

Transverse s-d 相互作用の 波動函数法による考察

spin quenching の

摂動論的取り扱い

大 成 逸 夫

石 川 幸 志 (東大教養)

水 野 幸 夫

(11月24日受理)

§ 1 序 論

s-d 相互作用 model で稀薄常磁性合金の電気抵抗極小が Kondo [1] によって説明されて以来, 伝導電子と局在不純物 spin とが s-d 相互作用している系が, 極低温, 更に絶対零度でどのように振舞うかについて, 数多くの研究がなされている。先ず有限温度での摂動計算が T-matrix [2], 局在 spin の z 成分 [3], 帯磁率 [4], 自由エネルギー [5] 等の物理量について行われ, 各摂動次数が $T \rightarrow 0$ で対数的に発散することが見出された。そして各摂動次数に於て, $\ln T$ に関して最も冪の高い項 (所謂 most divergent terms) のみをとる近似で無限次まで加え合わされた。その時加え合わされる級数の収斂域は, $T > T_0$ であり, 得られた函数は収斂域端 ($T = T_0$) で発散する。この事から, $T < T_0$ で摂動の方法が破綻しているのかどうか, 又 0°K での系の基底状態が何であるのかが s-d 相互作用の問題となった。この問題に対して現在大きく分けて次の二つの立場がある。

第一の立場 [6]: 摂動級数が T_0 で発散したのは, 摂動級数に対する部分和の取り方が悪いのであって, その近似を改良すれば, $T > T_0$ に於ける摂動解を滑かに $T < T_0$ に接続し得る。従って $T < T_0$ に於て摂動で得られる状態とは質的に異なる状態は出現しない。

第二の立場: $T = T_0$ で物理量が発散したのは超伝導の時と同様に, $T < T_0$ では摂動の方法に依ったのでは得られない, 新しい状態 (束縛状態) が出現し

ている為である。

第二の立場に立つ理論は基底状態に関しては Yosida [7], Okiji [8], Kondo [9], Yoshimori [10], 等によって進められ, 有限温度の場合には Nagaoka [11] によって展開された。しかし, Appendix で示す様に, Yosida, Yoshimori 理論と Kondo 理論は, 有効 hamiltonian \tilde{H} の行列要素の計算に於て most divergent logarithmic terms のみをとる近似をしている。その為に T-matrix や S_z の期待値と同じく発散が存在している。そしてその発散が束縛状態の出現に本質的な役割を荷っている。それ故に, この種の計算に基いて束縛状態の存在を主張する為には, 何故 $\langle S_z \rangle$ と異って, 束縛 energy の計算の場合にはこういう発散が生じてもよいのか, もっと詳しく言えば, pole の附近の振舞いを是認出来るかという理由を示す事が必要である様に思われる。

従って, 第二の立場には上述の様な疑問点が残っているので, 未だ第一の立場に立って, 摂動の方法で $T < T_0$ に於ける状態 (特に 0°K の基底状態) を求めようとする事に意味が無くなったとは思われない。

我々はここに transverse s-d 相互作用 model ($S = \frac{1}{2}$) に対する摂動法について述べる。但し, 絶対零度に於ける摂動法を取り扱うので一電子 energy spectrum に gap Δ を持つ簡単な半導体模型 (§ 2) を用いる。始めに R-S 摂動法 (§ 3) で energy 期待値 (3-(i)), 励起電子数 (3-(ii)), $\langle S_z \rangle$ (3-(iii)) を J^4 迄計算する。次に § 4 に於ては如何に摂動級数に対する部分和を行ったらよいかを波動函数法を用いて調べて行く。

手始めに R-S 波動函数の一次の一次で energy 期待値と $\langle S_z \rangle$ を計算してみる。すると gap energy Δ が零に近づくと共に不自然な結果が生じることが判る。そこで波動函数に摂動の高次の項を取り入れる可く進むのであるが, その場合にも近似的にしか行えない。幾通りもあるであろう近似の仕方の中, 我々は次の二つの進み方:

- 一電子励起状態のみを取り入れる。(4-(i))
- 多電子励起状態を取り入れる。

から後者の道を選ぶ。しかしどの様な近似で多電子励起状態を取り入れたらよ

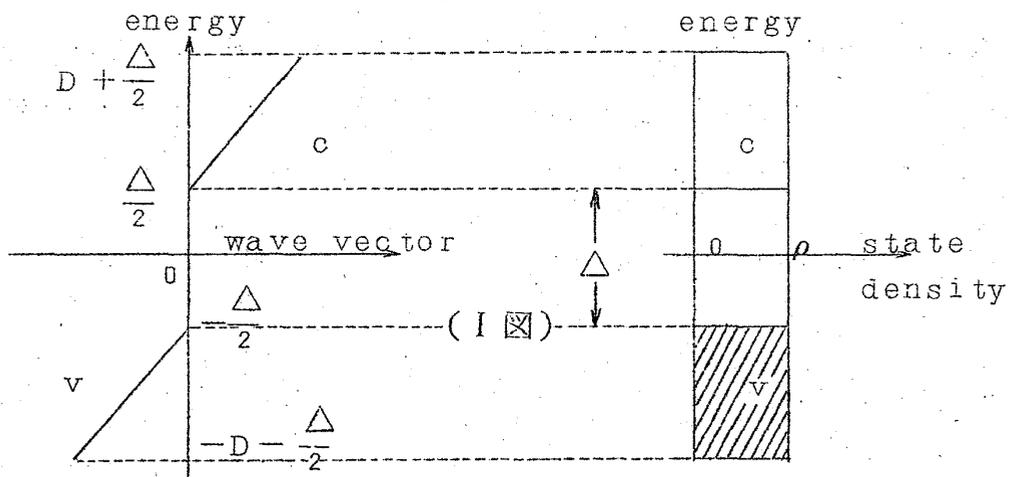
いかはすぐには判らないので, potential 散乱の場合 (4-(ii)) の多電子励起状態の波動函数の形を調べる。そうして得られたものを我々の transverse s-d 相互作用の場合に応用し, 多電子励起状態の波動函数 (4-(iii)) を決める。それを用いて, $\langle S_z \rangle$ (4-(iv)), energy 期待値 (4-(v)), 励起電子数 (4-(vi)) を計算する。

§ 2 模 型

s-d 相互作用は横だけにしておき, 更に一電子の非摂動 energy spectrum ϵ_k は (I 図) の如く単純な半導体模型をとる。 $S = \frac{1}{2}$ 。

$$\left. \begin{aligned} H &= H_0 + V, & H_0 &= \sum_k \epsilon_k a_k^+ a_k \\ V &= -\frac{J}{2N} \sum_{k, k'} (a_{k\downarrow}^+ a_{k'\uparrow} s^+ + a_{k\uparrow}^+ a_{k'\downarrow} s^-) \end{aligned} \right\} \text{----(2.1)}$$

J : 交換結合定数。 N : 結晶中の原子数。 S^\pm : 局在 spin ($S = \frac{1}{2}$) の昇降演算子。 $a_{k\sigma}^+$, $a_{k\sigma}$: 電子の生成, 消滅演算子。



s-d 相互作用を (2.1) の様に横だけにしておいても, 全系の合成 spin の z 成分はよい量子数になっている。以下の議論は絶対零度での取り扱いで, energy gap Δ (I 図) を parameter として, $\Delta \rightarrow 0$ (この極限を金属

と見做す。)の時の摂動級数の振舞いを調べる。

§ 3 R-S 摂動法

この§ではR-S摂動法を用いて energy 期待値, 励起電子数, 局在 spin の大きさを J^4 の項迄具体的に計算する。非摂動及び全 Hamiltonian の基底状態の固有値と固有函数を各々 $W_0, \Phi_0; E_0, \Psi_0$ とする。 Φ_0 は充満帯 (I 図の v) の総ての一電子状態が \uparrow, \downarrow spin を持つ偶数個 (N) の電子によって占有され, 伝導体 (I 図の o) は空で, 且つ局在 spin ($S = \frac{1}{2}$) は up spin state である状態をとる。 $\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \Psi_0 \rangle = 1$ と規格化しておく。

Ψ_0 を摂動 V の冪級数に展開すると R-S 波動函数の表式を得る:

$$\Psi_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{P}{W_0 - H_0} (V - \delta E) \right\}^n \Phi_0, \quad P = 1 - |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0| \quad (3.1)$$

P は状態 $|\Phi_0\rangle$ を除外する射影演算子, $\delta E = E_0 - W_0 = \langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle$ 。

δE を摂動の冪に展開して:

$$\delta E = \delta E_1 + \delta E_2 + \delta E_3 + \delta E_4 + \dots \quad (3.2)$$

再び (3.1) 式を使って逐次に δE を求めることが出来る。 $\langle \Phi_0 | \dots | \Phi_0 \rangle \equiv \langle \dots \rangle_0$ と書くと, V の形 (2.1) から \dots の部分に奇数個の V が含まれていると $\langle \dots \rangle_0 = 0$ である。

$$\left. \begin{aligned} \delta E_1 &= 0, & \delta E_2 &= \left\langle V \frac{P}{W_0 - H_0} V \right\rangle_0, & \delta E_3 &= 0, \\ \delta E_4 &= \left\langle V \frac{P}{W_0 - H_0} V \frac{P}{W_0 - H_0} V \frac{P}{W_0 - H_0} V \right\rangle_0 - \delta E_2 \left\langle V \frac{P}{W_0 - H_0} V \right\rangle_0, \dots \end{aligned} \right\} \quad (3.3)$$

(3.3) を (3.1) へ代入すると, R-S 波動函数は

$$\Psi_0 = \left\{ 1 + \frac{P}{W_0 - H_0} V + \left(\frac{P}{W_0 - H_0} V \right)^2 + \left(\frac{P}{W_0 - H_0} V \right)^3 \dots \right\} \Phi_0$$

$$- \delta E_2 \frac{P}{(W_0 - H_0)^2} V + \dots \} \Phi_0 \quad \text{----- (3.4)}$$

従って normalizer は

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle &= 1 + \langle V \frac{P}{W_0 - H_0} \cdot \frac{P}{W_0 - H_0} V \rangle_0 + \langle (\frac{P}{W_0 - H_0})^2 (\frac{P}{W_0 - H_0} V)^2 \rangle_0 + \\ &+ \langle (\frac{P}{W_0 - H_0})^3 \frac{P}{W_0 - H_0} V \rangle_0 + \langle V \frac{P}{W_0 - H_0} \cdot (\frac{P}{W_0 - H_0} V)^3 \rangle_0 - \\ &- \delta E_2 \{ \langle V \frac{P}{W_0 - H_0} \cdot \frac{P}{(W_0 - H_0)^2} V \rangle_0 + \langle V \frac{P}{(W_0 - H_0)^2} \cdot \frac{P}{W_0 - H_0} V \rangle_0 \} + \dots \end{aligned} \quad \dots (3.5)$$

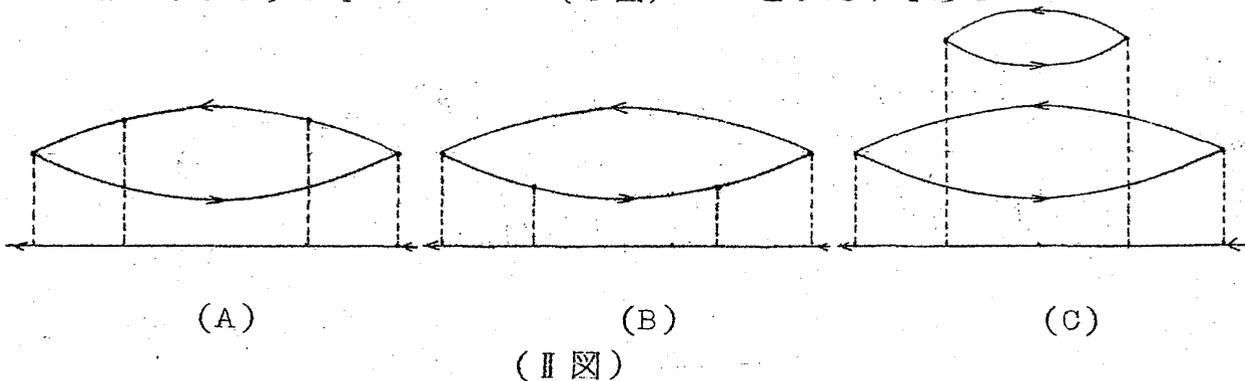
3 - (i) energy 期待値 E_0

以下では $\int_{-D-\frac{\Delta}{2}}^{-\frac{\Delta}{2}} d\varepsilon$, $\int_{\frac{\Delta}{2}}^{D+\frac{\Delta}{2}} d\varepsilon$ を各々簡略に $\int_v d\varepsilon$, $\int_c d\varepsilon$ と書く。

