

直交定理の一般化とその応用

京大基研 山田耕作

局所的な擾動を持つ系に対して、一般的に成立する定理として、Friedel sum rule¹⁾とAndersonの直交定理²⁾がある。Friedel sum ruleは不純物等局所的な擾動を与えるもののまわりに局在している電子数を ΔN として

$$\Delta N = \frac{1}{\pi} \sum_l 2(2l+1) \delta_l, \quad (1)$$

と表わされる。ここで δ_l は球面波に分解した時の l 波のphase shiftである。この定理はLangerとAmbegaokar³⁾によって、電子間相互作用や結晶のpotentialが存在する一般的な場合に拡張された。その最も一般的な形は

$$\Delta N = \frac{1}{2\pi i} \text{Tr} \ln \hat{S}(\mu) \quad (2)$$

である。ここで $\hat{S}(\mu)$ は散乱行列のFermi面における値であり、系が球対称の時は角運動量 l で対角化され $S_l = \exp[2i\delta_l]$ とphase shiftで表わされ、(1)の式を再現する。

一方、本題のAndersonの直交定理は N 個の伝導電子からなる系において、局所的な擾動が存在する時の基底状態の波動関数 $|f\rangle$ とそれが存在しない時の波動関数 $|i\rangle$ との重なり積分が

$$|\langle f|i\rangle| \simeq N^{-K}, \quad (3)$$

$$K = \sum_l (2l+1) \left(\frac{\delta_l}{\pi} \right)^2. \quad (4)$$

と表わされphase shiftが0でなければ $|f\rangle$ と $|i\rangle$ は直交するというものである。²⁾これは局所的な乱れをscreenするためには、無限個のelectron-hole pairの励起が必要であることの反映である。

このAndersonの直交定理は多くの人々によって議論され、導出方法も色々ある。⁴⁾⁵⁾いずれの方法にしろ、 $N \rightarrow \infty$ 極限の指数が厳密に決まり、それが簡単にphase shiftで表わされる点に理論的な進歩がある。例えばAnderson²⁾は上記 $|f\rangle$ と $|i\rangle$ に対応する2つのSlater行列間の重なり積分を直接計算した、NozièresとDominicis⁴⁾は時間変化するpotentialを擾動とする閉じたDyson方程式を長時間の極限で正しく解いて、重なり積分を求めた。

ここで理論的な側面からは、次の疑問が生じる。上記のような厳密な証明が可能であるためには、一体問題であることが不可欠であろうか、そうではなくて、 $N \rightarrow \infty$ なり、長時間極限ということが本質的である。というのは、多体相互作用が存在し、閉じたDyson方程式に表わせない時にも成立することが証明できるからである。⁶⁾この多体相互作用のある場合を最初に調べたのはKagaとYosidaである。⁷⁾彼らはAnderson Hamiltonianで

U^2 までの自己エネルギーを考慮して直交定理が成立することを見いだした。この系で一般に U の高次まで取入れ、一体の potential の場合の擾動計算との対比からやはり多体相互作用に対しても phase shift で表わされることを示したのが Yamada-Yorida である。⁶⁾ その後、始状態に多体相互作用がある場合に拡張された。⁸⁾

この多体系に対しての証明以前から、当然成立するものとして Komdo 効果や Anderson Hamiltonian の基底状態の計算に应用されてきた。対称的な Anderson Model の場合、 $U=0$ でも $U \neq 0$ でも phase shift は $\delta_\alpha = \pi/2$ で常に等しい。一方 $U \rightarrow \infty$ では、 $U \neq 0$ で $\delta_\alpha = \pi/2$ ($\alpha = \pm$)、 $U = 0$ かつ $J_{sd} = 0$ では局在スピンの左ルミ球となり ^(基底状態は) $\delta_\alpha = \pi$, $\delta_\downarrow = 0$ となり不連続となる。Anderson の直交定理によって phase shift が異なる状態は直交するから、 $U \rightarrow \infty$ の極限 ($J \rightarrow 0$) で解析的に連がることはない。phase shift が coupling constant に関して解析的であることは、系の物理量がその (coupling - constant) に関して解析的であるための必要条件である。Anderson Hamiltonian の場合、十分条件にもなっているようである。⁹⁾ (対称的な場合は証明がある。非対称な場合も phase shift は U と共に変化するが $U \rightarrow 0$ の極限で不連続はない)。十分条件であることの一般的な系に対する証明はないが、重なり積分が 1 の order になるのであるから、coupling constant に対する擾動計算が悪い近似となることはないのではないだろうか。

