
 講義ノート

単純金属のミステリー^{*)}

Purdue University

A. W. Overhauser

きょうは、普通の固体物理の教科書に書いてあることがおそらく間違いであるというお話しをしたい。周期律表の第1列にあるもっとも単純な金属、アルカリ金属 (Li, Na, K, Rb, Cs) に焦点を絞って論じる。教科書によれば、これらの金属はすべて立方構造をなし、ブルリアン帯は一断面を画くと図1のように正方形になる。アルカリ金属に特徴的なことはエネルギー・ギャップが小さい (数/10 eV) ことである。そのため、伝導電子のエネルギー・スペクトルは、自由電子の場合の

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1)$$

からほとんど歪まず、フェルミ面は球形をなすと考えられる。アルカリ金属の電子構造はこのように単純なので、固体物理学者なら誰でもその諸性質を容易に計算できるはずである。

ところが、このような教科書に書かれてあることがすべて正しいと信じるなら、これからお話しする実験事実はどうしても説明できないのである。(実験は主としてKについて行われている。Li, Na は低温で構造転移を起し, Rb, Cs は軟かすぎて実験が難かしい。)

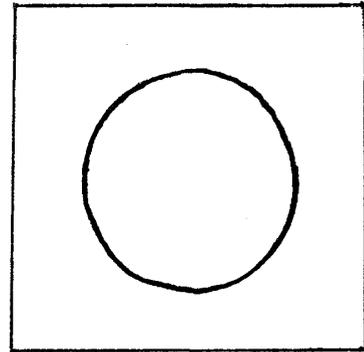


図1. 教科書にみられるアルカリ金属のブルリアン帯とフェルミ面

*) This is a summary of Professor Overhauser's lecture, "Mysteries of the Simple Metals", given at Research Institute for Fundamental Physics, Kyoto University, on May 9, 1978. The lecture was based on his paper titled "Fermi-Surface Instabilities", appearing in *Advances in Physics* (May, 1978). We are much indebted to Professor Overhauser for his ready consent of our publication of this lecture note in *Bussei-Kenkyu*. Editor

§ 1. 光学的性質と電荷密度波 (CDW)

物質のもっとも基本的な性質の一つは光学的性質であろう。水素原子の光学的性質の説明から量子力学の誕生を見たことを思い出してほしい。

アルカリ金属の光学的性質は非常に単純なはずである。図2は電子のエネルギー・スペクトルであるが、光の波数ベクトルは小さいので、光の吸収のとき電子の波数は保存されると考えてよく、遷移は矢印のようにverticalに起る。このバンド間遷移による光吸収のしきい値はKでは1.3 eVと言われている。(図3のカーブ1参照)。

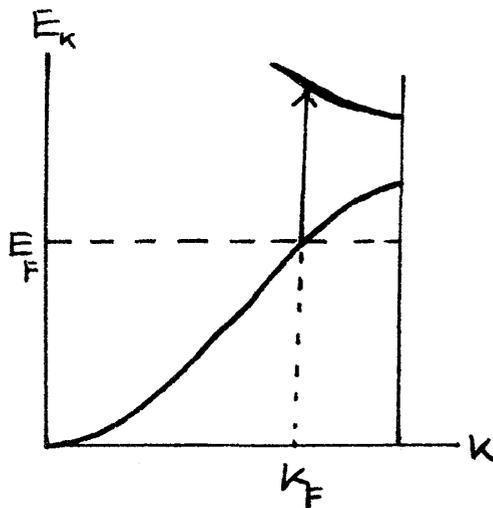


図2. 教科書にみられるアルカリ金属の電子のエネルギー・スペクトルと光吸収

Kの光吸収の実験は、1963年 Mayerと El Naby¹⁾ によってはじめて行われた。得られた結果は図3のようなものであった。しきい値は0.6 eVではるかに小さく、吸収強度は期待されるものよりはるかに強い。この実験データは当時固体物理学者の間に大きなセンセーションを巻き起した。アルカリ金属について信じられていた単純な picture から期待されるものとの間に、重大なくいちがいがあったからである。

