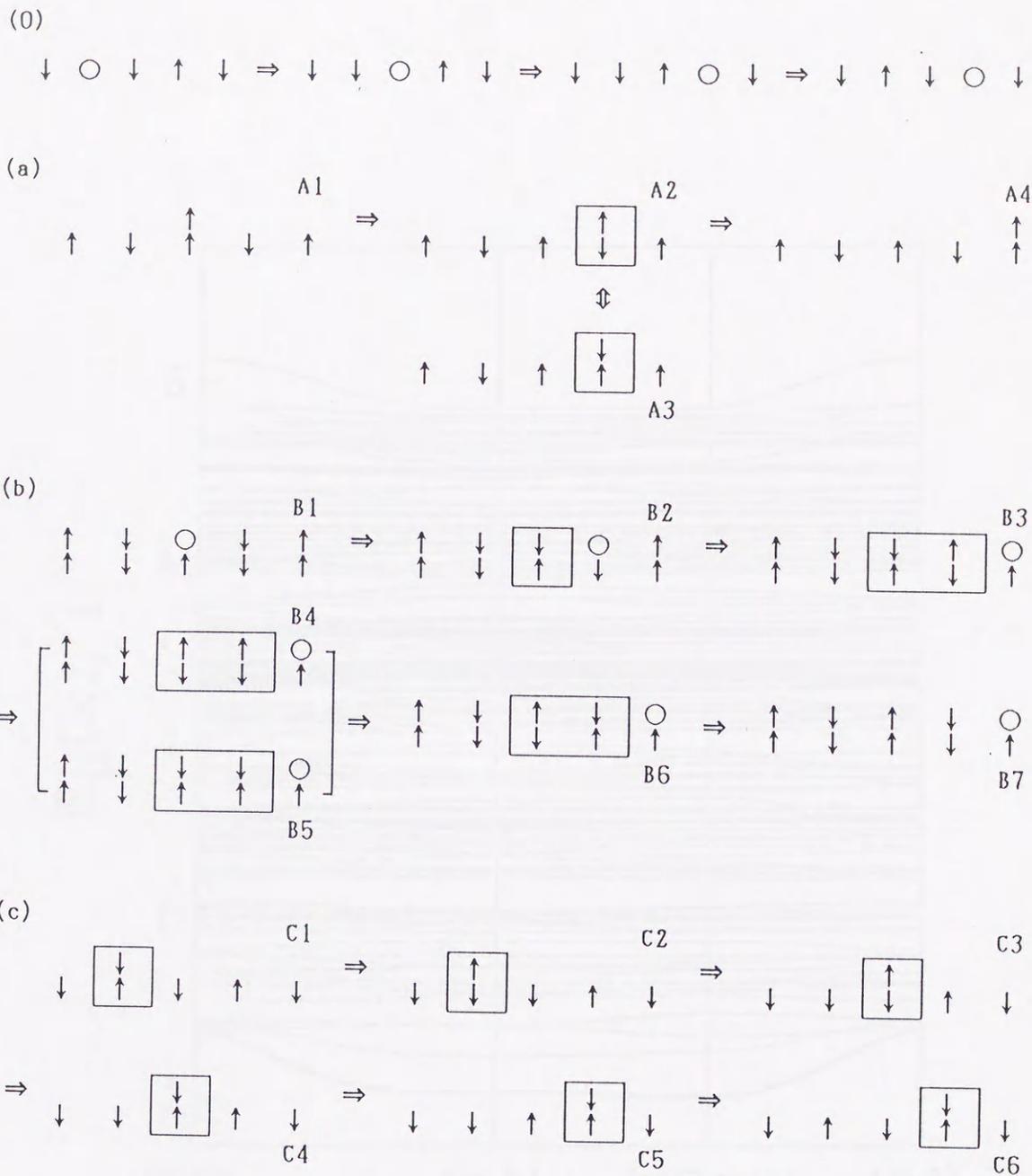


図6. キャリアのホッピング過程の一例。

(0)  $t-J$ モデルの場合、矢印はスピンを○印はホールを表している。(a) フント結合がはたらき、キャリアとなる電子密度が小さい極限 (ケースA)。(b) フント結合がはたらき、キャリアとなるホール密度が小さい極限 (ケースB); ○印はホールを表している。(c) 近藤結合がはたらき、キャリアとなるホール密度が小さい極限 (ケースC); ホール描像になっている。なお (a)、(b)、(c) で上段の矢印はフェルミオン、下段の矢印は局在スピンを表している。四角で囲まれたスピ対は互いに反平行になっている。

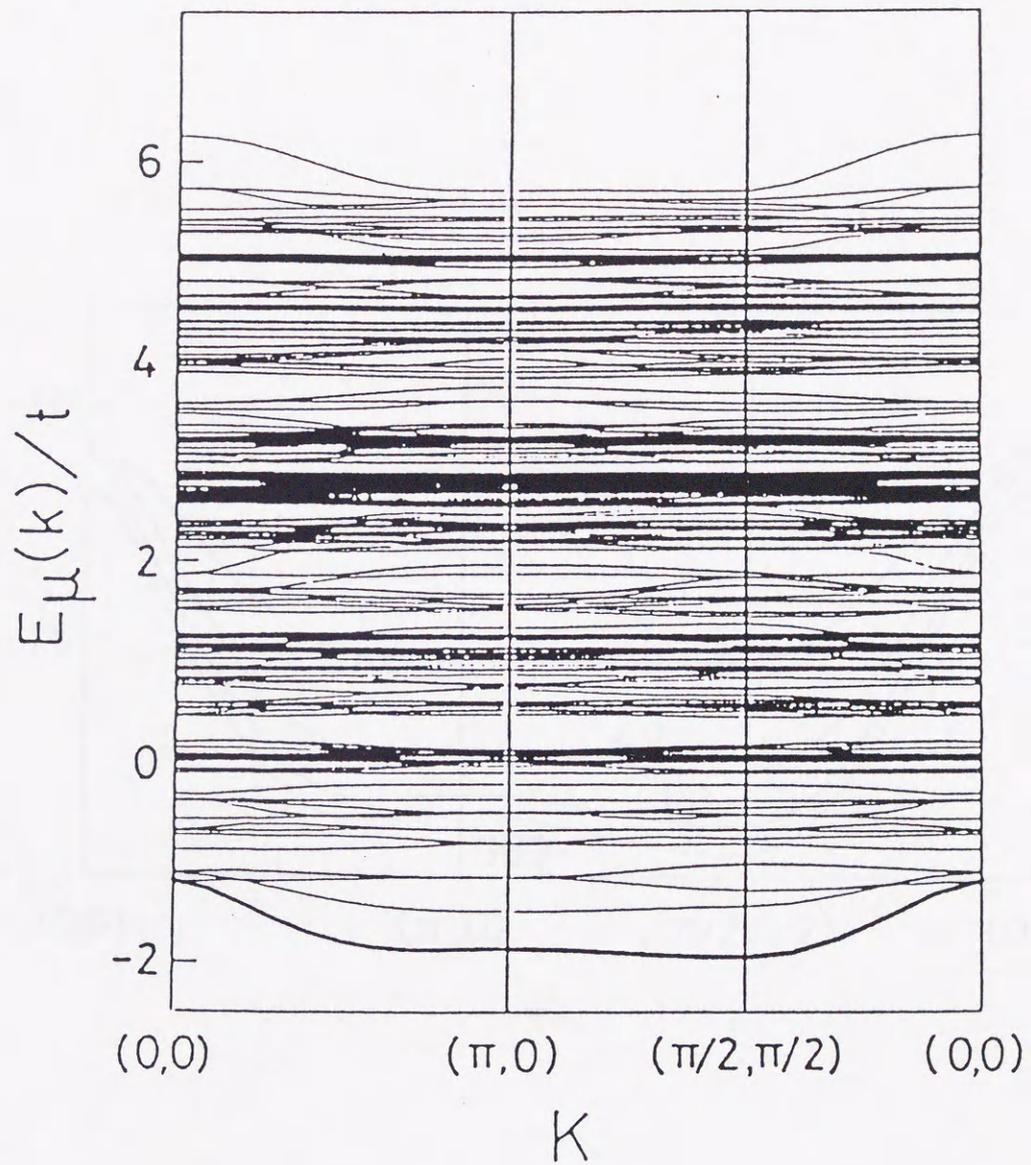


図7.t-Jモデルにおけるホールの運動の結果の一例。[12]  
 (a)  $J/t = 0.4$  のときのエネルギー分散曲線  $E(k)$  の全体図。

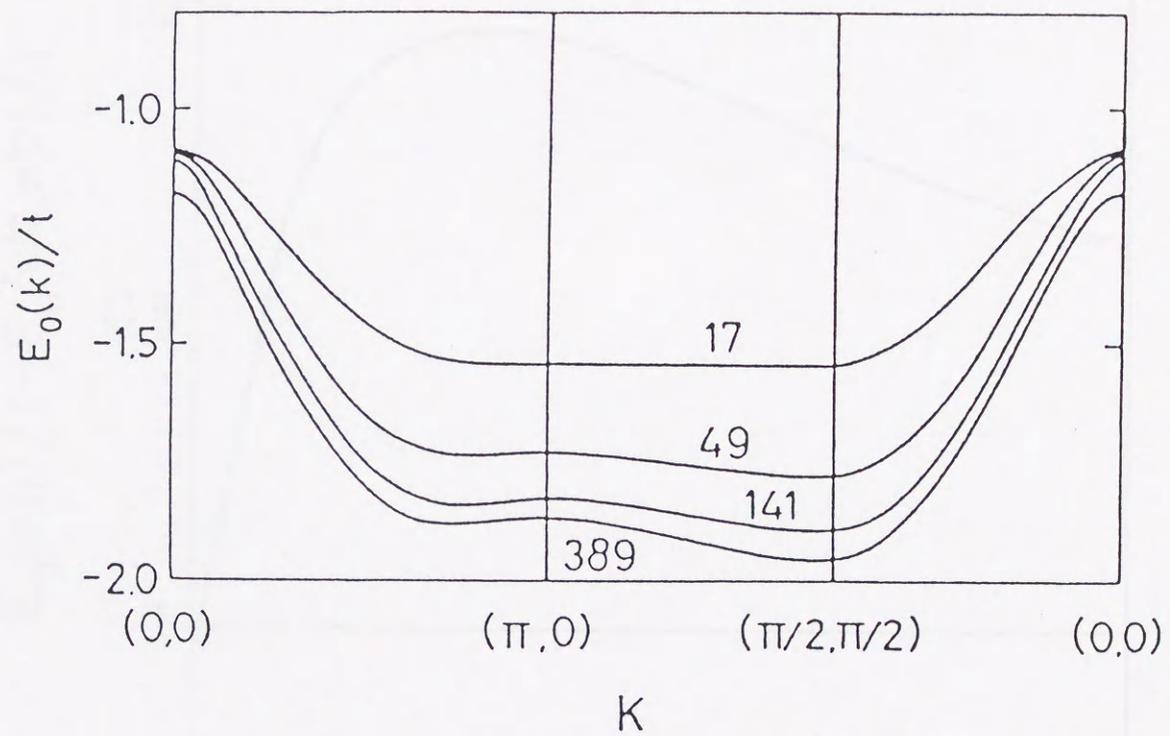


図7.t-Jモデルにおけるホールの運動の結果の一例。[12]

(b)  $J/t = 0.4$  のときの最低エネルギーバンドの基底ベクトルの数（図中の数字）に対する依存性。

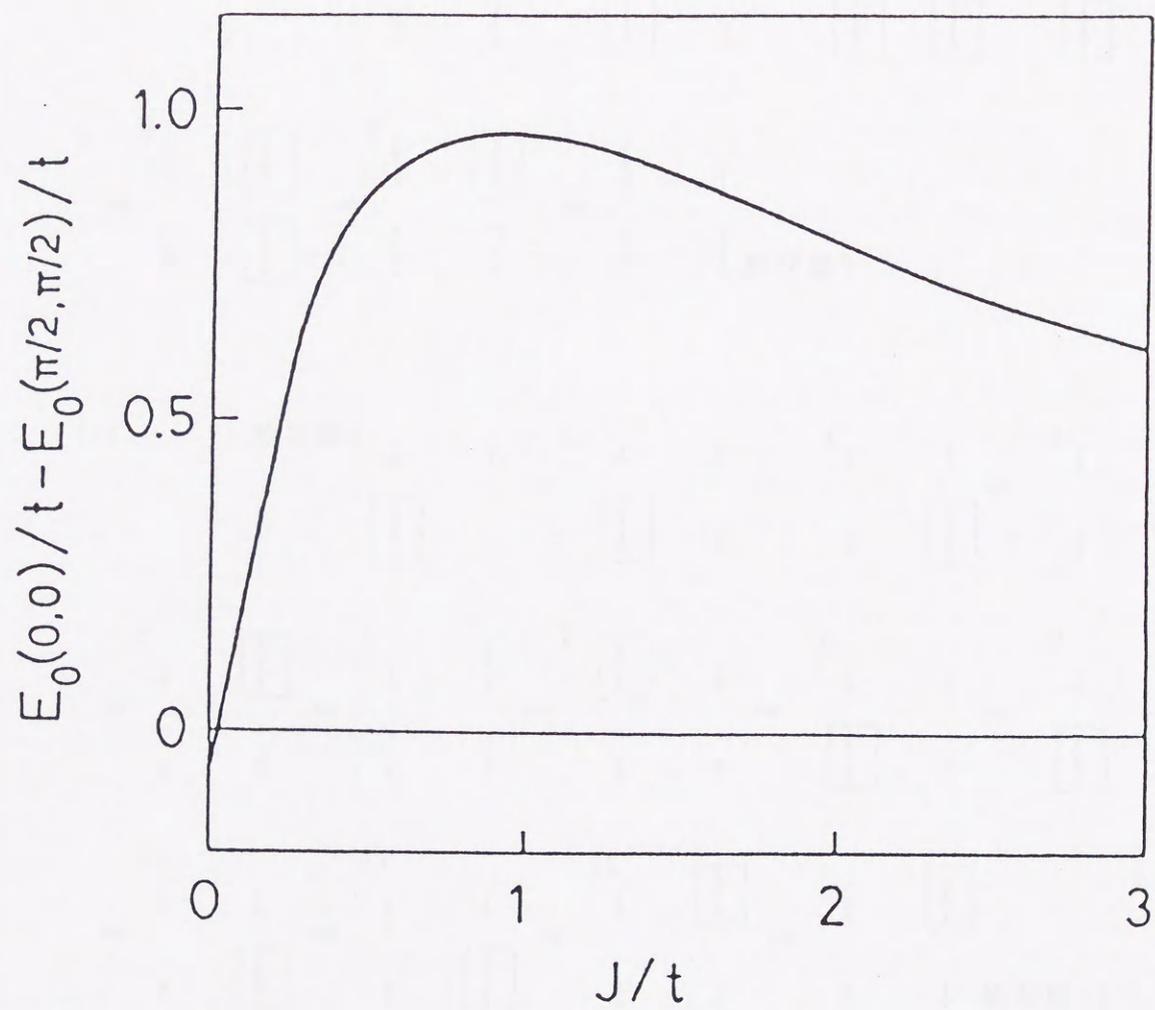


図 7.  $t-J$  モデルにおけるホールの運動の結果の一例。[12]  
 (c) 最低エネルギーバンドのバンド幅の  $J/t$  依存性。

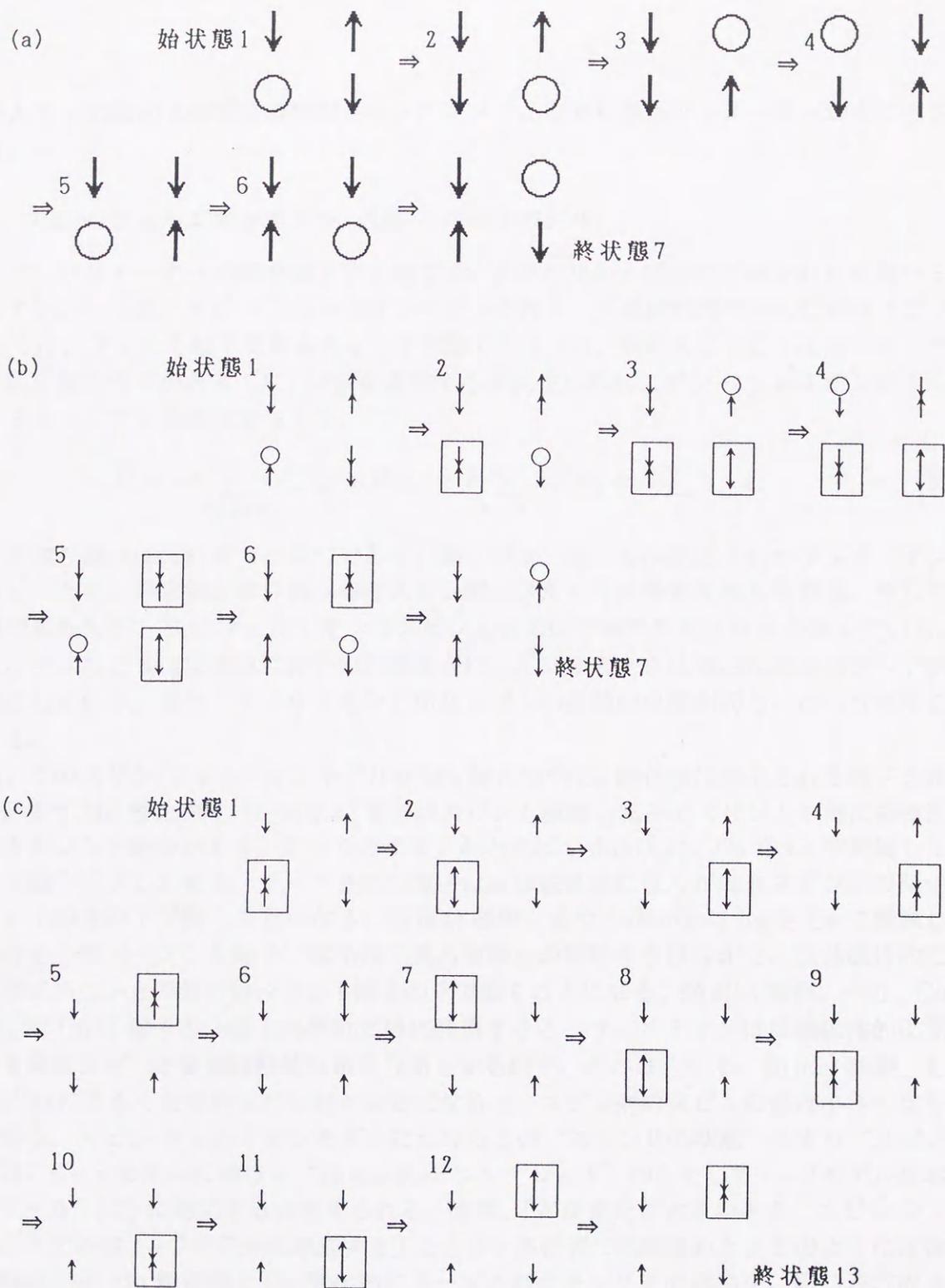


図8. プラケット3/2回転(トラッグマン径路)。

キャリアは  $J \sim 0$  のときも、プラケットを3/2回転して第2隣接サイトにホッピングできる。なお四角で囲んだスピン対は互いに反平行になっている。(a)  $t-J$ モデル。(b) キャリアと局在スピンの上にフント結合がはたらくとき。(c) キャリアと局在スピンの上に近藤結合がはたらくとき。キャリア(ホール)はスピンとの間にシングレット状態を保ち続ける。

て隣りあう  $p$  軌道同士の間での直接のトランスファー、と取り扱うパラメーターがとても多くなる。

#### 2.1.4 スピン-フェルミオンモデル (近藤-ハバードモデル)

そこで、パラメーターの数を減らす目的で  $d-p$  モデルから摂動的に導かれた有効ハミルトニアンの一つに、スピン-フェルミオンモデルがある。反強磁性的に並んだ局在スピンの中を ( $J$ )、フェルミ粒子であるキャリアが動くとき ( $t$ )、局在スピンとフェルミオンのスピン間に相互作用がある ( $K$ ) 状況を表現する単純化されたスピン-フェルミオンモデルでのハミルトニアンを次式で与える。

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} (\tilde{c}_{i\sigma}^\dagger \tilde{c}_{j\sigma} + H.c.) + J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + K \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (5)$$

演算子の取り扱いはこれまでと同じである。第1項は二重占有が禁止されたフェルミオンのホッピングを、第2項は隣りあう局在スピン間にはたらく反強磁性相互作用を、そして第3項は局在スピン  $\mathbf{S}_i$  とフェルミオンのスピン  $\mathbf{s}_i$  との間の磁氣的相互作用を表している。なお、 $K > 0$  のときは反強磁性結合の近藤結合に、 $K < 0$  のときは強磁性結合のフント結合に対応している。また、フェルミオンと局在スピンの空間的位置が同じ、という仮定をしている。

次に、このスピン-フェルミオンモデルが Mn 酸化物や Cu 酸化物に適用される様子を説明する。まず Mn 酸化物では、局在  $t_{2g}$  電子のスピンと遍歴  $e_g$  電子のスピンとの間に強磁性結合つまりフント結合があり、 $K < 0$  とする。たとえば  $\text{CaMnO}_3$  に、Ca を La で置換して電子を1個ドーブした場合、ドーブされた電子は反強磁性的に並んだ局在スピンとの間の強いフント結合の下で動くことになる、図 6(a) 参照。また  $\text{LaMnO}_3$  に La を Ca で置換してホールを1個ドーブした場合、電子は二重占有禁止の制約を受けながら、反強磁性的に並んだ局在スピンとの間の強いフント結合の下で動くことになる、図 6(b) 参照。一方、Cu 酸化物では Cu  $3d$  電子の一番上の準位だけに注目すると、フェルミオンは反強磁性的に並んでいる局在スピンと反強磁性的な相互作用をするので、 $K > 0$  とする、図 6(c) 参照。もし  $K$  が十分に大きく反平行スピン対が安定になると、スピン対のスピン値は小さくなり 0 に向かう。スピン-フェルミオンモデルにおけるこの“スピン 0 の状態”つまり“スピンの穴”は、 $d-p$  モデルにおける“Zhang-Rice シングレット” [30] そして  $t-J$  モデルにおける“ホール” [12] に対応すると考えられる。実際、「 $K$  が十分に大きいとき、スピン-フェルミオンモデルは  $t-J$  モデルに対応する」ことが、本研究で確認された。このように反強磁性絶縁状態の Mn 酸化物と Cu 酸化物にドーブされたキャリアの運動を、同じ表式のスピン-フェルミオンモデルのハミルトニアンで調べることができる。