§ 直交定理の一般の potential の場合への拡張

これまで電子間相互作用のある場合も含めて、球対称な系や分離可能な potential を仮定して議論してきた。つまり、Anderson や Hamann は球対称の potential を仮定した。Nozières and De Dominicis は $V_{kk'} = U/U_{k'}$ と separable potential を仮定し、Operator ではなく scalar に対する Dyson 方程式に singular integral equation の方法を適用した。一般の potential $V_{kk'}$ の場合には、擾動を H_λ とし、

$$H_\lambda = \lambda \sum_{k,k'} V_{kk'} a_{k'}^\dagger a_k e^{\eta t} \theta(-t) \quad \eta \rightarrow 0+ \quad (5)$$

$\theta(x)$: 階段函数

を考へ、 k, k' の足をもつ Green 函数 $\hat{\phi}(t, t')$ に対する Dyson 方程式

$$\hat{\phi}(t, t') = \hat{G}_0(t, t') + \int_{-\infty}^0 \hat{G}_0(t, t'') \lambda \hat{V} e^{\eta t''} \hat{\phi}(t'', t') dt'' \quad (6)$$

を解き、

$$| \langle f | i \rangle | = \exp \left[-\text{Tr} \int_0^1 d\lambda \hat{V} \int_{-\infty}^0 \hat{\phi}(t, t') e^{\eta t} dt \right], \quad (7)$$

(t^+ は $t^+ > t$ から t に近づけることを示す。) に従って $\eta \rightarrow 0$ の極限で厳密な重なり積分を計算することになる。¹⁰⁾ (6) を解くには Hamann 連の方法で、一方の時間 t に関して Fourier 変換した Dyson 方程式に singular integral equation の方法を適用して解くのがよさそうである。(6) は

$$\hat{\phi}(\omega, t) = \hat{G}_0(\omega) e^{i\omega t} - \hat{G}_0(\omega) \lambda \hat{V} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi i} \frac{\hat{\phi}(\omega', t')}{(\omega - \omega' + i\eta)} \quad (8)$$

と変形される。問題は散乱の順序が問題となるために、上記の Operator が非可換であることで、証明が難しくなることである。詳しい証明は文献(10)に譲るが1つの例を示すと、解く途中で次の方程式の解 $\hat{X}_+$, $\hat{X}_-$ が必要となる。

$$\hat{X}_+ \hat{X}_-^{-1} = (\hat{1} - \lambda \hat{G}_0 \hat{V}) \quad (9)$$

もし、 $\hat{G}_0 \hat{V}$ が scalar であれば $X_{\pm} = \exp \left[\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \frac{\ln \hat{1} - \lambda \hat{G}_0(\alpha) \hat{V}}{\alpha - \omega \mp i\delta} \right]$ (10)

が解であるが α が異なる $\hat{G}_0(\alpha) \hat{V}$ 同士が交換しない時は

$$\hat{X}_{\pm}(\omega) = 1 + \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \frac{-\lambda \hat{G}_0(\alpha) \hat{V}}{\alpha - \omega \mp i\delta} \hat{X}_{\pm}(\alpha) \quad (11)$$

の形にしか書けず以下の計算を複雑にする。

ともかく結果は

$$\langle f|i \rangle = N^{-K} \quad (12)$$

$$K = \frac{1}{2(2\pi i)^2} \text{Tr} \ln^2 \hat{S}(\mu) \quad (13)$$

であり、Friedel sum rule と違って S 行列の対数の 2 乗の trace をとることになる。始状態にも擾動があれば $\text{Tr} \ln^2 \hat{S}_f \hat{S}_i^+$ となるが、 $\hat{S}_f$ と $\hat{S}_i$ の非可換性のために。

$\text{Tr} \ln^2 \hat{S}_f \hat{S}_i^{-1} \neq \text{Tr} \{ \ln \hat{S}_f - \ln \hat{S}_i \}^2$ となるために Friedel sum rule の場合と違って実際の計算を難しくする。

