

§1. はじめに

伝導電子系に局所的な擾動が働いた時の基底状態とそれ以前の基底状態とが直交するというAndersonに始まる理論は軟X線の放射・吸収端の異常や光電子放出の解析に応用され成果を挙げた。これらの問題では同一サイトでの局所的なpotentialの変化や相互作用の変化が取扱われてきた。一方、荷電粒子がトンネル効果やtransfer integralによって格子点間を移動する場合にはpotentialの中心が移動し、それを遮蔽する電子雲が異なる中心をもつ場合の重なり積分が問題となる。一般に初期状態の基底状態と局所擾動の入った後の終状態の基底状態間の重なり積分は

$$| \langle i | f \rangle | = (\Delta_c / D)^K \quad \begin{array}{l} i \rightarrow \text{initial state} \\ f \rightarrow \text{final state} \end{array} \quad (1)$$

と表わされる。^{1,2)} Δ_c は伝導電子系の温度によるフェルミ面の広がりや局所擾動の寿命等によって定まるCutoffであり、 D は伝導帯の幅である。指数因子 K は²⁾

$$K = -\frac{1}{8\pi^2} \text{Tr} [\ln^2(\hat{S}_f \hat{S}_i^+)] , \quad (2)$$

と表わされ、initial と final state での S -matrix のフェルミ面での値によって定まる。この一般化された直交定理はpotentialの中心が移動して複雑な対称性を持つ場合にも適用できるため、荷電粒子の運動を議論する時には重要な関係式と考えられる。

最近の発展として注目すべきことは、この中心が移動する場合の重なり積分を記述する K という因子が μ^+ の低温での拡散係数の温度依存性に現われているという指摘である。^{3,4)} これは近藤にはじまる荷電粒子の運動にその電荷を遮蔽する伝導電子の効果が重要であろうとする予測¹⁾が実験的に検証された点で意義があり⁵⁾、今後 μ^+ 以外の粒子にも観測される可能性がある。ここでは μ^+ の拡散に関する理論を簡単に紹介し、そこで重要な役割を果たす指数因子 K を如何に求めるかという点に重点を置いて説明する。

§2. 金属中の μ^+ の拡散

東大中岡子科学研究施設の門野らのグループによる実験において、 μ^+ のhopping rateが0.5Kから20K付近の温度領域において、 $T^{-0.36}$ という温度依存性を示すことが観測されている。^{5,6)} このCu中の μ^+ の拡散の問題に、藤井-植村⁶⁾によってFe中の μ^+ の拡散に応用されたKagan-Klinger⁷⁾による密度行列の方法を適用してみよう。ここでの問題では上記の理論^{6,7)}での格子と μ^+ の相互作用に加えて伝導電子と μ^+ の相互作用も含める必要がある。問題の低温領域では格子のひずみの隣りあう格子間の重なり積分は有限の一定値と考えてよいので、その重なり積分で小さくなった μ^+ のトンネル運動に対する伝導電子の効

果に重点を置いて考えることにする。

今、site m に滞在する μ^+ と伝導電子との相互作用として (スピンを無視して)

$$H^e = \sum_{kk'} V_{kk'} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}_m} c_k^+ c_{k'} a_m^+ a_m \quad (3)$$

を考える。ここで c_k, a_m は夫々伝導電子および μ^+ の消滅演算子である。相互作用 (3) の物理像を明確にするために electron-hole pairs の励起を boson で表示する近似を用いてみる。

$$b_\lambda = a_{k<}^+ a_{k>} \quad , \quad b_\lambda^+ = a_{k>}^+ a_{k<} \quad , \quad \omega_\lambda = \epsilon_{k>} - \epsilon_{k<} \quad (4)$$

と表わす ($k=1$)。index λ は $k<, k>$ の pair を表わす。ここで $k>, k<$ は夫々、左ルミ面より上、下の伝導電子を示す。この時、 μ^+ が site m と m の間をトンネルする matrix element を J_{mm} とし、 μ^+ と伝導電子 (boson) 系の Hamiltonian を次のように表わす。

$$H = \epsilon_0 \sum_m a_m^+ a_m + \sum_{m,m'} J_{mm'} a_m^+ a_{m'} + \sum_\lambda \omega_\lambda b_\lambda^+ b_\lambda + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m,\lambda} \omega_\lambda X_\lambda^m a_m^+ a_m (b_\lambda + b_\lambda^+) \quad (5)$$

