
金属電子の特異な振舞

——フェルミ面効果——

東邦大学理学部 近藤 淳

1. はじめに

金属には自由に動きうる電子が沢山含まれていて、そのため金属特有の性質を示す。大きな電気伝導度や熱伝導度、また金属光沢などがそれである。ニュートン力学を金属中の電子の運動に適用してこれらの性質を説明することは前世紀の終り頃から行われて、幾つかの成功を収めたが、量子力学が発見されると、これが金属中の電子に適用されて金属電子論の内容は極めて多彩なものとなり、現在に到っている。半導体などに比べると金属中の電子の密度は極めて大きく、そのため量子効果が重要になってくる。なぜかというと、

量子力学によれば電子は点ではなく有限の拡がりを持った雲のようなものであるが、電子間の距離が大きければ雲でも点でも大きな差はないが、金属では電子の雲が重なりあうために、量子力学が重要になってくるのである。そのため量子力学によって初めて説明されることも多く、金属電子の比熱や帯磁率もそうであるが、最もドラマティックなのは超伝導現象であろう。しかもう1つ、これから述べようとするフェルミ面効果も量子効果が重要な働きをする現象である。

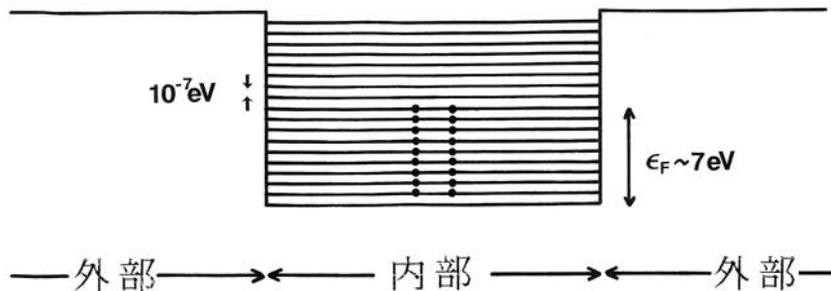
フェルミ面効果とはあまり一般的に使われている言葉ではないが、ここでは次の3つの現象をまとめて言うことにする。(1)磁性不純

物を含む金属は低温で異常な振舞をする。異常といっても極立ったものではなく、電気抵抗・温度曲線に極小が生じたり、比熱に山が出るといった程度であるが、その原因が長らくわからなかった。これがフェルミ面効果によって生じることがわかったのである。(2)金属のX線吸収スペクトル又は放出スペクトルで、特に軟X線の領域では吸収端附近のスペクトルの形成が異常になることが理論的に予言され実験的にも検証されているが、この異常もフェルミ面効果に原因する。(3)金属の中でプロトンや(正の)ミュオンのような電子よりは重くて、原子核としては軽い粒子が拡散していくとき、その拡散係数の温度依存性が、これらの粒子が絶縁体中を拡散する場合とは違った振舞を示す。これには金属電子が関与しているのであって、これもフェルミ面

効果による。これからだんだん述べていくが、これらの3つの現象が金属電子の1つの性質に基づいていることがわかるであろう。

2. 自由電子模型

はじめに金属電子の自由電子模型についておさらいをしておこう¹⁾。例えば銅をとると Cu^+ イオンが規則的に並んでいる中を電子が動き廻っている。1つの電子には他の電子やイオンから力が加わっているが平均すれば力は0となるだろう。そこで最も簡単なモデルとして、第1図のように金属中では電子には力が働かず、金属の表面でだけ電子を押戻すような力が加わると考えよう。これは理想気体のモデルと同じであり、金属電子をこのように考えてその性質を古典力学に基づいて説明する試みは前世紀末に行われて幾つかの成



第1図 金属の自由電子モデル。金属内部では電子のポテンシャルは一定とする。

功を取めたことはすでにのべた。今世紀になって量子力学が完成するとゾンマーフェルトがこれを自由電子模型に適用し、それはそのまま現在にまで引き継がれて、古典力学ではうかがい知れない金属電子の数々の性質が明らかになった。

さて、第1図のようなポテンシャルの中では、電子のエネルギー（この場合運動エネルギー）は

$$\epsilon = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (1)$$

と書ける。量子力学では v_x , v_y , v_z はとびとびの値しかとれないが、その値は非常に稠密に存在し、ほとんど連続的と見てもよい。速度 v の代わりに

$$\frac{\hbar k}{m} = v$$

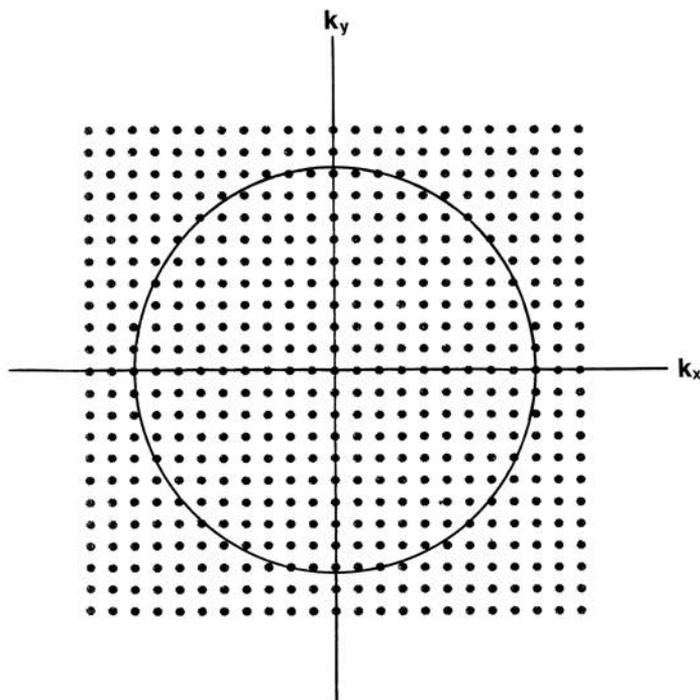
で与えられる波数ベクトル k を用いるのが普通であり、許される (k_x, k_y, k_z) は第2図のように k 空間でぎっしりつまった点で表される。この k を用いると電子エネルギーは

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (2)$$

となるから、 k 空間で原点を中心とする球面上では ϵ_k の値は同一である。 k の値がとび

とびであるから ϵ_k の値もとびとびであるが、その値は極めて密に存在し、隣りあった値の間隔は例えば 10^{-7} eV 程度となる（第1図）。

金属中の電子はこのエネルギーのどれかをとり、従って全エネルギーはすべての電子のエネルギーを加えたものである。さて、パウリ原理によると1つの電子の状態（第2図の1つの点）はたかだか上向きスピンと下向きスピンの2コの電子によって占められるが、それ以上の電子はその状態を占めることは出来ない。従って全エネルギーが最低の状態（基底状態）は第1図のエネルギー固有値を下から電子2コずつでつめていって得られるものである。このようにして全電子をつめていった最後のエネルギーはフェルミ・エナジ (ϵ_F と書く) とよばれ、例えば銅では7eV 程度になる。第2図でいえばフェルミ・エナジは1つの球面に対応し、その球内の点はすべて2つの電子で占められ、その外の点にはすべて電子が存在しない。この球をフェルミ球、球面をフェルミ面という。フェルミ面上の電子は速度の大きさとして 10^8 cm/s 程度の値を持っている。これは考えてみると驚くべきことである。基底状態であるから外部から熱的な

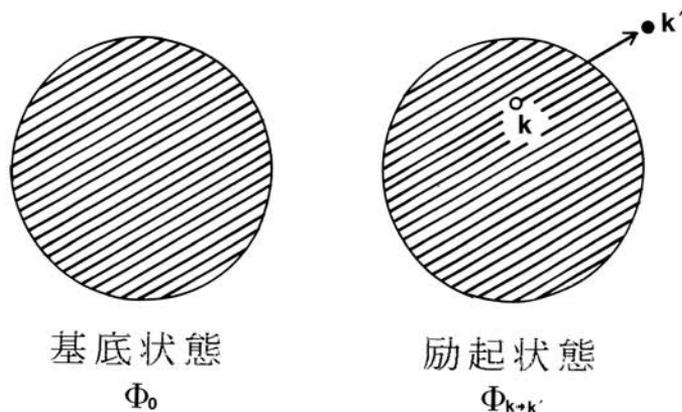


第2図 波数空間。電子のとり得る波数は点で示されている。

励起を受けているわけではないのに、このような高速で電子は動き廻っている。この電子は遅くなりたくても、遅い電子がすでに存在しているというだけの理由で遅くなれないのである。