一般に電子間相互作用が存在し、擾動による self-energy が Σ_{kk}^* と 2 つの足を持つ場合も上記の V_{kk} の際の結果を利用して (13) が成り立つことを示すことができる。その際の $\hat{S}(\mu)$ は

$$\hat{S}(\mu) = (\hat{1} - \hat{G}^A(0) \hat{\Sigma}^*) (1 - \hat{G}^R(0) \hat{\Sigma}^*)^{-1} \quad (14)$$

であり、ここで $\hat{\Sigma}^*$ は局所的な擾動によって生じた self-energy の Fermi 面での値であり、 $\hat{G}(0)$ の肩の A と R は Advanced と retarded を表わしている。一体の potential のみの case は $\hat{\Sigma}^*$ が $\hat{V}$ におきかわる。従って、 $\hat{\Sigma}^*$ は多体相互作用もくりこんで後の effective potential と考えてもよい。

§. 一般化された直交定理の荷電粒子の運動に対する応用

今、金属中のある位置に局在する荷電粒子が a だけ離れた隣の site に transfer する場合を考えてみよう。^{11) 12)} この時、粒子の電荷を screen する伝導電子雲も最終的には隣の site に移動するはずである。このため、荷電粒子の effective mass は重くなる。または、電子雲の移動が必要のため、その重なり積分の値だけ transfer を、tunneling の matrix element が小さくなると思われる。電子雲を格子のひずみと考えれば、small polaron の場合に相当する。

ともかく site i に荷電粒子がある時の $\hat{S}$ 行列を $\hat{S}_i(\mu)$ 、 i から a だけ離れた j site に粒子が存在する場合の $\hat{S}$ 行列を $\hat{S}_j$ とすると、夫々の位置に荷電粒子が存在する時の伝導電子間の重なり積分は上述の (13) の結果を用いて、 $\langle \psi | \psi \rangle = N^{-K}$

$$K = \frac{1}{2(2\pi i)^2} \text{Tr} \ln^2 [\hat{S}_j(\mu) \hat{S}_i^+(\mu)] \quad (14)$$

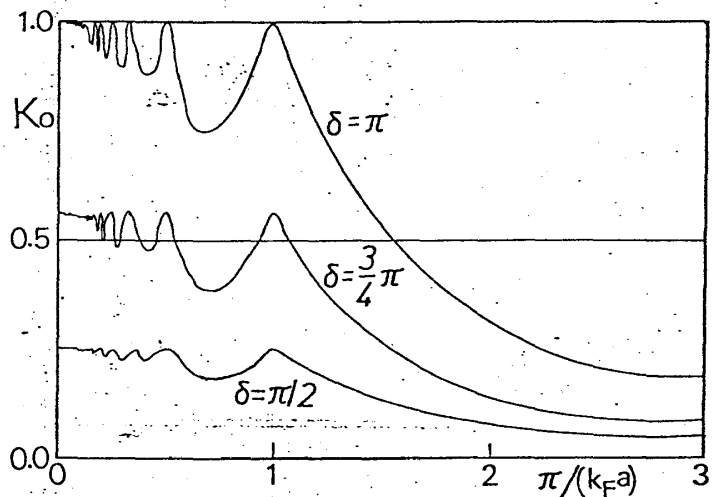
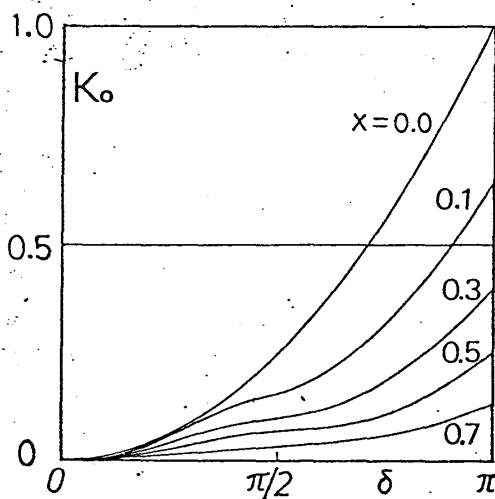
と表わされる。この時、potential の位置が移動するから、一般の potential に対する直交定理が必要であり、 $\hat{S}_j$ と $\hat{S}_i$ とは交換しない。一般に (14) 式の K を求めることは容易ではないが、夫々の位置では potential が球対称で唯一のものをもつ対称性の電子によって遮蔽されるとすると厳密に重なり積分を求めることが出来る。¹²⁾ その方法の point は

