

# 固 体 物 理

中 嶋 貞 雄

## §1 Band 理論概観

この講義では、金属中の伝導電子を、多体系として見なおす予定である。しかしこれは未だ Band 理論のようにまとまった形にできあがっていない。先ず Band 理論の復習からその限界を見てゆくことにする。

Band 理論は本質的に一体近似でありその故にいろいろの制約がある。いくつかあげてみると

1°凝集エネルギー - Band 理論で計算した凝集エネルギーと、これに対する多体的補正とは、同じオーダーになるのがふつうである。

2°超電導は電子間の引力を explicit に考えに入れないと扱えない。3°強磁性、その他一般の magnetic ordering も同様である。

4°遷移金属の狭い Band では電子間相互作用が重要で無視できない。

5°格子定数を圧力をかけて変えたときの Insulator-Metal transition は扱えない、などである。

歴史的に Band 理論の好例と考えられてきた単純金属 (simple metals) に於いてさえも最近 10~15 年間に Fermi 面の形、Fermi 面での電子のふるまいなどをしらべる実験が Band 理論に基いた計画と解析で進み、一方それに伴って computer を駆使した Band 計算が精密化されたが、この両者を比較してみると、ある種のくいちがいが出る。これを説明するためには多体系として見直さねばならない。

さて Band 理論の仮定となつているものは次の 2 つである。伝導電子と正イオンからなる力学系を扱うのに

①イオンは格子点に止まっている。

②電子は互いに独立に、或るポテンシャル場  $U(\vec{r})$  の中を運動する。

とする。但しこのポテンシャルは一般的には、non local であつてもよく、

## 固体物理

また重い金属、たとえばPb の場合には spin-orbit interaction も重要である。しかし以下簡単のため電子の位置だけの関数としておく。

## 電子の運動

上の仮定のもとで電子の運動を考える。解くべき方程式は

$$(T+U)\varphi = E\varphi \quad \text{ここで } T = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (1-1)$$

またポテンシャルは lattice の周期性をもっており、 $\vec{R}$  を lattice vector として

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) \quad (1-2)$$

である。その結果、(1-1)の固有関数  $\varphi$  は

$$\varphi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{p} \cdot \vec{R}} \varphi(\vec{r}) \quad (\text{Bloch の定理})$$

を満足することがわかる。 $\vec{p}$  は crystal momentum とよばれるが、fixした  $\vec{p}$  に対して (1-1)の固有関数は無限個存在して、エネルギー固有値  $E_\nu(\vec{p})$   $\nu=1, 2, \dots$  がエネルギーバンドを与えるが、その性質は

- 1)  $\vec{p}$  のなめらかな関数で
- 2)  $E_\nu(\vec{p} + \hbar\vec{K}) = E_\nu(\vec{p})$  が逆格子ベクトル  $\vec{K}$  に対して成り立っている。 $\vec{K}$  は  $e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1$  を満足している。 (1-3)

無限個の解のうちから独立なものを取り出す方法はひとつではなく、Reduced zone scheme と Extended zone scheme とがある。Reduced zone scheme では、逆格子空間の単位胞をとり  $\vec{p}$  を第 1 Brillouin zone に限る。即ち  $\frac{\vec{K}}{K} \cdot \vec{p} < \frac{\hbar}{2} K$  ( $K \neq 0$ ) とする。Extended zone scheme はすべての  $\vec{p}$  に対してスペクトル  $E(\vec{p})$  が  $\vec{p}$  の一価関数になるようにするがその代り zone boundary  $\frac{\vec{K}}{2} \cdot \vec{p} = \frac{\hbar K}{2}$  で不連続になる。この方法はポテンシャル  $U$  が弱くて、摂動として扱うことができる場合に便利である。とくに  $U \rightarrow 0$  としたときの固有解は自由電子の固有解になるものとする。つまり

中嶋貞雄

$$\varphi = W_{\vec{p}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}}, \quad E = E_0(\vec{p}) = \text{const.} + \frac{p^2}{2m} \quad (1-4)$$

に帰着するものとする。

電子系の状態

一体近似であるから一電子の固有解が得られると全系の状態は Slater 行列式であらわされる。Slater 行列式は、スピン、crystal momentum を指定した固有状態の occupation number  $n_{\vec{p}, \sigma}$  がすべての  $\vec{p}, \sigma$  について与えられると一義的に定まるものである。