先ず2次の補正は見易い:

$$\delta E_2 = \left(\frac{J}{D}\right)^2 \int_c d\varepsilon \int_v d\varepsilon' \frac{1}{\varepsilon' - \varepsilon} = \left(\frac{J}{D}\right)^2 \{ (2D + \Delta) \ln \frac{D + \Delta}{2D + \Delta} - \Delta \ln \frac{\Delta}{D + \Delta} \} \quad \dots (3.6)$$

次に4次の補正 δE_4 の中の最初の部分 $\langle V \frac{P}{W_0 - H_0} V \frac{P}{W_0 - H_0} V \frac{P}{W_0 - H_0} V \rangle_0$ に0でない寄与をする process は (II 図) の3通りだけである。



process (A), (B) は同じ寄与 I_1 を与える。

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \left(\frac{J}{D}\right)^4 \int_V d\varepsilon_1 \int_C d\varepsilon_2 \int_C d\varepsilon_3 \int_C d\varepsilon_4 \frac{1}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)(\varepsilon_1 - \varepsilon_4)} \\
 &= \left(\frac{J}{D}\right)^4 \int_V d\varepsilon \left\{ \ln \left| \frac{\varepsilon - \frac{\Delta}{2}}{\varepsilon - D - \frac{\Delta}{2}} \right| \right\}^3 = \left(\frac{J}{D}\right)^4 \left\{ -\Delta \left(\ln^3 \left| \frac{\Delta}{D+\Delta} \right| \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - 3 \ln^2 \left| \frac{\Delta}{D+\Delta} \right| + 6 \ln \left| \frac{\Delta}{D+\Delta} \right| - 6 \right) + C_1 \right\} \dots (3.7)
 \end{aligned}$$

ここで C_1 は沢山の項からなる order D の積分である。 $\Delta \rightarrow 0$ のとき I_1 にはこの C_1 から寄与だけが残って、それは、

$$\begin{aligned}
 \lim_{\Delta \rightarrow 0} I_1 &= \left(\frac{J}{D}\right)^4 \left\{ -3 \ln^3 2 + \frac{\pi^2}{2} \ln 2 + 6 \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3 2^n} - \frac{7}{4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} \right) \right\} D \\
 &= -6.979 \left(\frac{J}{D}\right)^4 D \dots (3.8)
 \end{aligned}$$

process (C) の寄与は、

$$\begin{aligned}
 I_2 &= \left(\frac{J}{D}\right)^4 \int_V d\varepsilon_1 \int_C d\varepsilon_2 \int_V d\varepsilon_3 \int_C d\varepsilon_4 \frac{1}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 (\varepsilon_1 + \varepsilon_3 - \varepsilon_2 - \varepsilon_4)} \\
 &= \left(\frac{J}{D}\right)^4 \left[-2D \ln \left| \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right| \ln \left| \frac{\Delta}{D+\Delta} \right| + \Delta \left\{ \ln^2 \left| \frac{\Delta}{D+\Delta} \right| + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + (1 - 4 \ln \left| \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right|) \times \ln \left| \frac{\Delta}{D+\Delta} \right| \right\} + C_2 \right] \dots (3.9)
 \end{aligned}$$

この C_2 もやはり沢山の項からなる order D の積分である。 $\Delta \rightarrow 0$ とするとこの I_2 は、

$$\begin{aligned}
 \lim_{\Delta \rightarrow 0} I_2 &= \left(\frac{J}{D}\right)^4 \left\{ 2 \ln 2 \ln \frac{\Delta}{D} + 28 \ln 2 - 12 \ln 3 + \frac{\pi^2}{3} - 2 \left(1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-)^n}{n^2 2^n} \right) \right\} D \\
 &= \left(\frac{J}{D}\right)^4 (2 \ln 2 \ln \frac{\Delta}{D} + 5.715) D \dots (3.10)
 \end{aligned}$$

(3.10) には $\Delta \rightarrow 0$ のとき発散する項 $\ln \frac{\Delta}{D}$ なる項があるが、これは δE_4 の残りの項と相殺する。

実際、

$$\begin{aligned} \langle V \frac{P}{(W_0 - H_0)^2} V \rangle_0 &= \left(\frac{J}{D}\right)^2 \int_c d\varepsilon \int_v d\varepsilon' \frac{1}{(\varepsilon' - \varepsilon)^2} = \left(\frac{J}{D}\right)^2 \\ &\quad \cdot \left\{ -\ln \frac{\Delta}{D+\Delta} + \ln \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right\} \quad \dots \quad (3.11) \end{aligned}$$

であるから (3.6) を用いると

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta \rightarrow 0} \left\{ -\delta E_2 \langle V \frac{V}{(W_0 - H_0)^2} V \rangle_0 \right\} &= \left(\frac{J}{D}\right)^4 (-2 \ln 2 \ln \frac{\Delta}{D} - 2 \ln^2 2) D. \\ &\dots \dots \dots (3.12) \end{aligned}$$

従って energy 期待値は (3.3), (3.6), (3.8), (3.10), (3.12) より、 $\Delta \rightarrow 0$ のとき

$$E_0 = W_0 - 2 \ln 2 \left(\frac{J}{D}\right)^2 D - 9.204 \left(\frac{J}{D}\right)^4 D + \dots \dots \dots (3.13)$$

3 - (ii) 励起電子数 $\langle n \rangle$

transverse s-d 相互作用によって充満帯 (v) から伝導帯 (c) へ励起された bare electron の数の期待値が $\Delta \rightarrow 0$ と共に、どの様に変化するかを調べよう。

Δ を parameter とする energy 期待値: $E_0(\Delta) = \langle \Psi_0(\Delta) | H(\Delta) | \Psi_0(\Delta) \rangle / \langle \Psi_0(\Delta) | \Psi_0(\Delta) \rangle$ に対して Fermann の定理

$$\frac{\partial E_0(\Delta)}{\partial \Delta} = \frac{\langle \Psi_0(\Delta) | \frac{\partial H(\Delta)}{\partial \Delta} | \Psi_0(\Delta) \rangle}{\langle \Psi_0(\Delta) | \Psi_0(\Delta) \rangle} \quad \dots \dots \dots (3.14)$$

を適用する。(2.1) 及び (I 図) より

$$H = \sum_k \epsilon_k n_k + V = \sum_{k > k_F} (\epsilon_k + \frac{\Delta}{2}) n_k + \sum_{\ell < k_F} (\epsilon_\ell - \frac{\Delta}{2}) n_\ell + V.$$

$$n_k = a_k^\dagger a_k$$

$$\therefore \frac{\partial H}{\partial \Delta} = \frac{\partial H_0}{\partial \Delta} = \frac{1}{2} \left(\sum_{k \in C} n_k - \sum_{\ell \in V} n_\ell \right)$$

一方 $\sum_{k \in C} n_k + \sum_{\ell \in V} n_\ell = N$ (N : 全伝導電子数) であるから

$$\frac{\partial H}{\partial \Delta} = \sum_{k \in C} n_k - \frac{N}{2}.$$

Δ に依存しない定数 $-\frac{N}{2}$ は今の議論に不要である。従って,

$$\frac{\partial E_0}{\partial \Delta} = \frac{\langle \Psi_0(\Delta) | \sum_{k \in C} n_k | \Psi_0(\Delta) \rangle}{\langle \Psi_0(\Delta) | \Psi_0(\Delta) \rangle} \quad \dots (3.15)$$

結局励起電子数期待値 $\langle n \rangle$ は $\frac{\partial E_0}{\partial \Delta}$ に等しい。 $\langle n \rangle$ を摂動 J の展開して ($\frac{J}{D}$ の偶数次しか現われない。)

$$\langle n \rangle = \langle n_2 \rangle + \langle n_4 \rangle + \dots$$

(3.6) を用いると

$$\langle n_2 \rangle = \frac{\partial(\delta E_2)}{\partial \Delta} = \left(\frac{J}{D}\right)^2 \left(-\ln \frac{\Delta}{D+\Delta} + \ln \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right). \quad (3.16)$$

これは $\Delta \rightarrow 0$ と共に対数発散をする。次に (3.7), (3.9) を用いて,

$$\langle n_4 \rangle = \frac{\partial(\delta E_4)}{\partial \Delta} = \left(\frac{J}{D}\right)^4 \left\{ -2 \ln^3 \frac{\Delta}{D+\Delta} + o\left(\ln^2 \frac{\Delta}{D+\Delta}\right) \right\} \quad \dots (3.17)$$

これは $\Delta \rightarrow 0$ と共に対数の3乗で発散する。(3.17) に於て Δ : 小の時の

main term しか陽に書かなかつたのは、 δE_4 の積分 (I_1, I_2) を計算する時に対数函数を幕級数展開するので、 $\Delta \rightarrow 0$ のときに初めて簡潔な表式が得られるからである。勿論、Feynmann の定理 (3.14) を使わずに直接に R-S 摂動法で $\langle n \rangle$ を計算することも出来る。その時、 $\langle n_2 \rangle$ は (3.16) に一致する。 $\langle n_4 \rangle$ は

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} \langle n_4 \rangle = - \left(\frac{J}{D} \right)^4 \left\{ 2 \ln^3 \frac{\Delta}{D} + \frac{3}{2} \ln^2 \frac{\Delta}{D} - (9 - 2 \ln 2) \times \ln \frac{\Delta}{D} + \text{Const.} \right\} \dots (3.17)'$$

3-(i) の energy 期待値の計算 (3.6), (3.7), (3.9) (或いは (3.16), (3.17) から判るように、energy 期待値の Δ に関する微分係数は $\Delta \rightarrow 0$ と共に対数発散する。この発散は上に述べた様に励起電子数期待値の対数発散に対応している。後に示されるが、この発散は potential 散乱の場合にも残っている (4-(iii))。

3-(iii) 局在 spin の大きさ $\langle S_z \rangle$

伝導電子と相互作用している局在 spin ($S = \frac{1}{2}$) の大きさを摂動法でその低次を計算する。そして、摂動級数に対する most divergent terms の総和という近似について考察を行う。

(3.4), (3.5) より

$$\begin{aligned} \langle S_z \rangle &\equiv \frac{\langle \Psi_0 | S_z | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} = \langle S_z \rangle_0 + \\ &+ \langle V \frac{P}{W_0 - H_0} (S_z - \langle S_z \rangle_0) \frac{P}{W_0 - H_0} V \rangle_0 - \\ &- \langle V \frac{P}{W_0 - H_0} \cdot \frac{P}{W_0 - H_0} V \rangle_0 \langle V \frac{P}{W_0 - H_0} (S_z - \langle S_z \rangle_0) \frac{P}{W_0 - H_0} V \rangle_0 - \\ &- \delta E_2 \left\{ \langle V \frac{P}{W_0 - H_0} (S_z - \langle S_z \rangle_0) \frac{P}{(W_0 - H_0)^2} V \rangle_0 + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \left\langle v \frac{P}{(W_0 - H_0)^2} (S_z - \langle S_z \rangle_0) \frac{P}{W_0 - H_0} v \right\rangle_0 \} + \\
 & + \left\langle \left(v \frac{P}{W_0 - H_0} \right)^3 (S_z - \langle S_z \rangle_0) \frac{P}{W_0 - H_0} v \right\rangle_0 + \\
 & + \left\langle v \frac{P}{W_0 - H_0} (S_z - \langle S_z \rangle_0) \left(\frac{P}{W_0 - H_0} v \right)^3 \right\rangle_0 + \\
 & + \left\langle \left(v \frac{P}{W_0 - H_0} \right)^2 (S_z - \langle S_z \rangle_0) \left(\frac{P}{W_0 - H_0} v \right)^2 \right\rangle_0 + \dots \quad (3.18)
 \end{aligned}$$

$\langle S_z \rangle_0 = \frac{1}{2}$ 。 Φ_0 に作用している v の数が偶数であるか奇数であるかに従って局在 spin が \uparrow 又は \downarrow であるから、(3.18) に於て陽に書いてある項の中最終項に於ては $S_z - \langle S_z \rangle_0 = 0$ ，他の項では -1 で置き換えられる。少し整理すると

$$\begin{aligned}
 \langle S_z \rangle & = \frac{1}{2} - \left\langle v \frac{P}{(W_0 - H_0)^2} v \right\rangle_0 + \left\{ \left\langle v \frac{P}{(W_0 - H_0)^2} v \right\rangle_0 \right\}^2 + \\
 & + 2 \left\langle v \frac{P}{W_0 - H_0} v \right\rangle_0 \left\langle v \frac{P}{(W_0 - H_0)^3} v \right\rangle_0 - 2 \left\langle v \frac{P}{W_0 - H_0} \left(\frac{P}{W_0 - H_0} v \right)^3 \right\rangle_0 \\
 & + \dots \quad (3.19)
 \end{aligned}$$

(3.19) に於て第2, 3項は已に計算した(3.11)。

第2項が我々の模型での ($\Delta \rightarrow 0$ の時対数発散する) Kondo term $-\left(\frac{J}{D}\right)^2 \times \ln \frac{\Delta}{D+\Delta}$ を与える。第4項に於て

$$\begin{aligned}
 \left\langle v \frac{P}{(W_0 - H_0)^3} v \right\rangle_0 & = \int_v \frac{d\varepsilon}{d\varepsilon'} \frac{1}{(\varepsilon - \varepsilon')^2} \\
 & = \frac{1}{2} \left(\frac{J}{D}\right)^2 \left(\frac{2}{D+\Delta} - \frac{1}{2D+\Delta} - \frac{1}{\Delta} \right) \dots \quad (3.20)
 \end{aligned}$$