次に基底状態よりエネルギーの高い励起状態は、例えばフェルミ球内の波数 k の電子をフェルミ球外の波数 k' の状態へ励起するこ

とによって得られる。他の状態はそのままとする。この状態を $\Phi_{k-k'}$ と表すことにしよう（第3図）。（基底状態は Φ_0 と表す。）この状態の励起エネルギーは $\epsilon_{k'} - \epsilon_k$ である。さらにもう1コ、フェルミ球内の電子を球外に励起しても励起状態が得られるし、次々と何コでも電子を励起することが出来る。もしこの電子系が温度 T の熱浴に接していると、熱浴

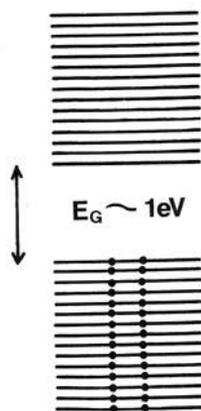


第3図 金属電子の基底状態と励起状態。基底状態ではフェルミ球内の状態がすべて電子によって占有されている。

の壁から1つの電子は $k_B T$ 程度のエネルギーを貰う。 $(k_B$ はボルツマン定数) $T=300\text{K}$ のとき $k_B T=0.025\text{eV}$ であり、フェルミ・エナジにくらべると十分小さい。従ってフェルミ・エナジより十分下のエネルギーの電子は $k_B T$ 程度のエネルギーを貰っても、そこにはすでに他の電子がいるからパウリ原理によってその状態に励起されることは出来ない。フェルミ・エナジより $k_B T$ 程度低いエナジの電子までが壁から熱エネルギーを受け取ることが出来る。つまり全電子のうち $k_B T/\epsilon_F$ 程度の割合のものだけが熱的に励起されることが出来、実際、熱平衡ではある確率で励起され

ている。平均で見ると、フェルミ・エナジより十分低い状態はほとんど確実に電子によって占有され、それより十分高い状態はほとんど確実に電子によって占有されていない。フェルミ・エナジの近傍の $k_B T$ の範囲にある状態が0と1の中間の占有数を持っている。このことを簡単にフェルミ面に幅が $k_B T$ 程度のボケがあるという。

これに対し、半導体、または絶縁体では第1図に相当するエネルギーのスペクトルは第4図のようになっていて、ある状態まで電子によって占有され、その上に有限のエネルギー・ギャップ E_G があり、その上に電子によっ



第4図 絶縁体のエネルギー・スペクトル。
最高被占有状態と最低空状態の間に
ギャップがある。

て占有されていない状態が続く。この場合、励起エネルギーはどんなに小さくても E_G よりは小さくならない。 E_G は典型的な場合 1eV 程度である。ところが金属の場合、最も小さい励起エネルギーはフェルミ・エナジのすぐ下の電子をすぐ上にあげれば得られる。これはすでにのべたように 10^{-7}eV 程度であって実際上 0 としてよい。このことが金属の大きな電気伝導度や熱伝導度につながっているのであるが、その他にフェルミ面効果という特徴的な現象を引き起こす。フェルミ面は、そのすぐ下には電子がいてすぐ上には電子のい

ない境界であるが、そのような境界が存在することは励起エネルギーが 0 から始まることを意味し、そのことから生ずる現象という意味でフェルミ面効果という名前がつけられた。後のためにここでまず述べておくが、そのような効果があったとして、それを壊すものは 1 つはもちろん有限の $E_G (> 0)$ であるが、励起エネルギーが 0 から始まっても、それが正にも負にもなる場合にはフェルミ面効果は生じない。フェルミ面近傍の $k_B T$ 程度の幅の中にあるエネルギーを持った電子を考えると、それよりすぐ下のエネルギーの状態は電子がないこともあるから、この電子はエネルギーを下げることも出来る。つまり励起エネルギーが負になりうるのである。もちろんこの場合でも、 $k_B T$ よりもずっと大きくエネルギーを下げることは出来ない。このことは後に重要になってくる。

3. 不純物による擾動

それでは励起エネルギーが 0 から始まることがどういう意味を持つだろうか。 $T=0$ で基底状態にある電子に外から擾動が加わる問題を考える。擾動として、1 コの不純物原子が金属中に入ったとする。これは電子に力をお

よぼすから、そのポテンシャルを $V(r)$ とする。 r は電子の位置ベクトルである。このとき基底状態はもはや Φ_0 ではない。主に Φ_0 であるが励起状態 $\Phi_{k-k'}$ 等が混じってくる。量子論によればこの状態は

$$\Psi \propto \Phi_0 - \sum_{k,k'} \frac{V_{k-k'}}{\epsilon_{k'} - \epsilon_k} \Phi_{k-k'} + \dots \quad (3)$$

と書かれる。ここで k はフェルミ面の内側の状態、 k' はその外側の状態について加える。従って $\epsilon_{k'} - \epsilon_k$ は常に正である。 $V_{k-k'}$ は $V(r)$ のフーリエ変換である：

$$V_{k-k'} = \int e^{i(k-k') \cdot r} V(r) dv$$

もし不純物原子が正のイオンの状態にあれば、(3)はそのまわりに電子の集まってきた状態を表している。不純物のある時の電気伝導度や比熱、帯磁率といった物理量は上式を用いて計算される。

このとき $\Phi_{k-k'}$ の係数の分母は、この状態の励起エネルギーである。これが0になるということが計算結果に発散を与えないだろうかと気になるかもしれない。しかし今までの計算ではすべてうまくいったのである。その結果を見ると次のようなことが言える。励起エネルギーが0から始まって負になることはないというのはパウリ原理のためである。も

しパウリ原理を無視すると、(3)の k' の和はフェルミ球の外側という制限なく行われる。すると分母は+0にも-0にもなって加えれば発散は消えてしまう。今までの計算は、こうした計算結果と同じになったのである。どうしてそうなるかは後に述べることにして、このことは問題を考えるときに1つの電子だけ取り出してきて他の電子のいることを無視して考えてよいということを意味する。つまり Φ_0 とか $\Phi_{k-k'}$ といった多電子の状態を問題にしなくても一体問題として考えてよいということである。

ところがやはり分母が0になることから発散の生ずる場合があることがわかったのであって、それは攝動がダイナミカルな場合である。ダイナミカルとは時間に依存するという意味であって、それを先の3つの場合について説明しよう。

(1) 磁性不純物

一般に孤立原子は磁気モーメントを持っていて小さな磁石とみなせる。この原子が金属中に入ってもその磁気モーメントを失わずにいる場合、これを磁性不純物という。この磁気モーメントはその原子にいる電子のスピン（電子固有の角運動量）から来ることが多い

から、これを単にスピンと呼ぶことにする。一方、金属電子もスピンを持っているから、両者のスピンの間には交換相互作用といわれる力が働くことが量子力学によって知られている。この力は両者のスピンの相対的な向きによって異なるものであるが、不純物スピンはたえずその向きを変えているので電子の感ずる力もたえず変わっている。この意味で磁性不純物はダイナミカルな攝動を金属電子におよぼす。

(2) X線スペクトル

外からX線の光子がやって来て1つの原子の内殻電子をフェルミ面の外側の1つの状態にたたき上げると同時に光子の吸収が起こる。このとき内殻電子のいなくなった電子は+1価の不純物原子と同じように電子に対してポテンシャルをおよぼす。光子の吸収に伴って突然このようなポテンシャルが生じたという意味でこれはダイナミカルな攝動である。

(3) 粒子拡散

プロトンや正ミュオンは+1価の不純物原子と同じと考えられ、電子に対してポテンシャルをおよぼす。これらの粒子はジャンプによって時々その場所を変えるので、これはま

さにダイナミカルな攝動である。

4. 電気抵抗極小

はじめに(1)の問題についてのべよう。これは磁性不純物を含んだ金属の電気抵抗の低温での異常についてである。ヘリウムが液化が成功して低温での実験が行われるようになると、金属の電気抵抗が絶対零度に近づくとどうなるかが1つの関心事となったが、その際に電気抵抗極小という現象が見つかったのである。