全エネルギーは

$$E_{\text{tot}} = \text{const} + \sum_{\vec{p}} \sum_{\sigma} E(\vec{p}) n_{\vec{p}, \sigma} \quad (1-5)$$

であらわされる。電子は Fermi 統計に従うから、 $n_{\vec{p}, \sigma} = 0, 1$  である。

系の最低状態

粒子数が  $N = \sum_{\vec{p}} \sum_{\sigma} n_{\vec{p}, \sigma}$  が与えられている条件の下で、階段関数  $\theta$  を使って

$$n_{\vec{p}, \sigma} = \theta(\mu - E(\vec{p})) \quad (1-6)$$

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

とあらわされる。 $\mu$  は金属電子論のことばでフェルミ・エネルギーとよばれ、統計力学では一電子当りの化学ポテンシャルという、 $\vec{p}$  空間での曲面  $E(\vec{p}) = \mu$  はフェルミ面である。とくに自由電子モデル、つまりポテンシャル  $U \equiv 0$  (エネルギーの原点を  $U = 0$  になるようにとつて) のときには  $E(\vec{p}) = \mu$  はフェルミ球になりその半径  $p_0$  は体積  $V$ 、電子の総数  $N$  として

$$p_0 = \hbar \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{とあらわされる。}$$

一般のポテンシャルではこうならないがただフェルミ面のかこむ体積は自由電子のフェルミ球の体積  $\frac{4\pi}{3} p_0^3$  にいつでも等しい。

## 低い励起状態

全エネルギー  $E_{\text{tot}}$  の最小値を計算することは先に述べたように多体の correction が大きくてむつかしいが、低い励起状態のほうに着目すると Band 理論でよいように思われる。つまり、低い励起状態は (1.6) からずれてフェルミ面近くで電子や正孔が励起されている。この場合、励起エネルギーに注目すれば、最底状態は引き算されているので、Band 理論も意味のある答を与える可能性がある。低い励起状態に関する information は外から disturbance を加えてそれに対する電子の response をしらべることによつて得られる。例えば温度を変化させたときの response は比熱として観測される。また電磁波を disturbance として加えることもある。ただし波長  $\ll \frac{p_0}{\hbar}$ , 周波数  $\ll \frac{\mu}{\hbar}$  の意味で時間、空間にゆつくり変るようなものを考える。

## Effective Hamiltonian の方法

response の band 的な取扱いとして上記がある。この厳密な justification は近年ようやく行われるようになった。Effective Hamiltonian の方法の本質的な仮定は次の 2 つである。

- 1) 電子の状態はゆつくり変り、状態の変化は 1 つの Band 内でおこる。これからのはずれは例えば強い磁場のあるときの Band 間遷移があるが、それは後でやる。
- 2) 高純度で、低温とする。このために不純物散乱、フォノン散乱を無視することが許される。もし必要ならばあとでとり入れればよい。電子の運動方程式は、一電子波動関数  $\phi$  に対して

$$i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} = (T + U + U_{\text{ex}}) \phi \quad (1-7)$$

である。T, U は (1-1) と同じだが  $U_{\text{ex}}$  は外からの disturbance の項で周期的ではない。ここでは厳密な話をすることは、やめてして Wannier 関数を使う直観点を議論にとどめる。Bloch 波動関数  $\phi_{\vec{p}, \nu}(\vec{r})$  を使つて Wannier 関数は

$$a_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \cdot \sum_{\vec{p}} e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{R}} \phi_{\vec{p}, \nu}(\vec{r}) \quad (1-8)$$

中嶋貞雄

と定義される。 $\Sigma$ は reduced zone 内での和を意味し、 $N_c$  は単位胞の数である。 $\{\varphi_{\nu}(\vec{p})\}$ を規格直交系とすると $\{\alpha_{\nu}(\vec{r}-\vec{R})\}$ も規格直交系であり、これで電子の波動関数 $\phi$ を展開することができて、

$$\begin{aligned}\phi &= \sum_{\nu} \sum_{\vec{p}} f_{\nu}(\vec{p}) \varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) \\ &= \sum_{\nu} \sum_{\vec{R}} F_{\nu}(\vec{R}) \alpha_{\nu}(\vec{r}-\vec{R})\end{aligned}\quad \dots (1-9)$$