第5項に0でない寄与をするのは(II図)の3つの process のみである。

process (A), (B) は同じ寄与 I_3 を与える。

$$\begin{aligned}
 I_3 &= -2 \left(\frac{J}{D}\right)^4 \int_V d\epsilon_1 \int_C \frac{d\epsilon_2}{\epsilon_1 - \epsilon_2} \int_C \frac{d\epsilon_3}{\epsilon_1 - \epsilon_3} \int_C \frac{d\epsilon_4}{(\epsilon_1 - \epsilon_4)^2} \\
 &= \frac{2}{3} \left(\frac{J}{D}\right)^4 \left\{ \ln^3 \left(\frac{\Delta}{D+\Delta}\right) - \ln^3 \left(\frac{D+\Delta}{2D+\Delta}\right) \right\} \\
 \lim_{\Delta \rightarrow 0} I_3 &= \frac{2}{3} \left(\frac{J}{D}\right)^4 \left(\ln^3 \frac{\Delta}{D} + \ln^3 2 \right) \dots\dots (3.21)
 \end{aligned}$$

process (C) の寄与 I_4 は

$$\begin{aligned}
 I_4 &= -2 \left(\frac{J}{D}\right)^4 \int_V d\epsilon_1 \int_C d\epsilon_2 \int_V d\epsilon_3 \int_C d\epsilon_4 \frac{1}{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^3 (\epsilon_1 + \epsilon_3 - \epsilon_2 - \epsilon_4)} \\
 &= -2 \left(\frac{J}{D}\right)^4 \left\{ -\frac{D}{\Delta} \ln \frac{D+2\Delta}{2D+2\Delta} - \frac{1}{2} \ln^2 \frac{\Delta}{D+\Delta} + \ln \frac{\Delta}{D+\Delta} \left(\frac{1}{2} + \ln \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right) + \right. \\
 &\quad \left. + 4 \ln \frac{\Delta}{D+2\Delta} + O(1) \right\} \\
 \lim_{\Delta \rightarrow 0} I_4 &= -2 \left(\frac{J}{D}\right)^4 \left\{ \frac{D}{\Delta} \ln 2 - \frac{1}{2} \ln^2 \frac{\Delta}{D} + \left(\frac{9}{2} - \ln 2 \right) \ln \frac{\Delta}{D} - \frac{1}{2} + 4 \ln 2 \right\} (3.22)
 \end{aligned}$$

(3.19) の第4項に含まれる $\frac{1}{\Delta}$ の発散項 (3.20) は (3.22) の初項と相殺する。(3.19), (3.11), (3.6), (3.20), (3.21), (3.22) より $\Delta \rightarrow 0$ のとき

$$\begin{aligned}
 \frac{\langle S_z \rangle}{\langle S_z \rangle_0} &= \left[1 + 2 \left(\frac{J}{D}\right)^2 \left(\ln \frac{\Delta}{D} + \ln 2 \right) + \left(\frac{J}{D}\right)^4 \left\{ \frac{8}{3} \ln^3 \frac{\Delta}{D} + 4 \ln^2 \frac{\Delta}{D} + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + 4 (\ln 2 - 5) \ln \frac{\Delta}{D} + \text{Const.} \right\} + \dots\dots \right] \dots\dots (3.23)
 \end{aligned}$$

この $\langle S_z \rangle$ の表式は $\Delta = 0$ とすると摂動の各次数で発散してしまう。又

(3.23) に於て ($\Delta = 0$ としなくても) $\frac{\Delta}{D}$ の小さいところ, 又 $\frac{J}{D}$ の大きいところでは, この冪級数の収斂は遅くなる。従ってその附近での $\langle S_z \rangle$ の表式を得る為には無限次の摂動項迄必要とする。勿論その為には摂動の一般項がわかればよいが, さしあたりそれは期待薄である。そこでこの種の論議に今迄多くなされた方法は, (3.23) の各摂動項から, $\Delta \rightarrow 0$ の時最も強く発散する項 (所謂 most divergent terms) を取り出して足し合わせることである。その most divergent terms は

$$\frac{\langle S_z \rangle^{m \cdot d}}{\langle S_z \rangle_0} = 1 + 2 \left(\frac{J}{D} \right)^2 \ln \frac{\Delta}{D} + \frac{8}{3} \left(\frac{J}{D} \right)^4 \ln^3 \frac{\Delta}{D} + \dots \quad (3.24)$$

この第2項以下を等比級数と仮定すると, $\frac{4}{3} \left(\frac{J}{D} \right)^2 \ln^2 \frac{\Delta}{D} < 1$ を満たす Δ の値 ($\Delta_c < \Delta < \Delta'_c : \Delta_c = D \exp \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{D_1}{|J/D|} \right)$) で絶対収斂する:

$$= 1 + 2 \left(\frac{J}{D} \right)^2 \ln \frac{\Delta}{D} / \left\{ 1 - \frac{4}{3} \left(\frac{J}{D} \right)^2 \ln^2 \frac{\Delta}{D} \right\} \dots \quad (3.25)$$

しかしこれは Δ と Δ_0 ($\Delta_0 = D \exp$

$$\left[\frac{3}{4} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4}{3} / |J/D|^2} \right), \right.$$

$\Delta_c < \Delta_0 < \Delta'_c$) で負になるし,

更に $\Delta \rightarrow \Delta_c + 0^+$ で $|\langle S_z \rangle^{m \cdot d}$

$/ \langle S_z \rangle_0| > 1$ となって物理的に

不合理である (Ⅲ 図)。従って (3.23)

の most divergent terms (3.24)

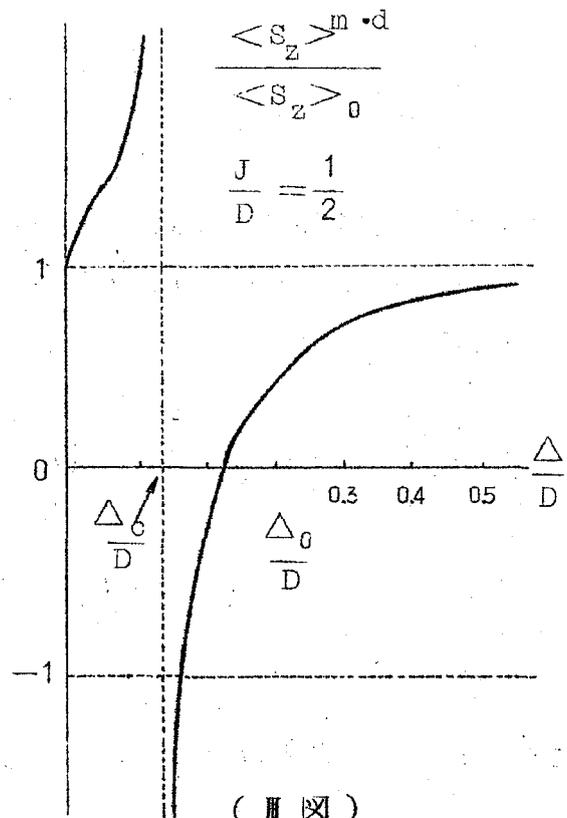
を高次迄足し合わせた函数 (3.25) を

$\Delta < \Delta_c$ へ接続しても意味が無い。

扱て, most divergent terms の

総和は $\Delta \lesssim \Delta_0$ でどうしても不合理な結

果をもたらしてしまったのだろうか。



(Ⅲ 図)

研究者の意見はここで大略次の二つ (A), (B) に分れる。

(A), $\Delta \lesssim \Delta_0$ では摂動の方法を適用出来ない。従って $\Delta \lesssim \Delta_0$ と $\Delta \gtrsim \Delta_0$ とでは解析性の異った状態が対応していて、前者の領域では何か新しい状態 (s-電子と d-spin の束縛状態) が出現している。

(B), 上述の摂動級数に対する most divergent terms の総和 (以下で Abrikosov 近似と呼ぶ) なる近似が悪いから $\Delta \lesssim \Delta_0$ で摂動の方法が破れているように見えるのであって、正しく計算を行なえば、摂動論の簿囲内で合理的な結論を導き得るはずである。

先づ (A) の立場から調べよう。今迄述べて来たことから (A) へ到達する論旨は次の様になっている。

(I) 摂動級数 \rightarrow (II) Abrikosov 近似 \rightarrow (III) Δ_0 で発散 \rightarrow (IV) $\Delta < \Delta_0$ で摂動が破綻 \rightarrow (V) $\Delta < \Delta_0$ で束縛状態が出現。

この推論過程に論理的な飛躍は無いであろうか。(II) から (IV) へ進む時、most divergent terms に比べて less divergent terms の寄与が小さい、即ち Abrikosov 近似が摂動級数の大勢を決定する近似になっているという仮定が入っていると思われる。しかし、この仮定は次の2つの例に示す様に、数学的には必ずしも正しくない。

今我々は摂動の無限次の項迄必要としている。従って高次の摂動項の係数がどの様に振舞うかが大切である。もし k 次の摂動項の most, next divergent terms が

$$\text{Const.} \left(\frac{J}{D} \right)^k \left(\ln^{k-1} \frac{\Delta}{D} + k \ln^{k-2} \frac{\Delta}{D} \right)$$

なる形を持つとすると、それらの比は $\ln^{k-1} \frac{\Delta}{D} / k \ln^{k-2} \frac{\Delta}{D} = \ln \frac{\Delta}{D} / k$ となり、 $\Delta \neq 0$ の時 $k \rightarrow \infty$ でこの比は $\rightarrow 0$ となる。従ってこの場合、高次で必要なのは most divergent terms より next divergent terms であろう。

更に上の仮定が妥当ではなくなる数学的な例を作ることが出来る。

$$M = \frac{\langle S_z \rangle}{\langle S_z \rangle_0} = e^{-\left(\frac{J}{D}\right)^4 z^2} \left\{ 1 + \frac{3}{2} \alpha^2 z e^{1^2 \frac{3}{2} \alpha^2 z} + \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \alpha^4 z^3 e^{2^2 \frac{3}{2} \alpha^4 z^3} + \dots + \frac{3}{2} \alpha^{2n} z^{2n-1} e^{\frac{3}{2} n^2 \alpha^{2n} z^{2n-1}} + \dots \right\} \quad (3.26)$$

$$z = \ln \frac{\Delta}{D+\Delta}, \quad \alpha = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{J}{D}$$

このMは指数函数を展開してみればすぐ解るように、(3.24)の全ての most divergent terms を含んでいる。けれども任意の Δ の値で有界である。実際 (3.26) の $\{ \}$ 内の第2項以下の各項は全て負であるから $M < 1$ 、そしてその和は $-\frac{\pi^2}{6e} \sim -0.6$ 以上であるから $M > 0$ (註1)。従って (3.26) の形は任意の Δ の値 (≥ 0) で $0 \leq M \leq 1$ を満足していて、しかも $M(\Delta \rightarrow 0) = 0$, $M(\Delta \rightarrow \infty) = 1$ となる。この例は most divergent terms が less divergent terms によって相殺されてしまって前者が殆んど寄与しないことを示している。

上の二つの例から次のことが判る。 $\langle S_z \rangle$ の摂動級数がどの様に振舞うかは、各摂動項の係数如何が重要な役を荷っている。つまり less divergent terms の係数の与えられ方によって結果はどの様にでも成り得るので、低次の摂動計算から形式的に most divergent term 等の比較をしても、それだけからは結果について何とも言えないのである。だから Abrikosov 近似によって $\Delta \lesssim \Delta_0$ で不合理な結果が得られても、それだけからは $\Delta < \Delta_0$ に於て摂動の方法が破綻しているとは必ずしも言えない。そして又 App-

(註1) $\frac{3}{2} \alpha^{2n} z^{2n-1} = x$ とおけば ($x < 0$) (3.26) の $\{ \}$ 内の一般項は $x e^{n^2 x}$ ($n \neq 0$) となり、この minimum は $-\frac{1}{n^2 e}$
 $\therefore M \geq 1 - \frac{1}{e} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = 1 - \frac{\pi^2}{6e} > 0$

endix に示される様に今迄の束縛状態の理論 (A) には納得し難い点がある。

以上の理由によって我々は (B) の立場へ進みたいと思う。

扱て Abrikosov 近似が必ずしも most important terms の総和ではないとしても, less divergent terms を正しく取り入れることは摂動の一般項を求めるのと同様に難しいことであるから, next, third, …… という順序で機械的に divergent terms を計算することは大変困難である。そこで我々は形式的な数学を捨て, 何らかの指導原理に従って, $J - \Delta$ 平面の収斂域内で定義された冪級数 (3.23) を再配列してできる, Δ 全域で収斂の速い新級数の主要項を与えるような部分和を探したいと思う。その為に次節に於ては (3.23) の期待値の冪級数そのものにならべ換えを行うのではなく, 波動関数法を用いて, 直接にその主要項を得ることを試みる。波動関数法の長所は, energy 最小の原理を指導原理として進み得ることである。

