

金属電子に対する不純物効果^{*)}

近 藤 淳 (電総研)

§1 摂動論

金属の伝導電子は図1に示すようなフェルミ分布 ($T=0^\circ\text{K}$) をする。一般に固体内電子は結晶のもつ周期性から Bloch 関数で表わされるが、伝導電子は自由電子として扱える。波動ベクトル $\vec{k}$ の状態にある伝導電子のエネルギーは $\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m_0} k^2$ となる。

1 コの不純物の問題を考える。すなわち不純物間の相互作用は考えない。
不純物ポテンシャルを

$$H' = \sum_{i=1}^{Ne} V(\vec{r}_i) \quad (1.1)$$

とする。Ne は電子数である。無摂動系のハミルトニアン H_0 の基底状態 $|\Phi_0\rangle$ の固有値を E_0 、本当の系の基底状態 $|\Psi\rangle$ の固有値を E とすると、

$$\left. \begin{aligned} H_0 |\Phi_0\rangle &= E_0 |\Phi_0\rangle \\ (H_0 + H') |\Psi\rangle &= E |\Psi\rangle \end{aligned} \right\} \quad (1.2)$$

これを $|\Psi\rangle$, E について書きなおすと

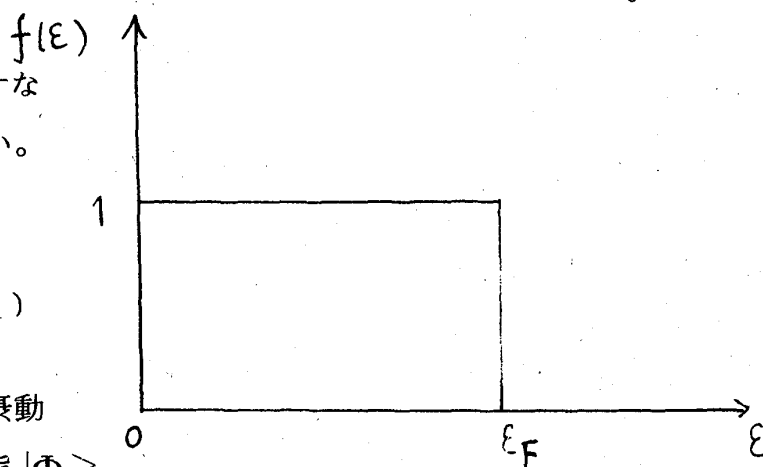


図 1

*) ノート 京大理・物理 浜 敏夫

$$\left. \begin{aligned} |\Psi\rangle &= |\Phi_0\rangle + \frac{1-P}{E-H_0} H' |\Psi\rangle \\ E &= E_0 + \langle\Phi_0|H'|\Psi\rangle \end{aligned} \right\} \quad (1.3)$$

となる。ここで $1-P$ は $|\Phi_0\rangle$ を除く射影演算子である。 $|\Phi_0\rangle$ は 1 に規格化されているが、 $|\Psi\rangle$ は

$$\langle\Phi_0|\Psi\rangle = 1 \quad (1.4)$$

となるように規格化される。(1.3) の展開は次のように表わされる。

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \left\{ 1 + \frac{1-P}{E_0-H_0} H' + \left(\frac{1-P}{E_0-H_0} H' \right)^2 + \dots \right\} |\Phi_0\rangle \end{aligned} \quad (1.5a)$$

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \langle\Phi_0|H'|\Phi_0\rangle + \langle\Phi_0|H' \frac{1-P}{E_0-H_0} H' |\Phi_0\rangle \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (1.5b)$$

物理量 A の平均は、

$$\langle A \rangle = \frac{\langle\Psi|A|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \quad (1.6)$$

と定義される。分母の $\langle\Psi|\Psi\rangle$ は (1.5a) から

$$\begin{aligned} \langle\Psi|\Psi\rangle &= 1 + \langle\Phi_0|H' \left(\frac{1-P}{E_0-H_0} \right)^2 H' |\Phi_0\rangle + \dots \\ &= 1 + \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle\Phi_0|H'|\Phi_n\rangle|^2}{(E_0-E_n)^2} \end{aligned} \quad (1.7)$$

となる。 $|\Phi_n\rangle$ は H_0 の励起状態である。(1.7) より励起エネルギーが小さければ摂動項が発散し、(1.5) の摂動展開は意味がなくなる。金属においてはエネルギーの低い励起が沢山存在し、このような摂動がだめになる場合が実際存在する。どのような

時にだめになり、その時何が起こるかについて述べるのがこの講義の目的である。

$|\Phi_0\rangle$ は伝導電子がフェルミ球をみたしている状態、 $|\Phi_n\rangle$ は伝導電子がフェルミ球内の $\vec{k}$ からフェルミ球外の $\vec{k}'$ へ励起された状態とすると

$$\begin{aligned}\langle\Phi_n|H'|\Phi_0\rangle &= \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}} V(r) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \\ &\equiv \frac{1}{N} V(k-k')\end{aligned}$$

ここで Ω は系の体積、 N は単位胞の数で、原子体積を Ω_a とすると $\Omega = N\Omega_a$ である。そして $E_n - E_0 = \epsilon_{k'} - \epsilon_k$ となるから (1.7) は

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = 1 + \sum_{\substack{k < \\ k' >}} \frac{|V(k-k')|^2}{N^2} \cdot \frac{1}{(\epsilon_k - \epsilon_{k'})^2} \quad (1.8)$$

となる。 $k < (>)$ はフェルミ球内(外)の k についての和を意味する。電子の状態密度を $N\rho(\epsilon)$ とすると

$$\sum_k = N \int \rho(\epsilon) d\epsilon \quad (1.9)$$

の関係がある。そこで $V(k)$ は k によらないとし、励起エネルギーの上限を D とすると (1.8) は次のように表わされる。

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = 1 + V^2 \int_{-\epsilon_F}^0 d\epsilon \int_0^D d\epsilon' \frac{\rho(\epsilon)\rho(\epsilon')}{(\epsilon - \epsilon')^2}$$

この式の第2項は $\log 0$ の発散をする。これは金属での励起が連続的であるためにおこる発散といえる。摂動展開が不適当のようにみえるが、この発散は見かけ上の発散であることに注意する。(1.6) より物理量の平均を考えると、分子の $\langle\Psi|A|\Psi\rangle$ の発散とこの $\langle\Psi|\Psi\rangle$ の発散の打消し合いで有限の $\langle A \rangle$ を与える。例えば $A = H_0$ とすると、

$$\langle\Psi|H_0|\Psi\rangle = E_0 + \langle\Phi_0|H' \frac{1-P}{E_0 - H_0} H_0 \frac{1-P}{E_0 - H_0} H' |\Phi_0\rangle$$

+

$$= E_0 (1 + \langle \Phi_0 | H' \left(\frac{1-P}{E_0 - H_0} \right)^2 H' | \Phi_0 \rangle) \\ - \langle \Phi_0 | H' \frac{1-P}{E_0 - H_0} H' | \Phi_0 \rangle$$

となる。第2項は $(E_0 - H_0)^{-1}$ であるから発散せず、第1項の発散は(1.7)と打消しあう。このようなことは static なポテンシャルの場合に一般に起る。static の場合には一般に分母のゼロから来る困難はないのであって、しばらくこの問題を考えよう。

§ 2 1電子問題 — phase shift analysis —

static な1電子問題として考える。不純物は2コの電子を放出し、イオンの余分の荷電 $+Z_e$ は伝導電子により遮蔽され、球対称な有効1電子ポテンシャル $V(r)$ を与える。伝導電子の波動関数 ψ は Schrodinger 方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V(r) \right) \psi = E \psi \quad (2.1)$$

をみたす。 $V(r)$ が球対称であるから

$$\psi(\vec{r}) = \frac{P(r)}{r} Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (2.2)$$

とおけば、 $P(r)$ は方程式

$$\frac{d^2 P}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{2m_0 V(r)}{\hbar^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] P = 0 \quad (2.3)$$

をみたす。ここで $E \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$ とする。 r を大きくすると $V(r)$ は急激に0になるから、 P の漸近形は

$$P(r) = B \sqrt{\frac{2}{R}} \sin(kr + \delta_\ell(k) - \frac{1}{2} \ell \pi) \quad (2.4)$$

と表わされる。 $\delta_\ell(k)$ は phase shift と呼ばれ $r \sim 0$ にある $V(r)$ と k の値から

決まる。系が半径 R の球内にあるから、 P の規格化は

$$\int_0^R P(r)^2 dr = 1$$

となる。これから $B \sim 1$ となる。 $r=R$ で $P=0$ という境界条件から

$$kR + \delta_\ell(k) - \frac{1}{2} \ell \pi = n\pi \quad (n=1, 2, \dots) \quad (2.5)$$

を得る。これから $\delta_\ell(k)$ を与えると k の許される値が決まる。図 2 (a) に $\ell=0$, $n=1$ の P を示す。 $V=0$ のとき、 k で境界条件をみたしていたのが、 $V \neq 0$ のとき $\delta_\ell(k)$ のため $r=R$ での境界条件をみたすため、 $k' = k + \delta k$ となる。(2.5) より対応する伝導電子準位がずれて、フェルミ準位までの準位数が変化する (図 2 (b))。例えば、 $\delta_\ell = \pi$ ならば 1, $\delta_\ell = \frac{\pi}{2}$ ならば $\frac{1}{2}$ 増すことになる。