ここで $\omega_\lambda X_\lambda^m$ は m site にある μ^+ と bosons との Coupling の定数。通常格子系に対してなされる次の正準変換を用いてこの Coupling を消去する。⁸⁾ ただし、我々の問題では $|\omega_\lambda| > T$ ($k_B=1$) の bosons のみが重なり積分に寄与するので、温度 T より大きい励起エネルギーを持つ bosons との Coupling を消去するのが後の議論に対して都合がよい。つまり、

$$U = \exp \left[\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m,\lambda} X_\lambda^m a_m^+ a_m (b_\lambda^+ - b_\lambda) \right] \quad \text{を用いて operator } \mathcal{Q} \text{ を} \quad (6)$$

($|\omega_\lambda| > T$)

$$Q = U^+ \mathcal{Q} U \quad \text{と変換する。この変換によつて (5) 式は} \quad (7)$$

$$H = \sum_m \tilde{\epsilon}_0 A_m^+ A_m + \sum_{m,m'} \Theta_m^+ J_{mm'} \Theta_m A_m^+ A_{m'} + \sum_\lambda \omega_\lambda B_\lambda^+ B_\lambda + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m,\lambda} \omega_\lambda X_\lambda^m A_m^+ A_m (b_\lambda + b_\lambda^+) \quad (8)$$

$|\omega_\lambda| \leq T$

$$\text{となる。ただし } A_m = U^+ a_m U, \quad A_m^+ A_m = a_m^+ a_m, \quad B_\lambda = U^+ b_\lambda U \quad (9)$$

$$\Theta_m = \exp \left[-\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\lambda} X_\lambda^m (B_\lambda^+ - B_\lambda) \right], \quad \tilde{\epsilon}_0 = \epsilon_0 - \frac{1}{N} \sum_{\lambda} \omega_\lambda |X_\lambda^m|^2 \quad \text{である。} \quad (10)$$

$|\omega_\lambda| > T$

ここで $\tilde{J}_{mm}^0 = J_{mm} \langle \theta_m^+ \theta_m \rangle = J_{mm} (T/D)^K$ と考え、(8)式を元の電子系にもとめて考えるに次のようになる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_m \tilde{\epsilon}_0 A_m^+ A_m + \sum_{n,m} \tilde{J}_{mm}^0 A_n^+ A_m + \sum_{k,n} \tilde{\epsilon}_k C_{kn}^+ C_{kn} \\ & + \sum_{k,k'} V_{kk'} e^{i(k-k') \cdot R_m} C_{kn}^+ C_{k'n} A_m^+ A_m + \sum_{n,m} (J_{mm} \theta_m^+ \theta_m - \tilde{J}_{mm}^0) A_m^+ A_m. \end{aligned} \quad (11)$$

以上のような考察にもとづいて格子系も含めた μ^+ の運動を記述する Hamiltonian として次のものを考えることができる。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \quad (12)$$

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_L + \mathcal{H}_E + \sum_n \tilde{\epsilon}_n |n\rangle \langle n| + \sum_n \sum_{g \neq 0} |n+g\rangle \tilde{J}(T) \langle n|, \quad (13)$$

$$\mathcal{H}' = \sum_n \left\{ |n\rangle (V_n^e + V_n^l) + \sum_g |n+g\rangle (\hat{J} - \tilde{J}(T)) \right\} \langle n| \quad (14)$$