§ 4 波動関数法

先ず, R-S 波動関数 (3.1) の 1 次がどの様に寄与するかを調べる。

$$\Psi_0^{(R.S.1)} = \left(1 + \frac{P}{W_0 - H_0} V \right) \Phi_0 \quad \text{----- (4.1)}$$

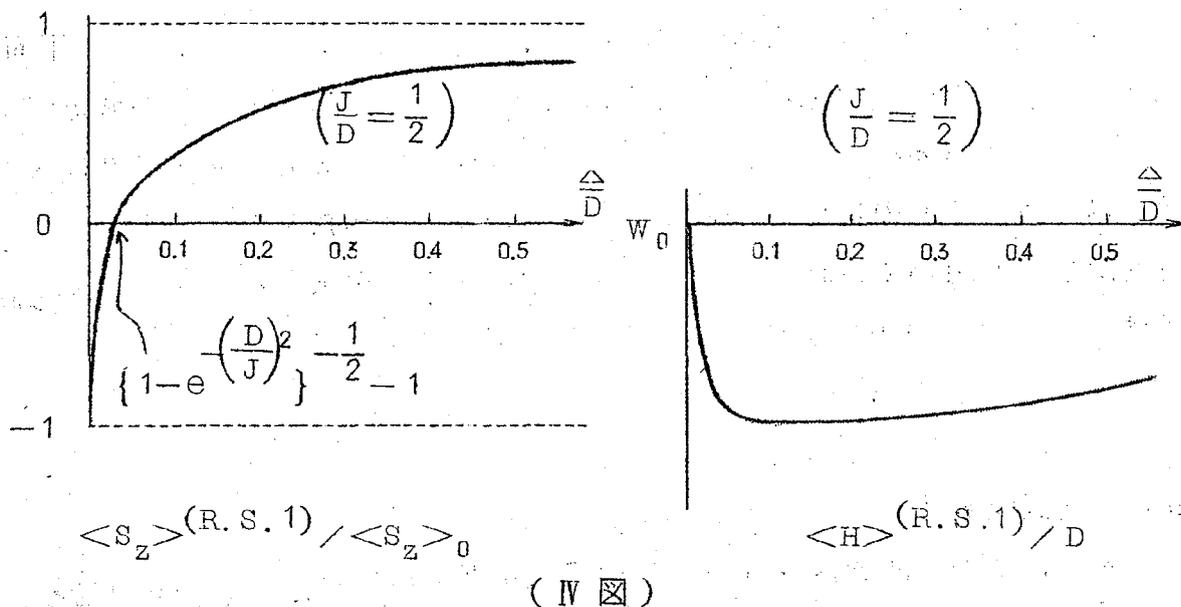
これを用いて局在 spin の大きさと energy 期待値を計算すると,

$$\begin{aligned} \langle S_z \rangle^{(R.S.1)} &= \frac{\langle \Psi_0^{(R.S.1)} | S_z | \Psi_0^{(R.S.1)} \rangle}{\langle \Psi_0^{(R.S.1)} | \Psi_0^{(R.S.1)} \rangle} = \frac{1}{2} \\ &\times \frac{1 + \left(\frac{J}{D}\right)^2 \left(\ln \frac{\Delta}{D+\Delta} - \ln \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right)}{1 - \left(\frac{J}{D}\right)^2 \left(\ln \frac{\Delta}{D+\Delta} - \ln \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right)} \quad \text{(4.2)} \end{aligned}$$

$$\langle H \rangle^{(R.S.1)} = \frac{\langle \Psi_0^{(R.S.1)} | H | \Psi_0^{(R.S.1)} \rangle}{\langle \Psi_0^{(R.S.1)} | \Psi_0^{(R.S.1)} \rangle} = W_0$$

$$\frac{\left(\frac{J}{D}\right)^2 \left\{ \Delta \ln \frac{\Delta}{D+\Delta} - (2D+\Delta) \ln \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right\}}{1 - \left(\frac{J}{D}\right)^2 \left(\ln \frac{\Delta}{D+\Delta} - \ln \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right)} \quad (4.3)$$

(4.2), (4.3) を $\frac{\Delta}{D}$ の函数として図示すると (IV 図) の如くなる。



(IV 図) から判るように、 $\frac{\Delta}{D}$ が充分小さいところでは $\langle S_z \rangle^{(R.S.1)}$ は負になる。又 $\langle H \rangle^{(R.S.1)}$ は結合の強さ J が有限であるにもかかわらず、 $\frac{\Delta}{D} \rightarrow 0$ と共に非摂動 energy W_0 に近付いてしまつて摂動 V の効果を取り入れられなくなつてしまふ。こういう困難は勿論 (4.1) のような最も単純な補正しか行わなかつたことに起因している。それではどの様に高次の項を (近似的に) 取り入れていったらこの様な困難を取り除くことが出来るであろうか。先ず考えられることは、(4.1) は一電子励起状態であるから、一電子励起状態のみを摂動の高次の項迄取り入れてみたらどうであろうか。そこで Tamm-Dankov 近似を用いて調べて見よう。

4 - (I) Tamm - Dankov 近似 (一電子励起近似)

ここでは R-S 波動函数から離れて考える。一電子励起状態の波動函数を次のように取ろう。

$$|\Psi_0^{(T,D)}\rangle = |0\uparrow\rangle + \sum_{\substack{k > k_F \\ k' < k_F}} \sum_{\sigma, \sigma'} \left\{ \Gamma_{k\sigma, k'\sigma'}^+ a_{k\sigma}^+ a_{k'\sigma'} |0\uparrow\rangle + \Gamma_{k\sigma, k'\sigma'}^- a_{k\sigma}^+ a_{k'\sigma'} |0\downarrow\rangle \right\} \quad (4.4)$$

ここで $|0\uparrow\rangle, |0\downarrow\rangle$ は各々 Fermi 真空と局在 spin の \uparrow 又は \downarrow の状態を表わす。(4.4) が全 hamiltonian の固有函数になっているとして、その基底状態の energy 固有値 E_0 を調べよう。

$$H|\Psi_0^{(T,D)}\rangle = E_0|\Psi_0^{(T,D)}\rangle \quad (4.5)$$

ここでは $w_0 = 0$ ($H_0|0\uparrow\rangle = 0$) にとる。(4.4) を (4.5) へ代入し、 $a_{s\rho}^+ a_{s'\rho'} |0\uparrow\rangle, a_{s\rho}^+ a_{s'\rho'} |0\downarrow\rangle$ ($s > k_F, s' < k_F$) との内積を作ると、 Γ^\pm 及び E_0 を決める永年方程式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} (E_0 - \epsilon_s + \epsilon_{s'}) \Gamma_{s\rho, s'\rho'}^+ &= -\frac{J}{2N} \left\{ \delta_{\rho\downarrow} \sum_K \Gamma_{Ks, s'\rho'}^- + \delta_{\rho'\uparrow} \sum_{K'} \Gamma_{K's, \rho K'\downarrow}^- \right\} \\ (E_0 - \epsilon_s + \epsilon_{s'}) \Gamma_{s\rho, s'\rho'}^- &= -\frac{J}{2N} \left\{ \delta_{\rho\uparrow} \delta_{\rho'\downarrow} + \delta_{\rho\uparrow} \sum_K \Gamma_{K\downarrow, s'\rho'}^+ + \delta_{\rho'\downarrow} \sum_{K'} \Gamma_{s\rho K'\uparrow}^+ \right\} \end{aligned} \right\} (4.6)$$

扱て、(4.5) と $|0\uparrow\rangle$ の内積を作り、(4.4) を用いると、

$$E_0 = \langle 0\uparrow | V | \Psi_0^{(T,D)} \rangle = -\frac{J}{2N} \sum_{s, s'} \Gamma_{s\uparrow, s'\downarrow}^- \quad (4.7)$$

一方 (4.6) から Γ^+ を消去すると $\Gamma_{s\uparrow, s'\downarrow}^-$ の満たす方程式が得られる。

$$\Gamma_{s\uparrow, s'\downarrow}^- = \frac{1}{E_0 - \epsilon_s + \epsilon_{s'}} \left\{ -\frac{J}{2N} + \left(\frac{-J}{2N}\right)^2 \sum_K \frac{1}{E_0 - \epsilon_K + \epsilon_{s'\downarrow}} \sum_{l'} \Gamma_{K\downarrow, s'\downarrow}^- + \left(\frac{-J}{2N}\right)^2 \sum_{K'} \frac{1}{E_0 - \epsilon_s + \epsilon_{K'\uparrow}} \sum_{l'} \Gamma_{s\uparrow, l'\downarrow}^- \right\} \quad (4.8)$$

そこで $\Gamma_{S \uparrow S' \downarrow}^-$ を (4.8) の右辺第一項で代用する近似を行う。すると (4.7) はこの近似での E_0 を決める方程式になる：

$$E_0 = \left(\frac{J}{D}\right)^2 \left\{ (E_0 - \Delta) \ln \left| \frac{E_0 - \Delta}{E_0 - D - \Delta} \right| - (E_0 - 2D - \Delta) \ln \left| \frac{E_0 - D - \Delta}{E_0 - 2D - \Delta} \right| \right\} \quad (4.9)$$

これは Brillouin - Wigner 摂動法で摂動の第二項迄として energy 期待値を計算する方程式と全く同じである。 $\Delta = 0$ $|E_0| \ll D$ のとき (4.9) は

$$E_0 = \left(\frac{J}{D}\right)^2 \left[E_0 \ln \left| \frac{E_0}{D} \right| + E_0 (\ln 2 - 1) - 2 \ln 2 \cdot D + 2D \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\left(1 - \frac{1}{2^n}\right)}{n(n-1)} \left(\frac{E_0}{D}\right)^n \right] \quad (4.10)$$

これは $E_0 < 0$ なる解を持つ。iteration を用いるとその解は

$$E_0 = -2 \ln 2 \cdot \left(\frac{J}{D}\right)^2 D \left\{ 1 - \left(\frac{J}{D}\right)^2 \left(1 - 2 \ln 2 - \ln(\ln 2) - \ln \left| \frac{J}{D} \right|^2 + O\left(\frac{J}{D}\right)^4 \right) \right\} \quad (4.11)$$

従って、 $\Delta = 0$ 、 $\left|\frac{J}{D}\right| \lll 1$ のとき

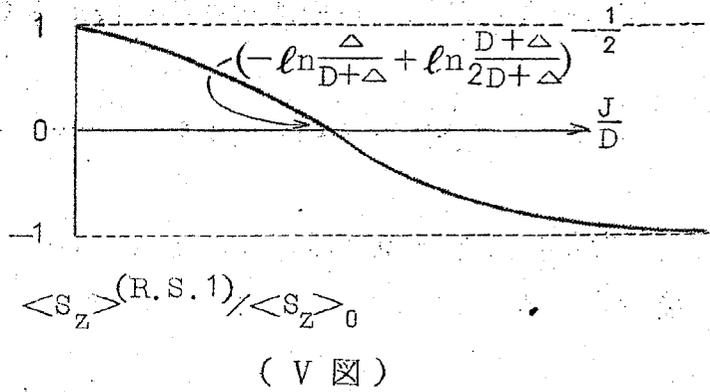
$$W_0 = 0 > E_0 > -2 \ln 2 \cdot \left(\frac{J}{D}\right)^2 D \quad (4.12)$$

となる。即ち上の様にして求めた E_0 は全ての一電子励起状態を取り入れたわけではないが、一電子励起状態を部分的に摂動の高次迄取り入れると、R - S 波動函数の一次 (4.1) による energy 期待値 (4.3) より良い energy 期待値が得られることが解った。

しかしここでこの § の始めのところにもう一度もどってみよう。 $\langle S_z \rangle^{(R.S.1)}$ (4.2) は

$$\frac{J}{D} > \left(-\ln \frac{\Delta}{D+\Delta} + \ln \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.13)$$

で負になっているのである (V 図) が、今摂動の高次の項を考慮に入れて、この不自然さを除こうとする領域 $\Delta/D \lll 1$ に於て、(4.13) は結合の強さ J が energy gap Δ より充分大きいことを示している。



$$\frac{J}{D} > \left(-\ln \frac{\Delta}{D} - \ln 2 \right)^{-\frac{1}{2}} > \left(-\ln \frac{\Delta}{D} \right)^{-\frac{1}{2}} \gg \frac{\Delta}{D} \quad (4.14)$$

このような状況で期待されるのは、一電子、二電子等の少数電子の励起状態よりは、むしろ多電子励起状態ではないだろうか。

ここに到って進む可き道は二つに分れてしまった。つまり

(α) $\langle H \rangle^{(R.S.1)} |_{\Delta=0} > E_0^{(T,D)} |_{\Delta=0}$ であるから Tamm - Dankov