$\hat{A} = \hat{S}_j - \hat{I}$, $\hat{B} = \hat{S}_i^+ - \hat{I}$ に関する展開にし、 $a \rightarrow \infty$ の極限から 2 つの sites 間の干渉効果をとり入れていくことである。結果は $x = j_0^2(k_F a)$ とし、(k_F は Fermi 数) (spherical Bessel) (15)

$$K = 2(2l+1) K_0(x, \delta_l) \quad (15)$$

$$K_0(x, \delta) = \left\{ \frac{1}{\pi} \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{1-x} \tan \delta}{\sqrt{1+x \tan^2 \delta}} \right] \right\}^2, \quad |\delta| \leq \pi/2 \quad (16)$$

$$= \left\{ \frac{2}{\pi} \tan^{-1} \frac{1}{x} - \frac{1}{\pi} \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{1-x} |\tan \delta|}{\sqrt{1+x \tan^2 \delta}} \right] \right\}^2, \quad |\delta| \geq \pi/2. \quad (17)$$



ℓ_0 以外の phase shift の効果は先の結果に対して、摂動的に取入れていくことができる。このように重なり積分は N^{-K} となって直交し、荷電粒子は移動できないことになる。しかし、現実には温度によるフェルミ面のぼやけ、電荷の寿命(有限の静止時間)、反跳効果等によって直交性が緩和され、移動が可能となる。

たとえば、最終的に定まる transfer の大きさ $\tilde{t}$ によって、荷電粒子の滞在時間が与えられるとすると(正確には $\tilde{t}^{-1}$ より長く、直交性はより厳しく働く)、 $\tilde{t}$ は裸の transfer の大きさを t として

$$\tilde{t} = t \left(\frac{\tilde{t}}{D} \right)^K, \quad \frac{\tilde{t}}{t} = \left(\frac{t}{D} \right)^K \left(\frac{\tilde{t}}{t} \right)^K \quad (18)$$

で定まる。ここで D は伝導帯の中である。これは $t < D$ であるから、 $K \geq 1$ では $\tilde{t} = 0$ が唯一の解であり、局在してしまう。 $K < 1$ では $\tilde{t} = t (t/D)^\alpha$, $\alpha = K/(1-K)$ となる。この場合は移動はするが effective mass が $(t/D)^\alpha$ だけ大きくなり、band 巾は $(t/D)^\alpha$ だけ狭くなることに相当する。以上が文献(12)の山田、桜井、竹茂の結果である。さらに彼らは、Cu や Ni での resonant photoemission で観測される d-hole に応用して、(15)式で $\ell_0 = 0$ とすると $K = 2K_0$ であり、 $K_0 \geq 0.5$ で局在がおこる。(17)式の下図によれば $\delta = \pi$ (電荷 $\Delta N = 2$) ではある程度格子点から離れておれば局在が可能であり、 $\Delta N = 1$ に対応する $\delta = \pi/2$ では局在することはない。前者は two d-hole bound state が局在することに対応する。two d-hole bound state が2つの d-hole に分裂する可能性もあるが、その際には electron-hole pair を励起して、エネルギーを放出する real な遷移となり、大ざっぱに見て重なり積分(この時は1つの hole を screen する電子雲の値)の2乗になり、小さくなるものと思われるが詳しいことはわからない。

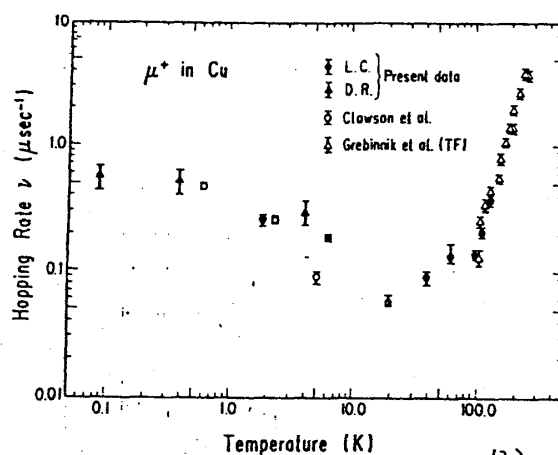
5. その他の応用

a) μ^+ の拡散

右図に示すのは門野らによる Cu 中の μ^+ の hopping rate の温度変化である。¹³⁾ この図以上の高温では over-barrier hopping と呼ばれる古典的な活性化型の拡散を示す。図の高温領域 100 K 以上では活性化型の exponential の前の factor がより高温での 10^{13} sec^{-1} というデバイ振動数に対応する値から 10^{12} sec^{-1} 程度の小さい値にかわる。