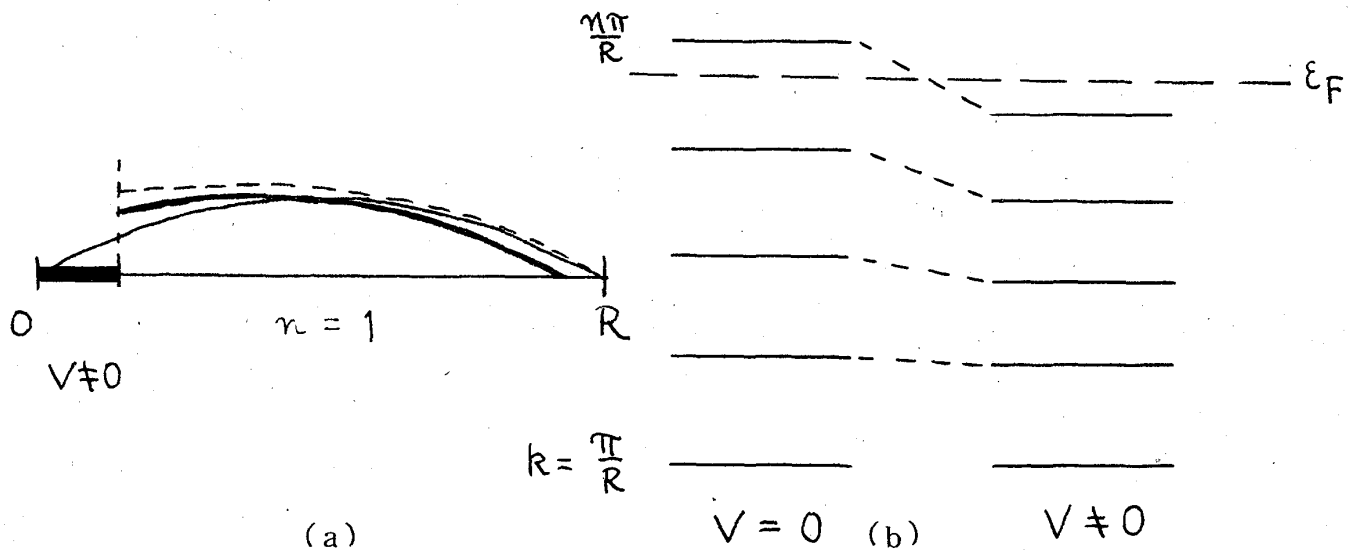


図 2

k と $k + dk$ の間にある状態の数は (2.5) より

$$dn = \frac{R}{\pi} dk + \frac{1}{\pi} d\delta_\ell(k) \quad (2.6)$$

となる。スピンも含めた ℓ の縮退度が $2(2\ell+1)$ であることから、不純物による状

態密度の変化は,

$$\Delta \rho(\epsilon) = \frac{2}{\pi} \sum_{\ell} (2\ell+1) \frac{d \delta_{\ell}(k)}{d \epsilon} \quad (2.7)$$

と表わされる。(2.7) をフェルミ準位まで積分すれば電子数の変化となり, それは不純物が放出した電子数に等しくなければならぬ。すなわち,

$$Z = \frac{2}{\pi} \sum_{\ell} (2\ell+1) \delta_{\ell}(\epsilon_F) \quad (2.8)$$

を得る。これがFriedel の sum rule である。この場合, 電子間のクーロン力のため, 遠方では charge accumulation は起らない筈であるから, フェルミ準位は $1/N$ の程度も変化しないと考えられる。

r 点における伝導電子の密度の変化 $\Delta \rho(r)$ を考える。(2.3) で k を k' としたときの方程式の解を P' とすると,

$$\frac{d^2 P'}{dr^2} + \left[k'^2 - \frac{2m_0 V}{\hbar^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] P' = 0 \quad (2.9)$$

(2.3) に P' , (2.9) に P をかけて差をとると

$$P' \left(\frac{d^2 P}{dr^2} \right) - P \left(\frac{d^2 P'}{dr^2} \right) + (k^2 - k'^2) P P' = 0.$$

これを 0 から r まで積分すれば,

$$\left[P' \frac{dP}{dr} - P \frac{dP'}{dr} \right]_0^r + (k^2 - k'^2) \int_0^r P P' dr = 0$$

$k' = k + dk$, $P' = P + \frac{dP}{dk}$ とし, $P(0) = 0$ を用いると,

$$\left[\frac{dP}{dk} \frac{dP}{dr} - P \frac{d^2 P}{dr dk} \right]_r = 2k \int_0^r P^2 dr$$

r が大きいとして左辺に (2.4) を代入すると

$$\int_0^r P^2 dr = B^2 \left[\frac{1}{R} \left(r + \frac{d\delta_\ell}{dk} \right) - \frac{1}{2kR} \sin 2(kr + \delta_\ell - \frac{1}{2}\ell\pi) \right] \quad (2.10)$$

を得る。 $r = R$ で左辺が 1 になるから

$$1 = B^2 \left[1 + \frac{1}{R} \frac{d\delta_\ell}{dk} \right] \quad (2.11)$$

となる。 R が大きければ $B \simeq 1$ である。 k と $k + dk$ の間にある伝導電子の r 点における密度の変化を $\frac{d}{dk} \Delta\rho(r) dk$ とすれば、

$$\int_0^r \left[\frac{d}{dk} \Delta\rho(r) dk \right] dv = dn \int_0^r P^2 dr - dn_0 \int_0^r P_0^2 dr \quad (2.12)$$

という式を得る。ここで添字 0 は $V = 0$ の場合の量とする。 $dn_0 = \frac{R}{\pi} dk$ であるから (2.6) は、

$$dn = dn_0 \left(1 + \frac{1}{R} \frac{d\delta_\ell}{dk} \right)$$

と表わされる。(2.10), (2.11) とこの式を (2.12) の右辺に代入すると、

$$dn \int_0^r P^2 dr - dn_0 \int_0^r P_0^2 dr = dn_0 \frac{1}{R} \left[\frac{d\delta_\ell}{dk} - \frac{1}{k} \sin \delta_\ell \cos (2kr + \delta_\ell - \ell\pi) \right]$$

を得る。縮退度 $2(2\ell + 1)$ を考慮して

$$\begin{aligned} \int_0^r \left[\frac{d}{dk} \Delta\rho(r) dk \right] dv &= \frac{2}{\pi} \sum_{\ell} (2\ell + 1) \\ &\times \left[\frac{d\delta_\ell}{dk} - \frac{1}{k} \sin \delta_\ell \cos (2kr + \delta_\ell - \ell\pi) \right] dk \end{aligned}$$

となる。 k について 0 から k_F まで積分すると、

$$\int_0^r \Delta\rho(r) dv = \frac{2}{\pi} \sum_{\ell} (2\ell + 1) [\delta_\ell(\epsilon_F)]$$

$$- \int_0^{k_F} \frac{1}{k} \sin \delta_\ell(k) \cos(2kr + \delta_\ell(k) - \ell\pi) dk \quad (2.13)$$

と表わされる。右辺の積分の r 大での漸近形を求めるため、次の積分を考える。

$$\int_0^{k_F} G(k) \cos 2kr \, dk$$

ここで $G(k)$ は k についてゆるやかに変化する関数とする。部分積分により、

$$\frac{1}{2r} \sin 2kr G(k) \Big|_0^{k_F} - \frac{1}{2r} \int_0^{k_F} \sin 2kr G'(k) dk$$

となる。更に部分積分をくり返すと、第2項以下は r^{-2} 、或いはより高次項の展開となるから、 r が大きければ第1項で十分である。従って (2.13) は次のように表わされる。

$$\begin{aligned} \int_0^r \Delta\rho(r) 4\pi r^2 dr &= \frac{2}{\sum_\ell} (2\ell+1) [\delta_\ell(\epsilon_F) \\ &\quad - \frac{1}{2k_F r} \sin \delta_\ell(k_F) \sin(2k_F r + \delta_\ell(k_F) - \ell\pi)] \end{aligned} \quad (2.14)$$

r が大きければ第2項は無視出来て (2.14) は Friedel の sum rule を与える。

(2.14) を r について微分して主要項だけとると

$$\Delta\rho(r) = -\frac{1}{2\pi^2 r^3} \sum_\ell (2\ell+1) \sin \delta_\ell(k_F) \cos(2k_F r + \delta_\ell - \ell\pi) \quad (2.15)$$

となる。これが Friedel oscillation とよばれるものである。積分をフェルミ面までできたことによりおこる振動である。

電気伝導の問題は、不純物ポテンシャルによる伝導電子の散乱問題といえる。平面波が球対称ポテンシャルにより散乱される場合、散乱断面積 $\sigma(\theta)$ は phase shift $\delta_\ell(k)$ を用いて

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{k^2} \left| \sum_\ell (2\ell+1) e^{i\delta_\ell} P_\ell(\cos\theta) \right|^2$$

と書かれる。電気抵抗 R は

$$R = \frac{\hbar k_F N_i}{e^2 N_e} \sigma \quad (2.16)$$

と表わされる。ここで N_i は不純物の数とする。 σ は全散乱断面積で

$$\begin{aligned} \sigma &= 2\pi \int_0^\pi \sigma(\theta) (1 - \cos \theta) \sin \theta \, d\theta \\ &= \frac{4\pi}{k_F^2} \sum_{\ell} \ell \sin^2 \{ \delta_{\ell-1}(\epsilon_F) - \delta_{\ell}(\epsilon_F) \} \end{aligned} \quad (2.17)$$

と計算される。電気抵抗はフェルミ面上の伝導電子の δ_{ℓ} だけで決まる。散乱に寄与するのが唯一つの ℓ だけとすると

$$R = \frac{4\pi\hbar}{e^2 k_F} \frac{N_i}{N_e} (2\ell+1) \sin^2 \delta_{\ell}(\epsilon_F) \quad (2.18)$$

と表わされる。次節で詳細に論じるが、 $\delta_{\ell}(\epsilon)$ の ϵ に対する変化は、不純物準位を ϵ_d とすると次の様になる。 $\epsilon \ll \epsilon_d$ で 0, $\epsilon \sim \epsilon_d$ で急に 0 から π に変わり, $\epsilon = \epsilon_d$ では $\frac{\pi}{2}$, $\epsilon \gg \epsilon_d$ では π になる (図 5 (a))。 $A\ell$ に不純物として ϵ_d 遷移金属を入れたとき

の R の変化を図 3 に示す。 $A\ell(10\mu\Omega\text{cm})$ の中でも不純物原子の近くでは 3d 準位はそれ程影響されず、準位巾が少し広がる位と考えられる。このとき $A\ell$ では $\ell=2$ の伝導電子と強い相互作用をする。 ϵ_d と ϵ_F の相対位置が重要となる。 ϵ_d は不純物原子のもつ 3d 電子数が増すにつれ次第に下げられて ϵ_F よりも高いエネルギーにあって

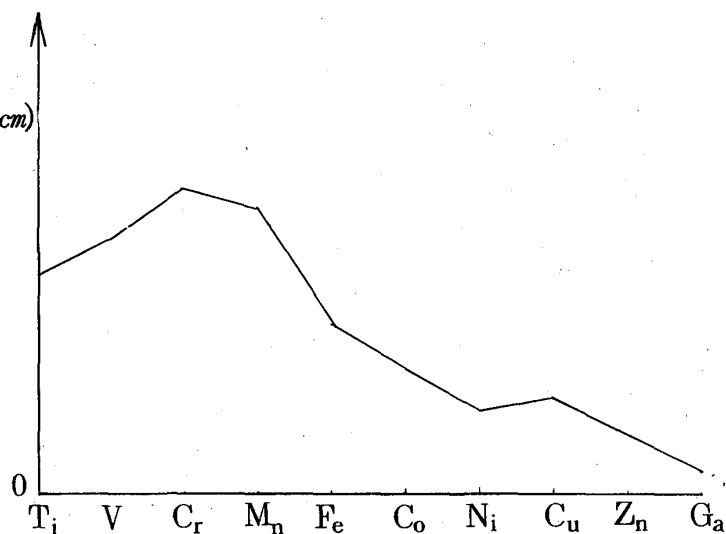


図 3

たものが、 ε_F を通過して、ずっと低いエネルギーに移っていく。 T_i では $\varepsilon_d > \varepsilon_F$ であるから $\delta_\ell(\varepsilon_F) \sim \pi$, $\sin^2 \delta_\ell \sim 0$ となり R は小さい。 C_r や F_e では $\varepsilon_d \simeq \varepsilon_F$ だから $\delta_\ell(\varepsilon_F) \sim \frac{\pi}{2}$, $\sin^2 \delta_\ell \sim 1$ となり R は大きい。 C_u では $\varepsilon_d < \varepsilon_F$, $\delta_\ell(\varepsilon_F) \sim 0$, $\sin^2 \delta_\ell \sim 0$ となり, R は小さくなる。