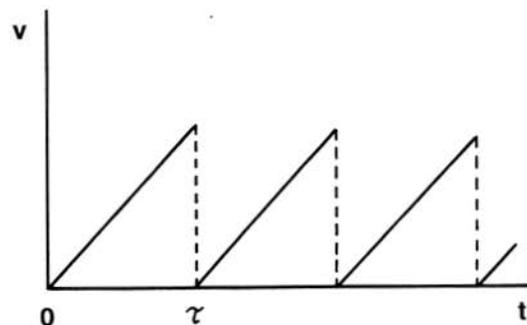
はじめにオームの法則についておさらいをしよう。電場 E の下で、電子は

$$m\dot{v} = -eE$$

に従って加速される。しかしどこまでも加速され続けるのではなく何かに衝突してその向きや大きさを変える。衝突後の速度はベクトルの平均として0となるものとしよう。衝突を起すまでの時間の目安を τ とすると、衝突後は再び0から加速されて τ 位の後に衝突をくり返す(第5図)。そうすると長い目で見れば電子の速度の平均は

$$v \doteq -\frac{eE}{m}\tau$$

の程度となり、電流密度 j は



第5図 電場で加速された電子は τ 秒位の時間がたつと衝突して速度を失う。

$$j = n(-e)v = \frac{ne^2\tau}{m}E \quad (4)$$

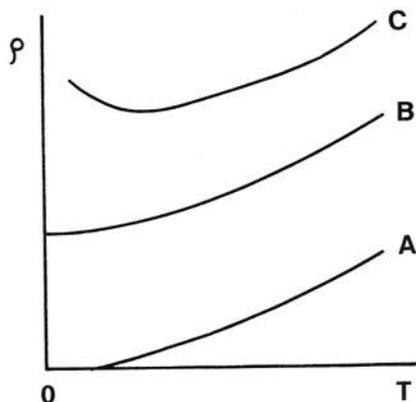
で表わされる。 n は単位体積当りの電子数である。 E の係数が電気伝導度、その逆数が抵抗率である。これで見ると衝突の頻度が大きいほど τ は短く電気抵抗は大きい。

衝突の原因としては金属原子の熱振動によるものと、不純物等の不規則性からくるものが考えられる。熱振動は温度と共に弱くなるから前者の原因による場合、電気抵抗は絶対零度に近づくと0に近づく(第6図のA)。もし金属が不純物を含むと、その電気抵抗は温度によらない値だけかさ上げされる(第6図のB)。ところが1930年代にこのかさ上げ部分が温度によって変化する場合が見つかったのである(第6図のC)²⁾。この場合、電気抵抗・

温度曲線に極小が生じる。典型的な場合、電気抵抗の極小は10Kあたりで起こり、それより温度を下げると、例えば1K程度まで下げると電気抵抗は10%程度上昇する。

初めの頃は実験の再現性が悪く、この現象の起こる条件を押さえるのに時間がかかったが、多くの実験家の努力の結果、この現象は金属(Cu、Ag、AuあるいはNb、Mo等)が少量の磁性不純物(Mn、Cr、FeあるいはGd、Tb等)を含む場合に起こることがわかってきた。すでにのべたように磁性不純物はスピンを持っており、金属電子との間に交換相互作用が働く。この相互作用によって電子が衝突を起こすとき電気抵抗極小の現象が起こることになる。

それは結局フェルミ面効果によって生じる

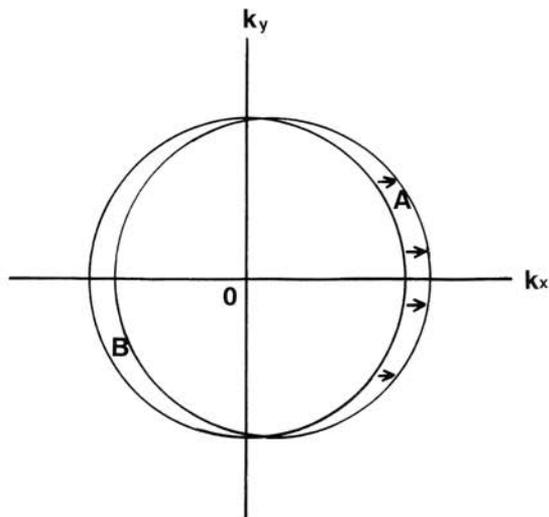


第6図 金属の電気抵抗の温度変化

のであるが、そのことを述べる前に電気抵抗についても少し詳しく述べる。第5図は全電子の平均の速度を表すと考えてよいが、個々の電子を考えたらどうなるだろうか。簡単のため2次元の k 空間を考え、 $T=0$ で電場のない時のフェルミ面を第7図の原点を中心とした円としよう。 x 方向に電場をかけると電子は x 方向に加速されるからフェルミ面内の各電子は一斉に x 方向に移動を始める。従ってフェルミ球も x 方向に移動を始める(第7図)。ところが電子が衝突を起こすとフェルミ球のずれがもとへ戻ろうとする。例えば図のAの部分で右側にはみ出た電子は衝突して進行の向きを変え、Bの部分に移るかもしれな

い。このようにして電場が右へずらそうとする傾向と、衝突がそれをもとへ戻そうとする傾向がバランスして定常状態に達する(通常 10^{-13} 秒程度以内で)。それは平均として電子の分布が中心より右へずれた状態で、そのずれは外の電場にも比例する。これがオームの法則を表す。通常で生ずるこのずれの大きさは極めて小さいものである(図上では表すことが出来ないくらい)。

このとき、不純物による衝突では電子のエネルギーは変化しないことに注意しよう。すると、フェルミ面のずっと内側の電子は向きを変えたくてもパウリ原理によってそれが出来ない。実際に衝突によって向きを変えるの



第7図 電場によってフェルミ球は一方向にシフトする。

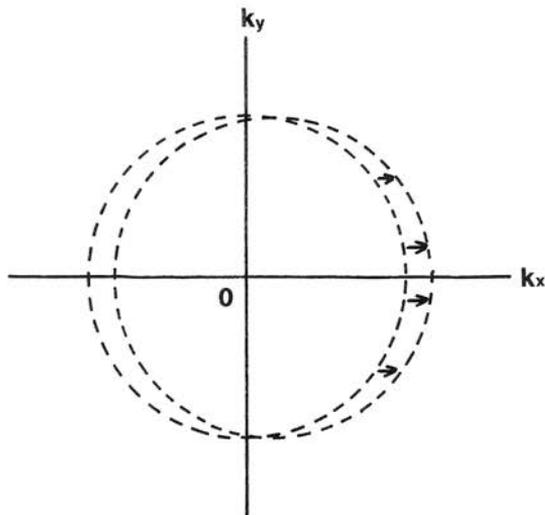
はフェルミ面上の電子だけといってよい。先に、電子が衝突するまでの時間 τ が電気抵抗にきくといったが、この τ は実はフェルミ面上の電子の τ であった。

以上の議論は $T=0$ であったが、 $T \neq 0$ であるとどうなるだろうか。このときはフェルミ面の近傍 $k_B T$ の範囲の状態は占有数が 0 と 1 の間にあってぼけている。これに電場をかけるとフェルミ球はぼけたまま移動し、衝突によって定常状態に達する(第8図)。その時のずれの大きさはやはり極めて小さく、 $k_B T$ のぼけの方がはるかに大きい。すると次のよ

うなことになる。つまり、ぼけの範囲にある電子は衝突によって向きを変えた状態に移ろうとすると、そこには電子がないこともあるから向きを変えることも出来るのである。従ってこのときの τ は、フェルミ面近傍の $k_B T$ の範囲にある電子についての τ の平均だということになる：

$$\tau = \langle \tau \rangle_{k_B T} \quad (5)$$

この τ を抵抗率の表式に用いるべきであって、不純物による電気抵抗の温度依存性はこの τ の平均の温度依存性から生ずるはずである。



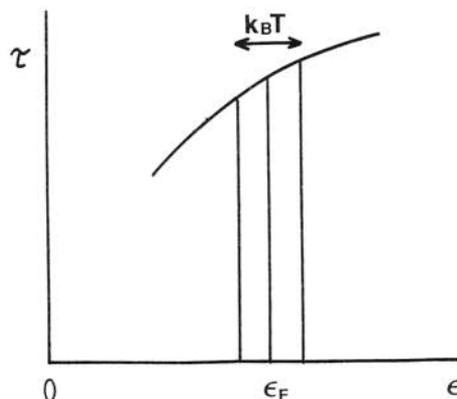
第8図 有限温度でへりのぼやけたフェルミ球も電場によってシフトする。

それでは τ の平均がどの位温度に依存するかを考えてみよう。 τ が電子のエネルギーによって例えば第9図のように変化したとする。ここでは ϵ は電子のエネルギーである。 $T=0$ では $\epsilon = \epsilon_F$ における τ の値を用いる。 $T \neq 0$ では ϵ_F のまわり $k_B T$ 程度の範囲で平均を行う。ところが ϵ_F は温度に直せば数万度といった大きさになる。だから温度が10K から20K に変わったとしても、 τ の平均の変化はごくわずかである（今の場合、割合にして $(10/5 \times 10^4)^2$ 程度の変化である）。これでは実験事実を全く説明出来ない。もし ϵ が ϵ_F

の付近で10K 程度変化したとき、 τ が10%も変化するならば実験を説明出来る。しかし、 τ は、 ϵ が1eV 程度変化して初めてかなりの程度変化することが期待されるのであって、10K 位のわずかなエネルギー変化で大きく変化することは全く期待されなかった。

5. $1/\tau$ の計算³⁾

さて電子が磁性不純物と衝突するとき、予期に反して τ の激しい ϵ 依存性が出てくる。この計算について述べよう。計算では τ ではなく、 $1/\tau$ が求められる。 $1/\tau$ は電子が1秒間



