

固体電子論

琉球大学理学部 椎名亮輔

2022 年前期

内容

1. 電子気体論
フェルミ面、状態密度、フェルミ統計、電子比熱、フェルミ液体効果
2. 電気伝導
ボルツマン方程式、緩和時間近似、不純物抵抗、フォノン抵抗
3. バンド理論
ブロッホの定理、ブリルアンゾーン、ほとんど自由な電子、強束縛近似
4. 多電子系の量子力学
スレーター行列、生成消滅演算子、多電子ハミルトニアン
5. ハバードモデルの物理
平均場近似、強磁性、反強磁性、金属絶縁体転移
6. 近藤効果
磁性不純物、近藤モデル、抵抗極小の理論、(数値繰り込み群)
7. 近藤格子系の物理
周期アンダーソンモデル、近藤格子、RKKY 相互作用、重い電子状態

琉球大学理工学研究科 講義 2022.04 ~ 08

1 電子気体論の基礎

1.1 電子とは

この授業の主役 = 電子

質量 $m = 9.1 \times 10^{-28} \text{g}$ (陽子の約 1/2000)、

非常に小さいが有限 \rightarrow 動きやすい

電荷 $-e = -1.6 \times 10^{-19} \text{C}$

1C の電荷を 1m の距離で置く $\rightarrow 9.0 \times 10^9 \text{N}$ の力が働く

質量の割に、電子の電荷はべらぼうに大きい !!

スピン $\mu_B = -9.3 \times 10^{-24} \text{J/T}$

磁気モーメント $m = \pm g\mu_B/2$ ($g = 2$: ランデ g 因子)

電子の特徴

動きやすく、大きな電荷 \rightarrow 電気現象の主役

磁気モーメントの最小単位 \rightarrow ほぼ全ての磁気現象の起源

1.2 自由粒子の量子力学

1.2.1 平面波状態

質量 m の自由粒子のハミルトニアンは

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (1)$$

と与えられる。電子であれば m として上記の電子の質量を代入すればよい。このハミルトニアンの固有値、固有関数は、シュレーディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi(\vec{r}) = E \phi(\vec{r}) \quad (2)$$

の解であり、エネルギー固有値、波動関数と呼ばれる。空間が無限に広がっているとき、その波動関数は平面波状態

$$\phi(\vec{r}) = Ae^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (3)$$

である。ここで、 \vec{k} は波数ベクトル、 A は規格化因子である。

1.2.2 周期的境界条件

仮想的に、一辺の長さが L 、体積 $V = L^3$ の十分大きな立方体中の粒子を考える。物理量は境界条件によらないはずなので、扱いやすい周期的境界条件を採用する。これを式で書けば、

$$\phi(x + L, y, z) = \phi(x, y, z), \quad (y, z \text{ についても同様}) \quad (4)$$

このとき、

$$e^{ikxL} = e^{ikyL} = e^{ikzL} = 1 \quad (5)$$

が満たされることが必要。したがって、波数は量子化され

$$k_i = \frac{2\pi}{L}n_i, \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots; i = x, y, z \quad (6)$$

対応するエネルギー固有値は、

$$\epsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (7)$$

なお波動関数は規格化因子も含めて、

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (8)$$

と決まる。

1.3 電子気体の基底状態

1.3.1 フェルミ面

上記の 1 電子の性質に基づいて、電子集団について考える。その際重要なのが「パウリ原理」である。パウリ原理はフェルミ粒子の 2 重占有

状態を禁止するので、電子集団の基底状態は、エネルギーの低い1電子状態に順次に電子をつめた状態となる。

このとき基底エネルギーは、

$$E_G = 2 \sum_{\substack{k < k_F \\ n_x n_y n_z}} \epsilon_{\vec{k}} \quad (9)$$

ここで上限の k の値 k_F は

$$N = 2 \sum_{\substack{k < k_F \\ n_x n_y n_z}} 1 \quad (10)$$

から決まり、フェルミ波数と呼ばれる。また、対応する上限のエネルギー

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (11)$$

はフェルミエネルギーと呼ばれる。

ここで、 $L \rightarrow \infty$ のとき、微少量 $\Delta k_x = 2\pi/L$ を導入すれば、

$$\sum_{n_x} f(n_x) = \frac{1}{\Delta k_x} \sum_{n_x} f(n_x) \Delta k_x \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int dk_x \quad (12)$$

のように和を積分に置き換えることができる。これを用いれば

$$N = 2 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \int_{k < k_F} d^3 k \cdot 1 = V \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (13)$$

これを逆に解けば、

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (14)$$

ここで n は電子数密度であり、フェルミ波数が密度のみで決まることが分かる。

k 空間で、状態が占有されている領域は、半径 $|\vec{k}| = k_F$ で与えられる球面内であり、その球表面は占有・非占有の境界を表しており、フェルミ面と呼ばれる。

1.3.2 状態密度

スピン 1 方向において、あるエネルギー ϵ 以下にある状態数を計算しておこう。

$$\Omega(\epsilon) = \sum_{\vec{k}} \theta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}) \quad (15)$$

ここで、以下の定義で与えられる θ 関数を用いた。

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases} \quad (16)$$

和を積分に直し、積分を実行すれば、

$$\Omega(\epsilon) = \frac{V}{8\pi^3} \int d^3k \theta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}) = V \frac{(2m\epsilon)^{3/2}}{6\pi^2 \hbar^3} \quad (17)$$

これは、 ϵ 以下の状態数であるから、 ϵ と $\epsilon + d\epsilon$ の間にある状態数は

$$\Omega(\epsilon + d\epsilon) - \Omega(\epsilon) = \frac{d\Omega}{d\epsilon} d\epsilon \quad (18)$$

となり、

$$\rho(\epsilon) = \frac{d\Omega}{d\epsilon} = V \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\epsilon} \quad (19)$$

を単位エネルギー当たりの状態数、すなわち状態密度と呼ぶ。

ちなみに、状態密度は、(15) 式を直接微分して、

$$\rho(\epsilon) = \sum_{\vec{k}} \frac{d}{d\epsilon} \theta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}) = \sum_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}) \quad (20)$$

から計算することもできる。ここで、 δ 関数

$$\delta(x) = \begin{cases} \infty & x = 0 \\ 0 & x \neq 0 \end{cases} \quad (21)$$

が θ 関数の微分と等価であることを用いた。

なお、状態密度を用いると、被積分関数がエネルギー ϵ_k のみの関数すなわち $F(\epsilon_{\vec{k}})$ である場合、以下のように波数和を書くことができることを指摘しておこう。

$$\sum_{\vec{k}} F(\epsilon_{\vec{k}}) = \sum_{\vec{k}} \int d\epsilon \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}) F(\epsilon_{\vec{k}}) = \int d\epsilon \rho(\epsilon) F(\epsilon) \quad (22)$$

1.4 有限温度の電子気体

1.4.1 統計力学の枠組み

- ミクロ・カノニカル分布（熱力学変数＝エネルギー、粒子数）
- カノニカル分布（熱力学変数＝温度、粒子数）
- グランド・カノニカル分布（熱力学変数＝温度、化学ポテンシャル）

1.4.2 グランド・カノニカル分布による分配関数

電子系の大分配関数 Z を計算しよう。電子系の全エネルギーは、波数 \vec{k} の状態の占有数を n_k とすれば、

$$E = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} \quad (23)$$

と与えられる。以下では、スピンの添字 σ を省略し、片方のスピンのみについて計算を行う。

まずはじめに、温度 T 、化学ポテンシャル μ を導入する。それを便宜上

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad \alpha = -\frac{\mu}{k_B T} = -\beta\mu \quad (24)$$

と置き直して、分配関数を整理してゆく。

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{all} e^{-\alpha N - \beta E} \\ &= \sum_{n_{k_1}} \sum_{n_{k_2}} \cdots \sum_{n_{k_m}} \exp \left(- \sum_i (\alpha n_{k_i} + \beta \epsilon_{k_i} n_{k_i}) \right) \end{aligned} \quad (25)$$

これは以下のように、一体分配関数の直積に変形できる。

$$Z = \prod_k z_k \quad (26)$$

ここで z_k は波数 k の状態に対する一体分配関数である。

$$z_k = \sum_{n_k} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_k) n_k} = 1 + e^{-(\alpha + \beta \epsilon_k)} \quad (27)$$

1.4.3 フェルミ分布関数

これより、エネルギーの熱平均は、スピンによる2倍を考慮して

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= -2 \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = -2 \sum_k \frac{\partial}{\partial \beta} \log z_k \\ &= 2 \sum_k \frac{\epsilon_k}{e^{\alpha + \beta \epsilon_k} + 1}\end{aligned}\quad (28)$$

これより、粒子数分布の平均値は

$$f(\epsilon_k) = \langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1} \quad (29)$$

となることが分かる。これをフェルミ分布関数とよぶ。特に $T = 0$ では、 θ 関数を用いて、

$$f(\epsilon_k) = \theta(\mu - \epsilon_k) \quad (30)$$

と書くことができる。つまり階段関数である。

ここで、化学ポテンシャルは、粒子数のつじつまが合うように

$$N = 2 \sum_k f(\epsilon_k) \quad (31)$$

を満たすように決めれば良い。これより $T = 0$ では化学ポテンシャルはフェルミエネルギーに等しい ($\mu = \epsilon_F$) ことが分かる。

1.4.4 電子比熱

比熱は $C = dE/dT$ により与えられる。よってエネルギー E の温度依存性を調べよう。(28) および (22) 式より、

$$\langle E \rangle = 2 \sum_k \epsilon_k f(\epsilon_k) = 2 \int d\epsilon \rho(\epsilon) \epsilon f(\epsilon) \quad (32)$$

ここで、準備として、任意の関数 $g(x)$ に対して以下のように関数 $G(\epsilon)$ を定義しよう。

$$G(\epsilon) = \int_0^\epsilon dx g(x) \rightarrow \frac{dG(\epsilon)}{d\epsilon} = g(\epsilon) \quad (33)$$

このとき、以下が成り立つ。

$$I = \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon) = \int d\epsilon \frac{dG(\epsilon)}{d\epsilon} f(\epsilon) = - \int d\epsilon G(\epsilon) \frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} \quad (34)$$

ここで、 $df/d\epsilon$ は低温ではフェルミ面近傍でのみ値をもつので、テイラー展開を行い2次までとれば

$$I \sim - \int_0^\infty d\epsilon \left(G(\mu) + G'(\mu)(\epsilon - \mu) + \frac{1}{2}G''(\mu)(\epsilon - \mu)^2 + \dots \right) \frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} \quad (35)$$

と近似できる。さらに

$$\frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} = -\beta \frac{e^{\beta(\epsilon - \mu)}}{(e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1)^2} \quad (36)$$

であるから、 $x = \beta(\epsilon - \mu)$ と置き直せば、

$$I \sim G(\mu) + \frac{1}{2\beta^2}G''(\mu) \int_{-\infty}^\infty dx x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \quad (37)$$

と変形できる。ここで μ が T に比べて十分大きいことを用いた。第2項の積分は解析的に実行できて、 $\pi^2/3$ となることを示すことができる。よって、最終的に

$$I \sim G(\mu) + \frac{\pi^2}{6}G''(\mu)(k_B T)^2 \quad (38)$$

が得られる。こうした、電子系の低温展開の手法をゾンマーフェルト展開とよぶ。

これをエネルギーの表式に適用すれば $G'_1(\epsilon) = \rho(\epsilon)\epsilon$ であり、

$$E = 2 \left(G_1(\mu) + \frac{\pi^2}{6}G''_1(\mu)(k_B T)^2 \right) \quad (39)$$

である。一方、この式の第一項の μ については、

$$N = 2 \sum_k f(\epsilon_k) = 2 \int d\epsilon \rho(\epsilon) f(\epsilon) \quad (40)$$

に関して、 $G'_0(\epsilon) = \rho(\epsilon)$ においてゾンマーフェルト展開を適用すれば、

$$N = 2 \left(G_0(\mu) + \frac{\pi^2}{6}G''_0(\mu)(k_B T)^2 \right) \quad (41)$$

となる。したがって、 μ も最低次の補正は T^2 であることが分かる。こうして低温極限では少なくとも

$$C = \frac{dE}{dT} \propto T \quad (42)$$

となることが示せた。

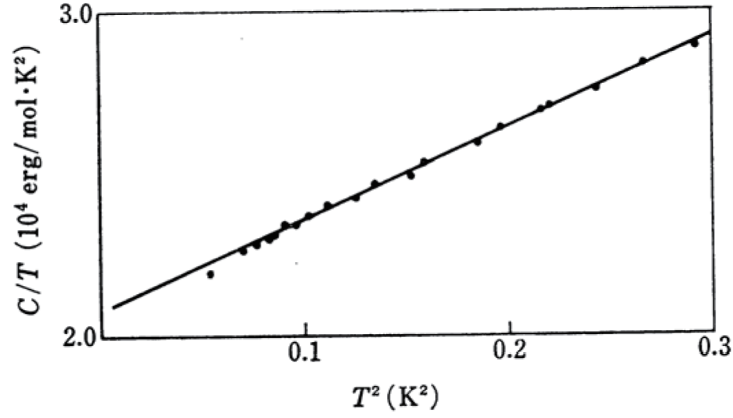


図 1: 金属カリウムの比熱

1.4.5 電子比熱係数

低温の電子比熱を $C = \gamma T$ と書き、比例定数 γ を電子比熱係数あるいはゾンマーフェルト係数とよぶ。以下で γ の具体的な表式を求めておこう。

まず、(41) 式を $\mu - \epsilon_F$ について展開すれば、

$$N = 2 \left(G_0(\epsilon_F) + G'_0(\epsilon_F)(\mu - \epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} G''_0(\epsilon_F)(k_B T)^2 \right) \quad (43)$$

ここで、

$$2G_0(\epsilon_F) = N, \quad G'_0(\epsilon_F) = \rho(\epsilon_F), \quad G''_0(\epsilon_F) = \rho'(\epsilon_F) \quad (44)$$

を用いて、

$$\mu = \epsilon_F - \frac{\pi^2}{6} \frac{\rho'(\epsilon_F)}{\rho(\epsilon_F)} (k_B T)^2 \quad (45)$$

一方、(39) 式を $\mu - \epsilon_F$ について展開すれば、

$$E = 2 \left(G_1(\epsilon_F) + G'_1(\epsilon_F)(\mu - \epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} G''_1(\epsilon_F)(k_B T)^2 \right) \quad (46)$$

ここで、

$$2G_1(\epsilon_F) = E_G, \quad G'_1(\epsilon_F) = \epsilon_F \rho(\epsilon_F), \quad G''_1(\epsilon_F) = \epsilon_F \rho'(\epsilon_F) + \rho(\epsilon_F) \quad (47)$$

および (45) 式を用いて、

$$E = E_G + \frac{\pi^2}{3} \rho(\epsilon_F) (k_B T)^2 \quad (48)$$

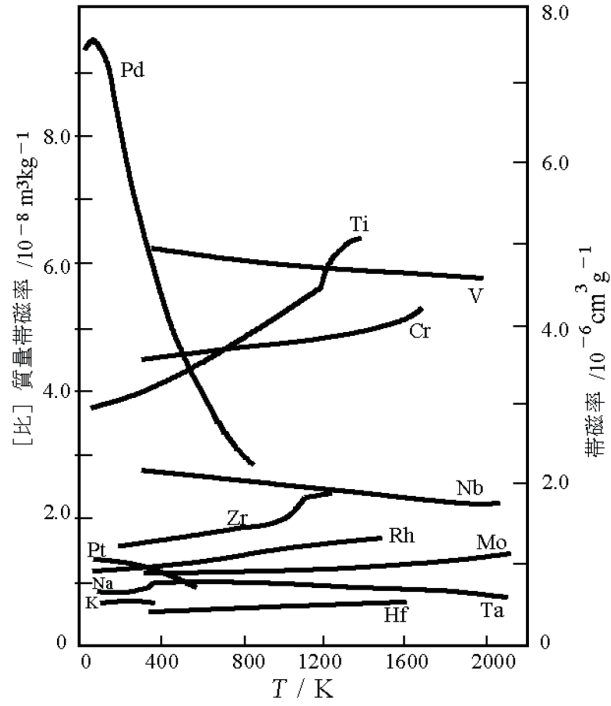


図 2: 金属の低温帯磁率

これより、

$$\gamma = \frac{2\pi^2}{3} \rho(\epsilon_F) k_B^2 \quad (49)$$

このように電子比熱係数はフェルミ面の状態密度に比例する。

1.4.6 帯磁率

物質に磁場 H を印加すると磁化 M が誘起される。このとき帯磁率は、

$$\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H=0} \quad (50)$$

以下で、自由電子のスピンの帯磁率を調べる。電子系に磁場を掛けるとスピン縮退がとけ（ゼーマン分裂）、その結果上向き下向きスピンの電子数に差が生じる。電子の磁気モーメントが μ_B であることを考慮すれば、磁化は

$$M = \mu_B (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) \quad (51)$$

磁場による電子のエネルギーのずれ（ゼーマンエネルギー）は $\pm\mu_B H$ であるので、電子数をフェルミ分布関数で表せば、

$$\begin{aligned} M &= \mu_B \sum_k (f(\epsilon_k - \mu_B H) - f(\epsilon_k + \mu_B H)) \\ &= -2\mu_B^2 H \sum_k \frac{df(\epsilon_k)}{d\epsilon_k} + \dots \end{aligned} \quad (52)$$