近似、即ち永年方程式 (4.8) をもっと正確に解く方向に進む。

(β) (4.14) の下に述べた理由によって多電子励起状態を取り入れる。

のいずれかを選ばなければならない。

§ 3 に於て R-S 摂動によって $\langle S_z \rangle$ の低次 (3.23) を計算する時、各摂動次数の中の種々の項のうち、一電子励起状態での S_z の期待値が Abrikosov 近似の始めの数項を与えることが check 出来る。従って前 § で Abrikosov 近似に疑問を持ち (B) の立場に進んだ我々は上の二つの方向のうち (β) をとりたいと思う。

しかし energy 期待値に摂動の効果を出来るだけ正しく取り入れ、且つ $\frac{1}{2} \geq \langle S_z \rangle \geq 0$ を満足するように多電子励起状態を取り入れる為にはどのようにしたらよいか、現段階では明確な指針がない。そこでこの辺の事情を spin

の無い不純物による potential 散乱の場合について調べてみよう。

4 - (ii) potential 散乱

今 N 電子と spin の無い impurity とからなる系を考える。一電子準位を ϕ で表わし、N 電子系の基底状態の波動函数 Φ を Slater 行列式で書こう：

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \|\phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N)\| \quad (4.15)$$

ϕ_n を非摂動部分 ϕ_n と impurity potential による摂動 ϕ_n' とに分け、後者を一体 hamiltonian : $h = h_0 + v$ の一次の摂動項で代用する。

$$\phi_n = \phi_n + \phi_n', \quad \phi_n' = \sum_m' \frac{\langle \phi_m | v | \phi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \phi_m \quad (4.16)$$

ここで

$$h_0 \phi_m = \epsilon_m \phi_m, \quad \langle \phi_m | \phi_m' \rangle = \delta_{mm'} \quad (4.17)$$

簡単の為に (4.16) の matrix element $\langle \phi_m | v | \phi_n \rangle$ を m, n によらない定数 $-J$ としよう。即ち

$$\phi_n' = -J \sum_m' \frac{\phi_m}{\epsilon_n - \epsilon_m} \equiv J \psi \quad (4.18)$$

(4.18) を (4.15) を代入すると

$$\Phi = \Phi_0 + J\Phi_1 + \cdots \quad (4.19)$$

但し、

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \|\phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N)\|$$

は Fermi 真空を表わす。従って充満帯の底から頂上迄の一電子準位を順々に

1, 2, 3, ..., $\frac{N}{2}$ と順番付け, 各々の準位を指定する wave vector を $l_1, l_2, \dots, l_{\frac{N}{2}}$ と書けば (l_N でなく $l_{\frac{N}{2}}$ としたのは各 l が二重に占有されているから,) $\frac{N}{2}$

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \|\phi_{l_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{l_2}(\mathbf{r}_2) \dots \phi_{l_{\frac{N}{2}}}(\mathbf{r}_N)\| \quad \text{----- (4.20)}$$

同様に

$$\begin{aligned} \sqrt{N!} \Phi_1 &= \|\psi_{l_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{l_1}(\mathbf{r}_2) \dots \phi_{l_{\frac{N}{2}}}(\mathbf{r}_N)\| + \\ &+ \|\phi_{l_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{l_1}(\mathbf{r}_2) \dots \phi_{l_{\frac{N}{2}}}(\mathbf{r}_N)\| + \dots \|\phi_{l_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{l_1}(\mathbf{r}_2) \dots \\ &\dots \phi_{l_{\frac{N}{2}}}(\mathbf{r}_{N-1}) \psi_{l_{\frac{N}{2}}}(\mathbf{r}_N)\| = \sum_{K(\neq l_1)} \frac{1}{\epsilon_K - \epsilon_{l_1}} \|\phi_K(\mathbf{r}_1) \phi_{l_1}(\mathbf{r}_2) \dots \\ &\dots \phi_{l_{\frac{N}{2}}}(\mathbf{r}_N)\| + \sum_{K(\neq l_1)} \frac{1}{\epsilon_K - \epsilon_{l_1}} \|\phi_{l_1}(\mathbf{r}_1) \phi_K(\mathbf{r}_2) \dots \\ &\dots \phi_{l_{\frac{N}{2}}}(\mathbf{r}_N)\| + \dots + \sum_{K(\neq l_{\frac{N}{2}})} \frac{1}{\epsilon_K - \epsilon_{l_{\frac{N}{2}}}} \|\phi_{l_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{l_1}(\mathbf{r}_2) \dots \\ &\dots \phi_{l_{\frac{N}{2}}}(\mathbf{r}_{N-1}) \phi_K(\mathbf{r}_N)\| \\ &= \sum_{K > K_F} \sum_{l_i < K_F} \frac{1}{\epsilon_K - \epsilon_{l_i}} \|\phi_{l_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{l_1}(\mathbf{r}_2) \dots \phi_K(\mathbf{r}_i) \dots \\ &\dots \phi_{l_{\frac{N}{2}}}(\mathbf{r}_N)\| \quad \text{----- (4.21)} \end{aligned}$$

先ず (4.19) に於て J の一次迄取った $\Phi_0 + J\Phi_1 = \Psi_1$ で N 電子系の energy 期待値を計算すると, $H = \sum_{i=1}^N h(\mathbf{r}_i)$ として,

$$\langle H \rangle_1 = \frac{\langle \Psi_1 | H | \Psi_1 \rangle}{\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle} = W_0 - NJ - \frac{2NJ^2 \rho^2 \left\{ \Delta \ln \frac{\Delta}{D+\Delta} - (2D+\Delta) \ln \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right\}}{1 + J^2 \rho^2 \left(-\ln \frac{\Delta}{D+\Delta} + \ln \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right)} \quad \text{---- (4.22)}$$

これは $\Delta \rightarrow 0$ とするとやはり (4.3) の時と同じ困難が生じる。そこで (4.19) に於て J の高次の項をも考慮に入れてみよう。

$$\Phi = \Phi_0 + J\Phi_1 + \dots + J^n\Phi_n + \dots + J^N\Phi_N \quad (4.23)$$

ここで Φ_n は Φ_1 の表式を得た時と同じようにして、次の如くなる。

$$\Phi_n = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{K_1, K_2, \dots, K_n > K_F} \sum_{l_{i_1} < l_{i_2} < \dots < l_{i_n} < K_F} \frac{1}{(\epsilon_{K_1} - \epsilon_{l_{i_1}})(\epsilon_{K_2} - \epsilon_{l_{i_2}}) \dots (\epsilon_{K_n} - \epsilon_{l_{i_n}})} \times \|\phi_{l_{i_1}}(\mathbf{r}_1) \dots \phi_{K_1}(\mathbf{r}_{i_1}) \dots \phi_{K_2}(\mathbf{r}_{i_2}) \dots \phi_{K_n}(\mathbf{r}_{i_n}) \dots \phi_{l_{i_n}}(\mathbf{r}_N)\| \quad (4.24)$$

この Φ_n は n 電子励起状態である。即ち一電子準位を (4.16), (4.18) で近似した時, N 電子系の波動函数の n 電子励起状態は J^n の項に出現する。この Φ (4.23), (4.24) を用いて energy 期待値を計算する。先ず normalizer $\langle \Phi | \Phi \rangle$ は電子同志, 正孔同志の交換を無視すると $N \rightarrow \infty$ で

$$\exp \left[J^2 \rho^2 \left(\ell_n \frac{\Delta}{D+\Delta} - \ell_n \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right) \right]$$

となる。同じように $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$ を計算すると, 上の normalizer が因数として現われ, 結局

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = W_0 - NJ - J^2 \rho^2 \left\{ \Delta \ell_n \frac{\Delta}{D+\Delta} - (2D+\Delta) \ell_n \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right\} \quad (4.25)$$

これは確に (4.22) より良い結果を与えている。(4.25) を導く計算は

次の4-(iii), 4-(iv)で行う計算法と同じなのでその詳細を除いて結果のみを記した。)

(4.25)を得た時と同じ近似で伝導帯(c)へ励起された電子数の期待値 $\langle n \rangle$ を計算しておこう。(4.23), (4.24)を用いると

$$\langle n \rangle = \frac{\langle \Phi | \sum_{i=1}^N \theta(k_i - k_F) | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = J^2 \rho^2 \left(-\ln \frac{\Delta}{D+\Delta} + \ln \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right) \quad (4.26)$$

となる。但し $\theta(x) = 1 (x > 0)$, $= 0 (x < 0)$ 。

(4.26)はpotential散乱に於ても、 $\Delta \rightarrow 0$ の時励起電子数が対数発散することを示している。

こうしてpotential散乱の場合には多電子励起状態を考慮するとenergy期待値に摂動の効果を目く取り入れられることが判った。この事情を我々のtransverse s-d相互作用の場合に応用出来ないであろうか。この論旨に添って次の4-(iii)では、R-S摂動波動函数から多電子励起状態を取り出すことを試みよう。

4-(iii) 多電子励起状態の波動函数

R-S摂動波動函数(3.1)は摂動(従って結合定数J)の冪級数として書かれている:

$$\Psi_0^{(R,S)} = \Phi_0 + J\Psi_1^{(R,S)} + J^2\Psi_2^{(R,S)} + \dots + J^n\Psi_n^{(R,S)} + \dots \quad (4.27)$$

この J^n の項は1, 2, 3, ..., n電子励起状態の項の和になっている。級数(4.27)を同じ励起電子数を持つ状態同志をひとまとめにしてならべかえる:

$$\Psi_0^{(R,S)} = \Phi_0 + \sum_{n=1}^N \Psi^{(n)}, \quad \Psi^{(n)}: n \text{電子励起状態} \quad (4.28)$$

(4.27)の級数の中でn電子励起状態が現われる為には相互作用Vが少くと

も n 回 Φ_0 に作用していなければならないから、

$$\Psi^{(n)} = \sum_{m \geq n} \Psi_m^{(n)} J^m \quad \text{----- (4.29)}$$

と書くことが出来る。4-(ii) の potential 散乱の場合に n 電子励起状態の主要項が J^n の項に現われている ((4.23), (4.24)) ことに習って $\Psi^{(n)}$ を J に関してその最低次で近似しよう：

$$\Psi^{(n)} \approx \Psi_n^{(n)} J^n \equiv \Phi_n$$

即ち $\Psi_0^{(R,S)}$ のかわりに

$$\Phi \equiv \Phi_0 + \sum_{n=1}^N \Phi_n \quad \text{----- (4.30)}$$

を用いるのである。ここで Φ_n は

$$\overbrace{\left(\frac{P}{W_0 - H_0} V \right) \left(\frac{P}{W_0 - H_0} V \right) \cdots \left(\frac{P}{W_0 - H_0} V \right)}^n \Phi_0 \quad \text{----- (4.31)}$$

から得られる。 r 電子励起状態 $|r\rangle$ から作られる恒等作用素 $\sum_{r=0}^N |r\rangle\langle r| \equiv \sum_{r=0}^N P_r$ (P_r は r 電子励起状態が張る部分空間への射影演算子) を (4.31) のカッコの間に入れると、終状態が n 電子励起状態 $|n\rangle$ になっている項が Φ_n である：

$$\Phi_n = \frac{P_n}{W_0 - H_0} V \frac{P_{n-1}}{W_0 - H_0} V \cdots \frac{P_1}{W_0 - H_0} V \Phi_0 \quad \text{----- (4.32)}$$

この Φ_n は Φ_0 に V が作用するごとに電子を一個ずつ励起するのであるから

$$\Phi_n = \frac{1}{W_0 - H_0} K_n \frac{1}{W_0 - H_0} K_{n-1} \cdots \frac{1}{W_0 - H_0} K_1 \Phi_0 \quad \text{----- (4.23)}$$

$$K_r = -\frac{J}{2N} \sum_{\substack{K_r \in C \\ l_r \in v}} (a_{K_r \uparrow}^+ a_{l_r \downarrow} s^- + a_{K_r \downarrow}^+ a_{l_r \uparrow} s^+) \quad \text{--- (4.34)}$$

と書き直すことが出来る。記号を簡略化しておこう。

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{P_r} &\equiv \epsilon_{K_r} - \epsilon_{l_r}, & P_r &\equiv (K_r \epsilon c, l_r \epsilon v) \\ \alpha_{P_r}^+ &\equiv a_{K_r \uparrow}^+ a_{l_r \downarrow}, & \alpha_{P_r}^- &\equiv a_{K_r \downarrow}^+ a_{l_r \uparrow} \end{aligned} \right\} \text{(註2)} \quad (4.35)$$