§3 Anderson model と Wolff model

3.1 Anderson model

系が半径 R の球内にあるとして、無擾動状態を次のように表わす。

$$\phi_{k\ell m} = \sqrt{\frac{2}{R}} k j_\ell(kr) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (3.1)$$

ここで j_ℓ は球ベッセル関数とする。球対称な状態 ($\ell = m = 0$) を考えると,

$$\phi_{k00} = \sqrt{\frac{1}{2\pi R}} \frac{1}{r} \sin kr \quad (3.2)$$

となる。 k のとり得る値は境界条件より

$$k = \frac{\pi}{R} n_k \quad (n_k = 1, 2, \dots) \quad (3.3)$$

と定められる。 d 軌道に対応した状態を ϕ_d とする。系の本当の状態 ψ_m は ϕ_{k00} と ϕ_d を用いて,

$$\psi_m = \sum_k \langle m|k \rangle \phi_{k00} + \langle m|d \rangle \phi_d \quad (3.4)$$

と表わされる。(3.4) の展開は overcomplete だが, そのことを無視する。 ψ_m は Schrodinger 方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V(r) \right) \psi_m = \varepsilon_m \psi_m \quad (3.5)$$

をみたす。ここでポテンシャルに対して,

$$\int \phi_k V \phi_{k'} \equiv 0, \quad \int \phi_k V \phi_d \neq 0$$

と近似してみる。(3.5)に ϕ_{k00}^* をかけて積分すると,

$$\epsilon_k \langle m|k \rangle + \langle m|d \rangle \int \phi_{k00}^* V(r) \phi_d dv = \epsilon_m \langle m|k \rangle \quad (3.6)$$

ϕ_d^* をかけた場合には

$$\epsilon_d \langle m|d \rangle + \sum_{k'} \langle m|k' \rangle \int \phi_d^* V(r) \phi_{k'00} dv = \epsilon_m \langle m|d \rangle \quad (3.7)$$

を得る。

ポテンシャル $V(r)$ として δ 関数型

$$V(r) = V_0 \delta(r) \Omega_a \quad (3.8)$$

とすると,

$$\begin{aligned} \int \phi_{k00}^* V(r) \phi_d dv &= \sqrt{\frac{1}{2\pi R}} k \phi_d(0) V_0 \Omega_a \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi R^3}} V_0 \Omega_a \phi_d(0) \sqrt{\frac{2}{3}} k R \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} V_{sd} Q_k \end{aligned} \quad (3.9)$$

ここで

$$\begin{aligned} V_{sd} &= V_0 \sqrt{\Omega_a} \phi_d(0) \\ Q_k &= \sqrt{\frac{2}{3}} k R \end{aligned} \quad (3.10)$$

とする。(3.9)を(3.6)(3.7)に代入して

$$\epsilon_k \langle m|k \rangle + \langle m|d \rangle \frac{1}{\sqrt{N}} V_{sd} Q_k = \epsilon_m \langle m|k \rangle \quad (3.11)$$

$$\epsilon_d \langle m|d \rangle + \sum_{k'} \langle m|k' \rangle \frac{1}{\sqrt{N}} V_{sd} Q_{k'} = \epsilon_m \langle m|d \rangle \quad (3.12)$$

を得る。(3.11) より,

$$\langle m|k \rangle = \langle m|d \rangle \frac{V_{sd}}{\sqrt{N}} Q_k \frac{1}{\epsilon_m - \epsilon_k}$$

これを(3.12)に代入すれば

$$\frac{1}{N} V_{sd}^2 \sum_k \frac{Q_k^2}{\epsilon_m - \epsilon_k} = \epsilon_m - \epsilon_d \quad (3.13)$$

という関係式を得る。この両辺を
図4(a)にグラフで示す。二つの曲線の交点から ϵ_m が決まる。
図4(b)に求めた ϵ_m と ϵ_k との
対応を示す。 ϵ_m の数は ϵ_k より
も1つ多く、 ϵ_d 付近に1つふえている。

(3.13) を ϵ_m について解こう。 ϵ_m がもとの ϵ_k からどれだけずれるかを考える。エネルギーはいつも $\hbar^2 k^2 / 2m_0$ と書かれ、 ϵ_k は $k = (\pi/R) n_k$ で与えられるから、

$$kR + \delta = \pi m$$

$$(3.14)$$

図 4

とおこう。すると ϵ_m は次のように表わされる。

$$\epsilon_m = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\pi}{R} \right)^2 \left(m - \frac{\delta_m}{\pi} \right)^2 \quad (3.15)$$

これを(3.13)に代入し、 δ_m について解を求める。(3.13)の左辺の k 和は n 和でおきかえられ、さらにそれを二つの部分にわけると、

$$\frac{1}{N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Q_n^2}{\epsilon_m - \epsilon_n} = \frac{1}{N} \sum_{n=m-M}^{m+M} \frac{Q_n^2}{\epsilon_m - \epsilon_n} + \mathcal{P} \int \frac{\rho(\epsilon)}{\epsilon_m - \epsilon} d\epsilon \quad (3.16)$$

第1項は n が m に近いところを集めてある。第2項はそれ以外のところで、所謂主値積分になる。(3.10)で定義される Q_n には、

$$\sum_n Q_n^2 = N \int \rho(\epsilon) d\epsilon \quad (3.17)$$

という関係が成立するから、和を積分形にし主値積分の記号 $\mathcal{P}$ をつけてある。(3.16)

の右辺第1項は(3.15)を代入し、 $\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\pi}{R}\right)^2 n_k^2$ となることと、

$$\sum_{n=-M}^M \frac{1}{n + \frac{\delta}{\pi}} = \pi \cot \delta \quad (M \rightarrow \infty)$$

という関係式を用いると、

$$-\rho(\epsilon_m) \pi \cot \delta_m$$

となる。従って δ_m に対する方程式

$$\tan \delta_m = \frac{\pi V_{sd}^2 \rho(\epsilon_m)}{\epsilon_d - \epsilon_m + V_{sd}^2 \mathcal{P} \int \frac{\delta(\epsilon)}{\epsilon_m - \epsilon} d\epsilon} \quad (3.18)$$

が導かれる。(3.18)の右辺では ϵ_m 内のphase shiftは無限小とみなし、 ϵ_m を無擾動エネルギーでおきかえ、主値積分項は小さな定数となるから無視する。 $\pi V_{sd}^2 \rho \equiv \Gamma$ とすると、

$$\tan \delta_m = \frac{\Gamma}{\epsilon_d - \delta_m} \quad (3.19)$$

と表わされる。状態密度の変化は(2.7)より、

$$\Delta\rho(\epsilon_m) = \frac{1}{\pi} \frac{d\delta_m}{d\epsilon_m} = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\epsilon_d - \epsilon_m)^2 + \Gamma^2} \quad (3.20)$$

となり, Lorentzian である。(δ は (3.14) で定義され, これは (2.5) と同じであるから (2.7) を用いることが出来る。) δ_m と $\Delta\rho(\epsilon_m)$ を図5に示す。 δ_m は ϵ_d 付近で急に 0 から π に変わる。これは $\epsilon_m \simeq \epsilon_d$ で共鳴 ($\delta_m = \frac{\pi}{2}$) がおきているためである。図4(b)で ϵ_d 付近に ϵ_m の状態が1コふえるのもこの事による。

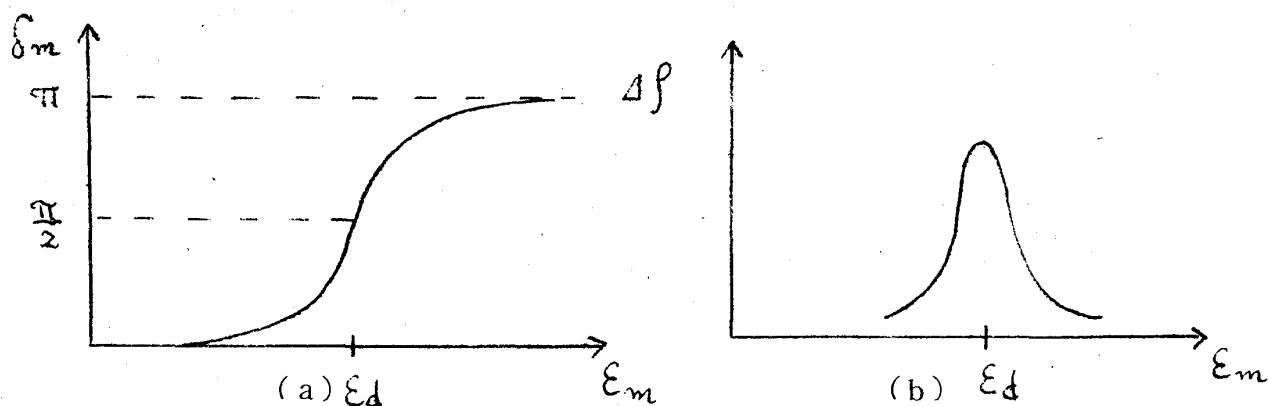


図 5

3.2 Wolff model

ψ_m に ϕ_d を混ぜず, 不純物の効果は $\int \phi_k V \phi_{k'}$ からとり入れる。(3.5)をみたす ψ_m を次のように表わす。

$$\psi_m = \sum_k \langle m|k \rangle \phi_{k00} \quad (3.21)$$

(3.5) に ϕ_{k00}^* をかけて積分すると,

$$\epsilon_k \langle m|k \rangle + \sum_{k'} \langle m|k' \rangle V_0 \Omega_a \frac{k k'}{2\pi R} = \epsilon_m \langle m|k \rangle \quad (3.22)$$

となる。ここで $V(r)$ として (3.8) を用いた。これより,

$$(\epsilon_m - \epsilon_k) \langle m | k \rangle = \frac{V_0}{N} Q_k \sum_{k'} Q_{k'} \langle m | k' \rangle$$

を得る。両辺に Q_k をかけて k について和をとれば

$$\sum_{k'} Q_{k'} \langle m | k' \rangle = \sum_k \frac{V_0}{N} Q_k^2 \frac{1}{\epsilon_m - \epsilon_k} \sum_{k'} Q_{k'} \langle m | k' \rangle$$

