

§1.

まず金属の中に1つの不純物を考える。これは全く何でもよい問題で、不純物の作るポテンシャルの中でシュレーディンガー方程式を解き、下のレベルから順に電子をつめればよい。ところが見方をかえて、不純物のないときの系つまりフェルミ球の状態に対する擾動を考えると、不純物によって沢山の励起が起っている。金属では励起エネルギーは0から始まって連続的に分布しているから低エネルギーの励起が沢山起っていることになる。この低エネルギーの励起は金属特有のものであり、これから生ずる色々の特異な現象をフェルミ面効果と呼ぶ。今この不純物ポテンシャルを変えてやると、それに応じて別の低エネルギー励起が起るが、その状態と最初の状態とは非常にかけはなれており、波動関数は直交していることが判る。これはAndersonの直交定理とよばれている。この直交性は、電子の占有数がフェルミ面の所で1から0へ不連続に下ぶということに起因しており、従って温度によってフェルミ面がぼけるとその影響を受ける。このための影響は $\log T$ という形で起る。

不純物ポテンシャルが変化する場合の1つとして、不純物かその場所をかえることを考える。不純物粒子が R_A にあるとき電子の波動関数を ψ_A とし、 R_B にあるとき ψ_B とするとき $\langle \psi_A | \psi_B \rangle \propto \exp(-\alpha |R_A - R_B|^2 \ln N)$ であって、体系の大きさ N を ∞ にすると0になってしまう。そこで我々の問題は、このような情がある時に粒子が金属中を運動する時何が起るかということである。

§2.

次の系を考える：

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_i V_0(r_i - R) - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R + U(R) \quad (1)$$

R は粒子の位置座標で、 V_0 は粒子と電子の相互作用を表わし、 $U(R)$ は粒子に対するポテンシャルである。粒子の質量 M は電子の質量 m より十分大きいと假定しよう。もしポテンシャル U がFig. 1のようになだらかなと、電子は粒子の運動に追隨してその波動関数を変えてゆくと考えられる(これには注釈が必要であるが、J. Kondo, Physica 123 B)。しかしFig. 2のように U が深いと、粒子は其中で速く運動し電子はもはやこれに追隨出来ない。電子は粒子から平均したポテンシャルを感じ、それに応じた波動関数をもつだろう。



Fig. 1

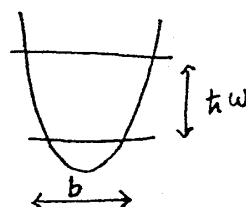


Fig. 2

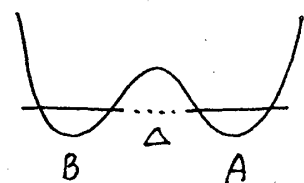


Fig. 3

その条件は

$$\hbar^2 b^2 \ll \frac{m}{M} \ln \frac{M}{m} \quad \text{又は} \quad \varepsilon_F / \ln \frac{M}{m} \ll \hbar \omega \quad (2)$$

である。今 Fig. 3 のように、このようなポテンシャルが2つあり、粒子がその間をトンネルによって往復する場合を考える。粒子が左のポテンシャルの谷にいと電子の波動関数は Ψ_A であるが、粒子が左に移ると Ψ_B とならねばならぬ。粒子のトンネルのマトリクスエレメントを Δ とすると、effective なマトリクスエレメントは $\Delta \langle \Psi_A | \Psi_B \rangle$ である。しかし直交定理によってこれは0になってしまう。