(4.35) を使えば (4.33) は次の様になる。

$$\begin{aligned} \Phi_n &= \left(\frac{J}{2N}\right)^n \sum_{P_1, P_2, \dots, P_n} \frac{1}{\lambda_{P_1} + \lambda_{P_2} + \dots + \lambda_{P_n}} \frac{1}{\lambda_{P_1} + \lambda_{P_2} + \dots + \lambda_{P_{n-1}}} \\ &\times \dots \times \frac{1}{\lambda_{P_1} + \lambda_{P_2}} \frac{1}{\lambda_{P_1}} \Phi_{P_1 P_2 \dots P_n} \end{aligned} \quad (4.36)$$

$$\Phi_{P_1 P_2 \dots P_n} = \begin{cases} \alpha_{P_n}^- \alpha_{P_{n-1}}^+ \dots \alpha_{P_2}^- \alpha_{P_1}^+ \Phi_0 & n: \text{even} \\ s^- \alpha_{P_n}^+ \alpha_{P_{n-1}}^- \dots \alpha_{P_2}^- \alpha_{P_1}^+ \Phi_0 & n: \text{odd} \end{cases} \quad (4.37)$$

この $\Phi_{P_1 P_2 \dots P_n}$ は充満帯にある電子が局在 spin と相互作用して spin をひっくり返して伝導帯へ励起され、全部で n 対の電子 — 正孔対が出来ている状態である。ここで添字 P_1, P_2, \dots, P_n の置換に関して $\Phi_{P_1 P_2 \dots P_n}$ は対称であるから (4.36) は次の様になる。

$$\Phi_n = \left(\frac{J}{2N}\right)^n \sum_{P_1 > P_2 > \dots > P_n} \frac{1}{\lambda_{P_1} \lambda_{P_2} \dots \lambda_{P_n}} \Phi_{P_1 P_2 \dots P_n} \quad (4.38)$$

これは spin 函数を除けば (4.24) と同じである。この Φ_n から作られる Φ (4.30) を用いて $\langle S_z \rangle, \langle H \rangle$ を以下に計算するのであるが、ここで次

(註2) P_r は $K_r - l_r$ 座標の第一象限の格子点上に定義されている量であるが、それらの格子点全てに適当な番号付けをしておけば P_r は一意的に指定される。

の様な直交条件を置いておこう。(註3)

$$\langle \Phi_{P_1 P_2 \dots P_n} | \Phi_{P'_1 P'_2 \dots P'_m} \rangle = \delta_{mn} \delta_{P_1 P'_1} \delta_{P_2 P'_2} \dots \delta_{P_n P'_n} \quad (4.39)$$

$\Phi_{P_1 P_2 \dots P_n}$ に於て電子 — 正孔対の出来ている“順序”はすでに固定されている ($P_1 > P_2 > \dots > P_n$) が, 更にこの直交条件で電子同志, 正孔同志の交換を無視した。

4 - (iv) 局在 spin の大きさ $\langle S_z \rangle$

先ず (4.30), (4.38), (4.39) を使って normalizer を計算しよう。

$$\begin{aligned} \mathcal{N} &= \langle \Phi | \Phi \rangle = \sum_{n=0}^N \langle \Phi_n | \Phi_n \rangle \\ &= \sum_n \left(\frac{J}{2N} \right)^{2n} \frac{1}{P_1 > P_2 > \dots > P_n} \frac{1}{(\lambda_{P_1} \lambda_{P_2} \dots \lambda_{P_n})^2} \\ &= \sum_n \left(\frac{J}{2N} \right)^{2n} \frac{1}{n!} \left\{ \sum_P \left(\frac{1}{\lambda_P} \right)^2 \right\}^n \\ &= \exp \left[\left(\frac{J}{2N} \right)^2 \sum_P \left(\frac{1}{\lambda_P} \right)^2 \right] \quad (N \rightarrow \infty) \end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned} \sum_P \left(\frac{1}{\lambda_P} \right)^2 &= \rho^2 \int_C d\varepsilon \int_V d\varepsilon' \frac{1}{(\varepsilon - \varepsilon')^2} = \rho^2 \left\{ -\ell_n \frac{\Delta}{D+\Delta} + \ell_n \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right\} \\ \therefore \mathcal{N} &= \exp \left[\left(\frac{J}{D} \right)^2 \left\{ -\ell_n \frac{\Delta}{D+\Delta} + \ell_n \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right\} \right] \quad (4.40) \end{aligned}$$

(註3) energy 期待値の計算に於て, この直交条件を使わない場合も後に述べる。

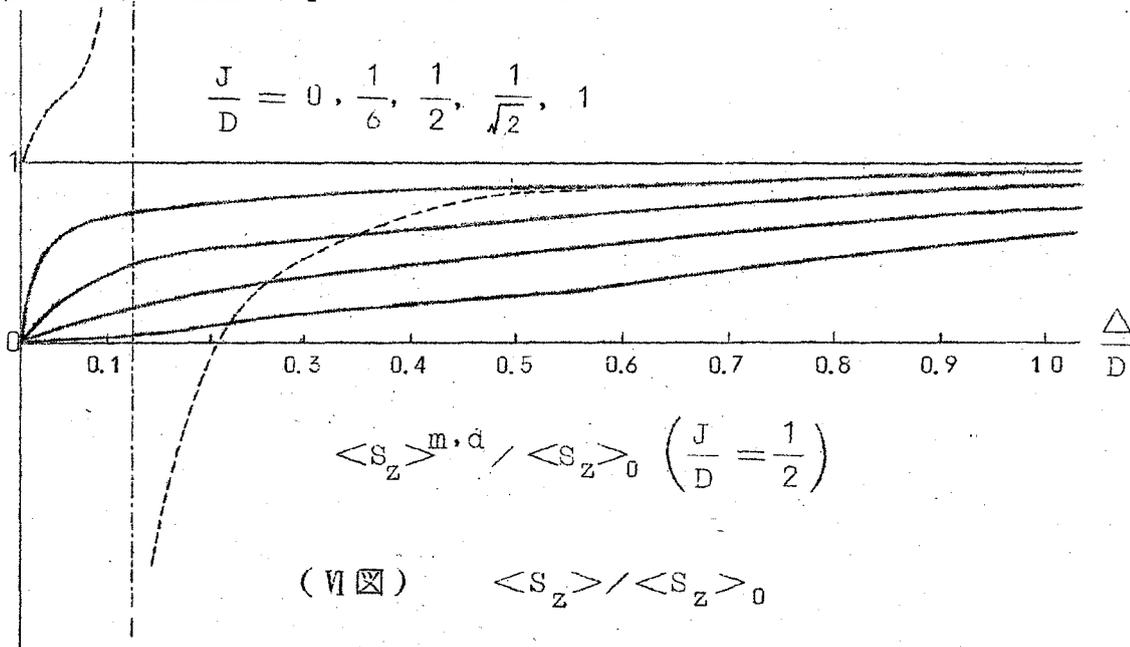
局在 spin $S = \frac{1}{2}$ を用いていることと波動函数 (4.38) の J 依存の特殊性から

$$\langle S_z \rangle = \frac{\langle \Phi | S_z | \Phi \rangle}{\mathcal{N}} = \frac{1}{2} \frac{\mathcal{N}(iJ)}{\mathcal{N}(J)}, \quad i^2 = -1$$

が成立する。

$$\therefore \langle S_z \rangle = \frac{1}{2} \exp \left[2 \left(\frac{J}{D} \right)^2 \left(\ln \frac{\Delta}{D+\Delta} - \ln \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right) \right] \quad \text{-----(4.41)}$$

$\langle S_z \rangle$ の Δ 依存性は (VI 図) に示す通りで, J の正負如何に関せず $0 \leq \langle S_z \rangle \leq \frac{1}{2}$ である。又 $\langle S_z \rangle \rightarrow 0$ ($\Delta \rightarrow 0$) であるから絶対零度の金属中では局在磁気能率は完全に quench している。



我々の用いている transverse s-d 相互作用 hamiltonian に対して全合成 spin の z 成分は良い量子数になっているから

$$\langle S_z \rangle + \langle \sigma \rangle = \frac{1}{2}$$

である。但し $\langle \sigma \rangle$ は電子 spin の偏極。このことは波動函数 (4.38) を用いて $\sigma = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{K}} (a_{\mathbf{K}\uparrow}^+ a_{\mathbf{K}\uparrow} - a_{\mathbf{K}\downarrow}^+ a_{\mathbf{K}\downarrow})$ の期待を計算することによっても check 出来る。実際

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{2} \left\{ 1 - e^{2\left(\frac{J}{D}\right)^2 \left(\ln \frac{\Delta}{D+\Delta} - \ln \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right)} \right\} \quad \text{---- (4.4 2)}$$

4 - (V) energy 期待値 $\langle H \rangle$

$$H_0 \Phi_{P_1 P_2 \dots P_n} = \{ W_0 + (\lambda_{P_1} + \lambda_{P_2} + \dots + \lambda_{P_n}) \} \Phi_{P_1 P_2 \dots P_n}$$

であるから

$$\begin{aligned} \langle \Phi | H_0 | \Phi \rangle &= \sum_n \langle \Phi_n | H_0 | \Phi_n \rangle \\ &= W_0 \mathcal{N} + \sum_n \left(\frac{J}{2N} \right)^{2n} \sum_{P_n} \frac{1}{\lambda_{P_n}} \sum_{P_1 > P_2 > \dots > P_{n-1}} \\ &\quad \frac{1}{(\lambda_{P_1} \lambda_{P_2} \dots \lambda_{P_{n-1}})^2} = \left\{ W_0 + \left(\frac{J}{2N} \right)^2 \left(\sum_P \frac{1}{\lambda_P} \right) \right\} \mathcal{N} \end{aligned}$$

ここで

$$\sum_P \frac{1}{\lambda_P} = \rho^2 \left\{ \Delta \ln \frac{\Delta}{D+\Delta} - (2D+\Delta) \ln \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right\}$$

を代入すると

$$\langle H_0 \rangle = W_0 + \left(\frac{J}{D} \right)^2 \left\{ \Delta \ln \frac{\Delta}{D+\Delta} - (2D+\Delta) \ln \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right\} \quad (4.4 3)$$

次に $V \Phi_n \rightarrow \Phi_{n+1}$ or Φ_{n-1} or Φ_n であるが、 $\langle \Phi | V | \Phi \rangle$ に於て 2 番目は 1 番目の共役複素数， 3 番目は零を与える。従って 1 番目の場合のみを調べればよい。

$$\begin{aligned} V \Phi_{P_1 P_2 \dots P_n} &= \left(-\frac{J}{2N} \right)_P \sum \left\{ \Phi_{P_1 P_2 \dots P_n P} + \Phi_{P_1 P_2 \dots P_{n-1} P P_n} + \right. \\ &\quad \left. + \dots + \Phi_{P P_1 P_2 \dots P_n} \right\}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \therefore \langle \Phi | V | \Phi \rangle &= 2 \sum_n \langle \Phi_{n+1} | V | \Phi_n \rangle = \\
 &= -2 \sum_n \left(\frac{J}{2N} \right)^{2(n+1)} \left\{ \overbrace{\hspace{10em}}^{P_1 > P_2 > \dots > P_n > P} \frac{1}{(\lambda_{P_1} \dots \lambda_{P_n})^2 \lambda_P} + \right. \\
 &\quad + \overbrace{\hspace{10em}}^{P_1 > P_2 > \dots > P > P_n} \frac{1}{(\lambda_{P_1} \dots \lambda_{P_{n-1}})^2 \lambda_P (\lambda_{P_n})^2} + \\
 &\quad + \dots + \\
 &\quad \left. + \overbrace{\hspace{10em}}^{P > P_1 > P_2 > \dots > P_n} \frac{1}{\lambda_P (\lambda_{P_1} \dots \lambda_{P_n})^2} \right\} \\
 &= -2 \sum_n \left(\frac{J}{2N} \right)^{2(n+1)} \left\{ \sum_{r=1}^n \overbrace{\hspace{10em}}^{P_1 > P_2 > \dots > P_r > P > P_{r+1} > \dots > P_r} \right. \\
 &\quad \left. \frac{1}{(\lambda_{P_1} \dots \lambda_{P_r})^2 \lambda_P (\lambda_{P_{r+1}} \dots \lambda_{P_n})^2} \right. \\
 &\quad \left. + \overbrace{\hspace{10em}}^{P > P_1 > P_2 > \dots > P_n} \frac{1}{\lambda_P (\lambda_{P_1} \lambda_{P_2} \dots \lambda_{P_n})^2} \right\}
 \end{aligned}$$

