



不純物を含む金属の電子状態

興 地 斐 男*

金属中に含まれる不純物は種々の興味ある現象を引き起こす。このことはアカデミックな立場から見て興味があるだけではなく、材料として用いることを考える場合にも不純物の存在が金属内電子に与える影響をなるべく正確に知っておくことは大切なことの一つであろう。しかしながらここでは不純物の移動に伴い生じる現象については言及せず、金属中に固定された不純物が金属内電子状態に及ぼす影響のみを考察することにする。この様に限定してもなお、種々の興味ある現象が存在するが、ここではまず低温での電気抵抗を例にあげて述べてみる。単純金属の電気抵抗は温度が下ると共に格子振動より生じる部分が少なくなり、その値は減少するが、普通は不純物が存在するため極低温でのその値は零にならず有限の一定値をとることが知られている。その上不純物として遷移金属、希土類金属が含まれると極低温で抵抗値が温度が下ると共に増大することがあることも実験的にはよく知られていた。これが俗にいう電気抵抗極小の現象である。20年位前に電総研の近藤淳氏によってこの現象の理論的説明が与えられた。その後多くの研究によって、この特異な現象は不純物に2つ以上の同等な電子状態が存在する（内部自由度）ことと、金属電子系がシャープなフェルミ面を持つことが結びついた結果生じるものであることがわかってきた。すなわち上記の現象は典型的な多体問題と考えるべく、その正確な解決は現象が局所的であるが故にむしろ難しいのではないかと考えられていた。そのため多くの優れた研究者がこの分野の研究に参加した。そしてそのことをも含めて上に述べた事柄に起因する現象は近藤効果と呼ばれる様になり、この特異な現象の基本的な部

分の解決は近似的になされていった。

内部自由度を持つ不純物が金属中に存在するときの電子状態を記述するのに用いられるモデルハミルトニアンとして物理的意味付けのはっきりしたものはアンダーソン氏により提案され、普通アンダーソンモデルと呼ばれている。このハミルトニアンは次の4つの項から成り立っている。第1項は完全金属の伝導電子状態を記述するためのものでこれを自由電子モデルで記述する。第2項は不純物原子の電子エネルギーレベルを記述する。簡単のためこのレベルは1つであると仮定する。第3項はこの電子エネルギーレベルにスピンの異なる2個の電子が存在するときの電子間クーロン反撥を記述するためのものである。第4項は伝導電子と不純物原子内電子の交換を可能にする項である。第1項によりフェルミ面の存在が記述され、それに加えて第3項、第4項の存在のためこのハミルトニアンで記述される電子状態は多体論的な取り扱いが要求される。最近までにもこのモデルハミルトニアンを近似的に取り扱って金属内不純物によって生じる種々の現象が定性的に（時には定量的にも）説明されてきていた。言い換えればこのモデルハミルトニアンは固体物理学の分野での物理的な興味だけにとどまらず現実の問題をかなり忠実に描写しているという意味で非常に大切なモデルハミルトニアンの1つなのである。

ところが最近になってベータ仮説の方法を用いるとこのモデルハミルトニアンは正確に解けるということがソ連のヴィーグマン氏によって指摘された。ベータ仮説の方法は相互作用のある多粒子系を厳密に取り扱えるので非常に有効な方法であることは古くから知られていたが、その方法を理解し、新しい問題に正確に適用することが難しいということもあるにはあるが、

*興地斐男 (Ayao OKIJI), 大阪大学工学部, 応用物理学科, 教授, 理学博士, 物性物理学理論

適用できる系が一次元系のみであると考えられていたために限られた人々にのみ興味を持たれていた方法である。量子論の立場から多粒子系を取り扱うときには粒子の場所に関する入れ換えに対する対称性を考慮する必要がある。ベータ仮説の方法で問題を解く場合、大切な条件として、多くの粒子の中の隣り合った2個の粒子の入れ換えは1通りの経路を通してのみ許されるという厳しい条件がある。すなわち2種以上の異なった経路を通じての隣り合った粒子の入れ換えが存在するとベータ仮説の方法はその系に適用出来ない。そのために一次元系以外の系にこの方法を適用することは不可能にみえる。実際この方法で解かれた代表的な系は1次元のハイゼンベルグ、ハバードモデルなどであった。

それでは今我々が問題にしている不純物を含んだ三次元系金属の電子状態を記述する際に、何故ベータ仮説の方法が適用出来たのであろうか。それを理解するにはまず次の物理的考察をしなければならない。様に分布した電子系(金属)に不純物が存在すると、その影響は実空間でいえばなるべく不純物付近のみになるように電子の再分布が起こるのであろう。一方エネルギー(波数)の側からみれば1体問題として考察できるものを除けば、それに参加できる電子はフェルミ面付近の電子のみであろう。言い換えれば問題にしている事柄を解決する際にはフェルミ面付近の電子のみを考察すればよいことになる。それならばフェルミ面付近の伝導電子の状態数は一定と仮定しても問題の本質を見失うことはないであろう。そのようにすれば不純物を含んだ三次元系の電子状態を調べることは、不純物を含んだ一次元系の電子状態を調べることに数学的な取り扱いが同等になることを示せる。すなわちベータ仮説が適用出来る可能性が出てきたわけである。さらにハミルトニアンの第4項で記述される伝導電子と不純物原子内電子の交換の確率が伝導電子の波数に依存しないと仮定すれば、今考えている系は1体問題で記述される不純物と一様な電子系と見なせる伝導電子の集団からなる系であると記述でき、ベータ仮説が適用出来るのである。このように