ここで考慮しなければならないことは、電子が粒子のポテンシャルを感じてその波動関数を変えようとしても、粒子は再び他の site にトンネルしてしまうことである。従って Ψ_A, Ψ_B は粒子が A, B に固定している時の波動関数ではない筈だから、直交定理はそのまま成立つわけではない。この点を正しく取扱ってみよう。この系のハミルトニアンとして次の形を考える：

$$H = H_0 - \Delta \sigma_x + V_0 \sum_{k, k'} \left[\left(\frac{1}{2} + \sigma_z \right) e^{i(k-k') \cdot \frac{a}{2}} + \left(\frac{1}{2} - \sigma_z \right) e^{-i(k-k') \cdot \frac{a}{2}} \right] q_{k's}^+ q_{ks} \quad (3)$$

$$H_0 = \sum_{k, s} \varepsilon_k q_{ks}^+ q_{ks}$$

σ_x はパウリのマトリックスで粒子を $A \rightleftharpoons B$ とする演算子。粒子が右にいと $(\sigma_z = \frac{1}{2})$ $a/2$ を中心にして長さ V_0 のポテンシャルが加え、左にいと $(\sigma_z = -\frac{1}{2})$ $-a/2$ を中心にして加え。粒子が右の谷に固定したとすの電子の波動関数を Ψ_A とする。これを V_0 で摂動展開した表式は容易に書下せる：

$$\Psi_A = N (1 - \alpha A + \alpha A \alpha A - \dots) \phi_0 \quad (4)$$

ϕ_0 はフェルミ球の状態、 A は $\sigma_z = \frac{1}{2}$ のときのポテンシャル項、 $\alpha \equiv (1-P)/H_0$ 。 N は規格化因子で

$$N^{-2} = 1 + \langle A \alpha^2 A \rangle - \langle A \alpha A \alpha^2 A \rangle - \langle A \alpha^2 A \alpha A \rangle + \dots \quad (5)$$

から定められる。 Ψ_B も同様に求められる。この系の基底状態を

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_A \chi_A + \Psi_B \chi_B) \quad (6)$$

と書いたとする。 χ_A, χ_B は粒子が A, B の谷にいと時の波動関数である。このときのエネルギー期待値は $\langle \Psi_A | H_0 + A | \Psi_A \rangle$ となる ($\langle \Psi_A | \Psi_B \rangle = 0$ であるから $-\Delta \sigma_x$ の項は消える)。つまり粒子がどちらかの谷に固定しているとした時と同じであり、ポテンシャル項を最もよく考慮した値になっている。これを $E(0)$ と書く。変分という考えから、 Ψ_A, Ψ_B を適当に変えてやると、ポテンシャル項では必ず損をするが、トンネルの項からの寄与が生じて得する部分があるであろう。次にそのような変分関数を工夫してみよう。

$$\alpha \equiv \frac{1-P}{H_0 + X} \quad (7)$$

で定義し直して(4)に代入して $\Psi_A(x)$ を定義する。 x は変分パラメータであり、 N も(5)の α に(7)を代入して定めるものとする。こうして $\Psi_A(x) \chi_A + \Psi_B(x) \chi_B$ を基底状態とするとエネルギーの期待値は

$$\langle \Psi_A(x) | H_0 + A | \Psi_A(x) \rangle - \frac{1}{2} \Delta \langle \Psi_A(x) | \Psi_B(x) \rangle \quad (8)$$

となる。これを計算すると、 $\log x$ について *most divergent term* をとる近似で

$$E(0) + \frac{gx}{1+g} \left(\frac{x}{D}\right)^2 - \frac{1}{2} \Delta \left(\frac{x}{D}\right)^K \quad (9)$$

となる。 $g = 2V_0^2 \rho^2$, $K = g \left(1 - \frac{\Delta \sin^2 k_F a}{k_F^2 a^2}\right)$, D はバンド中の程度。 gx 項がポテンシャル項の損失を表わし、 gx 項がトンネル項の得を表わす。これを極小にするように x を定めると、 $g \ll 1$, $K \ll 1$ のとき $x \approx \Delta \left(1 - \frac{\Delta \sin^2 k_F a}{k_F^2 a^2}\right) / 2$ が得られる。このようにして effective なトンネルのマトリクスエレメントは $\Delta \left[\Delta \left(1 - \frac{\Delta \sin^2 k_F a}{k_F^2 a^2}\right) / 2D\right]^K$ となる。これは粒子が電子の衣を着る効果ということができる。フォトンが遷移金属に吸収されると *interstitial site* にはいり、トンネルによって隣の *site* に *diffuse* するといわれており、そのとき $\Delta = 0.001 \text{ eV} \sim 0.01 \text{ eV}$ ということであるからこの効果は決して小さくない。しかも後にのべるように T 依存性がある。

§3.