## 2.2 計算方法；変分法（多体タイト-バインディング法）

「反強磁性絶縁状態の Mn 酸化物と Cu 酸化物にキャリアをドーブすると金属状態に変わる」という実験事実を出発点にして、「反強磁性状態中にドーブされた1個のキャリアの運動をスピン-フェルミオンモデルを用いて調べる」のが本研究の目的である。キャリアの

タイプの違いによる運動の違いを調べるために、次の3つのケースにわけて、キャリアのエネルギー  $E(k)$  とキャリア近傍のスピン状態を計算した。

- (ケースA)  $K < 0$  で、キャリアは電子の場合
- (ケースB)  $K < 0$  で、キャリアはホールの場合
- (ケースC)  $K > 0$  で、キャリアはホールの場合

これまで述べてきたように、キャリアは回りのスピンを乱しながら動くためキャリアの運動の計算には多体効果を取り入れなければならないので、計算を簡単にするために3つのケースともに、2次元正方格子とスピン  $S = 1/2$  を仮定した。なお、本手法を3次元に拡張しても定性的には同じ結果が得られる。

ケースBつまりフント結合下でのホールの運動を例にとり、計算方法について説明する。図6(b)に1次元の場合のホールのホッピング過程の一例を示した。ここで、下段の矢印は局在スピンを、上段の矢印は遍歴電子(フェルミオン)のスピンを表す。また○印はドーブされたホールである。つまりこの例は、 $\uparrow$ スピンの  $e_g$  電子が1個取り去られた、つまり $\uparrow$ スピンのホールが1個ドーブされた状態を始状態としている。ドーブされたホールが隣のサイトにホッピングすると、ホールが元いたサイトにはフェルミオンのスピンと局在スピンの間に反平行スピン対ができる(図中に四角で囲んだスピン対)。いまフント結合を考えるので、ホールの運動に伴って磁気エネルギーは高くなる。そしてさらにホールが隣のサイトにホッピングすると、運動エネルギーの得よりも磁気エネルギーの損はさらに大きくなり、このままではホールはやがて動けなくなる。それで、ホールをさらに動かすには別のプロセスが必要になる。その具体的なプロセスについては後で説明する。このようにホールの運動に伴ってホールの回りのスピン状態が変わるので、ホールの運動を調べるには多体効果を計算にとり入れなければならない。ところで、計算が難しい多体効果を取り扱う方法として、10サイト程度の小さいサイズでの厳密対角化法やモンテ-カルロ法そしてシュウィンガー-ボソン法などがあるが、本研究では変分法(多体タイト-バインディング法)を用いた。そして変分関数を構成する基底ベクトルは、ホールの運動に伴ってできる多くのスピン状態の中からホールの運動に基本的に深く関わるものだけを選んだ。それを  $|i, \nu\rangle$  と表す。 $i$  はホールの位置を、そして  $\nu$  はホールの回りのスピン状態を表している。基底ベクトルは、例えば次のようにして作られる。まず、反強磁性状態にある局在スピンとフント結合している遍歴電子の中から  $i$  サイトの  $\uparrow$  スピンの電子を1個取り去り、ホールを1個ドーブした状態(図6(b)のB1)を始状態として、これを  $|i, 1\rangle$  と表す。つぎに、ホールを隣の  $j$  サイトに動かす。すると、ホールが元いたサイトには遍歴電子と局在スピンの間に反平行のスピン対ができる(図6(b)のB2)。この状態を  $|j, 2\rangle$  と表す。つまり、

$$\hat{H}_t |i, 1\rangle = |j, 2\rangle \quad (6)$$

$$\hat{H}_t = -t \hat{c}_{j\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i\uparrow} \quad (7)$$

である。さらにホールが  $j$  サイトから隣の  $k$  サイトにホッピングし、反平行のスピン対が2個できた状態(図6(b)のB3)を  $|k, 3\rangle$  と表す。

$$(\hat{H}_t)^2 |i, 1\rangle = |k, 3\rangle \quad (8)$$

ここで、最初ホールがいたサイトで、フェルミオンと局在スピンの向きが互いに反平行のままその向きが互いに逆に変わる過程を考える。新しくできた状態を  $|k, 4\rangle$  と表すと (図 8(b) の B4)、

$$\hat{\mathcal{H}}_K(\hat{\mathcal{H}}_t)^2|i, 1\rangle = |k, 4\rangle \quad (9)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_K = K\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{s}_k \quad (10)$$

である。さらに同様の操作を順次くりかえし、ホールの運動に必要なスピン状態をたくさん用意する。なお、ホールが2回ホッピングすると、ホールが動いた跡には反平行スピン対が2組できる。このようにホールが動くときエネルギーの高い状態がその跡にはのこり、ホールは次第に動きにくくなっていく。しかしここで、まず  $(\hat{\mathcal{H}}_K)^2$  でフェルミオンが元のスピン状態に戻り、さらに次式で示した  $\hat{\mathcal{H}}_J$  により局在スピンも元のスピン状態に戻ると、

$$\hat{\mathcal{H}}_J = J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (11)$$

ホールの運動によって生じた磁気エネルギーの損はなくなる、(図 6(b) の B7 の状態で  $|k, 7\rangle$  と表す)。それで、このあとホールはさらに運動を続けることができる。この全過程は、

$$\hat{\mathcal{H}}_J(\hat{\mathcal{H}}_K)^2(\hat{\mathcal{H}}_t)^2|i, 1\rangle = |k, 7\rangle \quad (12)$$

である。このような基底ベクトルの作り方から類推できよう、ホールの位置を指定してもホールの回りのスピン状態をいろいろな状態にとれる。そこで計算を簡単にするために、予想される数多くのスピン状態の中からホールの運動に基本的にかかわる重要な状態だけを選び出し、これを基底ベクトルとする。このように、ホールの運動に伴って変わるスピン状態をたくさん基底ベクトルとして用意することにより、多体効果を取り入れることができる。

こうして得られた基底ベクトルの一次結合をとり、さらに平面波で展開して変分関数  $\Psi$  をつくる。波数ベクトル  $\mathbf{k}$  の変分関数 (ブロッホ関数)  $\Psi_\mu(\mathbf{k})$  は、固有状態を識別するために  $\mu$  をつけて、次式で与えられる。

$$\Psi_\mu(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i) \sum_\nu (a_{\mu\nu}(\mathbf{k})|i, \nu, \alpha\rangle + b_{\mu\nu}(\mathbf{k})|i + \rho, \nu, \beta\rangle) \quad (13)$$

ここで、反強磁性2次元正方格子を仮定したので、格子を  $\alpha$  と  $\beta$  の2つの副格子に分けた。そして  $N$  は各副格子のサイト数、 $\mathbf{R}_i$  は  $\alpha$  副格子でサイト  $i$  のキャリアの位置ベクトルである。また  $\rho$  は隣接格子間の距離を表し、サイト  $i + \rho$  は  $\beta$  副格子で、4個あるサイト  $i$  の第1隣接格子点のうち1個である。 $a_{\mu\nu}(\mathbf{k})$ 、 $b_{\mu\nu}(\mathbf{k})$  は変分係数である。

固有値と固有関数は、次の固有値方程式を解いて得られる。

$$\sum_{i,\nu} \langle \nu', j | \hat{\mathcal{H}} | i, \nu \rangle \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)) a_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = E_\mu(\mathbf{k}) a_{\mu\nu'} \quad (14)$$

なおここで、行列要素は  $\rho$  だけずらしても変わらないことを用いた。また添字の  $\alpha$  と  $\beta$  は落としたので、 $i$  についての和はすべてのサイトについてとることになる。このように、は

じめに用意する基底ベクトルの数で解くべき行列式の大きさそして固有値の数が決まるので、基底ベクトルをうまくとらなければならない。なお本研究で用意した基底ベクトルの数は、ケース A で 147、ケース B で 205 そしてケース C で 51 (121) である。

見積もられている現実的なパラメータ値は、Mn 酸化物で  $t = 0.2 \sim 0.5$  eV,  $J = 0.1 \sim 0.2$  eV そして  $|K| = 1.0 \sim 3.0$  eV [32, 33]、Cu 酸化物で  $t = 0.3 \sim 0.5$  eV,  $J \sim 0.1$  eV そして  $K \sim 1.0$  eV [17, 34, 35] である。それで、以後の計算はこのパラメータ領域で行った。なお、 $J \sim 0$  あるいは  $K \sim 0$  のときは、キャリアが動く背景は本研究で仮定した単純な反強磁性状態ではなくなるので、変分法を使った今の計算では正しい描像は得られないことに注意する必要がある。なお  $E(\mathbf{k})$  の計算は、図 9 に示した反強磁性 2 次元正方格子のブリルアンゾーンの矢印にそって行った。

### 3 計算結果

#### 3.1 フント結合下の電子の運動

フント結合下でのキャリアの運動を調べるとき、Mn 酸化物における各パラメータの値は  $t = 0.2 \sim 0.5$  eV,  $J = 0.1 \sim 0.2$  eV そして  $|K| = 1.0 \sim 3.0$  eV と見積もられ、フント結合の大きさがかなり大きいことを考慮して、ケース A、B ともに  $J/t=0.7$ 、 $K/t = -10$  を標準のパラメータ値とした。この値で計算した波数  $k$  に対するエネルギー分散曲線  $E(k)$  の全体図を図 10 に示した。局在スピンの反強磁性的にならんでいる状態中にキャリアとなる電子を 1 個つけ加えた状態を始状態とし（フェルミオンとなる遍歴電子は 1 個、図 6(a) 参照）、これをエネルギーの原点にとった。ここで、下段の矢印は反強磁性状態の局在スピンを、上段の矢印はキャリアとなる電子のスピンを表している。また格子定数は 1 とした。この図から、 $0 \leq E(k) \leq 5$  と  $10 \leq E(k) \leq 15$  にエネルギー状態が密な、そしてそれらが  $|K/t|$  だけ離れた 2 つの領域があることがわかる。これらの状態は、キャリアが局在スピンの反強磁性揺ぎとランダムに結合してできていて、上の領域はキャリアと局在スピンのシングレット状態に、下の領域はトリプレット状態に対応している。このことについては後で詳しくふれる。そして、一番底のバンドは下側のバンドから枝分かれしているが、キャリアが局在スピントコヒーレントに運動している状態を表している。このバンド幅はおおよそ  $t$  の程度であり、また  $k = (0, 0)$  が基底状態である。また最低エネルギーバンドの形状は、図 11 に示した相互作用のない自由電子における通常のコサインバンドに似ている。

本研究では、キャリアとして 1 個の電子を考えたので、とくに低エネルギー励起が重要となる。それでこれからは最低エネルギーバンドに注目する。最低エネルギーバンドのパラメータ  $K$  依存性を調べ、これを図 12 に示した。下から順に  $K/t = -1, -4$  そして  $-16$  の  $E(k)$  であり、 $J/t=0.7$  の場合である。この図より、最低エネルギーバンドの形状は  $|K/t|$  が小さい値でその基本構造が決まり、ほとんど  $|K/t|$  に依らないことがわかる。そして、電子の運動にフント結合の強さはあまり関係しないことは、基底状態となる  $k = (0, 0)$  における電子の有効質量  $m^*$  を調べることで確認できる。この結果を図 13 に示した。ここで、実線は  $J/t = 0.7$  における  $m^*/m_0$  の  $K/t$  依存性を表し、さらに  $K/t = -10$  における  $m^*/m_0$  の  $J/t$  依存性を破線で示した。なお、 $m_0$  は電子に相互作用がはたらかないときのバンド質量であり、また  $m^*$  は  $k = (0, \pi)$  側で計算した。この図から、 $|K/t|$  が大きくなるにつれて  $m^*/m_0$  は少し大きくなる、つまり  $|K/t|$  が大きくなるにつれて磁気エネルギー損が増えるために電子は少し動きにくくなることがわかる。一方、 $m^*/m_0$  は  $J/t$  にはほとんど依存しないが、電子は  $J/t$  を利用してほんのわずかだけ動きやすくなっていることがわかる。このように、電子の運動はパラメータ  $K/t$  と  $J/t$  にあまり依存しない。

図 14 に、キャリア近傍の局在スピンの  $\langle S_z \rangle$  を示した。 $J/t=0.7$ 、 $K/t = -10$  の場合の、基底状態  $k = (0, 0)$  における計算結果である。キャリアとして  $\uparrow$  スピンの電子を 1 個ドーブした場合で、キャリアが (a) では ● で表した局在スピンの  $\uparrow$  サイトつまり  $\alpha$  サイトに、(b) は同じく ● で表した局在スピンの  $\downarrow$  サイトつまり  $\beta$  サイトにいる。計算結果はキャリアの第 3 隣接サイトまでしか示していないが、キャリアが  $\alpha$  サイトにいるときは局在スピンの

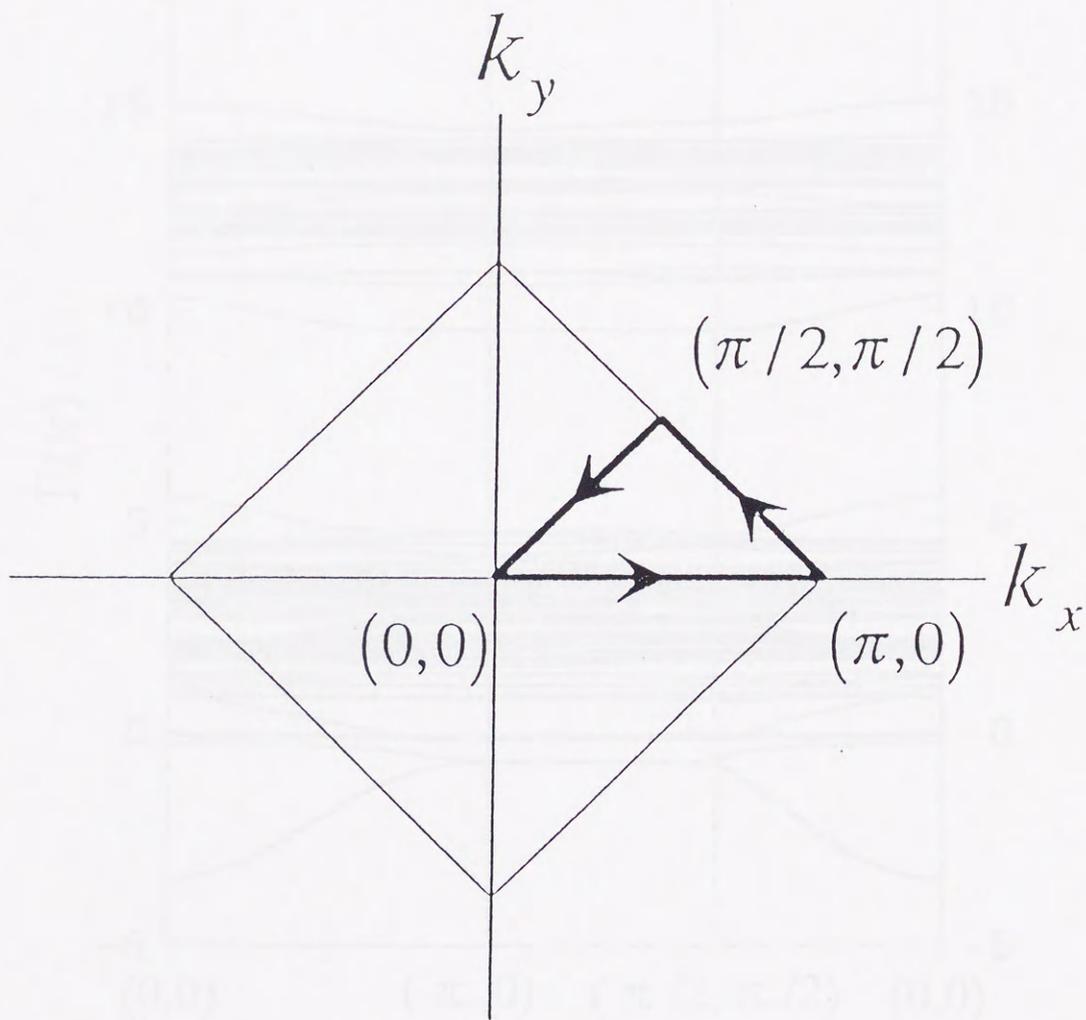


図9.反強磁性2次元正方格子のブリルユアンゾーン。  
波数  $k$  に対するエネルギー分散曲線  $E(k)$  の計算は矢印に沿って行った。

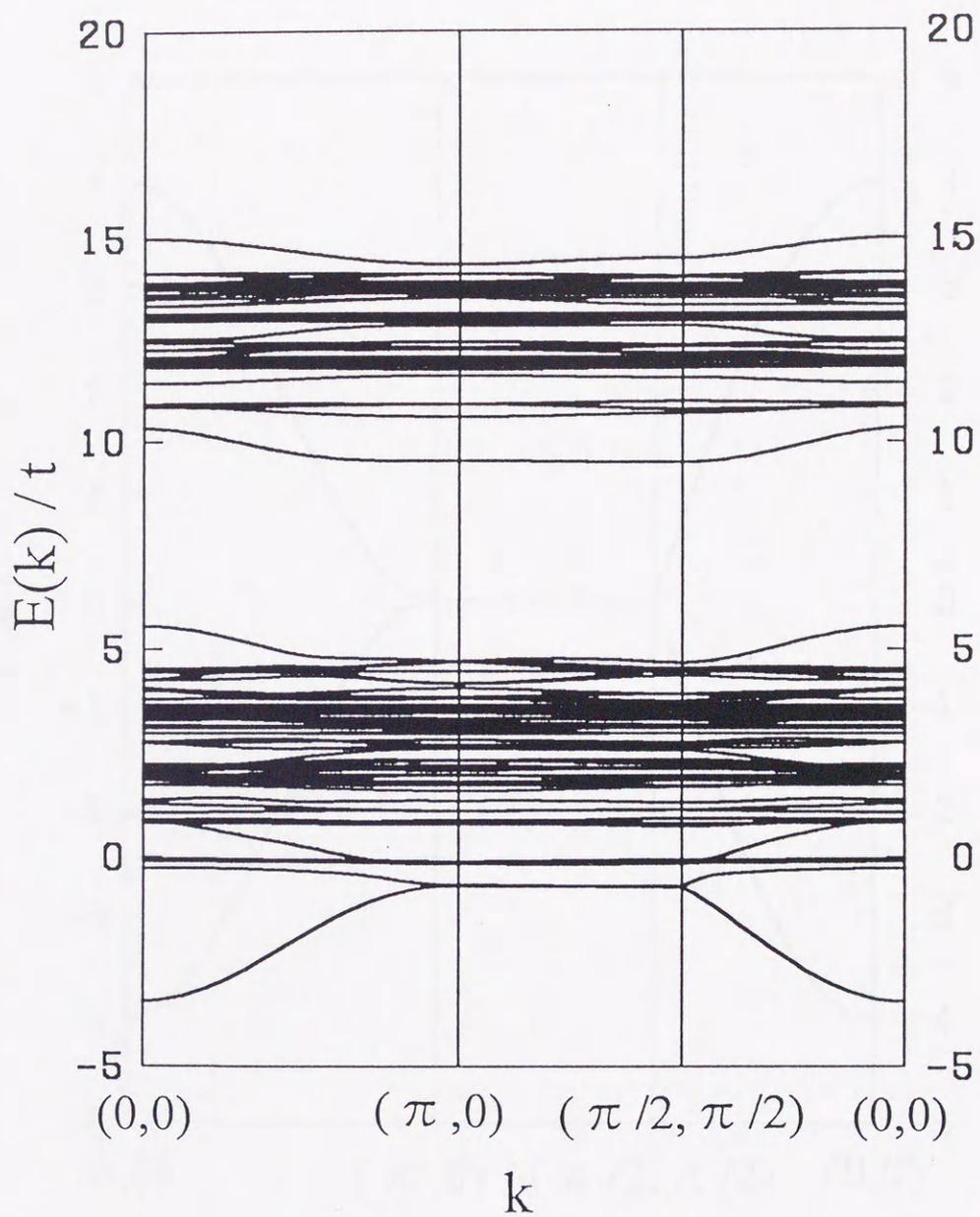


図10. ケースAの場合、 $J/t = 0.7$ 、 $K/t = -10$  のときのエネルギー分散曲線  $E(\vec{k})$  の計算結果。  
 2つのインコヒーレントなバンドがある。上のバンドはシングレット状態に、下のバンドはトリプレット状態に対応している。一番底のバンドは自由電子的である。