して解くべき方程式を作ったのがヴィーグマン氏である¹⁾。

次にこの方程式を解くことを考えてみよう。この際に今考えているハミルトニアンをより単純化したハミルトニアンが存在することに触れたい。そのハミルトニアンは上記のハミルトニアンの中の不純物位置での電荷の自由度を固定したものでそのため不純物位置でのスピンの自由度のみを残したものである。極低温での温度減少に伴う電気抵抗の増大という異常性(高温展開による近似論的取り扱いでは絶対零度の電気抵抗の大きさは無限大になってしまう)はこのスピンの自由度が主に関与している。絶対零度でのこの異常性は物理的に考えて当然無くなるべきものである。そのことに関しては物性研におられた芳田奎氏が近似計算を用いてではあるが次の様に答えを出しておられた。それはフェルミ面付近の伝導電子が不純物の近くに集り(あるいは斥いて)それぞれのスピン成分に関して伝導電子による局在スピンを作り、それが不純物スピンのそれぞれのスピン成分と完全なスピン一重項を絶対零度で形成するという理論である。このことは伝導電子の一部がそれぞれのスピン成分に対して局在すること(従ってそれに伴う電気抵抗の増大は有限値に止まる)を意味し、数学的な言い方をすれば今まで平面波で記述されていた電子の波数ベクトルに虚数がでてくることを意味する。実際、上に述べた方程式を正確に解いてみるとそのようになっているのである²⁾。しかも今我々が考えているハミルトニアンは電荷の自由度を固定しているわけではないのもっと広い場合も含んでいる。

このようにアンダーソンハミルトニアンは厳密に解くことができたので静的な熱力学的物理量は正確に計算できる。すなわち低温での電子比熱係数、帯磁率、電荷感受率の間の関係式は解析的に求めることが出来るし、任意の温度、任意の磁場中での電子比熱、磁化の大きさ等は数値的に正確に計算できる。一方帯磁率の計算はベータ仮説の方法以外にもくり込み群の方法を用いてウィルソン氏等によって数値的に計算されていた。これ等のことと相まって近藤効果と呼ばれる現象の基本的な部分は完全に解明さ

れたと考えてよい¹⁾。しかしながらベテ仮説の方法では相関関数の計算が出来ないので時間(エネルギー)変化に関係した動的な物理量の計算はなされていない。ここで一言触れておきたいことは、物理的考察のもとになされた近似論(フェルミ流体論も含めて)が近藤効果の基本的な解明を部分的とはいえ成しとげていたことである。厳密解が得られた結果、ある種の近似論はかなり良いことが示されたと考えてよいので上記の時間変化に関係した物理量(例えば振動数に依存した帯磁率等)を近似論を用いて計算する試みも最近盛んになされている。

最後に不純物を含む単純金属の電子状態を調べるために導入されたアンダーソンモデルがさらにどのように応用されているかについて触れる。最近、希土類元素を含む物質が話題になっている。希土類元素を特徴づけるのは不完全 f-電子殻の存在である。しかもこの f-電子の外側には閉殻の電子雲が存在するため f-電子のエネルギーレベルの状態はアトミックな状態に近く、そのエネルギーレベルの幅は小さいと考えられる。すなわちアンダーソンハミルトニアンで記述した場合にその第4項の値は小さいと考えられる。その f-電子のレベルとフェルミ面の相対的な位置関係により希土類元素を含む物質は種々の面白い性質を示すと考えてよいことが知られている。そのことに関連した研究は東北大学の糟谷氏を中心に日本でも大変盛んである。しかしながらそれ等の研究の解明にアンダーソンハミルトニアンを用いるためには、少なくとも局在電子レベルの数を1つから7つに増やす必要があり、さらにスピン-軌道相互作用

用、結晶場等も考慮しなければならない。細かいことをここで述べることは出来ないが、上記のようにモデルを拡張してもある条件下ではこのモデルをベテ仮説の方法を用いて厳密に解くことが可能なのである。そのため希土類化合物の示す特異な性質の研究にもこのハミルトニアン²⁾の厳密解は、さらにモデルを拡張した近似解と相まって大変役に立っていると言える³⁾。

さらに表面吸着子の静的、動的な性質の描写にもこのハミルトニアンは用いられている。特に最近⁴⁾は固体表面に原子(イオン)を照射してその散乱現象を調べることによる表面状態の研究が盛んであるが、それを量子論の立場から研究する場合一番よく用いられているモデルがこのモデルなのである。その場合少なくともこのハミルトニアンの第4項は時間に依存してくるので取り扱い⁵⁾は近似論になり厳密解は得られていない。しかしハミルトニアンの第3項を無視した場合は正確に取り扱うことが可能である⁶⁾。

ここで述べた研究の内、当研究室で行った研究は助手の川上則雄氏との共同研究である。さらに数値計算の実行に際してはレーザー核融合センターの計算機を利用させていただき、その上、センターの多くの方々に大変お世話になった、ここで深く感謝の意を表したい。

文 献

- 1) A.M. Tsvetick and P.B. Wiegmann: Adv. in Phys. **32** (1983) 453.
- 2) A. Okiji and N. Kawakami: J. App. Phys. **55** (1984) 1931.
- 3) to be published in Solid State Sciences (Springer Verlag) ed. T. Kasuya.
- 4) Solid State Sciences Vol. 59 (Springer Verlag) ed. A. Yoshimori and M. Tsukada.