under barrier hopping とか phonon assisted

tunnelling と呼ばれ、 μ^+ は tunnelling によって(門野、今里、西山、永嶺、山崎、Brewer 等)移動し、まわりの格子のひずみは thermal な励起によって移動する。100 K から最も遅くなる 20 K 付近までは T の 1 次に近い変化を示す。さらに低温になると増大に転じ、最低の実験値 0.09 K 付近では一定値に達するように見える。¹³⁾



現在のところ最小を示す 20K 以上の説明はあるが、低温側の理論はないようである。そこで前述の直交定理を用いた荷電粒子の運動の理論的考察を適用してみよう。

絶対零度 $T=0$ の極限を考えると、完全結晶を想定すれば tunneling によって移動する μ^+ は格子のひずみと伝導電子の雲を伴って coherent に運動する Bloch state にあると考えられる。ところが、直交定理を考えるとこれは正しくないようである。なぜなら、 $T=0$ で coherent に運動する μ^+ の位置での格子のひずみも伝導電子の screening cloud が基底状態にあるとすると、格子のひずみは有限の重なり積分が存在するが、電子雲は直交してしまい、 μ^+ の transfer integral は 0 になってしまう。

ところがこれもまた正しくない。 μ^+ は電子の 200 倍の質量を持っていても無限大でないから、必ず電子との相互作用によって recoil を受ける。また、ある site に滞在している間、 μ^+ は断熱 potential の最小値の付近で零点運動をする。この運動に電子雲は完全には follow できないから electron-hole pair が励起される。このような非断熱効果が常に存在する。¹⁴⁾ この効果は前節で述べたように重なり積分の計算における Fermi 面近くの cutoff を有限にし、直交性を緩和し、有限の transfer integral を残すことになる。 μ^+ の場合で考えると

$$\tilde{t} = t \left(\frac{m}{M} \right)^K = t \times \left(\frac{1}{200} \right)^K, \quad (19)$$

$$K \simeq 2 \times \left(\frac{1}{2} \right)^2 = \frac{1}{2}, \quad \tilde{t} \simeq t/14 \quad (20)$$

となる。ただし、これは電子雲の効果のみを考慮したものである。

$T=0$ から温度が高くなると hopping rate が減少する理由を考えてみよう。また、低温で格子振動の影響は小さいとする。そのような低温でも electron-hole pair の励起は可能である。つまり、Band state にある μ^+ が electron-hole との散乱で、エネルギーはほとんどかえないが、(μ^+ の band 中は狭く mass が大きい)、momentum は変化し、sites 間の Coherency を失なり。この確率は small polaron の理論を借用すると

$$\begin{aligned} W_T &= \sum_{k,k'} \tilde{t}^2 |N_{kk'}|^2 \int_k (1-f_k) \delta(E_{k\mu} - E_{k'\mu} + E_k - E_{k'}) \\ &\simeq \tilde{t}^2 |PN_0|^2 \int_{-\infty}^{\infty} f(E) (1-f(E)) dE = T \tilde{t}^2 |PN_0|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(1+e^x)(1+e^{-x})} dx, \end{aligned} \quad (21)$$

(ここで $E_{k\mu}, E_k$ はそれぞれ μ^+ と electron のエネルギーである。)

と T の 1 次になる。ここで $N_{kk'}$ は μ^+ が site を transfer する際の伝導電子との相互作用の matrix element である。¹¹⁾ この W_T の項はより高温で phonon の散乱の寄与もあわせて、incoherent な拡散に寄与する。現在問題にしている低温では W_T は coherent な拡散での mean free time を与え、($\tau^{-1} = W_T$) coherent な拡散は

$$D_c = \frac{v^2 \tau^2}{\tau} = \frac{a^2 \tau^2}{W_T} \propto \frac{a^2 \tau^2}{T} \quad (22)$$