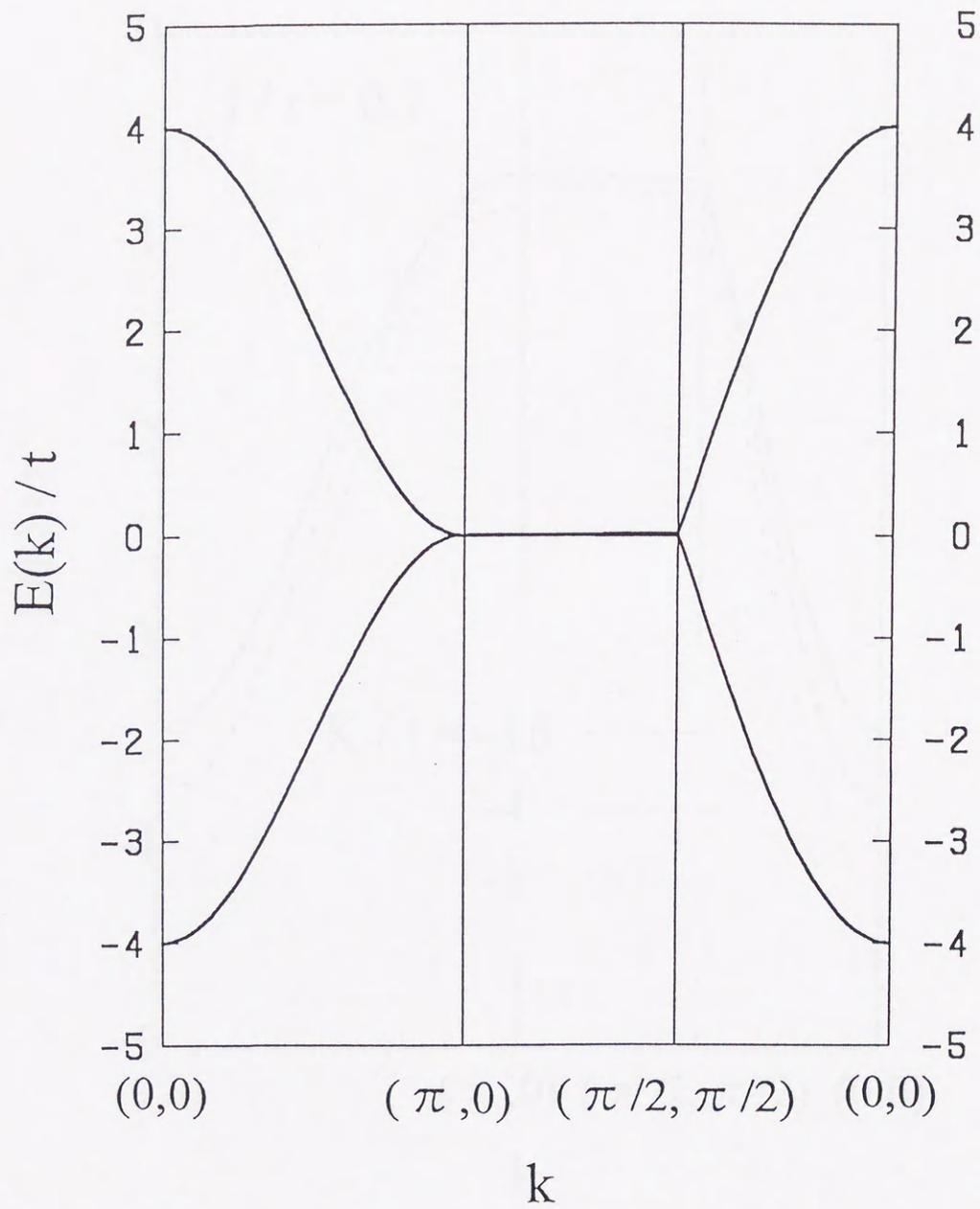


図 11. ホッピング項  $t (= 1)$  だけによるエネルギー分散曲線  $E(\vec{k})$  の計算結果。

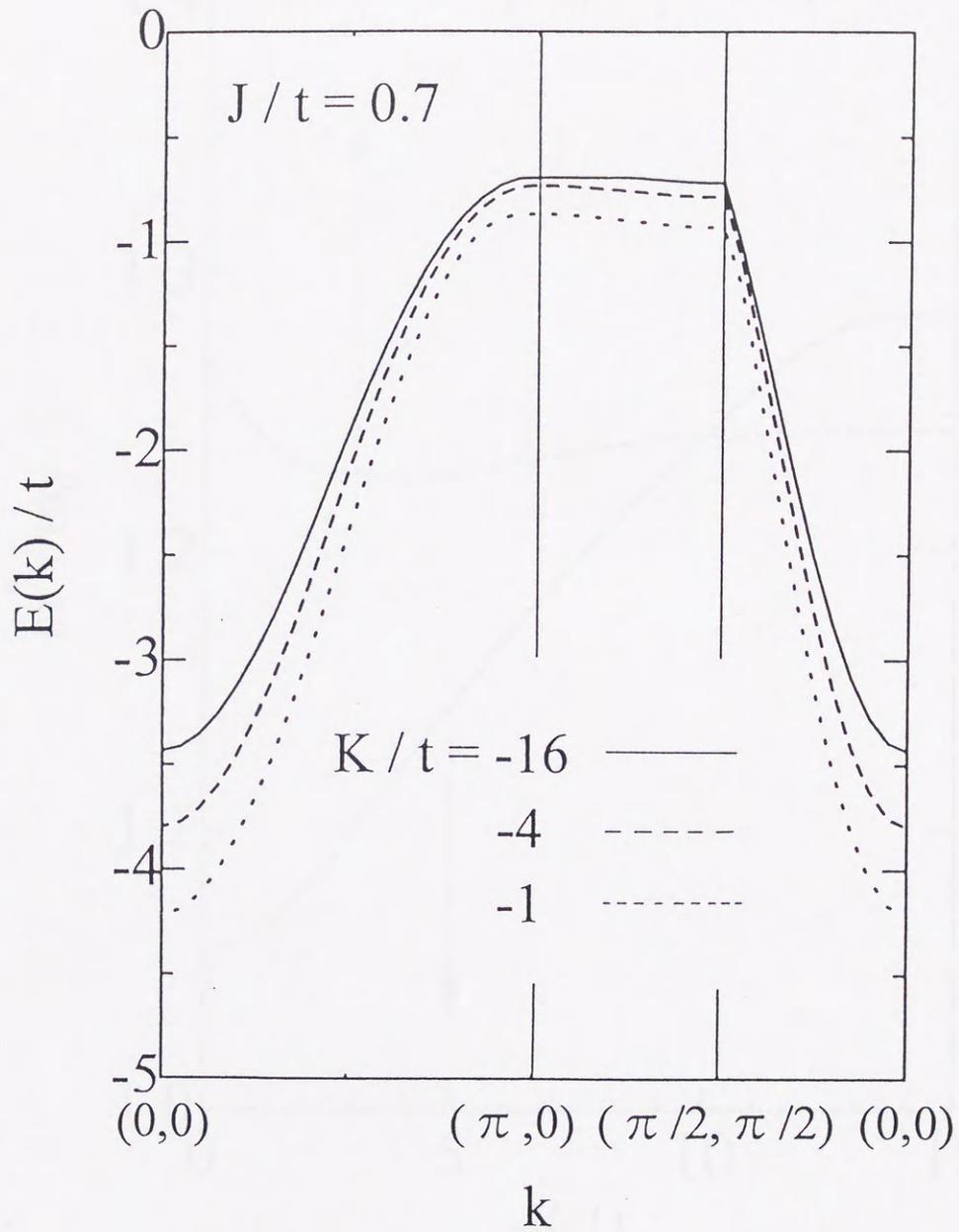


図 12. ケース A の場合、 $J/t = 0.7$  のときの  $E(\vec{k})$  の最低エネルギーバンド。

$K/t = -1$  の場合を点線で、 $K/t = -4$  の場合を破線でそして  $K/t = -16$  の場合を実線で示した。

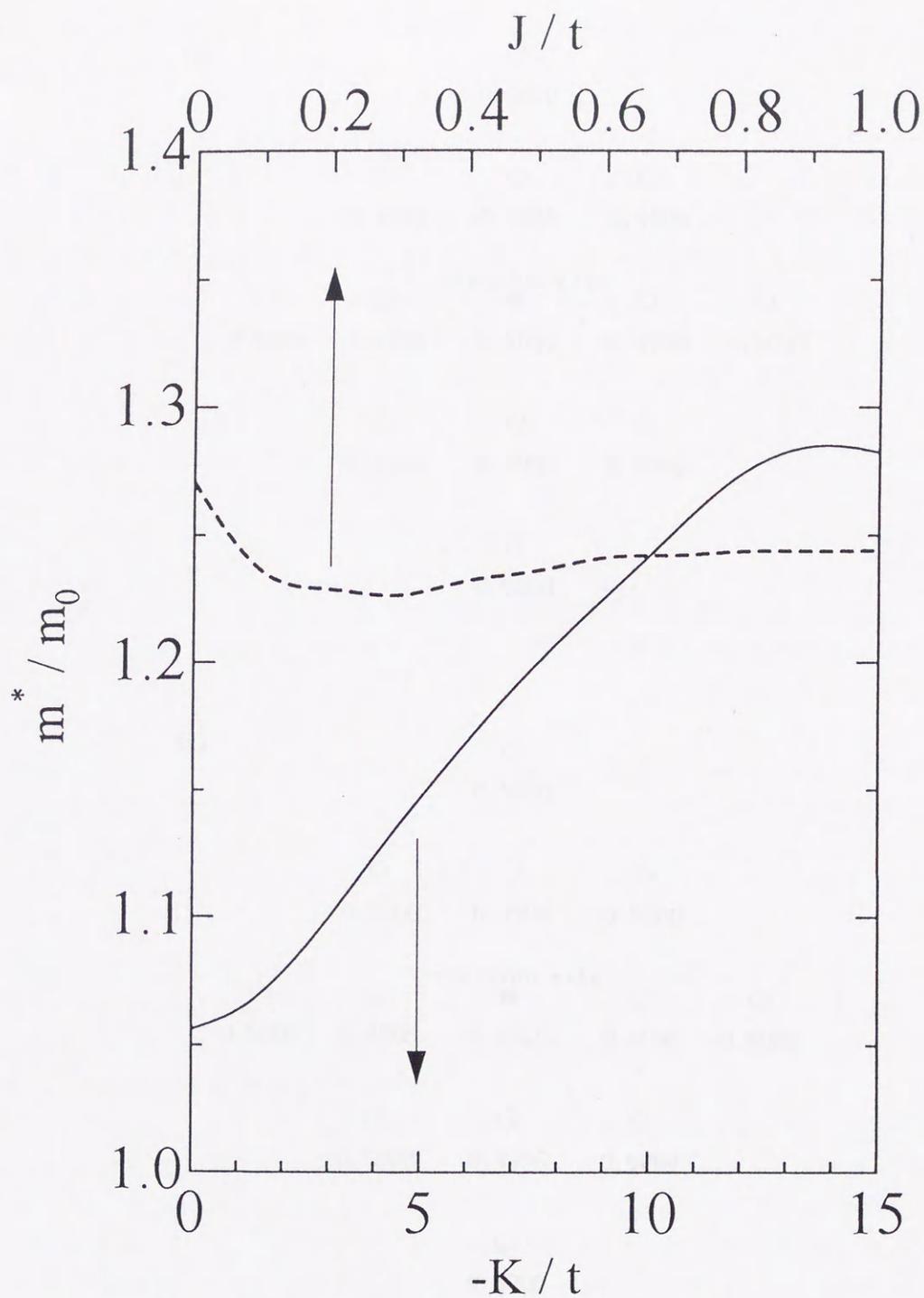


図 13. ケース A の場合、電子の有効質量  $m^*$  のパラメータ依存性。

$J/t = 0.7$  のときの  $K/t$  依存性を実線で、 $K/t = -10$  のときの  $J/t$  依存性を破線で示した。  
 $m^*$  は  $k = (\pi, 0)$  側で計算し、 $m_0$  は相互作用がないときの有効質量。

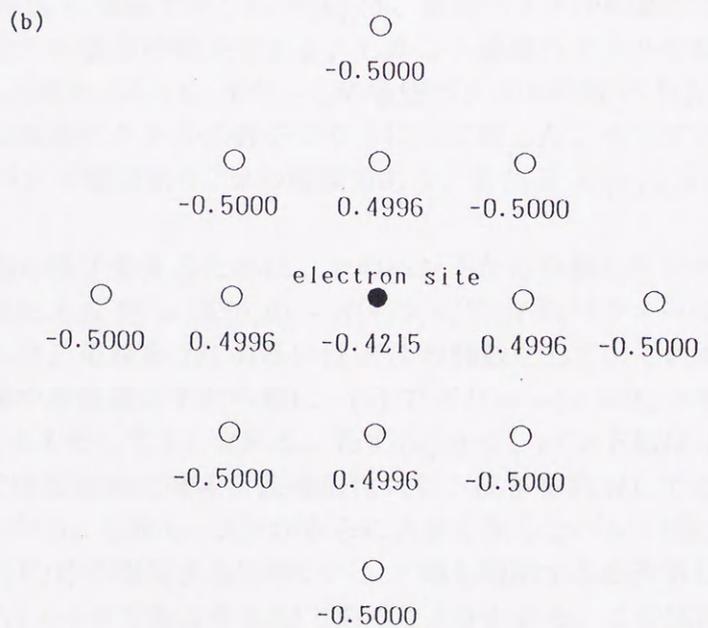
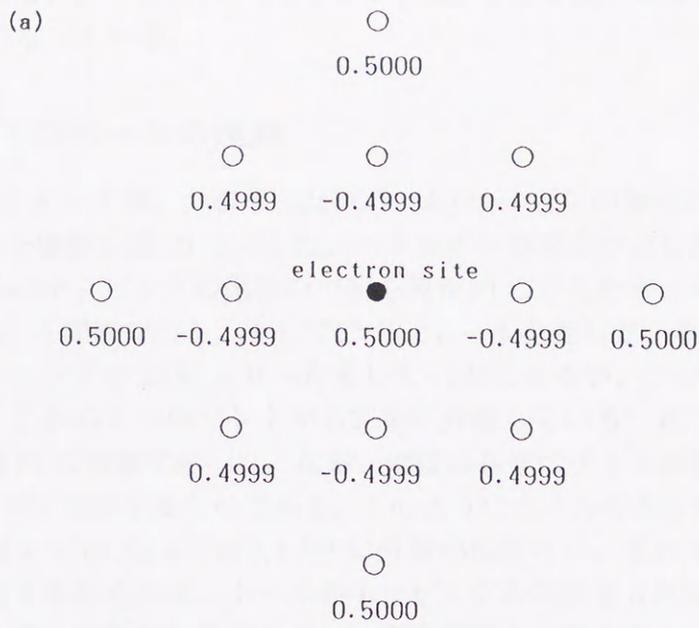


図 14. ケース A の場合、 $J/t = 0.7$ 、 $K/t = -10$  のときの基底状態  $\vec{k} = (0, 0)$  における局在スピンの  $\langle S_z \rangle$ 。

(a) キャリアが  $\alpha$  サイトにいる場合。(b) キャリアが  $\beta$  サイトにいる場合。

変化はほとんどみられない。一方キャリアが $\beta$ サイトにいるときは、そのサイトでの局在スピンの値が少し小さくなっている。

### 3.2 フント結合下のホールの運動

ケース A と同じパラメータ値、つまり  $J/t=0.7$ 、 $K/t = -10$  の場合に計算したエネルギー分散曲線  $E(k)$  の全体図を図 15 に示した。エネルギーの原点のとりかたは、ケース A と同様である。ホールのホッピングの過程の一例を図 6(b) に示したが、その記号の取り扱いにはケース A の図 6(a) と同様である。そして○印はホールを表している。図 15 には 3 つのインコヒーレントなバンドが  $E(k) \sim 0, -K$  そして  $-2K$  にあるが、このことについては、あとで詳しくふれる。これら 3 つのバンドから完全に分離している一番下のバンドに注目し、それを拡大して図 16 に実線で示した。なお、破線は基底ベクトルの数が 81 (ホールのホッピングは 2 回まで) に対するものである。このようにホールのホッピングを 2 回までしか考慮しない場合は  $k = (\pi, 0) \sim (\pi/2, \pi/2)$  に分散が現れない。それで、エネルギーが最低になる波数を識別するためには、ホールのホッピングの回数を 3 回以上に増やし、新たなスピン状態つまりさらに新たな基底ベクトルを用意する必要がある。ところで、ホールのホッピングの回数を 3 回以上にすることは、ホールの 2 次元的な運動を考慮することに相当する。なお、ケース A でもキャリアの 2 次元的な運動まで考慮した基底ベクトルを用意して計算した。図 16 に実線で示した  $E(k)$  は、基底ベクトルの数が 205 (ホールのホッピングは 3 回まで) の場合の結果である。しかし、基底ベクトルの数をさらに増やしても  $E(k)$  は定性的には変わらない。また、この基底ベクトルの数で  $E(k)$  の収束性はいいので、この後の計算は基底ベクトルの数を 205 にして行った。そしてこの図から、最低エネルギーバンドのバンド幅は狭く、 $J$  の程度であり、また  $k = (\pi/2, \pi/2)$  が基底状態になることがわかる。

次に、ホールの運動の様子を見るために、上のバンドから分離していて最低エネルギーバンドのバンド幅をあたえる  $W = [E(0, 0) - E(\pi/2, \pi/2)]/t$  のパラメータ  $J$  と  $K$  に対する依存性を系統的に調べた。それを  $J/t$  あるいは  $K/t$  の関数として、それぞれ図 17(a)、(b) に示した。これらの図中の曲線は下から順に、(a) で  $K/t = -1, -2, -4$  そして  $-16$  である。(b) で  $J/t = 0.1, 0.3$  そして  $1.1$  である。まず (a) から、バンド幅は  $J/t$  が増加するにつれて  $J/t \sim 1.0$  までは直線的に増え、反強磁性スピン揺ぎを利用してホールが動きやすくなっていく様子がわかる。しかし、 $J/t$  がさらに大きくなるとバンド幅は逆に減少していく。そして (b) から、 $|K/t|$  が増加するに伴いバンド幅も増加するが次第に飽和していく傾向にあり、その値は  $J/t \sim 1.0$  でおおよそ  $0.5J$  であることがわかる。この状況をさらに詳しくみるために、最低エネルギーバンドの形状がパラメータによって変化する様子を、図 18(a) に  $J/t = 0.7$  のとき  $K/t$  を  $-1, -2, -4$  そして  $-16$  に変えて、また図 18(b) に  $K/t = -10$  のとき  $J/t$  を  $0.1, 0.3, 0.7$  そして  $1.1$  に変えて示した。これらの図から、おおまかにいうと  $J/t$  あるいは  $K/t$  が大きくなるとバンド幅も大きくなっていく様子がわかる。このとき  $k = (\pi/2, \pi/2)$  が基底状態になる。また、 $K/t$  も  $J/t$  も小さいときは  $W$  は負になる。これは、 $K/t$  も  $J/t$  も小さいときは  $k = (0, 0)$  が基底状態になることを意味している。このように、 $k = (\pi/2, \pi/2)$  が基底状態になるときは、最低エネルギーバンドのバンド幅は小さい

ものの、最低エネルギーバンドの特徴は  $t$ - $J$ モデルにおけるホールのバンドに似ている。

図 19 に、キャリア近傍の局在スピンの  $\langle S_z \rangle$  を示した。  $J/t=0.7$ 、  $K/t = -10$  の場合の、基底状態  $k = (\pi/2, \pi/2)$  における計算結果である。キャリアとして  $\uparrow$  スピンのホールを 1 個ドーブした、つまり  $\uparrow$  スピンの電子を 1 個抜いた場合で、ホールが (a) では  $\circ$  で表した局在スピンの  $\alpha$  サイトに、(b) では  $\beta$  サイトにいる。計算結果はケース A と同様にホールの第 3 隣接サイトまで示したが、ホールが  $\alpha$  サイトにいるときは局在スピンの変化はほとんどみられない。一方ホールが  $\beta$  サイトにいるときは、第 1 隣接サイトの局在スピンの値が少し小さくなっている。

### 3.3 近藤結合下のホールの運動

見積もられている現実的なパラメータ値は、Cu 酸化物で  $t = 0.3 \sim 0.5$  eV,  $J \sim 0.1$  eV そして  $K \sim 1.0$  eV であるが、  $J/t=0.4$ 、  $K/t = 30$  の場合に計算した  $E(k)$  曲線の全体図を図 20 に示した。局在スピンの反強磁性的にならんでいる状態にキャリアとなるホールが 1 個ドーブされた状態を始状態とし (図 6(c) 参照)、これをエネルギーの原点にした。この図はホール描像で表してあるが、下段の矢印は反強磁性状態の局在スピンを表し、また上段の矢印はキャリアとなるホールを表している。図 20 には、ケース A の場合に似た 2 つのインコヒーレントなバンドがあるが、ケース A とは逆に、下のバンドがシングレット状態にそして上のバンドがトリプレット状態に対応している。そして、最低エネルギーバンドは上側のバンドから完全に分離しており、また基底状態は  $k = (\pi/2, \pi/2)$  であり、ケース A とは異なった結果になっている。このことについては、後で詳しくふれる。

図 20 に示された最低エネルギーバンドのバンド幅は狭いので見やすくするために拡大し、さらにその  $K/t$  依存性を  $J/t = 0.4$  の場合に図 21(a) に示した。上から順に  $K/t = 1$ 、5、10、30 そして 20 で、  $K/t = 30$  の場合は目盛りをさらに 10 倍に拡大してある (右側の目盛り)。このように  $K/t$  が小さいときは、基底状態は  $k = (0, 0)$  であり、また最低エネルギーバンドはケース A と同じようにコサインバンドになる。しかし  $K/t$  が大きくなると、このことはキャリアと局在スピン間のシングレット状態が安定することを意味しているが、  $k = (\pi/2, \pi/2)$  が基底状態になる。そして、  $K/t = 30$  の場合の最低エネルギーバンドの  $J/t$  依存性を図 21(b) に示した。上から順に  $J/t = 2$ 、1、0.4 そして 0.1 である。この図から  $J/t = 0.4$  あたりでバンド幅が最大になり、  $k = (\pi/2, \pi/2)$  が基底状態なることがわかる。そこで、バンド幅を表す  $W = [E(0, 0) - E(\pi/2, \pi/2)]/t$  のパラメータ依存性を調べるために、  $K/t$  を 10、15、20 そして 30 に変えたときの  $J/t$  依存性を図 22(a) に、  $J/t$  を 0.1 (破線)、0.4 (実線) そして 1.0 (点線) に変えたときの  $K/t$  依存性を図 22(b) に示した。この 2 つの図から、  $t$ - $J$ モデルと同様の妥当な  $J/t$  の値でバンド幅は最大になることがわかる、図 7(b) 参照。そして、  $K/t$  がある程度大きくなりシングレット状態が安定してくると  $k = (\pi/2, \pi/2)$  が基底状態になることがわかる。これは、厳密対角化法による結果と一致している [31]。そこで  $K$  が大きくなるにつれてシングレットが安定していく様子を見るために、波動関数の重みを調べた。その結果を図 23 に示す。なお図中の C1 ~ C4 は、図 6(c) の C1 ~ C4 に対応する。  $K$  が大きくなると、C1 と C2 そして C3 と C4 の重みが次第に等しくなっていくことがわかる。このことは、  $K$  が大きくなるにつれて反平行