よって、帯磁率は

$$\chi = -2\mu_B^2 \int_0^\infty \rho(\epsilon) \frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} d\epsilon \quad (53)$$

とくに、 $T \rightarrow 0$ のとき、

$$\frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} \rightarrow -\delta(\epsilon - \epsilon_F) \quad (54)$$

より、 $\chi = 2\mu_B^2 \rho(\epsilon_F)$ となる。これは、比熱係数と同様、フェルミ面の状態密度で決まる定数であることが分かる。この性質をパウリ常磁性とよぶ。

1.5 電子気体の相互作用効果

電子気体の性質を整理すると、低エネルギー励起を理解する上で重要なものが、フェルミ面の状態密度であり、それを改めて書くと、(17) 式より

$$\rho_F \equiv \rho(\epsilon_F) = V \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\epsilon_F} = V \frac{mk_F}{2\pi^2 \hbar^2} \quad (55)$$

ここでフェルミ波数は (14) 式より電子密度のみによって決まる変数であることを考慮すれば、 ρ_F は電子の質量に比例することが分かる。さらに、比熱係数 γ および帯磁率 χ の最低温の表式を導いたが、いずれも ρ_F に比例することが示されている。

ここで少し先走ることになるが、電子間相互作用の効果に触れておこう。冒頭で示したように、電子の電荷によるクーロン相互作用は通常無視できるほど小さくはなく、上記のような電子気体における結論は修正を受けるはずである。しかし、その修正の入り方には普遍性が存在することがランダウによって明らかにされている。有名な「フェルミ液体論」である。ここでは、その詳細には立ち入らず、主要な結論のみを纏めておこう。

フェルミ液体論によれば、フェルミ系の基底状態は相互作用に対して大変安定で、相互作用が相当大きくても、フェルミ面が明確に定義でき、

フェルミ面近傍では散乱のない準粒子を定義することができる。そして、その準粒子とは、相互作用の衣をまとった粒子のイメージで見ることができて、数学的には、もとの粒子の質量 m を有効質量 m^* に置き換えたもので与えられる。物理量によっては、相互作用効果が別の補正をもたらすことがあるが、固体金属を念頭に置いた電子気体の場合は、主に2つのパラメータ、有効質量 m^* とランダウ・パラメータ F_0^a のみに着目すれば良い。相互作用がない場合の電子気体の状態密度を ρ_{F0} 、比熱係数を γ_0 、帯磁率を χ_0 とすれば、相互作用が入った電子気体での各量は以下のように修正される。

$$\rho_F = \frac{m^*}{m} \rho_{F0} \quad \gamma = \frac{m^*}{m} \gamma_0 \quad \chi = \frac{m^*}{m} \frac{\chi_0}{1 + F_0^a} \quad (56)$$

もともと、どれも質量に比例する物理量であったので、有効質量の分だけ増強される。そして、特に帯磁率にはランダウ・パラメータ F_0^a による補正が現れる。

m^* や F_0^a がどのような値になるかは、相互作用の大きさや性質によって決まるが、どちらの補正が主要かによって系の性質が違ってくる。 m^* が大きい場合は、電子が動きづらくなり局在傾向が出てくる。一方、 F_0^a が -1 に近付いてくると、帯磁率が著しく増大して強磁性への傾向が出てくる。こうしたフェルミ液体の性質を表すパラメータとして、有効質量を打ち消したウィルソン比を以下で定義することができる。

$$R = \frac{\chi}{\gamma} = \frac{\chi_0}{\gamma_0} \frac{1}{1 + F_0^a} \quad (57)$$

m^* が著しく増量されるがウィルソン比 R が定数 (χ_0/γ_0) から大きくずれない場合は「局在寸前のフェルミ液体」状態となる。そのような状態は、実際に重い電子系などで観測され、フェルミ液体状態の際立った安定性を示している。

2 電気伝導

2.1 伝導現象における基本的物理量

固体金属に電場を掛けると電流が発生する。電流とは、この場合、電子の流れである。電子の電荷を $q = -e$ 、数密度を n 、平均の速度を v とおけば、電流密度（単位断面積当たりの電流）は

$$j = qnv \quad (58)$$

と与えられる。

一般に、電流と電場は比例関係にあると予想される。これはオームの法則として知られる実験事実。よって、電気伝導度 σ を導入して、電流密度を

$$j = \sigma E \quad (59)$$

と書こう。電場が固体中で一様であれば、固体両端の距離が d のとき電位差は $V = Ed$ なので、

$$\frac{I}{S} = \sigma \frac{V}{d} \quad \leftarrow \quad V = \frac{d}{S} \sigma^{-1} I \quad (60)$$

これより、電気抵抗は $R = \sigma^{-1} d/S$ となる。したがって、抵抗率は

$$\rho = \sigma^{-1} \quad (61)$$

と電気伝導度の逆数に対応することが分かる。

より一般的に考えると、電流および電場は方向を持ったベクトル量である。したがって、(59) 式は、

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (62)$$

σ の行列を電気伝導度テンソルとよぶ。このように、一般には、電場を x 方向に掛けても電流が x 方向に流れるとは限らないのである。例えばホール効果がいい例である。以下で、ミクロな立場で、電気伝導度および抵抗率を導こう。

2.2 ボルツマン方程式

外力下にある電子集団の運動を考える。波数 k 、座標 r 、時間 t で与えられる平均の電子数を $f(k, r)$ とおき、分布関数とよぶ。外力のない平衡状態の電子系では、これはフェルミ分布関数に帰着する。

$$f(\vec{k}, \vec{r}) = f^0(\epsilon_k) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1} \quad (63)$$

しかし、一般に外場中で流れのあるとき、上式は成り立たないことに注意する。

外場中では、電子は加速され、そして実空間の中を移動するが、それは、見方を変えれば、位相空間 (k, r) における流れと見ることができる。もし散乱がなければ、時間変化する分布関数を、この流れに沿って見れば、分布は不変であるはずである。すなわち、波数 k の電子の速度を v_k とすれば、

$$f(\vec{k} + \dot{\vec{k}}\Delta t, \vec{r} + \vec{v}_k\Delta t, t + \Delta t) - f(\vec{k}, \vec{r}, t) = 0 \quad (64)$$

が成り立つ。

しかしながら現実には、時間変化の起源として散乱による寄与があり、上式は成り立たない。例えば、電子は状態 k から k' へポテンシャルや相互作用により散乱をうけ、それによって分布の変化がもたらされる。それを考慮して、分布の散乱による変化率を導入し、(64) 式右辺を

$$\text{右辺} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{sct}} \Delta t \quad (65)$$

と書こう。(変化率の具体的な表式は後に与える。) このとき、(61) 式左辺を Δt について展開すれば

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{k}, \vec{r}, t) + \dot{\vec{k}} \cdot \nabla_k f(\vec{k}, \vec{r}, t) + \vec{v}_k \cdot \nabla_r f(\vec{k}, \vec{r}, t) = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{sct}} \quad (66)$$

が得られる。これをボルツマン方程式とよぶ。

ここで、定常状態を仮定しよう。定常状態とは（時間変化のない）一定の流れがある状態をさす。（大河で水がゆっくり流れている場合、一定の電圧を物質に掛けた場合など。）このとき (66) 式第一項は消える。また、第二項に現れる $\dot{\vec{k}}$ に関して、電子の運動方程式

$$\hbar \dot{\vec{k}} = -e\vec{E} \quad (67)$$

を代入すれば、

$$\vec{v}_k \cdot \nabla_r f(\vec{k}, \vec{r}, t) - \frac{e}{\hbar} \vec{E} \cdot \nabla_k f(\vec{k}, \vec{r}, t) = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{sct} \quad (68)$$

以下では、均一な物質における電流を考え、さらに上式の第一項の空間変化を無視しよう。

2.3 緩和時間近似

問題とする定常状態が、平衡状態からあまり離れていないとして、平衡状態の分布関数からのずれ

$$g(k, t) = f(k, t) - f^0(\epsilon_k) \quad (69)$$

を導入する。ここで、 $g(k, t) \propto E$ であるので、 E^2 以上を無視する。(伝導度や抵抗率は $O(E^1)$ の現象である。) このとき、(68) 式の左辺は

$$-\frac{e}{\hbar} \vec{E} \cdot \nabla_k f(k, r, t) \sim -\frac{e}{\hbar} \vec{E} \cdot \nabla_k f^0(\epsilon_k) = -\frac{e}{\hbar} \vec{E} \cdot \nabla_k \epsilon_k \frac{\partial f^0(\epsilon_k)}{\partial \epsilon_k} \quad (70)$$

ここで、 $\nabla_k \epsilon_k = \hbar \vec{v}_k$ を用いて、(68)、(70) 式は

$$-e \vec{E} \cdot \vec{v}_k \frac{\partial f^0(\epsilon_k)}{\partial \epsilon_k} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{sct} \quad (71)$$

と変形できる。

ここで緩和時間 τ_k を以下のように導入する。

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{sct} = -\frac{g(k, t)}{\tau_k} \quad (72)$$

その物理的意味を考えよう。(一旦定常状態の条件を忘れて) 外場をある瞬間ゼロにしたとき、 f^0 は t に依存しないので、平衡分布からのずれは微分方程式

$$\frac{\partial g(k, t)}{\partial t} = -\frac{g(k, t)}{\tau_k} \quad (73)$$

で記述され、その解は

$$g(k, t) = g(k, 0) e^{-t/\tau_k} \quad (74)$$

となる。したがって、緩和時間 τ が平衡分布に戻るまでの時間を特徴付けていることが分かる。

再び定常状態のボルツマン方程式に戻り、(71)、(72) を組み合わせれば、 g を緩和時間で表すことが出来る。

$$g(k, t) = -e\vec{E} \cdot \vec{v}_k \tau_k \left(-\frac{\partial f^0(\epsilon_k)}{\partial \epsilon_k} \right) \quad (75)$$

2.4 電気伝導度

数密度および平均の速度は、分布関数を用いて

$$n = \frac{1}{V} \sum_k f(k, t), \quad \vec{v}_k = \frac{\sum_k \vec{v}_k f(k, t)}{\sum_k f(k, t)} \quad (76)$$

となる。したがって、電流密度は、

$$\vec{j} = -\frac{e}{V} \sum_k \vec{v}_k f(k, t) = -\frac{e}{V} \sum_k \vec{v}_k g(k, t) \quad (77)$$

となる。ここで、 $\sum_k \vec{v}_k f^0(\epsilon_k) = 0$ を用いた。さらに、これに (75) 式を代入すれば、スピンによる因子 2 を考慮して

$$\vec{j} = \frac{2e^2}{V} \sum_k \tau_k \vec{v}_k (\vec{E} \cdot \vec{v}_k) \left(-\frac{\partial f^0(\epsilon_k)}{\partial \epsilon_k} \right) \quad (78)$$

よって、 $\vec{j} \parallel \vec{E} \parallel (100)$ のとき、電気伝導度は

$$\sigma = \frac{2e^2}{V} \sum_k \tau_k v_k^2 \left(-\frac{\partial f^0(\epsilon_k)}{\partial \epsilon_k} \right) \quad (79)$$

と求まる。

2.5 ドルーデの公式

ここで、自由電子の場合、すなわち $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$ および $v_k^x = \hbar k_x / m$ の場合を考えよう。 $\tau_k = \tau$ とすれば、(79) 式は

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{2e^2}{V} \tau \sum_k \left(\frac{\hbar k_x}{m} \right)^2 \left(-\frac{\partial f^0(\epsilon_k)}{\partial \epsilon_k} \right) \\ &= \frac{2\hbar^2 e^2}{3m^2 V} \tau \sum_k \frac{2m\epsilon_k}{\hbar^2} \left(-\frac{\partial f^0(\epsilon_k)}{\partial \epsilon_k} \right) \end{aligned} \quad (80)$$

被積分関数が ϵ_k のみの関数となったので、和を状態密度を用いて積分に直せば

$$\sigma = \frac{4e^2}{3mV}\tau \int d\epsilon \rho(\epsilon) \epsilon \left(-\frac{\partial f^0(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) \quad (81)$$

ここで、 $\rho(\epsilon) = a\sqrt{\epsilon}$ とおけば、

$$\begin{aligned} \int_0^\infty d\epsilon \rho(\epsilon) \epsilon \left(-\frac{\partial f^0(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) &= a \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{3/2} \left(-\frac{\partial f^0(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) \\ &= \frac{3}{2}a \int_0^\infty d\epsilon \sqrt{\epsilon} f^0(\epsilon) = \frac{3}{2} \int_0^\infty d\epsilon \rho(\epsilon) f^0(\epsilon) = \frac{3}{4}N \end{aligned} \quad (82)$$

これより、ドルーデの式

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (83)$$

が導かれる。

これは、次のような簡単な議論から得られる結果と一致する。電場 E のもとでの電子の運動方程式

$$m \left(\frac{dv}{dt} + \frac{v}{\tau} \right) = -eE \quad (84)$$

定常状態では v は一定と考え、

$$|v| = \frac{e\tau E}{m} \quad (85)$$

これを、(58) 式に代入すれば、上式が得られる。

2.6 緩和時間の導出

電気伝導度および電気抵抗を計算するためには、緩和時間を求めればよいことが分かった。以下で緩和時間を具体的に求める。

まず、単位時間あたりに電子が状態 k から k' へ遷移される確率を $W(k'k) = W(kk')$ とする。このとき、フェルミ統計から、 k' から k への散乱確率は、 k' を電子が占有する確率、 k を電子が占有しない確率、 k' から k への遷移確率を掛け合わせものに等しい。したがって、逆過程との差をとって、散乱による分布の時間変化は

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f(k, t)}{\partial t} \right|_{sct} &= \frac{1}{V} \sum_{k'} (f(k', t)(1 - f(k, t))W(k', k) \\ &\quad - f(k, t)(1 - f(k', t))W(k, k')) \end{aligned} \quad (86)$$

よって、(72) と組み合わせれば、

$$\begin{aligned}\frac{g(k, t)}{\tau_k} &= -\frac{1}{V} \sum_{k'} (f(k', t) - f(k, t)) W(k', k) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{k'} (g(k, t) - g(k', t)) W(k', k)\end{aligned}\quad (87)$$

と与えられる。ここで、 $g(k, t)$ に (75) 式を代入し、 $f(\epsilon_{k'}) \sim f(\epsilon_k)$ とすれば、

$$\frac{\vec{v}_k}{\tau_k} = \frac{1}{V} \sum_{k'} (\vec{v}_k - \vec{v}_{k'}) W(k', k) \quad (88)$$

この両辺に \vec{v}_k を掛けて、 \vec{v}_k^2 で割れば、

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{1}{V} \sum_{k'} \left(1 - \frac{\vec{v}_k \cdot \vec{v}_{k'}}{\vec{v}_k^2}\right) W(k', k) \quad (89)$$

2.7 電気抵抗の温度変化

(非磁性) 不純物散乱の場合、 $W(k', k)$ は、フェルミの黄金律により、

$$W(k', k) = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\epsilon_k - \epsilon_{k'}) \quad (90)$$

となり、温度によらない。したがって、このとき、 τ_k は温度によらない定数になる。よって、電気伝導度は

$$\sigma = \sigma_0 + O(T/\epsilon_F) \quad (91)$$

となる。電気抵抗は、 σ^{-1} であるから、 $T \ll \epsilon_F$ では温度に依存しない定数となる。

不純物に加えて、通常、電気抵抗の起源として、フォノンの寄与がある。以下に、その温度依存性について調べよう。音響モードの格子振動の振動数は $\omega(\vec{q}) = c|q|$ であることが分かっている。これによって、波数 \vec{k} の電子が $\vec{k} + \vec{q}$ に散乱されるとしよう。このとき、散乱確率は、熱励起したフォノンの数に比例する。

$$W(\vec{k} + \vec{q}, \vec{k}) \propto n_q = \frac{1}{e^{\beta \hbar c q} - 1} \quad (92)$$