と表わされる。従って ϵ_m は

$$1 = \frac{V_0}{N} \sum_k \frac{Q_k^2}{\epsilon_m - \epsilon_k} \quad (3.23)$$

という式から求められる。

前節で述べた方法に従って、 δ_m についての方程式を求めると、

$$\tan \delta_m = - \frac{\pi V_0 \rho(\epsilon_m)}{1 - V_0 \mathcal{P} \int \frac{\rho(\epsilon)}{\epsilon_m - \epsilon} d\epsilon} \quad (3.24)$$

前節と同じく、右辺で ϵ_m を無擾動エネルギーでおきかえ、主値積分項は ϵ_m がバンド端でない限り、1 に比べて小さな値であるから、

$$\tan \delta_m = - \pi V_0 \rho(\epsilon_m) \quad (3.25)$$

と書ける。

§ 4 s-d 相互作用

4.1 局在スピン

不純物原子が不完全殻をもつとする。Hund の法則から、不完全殻電子のスピンは、スピン能率の合成が大きくなる様に配向する。金属内においても、孤立原子と同様に、その原子に局在した磁気能率をもつ場合を考えよう。不純物のもつ局在スピン $\vec{s}$ と伝導電子のスピンとの相互作用を次のように表わす。

$$H' = - \frac{J}{N} \sum_{kk'} [(a_{k'\uparrow}^* a_{k\uparrow} - a_{k'\downarrow}^* a_{k\downarrow}) S_z + a_{k'\uparrow}^* a_{k\downarrow} S_- + a_{k'\downarrow}^* a_{k\uparrow} S_+] \quad (4.1)$$

これが所謂 s-d 相互作用と呼ばれるものである。ここで a_k^* , a_k は伝導電子の生成, 消滅演算子, $S_{\pm} = S_x \pm i S_y$, J は結合定数とする。 $\hbar=1$ とする。

無摂動ハミルトニアンは, 伝導電子への磁場の効果は考えずに

$$H_0 = \sum_{k \sigma} \epsilon_k a_{k\sigma}^* a_{k\sigma} - 2 \mu H S_z \quad (4.2)$$

とする。 H_0 の基底状態 $|\Phi_0\rangle$ は, 伝導電子がフェルミ球をみたし ($|F\rangle$), 局在スピンの $S_z = S$ である ($|S\rangle$) ような状態である。すなわち,

$$|\Phi_0\rangle = |F\rangle |S\rangle \quad (4.3)$$

これに §1 の摂動論を適用してみよう。(1.7) より

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 + \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Phi_n | H' | \Phi_0 \rangle|^2}{(E_0 - E_n)^2} \quad (4.4)$$

(4.1) の H' の形に注意すれば, 次の3つの励起過程を考えるだけでよい。

$$\begin{aligned} \textcircled{1} \quad k\uparrow \rightarrow k'\uparrow, \quad \langle \Phi_n | H' | \Phi_0 \rangle &= -\frac{J}{N} S, \quad E_0 - E_n = \epsilon_k - \epsilon_{k'} \\ \textcircled{2} \quad k\downarrow \rightarrow k'\downarrow, & \quad +\frac{J}{N} S, \quad \epsilon_k - \epsilon_{k'} \\ \textcircled{3} \quad k\downarrow, S \rightarrow k'\uparrow, S-1 & \quad -\frac{J}{N} \sqrt{2S} \quad \epsilon_k - \epsilon_{k'} - 2\mu H \end{aligned}$$

従って (4.4) は

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 + \left(\frac{J}{N}\right)^2 \sum_{\substack{k < \\ k' >}} \left[\frac{2S^2}{(\epsilon_k - \epsilon_{k'})^2} + \frac{2S}{(\epsilon_k - \epsilon_{k'} - 2\mu H)} \right] \quad (4.5)$$

と表わされる。 S_z の平均は (1.6) より

$$\langle S_z \rangle = \frac{\langle \Psi | S_z | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (4.6)$$

で与えられる。分子を計算すると,

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi | S_z | \Psi \rangle &= \langle \Phi_0 | S_z | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | H' \frac{1-P}{E_0 - H_0} S_z \frac{1-P}{E_0 - H_0} H' | \Phi_0 \rangle + \dots \\
 &= S + \sum_{\substack{k < \\ k' >}} \left(-\frac{J}{N} S \right) \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} S \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} \left(-\frac{J}{N} S \right) \\
 &\quad + \sum \left(+\frac{J}{N} S \right) \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} S \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} \left(+\frac{J}{N} S \right) \\
 &\quad + \sum \left(-\frac{J}{N} \sqrt{2S} \right) \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_{k'} - 2\mu H} (S-1) \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_{k'} - 2\mu H} \dots \\
 &\quad \dots \left(-\frac{J}{N} \sqrt{2S} \right) \quad (4.7)
 \end{aligned}$$

となる。3番目の励起過程の $S-1$ の -1 の部分が $\langle S_z \rangle$ に残ってくる。S という内部自由度のある問題を扱っているからで、これまでの static なポテンシャルの場合と異なる。(4.6) より

$$\begin{aligned}
 \langle S_z \rangle &= S - \frac{2J^2 S}{N^2} \sum_{\substack{k < \\ k' >}} \frac{1}{(\epsilon_{k'} - \epsilon_k + 2\mu H)^2} \\
 &= S - 2J^2 S \int_0^{\frac{1}{2}} d\epsilon' \int_0^0 d\epsilon \frac{\rho(\epsilon) \rho(\epsilon')}{\epsilon' - \epsilon + 2\mu H} \quad (4.8)
 \end{aligned}$$

となる。これは $H=0$ のとき対数発散する。ここで(1.9)の關係を用い、フェルミ準位を ϵ の原点にとる。このとき状態密度 $\rho(\epsilon)$ を、

$$\rho(\epsilon) = \begin{cases} \rho & -D \leq \epsilon \leq D \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4.9)$$

とおく。2D は伝導電子のバンド巾である。従って(4.8)(4.9)より、

$$\langle S_z \rangle = S + 2J^2 \rho^2 S \log \frac{2\mu H}{D} \quad (4.10)$$

となる。 $|J\rho|$ 小として摂動展開を行えば、

$$\begin{aligned}\langle S_z \rangle &= S + 2J^2 \rho^2 S \log \frac{2\mu H}{D} \left\{ 1 + 2J\rho \log \frac{2\mu H}{D} + (2J\rho \log \frac{2\mu H}{D})^2 + \dots \right\} \\ &= S + \frac{2J^2 \rho^2 S \log \frac{2\mu H}{D}}{1 - 2J\rho \log \frac{2\mu H}{D}}\end{aligned}\quad (4.11)$$

と表わされる。この結果を図6に示す。 $J < 0$ のとき、 $2\mu H = D e^{\frac{1}{2J\rho}}$ で $\langle S_z \rangle$ が発散する。これは、摂動展開の中で $(J\rho)^n (\ell_n)^n$ という項だけ集めて、他の $(J\rho)^{n+m} (\ell_n)^n$ というような項を残して (4.11) を導いたからと考えられる。

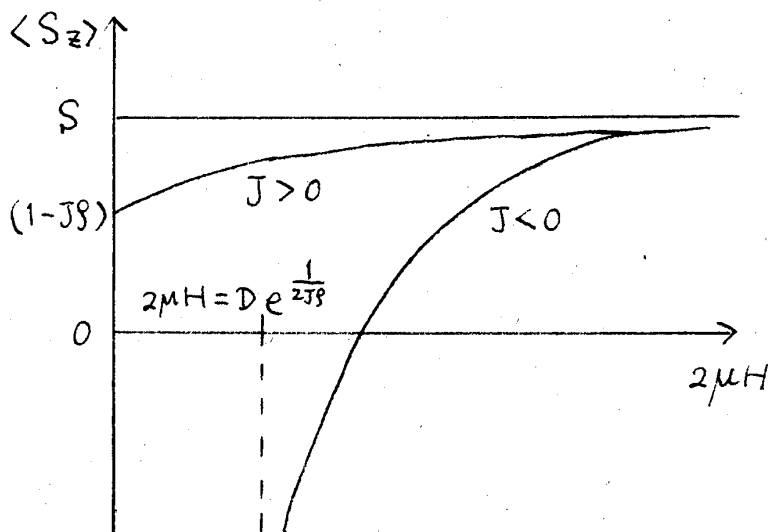


図 6

4.2 電気抵抗

フェルミ球外での $k \uparrow \rightarrow k' \uparrow$ なる散乱を考える。散乱の前後でフェルミ球と局在スピン $S_z = M(\langle S \rangle)$ の状態は変化しない場合を考える。散乱を2次Born近似で考え、次の行列要素を求める。

$$\langle \Phi_f | H' | \Phi_i \rangle = -\frac{J}{N} M \quad (4.12)$$

$$\sum_n \langle \Phi_f | H' | \Phi_n \rangle \frac{1}{E_i - E_n} \langle \Phi_n | H' | \Phi_i \rangle \quad (4.13)$$

(4.13) は次の4つの励起過程から求められる。

- ① $k \uparrow \rightarrow k'' \uparrow \rightarrow k' \uparrow$ $\left(-\frac{J}{N} M \right)^2 \frac{1 - f(\epsilon_{k''})}{\epsilon_k - \epsilon_{k''}}$
- ② $k'' \uparrow \rightarrow k' \uparrow, k \uparrow \rightarrow k'' \uparrow$ $- \left(-\frac{J}{N} M \right)^2 \frac{f(\epsilon_{k''})}{\epsilon_{k''} - \epsilon_{k'}}$

$$\textcircled{3} \quad k \uparrow M \rightarrow k'' \downarrow M+1 \rightarrow k' \uparrow M$$

$$\left(-\frac{J}{N} \sqrt{(S-M)(S+M+1)} \right)^2 \frac{1-f(\epsilon_{k''})}{\epsilon_k - \epsilon_{k''} + 2\mu H}$$

$$\textcircled{4} \quad k'' \downarrow M \rightarrow k' \uparrow M-1, \quad k \uparrow M-1 \rightarrow k'' \downarrow M$$

$$-\left(-\frac{J}{N} \sqrt{(S+M)(S-M+1)} \right)^2 \frac{f(\epsilon_{k''})}{\epsilon_{k''} - \epsilon_{k'} - 2\mu H}$$