実験は多くの人々によって繰り返された。そこで見出されたのは図3のカーブ1であり、Mayer-El Nabyの結果ではなかった。そこで、カーブ1が正しく、Mayerらの結果は間違いであると多くの人々が信じるようになった。ところが、2年ほど前、Harmsは実験を繰り返し、両方の結果を得たのである。

私は、ここでこれらの結果はすべて正しいのだということを言いたい。理論家のなすべきことは、すべての実験結果を正しく説明することであり、気に入らない結果は棄ててしまうことなのではない。私はこれらの結果のすべてを説

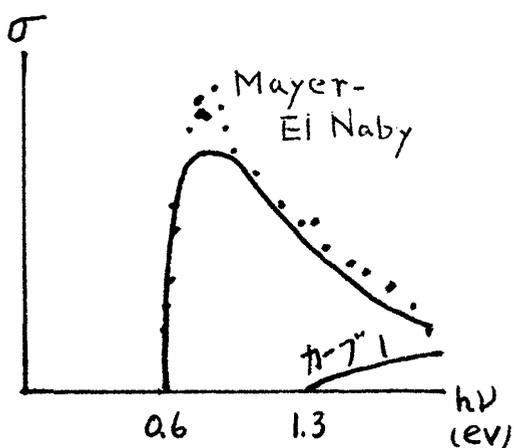


図3. Kの光吸収

明するために、つぎの仮定をおく。

「アルカリ金属は、光学的に一軸性である。」

多くの人はアルカリ金属が立方構造を持つと信じているので、光吸収は方向によらないと考えるのであるが、もし、光学的に一軸性であるとするれば、結果は結晶のむき、光のあて方に強く依存するはずである。

このような光学的一軸性は、Kの基底状態が静的な電荷密度波(CDW)の生じた状態であることの結果であると考えられる。そこで、CDWについて簡単に説明しよう。

通常、伝導電子の電荷密度はイオンの作る正電荷のバックグラウンドを打消すように空間的に一様になると考えられる。しかし、電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ が次式のように周期的な空間変化をしたらどうなるかを考えてみよう。

$$\begin{aligned}\rho_{\uparrow} &= \frac{1}{2} \rho_0 [1 + p \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} + \phi)] \\ \rho_{\downarrow} &= \frac{1}{2} \rho_0 [1 + p \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} - \phi)]\end{aligned}\tag{2}$$

ρ_{\uparrow} , ρ_{\downarrow} はそれぞれ上むきスピン, 下むきスピン電子の密度である。 $\phi = 0$ が、純粋なCDW, $\phi = \pi/2$ が純粋なスピン密度波(SDW), $0 < \phi < \pi/2$ は両者の混合状態に当る。このような状態で効果的にエネルギーを下げるためには、波数 \mathbf{Q} はフェルミ面の下の平面波と、フェルミ面の上の平面波を結びつけるものでなければならない。したがって、 $Q \simeq 2k_F$ となる。これが、このようなCDW, SDWの形成をフェルミ面不安定性と呼ぶ理由である。

このような状態は、電子が平面波の状態をフェルミ面まで占めた通常の状態よりもエネルギーが高くなると思うかも知れない。しかし、それは正しくない。私は、18年前、ハートリー・フォック(HF)近似のもとでは、これらの状態の方が正常状態よりもつねにエネルギーが低くなることを厳密に証明した²⁾。その証明で私は、イオンについては一様にぬりつぶしたジェリウム模型を仮定した。ジェリウム模型では、電子の空間分布が変化してCDWが生じると、それに合わせて正電荷が移動し、空間的に電気的中性が保たれる。ジェリウム模型の可否は、イオン間相互作用から生じる弾性率の大小によるが、アルカリ金属では相互作用が弱く、ジェリウム模型が適用できると思われる。

密度波の形成によってエネルギーが下がる原因は交換相互作用である。CDWが生じ

A. W. Overhauser

ると、電子が空間的に集まり、パウリ原理によって平行スピンの電子が避けあうことによるエネルギーの得が、より効果的になるのである。HF 近似の範囲では、CDW と、SDW はエネルギー的に縮退している。