ここで、 n は site n から g は離れた site を表わし、 $\mathcal{H}_L$, $\mathcal{H}_E$ はそれぞれ μ^+ との相互作用を断熱近似した格子、電子系を記述する。 $|n\rangle$ は n site での μ^+ の波動関数を表わす。 $\mathcal{H}$ のオ-項は μ^+ と電子との非断熱的な相互作用 V_n^e と μ^+ と格子との非断熱的な相互作用 V_n^l を表わす。特に低温で重要な V_n^e は (11) 式のオ4項に対応し、フェルミ液体近の電子系の温度による揺らぎによって生じたものである。(14) 式の最後の項は (11) 式の最後の項を含めて、 μ^+ が状態 $|n\rangle$ から $|n+g\rangle$ への遷移する項の中で、 $\mathcal{H}_0$ にくり込まれた部分の残り、つまり遷移と同時に electron-hole pairs なり、phonon なりを励起する項を記述している。ここで $\tilde{J}(T)$ としては格子のひずみも考慮して、(e^S がその重なり) 積分とする) 次のようになる。

$$\tilde{J}(T) = J_0 e^{-S} (T/D)^K \quad (15)$$

上の Hamiltonian に密度行列の方法を適用して $\mathcal{H}$ の2次まで考慮して $\rho_{mm} = |n\rangle \langle n|$ に対する方程式を解いて⁷⁾ 低温での hopping rate ν に対して次式を得る。ここで D_c は拡散係数である。

$$\nu = D_c / a^2 \ll \frac{\tilde{J}_0^2}{\Omega} = \frac{J_0^2 e^{-2S} (T/D)^{2K-1}}{4\pi (PV_0^e)^2 (1 - J_0^2 (k_F a)) D} \quad (16)$$

$$\Omega = \pi \sum_{k_1, k_2} f(\epsilon_{k_1}) (1 - f(\epsilon_{k_2})) \delta(\epsilon_{k_1} - \epsilon_{k_2}) \left\{ |V_{el}^{k_1 k_2}|^2 + |V_{mm}^{k_1 k_2}|^2 - 2 V_{mm}^{k_1 k_2} V_{el}^{k_1 k_2} \right\}.$$

ここで Ω は μ^+ に対する density matrix の site-off diagonal element の damping を表わし、温度 T の 1 次 に比例する。(16) 式では V_0^e として S -part のみを考えた。) これは Kagan と 藤井らによって議論されたように、ある site 内での μ^+ と電子との非断熱的な相互作用によって μ^+ の level が Ω の中でゆらぎ、hopping の始・終状態間の joint density of states が、温度の増加と共に小さくなることに相当している。^{6,7)} band 的な描像がよい場合は Ω^{-1} が mean free time を表わす。(16) 式が 1 回の hopping で coherence を失う程 mean free time が短い時にも適用できる表式であることは Kagan や 藤井らが強調している。また 1 価の電荷をもつ μ^+ に対しては K は常に $1/2$ より小さいことを示すことができる。したがって $2K-1$ は必ず負となり、低温で速く運動することになる。

§3. 指数 K の計算

式 (2) を用いて K を計算する。initial state では電子雲が site 1 にあり、final state では site 1 から a だけ離れた site 2 に同じ電子雲が中心を移動して存在するとする。さらに夫々の電子雲は各 site の中心に関して球対称とし、角運動量 l で角量化した時、 S -matrix は夫々の site で同じ l の phase shift によって

記述されるとする。すてに各 site で 1 つの l の phase shift δ_l だけが有限で他の phase shift が無視できる場合には閉じた形の結果が得られている。⁹⁾ ここでは他の l' の phase shift $\delta_{l'}$ も共存する場合への拡張を試みる。

(2) 式を $\hat{A} = \hat{S}_f - 1$ と $\hat{B} = \hat{S}_i - 1$ で展開する。(これは T -matrix での展開に相当す)

$$K = -\frac{1}{8\pi^2} \text{Tr} \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} (-1)^n \frac{(\hat{A}\hat{B} + \hat{A} + \hat{B})^n}{n(n-m)} \quad (17)$$