②と④ではまずフェルミ球内の k'' 電子が終状態に移る。そのため行列要素に一符号がつく。 $f(\epsilon_k)$ はフェルミ分布関数である。 $\epsilon_k = \epsilon_{k'}$ であるから (4.13) は次のように表わされる。

$$\frac{J^2}{N^2} \sum_{k''} \left[\frac{M^2}{\epsilon_k - \epsilon_{k''}} + (S^2 - M^2 + S) \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_{k''} + 2\mu H} + 2M \frac{f(\epsilon_{k''})}{\epsilon_k - \epsilon_{k''} + 2\mu H} \right] \quad (4.14)$$

k'' についての和を (1.9) を用いて積分になおし, (4.9) を代入する。 $\epsilon_k, 2\mu H$ は D に比べて十分小さいと考えると, (4.14) の最初の2項は無視できる。結局 (4.12) と (4.13) の和は次のように表わされる。

$$-\frac{JM}{N} \left\{ 1 + 2J\rho \log \left| \frac{\epsilon + 2\mu H}{D + \epsilon + 2\mu H} \right| \right\}$$

これは磁場が0の場合には,

$$-\frac{JM}{N} \left(1 + 2J\rho \log \left| \frac{\epsilon}{D} \right| \right) \quad (4.15)$$

$k \uparrow \rightarrow k' \uparrow$ という散乱の遷移確率 W は (4.15) の絶対値の2乗に比例し,

$$W \propto \left(1 + 4J\rho \log \left| \frac{\epsilon}{D} \right| \right)$$

となる。電気抵抗は W に比例するから, 2次 Born 近似で電気抵抗 R は

$$R = R_0 \left(1 + 4J \log \frac{kT}{D} \right) \quad (4.16)$$

と表わされる。ここで, 電気抵抗にはフェルミ面の近傍 kT の範囲の電子が寄与するか

近藤 淳

ら $\epsilon \sim kT$ とおいた。 $T \rightarrow 0$ で (4.16) は対数発散する。摂動展開の高次項の内 $J \rho \ell_n$ のべきの形のものだけとり入れると、

$$R = \frac{R_0}{(1 - 2J \rho \log \frac{kT}{D})^2} \quad (4.17)$$

を得る。この結果を図7に示す。

$J < 0$ のとき $kT = D e^{\frac{1}{2J\rho}}$ で R は対数発散する。これは残りの $(J\rho)^{n+m} (\ell_n)^n$ のような高次項をとり入れると解消されると予想される。

T が十分大きい場合、格子による R が支配的であり、それは T とともに増大する。 $J < 0$ のとき (4.17) は T とともに減少するから、この2つの曲線を接続すると抵抗最小が導かれる。

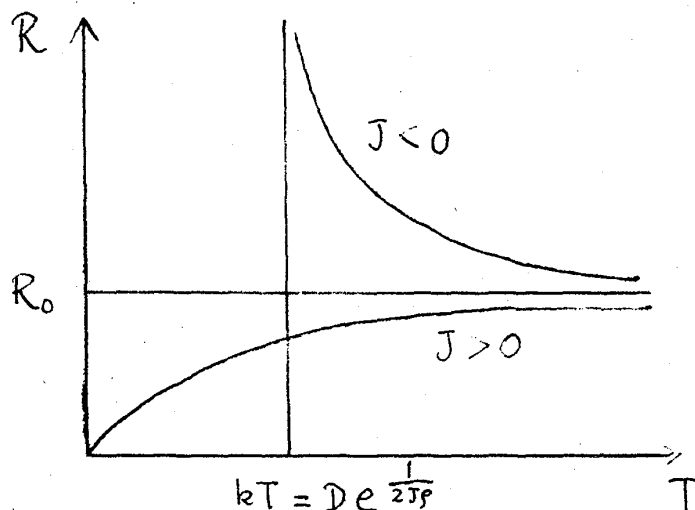


図 7

4.3 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida 相互作用

上向きスピンをもつ伝導電子の波動場は

$$\psi_{\uparrow}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} a_{\vec{k}\uparrow}, \quad (4.18)$$

点 r における密度演算子は

$$\begin{aligned} \psi_{\uparrow}^*(\vec{r}) \psi_{\uparrow}(\vec{r}) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} a_{\vec{k}\uparrow}^* a_{\vec{k}'\uparrow} \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{q}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d_{\uparrow}(\vec{q}) \end{aligned} \quad (4.19)$$

と表わされる。ここで、

$$d_{\uparrow}(q) = \sum_k a_{k\uparrow}^* a_{k+q\uparrow} \quad (4.20)$$

とする。 $d_{\uparrow}(q)$ の平均を H' の 1 次までの近似で考えると、

$$\begin{aligned} \langle d_{\uparrow}(q) \rangle &= \langle \Phi_0 | d_{\uparrow}(q) | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | d_{\uparrow}(q) \frac{1-P}{E_0-H_0} H' | \Phi_0 \rangle \\ &\quad + \langle \Phi_0 | H' \frac{1-P}{E_0-H_0} d_{\uparrow}(q) | \Phi_0 \rangle \\ &= \delta_{q,0} N_e - \sum_k \frac{JM}{N} \frac{f_k(1-f_{k+q})}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} - \sum_k \frac{JM}{N} \frac{f_{k+q}(1-f_k)}{\epsilon_{k+q} - \epsilon_k} \\ &= \delta_{q,0} N_e - \frac{2JM}{N} \sum_k \frac{f_k}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} \\ &= \delta_{q,0} N_e + JM \frac{m_0 \Omega k_F}{4\pi^2 \hbar^2} F(q) \end{aligned} \quad (4.21)$$

$$F(q) = 1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \ell n \left| \frac{q+2k_F}{q-2k_F} \right| \quad (4.22)$$

となる。但し $S_z = M$ とした。

$F(q)$ は図 8 に示すように

$q = 2k_F$ で微分が発散し、 $q \rightarrow$ 大で q^{-2} に比例する。

(4.21) をフーリエ逆変換すると $\langle \psi_{\uparrow}^*(\vec{r}) \psi_{\uparrow}(\vec{r}) \rangle$ を得る。そのため $F(q)$ の変換を考える。

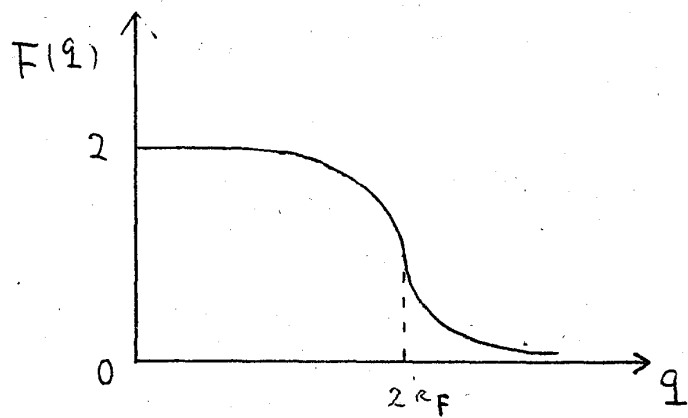


図 8

$$\begin{aligned}\sum_{\mathbf{q}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} F(\mathbf{q}) &= \frac{\Omega}{8\pi} \int q^2 dq \sin\theta d\theta d\varphi e^{-iqr\cos\theta} F(\mathbf{q}) \\ &= \frac{\Omega}{4\pi^2 i r} \int_{-\infty}^{\infty} q F(q) e^{+iqr} dq\end{aligned}$$

Van Vleck の方法でこの積分を

評価する。図9のような積分路を

考え、 $\tilde{F}(q)$ を $F(q)$ の $\log$ の
中の絶対値記号のない関数とする

と $\int_{c+c'} q \tilde{F} e^{iqr} dq = 0$ とい

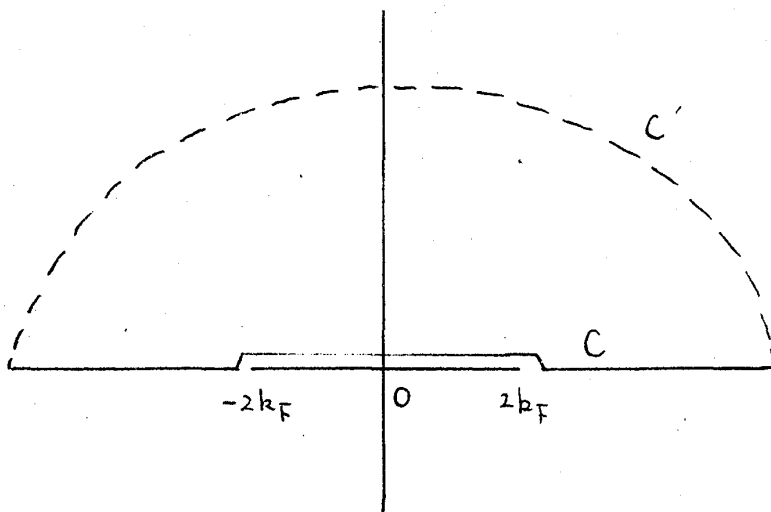
うことから、

$$\int_{-\infty}^{\infty} = \int_c = \int_{c+c'}$$

$$= \int_{c+c'} q (F - \tilde{F}) e^{iqr} dq$$

$$= \int_{-2k_F}^{2k_F} q \cdot \pi i \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} e^{iqr} dq$$

図 9



となる。この積分は簡単にできて、これから J の 1 次までの近似で

$$\langle \psi_{\uparrow}^*(\vec{r}) \psi_{\uparrow}(\vec{r}) - \psi_{\downarrow}^*(\vec{r}) \psi_{\downarrow}(\vec{r}) \rangle$$

$$= -12\pi J \rho M \frac{N_e}{\Omega} \left[\frac{\cos 2k_F r}{(2k_F r)^3} - \frac{\sin 2k_F r}{(2k_F r)^4} \right] \quad (4.23)$$

という表式を得る。この式は、不純物の局在スピンにより伝導電子に誘起されるスピン分極が一様ではなく、不純物から遠ざかるにつれて振動しながら減少していくことを意味する。これが Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida の理論である。(4.23) の振動は static ポテンシャル V のまわりの密度の振動, Friedel oscillation

(2.15) に対応するものである。

J について2次までの近似では, (4.23) の右辺に $(1 - 2J\rho \log 2k_F r)$ という因子がかかる。

§ 5 金属の光吸収スペクトル

5.1 Anderson の直交定理

金属の内殻電子が光を吸収して, 伝導帯へたたき上げられることなく, その原子にとどまる場合 (内部励起) を考える。この励起が起ると伝導電子との相互作用

$$H' = \frac{V_0}{N} \sum_{kk'} a_k^* a_{k'} \quad (5.1)$$

が新たにつけ加わるものとする。 $H_0 + H'$ の本当の状態 (1.3) は, 無摂動状態 $|\Phi_0\rangle$ により (1.4) のように規格化されている。ここで1に規格化される系の状態を

$$|\Psi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{\langle\Psi|\Psi\rangle}} |\Psi\rangle \quad (5.2)$$

と定義する。 $|\Phi_0\rangle$ との内積は次のようになる。

$$\langle\Phi_0|\Psi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{\langle\Psi|\Psi\rangle}} \quad (5.3)$$