HF 近似によるのであれば、その結果は信用できない、と言われるかも知れない。確かにそれももつともである。そこで電子相関の効果を考えてみよう。電子相関のエネルギーは、主として図4のような反平行スピンの電子間の virtual な散乱から生じる。その大きさはおおよそ

$$\Delta E_{\text{corr.}} \sim -\frac{m_q^2}{\Delta \epsilon} \quad (3)$$

と与えられる。 $\Delta \epsilon$ は散乱前後のエネルギー差で正、 m_q は散乱の行列要素である。CDW が出来ると上むきスピン電子と下むき電子は同じ場所に集るから、散乱は正常状態に比べて起り易くなり、 m_q は増加する。SDW では反平行スピンの電子が空間的に離れるので、逆の傾向が生じる。すなわち、

$$\begin{aligned} \text{CDW では} \quad m_q^2 &\rightarrow m_q^2 (1 + p^2) \\ \text{SDW では} \quad m_q^2 &\rightarrow m_q^2 (1 - p^2) \end{aligned} \quad (4)$$

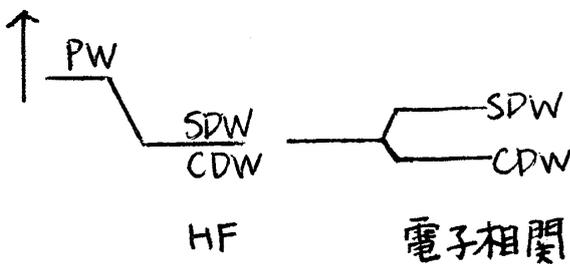


図5. CDW, SDW のエネルギー

$$W(\mathbf{r}) = G \cos \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} \quad (5)$$

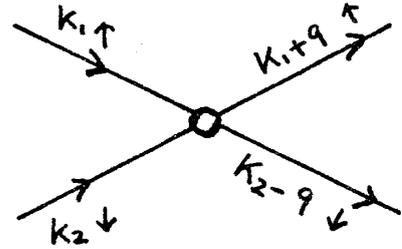


図4. 電子相関エネルギーに寄与する電子間の virtual な散乱過程

この結果、CDW, SDW の縮退はとれて、CDW の状態がもっとも低いエネルギーを持つことになる(図5参照)。これが、K の基底状態がCDWの状態であると考えられる根拠である。

それでは、CDWがあるとすれば何が起るであろうか？ CDWに伴って周期ポテンシャル

が生じ、それが電子のエネルギー・スペクトルにギャップを生じさせる。ギャップの大きさは G である。計算の結果、 K では $(1, 1, 0)$ (およびそれと同等な方向) がベクトル Q の容易軸になることがわかる。一つの Q を持つ CDW が生じることによって、 K は光学的に一軸性になるのである。 $Q \sim 2k_F$ なので、ギャップはフェルミ面の上に生じる。光吸収の遷移は図6の矢印のように起り、 G が新しいしきい値になる。Mayer-El Naby の実験から $G \approx 0.6\text{eV}$ がわかる。このように CDW の存在を仮定すれば、吸収強度もパラメータなしに計算できるが、その結果は実験と非常によい一致を示している。

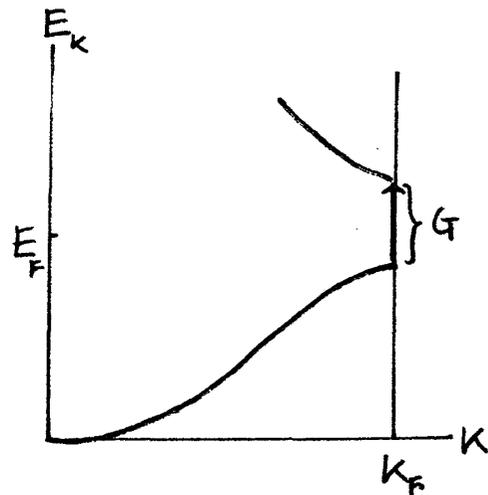


図6. CDW の生じた状態における電子のエネルギー・スペクトルと光吸収

それでは、Smith³⁾らの実験ではこの異常吸収がなぜ見出されなかったのでしょうか？ それは実験条件の違いによっている。Mayer-El Naby や Harms は測定にバルクな試料を用いたのに対し、他の人びとは基板上に蒸着した薄膜の試料を用いた。蒸着した薄膜では、結晶基盤に垂直に $(1, 1, 0)$ がくるように成長することがよく知られている。