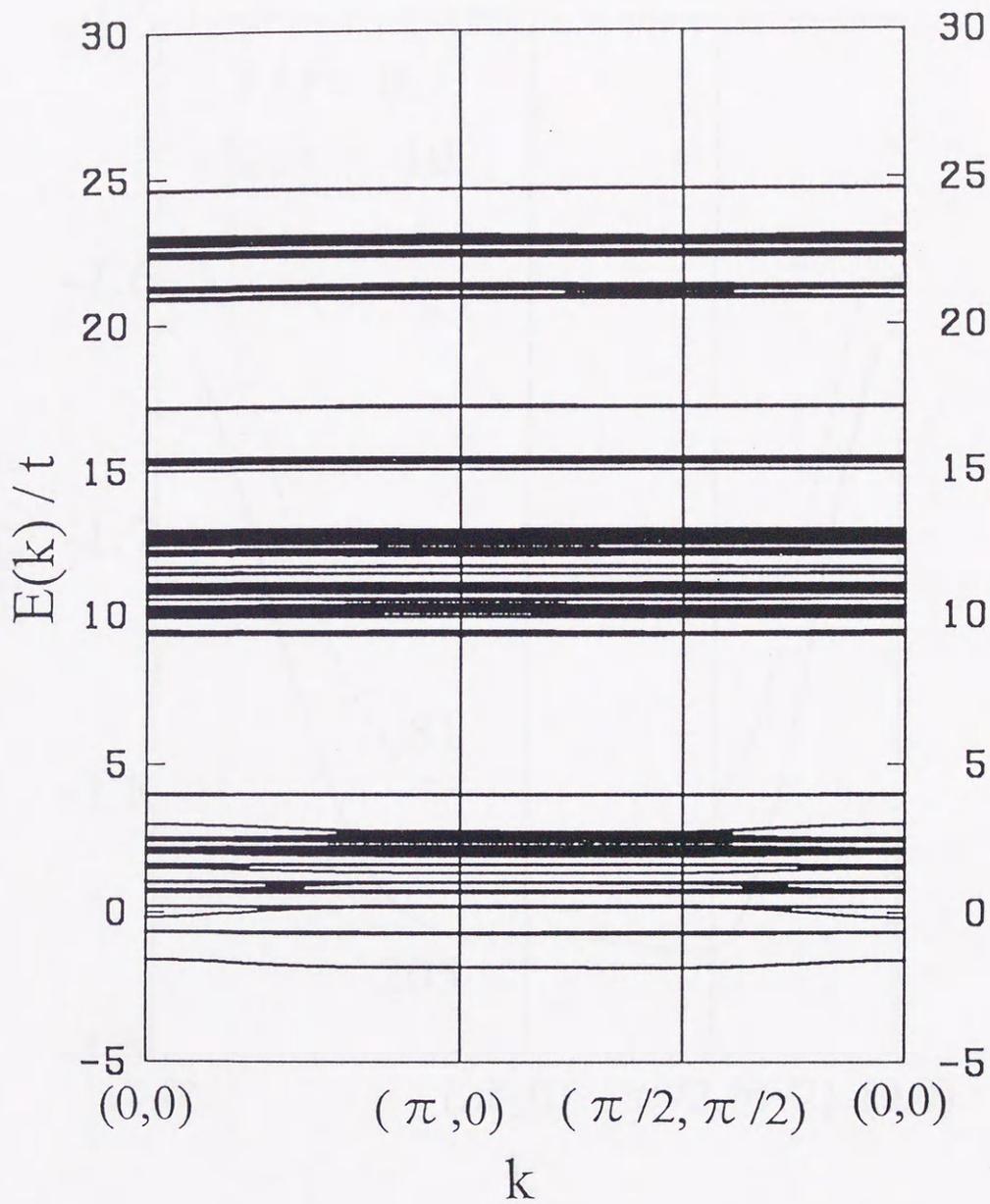


図 15. ケース B の場合、 $J/t = 0.7$ 、 $K/t = -10$  のときのエネルギー分散曲線  $E(\vec{k})$  の計算結果。3つのインコヒーレントなバンドがある。一番底のバンドは上のバンドから分離している。

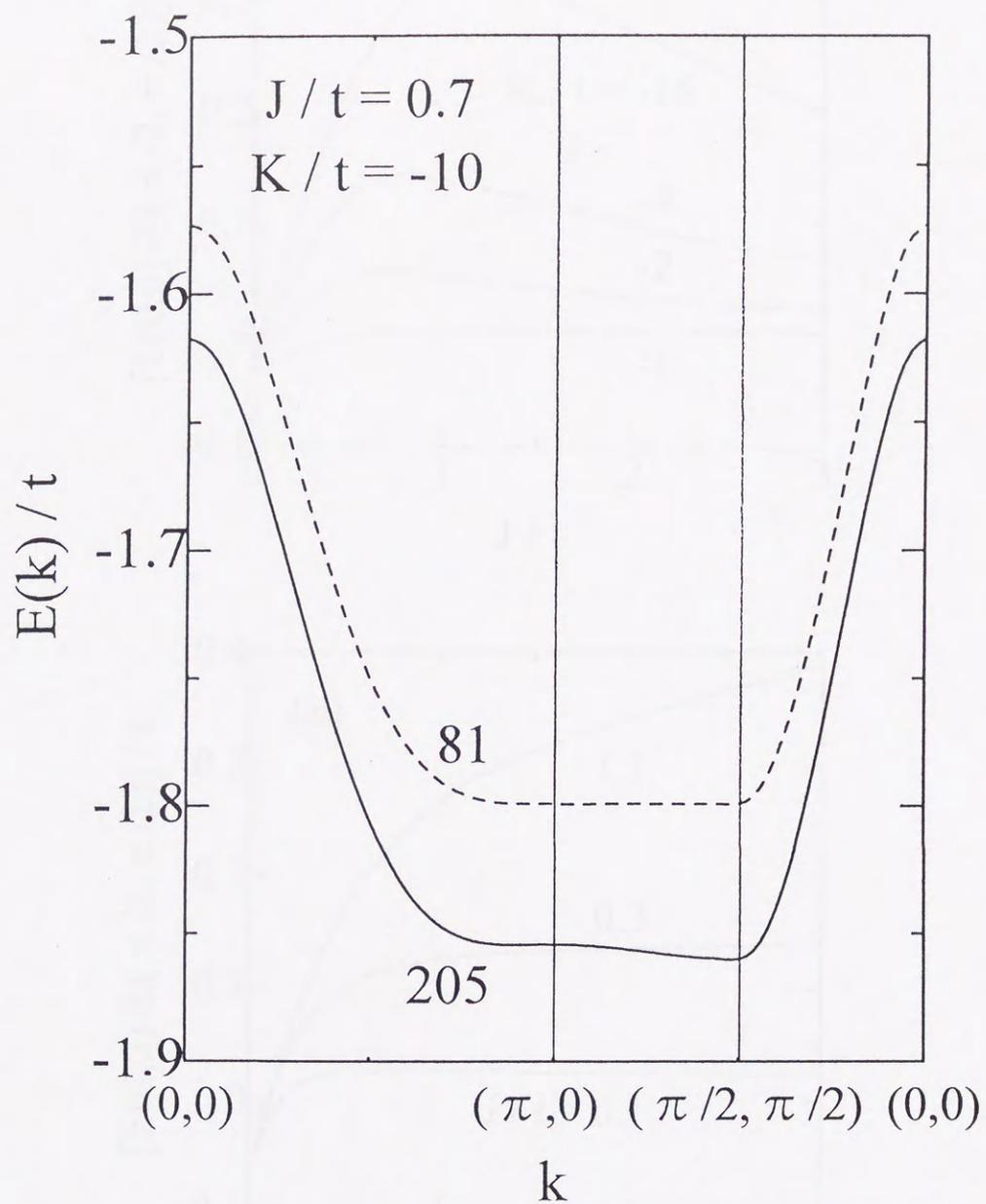


図 16. ケース B の場合、 $J/t = 0.7$ 、 $K/t = -10$  のときの  $E(\vec{k})$  の最低エネルギーバンド。

基底ベクトルの数が 81 のときを破線で、205 のときを実線で示した。基底ベクトルの数が少ないときは、 $\vec{k} = (\pi, 0) \sim (\pi/2, \pi/2)$  に分散が現れない。

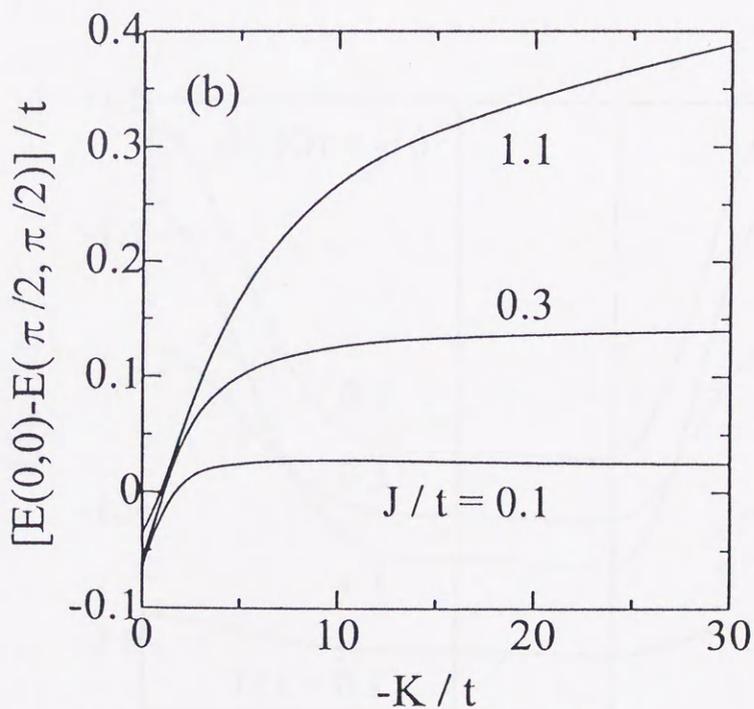
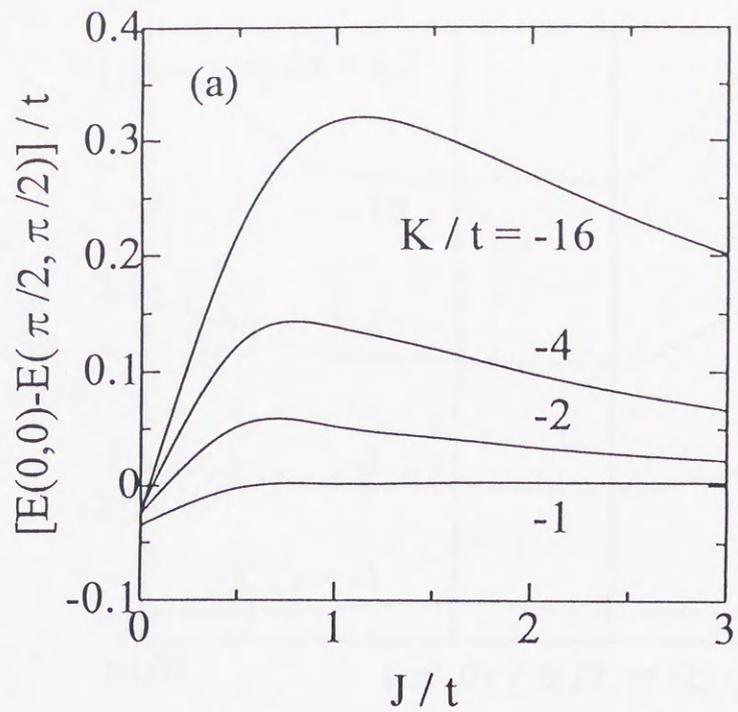


図 17. ケース B の場合、 $[E(0,0) - E(\pi/2, \pi/2)]/t$  のパラメータ依存性。

- (a)  $J/t$  依存性で、下から順に  $K/t = -1, -2, -4$  そして  $-16$  のとき。縦軸はバンド幅に対応し、 $t-J$  モデルと同様の結果になっている、図 7(c) 参照。  
 (b)  $K/t$  依存性で、下から順に  $J/t = 0.1, 0.3$  そして  $1.1$  のとき。

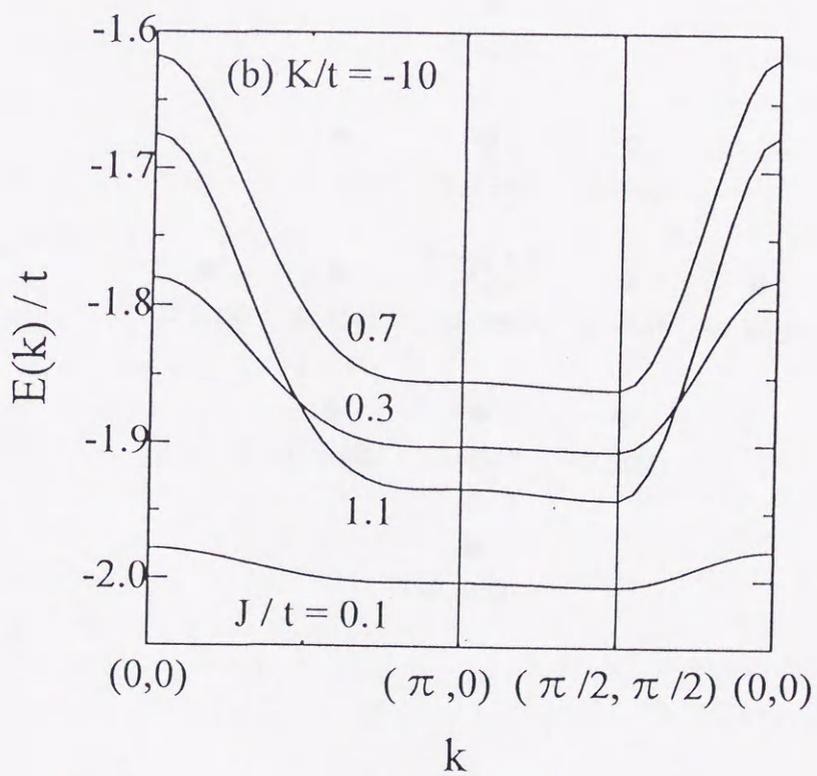
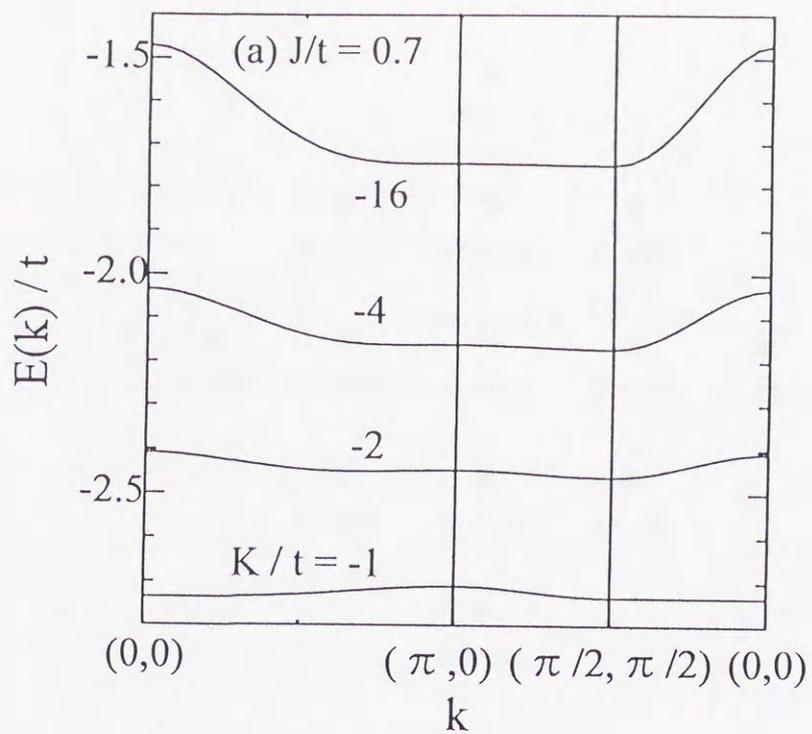


図 18. ケース B の場合、最低エネルギーバンドのパラメータ依存性。  
 (a)  $K/t$  依存性で、 $J/t = 0.7$  のとき。(b)  $J/t$  依存性で、 $K/t = -10$  のとき。

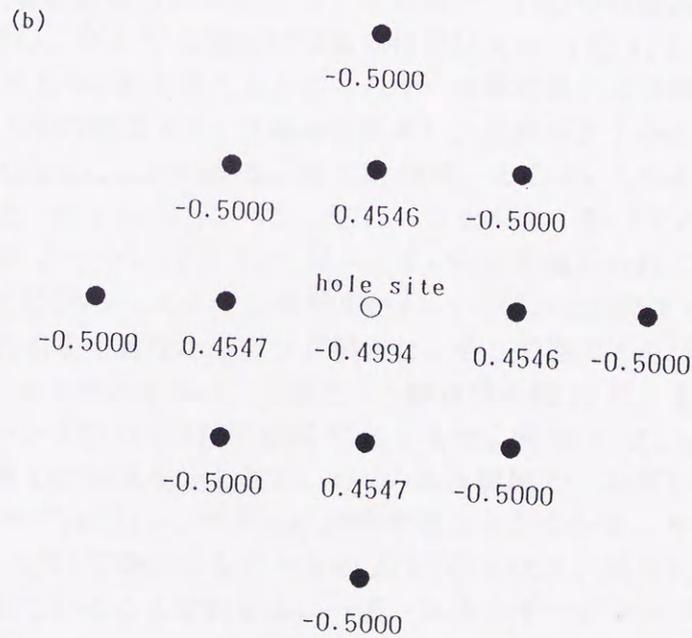
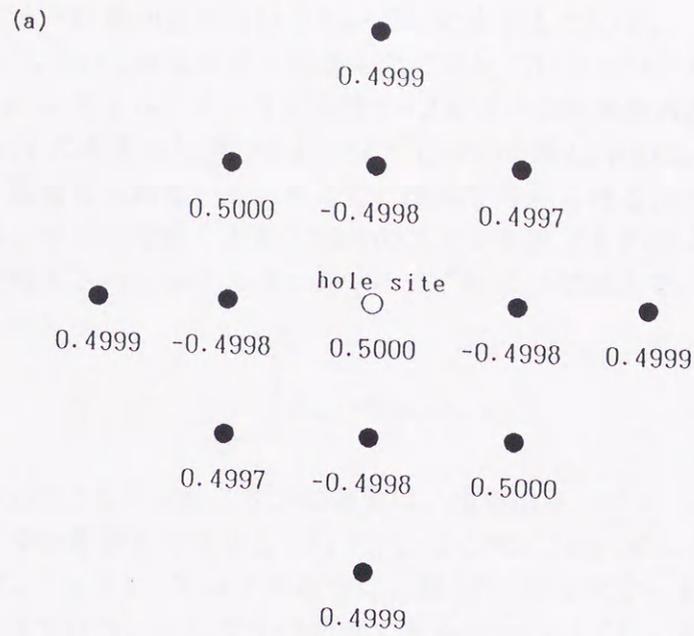


図 19. ケース B の場合、 $J/t = 0.7$ 、 $K/t = -10$  のときの基底状態  $\vec{k} = (\pi/2, \pi/2)$  における局在スピンの  $\langle S_z \rangle$ 。

(a) キャリアが  $\alpha$  サイトにいる場合。(b) キャリアが  $\beta$  サイトにいる場合。

スピン対つまりシングレット状態が安定になっていくことを示している。

このように  $K$  が十分に大きいときはスピンが消えた“シングレットホールの運動”という描像が明確になり、スピン-フェルミオンモデルは  $t$ - $J$  モデルの結果を再現することがわかった。しかしながら  $K/t$  の大きさは前にふれたように今の計算に用いた  $K/t = 30$  よりも実際にはかなり小さく見積もられている。そこで、次式で与えられるスピンに依存したホッピング項  $\hat{H}'$ 、つまり、ホールは動くときに回りのスピンを乱すもののシングレット状態を保ち続けることを要請するハミルトニアンを (5) 式の  $\hat{H}$  につけ加えて、有効的に  $K/t$  を小さくすることを試みた。

$$\hat{H}' = t_1 \sum_{\langle i,j \rangle \sigma \sigma'} \frac{1}{2} \sigma_{\sigma \sigma'} \cdot \mathbf{S}_i c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'} \quad (15)$$