第9図 電子の衝突時間 τ は電子のエネルギーの関数である。

に衝突を起す確率（回数）である。電子が波数 k の状態にいたとしよう。不純物が全くなければ電子はいつまでも k の状態にいるが、不純物があると別の波数 k' の状態に遷移（散乱）するということが起こる。そのようなことが1秒間に起こる確率は量子力学によって計算出来る。それを $W_{k-k'}^0$ と書く。これは k' と k が同じエネルギーでないとき 0 となる。これをすべての k' について加えると、電子が k の状態から他の状態へ散乱される（1秒当りの）確率が得られる。これを $1/\tau_k$ と書こう：

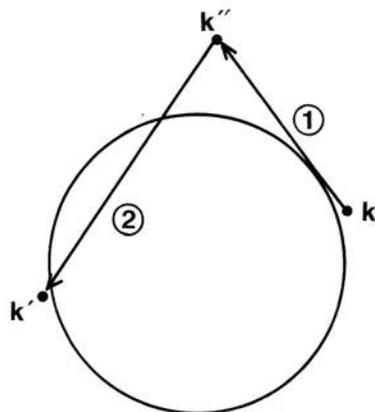
$$1/\tau_k = \sum_{k'} W_{k-k'}^0 \quad (6)$$

これを計算してみると、 ϵ_k にそんなに激しく依存しないことがわかる⁴⁾。

実はここでは近似を使っている。不純物のおよぼすポテンシャルが小さいとして、その2次の項までとったのが上式である。近似を進めて3次の項までとると

$$W_{k-k'} = W_{k-k'}^0 + \sum_{k''} W_{k-k''-k'}^1 + \quad (7)$$

となって、これを k' について加えたものが $1/\tau_k$ となる。ここで $W_{k-k''-k'}^1$ は第10図のように、 k にいた電子がいったん k'' に散乱されたのち、もう一度 k' へ散乱される過程から来るものである。これを計算するときは、(3) のような波動関数を用いる。その結果、上式の



第10図 k にいた電子がいったん k'' に散乱されてから k' に散乱される過程。直接 k から k' に散乱される過程にこれがつけ加わる。

第2項は

$$\sum_{k''} \frac{1}{\varepsilon_{k''} - \varepsilon_k} \quad (8)$$

という形になる。ここで k'' についての和は、パウリ原理によってフェルミ球の外側だけに行う。(6)式の k' についての和も本当はフェルミ球の外側だけに行うはずだが、そうしても本質的な変化はない。) これで見ると ε_k に近いエネルギーをもつ k'' の状態は(8)に大きい寄与を与える。(8)の和を実行すると

$$\log |\varepsilon_k - \varepsilon_F| \quad (9)$$

という形になる。したがって ε_k がフェルミ

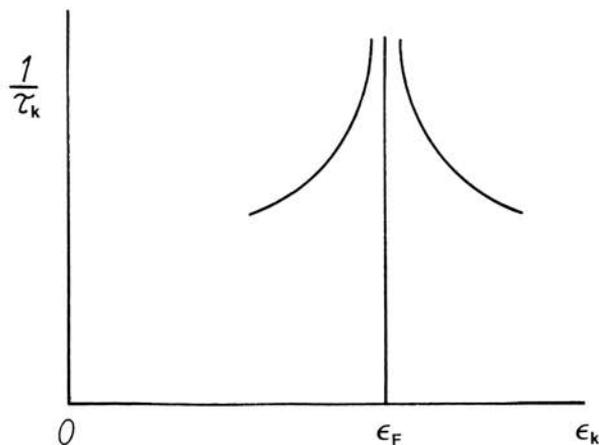
面に近いと(8)の値は大きくなる。もし ε_k がフェルミ面よりずっと内側にあると $\varepsilon_{k''} - \varepsilon_k$ はどんな k'' (フェルミ面の外側の) に対しても大きいから、(8)の値は小さくなる。 ε_k がフェルミ面より外側にある時は $\varepsilon_{k''} - \varepsilon_k$ は小さくなることもあるが、正の場合と負の場合があって加えると打ち消してしまう。打ち消さずに残った部分が(9)になる。

このようにして $1/\tau_k$ が(9)のように ε_k について激しく変化する項を含むことがわかった(第11図)。そこで(5)のように τ_k を ε_k について ε_F の前後 $k_B T$ の範囲で平均すると電気抵抗は結局

$$R = R_0 + R_1 \log(k_B T / \varepsilon_F) \quad (10)$$

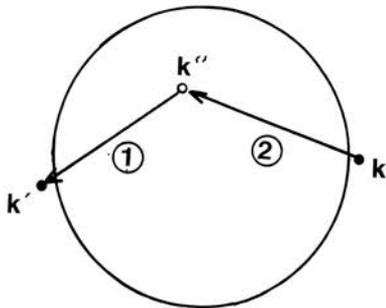
のように表されることになる。ここで R_0 は W^0 から来る項で温度にはよらない。 R_1 が W^1 からの項でそれに温度の対数がかかることになる。この温度依存性は実験をよく説明することがわかった。

しかし、話はまだ終りではない。これまでのところでは、磁性不純物ということはどこにも入っていない。通常の不純物でも $\log T$ の電気抵抗が出てしまう。実は上の話には続きがある。3次の項には $W_{k-k''-k'}^1$ のほかにもう1つある。それは第12図のようにフェルミ



第11図 (7)式まで近似を進めたときの衝突時間 (の逆数) のエネルギー依存性。

球内にいた k'' という電子がまず k' に散乱され、次に k の電子が空になった k'' に散乱されるという過程に対応する項で、これも k が最終的に k' に散乱されることと同じである。これを



第12図 第10図の過程にさらに付け加えるべき過程。

$$\sum_{k''} W_{k'' \rightarrow k'}^2 W_{k \rightarrow k''}$$

と書くと、これは結局

$$\sum_{k''} \frac{1}{\epsilon_{k''} - \epsilon_{k'}} \quad (11)$$

の形になる。ここで k'' はフェルミ球内の電子について加える。その結果

$$-\log |\epsilon_{k'} - \epsilon_F| \quad (12)$$

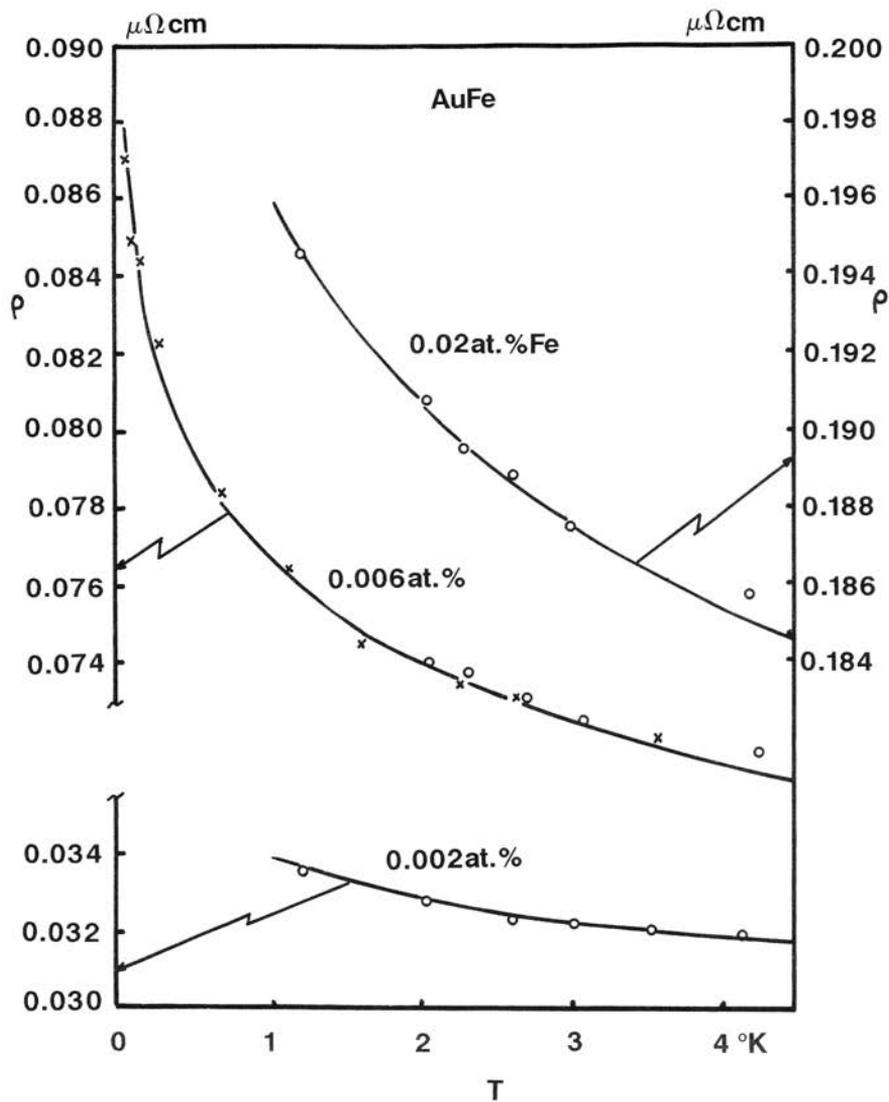
という形が得られる。ここでマイナスをつけたのは、(8)と(11)とを比べると丁度符号が逆になっているからである。(8)では分母は正で、(11)では負である。) $\epsilon_{k'}$ は ϵ_k と等しいから(散乱に際して運動エネルギーは保存する)、(9)と(12)を加えると0になってしまう。これが前に述べたことで、パウリ原理を無視して k'' の和をフェルミ球の内と外とについて勝手に行ってしまった結果と、ここでのようにパウリ原理を考えにいった計算とは同じ結果になってしまう。つまり、励起エネルギーが0から始まって増加する一方であって負にはならないということがあるにもかかわらず、計算結果に発散($\log T$ 項)が生じるということとはなかった。