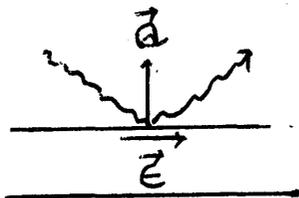


図7. 蒸着した試料による光吸収

これらの試料では、 Q も基板に垂直に生じたのである。当てる光の電気分極ベクトル ϵ は表面に平行になり、したがって Q に垂直になる。(図7) この場合は、図6矢印の遷移は起らず、異常吸収は観測されないのである。バルクな試料では、いろいろな Q をもつ domain が生じ、 ϵ が Q と垂直でない domain で異常吸収が起る。薄膜で観測されなかったことは、 Q の容易軸が $(1, 1, 0)$ であるという理論の結論と一致している。

§ 2. 磁氣的性質 — CESR

1966年、Walsh⁴⁾らは純度の高い K の薄膜の conduction electron spin resonance (CESR) の実験を行い、つぎのような結果を得た。磁場(約 4000G)を膜に平行にか

A. W. Overhauser

けると、巾 0.13G の 1 ケの共鳴線が見られる。(図 8) ところが、磁場の向きを回転させると、この共鳴線はそれぞれが巾 0.13G を持つ 2 ケの共鳴線に分裂したのである。両者の間隔は 0.5G であった。

(図 9) 多くの人びとがこれを説明しようとしたが、成功しなかった。われわれは CDW を仮定することによって、これを説明することができた。

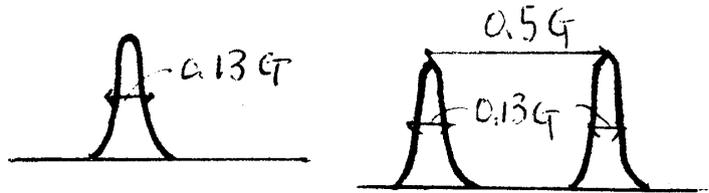


図 8. K の CESR (磁場が膜に平行な場合)

図 9. K の CESR (磁場が膜に平行でない場合)

はじめに、通常の見方では何故これを説明できないかについて述べよう。伝導電子の g 因子は波数 k の関数になる。しかし、スピン緩和時間 T_1 は電子の散乱の衝突時間 τ に比べて非常に長く、 $T_1 \sim 10^4 \tau$ である。電子はそのスピンを反転させる間に、 10^4 回もフェルミ面上で状態を変えることになる。したがって CESR の実験で測定される電子の g 因子は、フェルミ面上で平均された一つの値 \bar{g} になる。これでは共鳴線の分裂を説明することはできない。

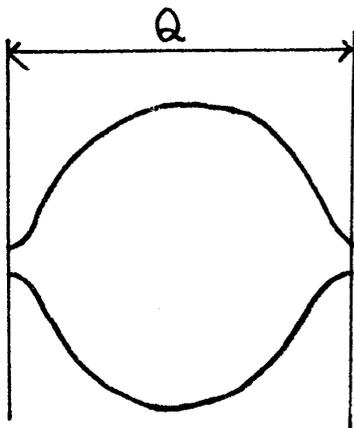


図 10. CDW が生じた状態におけるフェルミ面

CDW があると仮定すると、電子のエネルギー・スペクトルにギャップが生じ、 k 空間で球形であったフェルミ面はレモンのような形になる。(図 10) この場合、スピン軌道相互作用による g の変化を計算すると、磁場が Q に平行な場合と垂直な場合とで g が異なる値になることがわかる。ギャップの大きさ G は光吸収の実験から 0.6 eV とわかっているので、われわれの計算には、adjustable parameter は一つもないのであるが、計算結果は実験と定量的に一致した。