$\alpha_{\nu}(\vec{r}-\vec{R})$  は $\vec{R}$ 付近に localize しており、external potential  $U_{\text{ex}}$  はそれに比し空間的にずっとゆつくり変化するものと考えているから

$$U_{\text{ex}}(\vec{r}) \alpha_{\nu}(\vec{r}-\vec{R}) \cong U_{\text{ex}}(\vec{R}) \alpha_{\nu}(\vec{r}-\vec{R}) \quad (1-10)$$

と近似する。(1-8)と(1-9)から

$$F_{\nu}(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\vec{p}} e^{i\vec{p} \cdot \vec{R}} f_{\nu}(\vec{p}) \quad \text{と書ける。} \quad (1-11)$$

$F_{\nu}(\vec{R})$  は $\vec{R}$ に対してゆつくり変化するような関数だから、 $\vec{R}$ を連続変数のように考えて(1-11)から

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial F_{\nu}(\vec{R})}{\partial \vec{R}} = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\vec{p}} e^{i\vec{p} \cdot \vec{R}} \vec{p} f_{\nu}(\vec{p})$$

つまり $\vec{R}$ と $\vec{p}$ とは互にカノニカル共役な変数とみることができる：

$$[R_j, p_l] = i\hbar \delta_{jl}, \quad j, l = 1, 2, 3 \quad (1-12)$$

(1-9)を使つて Schrödinger 方程式(1-7)を展開係数 $F_{\nu}$ に対する方程式にすると

$$i\hbar \frac{\partial F_{\nu}(\vec{R})}{\partial t} = H_{\text{eff}} F_{\nu}(\vec{R}), \quad H_{\text{eff}} = E_{\nu}(\vec{p}) + U_{\text{ex}}(\vec{R}) \quad (1-13)$$

となる。

(1-13)はいわゆる Schrödinger 表示である。Heisenberg 表示をとれば

$$\vec{v} \equiv \frac{d\vec{R}}{dt} = \frac{1}{\hbar} [H_{\text{eff}}, \vec{R}] = \frac{\partial E_{\nu}(\vec{p})}{\partial \vec{p}} \quad (3-1)$$

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H_{\text{eff}}, \vec{p}] = - \frac{\partial U_{\text{ex}}(\vec{R})}{\partial \vec{R}} \quad (1-14)$$

となる。

静磁場  $\vec{H}$  をかけたときの response

上の Effective Hamiltonian の方法をそのまま追って  $\vec{H}$  を入れればよいが、結果だけをもつとはやく導くためには、gauge invariance の議論をする  
とよい。磁場  $\vec{H}$  はベクトルポテンシャル  $\vec{A}$  を通じて入れることになる。たとえば  $\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{H} \times \vec{r}$  とすれば  $\text{curl } \vec{A} = \vec{H}$  を満すポテンシャルになる。しかしベクトルポテンシャル  $\vec{A}$  のとり方は unique でなく、 $\chi$  をスカラー関数として  $\vec{A} \rightarrow \vec{A} + \nabla \chi$  としても同じ  $\vec{H}$  をあらわしている。周知のようにベクトルポテンシャルのゲージをこのように変えたときには、波動関数にもゲージ変換を施す必要がある。いまは  $\vec{A}(\vec{r})$  を (1-10) に従って  $\vec{A}(\vec{R})$  でおきかえる近似をやるのであるから、波動関数のゲージ変換は、

$$F_{\nu}(\vec{R}) \rightarrow e^{\frac{ie}{\hbar c} \chi(\vec{R})} F_{\nu}(\vec{R})$$

gauge 変換に対して理論が不変であるということを要請して

$$H_{\text{eff}} = E_{\nu}(\vec{P}), \quad \vec{P} = \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{R}) \quad (1-15)$$

と effective Hamiltonian を作る。これが gauge 不変性の要求を満足していることはすぐにわかる。

$\vec{H} \parallel z$  とすると、

$$\begin{aligned} P_x &= p_x + \frac{eH}{2c} R_y \\ P_y &= p_y - \frac{eH}{2c} R_x \end{aligned} \quad (1-16)$$

$$P_z = p_z \quad \therefore [P_x, P_y] = i\hbar \frac{eH}{c} \quad (1-17)$$

となる。これを使つて

中嶋貞雄

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dP_x}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [E_v(\vec{P}), P_x] = \frac{e}{c} H \cdot \frac{\partial E_v(\vec{P})}{\partial P_y} \\ \frac{dP_y}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [E_v(\vec{P}), P_y] = -\frac{e}{c} H \frac{\partial E_v(\vec{P})}{\partial P_x} \\ \frac{dP_z}{dt} &= 0 \end{aligned} \right. \quad (1-18)$$