これを沢山の谷の場合に拡張しよう。つまり粒子が *night-binding* のバンド的に運動しており、ある *site* にいる時にはそこを中心として電子にポテンシャルを及ぼし、粒子が移動すると共にポテンシャルの中心も移動する。このような系は

$$H = \sum_{ks} \varepsilon_k a_{ks}^\dagger a_{ks} + \sum_q E_q b_q^\dagger b_q + V_0 \sum_{kk's} q_{k's}^\dagger a_{ks} b_{s-k'+k}^\dagger b_q \quad (10)$$

で表わされる。 b_q は波数 q の粒子のオペレーターで、 E_q は例えば単純立方格子のときは $E_q = 2\Delta(\cos q_x a + \cos q_y a + \cos q_z a)$ となる。こゝで粒子の一体グリーン関数を計算しよう：

$$G(q, \omega) = \frac{1}{\omega - E_q - \Sigma(q, \omega)} \quad (11)$$

Σ に対する最低次のグラフは Fig. 4 であって粒子が1つの電子正孔対を作る。その値は

$$\Sigma^{(2)} = -2V_0^2 \sum_{kk'} \frac{f_{k'}(1-f_k)}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k'} + E_{q+k'-k} - \omega} \quad (12)$$

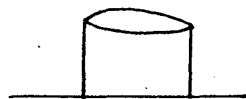


Fig. 4

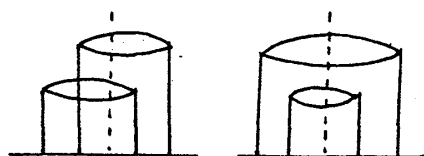


Fig. 5

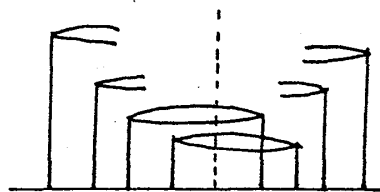


Fig. 6

となる。 f はフェルミ分布関数である。(12)の分母を展開して

$$\Sigma^{(2)} \simeq -2V_0^2 \sum \frac{f_{k'}(1-f_k)}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} + 2V_0^2 \sum (\epsilon_q + k' - k - \omega) \frac{f_{k'}(1-f_k)}{(\epsilon_k - \epsilon_{k'})^2}$$

とする。この和への主な寄与は $|\epsilon_k - \epsilon_{k'}| \simeq kT$ 付近から生じるからこの展開は $|\omega - \epsilon_q + k' - k| \ll kT$ のとき成立つ。これは

$$|\omega - \epsilon_q| \ll kT \quad \text{かつ} \quad |\epsilon_q - \epsilon_q + k' - k| \ll kT \quad (13)$$

とすることが出来るが、前者は我々の結果が長時間領域で成立つことを意味している。後者は $\Delta \ll kT$ と思ってよい。

次に重要なのは4次のうち Fig. 5 のもので、一般に $2n$ 次では Fig. 6 のような $n!$ のグラフが重要である。それらの寄与を加えると

$$\omega - \epsilon_q - \sum_{n=1}^{\infty} \Sigma^{(2n)} = \omega e^L - \epsilon_q e^M + i\Gamma e^L \quad (14)$$

が得られる。ここで

$$i\Gamma = 2V_0^2 \sum \frac{f_{k'}(1-f_k)}{\epsilon_k - \epsilon_{k'} - i\delta} = i\pi g kT \quad (g = 2V_0^2 \rho^2)$$

$$L = 2V_0^2 \sum \frac{f_{k'}(1-f_k)}{(\epsilon_k - \epsilon_{k'} - i\delta)^2} = g \log \frac{D}{kT}$$

$$M = 2V_0^2 \sum e^{i(kx - k'x)a} \frac{f_{k'}(1-f_k)}{(\epsilon_k - \epsilon_{k'} - i\delta)^2} = g \frac{\sin^2 k_F a}{k_F^2 a^2} \log \frac{D}{kT}$$