なお、このハミルトニアンによるフェルミオンの運動は、現実的なパラメータ値で  $t$ - $J$  ハミルトニアンによるホールの運動を再現する [17, 35]。そこで、 $\hat{H} + \hat{H}'$  による  $E(\mathbf{k})$  曲線の全体図を  $t_1 = 2$ 、 $t = 1$ 、 $J = 0.4$ 、 $K = 3$  のときに、図 24 に示したが、図 7(a) の  $t$ - $J$  モデルによる結果とよく似ている。そしてその最低エネルギーバンドを、基底ベクトルの数を 5 1、1 2 1 そして 4 9 3 と変えて図 25 に実線で示した。なお図中の上に凸の破線は基底ベクトルの数が 5 1 のときの  $\hat{H}$  のみによるもので、つまり  $t_1 = 0$ 、 $t = 1$ 、 $J = 0.4$ 、 $K = 3$  の場合である。この図から、同じ  $t$ 、 $J$ 、 $K$  の値で、 $\hat{H}$  のみの場合には基底状態は  $\mathbf{k} = (0, 0)$  であるのに対し、 $\hat{H} + \hat{H}'$  の場合には基底状態は  $\mathbf{k} = (\pi/2, \pi/2)$  になることがわかる。そして、基底ベクトルの数が増えるとエネルギー分散曲線により細かい構造が現れるが、適当な基底ベクトルの数で  $E(\mathbf{k})$  の構造は収束し、基底ベクトルの数が増えても定性的な結果は変わらなくなることがわかる、図 7(b) 参照。そこで、 $t_1$  をあらためて主要なホッピング項と見直すと、 $t/t_1 = J/t_1 = 0.2$ 、 $K/t_1 = 3$  となり、各パラメータ値は Cu 酸化物で  $t = 0.3 \sim 0.5$  eV、 $J \sim 0.1$  eV そして  $K \sim 1.0$  eV と見積もられているので、現実的なパラメータの値でスピン-フェルミオンモデルが  $t$ - $J$  モデルと対応することがわかる。さらにスピンに依存した  $t_1$  を主要なホッピング項とし、そして裸の  $t$  をパラメータとして扱い、 $J/t_1 = 0.4$ 、 $K/t_1 = 3$  のときのバンド幅の  $t/t_1$  依存性を図 26 に、また同じパラメータ値で最低エネルギーバンドの  $t/t_1$  依存性を図 27 に示した。図 26 には、 $t_1$  を正にとり  $t$  が負の領域まで広げて計算した結果を示したが、 $t/t_1$  のある領域でシングレット状態が安定しスピン-フェルミオンモデルが  $t$ - $J$  モデルに対応することがわかる。そして図 27 から、エネルギーが  $\mathbf{k} = (\pi/2, \pi/2)$  で最小になるときの  $E(\mathbf{k})$  の形状は、図 7(b) に示した  $t$ - $J$  モデルにおけるものと似ていることがわかる。一方、エネルギーが  $\mathbf{k} = (0, 0)$  で最小になるときの分散曲線の形状は、裸のホッピング項  $t$  で決まることがわかる、図 11 参照。図 28 に、 $t/t_1 = 0.4$  のときのバンド幅の  $J/t_1$  依存性を示した。 $K/t_1$  がある程度大きくなりシングレットが安定してくると、 $\mathbf{k} = (\pi/2, \pi/2)$  が基底状態になるが、図 7(c) に示した  $t$ - $J$  モデルの結果と似ていることがわかる。

図 29 に、キャリア近傍の局在スピンの  $\langle S_z \rangle$  を示した。 $t/t_1 = J/t_1 = 0.4$ 、 $K/t_1 = 3$  の場合の、基底状態  $\mathbf{k} = (\pi/2, \pi/2)$  における計算結果である。キャリアとして  $\uparrow$  スピンのホールを 1 個ドーブした場合で、ホールが (a) では  $\circ$  で表した局在スピンの  $\alpha$  サイトに、(b) では  $\beta$  サイトにいる。ホールが  $\alpha$  サイトにいるときはホールのいるサイトとホールの第 1 隣接

サイトが大きく変化している。一方ホールが $\beta$ サイトにいるときは、ホールサイトだけに変化がみられる。このように、スピン値が本来の  $1/2$  よりも小さくなっていることはシングレットができていることを意味している。そして、このシングレットの広がりホール第1隣接サイトの範囲内であることがわかる。そこで  $K$  が大きくなるにつれて、シングレットが安定する様子を表1に示した。

表1 : 局在スピンの  $\langle S_z \rangle$   
 基底状態  $k = (\pi/2, \pi/2)$  で、 $t/t_1 = J/t_1 = 0.4$  のとき

$K/t_1$	ホールは $\alpha$ サイト		ホールは $\beta$ サイト	
	ホールサイト	ホールの 1st.n.n.	ホールサイト	ホールの 1st.n.n.
0	0.4969	-0.2497	-0.4982	0.4964
1	0.3254	-0.2499	-0.3652	0.4953
3	0.1498	-0.2499	-0.1790	0.4945
10	0.0499	-0.2499	-0.0597	0.4942

また図 30(a) に、ホールサイトにおける局在スピンの  $\langle S_z \rangle$  の  $J/t_1$  依存性を示した。基底状態  $k = (\pi/2, \pi/2)$  における  $t/t_1 = 0.4$ 、 $K/t_1 = 3$  のときの結果で、ホールが $\alpha$ サイトにいるときは実線で、 $\beta$ サイトにいるときは破線で表した。そして図 30(b) に、ホールサイトにおける局在スピンの  $\langle S_z \rangle$  の  $K/t_1$  依存性をあわせて示した。基底状態  $k = (\pi/2, \pi/2)$  における  $t/t_1 = J/t_1 = 0.4$  のときの結果で、 $\alpha$  と  $\beta$  の意味は上と同じである。この2つの図から、 $K/t_1$  が大きくなるとホールサイトでシングレットが安定になり、また  $J/t_1$  が大きくなるとホールの運動によって向きが変わった局在スピンの修復される様子がわかる。さらに、隣接サイト間のスピン相関  $\langle S_i \cdot S_j \rangle$  を図 31 に示した。これは、 $t/t_1 = J/t_1 = 0.4$ 、 $K/t_1 = 3$  の場合の、基底状態  $k = (\pi/2, \pi/2)$  における計算結果である。キャリアとして $\uparrow$ スピンのホールを1個ドーピングした場合で、ホールが(a)では $\circ$ で表した局在スピンの $\alpha$ サイトに、(b)では $\beta$ サイトにいる。この図から、シングレットが安定していると、(特にホールが $\alpha$ サイトにいるとき) ホール近傍の隣接サイト間のスピン相関は小さいことがわかる。この結果は、 $t-J$ モデルにおけるスピン相関の結果と同じである。

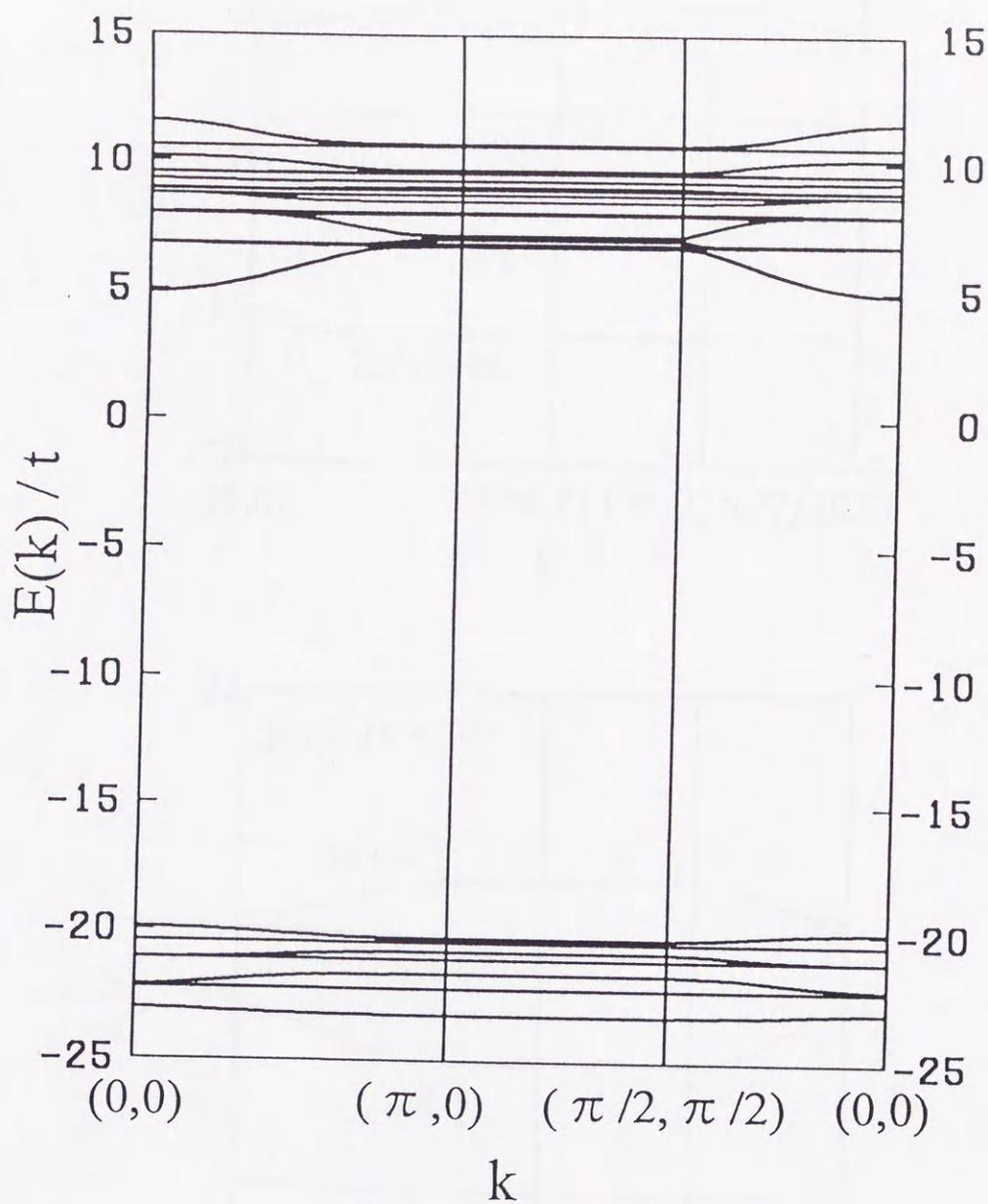


図 20. ケース C の場合、 $J/t = 0.4$ 、 $K/t = 30$  のときのエネルギー分散曲線  $E(\vec{k})$  の計算結果。2つのインコヒーレントなバンドがある。上のバンドはトリプレット状態に、下のバンドはシングレット状態に対応している。一番底のバンドは上のバンドから分離している。

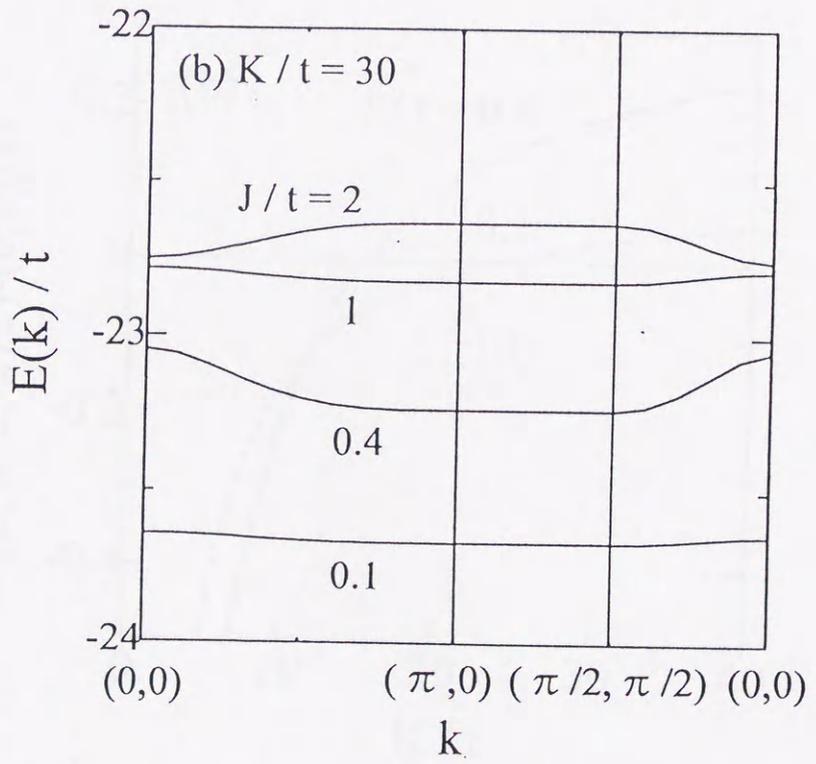
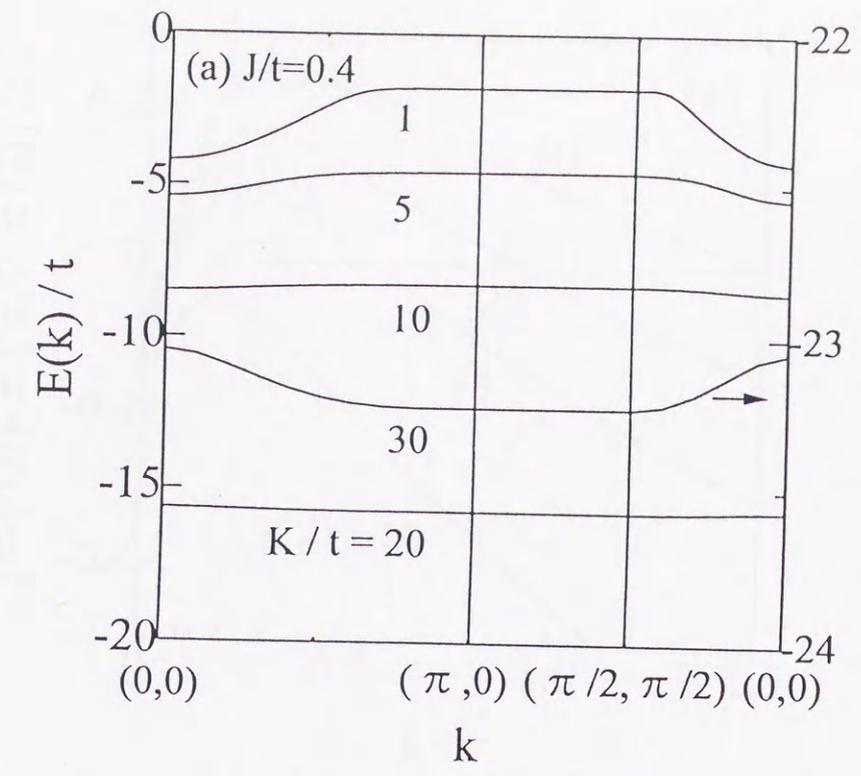


図 21. ケース C の場合、最低エネルギーバンドのパラメータ依存性。

(a)  $K/t$  依存性で、 $J/t=0.4$  のとき。 $K/t=30$  のときは、目盛りを 10 倍に拡大してある (右側の目盛り)。(b)  $J/t$  依存性で、 $K/t=30$  のとき。

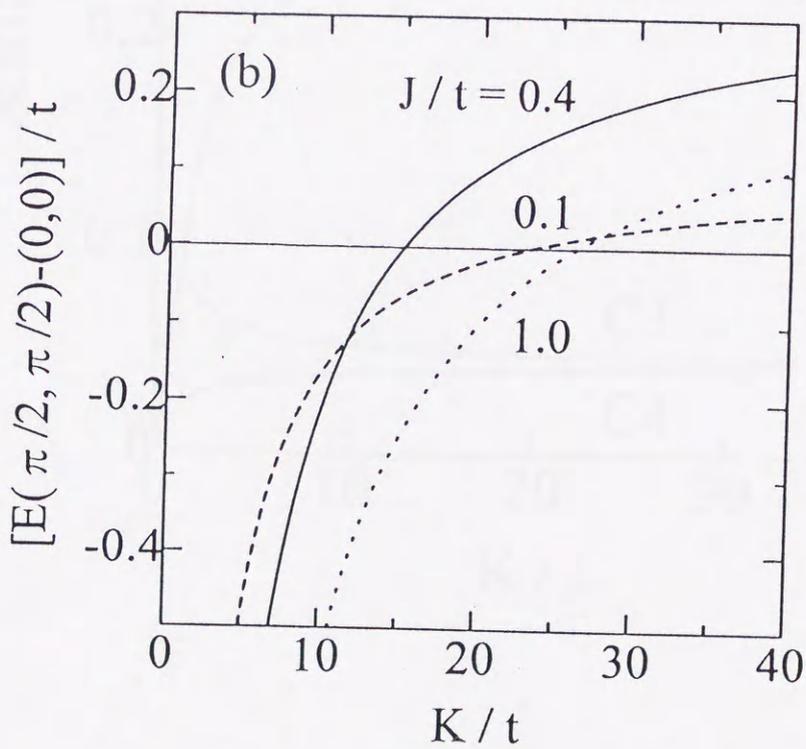
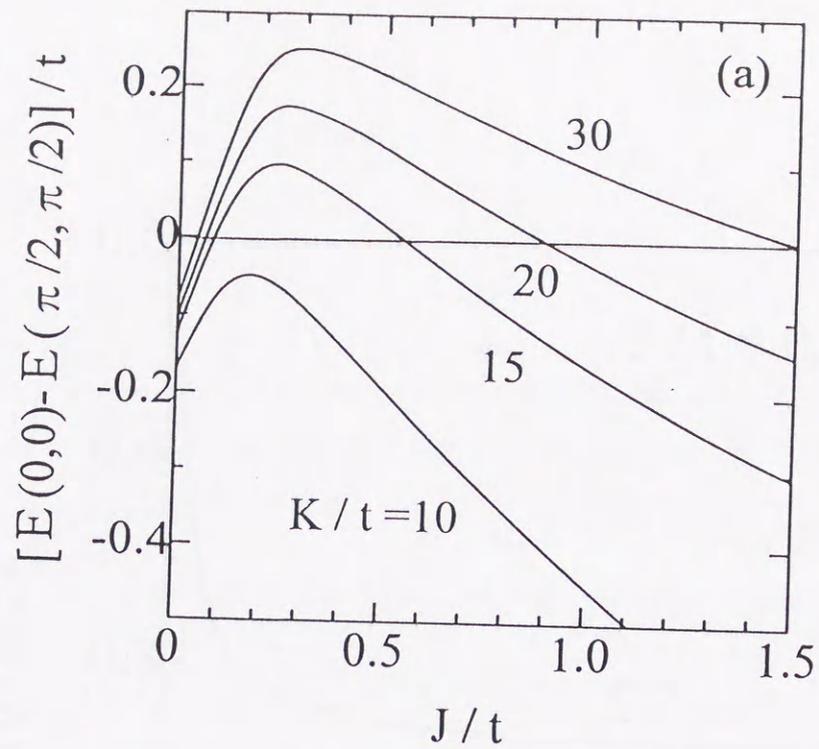


図 22. ケース C の場合、 $[E(0,0) - E(\pi/2, \pi/2)]/t$  のパラメータ依存性。

(a)  $J/t$  依存性で、下から順に  $K/t = 10, 15, 20$  そして  $30$  のとき。

(b)  $K/t$  依存性で、破線は  $J/t = 0.1$ 、実線は  $J/t = 0.4$  そして点線は  $J/t = 1.0$  のとき。

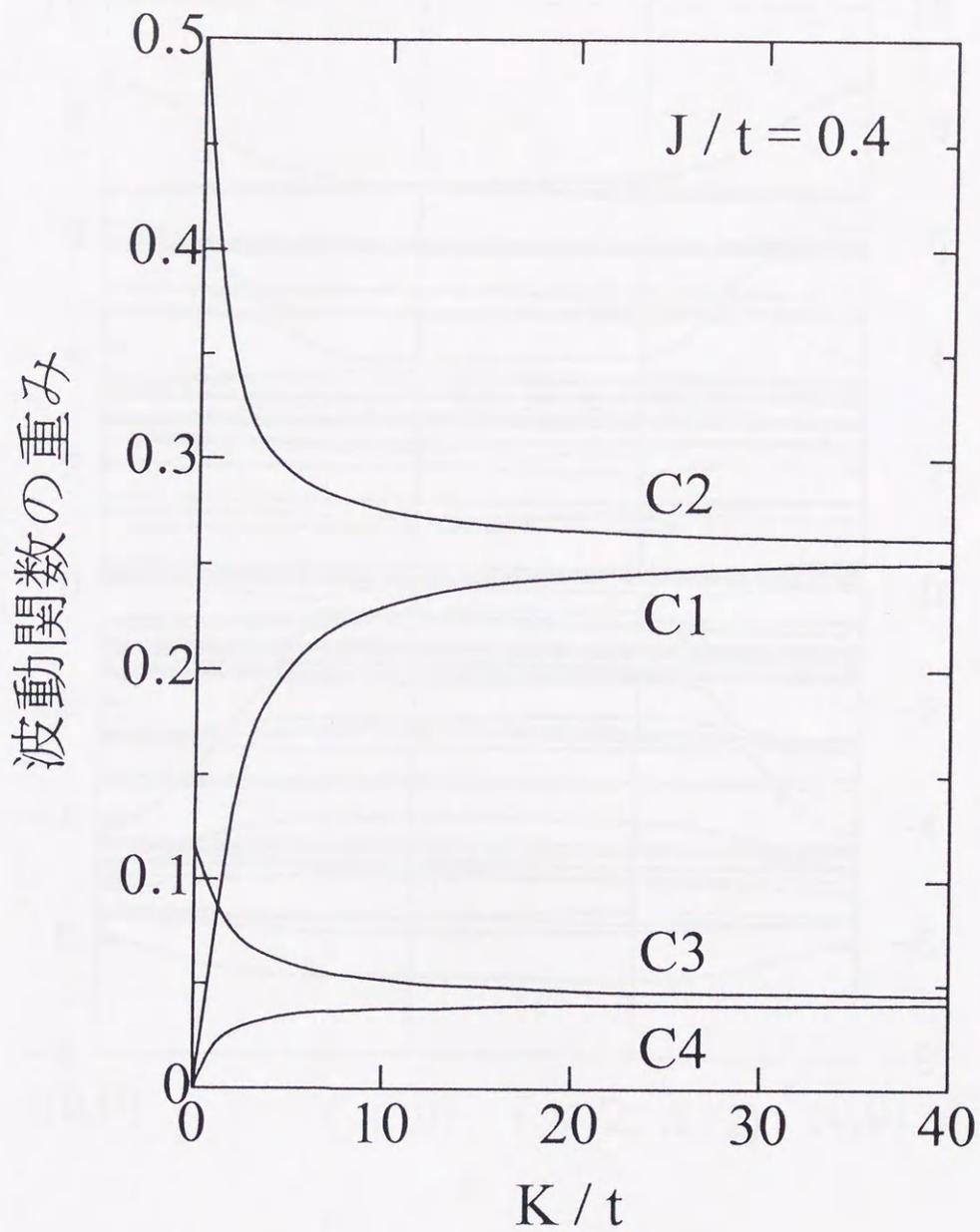


図 23. ケース C の場合、 $J/t = 0.4$  のときの  $\vec{k} = (\pi/2, \pi/2)$  における波動関数の重みの  $K/t$  依存性。