例として $\text{Tr} \hat{A}\hat{B}$ を考える。今、site 1 を中心とする球面波で Trace をとったとすると、site 2 を中心とする $\hat{B}$ に関しては中心のずれた球面波での期待値が必要となる。 i を中心とする球面波を $|i, l, m\rangle$ として (ただし、球面波の波数 k は k_F に固定されている)。

$$\begin{aligned} \langle 1, l, m | \hat{B} | 1, l, m \rangle &= \sum_{\vec{k}} \langle 1, l, m | \vec{k} \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \sum_{\vec{k}'} \langle \vec{k}' | 2, l', m' \rangle (e^{-2i\delta_{l'}} - 1) \sum_{\vec{k}''} \langle 2, l', m' | \vec{k}'' \rangle \\ &\times e^{i\vec{k}'' \cdot \vec{a}} \langle \vec{k}'' | 1, l, m \rangle = \sum_{l'} (e^{-2i\delta_{l'}} - 1) \sum_{m'=-l'}^{l'} |X_{l, m, l', m'}|^2, \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} X_{l, m, l', m'} &= (-1)^{l'} \sum_{l_1=0}^{\infty} i^{l+l'-l_1} j_{l_1}(ka) \int_0^{\pi} d\theta_k \sin \theta_k \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi_k Y_l^m(\theta_k, \varphi_k) Y_{l'}^{m'}(\theta_k, \varphi_k)^* \\ &\times Y_{l_1}^0(\theta_k, \varphi_k) = X_{l, m, l', m'} \delta_{mm'} \end{aligned} \quad (19)$$

(17)式も見てわかるように $X_{lm, l'm'}$ は一般に Clebsch-Gordan 係数で表わされる。

$$\chi_l^m = |X_{lm, l'm'}|^2 = \left| \sum_{\vec{k}} \langle 1lm | \vec{k} \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \langle \vec{k} | 2lm \rangle \right|^2 \quad \text{c.c.} \quad (20)$$

$$\chi_0^0 = j_0^2(k_F a), \quad \chi_1^{\pm 1} = (j_0(k_F a) + j_2(k_F a))^2, \quad \chi_1^0 = (j_0(k_F a) - 2j_2(k_F a))^2, \quad (21)$$

のように求めることができる。 l と l' が異なる場合には同じく同様に、

$$y_{ll'}^m = |X_{lm, l'm'}|^2 = \left| \sum_{\vec{k}} \langle 1lm | \vec{k} \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \langle \vec{k} | 2l'm' \rangle \right|^2 \quad \text{c.c.} \quad (22)$$

$$\langle 1lm | \hat{B} | 1lm \rangle = \chi_l^m (e^{-2i\delta_l} - 1) + \sum_{l' \neq l} y_{ll'}^m (e^{-2i\delta_{l'}} - 1) \quad \text{c.c.} \quad (23)$$

今2つの phase shift が混じる項に対して $\delta_{l'}$ の1次 ($\delta_l \ll \delta_{l'} + \pi$) まで取り入れると次のように K を表わすことができる。(スピンの場合)

$$K = 2 \sum_{l,m} K_0(\chi_l^m, \delta_l) + 2 \sum_{l,l'} L(\chi_l^m, \delta_l) y_{ll'}^m \delta_{l'} \quad (24)$$

ただし、⁹⁾

$$K_0(\chi, \delta) = \left\{ \frac{1}{\pi} \tan^{-1} \frac{\sqrt{1-\chi} \tan \delta}{\sqrt{1+\chi \tan^2 \delta}} \right\}^2 \quad |\delta| \leq \pi/2 \quad (25)$$

であり、 $L(\chi, \delta)$ に対して次のような展開を求めることができる。

$$L(\chi, \delta) = \frac{1}{\pi^2} \left\{ -2\delta - \chi [\delta(1 - \tan^2 \delta) - \tan \delta] + \chi^2 \left[\delta \left(-\frac{3}{4} + \frac{1}{2} \tan^2 \delta - \frac{3}{4} \tan^4 \delta \right) \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{3}{4} (1 - \tan^2 \delta) \tan \delta \right] + \dots \right\}. \quad (26)$$