(1, 2, ..., n) の置換 (1, 2, ..., n) を σ と書くと,

$$\begin{aligned}
 &= -2 \sum_n \left(\frac{J}{2N} \right)^{2(n+1)} \frac{1}{n!} \sum_{\sigma} \times \\
 &\quad \times \left\{ \sum_{r=1}^n \overbrace{\hspace{10em}}^{P_{i_1} > P_{i_2} > \dots > P_{i_r} > P > P_{i_{r+1}} > \dots > P_{i_n}} \right. \\
 &\quad \left. \frac{1}{(\lambda_{P_{i_1}} \dots \lambda_{P_{i_r}})^2 \lambda_P (\lambda_{P_{i_{r+1}}} \dots \lambda_{P_{i_n}})^2} \right\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \left\{ \frac{1}{P > P_{i_1} > P_{i_2} > \dots > P_{i_n} \lambda_P (\lambda_{P_{i_1}} \dots \lambda_{P_{i_n}})^2} \right\} \\
 & = -2 \sum_n \left(\frac{J}{2N} \right)^{2(n+1)} \frac{1}{n!} \left\{ \frac{1}{P_1, P_2, \dots, P_n, P} (\lambda_{P_1} \dots \lambda_{P_n})^2 \lambda_P \right\} \\
 & = -2 \left(\frac{J}{D} \right)^2 \left\{ \Delta \ln \frac{\Delta}{D+\Delta} - (2D+\Delta) \ln \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right\} n
 \end{aligned}$$

$$\therefore \langle H \rangle = (\langle \Phi | H_0 | \Phi \rangle + \langle \Phi | V | \Phi \rangle) / n$$

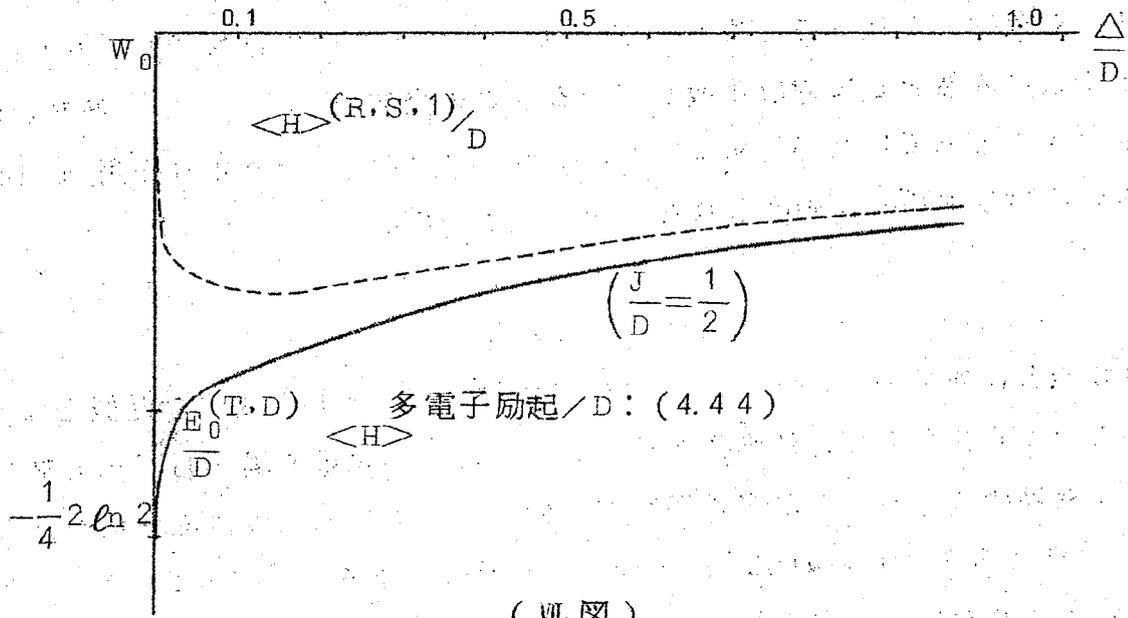
$$= W_0 - \left(\frac{J}{D} \right)^2 \left\{ \Delta \ln \frac{\Delta}{D+\Delta} - (2D+\Delta) \ln \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right\} \quad (4.44)$$

これは R-S 摂動の 2 次の energy shift δE_2 (3.6) と完全に一致している。この (4.44) の結果は電子同志，正孔同志の交換を無視した直交条件 (4.39) を用いて導いたのであるが，この直交条件を使わずに $\langle H \rangle$ が $\left(\frac{J}{D} \right)^2$ の 展開出来るとして (4.36) だけで $\left(\frac{J}{D} \right)^4$ 迄計算すると，

$$\begin{aligned}
 \langle H \rangle & = W_0 - \left(\frac{J}{D} \right)^2 \left\{ \Delta \ln \frac{\Delta}{D+\Delta} - (2D+\Delta) \ln \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right\} + \\
 & \quad + \left(\frac{J}{D} \right)^4 \times 0 \quad (4.45)
 \end{aligned}$$

となり， $\left(\frac{J}{D} \right)^2$ の項迄は (4.44) に一致している。 $\left(\frac{J}{D} \right)^4$ の項は零である。

今迄に計算された energy 期待値を $\frac{J}{D} = \frac{1}{2}$ の場合について (Ⅷ図) にまとめる。



(VII 図)

4 - (VI) 励起電子数

§ 3 - (ii) の R - S 擾動での励起電子数も § 4 - (iii) の potential 散乱での励起電子数も共に J の最低次では $\Delta \rightarrow 0$ のとき対数発散したが、波動函数法を用いた我々の部分和では励起電子数はどうなるかを調べよう。(4.37) により

$$\sum_{K \in c} n_K \Phi_{P_1, P_2, \dots, P_n} = n \Phi_{P_1, P_2, \dots, P_n}$$

$$\therefore \langle \Phi | \sum_{K \in c} n_K | \Phi \rangle = \sum_n \langle \Phi_n | \sum_{K \in c} n_K | \Phi_n \rangle$$

$$= \sum_n \left(\frac{J}{2N} \right)^{2n} n \sum_{P_1 > P_2 > \dots > P_n} \frac{1}{(\lambda_{P_1} \lambda_{P_2} \dots \lambda_{P_n})^2}$$

$$= \sum_n \left(\frac{J}{2N} \right)^{2n} \frac{1}{(n-1)!} \sum_{P_1, P_2, \dots, P_n} \frac{1}{(\lambda_{P_1} \lambda_{P_2} \dots \lambda_{P_n})^2}$$

$$= \left(\frac{J}{D} \right)^2 \left\{ - \ln \frac{\Delta}{D+\Delta} + \ln \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right\} n$$

$$\therefore \langle n \rangle = \left(\frac{J}{D} \right)^2 \left\{ - \ln \frac{\Delta}{D+\Delta} + \ln \frac{D+\Delta}{2D+\Delta} \right\} \quad \text{----- (4.46)}$$

これは R-S 摂動で計算したもの (3.16) に合致していて、やはり $\Delta \rightarrow 0$ と共に対数的に発散する。我々の部分和で $\langle S_z \rangle$ の発散は無くなったが、励起電子数は依然として対数発散している。この発散は potential 散乱の場合にもつきまどっていたが (4.26), transverse s-d 相互作用 model を用いる限り本質的に避けられない発散と思われる。

Discussion

◎摂動級数に対する Abrikosov 近似は数学的に必ずしも妥当な近似とは言えないことから出発して、波動函数法によって、摂動論の立場から調べて来た。そして摂動級数に対して、多電子励起状態を取り入れるように部分和を行うと、 $\langle S_z \rangle$ は (4.41) の如く、Abrikosov 近似によるもの (3.25) から著しく修正された結果が得られた。一方基底状態の energy 期待値は殆んど変化を受けず、R-S 摂動の 2 次迄正しく一致させることが出来た。亦、励起電子数は J の最低次に於て $\Delta \rightarrow 0$ のとき対数発散することを示した。この発散は potential 散乱の場合にも附随していたが (4.26), (transverse) s-d 相互作用系には必要な発散と思われる。

◎ $T=0$ での帯磁率について Hamann [12] は発散することを示し、Ishii - Yoshida [13] は束縛状態の理論を用いて飽和することを示した。我々の場合には、 $\frac{\partial}{\partial \Delta} \langle S_z \rangle$ を帯磁率に比例する量と見做すと、

$$\frac{\partial}{\partial \Delta} \langle S_z \rangle \Big|_{\Delta \rightarrow 0} \sim \left(\frac{D}{\Delta} \right)^{1-2} \left(\frac{J}{D} \right)^2$$

であるから、 $(J/D)^2 < \frac{1}{2}$ ならば帯磁率が $T=0$ の金属中で発散する傾向にあることを示している。しかし、摂動級数に対する部分和の仕方を変えれば、 $T=0$ で帯磁率が飽和する可能性もあるので、上の発散は確定的ではない。

◎我々の用いた近似について調べよう。波動函数 (4.38) は電子と正孔とを対にして添字 P_i を用いて記されていて、各 P_i は全て互に異っている。しかし $P_i \neq P_j$ でも $(k_i = k_j, l_i \neq l_j)$ なる対も考慮に入れているので、Pauli 原理を破る項が含まれている。更に直交条件 (4.39) は電子同志、正孔同志の交換を無視してしまっている。この様な近似によって $\langle S_z \rangle$ や

$\langle H \rangle$ の表式が適用限界を逸脱して表わされている恐れが無いであろうか。この点を少し調べよう。(4.40) の $\langle S_z \rangle$ は \mathcal{N} (4.40) によって決定されている。そこで上の近似が行われない時の、即ち (4.33), (4.34) のみから得られる正しい (といっても近似 (4.30) の範囲内で) normalizer $\overline{\mathcal{N}}$ (J^2, Δ) が満たして欲しい条件の一つ r 収斂域を調べよう。 \mathcal{N} は J^2 の冪級数としてみると、その収斂域は任意の Δ に対して ∞ である (指数函数)。 \mathcal{N} 及び $\overline{\mathcal{N}}$ を J^2 の冪級数として比較する。

$$\mathcal{N} = \mathcal{N}_0 + J^2 \mathcal{N}_1 + J^4 \mathcal{N}_2 + J^6 \mathcal{N}_3 + \dots$$

$$\overline{\mathcal{N}} = \overline{\mathcal{N}}_0 + J^2 \overline{\mathcal{N}}_1 + J^4 \overline{\mathcal{N}}_2 + J^6 \overline{\mathcal{N}}_3 + \dots$$

もし総ての r に対して、 $\mathcal{N}_r \geq \overline{\mathcal{N}}_r$ なる条件が満たされていれば、

$$\mathcal{N} \text{ の収斂域} \leq \overline{\mathcal{N}} \text{ の収斂域} = \infty$$

上の条件を一般の r に対して check することは困難であるが、 $D \gg \Delta$ のとき $r=3$ 迄は成立している。従って $r=4, 5, \dots$ についても上の条件が成立していることを示し得るならば、正しい $\langle S_z \rangle$ の収斂域は ∞ である。

◎最後にこの理論には改良、或いは拡張されねばならないいくつかの問題点が残っていることを記す。

- (1) energy 期待値を R-S 摂動の 4 次迄合致させる為には (4.30) の近似を上げて、 $\Phi_n = \Psi_n^{(n)} J^n \Rightarrow \Phi_n = \Psi_n^{(n)} J^n + \Psi_{n+1}^{(n)} J^{n+1}$ としなければならないが、こうした時期期待値の形で表現することは大変繁雑で難しい。
 - (2) 一般の $S \geq 1$ の場合、
 - (3) 有限温度の場合、
 - (4) 電気伝導度等の輸送係数を計算する場合、
 - (5) spherical s-d 相互作用の場合、
- の各々にこの理論を拡張すること。

[References]

- [1] J.Kondo : Progr. Theor. Phys. 32 (1964) 37.
- [2] A.A.Abrikosov : Physics 2 (1965) 5.
- [3] K.Yosida and A.Okiji : Progr. Theor. Phys. 34 (1965) 505.
- [4] H.Miwa : Progr. Theor. Phys. 34 (1965) 1040.
- [5] K.Yosida and H.Miwa : Phys. Rev. 144 (1966) 375.
- [6] K.Ishikawa and Y.Mizuno : Progr. Theor. Phys 34.
(1965) 372.
- [7] K.Yosida : Phys. Rev. 147 (1966) 223.
Progr. Theor. Phys. 36 (1966) 875.
- [8] A.Okiji : Progr. Thys. 36 (1966) 712.
- [9] J.Kondo : Phys. Rev. 154 (1967) 644.
- [10] A.Yoshimori : to be published.
- [11] Y.Nagaoka : Phys. Rev. 138 (1965) A1112.
Progr. Theor. Phys. 37 (1967) 13.
- [12] D.R.Hamann : Phys. Rev. 158 (1967) 570.
- [13] H.Ishii and K.Yosida : Progr. Theor. Phys. 38 (1967) 61.
- [14] K.Kume : J.Phys. Soc. Japan. 22 (1967) 1309.
" " " 22 (1967) 1116.
Phys. letter 24 (1967) 743.