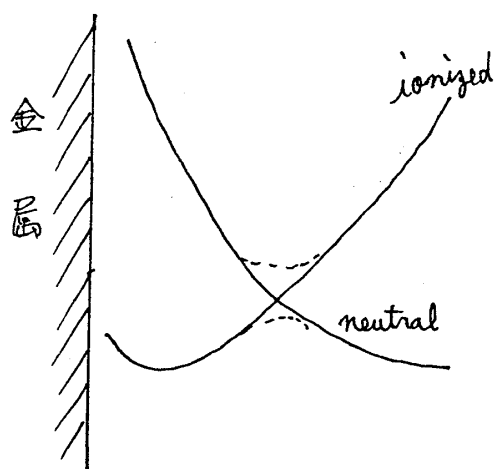
となる。phonon の効果も考慮すれば分母に T の高次の項が加わるが低温 (ジャンク温度に比べて) では効かない。(22) の結果は $1/T$ で hopping rate が温度の上昇と共に減少する。これは実験に近いように見える。なお、small polaron の理論を用いると phonon による温度変化は T^{-1} や T^{-2} となって変化が実験に比べて激しすぎるようである。

20 K 以上から 100 K 付近は T の 1 次近く one-phonon process として説明されている。¹³⁾ しかし、この付近の温度では、電子雲の重なり積分の cutoff も T になりうる。その T を cutoff とする τ^2 に比例して incoherent な拡散が起ると T の 1 次に近い変化が期待できる。 $\tau = t \left(\frac{kT}{D} \right)^K$, $K \approx \frac{1}{2}$ (23)

以上 μ^+ の低温での拡散を伝導電子の果す役割を強調して説明した。まだ、確立したものでなく、討議の素材として述べた。しかし、低温での μ^+ の拡散を理解する上で、電子の役割を無視することはできないと思われる。また Al, Fe 中の μ^+ の実験も検討し、一貫性も調べなければならない。参考文献 (13) 等を送っている山崎敏光氏に感謝します。

b) 解離吸着・脱離における直交定理の効果

金属表面付近でイオン化したり、中性化して吸着、脱離する際、吸着子と金属表面の間で電子の授受が行われる。これは同時に金属表面に誘起された電荷(による image potential)



の生成、消滅を伴う。この効果は断熱 potential の交差点での遷移確率に金属表面の電子雲の重なり積分が重要な役割を果す可能性を示している。重なり積分は cutoff を通じて温度変化する。このような表面その他対称性の悪い系に對し、一般化された直交定理が役に立つだろう。

参考文献

- 1) J. Friedel, *Nuovo Cimento, Supplement*, 7, 287 (1958).
- 2) P.W. Anderson, *Phys. Rev. Letters* 18 (67), 1049; *Phys. Rev.* 164 (67), 352.
- 3) J.S. Langer and V. Ambegaokar, *Phys. Rev.* 121 (61), 1090.
- 4) P. Nozières and C.T. De Dominicis, *Phys. Rev.* 178 (69), 1097.
- 5) D.R. Hamann, *Phys. Rev. Letters* 26 (71), 1030.
- 6) K. Yamada and K. Yosida, *Prog. Theor. Phys.* 59 (78), 1061.
時間表示に於て証明は 7. F. J. Ohkawa, *Prog. Theor. Phys.* 60 (78), 60.
- 7) H. Kaga and K. Yosida, *Prog. Theor. Phys.* 59 (78), 34.
- 8) K. Yamada and K. Yosida, *Prog. Theor. Phys.* 60 (78), 353.
- 9) V. Zlatić and B. Horvatić, *Phys. Rev. B* (1983) to be published.
K. Ueda and W. Apel, *J. Phys. C*, 16 (1983) L849.
- 10) K. Yamada and K. Yosida, *Prog. Theor. Phys.* 68 (1982), 1504.
- 11) T. Kondo, *Physica* 84B (1976), 40, 207.
- 12) K. Yamada, A. Sakurai and M. Takeshige, *Prog. Theor. Phys.* 70 (1983), 73.
- 13) K. Kadono, J. Imazato, K. Nishiyama, K. Nagamine and T. Yamazaki, *Hyperfine Interactions* (1983). to be published.
- 14) 近藤 淳, 日本物理学会秋の分科会 (1983) 予稿集 3, p298.