従って G として

$$G(q, \omega) = \frac{e^{-L}}{\omega - \epsilon_q e^{M-L} + i\Gamma} \quad (15)$$

が得られる。ここで2つの因子が現れた:

$$Z(\tau) \equiv e^{-L} = \left(\frac{kT}{D}\right)^g \quad (16)$$

$$Z_1(\tau) \equiv e^{M-L} = \left(\frac{kT}{D}\right)^K \quad (17)$$

$$K = g \left(1 - \frac{\sin^2 k_F a}{k_F^2 a^2}\right) \quad (18)$$

(15)をみると $Z_1(\tau) \epsilon_q$ が粒子のエネルギースペクトルを表わすとみられる。それは Δ を $\Delta_{\text{eff}} = Z_1(\tau) \Delta$ でおきかえたものになっており、 Z_1 が電子の衣を着る効果を表わしている。すでにのべたようにこの結果は $kT \gg \Delta$ で成立つ。一方 Z については次のように考えることが出来る。 $\langle b_q(t) b_q^\dagger \rangle$ という量を考えると(15)から

$$Z(\tau) e^{-iZ_1 \epsilon_q \tau} e^{-\Gamma \tau}$$

となるが、これはすでにのべたように長時間領域で成立つ。 $t=0$ では当然 $\langle b_q b_q^\dagger \rangle = 1$

であるから Fig. 7 のような振舞となる。図の曲線下の面積のうちカゲをつけた部分は他の部分にくらべて小さいから

$$\int_0^\infty |\langle b_q(t) b_q^\dagger \rangle|^2 dt = \frac{Z(T)^2}{2\Gamma}$$

となるが、 Γ_{eff} を effective な relaxation rate として左辺を $(2\Gamma_{\text{eff}})^{-1}$ とおけば

$$\Gamma_{\text{eff}} = \frac{\Gamma}{Z(T)^2}$$

(19)

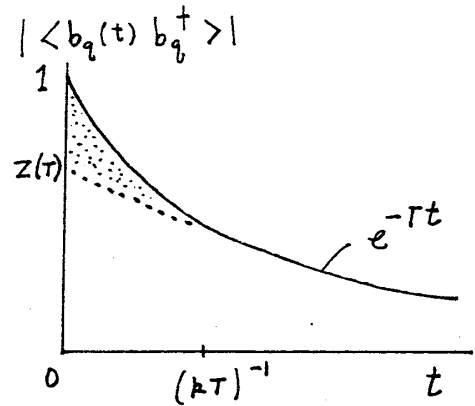


Fig. 7

が得られる。

このように Z は緩和に関係している。これは vertex correction を計算してみるとよ

く判る。Fig. 8 のように、裸の vertex の左と右に n 個 vertex があってそれらを結ぶような $n!$ のグラフが重要であるが、それらを加えると

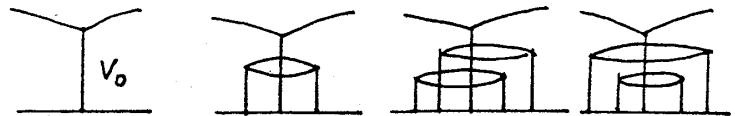


Fig. 8

$$\tilde{V}_0 = \frac{V_0}{Z(T)}$$

(20)

となることが判る。

(10)において E_q が自由粒子のスペクトル $\hbar^2 q^2 / 2M$ である場合を考えよう。これは (1)において $U=0$ とした場合に相当する。計算は殆んど同様に進むが、分母の展開の条件は $\hbar^2 k_F^2 / 2M \ll kT$ となる。この場合には

$$G(q, \omega) = \frac{Z(T)}{\omega - E_q + i\Gamma} \quad (15)'$$

が得られる。このように mass correction は生じないが、vertex correction は同様に存在する。後者は ^3He 中のイオンの易動度の温度依存性に寄与する。