ところが磁性不純物の場合には事情が違ってくる。この場合にはすでに述べたように電子との間に交換相互作用が働く。これには2つの作用があり、1つには電子スピンと不純物のスピンの平行の場合と逆向きの場合とで電子の受ける力が異なる。もう1つはスピンの互いに逆向きで $\uparrow\downarrow$ であったとき、散乱された後に $\downarrow\uparrow$ のようになる、いわゆる spin flip を伴う散乱も起る。先の議論をこれらのことも考慮に入れてやり直さないといけな

い。1つの場合として k の電子が上向きスピンであったとき、 k' の状態にスピンの向きを変えずに散乱される場合を考えよう ($k\uparrow \rightarrow k'\uparrow$)。このとき不純物スピンは下向きであったとしよう。すると先の W^0 、 W^1 、 W^2 に対応して交換相互作用の3次までで

$$W_{k\uparrow \rightarrow k'\uparrow} = W_{k\uparrow \rightarrow k'\uparrow}^0 + \sum_{k''} W_{k\uparrow \rightarrow k''\uparrow \rightarrow k'\uparrow}^1 + \sum_{k''} W_{k''\uparrow \rightarrow k'\uparrow \rightarrow k\uparrow \rightarrow k''\uparrow}^2$$

という項が得られる。ここでは電子スピンは上向きのまま、不純物スピンは下向きのままである。このときは先と全く同じで、第2項の $\log T$ と第3項の $\log T$ とが打ち消しあってしまう。ところが今の場合、もう1つ別の項がある。 W^1 と同じであるが、 $k\uparrow$ がまず k'' に散乱されそのスピンの \downarrow になると同時に不純物スピンの \downarrow から \uparrow になるという過程も存在する。そして次に $k''\downarrow$ が $k'\uparrow$ へ散乱され不純物スピンの \uparrow から \downarrow になると、結局 $k\uparrow$ が $k'\uparrow$ へ散乱され不純物スピンは変化しないこととなって、この項も $W_{k\uparrow \rightarrow k'\uparrow}$ へ加えなければならない。この項も $\log T$ を含むが、これと対になるべき W^2 に相当する項は存在しないのである。 W^2 に対応させようとすると、はじめフェルミ球内の $k''\downarrow$ の電子



第13図 少量の Fe を含む Au の電気抵抗の温度依存性

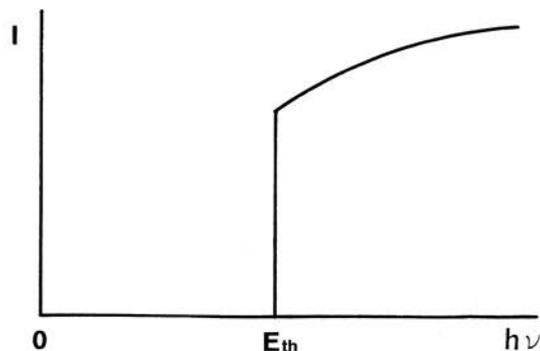
が $k \uparrow$ へ散乱されなければならないが、そのときは不純物スピンの \uparrow から \downarrow へ変わなければならない。ところが不純物スピンは \downarrow なのでこれが出来ない。専門的にいえば、 W^1 に相当する項では不純物スピンの z 成分は初め増えて次に減るから S_-S_+ に対応し (S_+ 、 S_- はスピンの昇降演算子)、 W^2 に相当する項では S_+S_- に対応するが、この両者は同一の結果を与えない ($S_+S_- - S_-S_+ \neq 0$) ので、それぞれから出る $\log T$ 項が打ち消さないのである。これがダイナミカルということであって、通常の不純物は変化しない一定のポテンシャルを電子に加えるだけであるが、磁性不純物はスピンという内部自由度を持っていて電子との相互作用がダイナミカルなのである。

このようにして磁性不純物を含む金属の電気抵抗は(10)のように表されることになる。 $\log T$ の温度依存性と実験との比較を第13図に示す⁵⁾。

6. 金属の軟X線スペクトル^{6,7)}

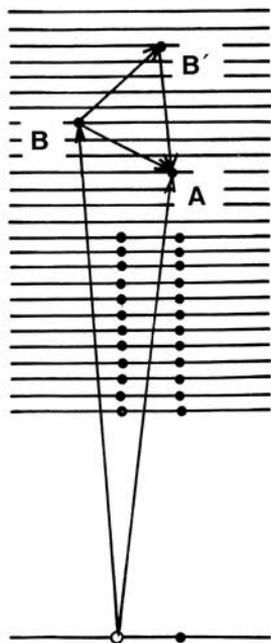
次に金属の軟X線の吸収スペクトルの問題についてのべよう。X線の光子がやってきて金属の1つの原子の内殻電子を第1図のフェルミ・エナジより上の状態にたたき上げ、自分は消滅したとしよう。電子がフェルミ・エナジより上に届かなければ光子の吸収は起こらないから、そのギリギリの光子のエネルギーを E_{th} と書く。光子のエネルギー $h\nu$ が E_{th} より大きいところで吸収が起こる (第14図)。

ところが内殻電子のいなくなった原子は+



第14図 フォトンのエネルギーがシキイ値 E_{th} を越えると吸収が起こる。

1価のイオンの働きをするから電子(たたき上げられた電子およびフェルミ球の中にもともといる電子)に対してポテンシャルをおよぼす。すると電子の波動関数は、光子がたたき上げられる前に比べて変化しなければならない。第15図で内殻電子がBの状態へたたき上

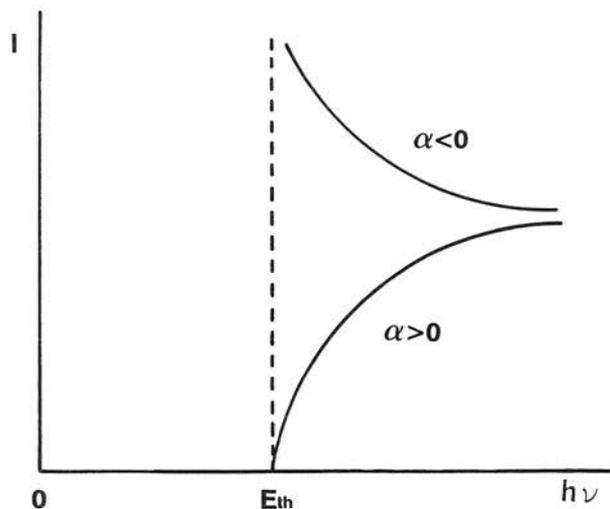


第15図 内殻電子がフェルミ・レベルより上の空状態に上げられる過程。直接Aに達する過程のほか、いくつかの中間状態を経るものがある。

げられたとする。すると途端にBは正しい状態(定常状態)でなくなり、他の状態が混じって来る。例えばAも混じるから、この場合は結局、内殻からAにたたき上げられたことになる。Aを止めて考えれば、内殻からAに達するのに直接Aへ達する場合のほかに、色々なBを経て達する場合、BとB'を経て達する場合……があり、これらをすべて加えると内殻からAへ電子がたたき上げられるときの光子の吸収強度が得られる。このとき例えばBを経るものは、BとAのエネルギー差が分母に来ることになるが、Bはフェルミ・エナジより上の状態について加えるためにやはり $\log(\epsilon_A - \epsilon_F)$ が生じる。もっと高次の項は $\log(\epsilon_A - \epsilon_F)$ の高次のべきになり、それらをすべて加えると $\epsilon_A - \epsilon_F$ のべきになることがわかる。 $\epsilon_A - \epsilon_F = h\nu - E_{th}$ であるから、X線光子の吸収強度は

$$I(h\nu) \propto (h\nu - E_{th})^\alpha \quad (13)$$

となる(第16図)。注意として、フェルミ球の内側にいる電子の波動関数も内殻電子のなくなった+1価のイオンの影響を受けて変化するが、そのことも考慮して α の値が決まる。実際の金属によって α は正になることも、負になることもある。そういった理論計