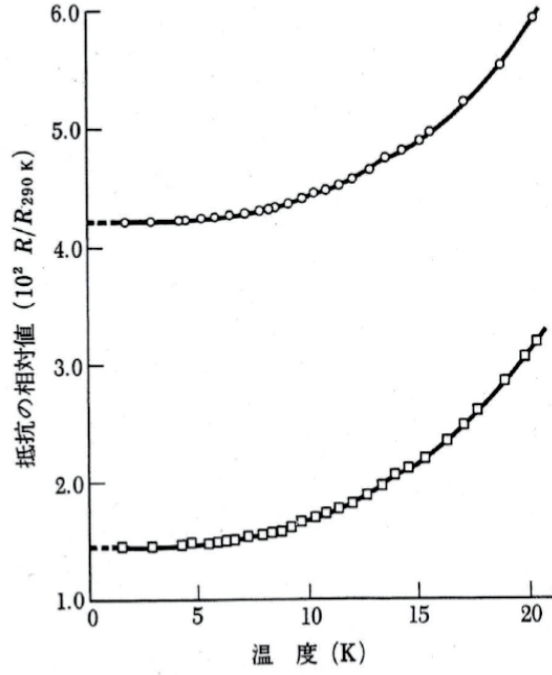


図 3: 金属 Ca の電気抵抗

これを用いて緩和時間を与える積分 (89) を評価しよう。

まず、 $\vec{v}_k = \hbar \vec{k}/m$ を使い、 \vec{k} と $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$ のなす角を θ とすれば

$$1 - \frac{\vec{v}_k \cdot \vec{v}_{k'}}{v_k^2} = 1 - \cos \theta = 2 \sin^2(\theta/2) \quad (93)$$

ここで、 n_q により、 $q = 0$ 近傍しかがって $\theta = 0$ 近傍のみ積分に寄与するので、

$$1 - \frac{\vec{v}_k \cdot \vec{v}_{k'}}{v_k^2} \sim 2 \left(\frac{\theta}{2} \right)^2 \sim \frac{q^2}{2k_F^2} \quad (94)$$

これより、緩和時間を

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\tau_k} &= \frac{1}{V} \sum_q \left(1 - \frac{\vec{v}_k \cdot \vec{v}_{k+q}}{v_k^2} \right) W(k+q, k) \\
&\sim \int d^3q \frac{1}{e^{\beta \hbar c q} - 1} q^2 = 4\pi \int_0^\infty dq \frac{1}{e^{\beta \hbar c q} - 1} q^4 \\
&= 4\pi \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^5 \int_0^\infty dx \frac{1}{e^x - 1} x^4
\end{aligned} \tag{95}$$

と求めることが出来る。

こうして、通常の金属では、電気抵抗は、不純物散乱とフォノン散乱の総和で与えられ、

$$\rho(T) = \rho_{imp} + \rho_{phonon} = \rho_0 + cT^5 + \dots \tag{96}$$

となる。

3 バンド理論

3.1 周期ポテンシャル

金属中で、原子から解き放たれた自由電子は、イオンによる周期ポテンシャルを感じながら運動する。結晶の基本並進ベクトルを \vec{a}_1 、 \vec{a}_2 、 \vec{a}_3 とすると、任意の格子点の位置は、 (n_1, n_2, n_3) を整数のセットとして以下で与えられる。

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (97)$$

電子の感じるポテンシャルは、 \vec{R} の並進移動をしても不変であり、

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (98)$$

この周期ポテンシャルによるハミルトニアンは

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (99)$$

であり、シュレディンガー方程式は

$$H\psi(\vec{r}) = \epsilon\psi(\vec{r}) \quad (100)$$

3.2 ブロッホの定理

まず、簡単化のため一次元として、波動関数 $\psi(x)$ について考えよう。 $\psi(x)$ を格子定数 a だけの並進させた $\psi(x+a)$ は、 H の同じ固有値をもつ固有状態なので $\psi(x+a) = \lambda\psi(x)$ 。

ここで、十分大きな整数 N に対して周期境界条件を

$$\psi(x + Na) = \lambda^N \psi(x) = \psi(x) \quad (101)$$

とすれば、並進の固有値 λ は

$$\lambda = \exp(i2\pi n/N) \quad (\text{ただし、} n = 0 \sim N-1) \quad (102)$$

ここで、波数を $k = 2\pi n/(Na)$ と定義すれば、 $\psi(x+a) = e^{ika}\psi(x)$ 。これは、容易に3次元に一般化できて、任意の格子ベクトル \vec{R} に対して

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi(\vec{r}) \quad (103)$$

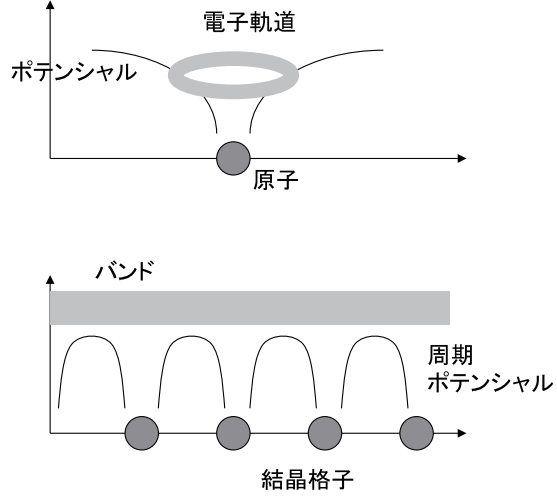


図 4: 周期ポテンシャルの模式図

これをブロッホの定理とよぶ。また、この関係を満たす波動関数は、周期関数 u_k を用いて、以下の型で与えられる。

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r}) \quad (104)$$

ここで、 $u_k(\vec{r} + \vec{R}) = u_k(\vec{r})$ 。これをブロッホ関数とよぶ。

3.3 ほとんど自由な近似によるバンド

まず準備として、関数 $F(x)$ のフーリエ展開は

$$F(x) = \sum_q F_q e^{iqx} \quad (105)$$

$F(x)$ が周期関数 $F(x + a) = F(x)$ であれば、 $e^{iqa} = 1$ より $qa = 2\pi n$ 。これを 3 次元に一般化すれば、3 次元周期関数 $F(\vec{r} + \vec{R}) = F(\vec{r})$ に対して、

$$\vec{q} \cdot \vec{R} = 2\pi n \quad (106)$$

これを満たすためには、 \vec{q} が以下の逆格子ベクトルと等しいことが必要。

$$\vec{K} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (107)$$

ここで、 \vec{b}_1 、 \vec{b}_2 、 \vec{b}_3 は逆格子基本ベクトルであり、単位胞の体積を $v = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ として

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{v} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{v} \vec{a}_3 \times \vec{a}_1 \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{v} \vec{a}_1 \times \vec{a}_2 \quad (108)$$

明らかに $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ であり、(106) を満たすことが分かる。

よって、元に戻れば、周期関数のフーリエ展開は、逆格子ベクトルのみを用いて

$$F(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} F_{\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (109)$$

これを用いれば、バンド理論における2つの周期関数 $V(\vec{r})$ と $u_k(\vec{r})$ は

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad u(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} u_{\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (110)$$

このとき、ブロッホ関数は

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{K}} u_{\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{K}} u_{\vec{K}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} \\ &= u_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \sum_{\vec{K} \neq 0} u_{\vec{K}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} \end{aligned} \quad (111)$$

これは、均一空間での平面波状態 $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ に対して、周期ポテンシャルの効果により、逆格子ベクトル \vec{K} だけ異なる平面波が混じることを表す。したがって、周期ポテンシャル V が小さければ、 $u_0 \sim 1$ で $u_{\vec{K}} \sim 0$ ($\vec{K} \neq 0$) である。

ブロッホ関数 (111) を、シュレディンガー方程式 (100) に代入すれば

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\vec{K}'} V_{\vec{K}'} e^{i\vec{K}' \cdot \vec{r}} \right) \sum_{\vec{K}} u_{\vec{K}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} = \epsilon \sum_{\vec{K}} u_{\vec{K}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} \quad (112)$$

ここで、左から $\exp(-i(\vec{k} + \vec{K}_0) \cdot \vec{r})$ を掛けて積分し、その後 $\vec{K}_0 \rightarrow \vec{K}$ と置き換えれば

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K})^2 u_{\vec{K}} + \sum_{\vec{K}'} V_{\vec{K}'} u_{\vec{K} - \vec{K}'} = \epsilon u_{\vec{K}} \quad (113)$$

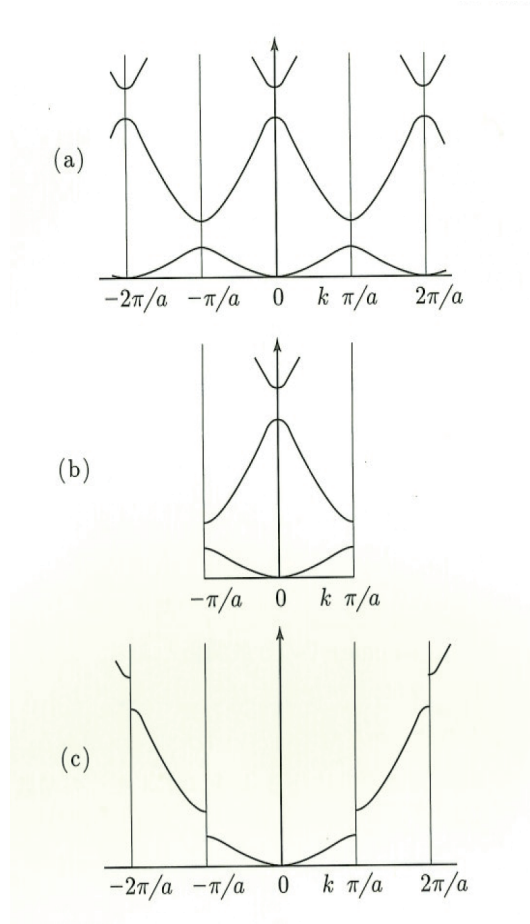


図 5: ほとんど自由な電子のエネルギー図: a) 反復ゾーン、b) 還元ゾーン、c) 拡張ゾーン

第2項（周期項）がなければ、自明であるが、 $u_0 = 1$ および $u_K = 0$ が固有状態となり、固有値は

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \quad (114)$$

$V \neq 0$ のとき、(113) 式は、 $u_{\vec{K}}$ に対する連立方程式となる。

V が小さい、すなわち $u_0 \sim 1$ 、 $u_K \sim 0$ として、(113) 式の摂動解を求めよう。まず、第2項で主要項は $\vec{K} - \vec{K}' = 0$ であるから、

$$\epsilon_{k+K} u_{\vec{K}} + V_{\vec{K}} u_0 = \epsilon u_{\vec{K}} \quad \rightarrow \quad u_{\vec{K}} = \frac{V_{\vec{K}}}{\epsilon - \epsilon_{k+K}} u_0 \sim \frac{V_{\vec{K}}}{\epsilon_k - \epsilon_{k+K}} \quad (115)$$

よって、 $\epsilon_k \sim \epsilon_{k+K}$ のとき $u_{\vec{K}}$ が増強。一方で、(113) 式で、 $\vec{K} = 0$ とおけば

$$\epsilon_k u_0 + \sum_{\vec{K}'} V_{\vec{K}'} u_{-\vec{K}'} = \epsilon u_0 \quad (116)$$

特にある $u_{\vec{K}}$ のみが大きいとき、(116) 式は

$$\epsilon_k u_0 + V_{-\vec{K}} u_{\vec{K}} = \epsilon u_0 \quad (117)$$

これを (115) 式と連立させれば、以下の固有値問題に帰着。

$$\begin{pmatrix} \epsilon_k & V_{-\vec{K}} \\ V_{\vec{K}} & \epsilon_{k+K} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_0 \\ u_{\vec{K}} \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} u_0 \\ u_{\vec{K}} \end{pmatrix} \quad (118)$$

これより、固有値を求めれば、

$$\epsilon = \frac{1}{2} \left(\epsilon_k + \epsilon_{k+K} \pm \sqrt{(\epsilon_k - \epsilon_{k+K})^2 + |V_{\vec{K}}|^2} \right) \quad (119)$$

3.4 エネルギーバンドとブリルアンゾーン

(119) 式は \vec{k} と $\vec{k} + \vec{K}$ 状態が混成することを示している。以下、簡単化のため一次元とし、 K を逆格子定数 $2\pi/a$ としよう。 k は任意なので $k \rightarrow k - K$ と置き換えれば、(119) は k と $k - K$ の混成となり、同様に任意の整数 n に対して $k + nK$ と $k + (n+1)K$ の混成の式に読み替えることが出来る。

こうした混成を図示するためには、まず $k = 0$ を中心に放物線 ϵ_k を描き、 $k = \pm K$ を中心に新たな放物線 $\epsilon_{k \pm K}$ を描き、という作業を繰り返すことから始める。そうすると $k = \pm K/2$ など、逆格子間の中点でエネルギーの交差（縮退）が生じる。 $V \neq 0$ だと、(119) 式に従って、特にその辺りで強く影響が出て、エネルギーの分裂が起こる（縮退が解ける）。その様子が図 5a の反復ゾーン方式。この分裂した帯状のエネルギー分散のことをバンドとよぶ。

反復ゾーン方式では、バンド・エネルギーは周期 K の周期関数であるので、一周分だけで情報量は十分。よって $-\pi/a < k < \pi/2$ のみ限る記述法を還元ゾーン方式とよぶ（図 5b）。還元ゾーン方式で扱う領域が第一ブリルアンゾーン。

自由電子のエネルギーをベースにして、その変調を示す記述法を拡張ゾーン方式（図 5c）。 k 空間の状態数は V の導入により変わらないので、（全エネルギーの計算など）状態数を考慮するときは b か c を用いることが必要。

3.5 強束縛近似によるバンド

今度は逆に、孤立した原子からバンドを考えてみよう。 \vec{R}_j に位置する原子の周りの電子軌道を $\phi(\vec{r} - \vec{R}_j)$ とし、それを振幅とする波数 \vec{k} の波動を考える（例えば水素の基底状態の s 軌道のようなものを想定）。

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \phi(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (120)$$

ただし、異なる原子の波動関数は直交すると仮定

$$\int d^3r \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \phi(\vec{r} - \vec{R}_j) = \delta_{ij} \quad (121)$$

これをワニエ関数とよぶ。

(120) 式は、以下のようにブロッホの定理を満たす。

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{veck}}(\vec{r} + \vec{R}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \phi(\vec{r} + \vec{R} - \vec{R}_j) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m + \vec{R})} \phi(\vec{r} - \vec{R}_m) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (122)$$

この $\Psi(\vec{r})$ は、ハミルトニアン固有状態ではないが、良い近似になっていることが予想される。よって、この状態を用いてハミルトニアン期待値を求めると

$$\epsilon_k = \int d^3r \Psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) H \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{ij} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} t_{ij} \quad (123)$$

ここで、重なり積分を以下で定義。

$$t_{ij} = \int d^3r \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_i) H \phi(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (124)$$

$H_0^{(i)}$ をサイト i に孤立した原子のハミルトニアンとする。すなわち

$$H_0^{(i)} \phi(\vec{r} - \vec{R}_i) = e_0 \phi(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (125)$$

が成り立つ。周期系のハミルトニアンを $H = H_0^{(i)} + \Delta V$ と書けば、図 4 より、 $\Delta V < 0$ であることが予想される。 H_0 の寄与は直交性 (121) により消えるので、 ϕ が s 軌道のように符合変化がなければ $t_{ij} < 0$ 。

t_{ij} は、サイト間距離が大きくなると急激に減少するはず。したがって、単純立方格子で、簡単化のため以下を仮定してみよう。

隣接サイト間： $t_{ij} = -t$ (ただし $t > 0$) より遠いサイト間： $t_{ij} = 0$

このとき、エネルギー (123) 式は

$$\epsilon_k = \epsilon_0 - t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)) \quad (126)$$

これをコサイン・バンドとよぶ。さらに簡単に一次元にすれば

$$\epsilon_k = \epsilon_0 - t \cos(ka) \quad (127)$$

やはり、 $k \sim 0$ では $\epsilon_k = \text{const.} + \alpha k^2$ で、自由粒子と同様の分散を示し、ゾーン境界 $k \sim \pm\pi/a$ で、自由粒子から大きくずれる。

4 多電子系の量子力学

4.1 多体量子力学の意義

- 多体系の波動関数における粒子の統計性の解明
- 統計力学とのつながりを明確化
- 多体相互作用（多体問題）を解析するための基礎

4.2 多体波動関数

4.2.1 2電子問題

2つの電子からなる系のハミルトニアンは

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 + V(r_1) - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 + V(r_2) = H_1 + H_2 \quad (128)$$

相互作用がなければ、このハミルトニアンの固有状態は、一体ハミルトニアン (H_1 、 H_2) の波動関数の直積で与えられる。

ここで、2電子が状態 a 、 b を占有する場合を考えよう。2電子には区別がないので、1電子波動関数を ϕ_a 、 ϕ_b としたとき、2電子波動関数は $\phi_a(r_1)\phi_b(r_2)$ および $\phi_b(r_1)\phi_a(r_2)$ の2通りが考えられる。実際、これらはシュレディンガー方程式の縮退した解となっている。

しかし、パウリ原理を満たすためには、 $a = b$ のとき2電子波動関数はゼロでなければならないので、

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) - \phi_b(r_1)\phi_a(r_2)) \quad (129)$$