ここで再び2つの谷の問題に戻ってみる。上と同様に粒子のグリーン関数を作ると、 $\Delta_{\text{eff}} = \Delta (kT/D)^K$ 及び $\Gamma_{\text{eff}} = 2\pi g kT (D/kT)^{2g}$ が得られる。後者は Korringa の緩和に対する電子の衣の影響とみられる。

以上はすべて高温の結果である。低温においては上式中の kT を Δ (又は $\hbar^2 k_F^2 / 2M$) でおきかえればよいと予想される。2つの谷の場合の変分関数の結果は丁度そのようなになっていたが、グラフで求めるのはむずかしい。低次の項を計算してみてもチェックする程度であるが、チェックされた限りでは予想と一致している。これらの結果を表にまとめた。この中で例えば (2次) と書いてあるのは、その結果を g 又は K について展開したとき g の一次の項 (V_0 の2次) までにはたしかに正しいことを確かめてあるという意味である。高温の結果はすべて無限次まで確かめてある。

		mass correction	vertex correction	例
二準位系	$T \gg \Delta$	$\Delta_{\text{eff}} = \Delta \left(\frac{kT}{D} \right)^K$	$\Gamma_{\text{eff}} = 2\pi g kT \left(\frac{D}{kT} \right)^{2g}$	protons in metals
	$T \ll \Delta$	$\Delta_{\text{eff}} = \Delta \left(\frac{\Delta}{D} \right)^K$ (4次)		MQT
Bloch 粒子	$T \gg \Delta$	$\Delta_{\text{eff}} = \Delta \left(\frac{kT}{D} \right)^K$	$\tilde{V}_0 = V_0 \left(\frac{D}{kT} \right)^g$	d-electrons in transition metals
	$T \ll \Delta$	$\Delta_{\text{eff}} = \Delta \left(\frac{\Delta}{D} \right)^K$ (2次)	$\tilde{V}_0 = V_0 \left(\frac{D}{\Delta} \right)^g$ (2次)	
自由粒子	$T \gg \frac{\hbar^2 k_F^2}{2M}$	不変	$\tilde{V}_0 = V_0 \left(\frac{D}{kT} \right)^g$	ions in liq. ^3He
	$T \ll \frac{\hbar^2 k_F^2}{2M}$	不変 (2次)	$\tilde{V}_0 = V_0 \left(\frac{M}{m} \right)^g$ (2次)	

§4.

以上ではすべて g が 1 より十分小さいと假定した。一般の場合には問題はむしろ複雑になる。直交定理に関しては山田・芳田によって、 K に相当する量の一般的な表式が得られている。しかし粒子の運動に関してその結果をどのように用いてよいかよく判らない。これに関連してスピン・ボゾン模型というものを取扱ってみよう。金属では電子正孔対を作ることが励起モードに対応する。その代わりにフォノンを励起するというモデルを考えよう：

$$H = \sum_j \hbar \omega_j b_j^\dagger b_j - \Delta \sigma_x + \sigma_z \sum_j A_j (b_j + b_j^\dagger) \quad (21)$$

b_j はフォノンの演算子である。粒子が右にあれば ($\sigma_z = \frac{1}{2}$) フォノン系のハミルトニアンは

$$H_+ = \sum \hbar \omega_j b_j^\dagger b_j + \frac{1}{2} \sum A_j (b_j + b_j^\dagger)$$

であって、その基底状態は

$$|+\rangle = e^{-\sum \frac{A_j}{2\hbar\omega_j} (b_j^\dagger - b_j)} |0\rangle \quad (22)$$

と表わされる。 $|0\rangle$ は b_j フォノンの真空である。同様に粒子が左にあれば基底状態 $|-\rangle$ は上式で A_j の符号をかえて得られる。すると重り積分は

$$\begin{aligned} \langle - | + \rangle &= \langle 0 | e^{-\sum \frac{A_j}{\hbar\omega_j} (b_j^\dagger - b_j)} | 0 \rangle = e^{\frac{1}{2} \sum \left(\frac{A_j}{\hbar\omega_j} \right)^2 \langle 0 | (b_j^\dagger - b_j)^2 | 0 \rangle} \\ &= e^{-\frac{1}{2} \sum \left(\frac{A_j}{\hbar\omega_j} \right)^2} \end{aligned}$$