第16図 高次の過程まで考慮にいれた場合のX線吸収スペクトル。

算の結果と実験との比較がなされている。

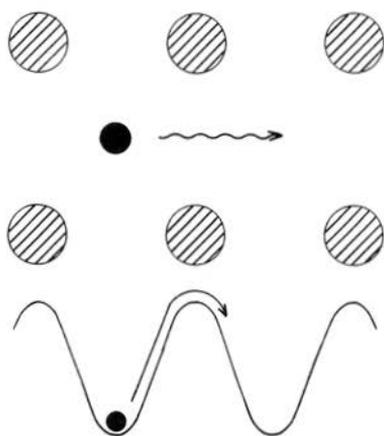
7. 金属中の粒子拡散

多くの金属は水素を吸蔵する。水素分子は金属の表面に吸着して原子に分かれ、水素原子は金属の内部に拡散していく。このとき水素原子に付属していた電子は金属電子と区別出来なくなるが、原子核（プロトン）のまわりには電子密度が他より多くなっており、電子雲を伴ったプロトンが拡散していく⁸⁾。

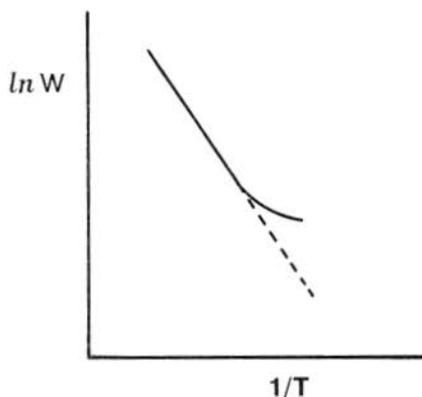
正ミュオンは高速で金属に打ち込まれるがすぐに運動エネルギーを失い、崩壊するまで

(寿命 $2 \mu \text{ sec}$) に熱運動で拡散する⁹⁾。

これらの粒子は金属原子の作る格子の隙間の位置（サイトと呼ぶ：第17図）にいるが、時々隣のサイトにジャンプして移る。1秒間にジャンプの起こる確率（回数）を W と表して、ジャンプ率（hopping rate）とよぶ。このジャンプは通常熱励起によってポテンシャルの山を越すことによって起こるから、温度の減少と共に W は小さくなる（第18図）。温度が非常に低くなると W は非常に小さくなって事実上0となると考えられる。ところがプロトンやミュオンは軽い（他の原子核と較べて）



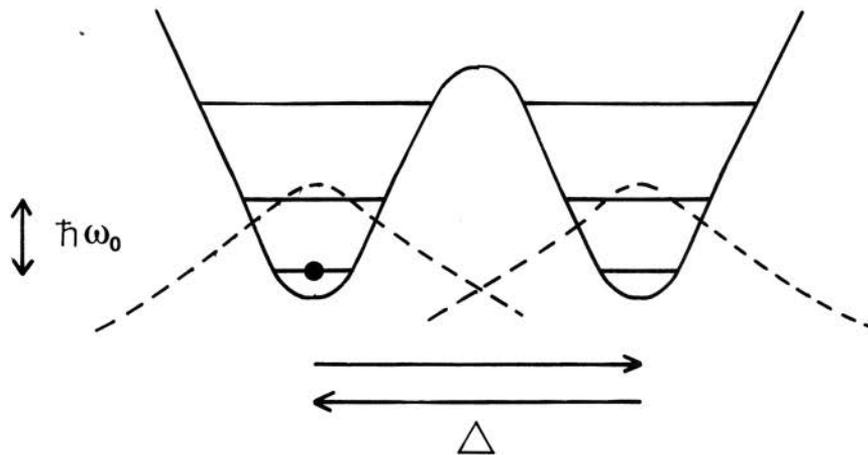
第17図 プロトンやミュオンなどの粒子は、金属中では原子間の隙間の位置にいて、ときどき隣へジャンプする。



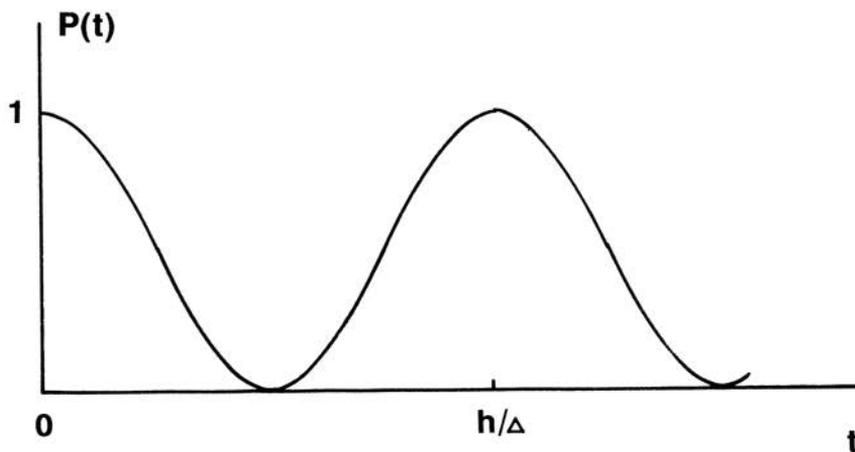
第18図 ジャンプ率 W の温度依存性。

粒子なのでトンネル効果によって隣のサイトにジャンプすることが起こりうる。このときは W の減少は第18図の実線のように、熱励起で期待される点線より大きくなり、場合によっては再び増加を始める。これらの粒子は電子の雲をまわりに引きずっているから、トンネル効果に対して電子がどのような影響をもつかということがここでの問題である。

はじめにトンネル効果についておさらいしておく。第19図のように2つのポテンシャルの谷がある問題を考えよう。図には各谷に局在したプロトンの波動関数（点線）とそのエネルギー・レベルが書いてある。図のように2つ波動関数に重なりがあると、1つの谷に局在した状態は固有状態となり得ず、粒子は2つの波動関数の間を行き来きする。その運動の激しさは、2つの波動関数を含む transfer integral というものの大きさで決まる。それを Δ とする。いま $t=0$ でプロトンが左の谷にいたとすると、その後プロトンが左にいる確率 $P(t)$ は第20図のようになる。この往復運動の周期 T は h/Δ で与えられる。量子力学では第19図のような同じエネルギーの2つの局在レベルが間隔 2Δ の2つのレベルに分かれる。



第19図 2つの谷の間を往復する粒子。粒子に対するポテンシャル（実線）と波動関数（点線）。



第20図 粒子が2つの谷を往復すると、粒子が片方の谷に見出される確率は振動する。

ここで金属電子の影響を考える^{10,11)}。

(1) 1つはこの往復運動に減衰を与えることである。減衰が弱いときは第21図(a)のように $P(t)$ は減衰振動を行う。 Γ は減衰の強さを表わす。 Γ が大きいと同図(b)のように単調に減少する。このとき $t=0$ 附近の出だしは、 t に比例して減少するが、その比例係数は左から右への hopping rate W であり、

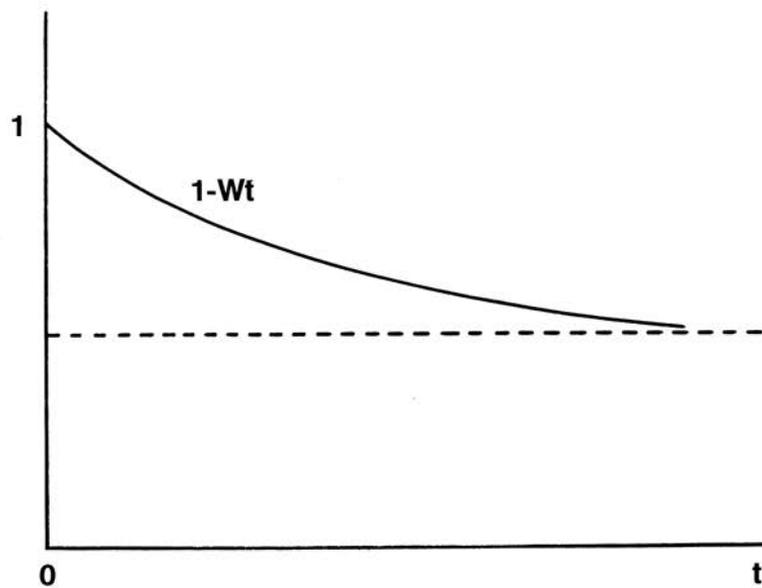
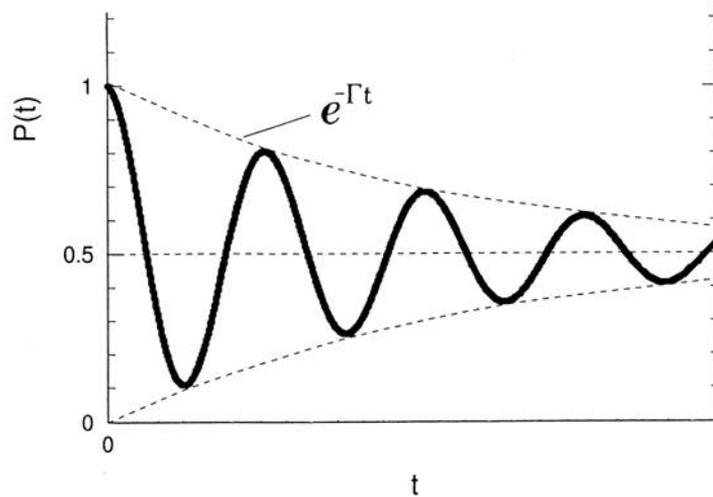
$$W = \frac{\Delta^2}{\hbar\Gamma} \quad (14)$$