この波動関数は、粒子の入れ替えに対して反対称の性質すなわち

$$\Psi(r_1, r_2) = -\Psi(r_2, r_1) \quad (130)$$

をもつため、反対称化とよばれる。

4.2.2 スレーター行列

$N > 2$ の場合も、パウリ原理を満足するためには、フェルミ粒子の多体波動関数が、任意の 2 粒子座標の入れ替えに対して反対称であることが必要。このとき、形式上、多体波動関数は一体波動関数による行列式として与えられる。

$$\Psi(r_1, r_2, \dots) = |\phi_a \phi_b \dots \phi_c| = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_a(r_1) & \phi_b(r_1) & \dots & \phi_c(r_1) \\ \phi_a(r_2) & \phi_b(r_2) & \dots & \phi_c(r_2) \\ . & . & \dots & . \\ \phi_a(r_N) & \phi_b(r_N) & \dots & \phi_c(r_N) \end{vmatrix} \quad (131)$$

これをスレーター行列式とよぶ。しかし、この行列式を用いて実際の計算を進めることは、なかなか大変な作業である。そこで、多くの多体問題の定式化は、等価でより簡便な手法である第 2 量子化を用いる。

4.3 生成・消滅演算子の導入

4.3.1 数表示

スレーター行列式を各状態の占有数で表す。例えば、状態 1 ~ 10 において、3 つの電子が 2、5、9 番目の状態を占有する場合

$$|0100100010\rangle = |\phi_2 \phi_5 \phi_9| \quad (132)$$

これを波動関数の数表示とよぶ。(粒子に個別性がないので、この表示の方が便利かつ分かりやすい。)

4.3.2 消滅演算子

ここで、まず消滅演算子 c_ξ を、電子の状態 ξ の占有を打ち消す演算子として導入する。ただし消滅演算子はスレーター行列の先頭の波動関数に作用するとして定義する。例えば、

$$c_2|0100100010\rangle = |0000100010\rangle \quad (133)$$

であり、

$$c_2|\phi_2 \phi_5 \phi_9| = |\phi_5 \phi_9| \quad (134)$$

とも書ける。また、電子に占有されていない状態に消滅演算子を施すとゼロになるとする。すなわち

$$c_1|0100100010\rangle = c_1|\phi_2\phi_5\phi_9| = 0 \quad (135)$$

一方、 c_5 を上記波動関数に作用させる場合は注意が必要。すなわち、 ϕ_5 が先頭になるよう入れ替えなければならないので、

$$c_5|\phi_2\phi_5\phi_9| = c_5(-1)|\phi_5\phi_2\phi_9| = -|\phi_2\phi_9| \quad (136)$$

このような性質は、数表示において、一般に以下のように書ける。

$$c_\xi|n_1n_2\cdots n_\xi\cdots\rangle = \begin{cases} (-1)^{(n_1+n_2+\cdots+n_{\xi-1})}|n_1n_2\cdots 0\cdots\rangle & n_\xi = 1 \\ 0 & n_\xi = 0 \end{cases} \quad (137)$$

4.3.3 生成演算子

同様に生成演算子をスレーター行列の先頭に一体波動関数を付け加える演算子として定義する。例えば、

$$c_1^\dagger|0100100010\rangle = |1100100010\rangle \quad (138)$$

であり、

$$c_1^\dagger|\phi_2\phi_5\phi_9| = |\phi_1\phi_2\phi_5\phi_9| \quad (139)$$

である。また、既に電子に占有されている状態に生成演算子を作用させると

$$c_2^\dagger|0100100010\rangle = c_2^\dagger|\phi_2\phi_5\phi_9| = 0 \quad (140)$$

さらに、このときも、 c_3^\dagger を施す場合は符号に要注意で、

$$c_3^\dagger|\phi_2\phi_5\phi_9| = |\phi_3\phi_1\phi_5\phi_9| = -|\phi_1\phi_3\phi_5\phi_9| \quad (141)$$

となる。したがって、これらの性質を、数表示を使って一般的に書けば、

$$c_\xi^\dagger|n_1n_2\cdots n_\xi\cdots\rangle = \begin{cases} (-1)^{(n_1+n_2+\cdots+n_{\xi-1})}|n_1n_2\cdots 1\cdots\rangle & n_\xi = 0 \\ 0 & n_\xi = 1 \end{cases} \quad (142)$$

となる。

4.4 生成・消滅演算子の性質

4.4.1 $c_\xi^\dagger c_\xi$ について

(137) および (142) 式より、 $n_\xi = 1$ のとき

$$\begin{aligned} c_\xi^\dagger c_\xi |n_1 n_2 \cdots n_\xi \cdots\rangle &= (-1)^{(n_1+n_2+\cdots+n_{\xi-1})} c_\xi^\dagger |n_1 n_2 \cdots 0 \cdots\rangle \\ &= |n_1 n_2 \cdots 1 \cdots\rangle \end{aligned} \quad (143)$$

また、 $n_\xi = 0$ のとき

$$c_\xi^\dagger c_\xi |n_1 n_2 \cdots n_\xi \cdots\rangle = 0 \quad (144)$$

これらは、まとめて以下のように書ける。

$$c_\xi^\dagger c_\xi |n_1 n_2 \cdots n_\xi \cdots\rangle = n_\xi |n_1 n_2 \cdots n_\xi \cdots\rangle \quad (145)$$

これは、 $c_\xi^\dagger c_\xi = \hat{n}_\xi$ が数演算子すなわち占有数 n_ξ を固有値とする演算子であることを表している。

また、同様にして、

$$c_\xi c_\xi^\dagger |n_1 n_2 \cdots n_\xi \cdots\rangle = (1 - n_\xi) |n_1 n_2 \cdots n_\xi \cdots\rangle \quad (146)$$

であることも容易に示せる。これより、

$$c_\xi c_\xi^\dagger + c_\xi^\dagger c_\xi = 1 \quad (147)$$

が成り立つことが分かる。

4.4.2 $c_\xi^\dagger c_\eta$ について

次に、 $c_\xi^\dagger c_\eta$ ($\xi \neq \eta$) について考えよう。この場合、数表示の波動関数において $n_\xi = 0$ 、 $n_\eta = 1$ のときにのみ、演算子を作用させても有限値となる。すなわち

$$\begin{aligned} &c_\xi^\dagger c_\eta \cdot |n_1 n_2 \cdots n_\xi (=0) \cdots n_\eta (=1) \cdots\rangle \\ &= (-1)^{n_1+n_2+\cdots+n_\xi+\cdots+n_{\eta-1}} \cdot c_\xi^\dagger \cdot |n_1 n_2 \cdots n_\xi \cdots n_{\eta-1} n_\eta (=0) \cdots\rangle \\ &= (-1)^{n_1+n_2+\cdots+n_\xi(=0)+\cdots+n_{\eta-1}} \cdot (-1)^{n_1+n_2+\cdots+n_{\xi-1}} \cdot |n_1 n_2 \cdots 1 \cdots 0 \cdots\rangle \end{aligned} \quad (148)$$

一方で、 $c_\eta c_\xi^\dagger$ ($\xi \neq \eta$) に関しても、同様に計算できるが、以下のように (-1) の指数が若干異なってくることに注意が必要である。

$$\begin{aligned} & c_\eta c_\xi^\dagger \cdot |n_1 n_2 \cdots n_\xi (=0) \cdots n_\eta (=1) \cdots\rangle \\ = & (-1)^{n_1+n_2+\cdots+n_{\xi-1}} \cdot c_\eta \cdot |n_1 n_2 \cdots n_\xi (=1) \cdots n_\eta \cdots\rangle \\ = & (-1)^{n_1+n_2+\cdots+n_{\xi-1}} \cdot (-1)^{n_1+n_2+\cdots+n_\xi (=1)+\cdots+n_{\eta-1}} \cdot |n_1 n_2 \cdots 1 \cdots 0 \cdots\rangle \end{aligned} \quad (149)$$

したがって、

$$\begin{aligned} & c_\xi^\dagger c_\eta |n_1 n_2 \cdots n_\xi (=0) \cdots n_\eta (=1) \cdots\rangle \\ = & -c_\eta c_\xi^\dagger |n_1 n_2 \cdots n_\xi (=0) \cdots n_\eta (=1) \cdots\rangle \end{aligned} \quad (150)$$

したがって、波動関数によらず、

$$c_\xi^\dagger c_\eta + c_\eta c_\xi^\dagger = 0 \quad (\xi \neq \eta) \quad (151)$$

4.4.3 $c_\xi c_\eta$ および $c_\xi^\dagger c_\eta^\dagger$ について

全く同様な手続きで、消滅演算子同士の積 $c_\xi c_\eta$ および生成演算子同士の積 $c_\xi^\dagger c_\eta^\dagger$ についても、

$$\begin{aligned} & c_\xi c_\eta + c_\eta c_\xi = 0 \\ & c_\xi^\dagger c_\eta^\dagger + c_\eta^\dagger c_\xi^\dagger = 0 \end{aligned} \quad (152)$$

を示すことが出来る。この場合とくに、 $\xi = \eta$ とすれば、

$$(c_\xi)^2 = (c_\xi^\dagger)^2 = 0 \quad (153)$$

が成り立つことが分かる。これは2重占有がパウリ原理で禁止されていることを表している。

4.4.4 反交換関係とまとめ

量子力学では、演算子 A 、 B に対して、しばしば交換関係

$$[A, B] = AB - BA = C \quad (154)$$

が重要な役割を果たす。しかし、フェルミ粒子系の生成・消滅演算子は、パウリ原理を反映して、反交換関係

$$[A, B]_+ = AB + BA = C \quad (155)$$

により特徴付けられることが重要である。

反交換関係の記法を用い、(152) 式を纏めれば、

$$[c_\eta, c_\xi^\dagger]_+ = \delta_{\xi, \eta} \quad [c_\eta, c_\xi]_+ = [c_\eta^\dagger, c_\xi^\dagger]_+ = 0 \quad (156)$$

4.5 物理量の第二量子化

多電子系における任意の物理量を、一体物理量の和として、

$$\hat{X} = \sum_{i=1}^N \hat{x}(r_i, \sigma_i) \quad (157)$$

と書こう。ここで i は仮想的に電子に付けた番号である。ここで、一体波動関数による行列要素

$$x_{\xi\eta} = \langle \phi_\xi | \hat{x} | \phi_\eta \rangle \quad (158)$$

は分かっているものとする。このとき、 ϕ_ξ の直交完全性より、

$$\hat{x} | \phi_\eta \rangle = \sum_{\xi} x_{\xi\eta} | \phi_\xi \rangle \quad (159)$$

が成り立つ。これらを念頭に置き、 X をスレーター行列に作用させると

$$\begin{aligned} \hat{X} | \phi_a \phi_b \cdots \phi_c | &= | \hat{x} \phi_a \phi_b \cdots \phi_c | + | \phi_a \hat{x} \phi_b \cdots \phi_c | + \cdots \\ &= \sum_{\xi} x_{\xi a} | \phi_\xi \phi_b \cdots \phi_c | + \sum_{\xi} x_{\xi b} | \phi_a \phi_\xi \cdots \phi_c | + \cdots \end{aligned} \quad (160)$$

ここで、例えば第2項を見れば、元の ϕ_b が ϕ_ξ で置き換わった状況である。これは、生成・消滅演算子を用いて、

$$| \phi_a \phi_\xi \cdots \phi_c | = c_\xi^\dagger c_b | \phi_a \phi_b \cdots \phi_c | \quad (161)$$

と書くことが出来る。したがって、

$$\begin{aligned} \hat{X} | \phi_a \phi_b \cdots \phi_c | &= \sum_{\xi} x_{\xi a} c_\xi^\dagger c_a | \phi_a \phi_b \cdots \phi_c | + \sum_{\xi} x_{\xi b} c_\xi^\dagger c_b | \phi_a \phi_b \cdots \phi_c | + \cdots \\ &= \sum_{\xi} \sum_{\eta} x_{\xi\eta} c_\xi^\dagger c_\eta | \phi_a \phi_b \cdots \phi_c | \end{aligned} \quad (162)$$

よってこれより、粒子ごとに番号付けられた座標とスピンの演算子は、生成・消滅演算子を用いて、

$$X = \sum_{\xi\eta} \langle \phi_\xi | \hat{x} | \phi_\eta \rangle c_\xi^\dagger c_\eta \quad (163)$$

と置き換えられることが示せた。これらの手続きは、生成・消滅演算子が一体波動関数に対応する演算子、すなわち波動関数自体を再び量子化したように見えることから第二量子化とよばれる。

4.6 運動エネルギー

例えば、自由電子の運動エネルギーの第二量子化を行うと、(8) 式より、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \langle \phi_{k\sigma} | \nabla^2 | \phi_{k'\sigma'} \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \delta_{kk'} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (164)$$

であるので、

$$\hat{T} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 = \sum_{k\sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \quad (165)$$

問) 電子間のクーロン相互作用を生成消滅演算子で与えよ。

問) ある格子点 i での電子の生成消滅演算子を $c_{i\sigma}^\dagger$ 、 $c_{i\sigma}$ とすれば、スピン演算子がパウリのスピン行列を用いて

$$\vec{s}_i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger \vec{\tau}_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma'} \quad (166)$$

と書けることを示せ。(ただし $\hbar = 1$ の表示を用いていることに注意。)

5 ハバードモデルの物理

5.1 ハミルトニアン

ハバードモデルとは、電子の生成消滅演算子により定義される以下のハミルトニアンである。

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (167)$$

第一項はバンドエネルギー、第二項は同じサイト内のみではたらくクーロン相互作用 ($U > 0$) である。詳細な定義は §5.2 で与えるが、図6のように、格子点上を歩き回る電子系において、同一サイトの二重占有でのエネルギーの上昇を導入したモデルである。

Fe、Ni、Co は金属でありながら強磁性を示す。1960 年代前半、Hubbard、Gutzwiller、金森らによって、こうした金属強磁性に関する多体論的な研究が始められた。そこで共通して取り上げられたのが、ハバードモデルであり、その後、長らく理論研究の主角となってきた。その大きな理由は、相互作用する（遍歴）電子系の最も単純化したモデルでありながら、多くの理論的難問を内在しているところにある。また、1990 年代以降、2 次元ハバードモデルが銅酸化物系高温超伝導体の有効モデルであることも明らかになっている。

ハバードモデルは、その多体相関のため厳密な議論は（1 次元を除けば）困難であり、様々な近似解が考案されてきた。以下では、その中の最も基礎的な例に触れておこう。

5.2 強磁性状態の平均場方程式

ハミルトニアン (167) を構成する演算子に関して、第一項では波数、第二項ではサイト表示となっていることに注意が必要である。波数表示とサイト表示は、 N をサイト数として、以下のフーリエ変換により関係している。

$$c_{j\sigma} = \frac{1}{N} \sum_k e^{i\vec{k}\vec{r}_j} c_{k\sigma} \quad (168)$$

また、 i サイトでの電子数は生成消滅演算子で $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ 。格子点モデルなので、バンドエネルギー ϵ_k は、§3.5 より強結合近似によって与えられ

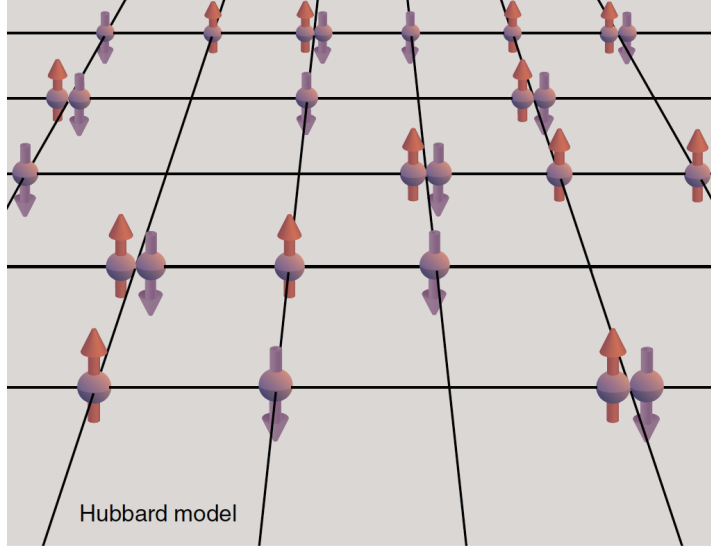


図 6: ハバードモデルの描像

る。単純立方格子の最近接の重なり積分 t_{ij} のみ考慮すれば、コサイン・バンド (126) となるが、ここではより一般形を想定しておく。また、状態密度 $\rho(\epsilon)$ を以下で定義する。

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_k) \quad (169)$$

解析を困難にしている要因は、 U 項であるので、相互作用を有効ポテンシャルに置き換える近似を施す。それは、数演算子の高次の揺らぎを無視する以下の近似に相当。

$$(n_{i\uparrow} - \langle n_{i\uparrow} \rangle)(n_{i\downarrow} - \langle n_{i\downarrow} \rangle) = 0 \quad (170)$$

これを展開すれば

$$n_{i\uparrow}n_{i\downarrow} = n_{i\uparrow}\langle n_{i\downarrow} \rangle + \langle n_{i\uparrow} \rangle n_{i\downarrow} - \langle n_{i\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle \quad (171)$$