この結果を参考にして、 K_0 の展開との対応を考えると $L(\chi, \delta)$ が次の形であると決定できる。詳細は省略する。

$$L(\chi, \delta) = \frac{2}{\tan \delta} \frac{\partial}{\partial \chi} K_0(\chi, \delta) = -\frac{2}{\pi^2} \frac{1}{\sqrt{1-\chi}} \frac{1}{\sqrt{1+\chi \tan^2 \delta}} \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{1-\chi} \tan \delta}{\sqrt{1+\chi \tan^2 \delta}} \right] \quad (27)$$

最後に宮島(中部大工)による transfer matrix を用いる方法での(17)式から(25)式の導出法について述べる。(17)式の n 次の展開項の Trace の中で $\hat{A}$ で始まり $\hat{A}$ で終るものを f_n^{AA} , $\hat{A}$ で始まり $\hat{B}$ で終るものを f_n^{AB} 等のように定義すると (今の part は $l=0$ の δ_0 のみ有る)

$$\text{Tr}(\hat{A}\hat{B} + \hat{A} + \hat{B})^n = f_n^{AA} + f_n^{AB} + f_n^{BB} + f_n^{BA} = \text{Tr} \left\{ (\hat{A}\hat{B} + \hat{A} + \hat{B})^{n-1} (\hat{A}\hat{B} + \hat{A} + \hat{B}) \right\}$$

であり, $A = e^{2i\delta} - 1$, $B = e^{-2i\delta} - 1$ であり

$$\begin{pmatrix} f_m^{AA} \\ f_m^{AB} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & A \\ \lambda B(A+1) & B(\lambda A+1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_{m-1}^{AA} \\ f_{m-1}^{AB} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & A \\ \lambda B(A+1) & B(\lambda A+1) \end{pmatrix}^{n-2} \begin{pmatrix} f_2^{AA} \\ f_2^{AB} \end{pmatrix} \quad (28)$$

となる。 f_2^{AA} , f_2^{AB} は容易に求まるから, 上の行列を対角化することによって n 次の項の trace を求めることができる。 f_m^{BA} , f_m^{BB} に対しても同様に求まる。これを (17) 式に従って和をとると

$$K_0 = \frac{1}{\pi^2} \frac{1}{\text{Im} \lambda_+} (1-\lambda) \sin^2 \delta \left\{ -\frac{1}{2} \text{Im} \left[\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \ln^2 (1+\lambda_+) \right] + [1-2(1-\lambda) \sin^2 \delta] \text{Im} \left[\frac{\ln^2 (1+\lambda_+)}{\lambda_+} \right] \right\} \quad (29)$$

となる。ここで $\lambda_{\pm}$ は上記の行列の固有値であり, 一般に複素数である。 $|1+\lambda_{\pm}| = 1$ であり, 上式は (25) 式を再現することになる。

この方法を例として 2 種の phase shift を持つ電子雲で遮蔽される場合に拡張することを試みている。行列は 3 行 3 列になり, 大分複雑をおいている。新たな発展の可能性があり, 現在検討中である。

参考文献

- 1) J. Kondo, *Physica* **84B** (1976), 40.
- 2) K. Yamada and K. Yosida, *Prog. Theor. Phys.* **68** (1982), 1504.
- 3) K. Yamada *Prog. Theor. Phys.* **72** (1984), 195.
- 4) J. Kondo, *Physica*, in press.
- 5) R. Kadono et al, *Hyperfine Interactions* **17-19** (1984), 109.
- 6) S. Fujii and Y. Uemura, *Solid State Comm.* **26** (1978), 761.
S. Fujii, *J. Phys. Soc. Jpn.* **46** (1979), 1833.
- 7) Yu. Kagan and M. I. Klinger, *J. Phys. C* **7** (1974), 2791.
- 8) M. K. Grover and R. Silbey, *J. Chem. Phys.* **54** (1971), 4843.
K. Kitahara et al. *J. Chem. Phys.* **65** (1976), 2871.
- 9) K. Yamada, A. Sakurai and M. Takeshige, *Prog. Theor. Phys.* **70** (1983) 23.
- 10) 実験・理論 全体にわたる参考文献として *物性研究* **43**, No.1 (1984 年 10 月号) を参照。