上の実験結果を説明するため、私は若干の推測をしたい。この薄膜で Q -domain が図 11 のようにできているとしよう。強い磁場のもとでは、電子は磁場に沿って運動する。磁場が膜に平行な

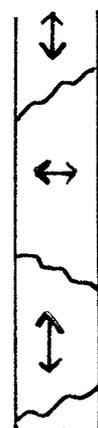


図 11. 薄膜試料の Q -domain

場合には、電子は膜に沿って多くの domain にわたって運動し、その結果、 g 因子は平均されて単一の共鳴線を与える。他方、磁場が膜に斜めにかかっている場合には、電子は表面に衝突して往復し、一つの domain に閉じ込められることになる。その結果、各 domain からの共鳴線が分離して観測されることになるのである。

一般には、 Q ベクトルは 6 本の容易軸を持つので、磁場の向きによっては 6 本の共鳴線が観測されてしかるべきである。実験は繰り返されているが、まだ確定的な結果は出ていない。

§ 3. 電気的性質 — 多連結フェルミ面の効果

光学的性質、磁氣的性質について論じてきたが、最後に電気的性質について述べたい。ここで注目するのは磁気抵抗の問題である。磁気抵抗はフェルミ面の性質を敏感に反映する。1956年、Lifshitz-Azbel-Kaganov⁵⁾ は磁気抵抗に関してきわめて一般的な定理を見出した。それによれば、1 本の単連結のフェルミ面を持つ金属の磁気抵抗は、高磁場において saturate し、磁場に依存しなくなる。

アルカリ金属の磁気抵抗の実験は多くの人によって行われたが、その結果は、 $\rho(B)$ は B とともにいつまでも増加する傾向を示した。(図12) これらの実験では $\omega_c \tau \sim 300$ で、高磁場の条件 $\omega_c \tau \gg 1$ は十分満たされている。しかも、図にも示したように、試料ごとに、また同じ試料でも測定ごとに結果が違っていて、全く再現性がなかった。そこで、多くの人びとはその研究をあきらめてしまった。

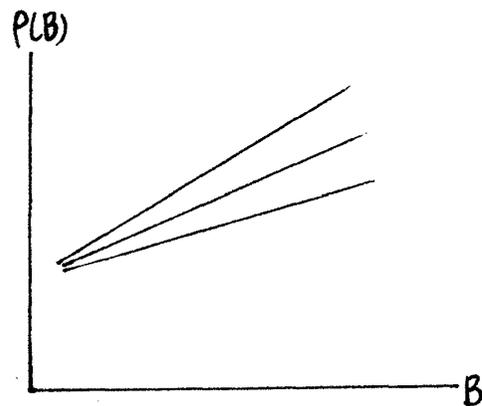


図 12. K の高磁場における磁気抵抗

前にも述べたように、理論の役目はすべての実験データを説明することである。私はここでもそれをしようと思う。K のもっとも再現性のある性質は、その再現性のなさであると言える。それは、試料に実験的にコントロールできない構造的な違いがあることを意味している。すなわち Q -domain の存在である。試料ごと、測定ごとに Q -domain の配置が変わるなら、測定結果の再現性は失われざるを得ない。また、図 12 の実験データを Lifshitz-Azbel-Kaganov の定理に照らして見るなら、K のフェルミ面は多連結の形

A. W. Overhauser

状をなしていることは明かであろう。これは CDW によってフェルミ面が図 10 のような形になった結果である。

従来の 4 端子法による磁気抵抗の測定は、端子を用いている点に実験法としての問題があり、結果に若干の不確かさを免れることができない。60 年代になって、これを解決する端子を用いない新しい測定方法が開発された。それはヘリコン波を用いる方法であるが、その結果も 4 端子法による測定と同様に、磁気抵抗の全く奇妙な性質を示していた。