Appendix

ここでは, Yosida [7], Yoshimori 理論 [10] と Kondo 理論 [9] に
共通に内在する疑問点について述べる。又, bound state 理論と Kume [14]
の実験との関係について調べる。

Yosida は, $J < 0$ の場合に非摂動基底状態の波動函数として,

$$\Psi_0 = \sum_{\mathbf{k}} \Gamma_{\mathbf{k}} \frac{(a_{\mathbf{k}\downarrow}^+ \alpha - a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \beta)}{\sqrt{2}} \varphi_{\mathbf{v}} \quad \text{----- (A.1)}$$

をとる。ここで $\varphi_{\mathbf{v}}$ は電子がフェルミ球を満している状態である。局在スピンの大きさは $\frac{1}{2}$ で、 α , β は各々局在スピンの上向き, 下向きの状態を表わすとする。

この問題をとくために, generalized B. W. 法を定式化する。一般に, ある potential V のある系で Schrödinger 方程式

$$(H_0 + V) \Psi = E \Psi \quad \text{----- (A.2)}$$

を解くことを考える。 ψ は真の基底状態の波動関数で, E はその energy 固有値である。任意の波動関数を ψ_0 として, projection operator P を $P\psi \equiv \psi_0$ で定義する。 $(1-P)\psi \equiv \psi_1$ とおく。 ψ_0 として, (A.1) をとると, P と H_0 は交換する。 $(\psi_0$ は H_0 の固有状態の和である。)

(A.2) に左から P を作用させると,

$$\begin{aligned} E H_0 \psi_0 + P V \psi &= E \psi_0 \\ \therefore E \psi_0 &= H_0 \psi_0 + P V (\psi_0 + \psi_1) \quad \text{----- (A.3)} \end{aligned}$$

(A.2) に左から $1-P$ を作用させる。

$$\begin{aligned} H_0 \psi_1 + (1-P) V \psi &= E \psi_1 \\ \therefore \psi_1 &= \frac{1-P}{E-H_0} V (\psi_0 + \psi_1) \quad \text{----- (A.4)} \end{aligned}$$

(A.4) から iteration で ψ_1 をとき, (A.3) に代入する。

$$E \psi_0 = (H_0 + P V + P V \frac{1-P}{E-H_0} V + P V \frac{1-P}{E-H_0} V \frac{1-P}{E-H_0} V + \dots) \psi_0 \quad \text{----- (A.5)}$$

(A.5) より有効ハミルトニアンとして,

$$\tilde{H} = H_0 + P V + P V \frac{1-P}{E-H_0} V + P V \frac{1-P}{E-H_0} V \frac{1-P}{E-H_0} V + \dots \quad \text{(A.6)}$$

をとると, (A. 5) は

$$\tilde{H}\psi_0 = E\psi_0 \quad \text{----- (A. 7)}$$

の様に, \tilde{H} を新しいハミルトニアン, ψ_0 を固有函数, E を固有エネルギーとする Schrödinger 方程式になっている。

H_0 として伝導電子の kinetic energy を, V として伝導電子と不純物スピンの isotropic s-d 相互作用を, ψ_0 として (A. 1) をとる。

(A. 7) に左から $|k\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{k\downarrow}^+ \alpha - a_{k\uparrow}^+ \beta) \varphi_V$ をかけると, Γ_k を決める次の方程式がえられる。この時 $P|k\rangle = |k\rangle$ を用いる。

$$(E - E_0 - \epsilon_k - \langle k | \tilde{H} | k \rangle) \Gamma_k = \sum_{k'} \langle k | \tilde{H} | k' \rangle \Gamma_{k'} \quad \text{(A. 8)}$$

先ず (A. 8) の中に現われている \tilde{H} の $|k\rangle$ についての matrix element を求める。

対角行列要素 $\langle k | \tilde{H} | k \rangle$ は J の 1 次は 0 で, J の 2 次は

$$\begin{aligned} \langle k | \tilde{H} | k \rangle^2 = & -\frac{3}{8} \left(\frac{J\rho}{N} \right)^2 \left[(\epsilon_k + 2D - a) \ln(\epsilon_k + 2D - a) \right. \\ & \left. - 2(\epsilon_k + D - a) \ln(\epsilon_k + D - a) + (\epsilon_k - a) \ln(\epsilon_k - a) \right] \quad \text{(A. 9)} \end{aligned}$$

になる。

ここで, a は $a = E - E_0 - \langle k | \tilde{H} | k \rangle$ で定義されるエネルギーの下りである。 $D \gg a$, ϵ_k あるから $\frac{1}{D}$ で展開して, main term をとると, $-\frac{3}{4} D (J\rho/N)^2 \ln 2$ となる。この値は非摂動基底状態として, フェルミ球をとり, R, S , 摂動で計算したエネルギーの下りと同じである。(A. 9) で $\frac{3}{8} a (J\rho/N)^2 \ln(a/D)$ は main term と比べて小さいので無視するが, この項を J の各べきですべて集めると, 非対角行列要素の Abrikosov 近似の和と同じく a_0 で発散する。その係数の比は $e^{-\frac{N}{J\rho}}$ だけ小さい。

次に非対角行列要素 $\langle k | \tilde{H} | k' \rangle$ を求める。 J の 4 次までは計算できて, 次の様になる。

$$\begin{aligned} \langle k | \tilde{H} | k' \rangle = & \frac{3J}{4N} + 3 \left(\frac{J}{4N} \right)^2 \rho \operatorname{In} \frac{\epsilon_k + \epsilon_{k'} - a}{D - a} \\ & + 12 \left(\frac{J}{4N} \right)^3 \rho^2 \operatorname{In}^2 \frac{\epsilon_k + \epsilon_{k'} - a}{D - a} + 48 \left(\frac{J}{4N} \right)^4 \rho^3 \operatorname{In}^3 \frac{\epsilon_k + \epsilon_{k'} - a}{D - a} \end{aligned}$$

5次以上の項も most divergent terms をとる限りは4次までと同じ規則

に従う。— 初項が $3 \left(\frac{J}{4N} \right)^2 \rho \operatorname{In} \frac{\epsilon_k + \epsilon_{k'} - a}{D - a}$ で、公比が $\left(\frac{J\rho}{N} \right) \operatorname{In} \frac{\epsilon_k + \epsilon_{k'} - a}{D - a}$ の等比級数 — と仮定すればJの無限次まで most divergent terms を集めた結果は、

$$\langle k | \tilde{H} | k' \rangle = \frac{3J}{4N} \left(1 + \frac{\frac{1}{4} \frac{J\rho}{N} \operatorname{In} \frac{\epsilon_k + \epsilon_{k'} - a}{D - a}}{1 - \frac{J\rho}{N} \operatorname{In} \frac{\epsilon_k + \epsilon_{k'} - a}{D - a}} \right) \quad \text{--- (A. 10)}$$

である。

最近、Yoshimori は (A. 10) を使って、(A. 8) を微分方程式にして正確に於いて、bound state のエネルギーが $a = -D e^{\frac{N}{J\rho}}$ になる事を示した。

しかしながら、(A. 10) の非対角行列要素は $1 - \frac{J\rho}{N} \operatorname{In} \frac{\epsilon_k + \epsilon_{k'} - a}{D - a} = 0$ を満足するaの値で発散している。これと同じ発散は T-matrix をJの各べきで most divergent terms のみを集めた時にも生ずる。一般に、T-matrix が複素平面の実軸上に pole をもつ ($|\epsilon_k| = D \times e^{\frac{N}{J\rho}}$ で発散する。) 時には、それと同じ近似で Bethe Salpeter 方程式は解が存在し、発散点と同じ所 ($a = -D e^{\frac{N}{J\rho}}$) で bound state ができる事を示しうる。

したがって、T-matrix と同じ発散を示す (A. 10) を使う限り (A. 8) を正確にといても問題の解決にはなりえない。問題は T-matrix が物理的にはおかしな結果である pole を実軸上にもちいるのか。又、実軸上の pole はないとすれば、それと同じ近似で求めた (A. 10) を使った時に (A. 8)

は $a < 0$ の解をもちうるか、どうかという事なのである。

次に, generalized B-W法を, Kondo の bound state 理論に応用する。

ψ_0 として, フェルミ球を電子が満していて, 局在スピンの $S_z = S$ である状態をとる。その時 (2.6) は

$$E = \int \psi_0^* \tilde{H} \psi_0 \, dr \quad \text{----- (A. 11)}$$

となるが, この true ground state のエネルギー E が次の様になると Kondo は仮定した。

$$E = E_0 + a + \lambda \quad \text{----- (A. 12)}$$

ここで E_0 は無摂動基底状態のエネルギー, λ は J で展開できるエネルギーの下り, a は J で展開できないエネルギーの下りである。

(A. 11) の右辺の行列要素を, 前の対角行列要素 (A. 9) と同じに計算する。すると J の n 次の項には, $(\frac{J\rho}{N})^n a (\ln a)^r$ ($r=1, 2, \dots, n-1$) の型の項がある。この中で $\ln a$ について最も高次の項 $r=n-1$ の項のみとってまとめる。すると, (A. 11) は a に対する次の形の方方程式になる。

$$a = \frac{3}{4} \left(\frac{J\rho}{N} \right)^2 a \ln \left(\frac{a}{D} \right) / 1 - \frac{J\rho}{N} \ln \left(\frac{a}{D} \right) \quad \text{----- (A. 13)}$$

(A. 13) を解くために (A. 13) の両辺を ϵ とおくと,

$$\epsilon = a \quad \text{----- (A. 14)}$$

$$\epsilon = \frac{3}{4} \left(\frac{J\rho}{N} \right)^2 a \ln \left(\frac{a}{D} \right) / 1 - \frac{J\rho}{N} \ln \left(\frac{a}{D} \right) \quad \text{----- (A. 15)}$$

a をパラメーターとして, (4.4), (4.5) のグラフをかくと, $J < 0$ の場合には 図となる。(A. 14) と (A. 15) は $a < 0$ の領域で交点をもつ。それ故に, Kondo は J で展開できる通常の R.S. 摂動で求まるエネルギーの

下りの他に、 $a = -D e^{\frac{kN}{J\rho}}$ (k は 1 より大の定数) のエネルギーの下りがある。真の基底状態は bound state になると考えた。

しかし (A.14) は $a_0 = -D e^{\frac{N}{J\rho}}$ の所で $\pm \infty$ に発散している。この発散は (A.13) 式の左辺が (A.10) と同じく $J\rho/N \ln\left(\frac{a}{D}\right)$ を公比とする級数をまとめたものから生じたものである。又、この級数の収斂域は $a < a_0$ である。しかるに $J < 0$ の場合の (A.14) と (A.15) の交点は $a > a_0$ の範囲 (A.13) の左辺の級数の収斂域外) にある。 $a > a_0$ での (A.15) は、収斂域外の函数型が収斂域内と同じであるとして、 $a < a_0$ での函数を接続したものである。

しかし、一般にこの事は正しくはない。most divergent terms のみをとったときに、(A.15) と同じように発散する $\langle S_z \rangle$ を一例として考える。(A.15) と同じに収斂域外へ接続すると、 $\langle S_z \rangle$ の収斂域外の値は $\langle S_z \rangle > 1$ の unphysical な値になる。 $\langle S_z \rangle$ が unphysical な値にならないようにするには、他の方法で収斂域内の $\langle S_z \rangle$ を収斂域外に接続しなければならない。(例えば、next divergent terms 以下を計算する。)

したがって、これと同じ手続きを (A.15) の右辺においてもなせば、 $a = a_0$ での発散はなくなり、(A.15) の $a > a_0$ での正しい函数が求められるはずである。この新しく求めた (A.15) と、(A.14) とが $a = 0$ 以外に交点をもつという証明が、Kondo の bound state の存在の為には必要である。

最近 Au-V [14], Cu-Fe などの transition metal を不純物として含む合金で、磁化率や電気伝導度の測定がなされた。そしてこの実験の結果は、s-d相互作用で不純物スピンと伝導電子とが相互作用している系の低温の振る舞いを示すものと、一般には考えられている。この実験の結果を解析するのが、s-d模型でよいという事を認めた時に、これまでの s-d模型の低温の振る舞いに関する諸理論はいずれも完全に実験を説明しきれない様に思われる。

特にここでは、bound state の理論のうちで最も合理的な Yosida 理論で Au-V 合金の磁化率 χ の測定を説明しうるか、どうかを考える。

Yosida 理論で、Au-V alloy の実験を説明しうるか、どうか疑問の点は以下の2点である。

1. χ の温度変化

実験では、 $\frac{1}{\chi}$ は温度と共に1次で増加する。Yosida 理論では 0°K で $\chi = \mu_B^2 / |a|$ である。有限温度に拡張したとすると、 $|a|$ が T と共に小さくなるから、 $\frac{1}{\chi}$ は T と共に減少する。又、基底状態は $S=0$ であるから、不純物スピンの方向効果による Curie paramagnetic susceptibility は0になる。分極効果による常磁性磁化率は、 $a \gg kT$ の温度範囲では、Van Vleck が示した自由原子の常磁性磁化率と同じく、温度に依存しない。

2. V は $S = \frac{3}{2}$ であり、実験は $\chi T = \langle S_z \rangle$ が $T \rightarrow 0$ で0になっているが、Yosida 理論でも3個の電子が不純物スピンの bound state として、 $S = \frac{3}{2}$ を quench しうるか、どうか？

仮に Yosida 理論で3個の電子が不純物スピンの bound state できるとすれば、3個目の電子の bound state の軌道は非常に広がるが、その時にも他の不純物や電子との相関は考えなくてよいのか？