C1, C2, C3, C4 は、図 8(c) の状態 C1, C2, C3, C4 に対応している。

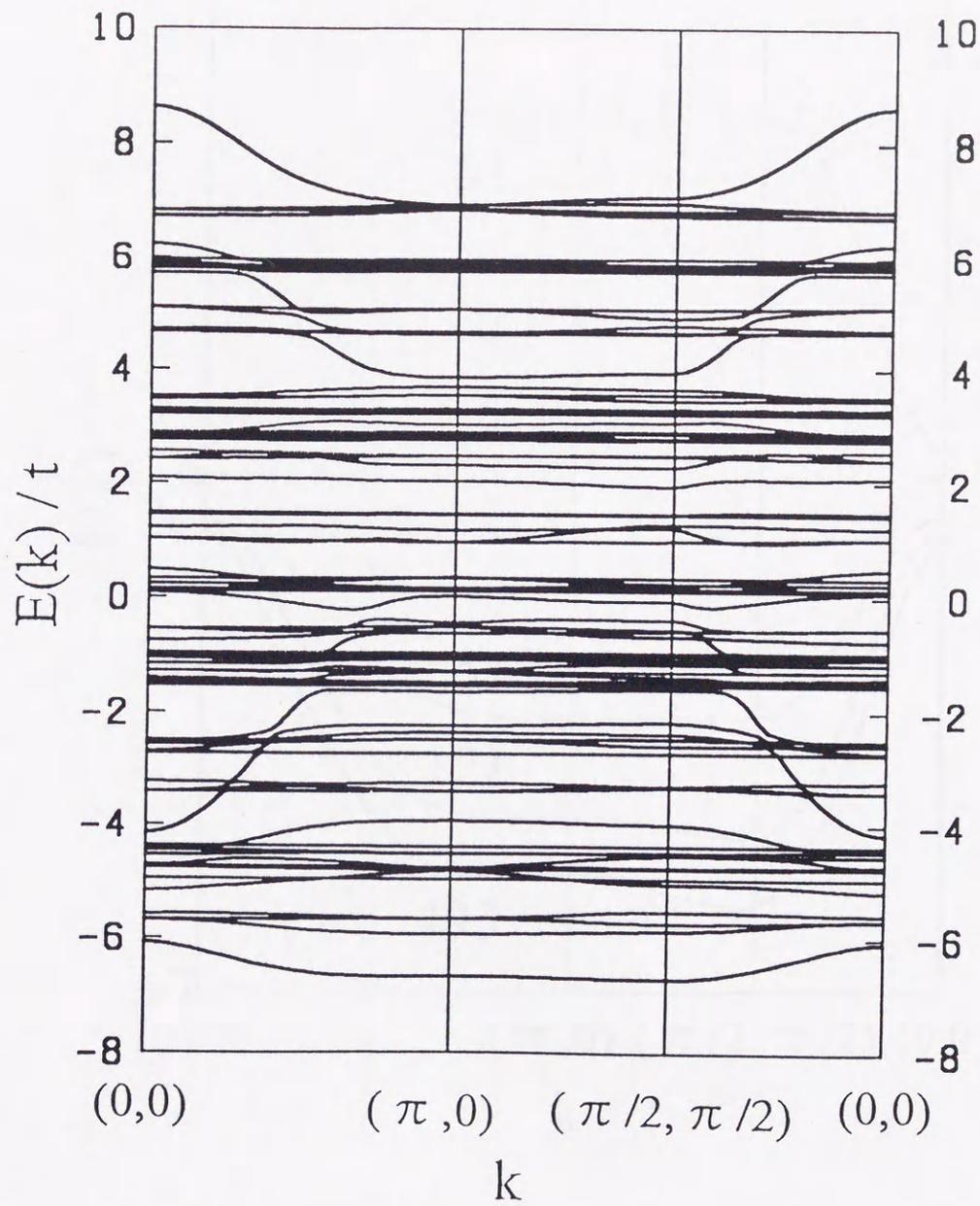


図 24. ケース C の場合、 $t = 1, J = 0.4, K = 6$  で、 $t_1 = 2$  のときの  $\hat{H} + \hat{H}'$  によるエネルギー分散曲線  $E(\vec{k})$  の計算結果。  
一番底のバンドは上のインコヒーレントなバンドから分離している、図 7(a) 参照。

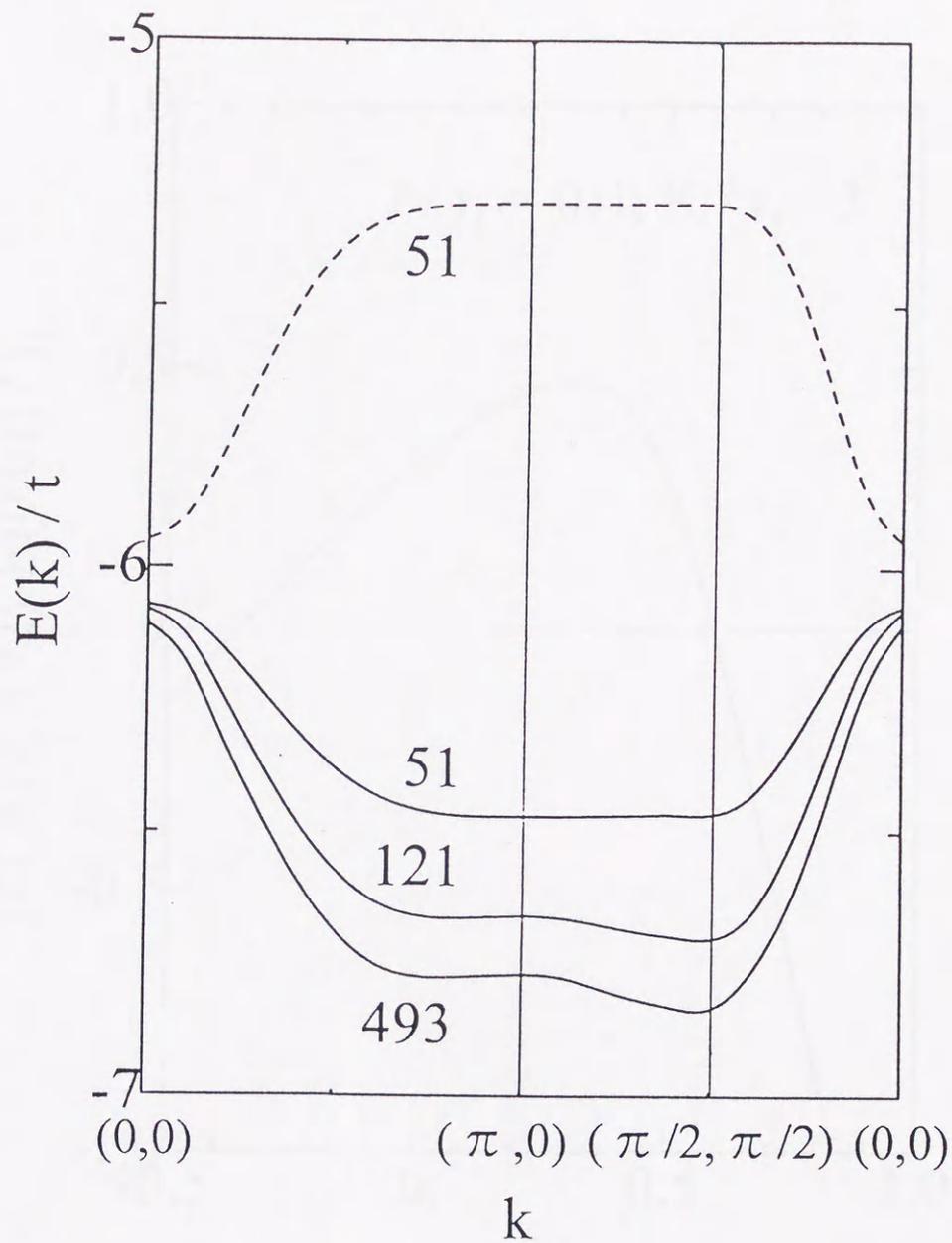


図 25. ケース C の場合、 $t = 1, J = 0.4, K = 6$  で、 $t_1 = 2$  のときの  $\hat{H} + \hat{H}'$  による  $E(\vec{k})$  の最低エネルギーバンド。

$t_1 = 0$  のときは  $\hat{H}$  だけによる結果で、破線で示してある。図中の数字は、計算に用いた基底ベクトルの数である。基底ベクトルの数が少ないときは、 $\vec{k} = (\pi, 0) \sim (\pi/2, \pi/2)$  に分散が現れない、図 7(b) 参照。

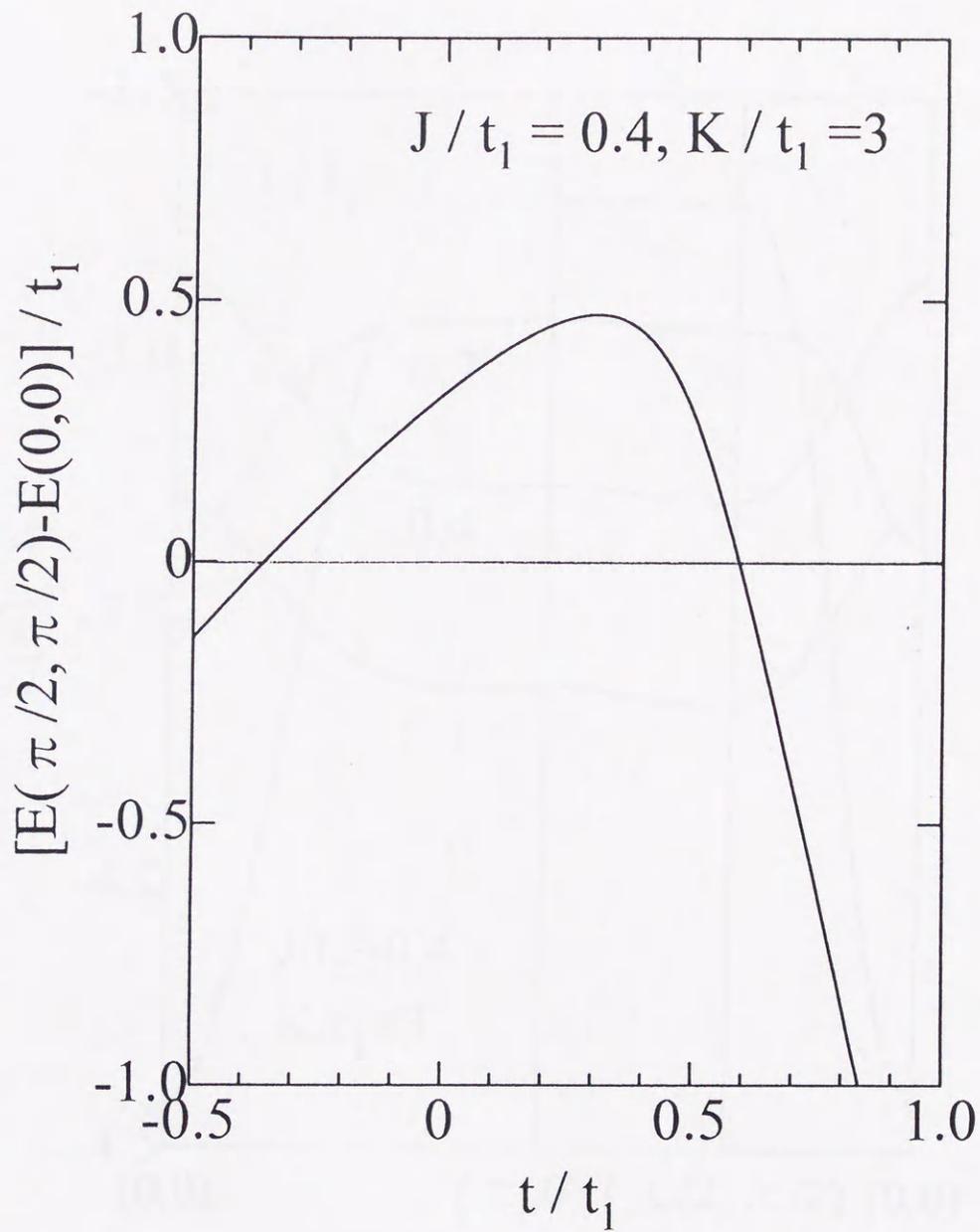


図 26. ケース C の場合、 $J/t_1 = 0.4$ 、 $K/t_1 = 3$  のときの  $[E(0,0) - E(\pi/2, \pi/2)]/t_1$  の  $t/t_1$  依存性。

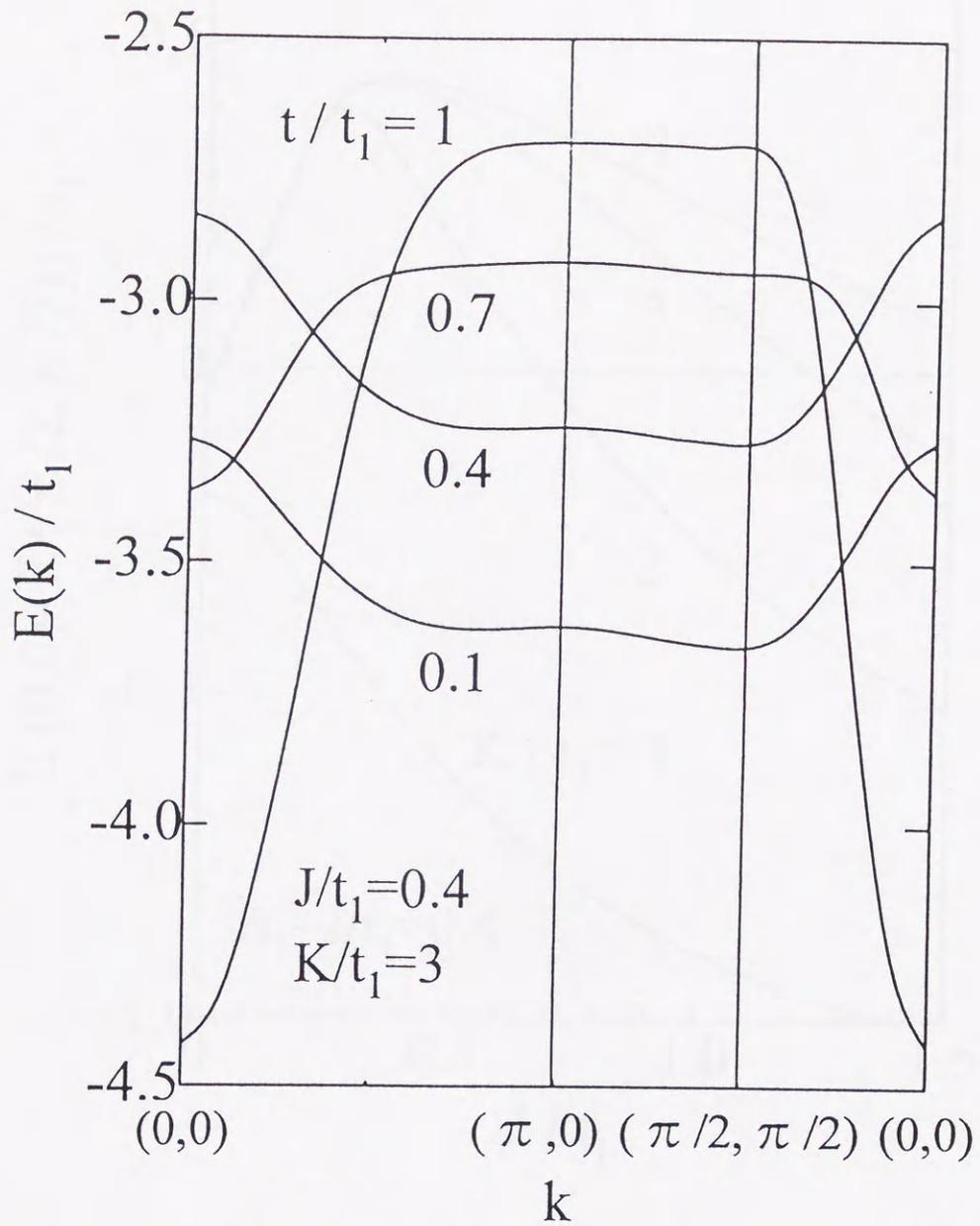


図 27. ケース C の場合、 $J/t_1 = 0.4$ 、 $K/t_1 = 3$  のときの最低エネルギーバンドの  $t/t_1$  依存性。  
 下から順に、 $t/t_1 = 0.1$ 、 $0.4$ 、 $0.7$  そして  $1$  のとき。

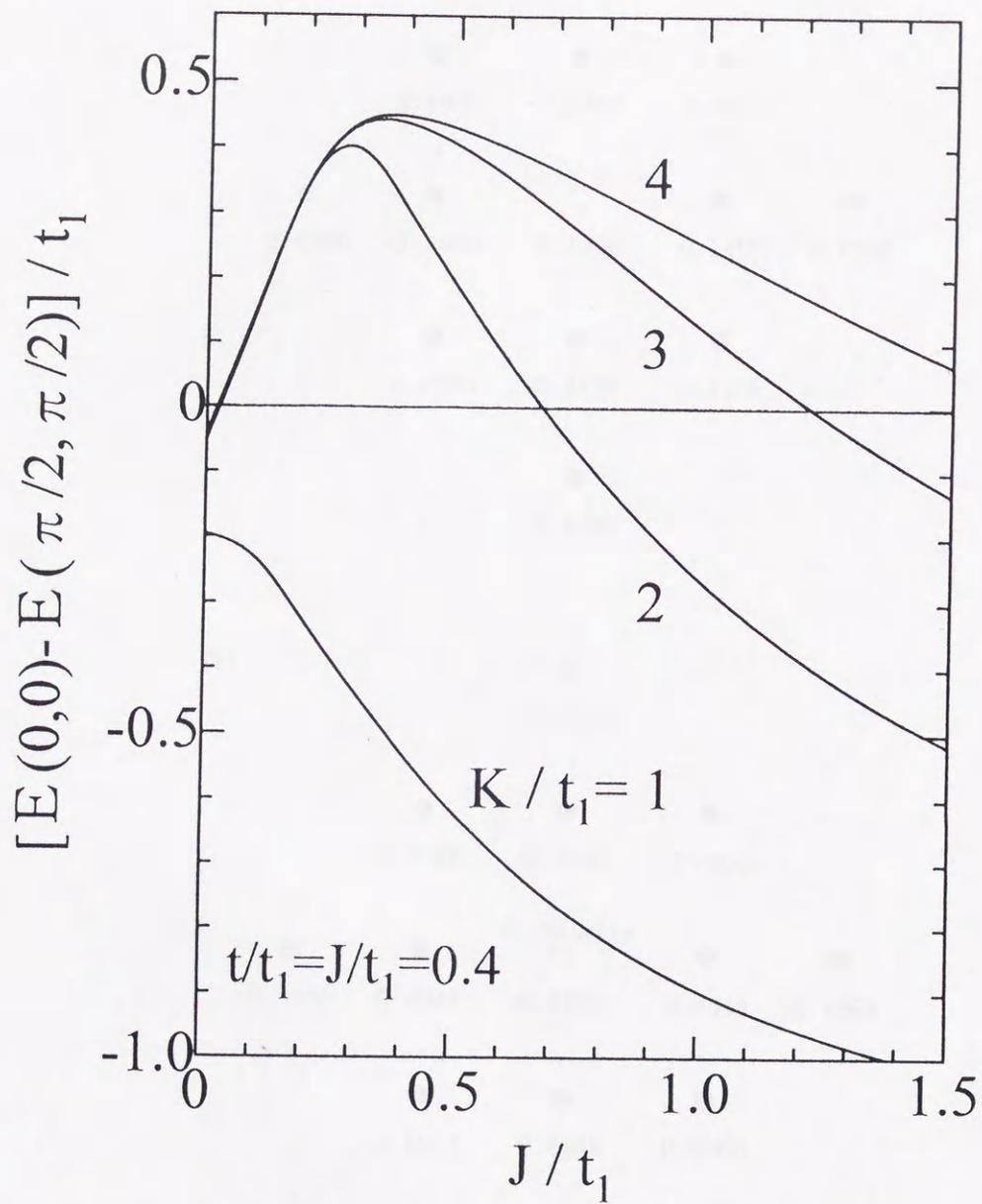


図 28. ケース C の場合、 $t/t_1 = 0.4$  のときの  $[E(0,0) - E(\pi/2, \pi/2)]/t_1$  の  $J/t_1$  依存性。  
 下から順に  $K/t_1 = 1, 2, 3$  そして  $4$  のとき。

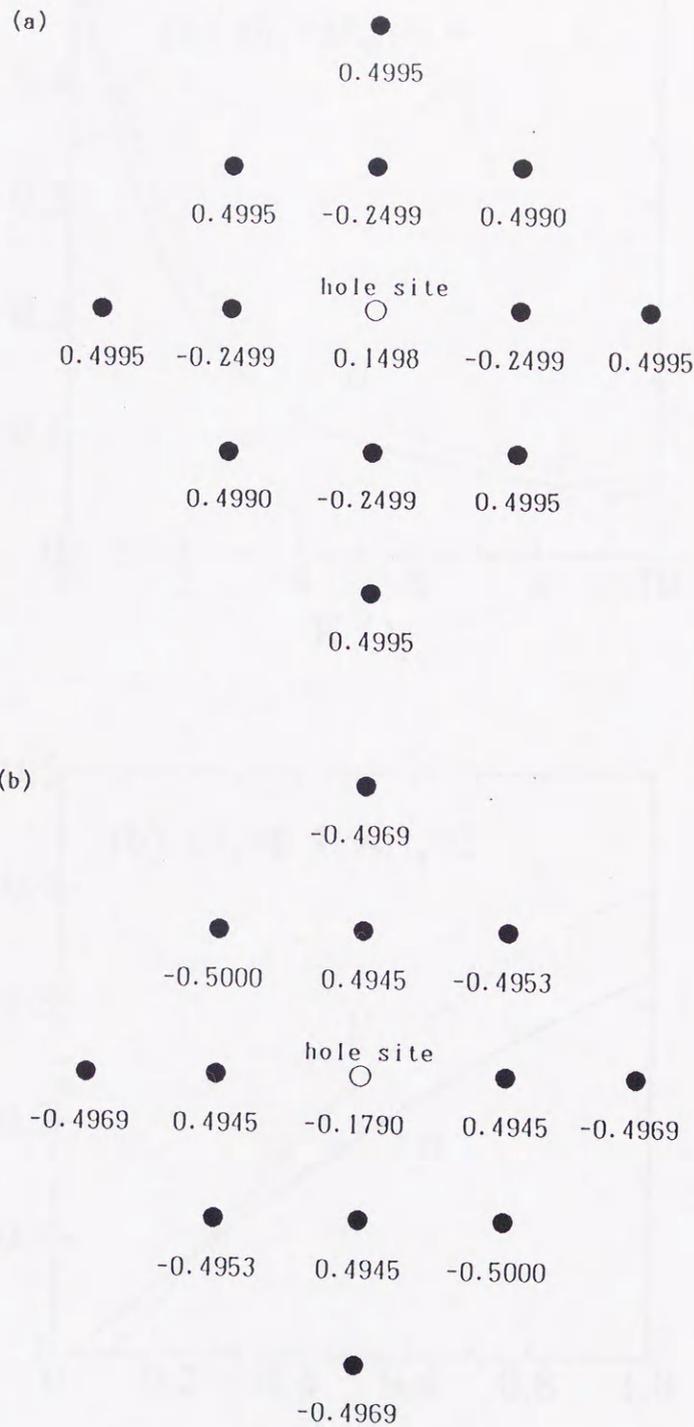


図 29. ケース C の場合、 $t/t_1 = J/t_1 = 0.4$ 、 $K/t_1 = 3$  のときの基底状態  $\vec{k} = (\pi/2, \pi/2)$  における局在スピンの  $\langle S_z \rangle$ 。