ただし、この方法でも ac の電場を用いている点に問題が残る。そこで、さらに新しい方法を紹介しよう。この方法は簡単で、信頼できるものである。すなわち、球形の単結晶の試料を吊り下げ、水平にかけた磁場をゆっくり回転させる。ファラデーの法則に従って試料内に誘導電流が流れ、磁気モーメントが生じるので、試料には磁場からトルクが働くことになる。トルクは試料の伝導度に比例するから、このトルクを測ることによって、試料の伝導度を測定することができるわけである。磁場の回転は十分ゆっくりなので、dc と考えてよく、また端子も用いていない。測定結果と伝導度を関係づけるのはファラデーの法則だけであって、そこにはなんらの不確かさも無い。

K についてこの実験を最初に行ったのは、Schaefer と Marcus⁶⁾であった。K が立方結晶であれば、伝導度テンソルは等方的になるので、トルクは磁場の回転角に依存しないはずである。ところが、得られた結果は強い依存性を示し、伝導度テンソルが異方的であることを示唆していた。あまりに奇妙な結果であったので、学生が数百の試料について、300 回ずつ実験を繰り返してみたが、結果は変らなかった。それでも教授はその結果を信じようとはしなかったという。

もしも、試料の形が球形からずれていれば、伝導度テンソルは等方的でもこのような結果が得られる可能性がある。しかし、彼等の試料にひずみはなかった。その後行われた Holroyd と Datars⁷⁾の実験では、さらに正確に球形の試料を用いており、その疑いは全くない。彼らは、(a) 結晶成長の軸を垂直にして吊るし、それと直交する水平面内に磁場をかけた場合と、(b) 同じ試料を軸を水平にして吊るし、軸を含む面内にかけた場合について、トルクの磁場の角度依存性を調べた、結果は図 13 である。(a) の場合、トルクはほとんど一定で、伝導度は磁場のむきに依存しないことを示している。たくさんの曲線は、磁場の強さを変えた場合の結果である。これに対し、(b) の場合には、

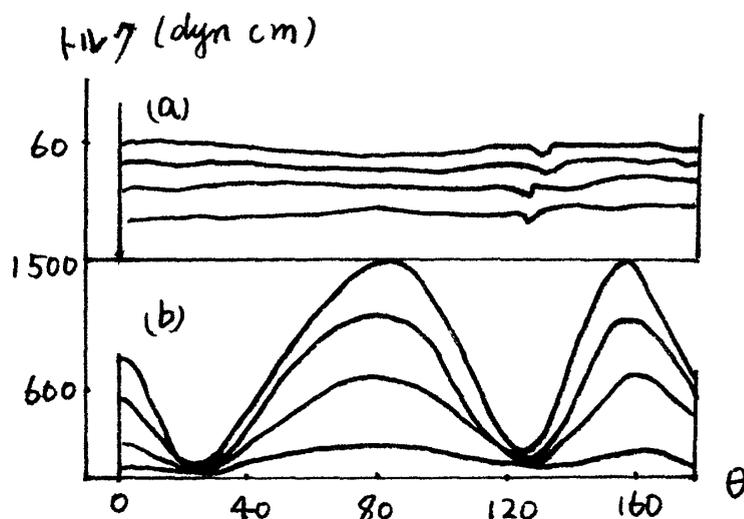


図13. Kのトルクの異方性 (Holroyd-Datars)

強い角度依存性が見られ、伝導度は磁場のむきに依存している。この結果を見れば、数学に弱いものでも、試料が一軸性の構造を持つという結論に容易に到達するだろう。つまり、Kは「電気的にも一軸性」なのである。また、結果が強く磁場に依存していることは、Kが多連結のフェルミ面を持つことを示している。この試料では結晶成長の軸の方向に Q をもつ単一の Q -domain ができているものと思われる。

§ 4. 油滴効果, その他

もう時間もないので、もう一つの実験事実に触れて話を終りたい。Holroyd と Datars は油のなかで成長させた試料を用いた実験も行ったが、そのとき試料の表面から注意深く油を取り去って実験するとトルクの異方性は観測されなかった。ところが、底に油滴のついた試料は強い異方性を示したのである。私はこれを「油滴効果」と呼ぶことにしたい。