が得られる。これはローレンツカによる運動の形になっている。

しばらく量子条件 (1-17) を忘れて  $P_x, P_y$  を  $c$ -数のように考えることにすると、(1-18) 式は  $E_v(\vec{P}) = E$  と  $P_z = \text{const}$  できる線上の運動になる。この曲線がサイクロトロン運動の軌道である。  $E_v(\vec{P} + \hbar \vec{K}) = E_v(\vec{P})$  に従って repeated zone scheme で考えるとその曲線は等エネルギー面の形によつてちがった種類のものになる。ひとつは closed orbit で周期運動になりひとつは図-1のように open orbitになる。

closed orbit での周期  $T$  は

$$T = \frac{2\pi}{\omega_c} = \frac{c}{eH} \oint_{v_{\perp}} \frac{c}{v_{\perp}} \frac{\partial A(E, P_z)}{\partial E}$$

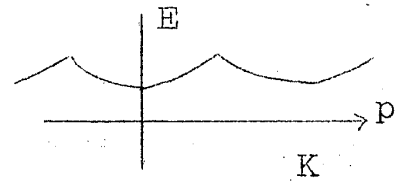


図 1

で与えられる。  $\omega_c$  は cyclotron frequency,

$v_{\perp}$  は磁場に垂直な速度、  $A(E, P_z)$  は  $E$  と  $P_z$  で決まる。フェルミ面の切り口の面積である。とくに自由電子では  $A = \pi p^2$ ,  $E = \frac{p^2}{2m}$  でありこのとき

$$\omega_c = \frac{eH}{mc} \quad (1-19)$$

となる。

$P_x, P_y$  は実は operator であつて、(1-17) の交換関係が与えられているから  $H_{\text{eff}}$  の固有値を求めればよいのだがそれは一般のバンドに対してはだいぶ厄介な問題である。今は高い励起状態を問題にすると、半古典的に扱える。つまり Bohr-Sommerfeld の量子条件を使うと、

$$\oint P_x dP_y = 2\pi \left( \frac{\hbar eH}{c} \right) (n + \phi)$$

となる。nは正整数で $\phi$ は或る適当な phase factor である。このことから cyclotron orbitは量子化されて、許される量子状態は図-2のように cylinder 状になる。

cylinderの断面積はHが増すとどこかで $E=\mu$ を越えるが、そのことがおこる毎に電子の分布に不連続な変化がおこりそのために電子系の diamagnetic な性質に振動的効果あらわれることになる。これはすなわち de Haas-van Alphen 効果である。

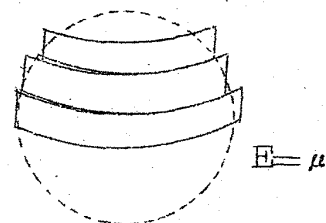


図 2

その周期は

$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{2\pi\hbar e}{cA_0} \quad (1-20)$$

と計算される。 $A_0$ は $\vec{H}$ に垂直な、フェルミ面の切口の面積の最大値あるいは最小値である。実験から $\Delta\left(\frac{1}{H}\right)$ がわかるからこの式によつてフェルミ面の形について情報がえられることになるが、この方法は他のもの比べて原理的である。というのは(1-20)で物質によるものは $A_0$ のみで、ほかの $\hbar$ ,  $e$ ,  $c$ は普遍定数であるから。このde Haas-van Alphen 効果はフェルミ面の geometry の決定に重要な現象であり、実験的にいろいろの物質がしらべられている。

#### Band の計算の実際

Band を計算するためには(1-1)を解けばよいが、問題はポテンシャルUのとり方である。Uの決定には first principle からの処方箋はなくいつも多かれ少かれ直観に頼っている。一体近似で最もよい方法はHartree-Fock の self consistent fieldの方法であるが、固体物理で実際にその計算をやり通した人は未だ無い。実験事実から simple metal ではフェルミ面の形は自由電子のものに意外に近いことがわかっている。Uを弱い摂動であるとして nearly free electron 近似で与えられるものがよく本当のものをあらわしているようである。その方法を次に述べる。 $w_p$ を自由電子の波動関数とすると電子の波動関数は