となるが、いま

$$J(\varepsilon) = \sum_j A_j^2 \delta(\varepsilon - \hbar\omega_j) \quad (23)$$

で J を定義すると指数の肩は $-\frac{1}{2} \int \frac{J(\varepsilon)}{\varepsilon^2} d\varepsilon$ となる。ここで $J(\varepsilon) = 2g\varepsilon$ $0 \leq \varepsilon \leq D$ としよう。 ($\varepsilon > D$ では $J=0$ とする) 一次元のフォノンのときは $J \propto \varepsilon$ となるが、この時は指数の肩が対数発散するから前節までの問題と類似の問題となる。一次元のフォノン系にも赤外発散の問題が附随することはすでに Hoppfield や Schotte によっていわれている。しかしこちらの方が金属よりも取扱いはやい易くなる。

(21) のような問題はポーラロンの self-trapping に関連してすでに多く論ぜられている。我々もその観点から考察しよう。まず状態を $\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_A + \chi_B)|0\rangle$ とすると、粒子は自由に往復し、フォノン系が全く歪んでいない状態を表わし、そのエネルギーは $-\frac{1}{2}\Delta$ である。一方 $\chi_A|1\rangle$ とすると、粒子が右の谷に固定しフォノン系が歪んで $|1\rangle$ になっている。そのエネルギーは

$$-\sum \frac{A_j^2}{4\hbar\omega_j} = -\frac{1}{4} \int \frac{J(\varepsilon)}{\varepsilon} d\varepsilon = -\frac{1}{2}gD$$

となる。従って $\Delta/D > g$ なら往復運動、 $\Delta/D < g$ なら self-trap となる。ここでは両極限の波動関数を考えたが、一般には $\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_A|A\rangle + \chi_B|B\rangle)$ と書かれるはずで、 $|A\rangle, |B\rangle$ を再び変分を考えてみよう。 $|A\rangle = |1+\rangle, |B\rangle = |1-\rangle$ とすると直交定理によって $-\sigma_x \Delta$ の項を損するからこれを変え、歪みのエネルギーを損しても $-\sigma_x \Delta$ を得するようにする。

$$|A\rangle = e^{-\sum p_j (b_j^\dagger - b_j)} |0\rangle, \quad |B\rangle = e^{\sum p_j (b_j^\dagger - b_j)} |0\rangle$$

ととり、 p_j を変分パラメータとする。するとエネルギーの期待値は

$$\sum \hbar\omega_j p_j^2 - \sum p_j A_j - \frac{1}{2}\Delta e^{-2\sum p_j^2} \quad (24)$$

となる。第一項はフォノンのエネルギー、第二項は相互作用、第三項はトンネルのエネルギーである。これを p_j について微分して 0 とおくと

$$p_j = A_j / 2(\hbar\omega_j + \chi) \quad (25)$$

但 $\chi = \Delta e^{-2\sum p_j^2}$

が得られる。この2式から χ についての self-consistency eq. が得られる。まず (25) を (24) に代入すれば

$$-\frac{1}{2}gD + \frac{1}{2}gD \frac{\chi}{D+\chi} - \frac{1}{2}\Delta \left(\frac{\chi}{D+\chi} \cdot e^{\frac{D}{D+\chi}} \right)^2$$

が得られる。これを χ について微分して 0 とおいても self-consistency eq. と同じものが得られる。これは (9) と類似の式であるが、 $g \ll 1$ ということは用いてない。そこで self-consistency eq. を g と Δ の広い範囲について解いてみたい。しかしそれを行うまえに、変分関数をもう少し工夫し、 $\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_A(\sqrt{1-c^2}|A\rangle + c|B\rangle) + \chi_B(\sqrt{1-c^2}|B\rangle + c|A\rangle)]$