で与えられる。

(2) もう1つは Δ の値を減らすことである。これがフェルミ面効果による。いまプロトンが左の谷にいたとするとそのまわりに電子が集まって来るから、そのときの状態は(3)のような波動関数で表される。プロトンが右へ移ると電子は今度は右に集まってきて(3)とは違うが同様な波動関数で表される状態になる。(プロトンがどこにいるかということとは(3)の $V_{k-k'}$ に適当な位相因子をかけて表される。)これを Ψ' としよう。しかし、電子の波動関数が変化するには、時間がかかる。(3)を見ると、 $\Phi_{k-k'}$ に係数がかかっているが、それが Ψ' に対応した係数に変化するには $\hbar/|\epsilon_k - \epsilon_{k'}|$ 位の時間がかかる。これは時間

とエネルギーの間の不確定性原理による。この時間が短い(励起エネルギーの大きい) $\Phi_{k-k'}$ はプロトンの運動にすぐに追隨してその運動に影響を与えない。しかし、金属電子では励起エネルギーが小さいものもあるからプロトンはそのような動きの遅い部分を引きずって運動せねばならず、その動きは遅くなる。それは Δ が減少するということである。

このとき、速い遅いは何に比べてかというプロトンが左から右へ移るに要する時間(トンネル時間)であって、これは第19図のポテンシャルの形があんまり変でなければプロトンが1つの谷の中で廻っている周期にほぼ等しい。これを T' とすると \hbar/T' は、1つの谷の中でのプロトンのエナジ・レベルの間隔に等しく、これを $\hbar\omega_0$ と書く(第19図)。そうすると $\epsilon_{k'} - \epsilon_k$ が $\hbar\omega_0$ よりも十分大きいと、それに対応する $\Phi_{k-k'}$ はプロトンの動きに追隨し、プロトンのトンネルを妨げないが、 $\hbar\omega_0$ より小さいものは妨げることになる。ところが $\epsilon_{k'} - \epsilon_k$ があまり小さいと今度は別の事情が生じる。右へ移ったプロトンは \hbar/Δ 位の時間がたつと再び左へ戻ってしまう。すると $\epsilon_{k'} - \epsilon_k$ が Δ より小さいものはその時まで Ψ' に対応した形に変化しきれておら



第21図 減衰がある場合には、第20図の振動は減衰振動(a)または単調減少(b)となる。

ず、今度は再び Ψ の形に戻らねばならぬ。ところが Ψ に戻りきらぬうちにまた Ψ' に変わらねばならないということが起こる。このときはプロトンの往復運動が十分速いので電子からはプロトンは左と右に1/2の確率でいるように見え、 Ψ と Ψ' の中間の状態に落ち着く。このとき電子はプロトンの往復運動をいわば傍観しているのであって、これを妨げることはない。結局、 $\Delta < \epsilon_{k'} - \epsilon_k < \hbar\omega_0$ を満たすような $\Phi_{k-k'}$ がプロトンの運動に影響を与えることになる。

あまり適切でない例かもしれないが、おもりにバネを結びつけ、その他端を手を持って左右に振り動かしたとする。おもり（電子）が軽くて動きやすいと手（プロトン）の動きに追随する。おもりが非常に重いと止まったまま手だけが往復する。どちらの場合も手の動きに対しておもりは影響しないといえる。これらの中間の場合、おもりは大きく振れて手の運動に影響をおよぼす。

このようにして電子がプロトンの往復運動の Δ に与える影響を計算することが出来る。このとき(3)のような波動関数を用いるわけだが、分母にある $\epsilon_{k'} - \epsilon_k$ は Δ から $\hbar\omega_0$ までの値をとるから $\log(\hbar\omega_0/\Delta)$ が生じ、 $V_{k-k'}$

について高次の項まで加えていくと $\hbar\omega_0/\Delta$ のベキが生じる。このようにして Δ は

$$\Delta_{eff} = \Delta \cdot \left(\frac{\Delta}{\hbar\omega_0} \right)^K \quad (15)$$

によっておきかえられる。Kは $V_{k-k'}$ を含む無次元の数で、プロトンと電子の相互作用の大きさを表すものであって0.1程度の値である。また $\hbar\omega_0$ は温度に直して1000K程度、 Δ は10K以下の値であるから上式によって Δ_{eff} は Δ よりかなり小さくなる。

以上の話は $T=0$ であった。もし $k_B T \neq 0$ であると、すでに述べたように $\epsilon_{k'} - \epsilon_k \lesssim k_B T$ であるような $\Phi_{k-k'}$ に対し、 $\epsilon_{k'} - \epsilon_k$ の絶対値が同じで負であるような $\Phi_{k-k'}$ も考えねばならぬが、この2つは分母の符号が異なる2項を与えるので加えると0になってしまう。したがって、 $k_B T > \Delta$ となると $\epsilon_{k'} - \epsilon_k > k_B T$ のものしか \log の項を与えない。このときは

$$\Delta_{eff} = \Delta \cdot \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_0} \right)^K \quad \hbar\omega_0 > k_B T > \Delta \quad (16)$$

となる。もし $k_B T > \hbar\omega_0$ となれば第2因子は1となる。

以上、金属電子がプロトンのトンネル効果におよぼす2つの影響を考えた。第1は減衰

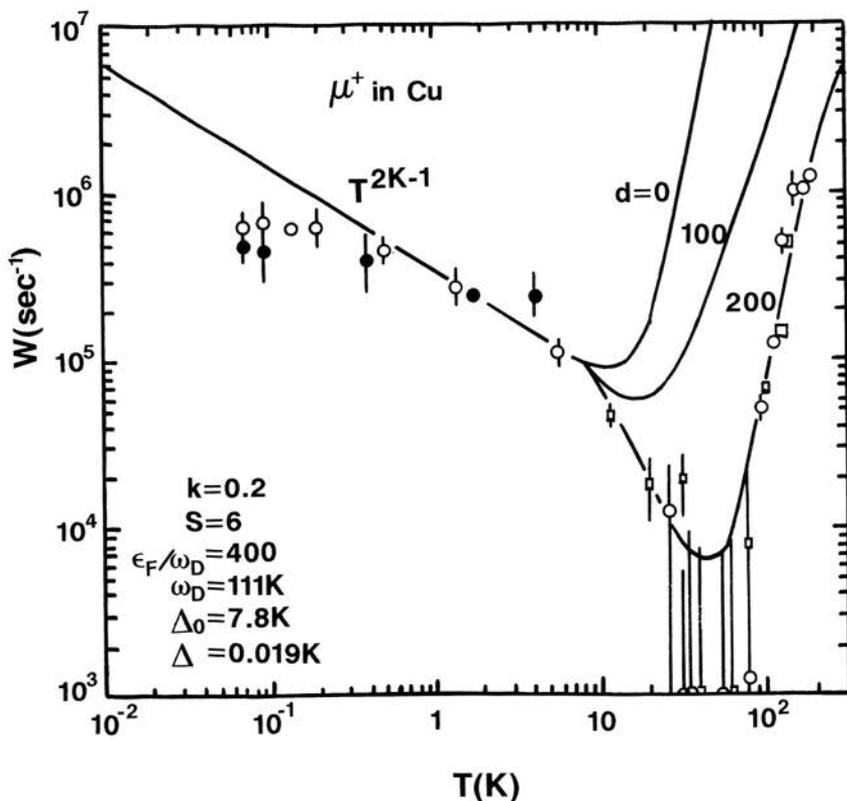
で、その大きさ Γ は

$$\Gamma = \pi K k_B T \quad (17)$$

で与えられることがわかる。第2は Δ の減少で(16)で与えられる。もし $\Delta_{eff} > \Gamma$ なら第21図(a)の場合で、 $\Delta_{eff} < \Gamma$ なら同図(b)の場合である。Kは1/2より小さいことがいえるか