これをハミルトニアン の U 項に施せば、 \uparrow 電子に対して \downarrow 電子の影響がポテンシャルとして加わることになる (逆も同様)。言い方を変えれば、 U 項をバンド形の変更に取り込むことが出来る。

強磁性のときは、全サイトで同じ磁気モーメントが現れるので、平均値については i 依存性がなくなる。すなわち $\langle n_{i\sigma} \rangle = \langle n_{\sigma} \rangle$ こうして、平均場ハミルトニアンは、

$$H_{\text{MF}} = \sum_{\vec{k}\sigma} (\epsilon_k + U\langle n_{-\sigma} \rangle) c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} - UN\langle n_{\uparrow} \rangle \langle n_{\downarrow} \rangle \quad (172)$$

これは、バンドエネルギーを $\epsilon_{k\sigma} = \epsilon_k + U\langle n_{-\sigma} \rangle$ と変更したものであり、後は相互作用のことは気にせず統計力学を適用すればいいことになる。そうすると、スピン当りの粒子数は、

$$N_{\sigma} = \sum_{\vec{k}} f(\epsilon_{k\sigma}) = N\langle n_{\sigma} \rangle \quad (173)$$

となり、 $\langle n_{\sigma} \rangle$ に対する方程式を与える。これを平均場方程式とよぶ。ここで、全電子数を N_0 とすると、 $N_0 = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ であり、

$$\langle n_{\uparrow} \rangle + \langle n_{\downarrow} \rangle = \frac{N_0}{N} \equiv n_0 \quad (174)$$

一方、強磁性の自発磁化を $M = N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$ と定義すれば、

$$\langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle = \frac{M}{N} \equiv m \quad (175)$$

$\langle n_{\sigma} \rangle = (n_0 \pm m)/2$ とおき直せば、平均場方程式は m に対する方程式と見ることが出来る。

5.3 強磁性出現の条件

常磁性相と強磁性相の境界付近では磁化 m は十分小さいであろう。よって、(175) 式左辺に関して、 m の最低次の展開をすれば

$$\langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle = -\frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} U m \frac{df(x)}{dx} \Big|_{\epsilon=\epsilon_k+Un_0} \quad (176)$$

強磁性相では、これが m に等しいことが必要であるので、以下が強磁性と常磁性の境界で成り立つ式となる。

$$1 = -U \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{df(x)}{dx} \Big|_{\epsilon=\epsilon_k+Un_0} \quad (177)$$

特に $T = 0$ では

$$\frac{df(x)}{dx} = -\delta(x - \mu) \quad (178)$$

であるので、

$$1 = U \sum_{\vec{k}} \delta(\epsilon_k + U n_0 - \mu) = U \rho(\epsilon_F) \quad (179)$$

よって、 U が小さければ常磁性状態であるが、 $U > \rho(\epsilon_F)^{-1}$ となると強磁性状態が安定となることを示している。バンドの特徴から考えれば、クーロン相互作用が同程度であれば、フェルミ面の状態密度が高いほど、強磁性になりやすいと言える。これらの事実は、3d 電子系とくに Fe や Ni で強磁性が出現することを定性的に説明する。

しかし、厳密には、強磁性以外の様々なタイプの磁気構造が安定化する可能性も考慮する必要もある。そのため、平均場近似の枠内でも、強磁性の正確な出現条件を知ることはかなり込み入った問題となる。

5.4 モット絶縁体と超交換相互作用

N サイトの格子点系は、最大 $N_c = 2N$ 個の電子を収容できる。そのため、電子数が格子点の数と同じ $N_c = N$ の場合をハーフフィルドとよぶ。ハーフフィルドでは、電子の遍歴に伴って、必ず同一サイトの二重占有が発生するので、相互作用 $U \rightarrow \infty$ では電子は局在し絶縁状態となる。これをモット絶縁体とよぶ。ハーフフィルド以外では、電子は二重占有を作らず動けるので $U \rightarrow \infty$ でも完全な局在状態にはならない。したがって、ハーフフィルドで $U \gg \epsilon_k$ の場合は、ハバードモデルにおいて押さえておくべき重要な極限である。

簡単化のため、運動エネルギーが最近接重なり積分によってもたらされるとしよう。

$$\sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} = -t \sum_{(ij)} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) \quad (180)$$

ここで、 (ij) の和は、 ij ボンドを重複なく足し上げることを示すものとする。以下では、ハバードモデルの U 項に対して、この t 項を摂動として考えよう。

無摂動の基底状態は、電子が各サイト1個ずつ配位した状態である。このとき重要ことは、各サイトでスピンの向きが決まらないことである。すなわち、この無摂動基底状態には 2^N のマクロな数のスピン縮退が残っている。したがって、縮退のある摂動論の考え方により、摂動項によってどのように縮退が解けるかという見方が必要。

局在状態に t 項を作用させると、隣り合った二重占有と空のサイトを生成するので、一次摂動によるエネルギーのずれは生じず縮退も解けない。縮退が解けるのは二次摂動である。無摂動基底状態のエネルギーを E_0 として、各サイトを1個の電子が占有し、スピン自由度のみが生きている 2^N 個の状態空間を考える。二次摂動エネルギーを与え、この状態空間に作用する有効ハミルトニアンは

$$\tilde{H}^{(2)} = H_t \frac{1}{E_0 - H_U} H_t \quad (181)$$

中間状態では必ず1つ2重占有サイトができ、エネルギーが U だけ上がる。また、始状態と終状態がどちらも2重占有の無い状態でなければならぬので、(181) 式の H_t 項のどちらも共通の (ij) のときだけが寄与を与える。

$$\tilde{H}^{(2)} = -\frac{t^2}{U} \sum_{(ij)} \sum_{\sigma\sigma'} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) (c_{i\sigma'}^\dagger c_{j\sigma'} + c_{j\sigma'}^\dagger c_{i\sigma'}) \quad (182)$$

さらに、上式で寄与が残るのは、

$$\tilde{H}^{(2)} = -\frac{t^2}{U} \sum_{(ij)} \sum_{\sigma\sigma'} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} c_{j\sigma'}^\dagger c_{i\sigma'} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} c_{i\sigma'}^\dagger c_{j\sigma'}) \quad (183)$$

さらに、生成消滅演算子の順番を入れ替えて、一項目と二項目の寄与が等しいことに着目すれば

$$\tilde{H}^{(2)} = \frac{2t^2}{U} \sum_{(ij)} \sum_{\sigma\sigma'} (c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma'} c_{j\sigma'}^\dagger c_{j\sigma} - n_{i\sigma} \delta_{\sigma\sigma'}) \quad (184)$$

スピン縮退した基底状態で問題を考えているので、ハミルトニアンがスピン演算子で与えられれば見通しが良い。そこで、(166) 式のスピン演算子と電子の生成消滅演算子の関係を用いれば、定数項はキャンセルして

$$\tilde{H}^{(2)} = \frac{4t^2}{U} \sum_{(ij)} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (185)$$

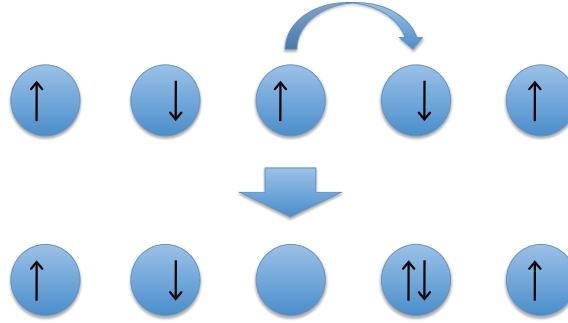


図 7: ハバードモデルの描像

ここで、有効的な交換相互作用は $J = 4t^2/U > 0$ である。このように、ハバード・モデルの強結合極限からの2次摂動有効モデルとして、反強磁性的ハイゼンベルグ・モデルが導かれる。その基底状態は、隣接するスピンの向きが逆となるネール状態である。

5.5 金属絶縁体転移

ハーフフィルドの場合、 $U = 0$ では金属、 $U \rightarrow \infty$ では絶縁体であるので、中間の U で、それらがどのように移行するかは重要な問題である。この問題について、1970年代に、グッツウィラーの変分理論を詳しく調べることで大変興味深い結果が得られている。すなわち、グッツウィラー変分法では、系が常磁性相に留まる限り、 ϵ_0 を $U = 0$ のサイト当りの基底エネルギーとして $U_c = 8|\epsilon_0|$ で金属絶縁体転移が起きることが明らかにされた。このとき、 U により増強される有効質量 m^* は

$$m^* = \frac{m}{1 - (U/U_c)^2} \quad (186)$$

と与えられ、 U を大きくしてゆくと、 U_c に向かって発散的に増大する。しかし、 U_c に向かう過程でフェルミ液体の関係は保たれ、局在寸前のフェルミ液体状態が実現することが示されている。

これらの結果は、より精密な解析によって、高次元極限 $d \rightarrow \infty$ のハバード・モデルでは定性的に正しいことが分かっている。しかし、 $d = 1$ では金属絶縁体転移は起きないことも分かっており、現実の $d = 2, 3$ 次元については現在研究が進行中の問題である。

6 近藤効果の理論

6.1 歴史的背景

金属では、通常、電気抵抗は温度とともに減少 $\rho \sim \rho_0 + aT^5$

抵抗の起源 = 不純物 + フォノン

1930 年代、抵抗極小現象の発見

金属中に Fe などのある種の不純物を混入

→ 温度降下とともに、抵抗が極小を示し、その後、著しく増大

不純物の磁気モーメントが鍵、しかし、その後、長年の謎

1960 年代半ば、近藤淳により、その原因が解明

同時に近藤問題の研究がスタート

(局所的な強い相互作用、フェルミ面の不安定性)

= 今日の強相関電子系の研究の原点

6.2 近藤モデル

金属にドーパされた Fe など → 磁性イオンとして扱う

そもそもスピン間の相互作用とは？

磁場効果 (ゼーマン効果): $H_z = -g\mu_B \vec{s} \cdot \vec{H}$

スピンの複数が存在すると、他のスピンの有効磁場をもたらす。

$$\vec{H}_{\text{eff}} = J\vec{s}_j$$

このとき、 $H_{\text{int}} = -\vec{s}_i \cdot \vec{H} = -J\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$

より厳密には、電子の交換により生じる (量子力学的) 相互作用なので、交換相互作用と呼ばれる。

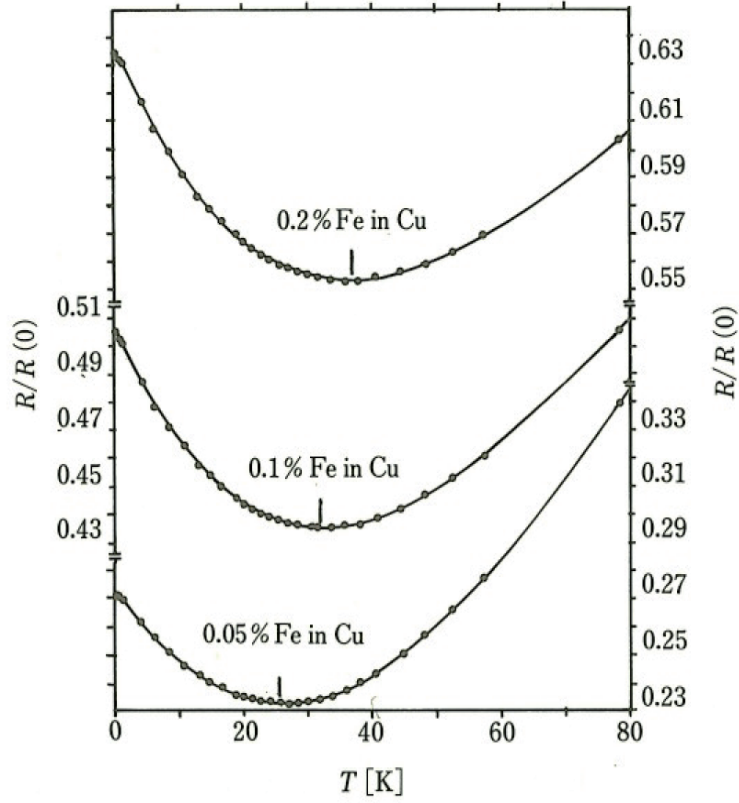


図 8: 希薄磁性合金の電気抵抗

磁性イオンのスピンと伝導電子のスピンの交換相互作用

格子点 i に不純物スピン \vec{S} があるとすれば、相互作用は

$$H_{\text{ex}} = -J\vec{s}_i \cdot \vec{S} \quad (187)$$

伝導電子のスピン演算子を生成消滅演算子で表せば、

$$H_{\text{ex}} = -\frac{J}{2} \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger \vec{\tau}_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma'} \cdot \vec{S} \quad (188)$$

ここで、フーリエ変換

$$c_{k\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} c_{i\sigma}^\dagger, \quad c_{i\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} c_{k\sigma}^\dagger, \quad (189)$$

を用いて、運動エネルギー部分と合わせれば、

$$H_{sd} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - \frac{J}{2N} \sum_{kk',\sigma\sigma'} c_{k\sigma}^\dagger \vec{\tau}_{\sigma\sigma'} c_{k'\sigma'} \cdot \vec{S} \quad (190)$$

これを（不純物）近藤モデルと呼ぶ。 J の符号は物質に依存する。

6.3 磁性不純物による電気抵抗

近藤モデルを $H_{sd} = H_0 + H_{\text{ex}}$ と書いて、相互作用 H_{ex} に起因する電気抵抗を計算しよう。

フェルミの黄金律（摂動論）によれば、（単位時間当りの）散乱確率は、

$$W(k\sigma, k'\sigma') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle k'\sigma' | T | k\sigma \rangle|^2 \delta(\epsilon_k - \epsilon_{k'}) \quad (191)$$

と与えられる。ここで、 T は散乱 T 行列と呼ばれ、

$$T = H_{\text{ex}} + H_{\text{ex}} \frac{1}{E - H_0} H_{\text{ex}} + \cdots \quad (192)$$

散乱確率の計算

まず、 $|\text{FS}\rangle$ をフェルミ面状態として、

$$|k\sigma\rangle = c_{k\sigma}^\dagger |\text{FS}\rangle \quad (193)$$

と書けば、 J の 1 次の項は

$$\langle k' \uparrow | H_{\text{ex}} | k \uparrow \rangle = -\frac{J}{2N} S_z, \quad \langle k' \downarrow | H_{\text{ex}} | k \uparrow \rangle = -\frac{J}{2N} S_+, \quad (194)$$

2 次項の計算は少々複雑であるが実行できる。 $\uparrow \rightarrow \uparrow$ の散乱に関して、4 つの寄与に分けて

$$\begin{aligned} T_{\uparrow\uparrow}^{(2)} &= \langle k' \uparrow | H_{\text{ex}} \frac{1}{E - H_0} H_{\text{ex}} | k \uparrow \rangle \\ &= T_1^{(2)} + T_2^{(2)} + T_3^{(2)} + T_4^{(2)} \end{aligned} \quad (195)$$

として、各項を具体的に書けば、

$$\begin{aligned}
T_1^{(2)} &= \left(-\frac{J}{2N}\right)^2 S_z^2 \sum_{k''} \langle k' \uparrow | c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k''\uparrow} \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_{k''}} c_{k''\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} | k \uparrow \rangle \\
T_2^{(2)} &= \left(-\frac{J}{2N}\right)^2 S_- S_+ \sum_{k''} \langle k' \uparrow | c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k''\downarrow} \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_{k''}} c_{k''\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow} | k \uparrow \rangle \\
T_3^{(2)} &= \left(-\frac{J}{2N}\right)^2 S_z^2 \sum_{k''} \langle k' \uparrow | c_{k''\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} \frac{1}{\epsilon_{k''} - \epsilon_{k'}} c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k''\uparrow} | k \uparrow \rangle \\
T_4^{(2)} &= \left(-\frac{J}{2N}\right)^2 S_+ S_- \sum_{k''} \langle k' \uparrow | c_{k''\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow} \frac{1}{\epsilon_{k''} - \epsilon_{k'}} c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k''\downarrow} | k \uparrow \rangle \quad (196)
\end{aligned}$$

$\epsilon_k \sim \epsilon_{k'}$ として (最終的には (191) より等号)、これを整理すれば、 f_k をフェルミ分布関数として、

$$\begin{aligned}
T_{\uparrow\uparrow}^{(2)} &= \left(-\frac{J}{2N}\right)^2 (S_z^2 + S_- S_+) \sum_{k''} \frac{1 - f_{k''}}{\epsilon_k - \epsilon_{k''}} \\
&\quad + \left(-\frac{J}{2N}\right)^2 (S_z^2 + S_+ S_-) \sum_{k''} \frac{-f_{k''}}{\epsilon_{k''} - \epsilon_k} \quad (197)
\end{aligned}$$

が得られる。ここで、

$$S_z^2 + S_- S_+ = S(S+1) - S_z, \quad S_z^2 + S_+ S_- = S(S+1) + S_z \quad (198)$$