(a) キャリアが  $\alpha$  サイトにいる場合。(b) キャリアが  $\beta$  サイトにいる場合。

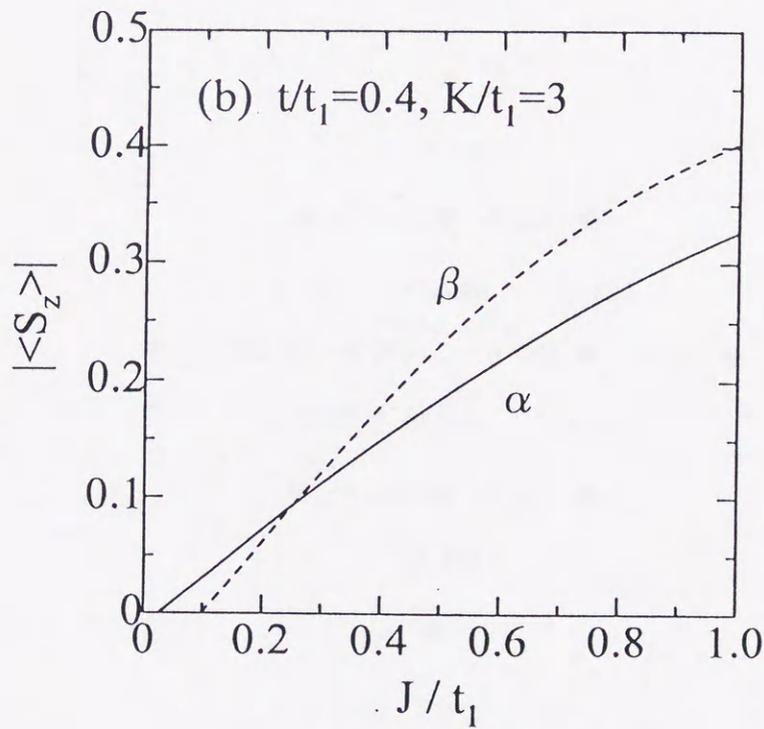
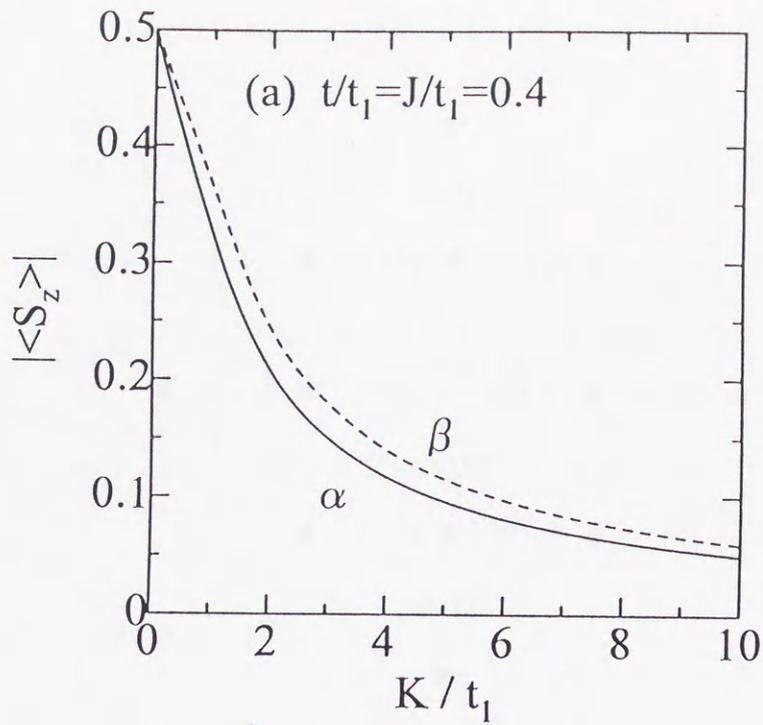


図 30. ケース C の場合、 $t/t_1 = 0.4$  のときの基底状態  $\vec{k} = (\pi/2, \pi/2)$  における局在スピンの  $\langle S_z \rangle$  のパラメータ依存性。

実線はキャリアが  $\alpha$  サイトにいる場合で、破線はキャリアが  $\beta$  サイトにいる場合。

(a)  $J/t_1 = 0.4$  のときの  $K/t_1$  依存性。(b)  $K/t_1 = 3$  のときの  $J/t_1$  依存性。

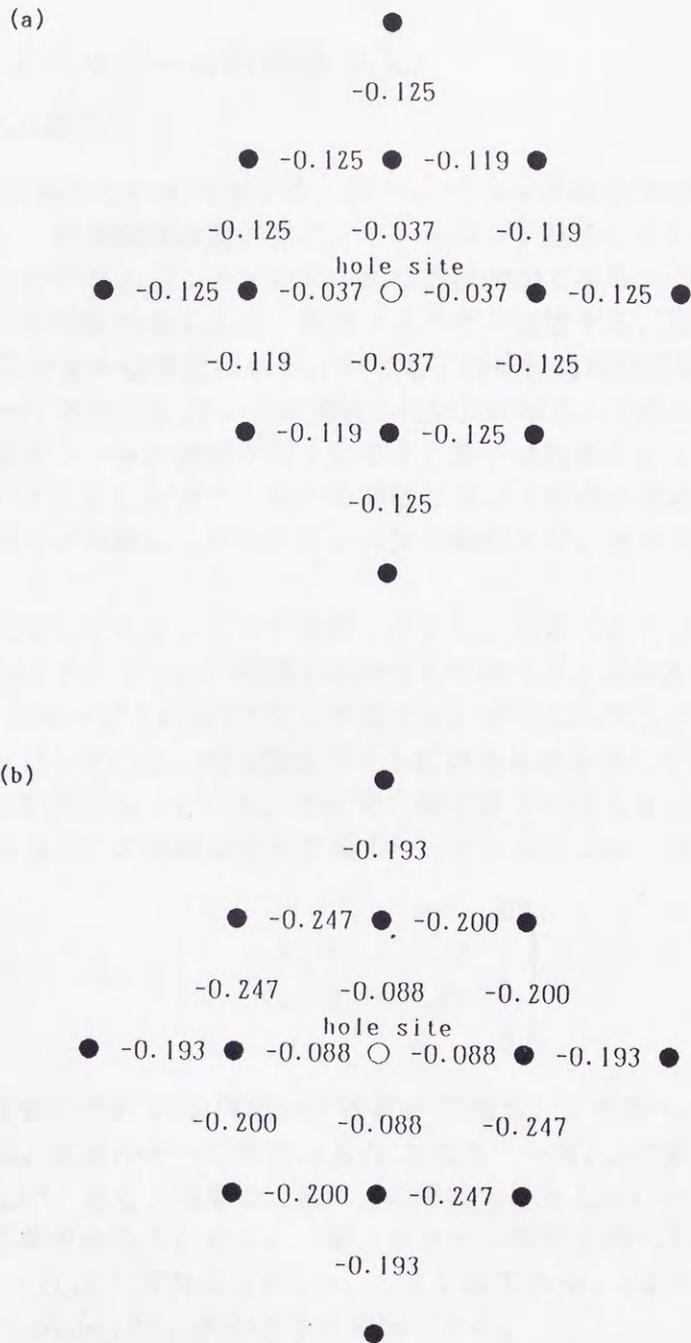


図 31. ケース C の場合、 $t/t_1 = J/t_1 = 0.4$ 、 $K/t_1 = 3$  のときの基底状態  $\vec{k} = (\pi/2, \pi/2)$  における隣接サイト間のスピン相関  $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ 。

(a) キャリアが  $\alpha$  サイトにいる場合。(b) キャリアが  $\beta$  サイトにいる場合。

## 4 考察

### 4.1 キャリアのエネルギー分散曲線 $E(k)$

#### 4.1.1 フント結合下の電子

先ず、ケース A の結果について考察する。図 6(a) にフント結合下の電子のホッピング過程の一例を示したが、反強磁性状態の局在スピンのフント結合している電子は隣のサイトに動くとそのスピンの局在スピンと反対向きになる状態ができる。つまり電子の運動に伴って運動エネルギーの得はあるものの、磁気エネルギーは損する。しかしフント結合が弱いときは磁気ポテンシャルの障壁は小さいので電子は比較的自由に動くことができる。それで最低エネルギーバンドは図 12 に点線で示した形状になる。これに対し、フント結合が強くなるにつれてポテンシャル障壁が高くなると、電子は動きにくくなることが予想される。しかし、図 12,13 に示したように電子の運動にフント結合の強さ  $|K/t|$  はあまり関係していない。また電子の運動に、局在スピンの反強磁性スピン揺ぎ  $J/t$  はほとんど関係していない。

その理由を、典型的な電子のホッピング過程に注目し、基底ベクトルの数を数個にしぼり (図 6(a) の A1, A2, A3 そして A4)、問題を単純化して調べる。この図 6(a) は、局在している  $\uparrow$  スピンのサイトにドーパされた  $\uparrow$  スピンの電子が、途中にエネルギーの高い状態を経るものの、2 回のホッピングの後、第 2 隣接サイトに移る過程を表している。そして、A4 の状態は A1 の状態と等価になっている。それで、電子はこの後もさらに隣のサイトへと動いて行けることになる。この単純な過程を表すハミルトニアンは、次式で与えられる。

$$\hat{H}_A = \begin{pmatrix} 0 & t & 0 & 0 \\ t & -K_z/2 & K_{+-}/2 & t \\ 0 & K_{+-}/2 & -K_z/2 & 0 \\ 0 & t & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (16)$$

ここで、 $K_{+-}$  と  $K_z$  はそれぞれ  $K$  の横成分と縦成分である。これからは、簡単のために  $K_{+-} = K_z \equiv K$  とする。エネルギーの原点は  $K/4$  となる。一方、 $J$  の横成分はこのホッピング過程には関係しない。また、簡単のために  $J$  の縦成分は 0 とおいた。

電子のホッピングの様子をみるために、一電子グリーン関数を調べる。一電子グリーン関数は、 $G(\omega) = (\omega_+ - \hat{H}_A)^{-1}$  で与えられ、 $\omega_+ = \omega + i0$  である。A1 の状態から A4 の状態への過程を表す行列  $G_{14}(\omega)$  は、次のように展開できる。

$$G_{14}(\omega) = \frac{1}{\omega_+} t g_{11}(\omega) t \frac{1}{\omega_+} + \dots \quad (17)$$

ここで、

$$g_{11}(\omega) = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\omega_+} + \frac{1}{\omega_+ + K} \right) \quad (18)$$

であり、フント結合  $K$  に関する  $2 \times 2$  行列である。 $g_{11}(\omega)$  における 2 つの極  $\omega = 0$  と  $-K$  は、A2 と A3 の混合状態を表している。そしてこの  $\omega = 0$  と  $-K$  の 2 つの状態は反強磁

性揺ぎと混じるために広がる。これが図 10 の  $E(k) \simeq 0$  と  $-K$  にみられる 2 つのインコヒーレントなバンドである。

さて、電子が混合状態のうちのエネルギーの低いトリプレット状態の  $\omega = 0$  を使ってホッピングすると、電子の運動に伴うエネルギーの損失はない。この運動によって  $E(k) \sim 0$  の下にコヒーレントな状態ができる。そして、このコヒーレントな状態のバンド幅は、次のように見積もることができる。A2 の状態を  $|A2\rangle$ 、A3 の状態を  $|A3\rangle$  とすると、混合状態は  $(|A2\rangle + |A3\rangle)/\sqrt{2}$  となる。それで、電子がこの混合状態を中間状態にしてホッピングすると考えると、ホッピングパラメータの  $t$  を有効的に  $t/\sqrt{2}$  と見直すことができる。そして、反強磁性 2 次元正方格子を仮定して還元ブリリュアンゾーンで計算していることを考慮すると、最低エネルギーバンドのバンド幅は  $4t/\sqrt{2} \sim 3t$  と見積もられ、図 12 から読みとれるバンド幅をよく説明することができる。またこの結果は、ザーネンが  $t-J$  モデルでトリプレット-ホールで得た結果と対応している [41]。ところで、 $\omega = 0$  の状態は、遍歴電子のスピンの局在スピンの同じサイトで作る局所的なトリプレット状態の  $S_z = 0$  であると考えられる。それで、ドーパされた電子は局所的なトリプレット状態の  $S_z = 0$  を介してフント結合下の反強磁性状態中を動く、と結論することができる。そして、このようなホッピング過程の特性のために、最低エネルギーバンドは相互作用のパラメータにほとんど依存せず、 $J$  を使わなくても電子は動けることがわかる。ここで、局所的なトリプレット状態の中身を、波動関数の重みを計算することにより調べた。 $J/t = 0.7$ 、 $K/t = -10$  のときに計算した A1、A2 そして A3 の状態の波動関数の重みは、それぞれ 0.52、0.30 そして 0.09 であった。このように A2 と A3 の状態の重みが違うので局所トリプレット状態は安定しているとはいえないが、この 3 つの状態の合計は 0.91 になるので、電子のホッピング過程はこの 3 つの状態ではほぼ決まるといえることができる。いいかえると、電子はほんの数個の中間状態を介してホッピングできるので、 $E(k)$  の結果は変分計算で用いる基底ベクトルの数にほとんど依らない。このことは、実際に基底ベクトルの数を変えて計算して確かめた。

#### 4.1.2 フント結合下のホール

次に、ケース B の結果について考察する。スピン-フェルミオンモデルにおけるフント結合下のホールの運動は、 $t-J$  モデルにおけるホールの運動に似ている、という結果が得られた。そして、そのバンド幅は  $0.5J$  と小さいにもかかわらず最低エネルギーの  $E(k)$  の  $J/t$  依存性は特によく  $t-J$  モデルに似ていた [12, 13, 14, 15, 16, 22, 23, 36]。ここで、 $t-J$  モデルにおける反強磁性状態中の 1 個のホールの運動については II 章のモデルについての説明のところで述べたが、要約すると以下の通りである。ホールが動いた跡にできる本来の向きとは逆向きの局在スピンは、2 個できたところで  $J$  の横成分である  $J_{+-}$  により修復されるので、ホールはさらに運動を続けることができる。つまりホールは局在スピンの量子揺ぎと共鳴しながら運動する。これにプラケットを回る  $3/2$  回転の効果加わると、 $k = (\pi/2, \pi/2)$  が基底状態になる。そして、 $J/t$  が大きくなるにつれてバンド幅は  $J_{+-}$  の効果で大きくなっていくが、 $J/t$  があまり大きくなりすぎると  $J$  の縦成分である  $J_z$  によりバンド幅は減りはじめる。これに対し、 $J \sim 0$  のときはトラックマン径路をホールは動

き、 $\mathbf{k} = (0, 0)$  が基底状態になる。

さて、スピン-フェルミオンモデルで  $t$ - $J$  モデルと同様の結果が得られたということは、スピン-フェルミオンモデルにおけるホールの運動においても  $t$ - $J$  モデルにおけるホールの運動と同様に、反強磁性スピン揺ぎが重要な役割を果たしていることが予想される。つまり、同じフント結合下の運動でも、電子の運動の場合と異なり、ホールの運動には  $J$  が絡んでくることが予想される。それで、ホールの運動の場合には電子の場合よりも複雑なスピン状態を考慮しなければならないが、基底ベクトルの数を最小限にしぼることで (図 6(b) の B1 ~ B7) 問題を単純化して、ケース A の場合と同様の考察を試みる。この図 6(b) は、基底ベクトルの作り方のところで詳しく説明したように、 $\uparrow$  スピンの電子が局在スピンの  $\uparrow$  のサイトからとり除かれた状態 (B1 の状態) からはじまり、ホールが 2 回ホッピングした跡にはフェルミオンのスピンと局在スピンの反平行スピン対が 2 組のこされるが、これが  $K_{+-}$  と  $J_{+-}$  により修復され、結局ホールが第 2 隣接サイトに移る過程を表している。そして、B7 の状態は B1 の状態と等価になっている。こうして、ホールはさらに隣のサイトへと動いて行ける。この過程を表すハミルトニアンは、次式で与えられる。

$$\hat{\mathcal{H}}_B = \begin{pmatrix} 0 & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t & -K_z/2 & t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & -K_z & K_{+-}/2 & K_{+-}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K_{+-}/2 & -K_z & 0 & K_{+-}/2 & 0 \\ 0 & 0 & K_{+-}/2 & 0 & -K_z & K_{+-}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & K_{+-}/2 & K_{+-}/2 & -K_z & J_{+-}/2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_{+-}/2 & 0 \end{pmatrix}. \quad (19)$$

ケース A と同様に、簡単のために  $J_z = 0$  とした。 $\hat{\mathcal{H}}_B$  に対する B1 の状態から B7 の状態への過程を表す行列要素  $G_{17}(\omega)$  は、次のように展開できる。

$$G_{17}(\omega) = \frac{1}{\omega_+} t \frac{1}{\omega_+ - K_z/2} t g_{14}(\omega) J \frac{1}{\omega_+} + \dots \quad (20)$$

ここで、 $g_{14}(\omega)$  は B3 ~ B6 の状態に対するフント結合  $K$  に関する  $4 \times 4$  の行列で、次式で与えられる。

$$g_{14}(\omega) = \frac{1}{4} \left( \frac{1}{\omega_+} - \frac{2}{\omega_+ + K} + \frac{1}{\omega_+ + 2K} \right). \quad (21)$$

この式の極  $\omega = 0, -K$  そして  $-2K$  に対応する状態は、B3 ~ B6 の状態間の混成によってできる。ここで、 $\omega = -K$  に対する状態は 2 重縮退している。そしてこの混合状態は、ホールが動くとその跡にフェルミオンのスピンと局在スピンの反平行になることによってできる。

$\omega = 0, -K$  そして  $-2K$  に対する状態は反強磁性スピン揺ぎと混ざりあう。これが、図 15 に見られる  $E(\mathbf{k}) \sim 0, -K$  そして  $-2K$  近傍の 3 つのインコヒーレントなバンドである。この 3 つのエネルギー状態のうち、 $\omega = 0$  をホールのホッピングの中間状態に選ぶと、ホールは運動エネルギーの損失なしに第 2 隣接サイトに跳び移れる。しかしこのとき局在スピンの本来の向きとは逆の状態が 2 個できるが、これは  $J_{+-}$  により修復され、ホールが動く背景のスピン状態は最初の反強磁性状態に戻される。さて、B3、B4、B5 そして B6 の状態を  $|B3\rangle$ 、 $|B4\rangle$ 、

$|B5\rangle$ そして $|B6\rangle$ とすると、 $\omega = 0$ の中間状態は $(|B3\rangle + |B4\rangle + |B5\rangle + |B6\rangle)/2$ と表すことができる。それで、このようにホールが $\omega = 0$ の中間状態を2回経て第2隣接サイトにホッピングする過程の有効エネルギーは、ホッピングパラメータの $t$ を有効的に $t/2$ と見直すと、 $(t/2)^2 J$ と見積もられる。これは、 $t-J$ モデルでの $t^2 J$ の $1/4$ の大きさになっている。このように、ホールの運動により $E(k) \sim 0$ の下にできるコヒーレントな状態のバンド幅は、 $t-J$ モデルでの $2J/t$ の $1/4$ 程度のせいぜい $0.5J/t$ と見積もられ、図17で示したバンド幅を説明することができる。

$\omega = 0$ の状態は局所的なトリプレット状態の $S_z = 0$ に対応する。それで、ホールはケースAにおける電子と同様に局所的なトリプレット状態の $S_z = 0$ を利用して動くことがわかる。しかしホールの運動には、電子の運動の場合とは異なり、フェルミオンと背景の量子スピン揺ぎとの共鳴も重要になることがわかった。それで、局所的なトリプレット状態が安定してくるとホールは動きやすくなるので、 $K$ が大きくなるとバンド幅は大きくなるのが理解できる。しかし、 $K$ が大きくなりすぎるとフント結合によるエネルギー損が大きくなるために、バンド幅は $0.5J/t$ あたりが限界になる。

ところで、 $K \sim 0$ のときは、遍歴電子と局在スピンの間の結合を考えなくてもよいので、ホールの運動は $t-J$ モデルにおけるホールの運動と同じになる。実際、(5)式で $K = 0$ とすると(3)式になる。しかしこの領域は本研究の興味の対象外である。また $|K/t| \gg 1$ のとき、 $J/t \sim 0$ の場合でも、ホールはプラケットを回る $3/2$ 回転の効果により第2隣接格子点にホッピングできる、図8(b)参照。しかしこの場合の中間状態は、図8(a)で示した $t-J$ モデルにおける局在スピンの向きが本来の向きとは異なるだけというような単純な状態ではなく、いくつかの局所的なトリプレット状態の $S_z = 0$ を含んでいる。そして $t-J$ モデルと同様に、このホッピングだけでは $k = (0, 0)$ が基底状態になる、図7(c)参照。