となり、 Δ と C とについてエネルギーの極小を探すことにする。その結果が下図である。

図の中の数字は極小のときの重なり積分 $\langle A|B \rangle$ の値である。これが0の所では self-trap が起っていると考えられる。 Δ が小さい所では $g \geq 1$ において實際上 self-trap と考えられる。このことはすでに何人かの人によって指摘されている (山田・桜井・竹茂 Progress 20 ('83) 73; Chakravarty, PRL 49 ('82) 681)。

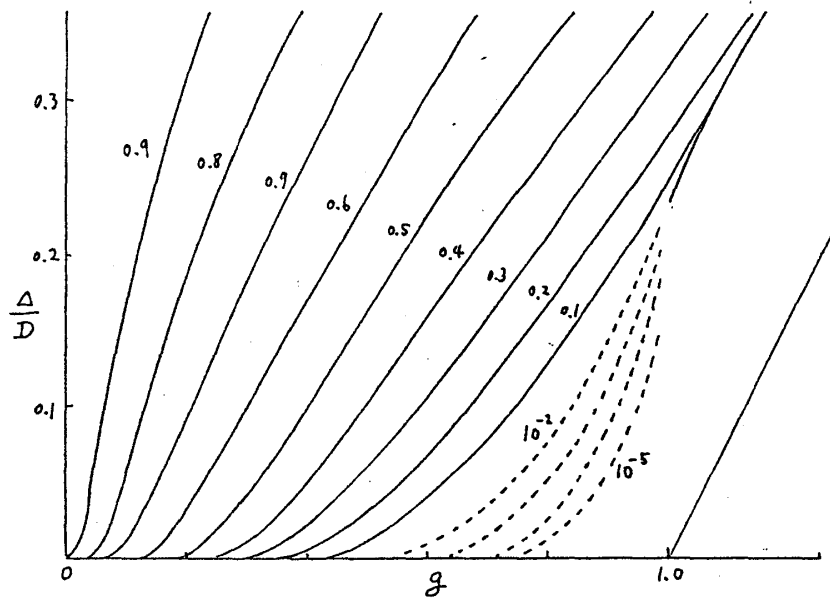


Fig. 9

しかしこの結果では $g=1$

が境界線になっているわけではない。それはおそらく正しいのではないかと考えられる。

しかし $g=1$, $\Delta/D \sim 0.23$ 付近には特異点があり、それより上で一次的転移が起っているのは恐らく変分関数のせいであろう。実はこの問題には別のアプローチがある。それは(21)の H を用いて分配関数を作ってみると

$$\text{Tr}(e^{-\beta H}) = \text{Tr}(e^{-\beta H_0}) \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\Delta}{2}\right)^{2n} \int \cdots \int_{\beta > \beta_1 > \cdots > \beta_{2n} > 0} d\beta_1 \cdots d\beta_{2n} e^{2g \sum_{i < j} (-)^{i-j} \ln \frac{\beta_i - \beta_j}{\pi}}$$

となり、 s - d 問題の分配関数と全く同じになる。これに対して Anderson-Yuval-Hamann のスケーリングの方法があり Fig. 10 のような flow diagram が知られている。従って図の tunneling と書いた領域に特異点なり不連続線などが生じることはないであろう。 s - d 問題が図の広い領域にわたって厳密に解かれれば、それを直ちに現在の問題に応用することが出来るであろう。

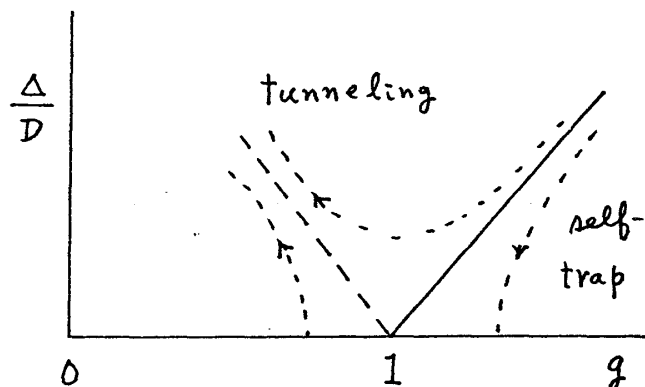


Fig. 10