中嶋貞雄

$$\varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} w_{\vec{k}, \vec{p}} A_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}}$$

とかけて、(1-1)から

$$(\mathbb{E} - \mathbb{E}_0(\vec{p} - \hbar\vec{K})) A_{\vec{p}}(\vec{K}) = \sum_{\vec{k}} U_{\vec{k}, \vec{p}-\vec{k}} A_{\vec{p}}(\vec{K}) \tag{1-21}$$

ここで  $U(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} U_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ ,

という方程式がえられる。Uが十分弱いことを考えると殆んどの $\vec{p}$ に対して $\mathbb{E}$ は自由電子的になるがただ $\vec{p}$ が zone boundaryのところでは大きく変る。 $\vec{p} = \frac{\hbar\vec{K}}{2}$ では $w_{\vec{p}}$ と $w_{\hbar\vec{K}-\vec{p}}$ が強く couple しているので、他の波を考えないで即ち double wave 近似で (1-21) を解くことにする。(1-21) から、

$$(\mathbb{E} - \mathbb{E}_0(\vec{p})) A(0) = U_{\vec{K}} A(\vec{K})$$

$$(\mathbb{E} - \mathbb{E}_0(\vec{p} - \hbar\vec{K})) A(\vec{K}) = U_{-\vec{K}} A(0)$$

となるが、これを解いて zone boundary 近くで (図-3)

$$\mathbb{E}(\vec{p}) \cong \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar K}{2} \right)^2 \pm |U_{\vec{k}}| + \frac{p_{\perp}^2}{2m} + \frac{p_{\parallel}^2}{2} \left[ \frac{\hbar^2 K^2}{4m|U_{\vec{k}}|} \pm 1 \right]$$

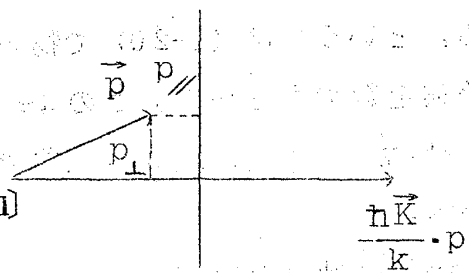


図 3

のようになる。これを一次的な p で図示すると 図-4 のようになつて、フェルミ面は運動量空間の大部分で自由電子のフェルミ球に近く、zone boundary に近いところだけでずれることになる。実際の観測の結果は、このようにして得られるフェルミ面におどろくほど近い。その意味は適当なポテンシャルのフーリエ成分  $U_{\vec{k}}^*$  を仮定して nearly free electron の近似でフェルミ面を決めると、観測されるフェルミ面を、数パーセントの精度で再現できる、ということである。

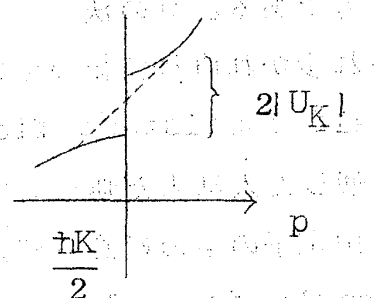


図 4

ところが本当のポテンシャル  $U_{\vec{K}}$  は  $U_{\vec{k}}^*$  と異なることは明らかである。例えば

ionのごく近くで実際の電子に働く  $U_k$  は図 5 のように決して弱くないから摂動がよいはずはない。  $U_k^*$  を pseudo potential 又は model potential などと言う。 Pseudo potential

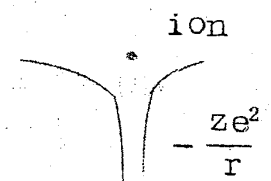


図 4

の物理的意味 ion は inner core をもっておりその電子は localiz しているとしてよい。 inner core の波動関数を  $\phi_c$  とすると、電子の波動関数は量子力学的な意味で  $\phi_c$  と直交している。つまり

$$(\phi_c, \phi) = \int d\vec{r} \phi_c^*(\vec{r}) \phi(\vec{r}) = 0$$

でなければならない。

そのために ion core の近くで電子の波動関数ほはげしく振動して運動エネルギー  $(\nabla \phi)^2$  が正の大きい値になる。これは引力をうちけして、net effect としては弱いポテンシャルがあるとして計算しても正しい結果が得られると考えてよい。数学的にはポテンシャルと波動関数のとり方は一義ではなく、実際いろいろのとり方がされる。その方針は、 $\phi_c$  を価電子の波動函数として、