ら、温度を上げていくとある所で $\Delta_{eff} > \Gamma$ から $\Delta_{eff} < \Gamma$ へ移り変わる。プロトンやミュオンの関与したたいていの場合、この温度はかなり低いので第21図(b)の場合だけが観測される。

この場合、hopping rate W は(14)で与えら



第22図 Cu中の正ミュオンのジャンプ率 W の温度依存性。

れるから、(16)と(17)より

$$W \propto T^{2K-1}$$

となる。このような温度依存性は Cu 中の μ^+ (正ミュオン) について初めて観測された (第22図)¹²⁾。これは第18図でいえば実線の先が再び上昇していることに相当する。この場合、実験との fit から $K=0.2$ が得られる。 T^{2K} は温度が下ると共に Δ_{eff} が減少する効果から来ており、 T^{-1} はジャンプする先のレベルのボケ ($\propto \Gamma$) が温度が下ると共に小さくなってジャンプしやすくなることから来る。

Nb の中のプロトンについては第21図(a)から(b)への移り変わりが観測されている。(a)の場合には第19図のように2つのサイトのみを取り出すことは正しい結果を与えない。結晶全体を次から次へとトンネルすることを考えないといけないはずである。しかし Nb の中に少量の O 原子を混入させると、プロトンは O 原子の近くの2つのサイトにト

ラップされ、その間をトンネル効果によって行き来するといわれており、第19図の状況が実現する。このような系についての実験が色々行われており、特に第21図(a)の状況のときに中性子非弾性散乱の実験が行われている。第21図(a)は量子力学的には、幅のついた2つのレベルが 2Δ だけ離れて存在するということであり、プロトンを一方のレベルから他方のレベルへ飛ばすときの中性子のエネルギー変化からレベルの様子がわかる。温度を上げていくと幅が拡がって2つのレベルが混りあい、中性子のエネルギー変化は0となる。もちろん幅はあるから(準弾性散乱)幅の温度変化をみると、温度が上ると狭くなり、プロトンが動きにくくなっているのがわかる。hopping rate にしてみるとやはり T^{2K-1} に比例しており、金属電子のフェルミ面効果が確かに働いている証拠といえる。

参考文献

- 1) 例えば J.M. Ziman : “Principles of Theory of Solids” Cambridge University Press (1972).
- 2) 実験のレビューとしては例えば G.J. van den Berg : ‘Anomalies in dilute metallic solutions of transition elements’ in “Progress in Low Temperature Physics” vol. IV, ed. C.J. Gorter, North-Holland (1964).
- 3) J. Kondo : *Prog. Theor. Phys.* **32**, 37 (1964).
J. Kondo : *Solid State Physics* **23**, 183 (1969).
- 4) 例えば文献1)の Chap. 7.
- 5) 実験結果は D.K.C. Mac Donald, W.B. Pearson and I.M. Templeton : *Proc. Roy. Soc.* **266**, 161 (1962).
による.
- 6) G.D. Mahan : *Phys. Rev.* **153**, 882 (1967) ; *Phys. Rev.* **163**, 612 (1967).
- 7) P. Nozières and C.T. de Dominicis : *Phys. Rev.* **178**, 1097 (1969).
B. Roulet, J. Gavoret and P. Nozières : *Phys. Rev.* **178**, 1072 (1969).
P. Nozières, J. Gavoret and B. Roulet : *Phys. Rev.* **178**, 1084 (1969).
- 8) 金属中の水素に関しては Y. Fukai and H. Sugimoto : *Advances in Physics* **34**, 263 (1985).
- 9) ミュオンを用いた物性研究に関しては “Perspectives of Meson Science” eds. T. Yamazaki, K. Nakai and K. Nagamine, North-Holland (1992).
- 10) J. Kondo : *Physica* **84B**, 40 (1976) ; *ibid* **125B**, 278 (1984) ; *ibid* **126B**, 377 (1984).
- 11) J. Kondo : ‘Two-Level Systems in Metals’ in “Fermi Surface Effects” eds. J. Kondo and A. Yoshimori (*Springer Series in Solid-State Sciences* vol. **77**, 1988).
- 12) R. Kadono, T. Matsuzaki, K. Nagamine, T. Yamazaki, D. Richter and J.-M. Welter : *Hyperfine Interact.* **31**, 205 (1986).
J.H. Brewer, M. Celio, D.R. Harshman, R. Keitel, S.R. Kreitzman, G.M. Luke, D.R. Noakes, R.E. Turner, E.J. Ansaldo, C.W. Clawson, K.M. Crowe and C.Y. Huang : *Hyperfine Interact.* **31**, 191 (1986).

仁科記念財団 出版物リスト

1995年

財団法人 仁科記念財団

東京都文京区本駒込二丁目28番45号 (〒113)

電話 03(3942)1718

No.	Title
1	朝永振一郎：「原子論の発展」中学・高校の理科教員のための講演 (NKZ, No.1; 1962年, 抜刷再販 1980年)
2	青野雄一郎：「太陽と電離層」中学・高校の理科教員のための講演 (NKZ, No.2; 1963年, 抜刷再販 1987年)
3	朝永振一郎：「放射能の話」 (NKZ, No.3; 1963年, 抜刷再販 1987年)
4	菅 義夫：「電子冷凍の理論と応用」 (NKZ, No.4; 1964年, 抜刷再販 1987年)
5	小田 稔：「宇宙の考古学」 (NKZ, No.5; 1964年, 抜刷再販 1987年)
6	鳩山 道夫：「エレクトロニクス時代とトランジスタ」 (NKZ, No.6; 1965年, 抜刷再販 1987年)
7	湯川 秀樹：「仁科先生と朝永さんと私」 朝永振一郎：「量子電気力学の発展」 (NKZ, No.7; 1966年, 抜刷再販 1980年)
8	ウェルナー・ハイゼンベルク：「現代科学における抽象化」 平田 森三：「割れ目の話」(1967年)
9	後藤 英一：「電子計算機の得手と不得手」(1969年)
10	湯川 秀樹：「物理学者群象」 湯川 秀樹・朝永振一郎：対談(1972年)
11	小田 稔：「X線星とブラックホール」(1977年)
12	朝永振一郎：「宇宙観の変遷」(1980年)

No.	Title
13	Julian S. Schwinger : “Tomonaga Sin-itiro : A Memorial— Tow Shakers of Physics” (1980年)
14	戸田 盛和 : 「自然現象と非線形数理」 朝永振一郎・藤岡由夫 : 対談「仁科先生と私」 (1981年)
15	長谷川博一 : 「宇宙塵と惑星の誕生」 (1981年)
16	中嶋 貞雄 : 「極低温の世界」 朝永振一郎 : 「原子核物理の思い出」 (1982年)
17	G. Hevesy—Y. Nishina, Correspondence 1928~1949 (1983年)
18	本庶 佑 : 「動く遺伝子」 (1983年)
19	Chien-Shiung Wu : “The Discovery of the Parity Violation in Weak Interactions and Its Recent Developments” (1984年)
20	Y. Nishina’s Correspondence with N. Bohr and Copenhageners 1928~1949 (1984年)
21	Y. Nishina’s Letters to N. Bohr, G. Hevesy and Others 1923~1928 (1985年)
22	Freeman J. Dyson : “Origins of Life” (1985年)
23	Richard P Feyman : “The Computing Machines in the Future” (1986年)
24	Ben R. Mottelson : “Niels Blor and the Develoment of Concepts in Nuclear Physics” (1986年)
25	西川 哲治 : 「素粒子の素粒子 “クォーク” をさぐる」 (1986年)
26	南部陽一郎 : 「“素粒子” は粒子か?」 (1986年)

No.	Title
27	Supplement to the Publications No.17, No.20 and No.21 (1986年)
28	菊池 健：「大型加速器で素粒子を探る」(1988年)
29	ニールス・ボーア：「国連への公開状，1950年6月9日」(1988年)
30	Kai Siegbahn： “From X-Ray to Electron Spectroscopy” (1989年)
31	P. W. Anderson： “Theoretical Paradigms for the Sciences of Complexity”， “Some Ideas on the Aesthetics of Science” (1989年)
32	L. Van Hove： “Particle Physics and Cosmology, New Aspects of an Old Relationship” (1990年)
33	P. A. M. Dirac—Y. Nishina, Correspondence 1928～1948 (1990年)
34	木越 邦彦：「放射能で年代をはかる」(1990年)
35	J. W. Cronin： “The Experimental Discovery of C P Violation” (1994年)
36	近藤 淳：「金属電子の特異な振舞—フェルミ面効果—」(1995年)
37	H. Rohrer： “The Nanometer Age： Challenge and Chance” (1995年)