或いは

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = \frac{1}{\langle\Phi_0|\Psi'\rangle^2} \quad (5.4)$$

となる。

§ 1 でのべたように (5.3) の右辺の $\langle\Psi|\Psi\rangle$ は発散するが, static なポテンシャルの場合には物理量にはこの発散は現われなかった。しかし上にのべた光吸収の問題では (5.3) の左辺の量が吸収のマトリクス要素に現われる。従って $\langle\Psi|\Psi\rangle$ の発散が物理量にきいてくる。Anderson はこの $\langle\Phi_0|\Psi'\rangle$ を計算した。 $|\Psi'\rangle$ は $H_0 + H'$ の規格化された解であるから, § 3 で求めた1電子波動関数 ψ で表わされる。

多電子系の状態 $|\Phi_0\rangle$, $|\Psi'\rangle$ は §3 の 1 電子波動関数 φ, ψ の完全系を用いて Slater 行列で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} |\Phi_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det |\varphi_{k\ell m}| \\ |\Psi'\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det |\psi_{k\ell m}| \end{aligned} \right\} \quad (5.5)$$

ここでは, $\ell=m=0$ の球対称な場合を考え, 球対称な電子数を N_s とすると,

$$\left. \begin{aligned} |\Phi_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_s!}} \det |\varphi_{k00}| \\ |\Psi'\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_s!}} \det |\psi_{k00}| \end{aligned} \right\} \quad (5.6)$$

$\varphi_{k00} = \varphi_n$, $\psi_{k00} = \psi_n$ とすると §3 より,

$$\begin{aligned} \varphi_n &= \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \frac{\sin \kappa_n r}{r} & \kappa_n R &= n\pi \\ \psi_n &= \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \frac{\sin(k_n + \delta_n)}{r} & k_n R + \delta_n &= n\pi \\ & & (n=1, 2, \dots, N_s) & \end{aligned} \quad (5.7)$$

1 電子の overlak integral Sum は,

$$\begin{aligned} S_{nm} &= \int \varphi_n \psi_m dv = \frac{4\pi}{2\pi R} \int_0^R \sin \kappa_n r \sin(k_m r + \delta_m) dr \\ &= \frac{1}{R} \sin \delta_m \left(\frac{1}{\kappa_n + k_m} + \frac{1}{\kappa_n - k_m} \right) \\ &\sim \frac{\frac{1}{\pi} \sin \delta_m}{n + m + \frac{\delta_m}{\pi}} \end{aligned} \quad (5.8)$$

と表わされる。ここで (5.8) の上の式で、第 1 項は後に大きい寄与を与えないので無視する。これより $|\Phi_0\rangle$ と $|\Psi'\rangle$ の内積は、

$$\langle \Phi_0 | \Psi' \rangle = |S_{nm}| = \prod_{m=1}^{N_s} \frac{1}{\pi} \sin \delta_m \det \left| \frac{1}{n+m+\frac{\delta_m}{\pi}} \right| \quad (5.9)$$

となる。ここで公式

$$\det \left| \frac{1}{a_n + b_m} \right| = \frac{\prod_{n>m} (a_n - a_m)(b_n - b_m)}{\prod_{n,m} (a_n + b_m)}$$

を用いると、

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \Psi' \rangle &= \prod_{m=1}^{N_s} \left(\frac{\sin \delta_m}{\delta_m} \right) \prod_{n>m} \frac{1 - \frac{\delta_n - \delta_m}{\pi(n-m)}}{\left(1 + \frac{\delta_m}{\pi(n-m)}\right) \left(1 - \frac{\delta_n}{\pi(n-m)}\right)} \\ &= \exp \left\{ \sum_m \log \frac{\sin \delta_m}{\delta_m} + \sum_{n>m} \left[\log \left(1 - \frac{\delta_n - \delta_m}{\pi(n-m)}\right) - \log \left(1 + \frac{\delta_m}{\pi(n-m)}\right) - \log \left(1 - \frac{\delta_n}{\pi(n-m)}\right) \right] \right\} \\ &\cong \exp \left\{ -\frac{1}{\pi^2} \left[\sum_{n=1}^{N_s} \delta_n^2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} + \frac{1}{2} \sum_{n>m} \left\{ \frac{(\delta_n - \delta_m)^2}{(n-m)^2} - \frac{\delta_m^2 + \delta_n^2}{(n-m)^2} \right\} \right] \right\} \\ &\cong \exp \left\{ -\frac{1}{2\pi^2} \sum_{n=1}^{N_s} \delta_n^2 \left(\sum_{m=n}^{\infty} \frac{1}{m^2} + \sum_{m=N_s-n+1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \right) \right\} \\ &\cong \exp \left\{ -\frac{1}{2\pi^2} \sum_{n=1}^{N_s} \delta_n^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{N_s - n + 1} \right) \right\} \end{aligned}$$

となる。 δ_n はバンドの底では小さく、フェルミ面付近で大きいから、 $\frac{1}{n}$ の項の寄与は小さい。従って (5.9) は、

$$\langle \Phi_0 | \Psi' \rangle = \exp \left\{ -\frac{1}{2\pi^2} \delta^2 (\epsilon_F) \log N_s \right\} \quad (5.10)$$

と表わされる。ここで省略した項はすべて $\log N_s$ より低次である。 $N_s \rightarrow$ 大とすると $\langle \Phi_0 | \Psi' \rangle = 0$ 。すなわち、無摂動状態は摂動ポテンシャル (5.1) のある状態とは直交する。これが Anderson の直交定理である。

$\langle \Psi | \Psi \rangle$ は (1.7) より

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 + V_0^2 \rho^2 \log N_s + \dots$$

$$\simeq e^{V_0^2 \rho^2 \log N_s}$$

と表わせる。(5.4) (5.10) より

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \frac{1}{\langle \Phi_0 | \Psi' \rangle^2} = e^{\frac{1}{\pi^2} \delta^2 \log N_s} \quad (5.11)$$

となるから、 δ に対して (3.25) を用いれば ($|V_0 \rho| \ll 1$)、両者は一致する。

5.2 Hopfield の理論

(5.1) の相互作用のため、フェルミ面内の電子が励起され、電子正孔対励起が起る。static なポテンシャルの場合には多励起という捉え方をしなくても問題は正確にとけた。しかし金属の光吸収の問題を考える時は対励起を考えることは有用である。これは Schotte - Schotte がはじめに行った。ここでは Hopfield の定性的な議論に従う。

対励起の一次結合により normal mode が求められたとする。そのうちの一つをとると、そのポテンシャルエネルギーは V_0 のないときは図 10 の Φ_0 曲線のようになり、 V_0 のあるときは Ψ' 曲線のようになるだろう。 Φ_0 曲線の基底状態には Ψ' 曲線の基底状態と励起状態が (摂動論により) 夫々

$$1 - \left\{ \left(\frac{V_0}{N} \right) \right\}^2, \quad \left\{ \left(\frac{V_0}{N} \right) \right\}^2 \quad (5.12)$$

だけ混っている。ここに E は固有エネルギーである。

従って、

$$\langle \Phi_0 | \Psi' \rangle = \Pi$$

(normal mode)

$$\begin{aligned} & \left(1 - \frac{1}{2} \frac{V_0^2}{N^2} \frac{1}{E^2} \right) \\ & - \sum \frac{1}{2} \frac{V_0^2}{N^2} \frac{1}{E^2} \\ & = e \end{aligned}$$

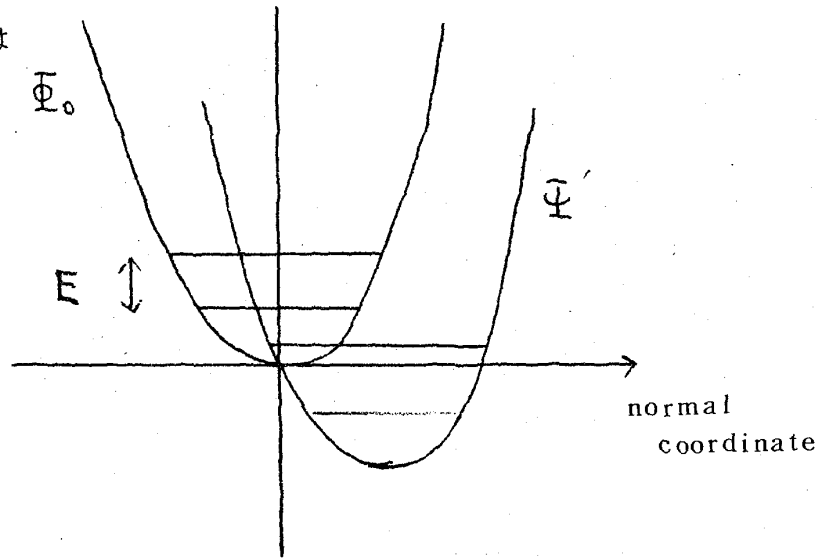


図 10

となり、 E と $E+dE$ の間に

固有エネルギーをもつ mode

の数は (mode の数を数えるには一次結合の形が判らなくてもよい)

$$N \rho dE \quad N \rho E = N^2 \rho^2 E dE$$

であるから、

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \Psi' \rangle &= \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int \frac{V_0^2}{N^2} \frac{1}{E^2} N^2 \rho^2 E dE \right\} \\ &= \exp \left\{ -\frac{1}{2} V_0^2 \rho^2 \int_0^D \frac{dE}{E} \right\} \end{aligned} \quad (5.13)$$

をうる。積分の下限は本当は 0 ではなく、 D/N 程度であるから Anderson の結果と一致する。

そこで光吸収 (内部励起) の問題を考える。光吸収の threshold の値を ω_{01} としよう。これは原子が内部励起され電子系が Φ_0 から Ψ' へ移った時のエネルギーである。しかし内部励起されると (5.1) の H' が電子系に働くようになるから、電子系が Φ_0 から Ψ' の励起状態に移ることもありうる。このとき吸収線の位置は $\omega_{01} + E$ にある。従って (5.12) から吸収線の形は

$$f_E(\omega) \equiv \left\{ 1 - \left\{ \frac{\left(\frac{V_0}{N} \right)}{E} \right\}^2 \right\} \delta(\omega - \omega_{01}) + \left\{ \frac{\left(\frac{V_0}{N} \right)}{E} \right\}^2 \delta(\omega - \omega_{01} - E) \quad (5.14)$$

となる。normal mode は沢山ある。 E_1 と E_2 の mode があれば ω_{01} , $\omega_{01} + E_1$, $\omega_{01} + E_2$, $\omega_{01} + E_1 + E_2$ に吸収線が出る。その各々の強度は (5.12) から直ちに判るが、その和は

$$\int f_{E_1}(\omega') f_{E_2}(\omega - \omega') d\omega' \quad (5.15)$$

となることがすぐ判る。即ち $f_E(\omega)$ の convolution となるが、mode の数がいくら多くても吸収線の形は全部の convolution である。そこでそのフーリエ変換は各フーリエ成分の積である。 $f_E(\omega)$ のフーリエ成分は、

$$e^{-i\omega_{01}t} \left\{ 1 + \frac{V_0^2}{N^2} \frac{1}{E^2} (e^{-iEt} - 1) \right\}$$