を用いれば、

$$\begin{aligned}
T_{\uparrow\uparrow}^{(2)} &= \left(-\frac{J}{2N}\right)^2 S(S+1) \sum_{k''} \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_{k''}} \\
&\quad + \left(-\frac{J}{2N}\right)^2 2S_z \sum_{k''} \frac{f_{k''} - 1/2}{\epsilon_k - \epsilon_{k''}} \quad (199)
\end{aligned}$$

このように、量子効果によるスピンの非可換性から、第2項のフェルミ分布関数に依存する項が出てくる。これは、1電子の散乱状態を決める際に、他の多数の電子の状態が関与していること、すなわち多体問題であることを意味している。(なお、単純なポテンシャル散乱では、このような非可換性はないので、フェルミ分布関数は消える。)

同様に、 $\uparrow \rightarrow \downarrow$ の散乱に対して、

$$\begin{aligned}
T_{\downarrow\uparrow}^{(2)} &= \langle k' \downarrow | H_{\text{ex}} \frac{1}{E - H_0} H_{\text{ex}} | k \uparrow \rangle \\
&= T_1^{(2)} + T_2^{(2)} + T_3^{(2)} + T_4^{(2)} \quad (200)
\end{aligned}$$

として、各項を具体的に書けば、

$$\begin{aligned}
T_1^{(2)} &= \left(-\frac{J}{2N}\right)^2 S_+ S_z \sum_{k''} \langle k' \downarrow | c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k''\uparrow} \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_{k''}} c_{k''\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} | k \uparrow \rangle \\
T_2^{(2)} &= -\left(-\frac{J}{2N}\right)^2 S_z S_+ \sum_{k''} \langle k' \downarrow | c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k''\downarrow} \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_{k''}} c_{k''\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow} | k \uparrow \rangle \\
T_3^{(2)} &= -\left(-\frac{J}{2N}\right)^2 S_+ S_z \sum_{k''} \langle k' \downarrow | c_{k''\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow} \frac{1}{\epsilon_{k''} - \epsilon_{k'}} c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k''\downarrow} | k \uparrow \rangle \\
T_4^{(2)} &= \left(-\frac{J}{2N}\right)^2 S_z S_+ \sum_{k''} \langle k' \downarrow | c_{k''\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} \frac{1}{\epsilon_{k''} - \epsilon_{k'}} c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k''\uparrow} | k \uparrow \rangle \quad (201)
\end{aligned}$$

これを整理すれば、

$$\begin{aligned}
T_{\downarrow\uparrow}^{(2)} &= \left(-\frac{J}{2N}\right)^2 (S_+ S_z - S_z S_+) \sum_{k''} \frac{1 - f_{k''}}{\epsilon_k - \epsilon_{k''}} \\
&\quad - \left(-\frac{J}{2N}\right)^2 (S_+ S_z - S_z S_+) \sum_{k''} \frac{-f_{k''}}{\epsilon_{k''} - \epsilon_k} \quad (202)
\end{aligned}$$

が得られる。ここで、 $[S_+, S_z] = -S_+$ より、

$$T_{\downarrow\uparrow}^{(2)} = \left(-\frac{J}{2N}\right)^2 2S_+ \sum_{k''} \frac{f_{k''} - 1/2}{\epsilon_k - \epsilon_{k''}} \quad (203)$$

これらを (194) 式と組み合わせれば、 T 行列について J の 2 次までの式は、

$$g(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{f_k - 1/2}{\epsilon_k - \epsilon} \quad (204)$$

を用いて、

$$\begin{aligned}
\langle k' \uparrow | T | k \uparrow \rangle &= \left(-\frac{J}{2N}\right) S_z (1 + Jg(\epsilon_k)) + \left(-\frac{J}{2N}\right)^2 S(S+1) \sum_k \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} \\
\langle k' \downarrow | T | k \uparrow \rangle &= \left(-\frac{J}{2N}\right) S_+ (1 + Jg(\epsilon_k)) \quad (205)
\end{aligned}$$

上式、一行目第 2 項は、フェルミ面の状態密度を ρ_F として、 $J^2 \rho_F / N$ 程度の寄与となり、第 1 項に比べて十分小さいので、今後は無視する。こ

のとき、緩和時間は、

$$\begin{aligned}\tau^{-1}(\epsilon) &= \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \sum_{k'} |\langle k' \uparrow | T | k \uparrow \rangle + \langle k' \downarrow | T | k \uparrow \rangle|^2 \delta(\epsilon_{k'} - \epsilon_k) \\ &= \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \left(-\frac{J}{2N} \right)^2 \rho_F S(S+1) (1 + 2Jg(\epsilon))\end{aligned}\quad (206)$$

$g(\epsilon)$ を具体的に計算しよう。状態密度が $\epsilon = -D + \epsilon_F \sim \epsilon_F + D$ で一定値 ρ_F 、それ以外でゼロとすれば、 $x = \epsilon - \epsilon_F$ と置き直し、 $g(\epsilon) = \tilde{g}(x)$ とおいて、

$$\begin{aligned}g(\epsilon) &= \tilde{g}(x) = \rho_F \int_{-D}^D dx' \frac{f(x') - 1/2}{x' - x} \\ &\sim \rho_F \int_{-\infty}^{\infty} dx' \log |x' - x| \left(-\frac{df(x')}{dx'} \right)\end{aligned}\quad (207)$$

よって、 $\tilde{g}(x)$ は、まず $|x| \gg k_B T$ ならば $\log |x|$ で発散。また、 $|x| \ll k_B T$ のときは、

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx' \log |x'| \frac{\beta/4}{\cosh^2(\beta x'/2)} = \log(2k_B T) + \int_0^{\infty} dy \frac{\log y}{\cosh^2(y)} \quad (208)$$

となるので、 $\log T$ で発散することがわかる。

これを、緩和時間 (206) 式に代入すれば、

$$\tau^{-1}(\epsilon_F) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(-\frac{J}{2N} \right)^2 S(S+1) \left(1 + 2J\rho_F \log \left(\frac{k_B T}{D} \right) \right) \quad (209)$$

となる。低温の抵抗は $R \propto \tau^{-1}(\epsilon_F)$ であるので、これは抵抗が $\log T$ で発散することを意味する。特に、反強磁性的相互作用 $J < 0$ の場合、抵抗は増大、強磁性的相互作用 $J > 0$ の場合、抵抗は減少する。

$J < 0$ とすれば、フォノンによる抵抗と合わせて、

$$R = R_0 - \alpha \log T + cT^5 \quad (210)$$

となり、抵抗極小現象を良く説明できる。しかし、一不純物で抵抗が発散することは物理的に不合理であり、近似（摂動計算）による結果であると考えられる。

上記は、 T 行列に関する 2 次摂動の結果であるので、高次項の計算が、近藤論文の後、直ちに行われた。アブリコゾフは、場の理論の手法を展

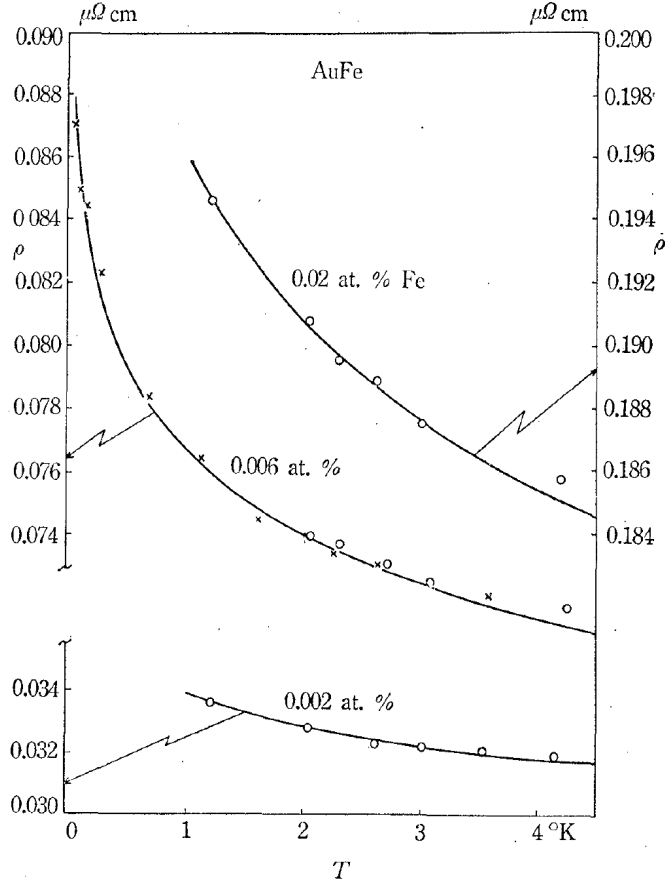


図 9: 希薄磁性合金の電気抵抗：理論との比較

開し、 $\log T$ の最強発散項を無限次までたし上げることにより、以下の結果を導いた。

$$\tau^{-1}(\epsilon_F) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(-\frac{J}{2N} \right)^2 S(S+1) \left(1 - J\rho_F \log \left(\frac{k_B T}{D} \right) \right)^{-2} \quad (211)$$

ここで、強磁性的な場合 $J > 0$ 、分母は温度減少とともに単調増加するので、抵抗は減少し $T = 0$ でゼロとなる。一方、反強磁性的な場合 $J < 0$ は、分母は温度減少とともに減少し

$$k_B T_K = D \exp \left(-\frac{1}{|J|\rho_F} \right) \quad (212)$$

で発散が生じる。2次摂動では、 $T = 0$ での発散であったのが、高次摂動では有限温度での発散になってしまった。やはり非物理的である。同様な

発散が、帯磁率にも現れることが示されている。これらは、その後（1965年以降）10年以上、当時の理論家を悩ます大問題に発展し、「近藤問題」と呼ばれた。

紆余曲折を経て、近藤問題の完全解決は1975年のウィルソンの数値繰り込み群により与えられた（その理論の概略は付録3参照）。それによれば、高温で強い散乱を引き起こした局在スピンは、低温になると伝導電子を一個束縛して、スピン一重項状態を形成する。すなわち、スピンと伝導電子の束縛エネルギーが T_K 程度であり、それ以下の低温になるとスピンは伝導電子によって完全に遮蔽され不活性となる。その状況は、見方を変えれば、スピンが低温ではあたかも電子のように振る舞い、フェルミ面状態に組み込まれて安定化する、すなわちある種のフェルミ液体になるということでもある。そうすると、次章で詳述するが、（近藤モデルと等価であるが不純物電子に遍歴性を導入した）アンダーソンモデルの観点が重要であることも明らかになった。いずれにしても、一不純物多体問題が完全解決され、1章で触れたフェルミ液体論が厳密に成り立つことが示されたことは、その後の強相関電子系の研究に多大な影響をもたらすことになった。

7 近藤格子系の物理

電子関連の問題は、前述の通り、鉄の強磁性に代表される 3d 電子系を巡って研究された。その後、1970 年頃から Ce などの希土類化合物における 4f 電子状態が研究されるようになり、多様な強相関効果が発見された。

一般に、f 電子系は、d 電子系に比べて、軌道内ではたらくクーロン相互作用がさらに大きく（数 eV）、電子の局在性が強くなる。f 電子系は、後に詳述するように近藤格子系とも総称され、広く研究されてきた分野であるが、その焦点は主に以下の 3 つに集約される。

- ・有効質量の極めて重いフェルミ液体状態になる物質が見出されたこと。
- ・重い電子状態から超伝導状態に転移する物質が見出されたこと。
- ・秩序化現象で単純な磁性として説明がつかない現象が見出されたこと。

この中で、本章では、f 電子において最も基本的である「重い電子状態」が如何にして形成されるか、について概観しよう。

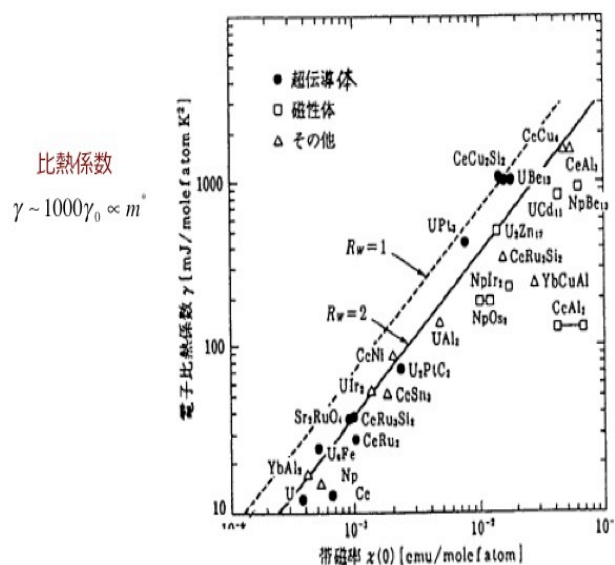


図 10: f 電子系化合物の Wilson 比

f 軌道の特徴

3d: $U \sim D \sim 1$ eV

4f: $U \sim 1-10$ eV, $V \sim 0.1-1$ eV

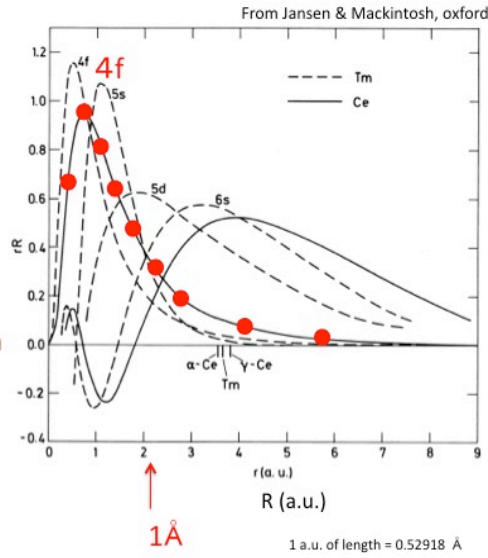
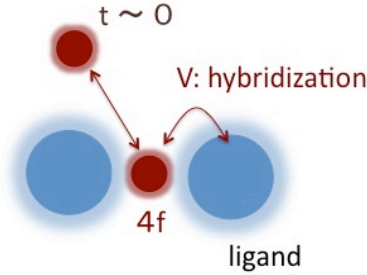


図 11: f 電子系の特徴

7.1 周期アンダーソンモデル

まず、f 電子系のバンドの特徴について考えよう。f 電子系の特徴は、もともと（相関効果を考慮しなくても）軌道の局在性が強く、異なる原子に属する f 軌道間の重なり積分は非常に小さくなる。その一方、希土類化合物ではフェルミ面には s、p、d 軌道も関与していることが通常で、そうした広がった（f 以外の）軌道と f 軌道との重なり積分が重要になる（図 11）。この点は、d 軌道内でバンドが構成される d 電子系との大きな相違点である。

これらの特徴を考慮し、その他は出来るだけ単純化した f 電子系の基礎モデルに周期アンダーソンモデルがある。

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + V \sum_{i\sigma} (c_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + f_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) + E_f \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^f + U \sum_i n_{i\uparrow}^f n_{i\downarrow}^f. \quad (213)$$

ここで $c_{i\sigma}^\dagger$ および $f_{i\sigma}^\dagger$ は、 i サイトにおける伝導電子および f 電子の生成演算子、 $c_{k\sigma}^\dagger$ は波数 k へのフーリエ変換である。また、 $n_{i\sigma}^f = f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma}$ は i サイト

トのf電子の占有数を表す。 ϵ_k は伝導電子のバンド分散、 V は伝導電子とf電子の混成パラメータ、 E_f はf準位エネルギー、 U はクーロン相互作用定数である。

アンダーソンモデルでは、伝導バンドとf電子の2種類の自由度が混成により混じり合う。したがって、ハバードモデルと異なり、強相関電子の数が保存されず、強い相互作用のもとでも伝導バンドとの行き来によって金属状態が安定になりそうである。その結果、電子の局在化は緩やかに起こることが予想される。ハバードモデルでは、電子の有効質量は U_c の近傍のみで増大し、 U が大きい領域はモット絶縁相となった。アンダーソンモデルではそうした傾向は押さえられ、強相関の金属領域が広がることが予想される。しかしながら、周期アンダーソンモデルは、パラメータを4つも含む複雑な格子系モデルであり、その説明は、ハバードモデルや近藤モデルに比べて、さらなる難しさを伴うことも付記しておこう。

7.2 近藤格子モデル

周期アンダーソンモデルで、 E_f が深く、 U が大きいと、f電子は各サイト1個ずつ局在する。 U がゼロならば、f軌道の2重占有が $E_f < 0$ によるエネルギー利得をもたらすが、強い U があれば2重占有が不利になるので、結局1個ずつに落ち着くというわけである。見方を変えれば、 V を小さくしてゆけば強結合極限に帰着し、ハバードモデルと同様にスピン縮退に関する有効ハミルトニアンを導くことが出来る。

混成項を以下のように取り出して、摂動計算を行なってみよう。

$$\begin{aligned} H_V &= V \sum_{i\sigma} (c_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + f_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \sum_k (e^{ikr_i} c_{k\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + e^{-ikr_i} f_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma}) \end{aligned} \quad (214)$$