#### 4.1.3 近藤結合下のホール

最後に、ケースCの結果について考察する。 $K > 0$ のときのホールのホッピング過程の例を図6(c)に示してある。この図はホール描像で表してあるが、反強磁性的にならんだ局在スピンの中にキャリアとなるフェルミオンが1個ドーブされ、フェルミオンと局在スピンのシングレット状態を保ちながら第2隣接サイトまでホッピングし、フェルミオンが動いた跡にできる本来とは逆向きの局在スピンの $J_{+-}$ によって修復される過程を表している。そして、C6の状態はC1の状態と等価になっている。こうして、フェルミオンはさらに隣のサイトへと動いて行ける。

図21からわかるように、 $K$ が小さいときは $K$ による磁気エネルギー障壁は低いのでホールは $t$ で動ける。これに対し $K$ が大きくなると、ホールはエネルギー損失を小さくするために $K_{+-}$ を利用してシングレット状態を保ち続け、そしてさらに反強磁性スピン揺ぎ $J_{+-}$ を利用して運動を続けることになる。 $K$ が大きいつきはシングレット状態が安定になり、シングレット状態とこれよりエネルギーが $K$ だけ高いトリプレット状態の2つに分かれる。これが図20の2つのインコヒーレントなバンドである。 $K$ が大きいつき、シングレット状態と背景の反強磁性スピン揺ぎとの共鳴でできる一番底のコヒーレントなバンドは、上側のインコヒーレントなバンドから完全に分離し、 $k = (\pi/2, \pi/2)$ が基底状態になり $t-J$ モ

デルが与える結果と同じである。

バンド幅  $W/t = [E(0,0) - E(\pi/2, \pi/2)]/t$  の  $J/t$  依存性を示した図 22(a) で、たとえば  $K/t = 20$  のときは、 $J/t < 0.9$  では  $E(0,0) - E(\pi/2, \pi/2) > 0$  となりつまり  $k = (\pi/2, \pi/2)$  が基底状態となり、ホールサイトはシングレット状態になっている。しかし  $J/t$  が大きいときは、局在スピンの量子スピン揺ぎが大きくなるために、シングレット状態は不安定になる。それでこの図からわかるように、シングレット状態が安定になる  $J/t$  の臨界値は  $K/t$  に依存することになる。このように、 $K/t$  が大きく適当な  $J/t$  の値でスピン-フェルミオンモデルは  $t-J$  モデルに対応することがわかる。ところで、 $E(0,0) - E(\pi/2, \pi/2) < 0$  となる小さな  $J/t$  の値でも、 $K/t$  が十分に大きければシングレット状態は安定していることになる。このことは、「シングレット状態が安定しているときは  $k = (\pi/2, \pi/2)$  が基底状態になる」というこれまで適用してきた論理からははずれることになるが、これは次のように理解できる。 $J/t$  が小さいときはホールは量子スピン揺ぎと共鳴して動くことはできないが、ホールはプラケットを回るとき、ホールサイトでのシングレット状態を保ちながらそして同時にそのことで本来とは逆向きになった局在スピンを元通りに修復していくからである、図 8(c) 参照。しかしながら、 $J/t$  が極端に小さい場合は背景の反強磁性状態そのものが不安定になるため、本研究の対象からははずれる。この場合は、 $t-J$  モデルによると強磁性状態が基底状態になる [37]。

このように「 $K/t$  がかなり大きいときに、スピン-フェルミオンモデルは  $t-J$  モデルに対応する結果を与える」ことがわかったが、現実的な  $K/t$  の大きさをスピン-フェルミオンモデルと  $t-J$  モデルとの対応をみるために、(15) 式で与えられるスピンに依存したホッピング項（つまり具体的にはシングレット状態を保ったままホールを動かす項、 $t_1$ ）、を加味した。そこで、(5) 式と (15) 式を同時に考慮したハミルトニアン  $\hat{H} + \hat{H}'$  によるフェルミオンの運動を、 $t_1$  を主要なホッピング項と見直しそして  $t$  をパラメータとして扱って得られた結果が、図 25、26 である。この 2 つの図から、ハミルトニアン  $\hat{H} + \hat{H}'$  によるフェルミオンの運動は、現実的なパラメータ値で  $t-J$  ハミルトニアンによるホールの運動を再現する、といえる。また、基底ベクトルの数の違いによる  $E(k)$  の変化の様子は、図 24 に実線で示したスピン-フェルミオンモデルと図 7(b) に示した  $t-J$  モデルと良く対応している。そして、バンド幅の  $J$  依存性は、図 27 に実線で示したスピン-フェルミオンモデルと図 7(c) に示した  $t-J$  モデルと対応している。

これまで述べてきたように、反強磁性絶縁状態中にドーブされた 1 個のフェルミオンの運動をスピン-フェルミオンモデルで調べた結果、 $E(k)$  については、準粒子の最低エネルギーバンドの形状はキャリアの種類につよく依存することがわかった。そして、キャリアとなる電子がフント結合（強磁性相互作用）が強い状況下に 1 個ドーブされたときは、 $k = (0, 0)$  が基底状態となり、最低エネルギーバンドの形状はフント結合の強さにかかわらず相互作用がはたらかないときの電子のバンドに似ていた。一方、キャリアとなるホールが強フント結合下の half-filled のバンドに 1 個ドーブされたときは、 $k = (\pi/2, \pi/2)$  が基底状態となり、フェルミオンと局在スピンとのフント結合のためにバンド幅は狭くなるものの、最低エネルギーバンドは  $t-J$  モデルにおけるホールのバンドに似ていた。また、キャリアとなるホールが近藤結合（反強磁性相互作用）の half-filled のバンドに 1 個ドーブされたときは、結合の大きさを十分に強くすると或いはスピンに依存したホッピング項を加味する

と、 $k = (\pi/2, \pi/2)$  が基底状態となり、 $t$ - $J$ モデルにおけるホールのバンドが再現された。ところで図 12 と図 21 を見比べてみると、フント結合が弱いときの電子の運動は、近藤結合が弱いときのホールの運動に似ていることがわかる。これは、フェルミオンと局在スピンの間の相互作用が弱いときは、相互作用の種類によらず、フェルミオンは反強磁性状態中をある程度自由に動けるからである。しかし、相互作用が強くなるとフェルミオンの運動には違いが生じる。つまり、フント結合の場合には、相互作用が強くなっても電子は少し動きにくくなるものの電子の運動にはあまり変化がみられない。これは、電子が強磁性相互作用のもと、トリプレット状態の  $S_z = 0$  を利用して運動エネルギーの損なしに動くためである。これに対し近藤結合の場合には、反強磁性相互作用が強くなるとフェルミオンのスピンと局在スピンは同じサイトでシングレットを形成し、エネルギーの低いシングレット状態を保ちながら動く。つまり、スピン-フェルミオンモデルにおける“シングレット”は  $t$ - $J$ モデルにおける“空孔サイト”のようにふるまう [18]。ところで、本研究ではスピン-フェルミオンモデルで 3 つのケースを調べたが、取り扱わなかったケースがもう 1 つある。つまり、フント結合下の half-filled のバンドにホールをドーピングするケース A で、相互作用をフント結合から近藤結合に替えると、これはキャリア濃度が小さいときの通常の近藤結合モデルになる [46]。しかしこのモデルでは、キャリアをドーピングしていないときの基底状態はシングレット状態になるので、反強磁性状態中のキャリアの運動を調べるのに用いた本手法をそのまま適用することはできない。そしてこのモデルの取り扱いが難しく、このモデルでの低エネルギー励起に関する研究は、まだいくつかの限られた条件でしかなされていない [47]。詳細はこれからの研究にまたなければならない。

ペロブスカイト型の Mn 酸化物における巨大磁気抵抗効果などの磁気特性が、本モデルに似たハミルトニアンで調べられている [40]。本研究では遍歴電子間には二重占有禁止の制約をつけたが、このモデルでは遍歴電子間のクーロン相互作用をオン-サイトのクーロン斥力とした平均場近似を用いている。そしてこのモデルから、低密度極限における電子の基底状態は  $k = (0, 0, 0)$  で、half-filled のバンドにドーピングされたホールの基底状態は  $k = (\pi/2, \pi/2, \pi/2)$  であることがわかった。これは、本研究における  $K < 0$  の場合の結果に対応している。ところで、ペロブスカイト型の Mn 酸化物たとえば  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  は、ホールのドーピング量  $x$  が 1 に近いときはキャリアは電子であり、一方  $x$  が小さいときはキャリアはホールになる。つまりそれぞれ本研究のケース A とケース B に対応する。また層状ペロブスカイト型の Cu 酸化物たとえば  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$  は、 $x$  が小さいときはキャリアはホールであり、本研究のケース C に対応する。しかし、本研究の結果と実験の結果を比較するには、格子歪 [48] や異方性エネルギーそして特に Mn 酸化物では  $e_g$  軌道の縮退や局在スピンの値 [33]、あるいはまた Cu 酸化物では  $O2p$  軌道などの重要な要素をさらに考慮しなければならない。また、Mn 酸化物における巨大磁気抵抗効果を理論的に研究するとき、しばしば  $e_g$  電子間のクーロン相互作用を無視した簡単なハミルトニアンが使われているが [29]、本研究からいえることは、クーロン相互作用を除外してはいけなく、ということである。また、本研究のスピン-フェルミオンモデルに似たモデルが、Ni 酸化物に厳密対角化の方法で適用されている [42, 43]。そして、1次元モデルにドーピングされたホールはほとんど動けずインコヒーレントな状態ができる、という結果が得られている。これに対し本研究では 3 つのケースともにコヒーレントな運動状態が現れたが、それは変分計算をす

るとき予めコヒーレントな状態を用意しておいたことによる。いずれにせよ、さらに研究を進める必要がある。

## 4.2 キャリアのまわりのスピン状態

さて、反強磁性状態中を動くキャリアの運動にともなう局在スピンの乱れについては、キャリアの第1隣接サイト程度の範囲内であることがわかった。先ず、フント結合下でのキャリアの運動にともなう局在スピンの状態の変化はつぎの通りであった。キャリアが $\alpha$ サイトにいるときは、キャリアが電子の場合もホールの場合も局在スピンのほとんど変化はみられない。これに対しキャリアが $\beta$ サイトにいるときは、キャリアが電子の場合はそのサイトの局在スピンの本来の値よりも少し小さくなっている。またキャリアがホールの場合は、ホールのいる隣のサイトの局在スピンの本来の値よりも少し小さくなっている。そしてこの減少は、 $K_{+-}$ の効果で $K$ の増加にともなって大きくなる。しかしこの減少値は、 $J_{+-}$ の効果による局在スピンの元の正常な状態への修復にともない $J$ の増加にともなって小さくなる。

次に、近藤結合下でのホールの運動にともなう局在スピンの状態の変化はつぎの通りであった。ホールが $\alpha$ サイトにいるときはホールサイトとホールの第1隣接サイトが大きく変化している。ドーパされた $\uparrow$ スピンのホールが $\alpha$ サイトにくるとエネルギーの高い状態ができるが、 $K$ が大きくなるにつれてシングレット状態が安定になりこの $\alpha$ サイトでの局在スピンの値は小さくなっている。そしてこのとき4つある第1隣接サイトの局在スピンのうちの1つは、本来の向きとは逆の状態になっている(たとえば図6(c)のC3あるいはC4の状態)。それでこの4つのサイトは等価であることを考慮すると、 $\alpha$ サイトにホールがいるときの $\beta$ サイトでの局在スピンの値は $[(+1/2) + (-1/2) + (-1/2) + (-1/2)]/4 = -1/4$ となる、表1参照。また $K$ が大きくなるにつれてシングレット状態が安定になるが、その広がりにはホールの第1隣接サイトの範囲内である。一方、ホールが $\beta$ サイトにいるときはエネルギーは低い状態にありこのサイトでシングレットは安定するので、局在スピンの変化はこのサイトだけになる。

## 5 結論

反強磁性長距離秩序のある絶縁体中にドーパされた1個のキャリアの運動を、スピン-フェルミオンモデルを用いて、次の3つの場合にわけて調べた。

(ケースA) フント結合がはたらき、キャリアとなる電子濃度が小さい極限

(ケースB) フント結合がはたらき、キャリアとなるホール濃度が小さい極限 (half-filling)

(ケースC) 近藤結合がはたらき、キャリアとなるホール濃度が小さい極限 (half-filling)

キャリアのエネルギー分散曲線  $E(k)$  を2次元正方格子で計算して、以下のことがわかった。ケースAの場合、最低エネルギーバンドの形状は  $|K|$  の大ききさにかかわらず自由電子的で、 $k = (0, 0)$  が基底状態になる。一方ケースBの場合、 $|K|$  が大きいときは、 $k = (\pi/2, \pi/2)$  が基底状態になり、最低エネルギーバンドはそのバンド幅は狭く  $0.5J$  の程度になるものの  $t-J$  モデルの結果と似ている。そしてケースCの場合、 $K$  が大きいときに、 $k = (\pi/2, \pi/2)$  が基底状態となりスピン-フェルミオンモデルは  $t-J$  モデルに対応する結果を与える。そしてスピンに依存するホッピング項を加味すると、現実的な大きさのパラメータ値で  $t-J$  モデルに対応する結果が得られる。

また、キャリアの運動の様子はそれぞれ次のようになることがわかった。フント結合がはたらくときの低密度状態の電子は、同じサイトの局在スピンとの間にできる局所トリプレット状態の  $S_z = 0$  を利用して、反強磁性長距離秩序の中を動く。一方、フント結合がはたらくときの half-filling 状態中のホールは、フェルミオンに課せられた二重占有禁止の制約の下で、ホール近傍のフェルミオンと局在スピンとの間にできる局所トリプレット状態の  $S_z = 0$  と、局在スピン間の反強磁性スピン揺ぎを利用して動く。そして近藤結合がはたらくときの half-filling 状態中のホールは、そのサイトの局在スピンとの間にできる安定したシングレット状態と、背景の反強磁性スピン揺ぎを利用して動く。

このように、反強磁性体中にドーパされたキャリアの運動には、電荷とスピンの両方が深く関係し、またフェルミオン間に働く強いクーロン相互作用が重要になる。そして、キャリアの最低エネルギーバンドはキャリアの種類に大きく依存する。

そして、キャリアの運動にともなうキャリアの周りのスピン状態の計算結果は、以下の通りである。フント結合下ではキャリアは局所トリプレット状態の  $S_z = 0$  を利用して動き、また近藤結合下ではキャリアは局所シングレット状態を保ちながら動き、キャリアの運動にともなう局在スピンは乱されるものの、キャリアの運動にともなう局在スピンの変化は小さい。そして、シングレット状態が安定しているときのホールの周りのスピン相関は  $t-J$  モデルの結果と似ているが、シングレットの広がり  $t-J$  モデルのものより小さくホールの第1隣接サイト近傍に限られている。

最後に、このような研究はペロブスカイト型酸化物の物性の理解に役立つと思われる。しかし、残された課題は多い。たとえば、本研究では1個のキャリアしか扱わなかったことでキャリアの数を増やすこと、反強磁性状態以外の基底状態 (例えば RVB 状態)、 $S = 1/2$  以外の局在スピン値そして軌道の縮退や不純物効果などである。今後さらに研究を進展させていかなければならない。

## 6 謝辞

およそ10年前、ベドノルツとミュラーが銅酸化物での高温超伝導の可能性を発表してすぐに社会的な超伝導フィーバーが起こりました。それ以来、私の「クーパー対」熱はいまだに冷めませんが、高温超伝導発現機構解明の糸口すら見いだせない状況のもとで、平成2年、名古屋大学工学部応用物理学前川禎通研究室で勉強する機会を得ました。内地留学を快諾して下さいました前川禎通博士に感謝いたします。そして、名古屋での1年間は、半ば壊れかけていた脳細胞再生化の貴重な時間になりましたが、研究する楽しさと苦しさを思い起こさせてくれました。前川禎通教授、井上順一郎助教授、太田幸則博士そして小栗章博士のスタッフの方々、また遠山貴己氏（博士）や小椎八重航氏（博士）そして浅野泰寛氏（博士）をはじめとするその当時学生だった方々を含めて前川研究室の皆様が、私の愚問に快く応対して下さいました。感謝の気持ちで一杯です。本当に有り難うございました。

無事名古屋大学での内地留学を終えたあとも、そのまま前川研究室グループの一員に加えていただき今日に至っていますが、世界的な研究の発展の脱兎のような速さの中で、牛歩にも似た私のペースを我慢され辛抱強くご指導して下さいました井上順一郎博士には深く感謝もうしあげます。そして、およそ四半世紀ぶりに広岡繁研究室の学生に舞い戻ることになりましたとき、再び温かく迎え入れて以前にも増して丁寧にご指導して下さいました主任教授の広岡繁博士をはじめ、度々有益な助言を与えて下さいました澤田信一博士とプログラム開発等にお手伝い下さいました加藤龍蔵博士に、心からお礼を申し上げます。また、学位を取るための時間を与えて下さり、仕事の面でもいろいろとサポートして下さいました鹿児島高専の皆様に感謝いたします。

本研究における数値計算は、名古屋大学大型計算機センターを利用して行いました。数値計算にはNUMPACに含まれる二宮市三氏によるいくつかのパッケージプログラムを使用しました。二宮市三氏に感謝いたします。そして、プログラムの開発を含めていろいろとお世話になりました同センターの方々にお礼を申し上げます。

このように多くの方々の助言と励ましをいただきながら、

晩成の大器夢見て枯れ葉舞う

という誰かのつぶやきが身に沁みた数カ月になりましたが、4回りめの丑年を目前にして本論文をまとめあげることができましたのは望外の喜びです。これでやっと「研究者としての自立」が認めれることとなりますので、これまでの皆様の応援に応えるためにもつぎの年男までの12年間は、科学の進歩に微力ながらも参加していきたいと思いをします。

たとえそれが牛の歩みでも…今一度、伯父の言葉を噛みしめて、

「人生は牛歩なり」と説きし伯父

満月の夜その歩みを止む

## 参考文献

- [1] J. G. Bednorz and A. Muller, *Z. Phys.***B64** (1986) 189.
- [2] Y. Endo, *固体物理* **25**(1990)701.
- [3] E. O. Wollen and W. C. Koehler, *Phys. Rev.***100** (1955) 545.
- [4] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy, and W. Hayes, *Physica B* **155**, 362 (1989).
- [5] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [6] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, and Y. Kozono, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1990 (1993).
- [7] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3931 (1994).
- [8] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51** (1995), 14103.
- [9] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [10] P.-G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- [11] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao and S. W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.***75** (1995) 3336.
- [12] J. Inoue and S. Maekawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 2110 (1990).
- [13] S. A. Trugman, *Phys. Rev. B* **37**, 1597 (1988).
- [14] B. I. Shraiman and E. D. Siggia, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 740 (1988).
- [15] R. Eder, *Phys. Rev. B***43**, 10706 (1991).
- [16] G. Martinez and P. Horsch, *Phys. Rev. B* **44**, 317 (1991).
- [17] A. Ramšak and P. Prelovšek, *Phys. Rev. B***42**, 10415 (1990).
- [18] J. Inoue, S. Akazawa, and S. Maekawa, *Physica B* **186 - 188**, 956 (1993)
- [19] H. Shimahara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1059 (1994).
- [20] Y. Ohta, K. Tsutsui, W. Koshibae, T. Shimozato and S. Maekawa, *Phys. Rev. B***46**, 14022 (1992).

- [21] N. Bulut, D. J. Scalapino, and S. R. White, Phys. Rev. Lett. **73**, 748 (1994), Phys. Rev. B **50**, 7215 (1994).
- [22] see e.g., Physics of High-Temperature Superconductors, eds, S. Maekawa and M. Sato, Springer Solid State Phys. **106** (1991).
- [23] E. Dagotto, Rev. Mod. Phys. **66**, 763 (1994).
- [24] B. O. Wells, Z.-X. Shen, A. Matsuura, D. M. King, M. A. Kastner, M. Greven, and R. J. Bergeneau, Phys. Rev. Lett. **74**, 964 (1995).
- [25] D. Duffy and A. Moreo, Phys. Rev. B **52**, 15607 (1995). see also, K. J. E. Vos and R. J. Gooding, to be published in Z. Phys. B.
- [26] S. Maekawa, T. Matsuura, Y. Isawa, and E. Ebisawa, Physica C **152**, 133 (1988).
- [27] P. Prelovšek, Phys. Lett. A **126**, 287 (1988).
- [28] V. J. Emery and G. Reiter, Phys. Rev. B **38**, 11938 (1988).
- [29] N. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn, **63**, 3214 (1994).
- [30] F.C.Zhang and T.M.Rice, Phys. Rev. B **37**,3759(1988).
- [31] I.Sega and P.Prelovsek, Phys. Rev. B **42**,892(1989).
- [32] S. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokawa H. Namatame, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, and M. Takano, Phys. Rev. B **51**, 13942 (1995).
- [33] S. Ishihara, J. Inoue, and S. Maekawa, Physica C **263**, 130 (1996) and to be published in Phys. Rev B.
- [34] H.Fukuyama and H.Matsukawa, in : Strong Correlation and Superconductivity, eds. H.Fukuyama, S.Maekawa and A.P.Malozemoff (Springer-Verlag, Berlin, 1989)p.45.
- [35] A.Ramšak and P.Prelovšek, Phys. Rev. B **40**, 2239 (1989).
- [36] C. L. Kane, P. A. Lee, and N. Read, Phys. Rev. B **39**, 6880 (1989).
- [37] Y.Nagaoka, Phys. Rev. **147**,392(1966); M.Sigrist,H.Tsunetsugu and K.Ueda,Phys. Rev. Lett. **67** 2211(1991).
- [38] H. Fukuyama, H. Matsukawa and Y. Hasegawa, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 364 (1989).
- [39] P. W. Anderson and H. Hasegawa, Phys. Rev. **100**,
- [40] J. Inoue and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **74**, 3407 (1995).