となる。すべての normal mode を考えて、フーリエ成分の積をつくると、

$$\begin{aligned} & e^{-i\omega_{01}t} \prod_i \left\{ 1 + \frac{V_0^2}{N^2} \frac{1}{E_i^2} (e^{-iE_i t} - 1) \right\} \\ &= e^{-i\omega_{01}t} \cdot \exp \left\{ \sum_i \frac{V_0^2}{N^2} \frac{1}{E_i^2} (e^{-iE_i t} - 1) \right\} \\ &= e^{-i\omega_{01}t} \cdot \exp \left\{ \int_0^D V_0^2 \rho^2 \frac{1}{E} (e^{-iEt} - 1) dE \right\} \quad (5.16) \end{aligned}$$

$E \lesssim \frac{1}{t}$ では $(e^{-iEt} - 1)/E \sim \text{const.}$ だから重要ではなく、 $E > \frac{1}{t}$ では e^{-iEt} は無視できるから、(5.16) は、

$$e^{-i\omega_{01}t} \cdot \exp \left\{ -\int_{1/t}^D V_0^2 \rho^2 \frac{1}{E} dE \right\} = e^{-i\omega_{01}t} e^{-V_0^2 \rho^2 \log Dt}$$

となる。これをフーリエ逆変換することより吸収スペクトル $I(\omega)$ は、

$$I(\omega) \propto \frac{1}{(\omega - \omega_{01})^2 + V_0^2 \rho^2} \quad (5.17)$$

となる。この結果を図 11 に示す。
 $|V_0 \rho| < 1$ のとき、 $\omega = \omega_{01}$ で
 ベキ発散する。もともと ω_{01} にあ
 った δ 関数型の吸収が、金属電子の
 対励起を同時に伴うため、高エネル
 ギー側へひろがったのである。 ω_{01}
 における強度 (δ 関数型としたとき
 その係数) は $|\langle \Phi_0 | \Psi' \rangle|^2$ に
 比例し、0 である。

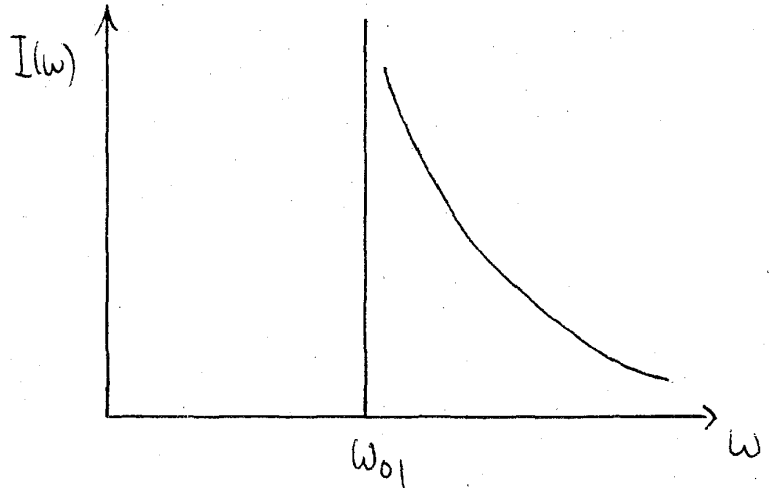


図 11

5.3 Mahan の理論

光吸収により内殻電子が伝導帯へたたき上げられるとき、内殻準位にできる局在した正孔により伝導電子が散乱されるとする。内殻電子の消滅・生成演算子を b, b^* とする。相互作用は次のようになる。

$$H'' = \frac{W}{\sqrt{N}} \sum_k a_k^* b e^{-i\omega t} + \text{c. c.} \quad (5.18)$$

$$H' = \frac{V_0}{N} \sum_{k, k'} a_k^* a_{k'} b b^* \quad (5.19)$$

H'' は光子 $\hbar\omega$ をすって内殻電子が伝導帯に移り 或いはその逆の過程がおこることを示し、 H' は内殻準位に正孔がある場合だけ散乱がおこるようになっている。

E_0 にある内殻電子が光子 $\hbar\omega$ をすって伝導帯の状態 $|k_0\rangle$ に移る過程を考える。
初期状態 $|i\rangle$ と終状態 $|f\rangle$ は次のように表わされる。

$$|i\rangle = |F\rangle |b\rangle |1\rangle \quad E_F + E_0 + \hbar\omega$$

$$|f\rangle = |F\rangle |k_0\rangle |1\rangle \quad E_F + \epsilon_{k_0}$$

ここで $|1\rangle$ は光子が1コある状態とする。光吸収を1次摂動で扱い、最低次では、

$$\langle f | H'' | i \rangle = \frac{W}{\sqrt{N}} \quad (5.20)$$

となるが、 $|i\rangle$ に H'' がかかると H' による散乱が起るから、次の寄与は

$$\sum_{n \neq i} \frac{\langle f | H' | n \rangle \langle n | H'' | i \rangle}{E_i - E_n} = \frac{W}{\sqrt{N}} \frac{V_0}{N} \sum_{k >} \frac{1}{E_0 + \hbar\omega - \epsilon_k} \quad (5.21)$$

(5.20) (5.21) を加え k 和を ϵ 積分にすると

$$\frac{W}{\sqrt{N}} \left(1 + V_0 \rho \log \left| \frac{\hbar\omega - (\epsilon_F - E_0)}{\hbar\omega - (\epsilon_F - E_0) - D} \right| \right)$$

となり、 $\epsilon_F - E_0 = \hbar\omega_0$, $\hbar = 1$ とすると

$$I \propto 1 + 2 V_0 \rho \log \frac{|\omega - \omega_0|}{D} \quad (5.22)$$

と表わされる。吸収端 ω_0 に近づくとつれて、対数発散する。Mahan は更に計算して

$$I \propto e^{+2V_0 \rho \log \left| \frac{\omega - \omega_0}{D} \right|} \quad \text{となることを示した。}$$

5.4 Nozières-de Dominicis の理論

Mahan の問題を厳密に取扱ったのが N-D の理論である。次のような相互作用を考える。

$$H'' = \frac{W}{\sqrt{H}} \sum_n a_k^* b + c.c. = W a_0^* b + c.c. \quad (5.23)$$

$$\tilde{H}' = \frac{V_0}{N} \sum_{k k'} a_k^* a_{k'} b b^* = H' b b^* \quad (5.24)$$

$$\tilde{H}_0 = \sum_k \epsilon_k a_k^* a_k + E_0 b^* b = H_0 + E_0 b^* b \quad (5.25)$$

$$\tilde{H} = \tilde{H}_0 + \tilde{H}' \quad (5.26)$$

$$H = H_0 + H' \quad (5.27)$$

～ は内殻電子の演算子を含むことを示す。

$$a_0 = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k a_k \quad (5.28)$$

は原点に局在する Wannier 型の演算子となる。

吸収スペクトル $I(\omega)$ は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} I(\omega) &= 2\pi \sum_f |\langle f | H'' | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \omega) \\ &= 2 \mathcal{R}_e \int_0^\infty \langle i | H''(t) H'' | i \rangle e^{i\omega t} dt \end{aligned} \quad (5.29)$$

ここで $H''(t) = e^{i\tilde{H}t} H'' e^{-i\tilde{H}t}$ は Heisenberg 表示とする。このとき $|i\rangle = |F\rangle |b\rangle$ であるから、 $\tilde{H}'$ は $|i\rangle$ に作用できないことに注意すると、

$$\begin{aligned} \langle i | H''(t) H'' | i \rangle &= W^2 \langle i | b^*(t) a_0(t) a_0^* b | i \rangle \quad (t > 0) \\ &= W^2 \langle i | e^{i(H_0 + E_0)t} b^* a_0 e^{-i\tilde{H}t} a_0^* b | i \rangle \\ &= W^2 e^{iE_0 t} \langle i | e^{iH_0 t} b^* a_0 e^{-i(H_0 + H')t} a_0^* b | i \rangle \\ &= W^2 e^{iE_0 t} \langle F | e^{iH_0 t} a_0 e^{-iHt} a_0^* | F \rangle \end{aligned}$$

$$\equiv F(t) W^2 e^{i E_0 t} \quad (5.30)$$

となる。F(t) では H' が transient に入ってくるところが、通常のグリーン関数

$$\langle e^{i H t} a_k e^{-i H t} a_k^* \rangle$$

と異なる。さらに、

$$\langle F | e^{i H_0 t} e^{-i H t} | F \rangle \equiv g(t) \quad (t > 0) \quad (5.31)$$

と $g(t)$ を定義する。5.2 節では $g(\infty)$ を計算したことになる。

S 行列を

$$S(t, t_0) = e^{i H_0 t} e^{-i H(t-t_0)} e^{-i H_0 t_0} \quad (5.32)$$

と定義すれば、

$$|\Psi\rangle = e^{-i H_0 t_0} S(t_0, -\infty) |F\rangle \quad (5.33)$$

は H の固有状態である。 $t > t_0$ としてグリーン関数 $G(t, t_0)$ は次のように定義される。

$$\begin{aligned} G(t, t_0) &= \langle a_0(t) a_0^*(t_0) \rangle \\ &= \frac{\langle \Psi | e^{i H t} a_0 e^{-i H(t-t_0)} a_0^* e^{-i H t_0} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \\ &= \frac{\langle F | S(\infty, t) a_0(t) S(t, t_0) a_0^*(t_0) S(t_0, -\infty) | F \rangle}{\langle F | S(\infty, -\infty) | F \rangle} \end{aligned} \quad (5.34)$$

最後の式で、 $a_0(t) = e^{i H_0 t} a_0 e^{-i H_0 t}$ は相互作用表示とする。以下この表示で議論する。

これは通常のグリーン関数の定義であるが、この問題では次のような関数を定義する。

$$\varphi(\tau_1, \tau_2; t, t_0) = \frac{\langle F | S(t, \tau_1) a_0(\tau_1) S(\tau_1, \tau_2) a_0^*(\tau_2) S(\tau_2, t_0) | F \rangle}{\langle F | S(t, t_0) | F \rangle} \quad (t > t_0) \quad (5.35)$$