無摂動状態は、伝導電子のフェルミ面状態およびf電子1個ずつの局在状態である。f電子に関しては、各サイト、スピン $\uparrow\downarrow$ の2重縮退があることに注意が必要。

摂動論の手続きに従って、2次摂動の有効ハミルトニアンの枠組みを書けば、

$$\tilde{H}^2 = H_V \frac{1}{E_0 - H_0} H_V \quad (215)$$

中間状態が異なる以下の2つの過程があり、

$$f^1 \rightarrow f^0 \rightarrow f^1 \quad f^1 \rightarrow f^2 \rightarrow f^1 \quad (216)$$

(214) 式の H_V を代入すれば

$$\begin{aligned} \tilde{H}^2 &= \frac{1}{N} \sum_i \sum_{kk'} \sum_{\sigma\sigma'} e^{i(k-k')r_i} \frac{V^2}{E_0 - (E_0 + \epsilon_{k'} + |E_f|)} f_{i\sigma}^\dagger c_{k\sigma} c_{k'\sigma'}^\dagger f_{i\sigma'} \\ &= \frac{1}{N} \sum_i \sum_{kk'} \sum_{\sigma\sigma'} e^{i(-k+k')r_i} \frac{V^2}{E_0 - (E_0 - \epsilon_{k'} + U + E_f)} c_{k\sigma}^\dagger f_{i\sigma} f_{i\sigma'}^\dagger c_{k'\sigma'} \quad (217) \end{aligned}$$

ここで伝導電子のエネルギーに対して、 $|E_f|$ や U が十分大きいとすれば、エネルギー分母の ϵ_k は無視できる。そうすると、 $c_{k\sigma}$ などを再びサイト表示に直せて、

$$\tilde{H}^2 = -J \sum_i \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma'}^\dagger c_{i\sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma'} + \text{一体項} = -J \sum_i \vec{\sigma}_i \cdot \vec{S}_i + \text{一体項} \quad (218)$$

ここで、有効交換相互作用は

$$J = -\frac{2V^2}{|E_f|} - \frac{2V^2}{U + E_f} < 0 \quad (219)$$

となり、反強磁性的となる。なお、 $\vec{\sigma}_i$ および \vec{S}_i は、伝導電子および f 電子の i サイトにおけるスピン演算子であり、生成消滅演算子のスピン演算子への置き換えについては、ハバードモデルで超交換相互作用を導いたときと同様に考えれば良い。

実は上記は2次摂動の正確な手続きではない。伝導電子のフェルミ面状態は縮退がないものと考えるので、2次摂動では正確にはスピン縮退は解けない。しかし、この2次摂動の手続きで得られる有効ハミルトニアンは、4次以上のより高次の解析の基礎になるものである。このため、(218) 式を伝導電子と f 電子間の相互作用と考えて、伝導バンドと組み合わせで構成されたものが、以下の近藤格子モデルである。

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - J \sum_i \vec{\sigma}_i \cdot \vec{S}_i \quad (220)$$

なお、周期アンダーソンモデルから近藤格子モデルを導く考え方は、一不純物系でも全く同様に成り立つ。導出過程で1つのサイトの相互作用のみが問題だからである。歴史的には、もちろん不純物系の議論が先にあったのであり、不純物アンダーソンモデルおよび不純物近藤モデルとの対比で、周期系モデルが命名された経緯があった。いずれにしても、f 電子系の理論研究において、近藤効果の物理との密接な関連性は広く認識されている。

7.3 RKKY 相互作用

近藤格子モデルではf電子は局在スピンとして扱われる。アンダーソンモデルで混成 V が U や E_f に比べて十分小さいと近藤モデルで J が小さくなる。このときは、さらに近藤モデルの J 項が摂動論で扱える。再び2次摂動の有効ハミルトニアンを与えれば

$$\tilde{H}^2 = H_J \frac{1}{E_0 - H_0} H_J \quad (221)$$

ここで、 H_J は伝導電子の演算子をフーリエ変換した表示に直して、

$$H_J = -\frac{J}{2N} \sum_i \sum_{kk', \sigma\sigma'} e^{i(k-k')r_i} c_{k\sigma}^\dagger \vec{\tau}_{\sigma\sigma'} c_{k'\sigma'} \cdot \vec{S}_i \quad (222)$$

これを (221) 式に代入すれば

$$\begin{aligned} \tilde{H}^2 &= \frac{J^2}{(2N)^2} \sum_{ij} \sum_{kk', \sigma\sigma'} \sum_{\bar{k}\bar{k}', \bar{\sigma}\bar{\sigma}'} e^{i(k-k')r_i} e^{-i(\bar{k}-\bar{k}')r_j} \\ &\times (c_{k\sigma}^\dagger \vec{\tau}_{\sigma\sigma'} c_{k'\sigma'} \cdot \vec{S}_i) \frac{1}{E_0 - H_0} (c_{\bar{k}'\bar{\sigma}'}^\dagger \vec{\tau}_{\bar{\sigma}'\bar{\sigma}} c_{\bar{k}\bar{\sigma}} \cdot \vec{S}_j) \end{aligned} \quad (223)$$

ここで、伝導電子の演算子についてフェルミ面状態で平均値をとれば

$$\begin{aligned} \langle \tilde{H}^2 \rangle_c &= \frac{J^2}{(2N)^2} \sum_{ij} \sum_{kk', \sigma\sigma'} e^{i(k-k')(r_i-r_j)} \frac{\langle c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle \langle c_{k'\sigma'}^\dagger c_{k'\sigma'} \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} \\ &\times (\vec{\tau}_{\sigma\sigma'} \cdot \vec{S}_i) (\vec{\tau}_{\sigma'\sigma} \cdot \vec{S}_j) \end{aligned} \quad (224)$$

さらに、以下の関係を用いてスピン演算子を整理し、

$$\begin{aligned} (\vec{\tau}_{\uparrow\uparrow} \cdot \vec{S}_i) (\vec{\tau}_{\uparrow\uparrow} \cdot \vec{S}_j) + (\vec{\tau}_{\downarrow\downarrow} \cdot \vec{S}_i) (\vec{\tau}_{\downarrow\downarrow} \cdot \vec{S}_j) &= 2S_i^z S_j^z \\ (\vec{\tau}_{\downarrow\downarrow} \cdot \vec{S}_i) (\vec{\tau}_{\uparrow\uparrow} \cdot \vec{S}_j) &= S_i^- S_j^+ \quad (\vec{\tau}_{\uparrow\uparrow} \cdot \vec{S}_i) (\vec{\tau}_{\downarrow\downarrow} \cdot \vec{S}_j) = S_i^+ S_j^- \end{aligned} \quad (225)$$

伝導電子の平均値をフェルミ分布関数で置き換えた以下の相互作用をRKKYモデルとよぶ。

$$\begin{aligned} H &= \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \\ J_{ij} &= \frac{J^2}{2N} \sum_{kk'} e^{i(k-k')(r_i-r_j)} \frac{f(\epsilon_k)(1-f(\epsilon_{k'}))}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} \end{aligned} \quad (226)$$

ここで、 J_{ij} は距離 $|r_i - r_j|$ の関数として振動しながら符号変化する長距離相互作用で、自由電子気体の場合 $|r_i - r_j|^{-3}$ に比例することが知られている。Gd（ガドリニウム）やTb（テルビウム）などで見られる螺旋磁性の起源は、このようなRKKY相互作用の長距離性にあると考えられている。RKKYモデルは、正確な意味で、 J の2次（あるいは V の4次）摂動で、局在f電子のスピン縮退を解くための有効ハミルトニアンとなっている。このため、 J の小さい極限では、アンダーソンモデルや近藤格子モデルは磁気秩序をもたらすと考えられている。

7.4 重い電子状態

周期アンダーソンモデルの研究は、ハバードモデルを複数軌道に拡張してゆく流れと、不純物近藤モデルを格子系に拡張してゆく流れがある。それらは、結局融合して一つの流れになってゆくのであるが、最新の理論は精密ではあるがかなり難解である。そこで、ここでは前者の流れ、すなわちハバードモデルを踏まえた研究のなかで、定性的ではあるが簡潔に本質的な物理を捉えることが出来るグッツウィラー変分法について手短に紹介する。

もちろん相互作用の問題で最初に試みるべきは、5章で扱った平均場近似である。すなわち、クーロン相互作用の一部を以下のように平均値で置き換え、ハミルトニアンを一体化する手法である。

$$Un_{\uparrow}n_{\downarrow} \longrightarrow U\langle n_{\uparrow} \rangle n_{\downarrow} + Un_{\uparrow} \langle n_{\downarrow} \rangle - U\langle n_{\uparrow} \rangle \langle n_{\downarrow} \rangle \quad (227)$$

しかし、平均場近似では有効質量の増強など、重要な多体効果が記述できないことが知られている。そこで、平均場近似の波動関数 $|\Psi_0\rangle$ を基礎として、以下のような射影演算子を有する変分波動関数が考案された。

$$|\Psi_G\rangle = \prod_i \{1 - (1 - g)n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}\} |\Psi_0\rangle \quad (228)$$

ここで、 g が変分パラメータであり、 $g = 1$ で元の波動関数 $|\Psi_G\rangle = |\Psi_0\rangle$ に戻り、 $g = 0$ では $|\Psi_0\rangle$ から2重占有状態を完全に排除した状態となる。したがって、 $0 < g < 1$ は2重占有状態が部分的に排除された状態であり、その適量を変分原理すなわち基底エネルギー

$$E_G = \frac{\langle \Psi_G | H | \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle} \quad (229)$$

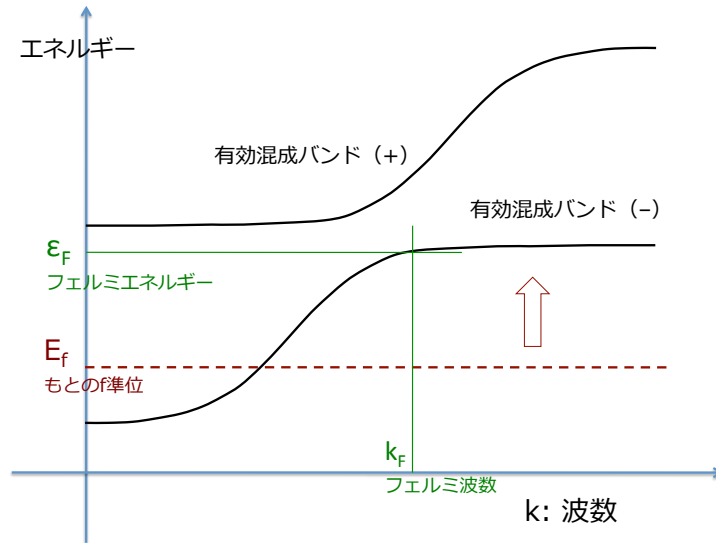


図 12: 周期アンダーソンモデルの有効混成バンド

を最小にする条件により決めるという考え方である。

ここまではハバードモデルにも共通であるが、周期アンダーソンモデルに対するグッツウィラー波動関数は $|\Psi_0\rangle$ として混成バンド状態をとり、射影演算子部分で n_σ などを f 電子演算子 n_σ^f で置き換えればよい。さらにもう一点、ハバードモデルと異なり、 f 電子数が固定されていないので、それ自体を変分パラメータとしてエネルギー最小条件で決める必要もある。¹

このような波動関数は、一見シンプルであるが、もはや一体状態の直積では表わせないので、基底エネルギーの計算は簡単ではない。そこで、エネルギー平均値 (229) の計算にあたって、もう一段いわゆるグッツウィラー近似を行なう。それによれば、射影演算子を導入することは、相互作用のないときのモデルパラメータを最適に調節することと等価であることが分かっている。すなわち、以下の相互作用のない有効ハミルトニ

¹T. M. Rice and K. Ueda: Phys. Rev. B 34 (1986) 6420.

アンにより基底エネルギーを計算すればよいのである。

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \tilde{V} \sum_{i\sigma} (c_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + f_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) + \tilde{E}_f \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^f \quad (230)$$

ただし、 \tilde{V} および \tilde{E}_f は有効混成および有効f準位とよばれ、もとの V および E_f と関連するが同じではなく、変分原理によって決まるパラメータとなっている。このハミルトニアンを対角化すると、有効混成バンドの分散は

$$\xi_{k\pm} = \frac{1}{2}(\epsilon_k + \tilde{E}_f \pm \sqrt{(\epsilon_k - \tilde{E}_f)^2 + 4\tilde{V}^2}) \quad (231)$$

となる。

ここで簡単化のために $U = \infty$ で、電子数が各サイト 2 に非常に近いとしよう。このとき、仮に混成が切れて、f 状態に 1 個ずつ電子が局在したとすると、伝導バンドがハーフフィルド近傍になり、伝導電子のフェルミエネルギーがエネルギー原点近傍になる。もとの f 準位はこのフェルミエネルギーの遥か下方に位置するはずだが、混成効果により有効 f 準位はフェルミ面近傍まで上昇してくる。すなわち $\tilde{E}_f \sim 0$ となる (図 12)。一方、有効混成はやはり多体効果で弱められて以下のように評価される。

$$\tilde{V}^2 \sim V^2 \frac{1 - n^f}{1 - n^f/2} \sim \epsilon_0 \exp\left(-\frac{|E_f|}{V^2}\right) \quad (232)$$

こうして、バンドのフラットな領域の小さなバンド幅は \tilde{V}^2/ϵ_0 程度であり、状態密度はその逆数である。さらに有効質量は状態密度に比例するので、大雑把には以下のように評価できる。

$$\frac{m^*}{m_0} \sim \exp\left(\frac{|E_f|}{V^2}\right) \quad (233)$$

これより、もとの f 準位が混成との比較において十分深ければ、有効質量は飛躍的に増大してゆくことがわかる。その背景として、ハバードモデルと異なり、金属絶縁体転移が発生しないことが重要である。周期アンダーソンモデルでは、金属状態が相関効果を強く繰り込みつつ、なお安定状態を保つことを表している。これが「重い電子」の起源である。

付録

1. 摂動論

縮退がない場合

あるハミルトニアン H_0 の固有値、固有関数が分かっているとしよう。これを無摂動系という。

$$H^0|n^0\rangle = E_n^0|n^0\rangle \quad (1)$$

$|n^0\rangle$ は規格化されており、完全系をなす、すなわち $\sum_n |n^0\rangle\langle n^0| = 1$ とする。 λ を小さな定数として、以下のハミルトニアンの固有値、固有関数を知りたい。

$$H = H^0 + \lambda H^1, \quad H|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (2)$$

そのためには、 λ に関するべき展開を行なえば良い。その手続きを摂動論とよぶ。

まず、以下のように展開形を想定。

$$\begin{aligned} |n\rangle &= |n^0\rangle + \lambda|n^1\rangle + \lambda^2|n^2\rangle + \cdots \\ E_n &= E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \cdots \end{aligned} \quad (3)$$

これを (2) 式に代入すれば、

$$\begin{aligned} (H^0 + \lambda H^1)(|n^0\rangle + \lambda|n^1\rangle + \lambda^2|n^2\rangle + \cdots) \\ = (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \cdots)(|n^0\rangle + \lambda|n^1\rangle + \lambda^2|n^2\rangle + \cdots) \end{aligned} \quad (4)$$

これが、 λ の各べきにおいて等しいので、

$$\begin{aligned} \text{1 次} \quad & H^1|n^0\rangle + H^0|n^1\rangle = E_n^1|n^0\rangle + E_n^0|n^1\rangle \\ \text{2 次} \quad & H^0|n^2\rangle + H^1|n^1\rangle = E_n^0|n^2\rangle + E_n^1|n^1\rangle + E_n^2|n^0\rangle \end{aligned} \quad (5)$$

まず 1 次注目。波動関数の 1 次の寄与を、以下のように無摂動系の波動関数で展開

$$|n^1\rangle = \sum_m c_m |m^0\rangle, \quad c_m = \langle m^0|n^1\rangle \quad (6)$$

(5) 式の1次部分に、左から $\langle m^0|$ を作用させれば

$$\langle m^0|H^1|n^0\rangle + E_m^0 c_m = E_n^1 \delta_{mn} + E_n^0 c_m \quad (7)$$

ここで、 $m = n$ のとき、

$$E_n^1 = \langle n^0|H^1|n^0\rangle \quad (8)$$

$m \neq n$ の場合、少し変形すれば

$$c_m = \frac{1}{E_n^0 - E_m^0} \langle m^0|H^1|n^0\rangle \quad (9)$$

よって、無摂動系の波動関数とエネルギーにより、1次の摂動エネルギー E_n^1 と波動関数 $|n^1\rangle$ が計算できることになる。

少々複雑であるが、2次についても、同様に議論を進めることができる。2次の波動関数を以下のように展開。

$$|n^2\rangle = \sum_m d_m |m^0\rangle, \quad d_m = \langle m^0|n^2\rangle \quad (10)$$