「油滴効果」は何故生じるのであろうか。油を取り去った試料では、試料が全く等方的に作られているために、試料内に種々の方向に Q を持つ多くの Q -domain が等方的に分布し、バルクには等方的な性質を持つようになったと考えられる。底に油のついた試料では、冷して油が固まったときに試料に歪みが生じ、その影響で一方向に Q がそろった大きな Q -domain ができてバルクに異方性が観測されたのだと推測される。

最後に、de Haas-van Alphen 効果に触れておきたい。de Haas-van Alphen 効果は、フ

A. W. Overhauser

フェルミ面の形を非常に正確に決めることのできる重要な実験である。これまで行われたその実験によれば、Kのフェルミ面は高い精度で球状であるとされている。この結果は、これまで述べて来た実験事実、すなわちKは光学的、磁氣的、電氣的に一軸性であるという事実とは矛盾している。どちらを信用すればいいだろうか？私は、いま一度、“どちらも信用しなさい”，と言いたい。

de Haas-van Alphen 効果の実験に用いられた試料は、油のなかで成長させ、表面から油を取り去ったものである。したがって、それは多くの Q-domain を持つ試料であった。このような Q-domain 構造の結果として、等方的な結果が得られたのである。将来、同じ試料について、トルクの異方性の実験と、de Haas-van Alphen 効果の実験とが同時に行われるなら、このような私の推測を確認することができるにちがいない。

Discussion

質問 一つの Q を持つ CDW が生じることによってエネルギーが下がるのであれば、二つ以上の Q を持つ CDW が生じれば、フェルミ面上のより多くの状態を用いることによって、さらにエネルギーが下がるように思われる。あなたの議論で、一つの Q を持つ CDW が生じると考える理由はどこにあるのか？

Overhauser なによりも、そう仮定することによって実験がよく説明できるという点にある。例えば二つの Q を持つ CDW が生じたとすれば、基板上に蒸着した試料を用いても光の異常吸収が観測できるはずである。

質問 光の異常吸収が測定された実験では、試料の作成上には問題がないか？

Overhauser その実験はバルクな試料を用いているが、表面に水酸化物ができている可能性がある。しかし、Kの水酸化物は赤外領域で透明であって、異常吸収が水酸化物によるという可能性はない。

質問 KでCDWが生じる転移温度は何度か？

Overhauser ギャップの大きさ G は、実験から 0.6 eV とわかっている。これから推定される転移温度は $k_B T_c \sim G$ より数千度ということになる。これは K の融点よりはるかに高いから、残念ながら相転移を観測することはできない。

質問 すると K の結晶には、いつも CDW が生じていると考えられるのか？

Overhauser その通りだ。それに伴って一軸性の結晶変形も生じていると考えられる。するとこの変形は回折の実験で satellite として見出されなければならない。残念ながら、CDW の直接証拠となるべきこの satellite はまだ見つかっていない。見つからない原因としては、この satellite の位置が Bragg 反射のすぐ近くにあって、巾の広い diffuse 散乱におおわれてかくされていることがまず考えられる。さらに、CDW に伴う集団励起モードの phason によるゆらぎが大きく、Debye-Waller 因子が小さくなって (10^{-4}) satellite の強度が非常に弱くなっている ($(1, 0, 0)$ の Bragg 反射の 10^{-7} 程度) こともあげられる。

(ノート作成 田草川きみえ)

参 考 文 献

- 1) Mayer, H. and M. H. El Naby, Z. Phys. 174, 269 (1963).
- 2) Overhauser, A. W., Phys. Rev. Lett. 4, 462 (1960).
- 3) Smith, N. V., Phys. Rev. 183, 634 (1969).
- 4) Walsh, W. M., Jr., L. W. Rupp, Jr., and P. H. Schmidt, Phys. Rev. 142, 414 (1966).
- 5) Lifshitz, I. M., M. Ya. Azbel, and M. I. Kagonov, Zh. Eksperim. i. Theor. Fiz. 31, 63 (1956). (English transl.: Soviet Phys. – JETP 4, 41 (1957))
- 6) Schaefer, J. A., and J. A. Marcus, Phys. Rev. Lett. 27, 935 (1971).