(5.30) (5.31) より,

$$\frac{F(t - t_0)}{g(t - t_0)} = \varphi(t, t_0; t, t_0) \quad (5.36)$$

となる。T を時間順序の演算子とすると,

$$S(t, t_0) = T e^{-i \int_{t_0}^t H'(\tau) d\tau}$$

と表わされるから、Dyson 方程式は

$$\varphi(\tau_1, \tau_2) = G_0(\tau_1 - \tau_2) - i V_0 \int_{t_0}^t G_0(\tau_1 - \tau) \varphi(\tau, \tau_2) d\tau \quad (5.37)$$

$$G_0(\tau_1 - \tau_2) = \langle F | T a_0(\tau_1) a_0^*(\tau_2) | F \rangle \quad (5.38)$$

となる。簡単のため φ の t, t_0 依存はかかない。(5.38) は (5.28) より

$$G_0(\tau_1 - \tau_2) = \frac{1}{N} \sum_{k, k'} \langle F | T a_k(\tau_1) a_{k'}^*(\tau_2) | F \rangle \\ = \frac{1}{N} \sum_k e^{i \epsilon_k (\tau_2 - \tau_1)} (1 - f_k)$$

となる。状態密度 $\rho(\epsilon) = N \rho e^{-\frac{|\epsilon|}{D}}$ とすれば

$$G_0(\tau_1 - \tau_2) = \frac{\rho}{i(\tau_1 - \tau_2) + D^{-1} \operatorname{sgn}(\tau_1 - \tau_2)} \\ = -i\rho \frac{\tau_1 - \tau_2}{(\tau_1 - \tau_2)^2 + D^{-2}} + \rho \frac{D^{-1}}{(\tau_1 - \tau_2)^2 + D^{-2}} \operatorname{sgn}(\tau_1 - \tau_2)$$

$$\simeq -i\rho\mathcal{D}\left(\frac{1}{\tau_1-\tau_2}\right) \quad (5.39)$$

となるから、(5.37)は

$$\varphi(\tau_1, \tau_2) = -i\rho\mathcal{D}\left(\frac{1}{\tau_1-\tau_2}\right) - V_0\rho \int_{t_0}^t \mathcal{D}\left(\frac{1}{\tau_1-\tau}\right) \varphi(\tau, \tau_2) d\tau \quad (5.40)$$

と表わされる。(5.40)をみたす $\varphi(\tau_1, \tau_2; t, t_0)$ の内、 $t \rightarrow \infty$, $t_0 \rightarrow \infty$ のものを $G(\tau_1 - \tau_2)$ とかけば、これは通常のグリーン函数で、(5.40)をフーリエ変換してとけ、

$$G(\tau_1 - \tau_2) = -i\rho \cos^2 \delta \left\{ \mathcal{D}\left(\frac{1}{\tau_1 - \tau_2}\right) - \pi \tan \delta \delta(\tau_1 - \tau_2) \right\} \quad (5.41)$$

となる。

Muskhelishvili の “ Singular Integral Equation ” に従って(5.40)をみす φ を求める。積分方程式

$$\varphi(\tau) = g(\tau) + \frac{\alpha}{\pi} \int_{t_0}^t \mathcal{D}\left(\frac{1}{\tau' - \tau}\right) \varphi(\tau') d\tau' \quad (\alpha = \pi V_0 \rho) \quad (5.42)$$

を解くため

$$\Phi(z) = \int_{t_0}^t \frac{\varphi(\tau')}{\tau' - z} d\tau' \quad (5.43)$$

という複素関数を考える。 $\Phi(z)$ は実軸上(t_0, t)の切断以外の複素平面で正則である。実軸上の τ ($t_0 < \tau < t$)で上下に無限小ずらしたときの $\Phi(z)$ を $\Phi^+(\tau)$, $\Phi^-(\tau)$ とすると、

$$\Phi^+(\tau) = \Phi(\tau + i\varepsilon) = \int \mathcal{D}\left(\frac{1}{\tau' - \tau}\right) \varphi(\tau') d\tau' + \pi i \varphi(\tau)$$

$$\Phi^-(\tau) = \Phi(\tau - i\varepsilon) = \int \mathcal{D}\left(\frac{1}{\tau' - \tau}\right) \varphi(\tau') d\tau' - \pi i \varphi(\tau)$$

これより、

$$\Phi^+ - \Phi^- = 2\pi i \varphi(\tau) \quad (5.44)$$

$$\Phi^+ + \Phi^- = 2 \int \mathcal{D} \left(\frac{1}{\tau' - \tau} \right) \varphi(\tau') d\tau'$$

となり、これを(5.42)に代入して Φ についての方程式

$$\Phi^+ - e^{-2i\delta} \Phi^- = 2\pi i g \quad (5.45)$$

を得る。ここで $e^{-2i\delta} = \frac{1+i\alpha}{1-i\alpha}$ より $\tan \delta = -\alpha$ となる。

一般に $\Psi(z)$ が実軸上 (t_0, t) の切断以外で正則であり、 $t_0 < \tau < t$ なる τ に対して、

$$\Psi(\tau + i\varepsilon) - \Psi(\tau - i\varepsilon) = f(\tau)$$

ならば、Cauchy 積分

$$\Psi(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{t_0}^t \frac{f(\tau)}{\tau - z} d\tau$$

が unique に成立する。これを(5.45)に用いるため、まず

$$X(z) \equiv e^{-\frac{\delta}{\pi} \int_{t_0}^t \frac{dz}{\tau - z}} \quad (5.46)$$

とすると、 $X(z)$ は (t_0, t) の切断以外で正則であり、かつ 0 になることはない。

$$X^+(\tau) = e^{-2i\delta} X^-(\tau)$$

となるから(5.45)より、

$$\frac{\Phi^+}{X^+} - \frac{\Phi^-}{X^-} = \frac{2\pi i g}{X^+} \quad (5.47)$$

となり、従って、

$$\frac{\Phi(z)}{X(z)} = \frac{1}{2\pi i} \int_{t_0}^t \frac{g(\tau)}{X^+(\tau)(\tau-2)} d\tau \quad (5.48)$$

と表わされる。 $\Phi(z)/X(z)$ も (t_0, t) の切断以外で正則である。

これで Φ が求ったから (5.44) から φ が求まる。結局 φ について、

$$\begin{aligned} \varphi(\tau_1, \tau_2; t, t_0) &= G(\tau_1 - \tau_2) \frac{X^+(\tau_1)}{X^+(\tau_2)} \\ &= G(\tau_1 - \tau_2) \left[\frac{(t - \tau_2)(\tau_1 - t_0)}{(t - \tau_1)(\tau_2 - t_0)} \right]^{\frac{\delta}{\pi}} \end{aligned} \quad (5.49)$$

という解が求められる。これは $t \rightarrow \infty$, $t_0 \rightarrow -\infty$ でたしかに $G(5.41)$ になる。

(5.36) より F/g を求めようとする、 φ の分母が 0 となる。これは $G_0(\tau_1 - \tau_2)$ を (5.39) で近似したことによる。元来発散することはない、この場合は $\tau_1 - \tau_2 \rightarrow (iD)^{-1}$ とするとよい。従って、

$$\begin{aligned} \varphi(t, t_0; t, t_0) &= G(t - t_0) \left[\frac{(t - t_0)(t - t_0)}{(iD)^{-2}} \right]^{\frac{\delta}{\pi}} \\ &= \rho D \cos^2 \delta [iD(t - t_0)]^{-1 + \frac{2\delta}{\pi}} \end{aligned} \quad (5.50)$$

と表わされる。これは F/g である。 g を別に求めるには 5.2 節の議論から定性的に

$$\begin{aligned} g(t) &= \prod_i \left\{ 1 + \frac{V_0^2}{N^2 E_i^2} (e^{-iE_i t} - 1) \right\} \\ &= e^{-V_0^2 \rho^2 \log Dt} \end{aligned} \quad (5.51)$$

となるが、正しい計算では、

$$g(t) = (iDt)^{-\left(\frac{\delta}{\pi}\right)^2} \quad (5.52)$$

となる。(5.36) (5.50) (5.51) より,

$$F(t) = \rho D \cos^2 \delta (i D t)^{-\left(1 - \frac{\delta}{\pi}\right)^2} \quad (5.53)$$

を得る。(5.29) から

$$I(\omega) = \frac{1}{(\omega - \omega_0)^{\frac{2}{\pi}\delta - \frac{\delta^2}{\pi^2}}} \quad (5.54)$$

となる。吸収スペクトルは、図 1 2 に示すように、吸収端 $\omega = \omega_0$ でベキ発散、或いはベキで 0 になる。

スピンの縮退を考慮すると,

$$g(t) = e^{\frac{2}{i} \sum V_0^2 \rho^2 \log D t} = e^{-2\left(\frac{\delta}{\pi}\right)^2} = (i D t)^{-\left(1 - \frac{2\delta}{\pi} + \frac{2\delta^2}{\pi^2}\right)}$$

$$F(t) = 2 \rho D \cos^2 \delta (i D t)^{-\left(1 - \frac{2\delta}{\pi} + \frac{2\delta^2}{\pi^2}\right)}$$

$$I(\omega) \propto \frac{1}{(\omega - \omega_0)^{\frac{2}{\pi}\delta - 2\frac{\delta^2}{\pi^2}}}$$

となる。

$\ell = 0$ 以外の散乱 (δ_ℓ, W_ℓ) を考慮すると,

$$g(t) = \frac{1}{(i D t)^\alpha}$$

$$\alpha = 2 \sum_{\ell} (2\ell + 1) \left(\frac{\delta_\ell}{\pi}\right)^2$$

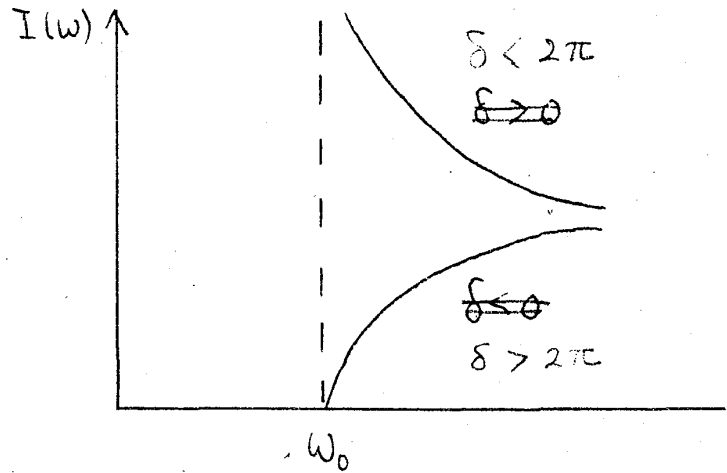


図 1 2

近藤 淳

$$F(t) \propto \sum_{\ell} |W_{\ell}|^2 (iDt)^{-1-\alpha+\frac{2\delta_{\ell}}{\pi}}$$

$$I(\omega) \propto \sum_{\ell} |W_{\ell}|^2 \frac{1}{(\omega - \omega_0)^{\frac{2}{\pi}\delta_{\ell}-\alpha}}$$

となる。