(5) 式の2次部分に、左から $\langle m^0|$ を作用させれば

$$E_m^0 d_m + \langle m^0|H^1|n^1\rangle = E_n^0 d_m + E_n^1 c_m + E_n^2 \delta_{mn} \quad (11)$$

$m = n$ のとき、

$$E_n^2 = \langle n^0|H^1|n^1\rangle - E_n^1 c_n \quad (12)$$

ここで、1次波動関数の展開式 (6) を用いれば

$$E_n^2 = \sum_l c_l \langle n^0|H^1|l^0\rangle - E_n^1 c_n = \sum_l' c_l \langle n^0|H^1|l^0\rangle \quad (13)$$

ここで、2番目の和の記号は $l = n$ を除く和であることを意味する。これに (9) 式を代入し、 $l \rightarrow m$ と直せば、2次摂動エネルギーを求める公式が得られる。

$$E_n^2 = - \sum_m' \frac{\langle n^0|H^1|m^0\rangle \langle m^0|H^1|n^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \quad (14)$$

より簡略化した記法として、 n 状態への射影演算子 P_n を用いて、以下の
ように書くことも出来る。

$$E_n^2 = -\langle n^0 | H^1 P_n \frac{1}{E_n^0 - H^0} P_n H^1 | n^0 \rangle \quad (15)$$

完全性の条件 $\sum_m |m^0\rangle\langle m^0| = 1$ を中間に挿入すれば、(14) 式に戻ることは明らかであろう。また、このことから、以下を2次摂動の有効ハミルトニアンとよぶことがある。

$$\tilde{H}^2 = -H^1 P_n \frac{1}{E_n^0 - H^0} P_n H^1 \quad (16)$$

縮退がある場合

縮退がある場合、(9) 式のエネルギー分母の m, n が縮退状態のときは発散が現れ、ベキ展開の考え方が破綻する。しかし、以下のように扱えば、発散が回避できて、ベキ展開を維持できる。

d 重に縮退した状態を $|n^0 : \alpha\rangle$ とし、 $\alpha = 1 \sim d$ とする。この d 個の任意の線形結合は、やはり H_0 の固有状態であるので、まず d 次元空間で H_1 を対角化する状態に組み替える。すなわち $d \times d$ 行列

$$(H_1)_{\alpha\beta} = \langle n^0 : \alpha | H_1 | n^0 : \beta \rangle \quad (17)$$

の固有値、固有ベクトルを求める。その結果、得られた d 個の固有関数を以下とすれば

$$|n^0 : \phi_\xi\rangle = \sum_{\alpha=1}^d q_{\xi\alpha} |n^0 : \alpha\rangle \quad \xi = 1 \sim d \quad (18)$$

この関数系は規格直交系をなすので、

$$\langle n^0 : \phi_\xi | H_1 | n^0 : \phi_\eta \rangle = E_{n\xi}^1 \delta_{\xi\eta} \quad (19)$$

となり、(9) 式で発散を生じていた寄与が消えることになる。このとき、1次の摂動エネルギーは $E_{n\xi}^1$ となる。

縮退した状態における1次摂動の行列要素が全てゼロ、すなわち

$$\langle n^0 : \alpha | H_1 | n^0 : \beta \rangle = 0 \quad (20)$$

となる時、1次摂動では縮退が解けない。(ハバードモデルの強結合極限はこの場合に相当。) このときは、2次摂動で同様な手続きを行えば良い。具体的には (16) 式の有効ハミルトニアンの縮退空間内での行列

$$\langle n^0 : \alpha | \tilde{H}_2 | n^0 : \beta \rangle \quad (21)$$

を対角化し、その固有値を2次摂動エネルギーとすれば発散を回避できる。

2. 時間依存摂動論とフェルミの黄金律

時間依存の摂動論を考える。以下 $\hbar = 1$ の表示を用いている。

$$H = H_0 + V(t) \quad (22)$$

時間依存のシュレディンガー方程式は

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t\rangle = (H_0 + V) |\alpha, t\rangle \quad (23)$$

ここで、相互作用表示の状態を導入しよう。

$$|\alpha, t\rangle_I = e^{iH_0 t} |\alpha, t\rangle \quad (24)$$

シュレディンガー方程式を用いれば、以下が成り立つことが分かる。

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t\rangle_I = -H_0 e^{iH_0 t} |\alpha, t\rangle + e^{iH_0 t} i \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t\rangle = V_I |\alpha, t\rangle_I \quad (25)$$

ただし、 V_I を以下に定義。

$$V_I = e^{iH_0 t} V e^{-iH_0 t} \quad (26)$$

ここで、相互作用表示の状態に対して、時間発展演算子を導入しよう。

$$|\alpha, t\rangle_I = U(t, t_0) |\alpha, t_0\rangle_I \quad (27)$$

(25) に代入すれば、

$$i \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = V_I U(t, t_0) \quad (28)$$

両辺積分し、 $U(t_0, t_0) = 1$ を用いれば、

$$U(t, t_0) = 1 - i \int_{t_0}^t dt' V_I(t') U(t', t_0) \quad (29)$$

右辺積分に、左辺を逐次代入すれば、

$$U(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \int dt' \cdots dt^{(n)} V_I(t') \cdots V_I(t^{(n)}) \quad (30)$$

ここで、 H_0 の固有関数 $|i\rangle$ が初期状態で、シュレディンガー方程式による時間発展を考え、再び固有関数系で展開すれば

$$|i, t\rangle_I = U(t, t_0)|i\rangle = \sum_j c_j(t)|j\rangle \quad (31)$$

$t_0 \rightarrow t$ への時間経過による $i \rightarrow j$ への状態変化が生じる。このとき、遷移確率は

$$P(i \rightarrow j) = |c_j(t)|^2 \quad (32)$$

ここで、 $c_j = \langle j|U(t, t_0)|i\rangle$ は (30) を用いて摂動展開できて、

$$c_j(t) = c_j^{(1)}(t) + c_j^{(2)}(t) + \cdots \quad (33)$$

とするとき、各次数で、

$$\begin{aligned} c_j^{(1)}(t) &= -i \int_{t_0}^t dt' \langle j|V_I(t')|i\rangle \\ c_j^{(2)}(t) &= (-i)^2 \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \langle j|V_I(t')V_I(t'')|i\rangle \end{aligned} \quad (34)$$

$t_0 = 0$ として、それぞれ計算すれば、

$$\begin{aligned} c_j^{(1)}(t) &= -iV_{ji} \int_0^t dt' e^{i(E_j - E_i)t'} \\ c_j^{(2)}(t) &= -\sum_m V_{jm}V_{mi} \int_0^t dt' e^{i(E_j - E_m)t'} \int_0^{t'} dt'' e^{i(E_m - E_i)t''} \\ &= i \sum_m \frac{V_{jm}V_{mi}}{E_m - E_i} \int_0^t dt' (e^{i(E_j - E_i)t'} - e^{i(E_j - E_m)t'}) \end{aligned} \quad (35)$$

2次項 $c_j^{(2)}$ は始状態 i および終状態 j に対して、ともに $V_{mi} \neq 0$ 、 $V_{jm} \neq 0$ とする中間状態 m があるとき値を持つ。また、 $c_j^{(2)}$ の第2項に関して、 m に関する和を考えれば、 t' が大きいときには符号変化により相殺が起こる

ので、 t に関して増強される第1項に比べて、 $t \rightarrow \infty$ では寄与が無視できる。よって、

$$c_j^{(1)}(t) + c_j^{(2)}(t) = -i \left(V_{ji} + \sum_m \frac{V_{jm}V_{mi}}{E_i - E_m} \right) \int_0^t dt' e^{i(E_j - E_i)t'} \quad (36)$$

ここで、(36) 式の積分について考える。

$$F(x, t) = \int_0^t dt' e^{ixt'} = -\frac{1}{ix} (1 - e^{ixt}) \quad (37)$$

遷移確率では、絶対値の2乗をとるので

$$|F(x, t)|^2 = \frac{4}{x^2} \sin^2 \left(\frac{xt}{2} \right) \quad (38)$$

ここで、 $R(x, t) = |F(x, t)|^2/t$ と置き直して、 $x \neq 0$ のとき、

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(x, t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{4}{tx^2} \sin^2 \left(\frac{xt}{2} \right) = 0 \quad (39)$$

また、 $x = 0$ では

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(x, t) = \infty \quad (40)$$

さらに、

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(x, t) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{4}{tx^2} \sin^2 \left(\frac{xt}{2} \right) dx = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 y}{y^2} dy = 2\pi \quad (41)$$

より、 $R(x, t)$ は δ 関数の定数倍であることが分かる。

$$R(x, t) = \frac{|F(x, t)|^2}{t} = 2\pi \delta(x) \quad (42)$$

これを (32) および (36) 式と組み合わせれば、単位時間当りの遷移確率は

$$W(i \rightarrow j) = \frac{dP(i \rightarrow j)}{dt} = 2\pi \left| V_{ji} + \sum_m \frac{V_{jm}V_{mi}}{E_i - E_m} \right|^2 \delta(E_j - E_i) \quad (43)$$

これは、本文中 (191)、(191) と等価。(ただし上記計算では $\hbar = 1$ としている。)

3. 近藤問題の数値繰り込み群

最強発散項近似 = スケーリング理論 = 摂動的繰り込み群

有効相互作用（繰り込まれた相互作用）が、

低温極限かつフェルミ面領域で、発散することを解明

しかし、発散は近似のせい

→ 高温から低温へ一貫して適用可能な理論が必要

1970～ Kenneth Wilson:

相転移に関して、場の理論的手法による繰り込み群の定式化

1975～ Wilson によって、近藤効果における数値繰り込み群が提唱

K. G. Wilson: Review of Modern Physics, 47 (1975) 773

→ 本質的な問題は解決

7.4.1 対数離散化

オリジナルの sd 模型

$$H_{sd} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - \frac{J}{2N} \sum_{kk',\sigma\sigma'} c_{k\sigma}^\dagger \vec{\tau}_{\sigma\sigma'} c_{k'\sigma'} \cdot \vec{S} \quad (44)$$

パラメータ $\Lambda > 1$ を導入 → 運動エネルギー部分を対数離散化

Wilson による巧妙な数学的手続きによる (RPM 論文参照)

$$H_{sd} = \frac{D}{2} (1 + \Lambda^{-1}) \sum_{n=0}^{\infty} \Lambda^{-n/2} (c_{n+1\sigma}^\dagger c_{n\sigma} + c_{n\sigma}^\dagger c_{n+1\sigma}) - J \sum_{\sigma\sigma'} c_{0\sigma'}^\dagger \vec{\tau}_{\sigma\sigma'} c_{0\sigma} \quad (45)$$

相互作用の局在性を保ちつつ、

フェルミ面のごく近傍のみ高解像度となるようモデルを再構成

さらに sd 模型を、以下のように置き直す。まず、相互作用を

$$H_0 = -J_0 \sum_{\sigma\sigma'} c_{0\sigma'}^\dagger \vec{\tau}_{\sigma\sigma'} c_{0\sigma} \quad (46)$$

ここで $J_0 = J/\frac{D}{2}(1 + \Lambda^{-1})$ 。 $N > 0$ に対して

$$H_N = H_0 + \sum_{n=0}^N \Lambda^{-n/2} (c_{n+1\sigma}^\dagger c_{n\sigma} + c_{n\sigma}^\dagger c_{n+1\sigma}) \quad (47)$$

ここで、

$$\tilde{H}_N = \Lambda^{(N-1)/2} H_N \quad (48)$$

とおけば、

$$\tilde{H}_{N+1} = \Lambda^{1/2} \tilde{H}_N + c_{N+1\sigma}^\dagger c_{N\sigma} + c_{N\sigma}^\dagger c_{N+1\sigma} \quad (49)$$

” サイト ” 数 N のハミルトニアンに対する漸化式

7.4.2 逐次対角化

sd 模型は多体問題 (N サイト系)

(各サイトの状態数 = 4) N × (スピン状態数 = 2)

$N = 10 \rightarrow$ 全状態数 $\sim 200000 \rightarrow$ ギリギリ数値計算可能

$N > 50$ で、対角化は不可

(49) の漸化式を用いて逐次対角化

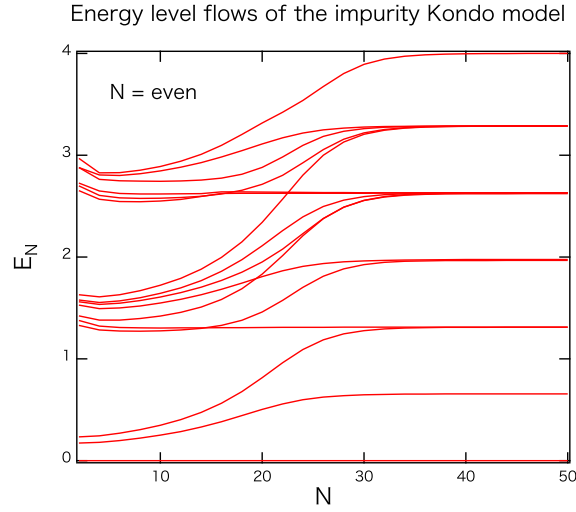
・ N 系での基底数 D_N に対して、 H_N が対角化できたとする

固有値 E_N^l 、 固有状態 $|\phi_N^l\rangle$ が数値的に求まった

・ $N + 1$ 系での基底関数を構成

$\xi = e, d, \uparrow, \downarrow$ (付け加える $N + 1$ 番目のサイトの 4 状態)

$$|\phi_{N+1}^l\rangle = |\xi\rangle \otimes |\phi_N^l\rangle$$



- $N + 1$ 系でのハミルトニアン行列の構成

$$\begin{aligned}
 & \langle \phi_{N+1}^l | \tilde{H}_{N+1} | \phi_{N+1}^m \rangle \\
 &= \Lambda^{1/2} \langle \phi_{N+1}^l | \tilde{H}_N | \phi_{N+1}^m \rangle + \langle \phi_{N+1}^l | c_{N+1\sigma}^\dagger c_{N\sigma} + c_{N\sigma}^\dagger c_{N+1\sigma} | \phi_{N+1}^m \rangle \\
 &= \Lambda^{1/2} E_N^l \delta_{lm} + \Theta_{lm} \quad (48)
 \end{aligned}$$

したがって

$$\Theta_{lm} = \langle \phi_{N+1}^l | c_{N+1\sigma}^\dagger c_{N\sigma} + c_{N\sigma}^\dagger c_{N+1\sigma} | \phi_{N+1}^m \rangle \text{ を計算すればよい}$$

(簡単ではないが数値的には可能)

- H_{N+1} 行列の縮約 (truncation)

H_N に比べて、基底数 (行列サイズ) が増える

E^* を定数として、 $E_N^l > E^*$ を満たす基底のみに限定

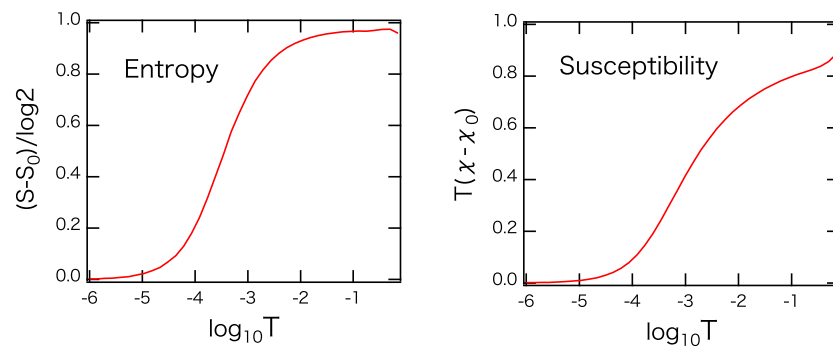
行列サイズを、 N によらず $100^2 \sim 1000^2$ に保てる

このような逐次数値対角化により、任意の N 系まで計算可能

$$1 \rightarrow 2 \rightarrow \cdots \rightarrow N-1 \rightarrow N$$

固定点 (fixed point) に到達するまで、逐次対角化を実行

→ 十分低温を意味する



Wilson は、NRG を駆使して、

- ・ 局在スピンの、低温ではスピン消失
(不純物スピンによるエントロピーおよび帯磁率は $T \rightarrow 0$ で消失)
- ・ 低エネルギー状態がフェルミ液体であること
- ・ Wilson 比 χ/γ が、相互作用のない場合の 2 倍となること

参考文献

- [1] 斯波弘行,「基礎の固体物理学」培風館.
- [2] 芳田奎「磁性」岩波書店
- [3] 斯波弘行,「固体の電子論」パリティ物理学コース.
- [4] J. J. Sakurai,「現代の量子力学 (上)」吉岡書店
- [5] 佐宗哲郎「強相関電子系の物理」日本評論社
- [6] 「 f 電子系の物理の最近の発展」固体物理 **33** (1998) No. 4.
- [7] 上田和夫、大貫惇睦「重い電子系の物理」裳華房
- [8] 「重い電子系の物理の最近の発展」固体物理 **47** (2012) No. 11.