$$(T+U)\phi_c = E_c \phi_c \quad \text{を}$$

$$(T+U^*)\chi = E\chi,$$

としたとき  $E$  の低いスペクトルがもとの  $E_c$  をよく再現するように  $U^*$  を選ぶ。 Heine-Abarenkov の Model potential [Phil. Mag. 9, 451, '64] pseudo potential の最近の一例として上記について述べる。 ion core のクーロン力が深いところまで効かない弱いポテンシャルとして扱うために単純には図 6 のように、 core 内部で 0 になる

ようなポテンシャルがとられる。しかしこれは高いフリーエ成分が大きく残ることなど、単純すぎるので本質的には同じだが次のものを考える。

先ず真空中に 1 つのイオンや原子があるとき

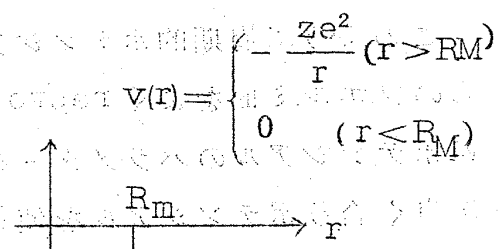


図 6

中嶋貞雄

きのポテンシャルを

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Z e^2}{r} & r > R_M \\ -\sum_{l=0}^{\infty} A_l(\epsilon) P_l & r < R_M \end{cases} \quad (1-22)$$

ととる。例えば中性 Na,  $Al^{++}$  を考える。この式で  $P_l$  は、 $\phi$  の球面波展開の中から  $l$  波をとり出す projection operator,  $A_l(\epsilon)$  は電子のエネルギー  $\epsilon$  にゆるやかに depend する数係数である。 $R_M, A_l(\epsilon)$  などのパラメターは孤立したイオン、原子のスペクトルタームを正しく再現するようにとる。そのとり方は一義的ではないが、次に結晶に移り、各々のイオンの (1-22) の重ねあわせとして、ポテンシャルを作ると、 $v_{\vec{q}}$  を  $V(\vec{r})$  の Fourier 成分として

$$U^*(\vec{r}) = \text{const.} + \sum_{\vec{q}i=1}^N \sum_{\vec{q}} v_{\vec{q}} \cdot e^{\frac{i}{\hbar} \vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_i)}$$

と書けるがここで真空中のポテンシャル  $v_{\vec{q}}$  は screening の効果を受けて結晶中で  $\frac{v_{\vec{q}}}{\epsilon(\vec{q})}$  となる。ただし  $\epsilon(\vec{q})$  は波数  $\vec{q}$  に依存する誘電率である。結局

$$U^*(\vec{r}) = \text{const.} + \sum_{\vec{q}i=1}^N \sum_{\vec{q}} \frac{v_{\vec{q}}}{\epsilon(\vec{q})} \cdot e^{\frac{i}{\hbar} \vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_i)} \quad (1-23)$$

となる。

$\epsilon(\vec{q})$  はここで未だよくわからないが、電子ガスでの計算があるからそれを借用し、 $v_{\vec{q}}$  は孤立した原子、イオンでの実験から知られるものを使うとポテンシャルは決まり、それによつて Band を計算することができる。その結果、たとえば  $Al$  で、観測されるフェルミ面を数パーセントの精度で再現することができた。

このように周期的ポテンシャルを適当に選ぶと simple metal では実験からのフェルミ面をよく reproduce できることがわかった。またそれは実験的にポテンシャルのパラメターを決めると言つてもよい。さてそれではこのように良く合うポテンシャルを使えばフェルミ面近くの電子のふるまいもよく合わせられるだろうと期待されるが、実際はうまくゆかないのである。その代表的

## 固体物理

な例はフェルミ面での電子速度である。Band 理論で計算されるエネルギースペクトルを  $E(\vec{p})$  とすると  $\frac{\partial E(\vec{p})}{\partial \vec{p}}$  のフェルミ面上での値が群速度を与えるが、その群速度に関係した量がいくつかあるので、それをこれから調べてゆく。

1° 低温での電子比熱 実験から、金属の低温での比熱は

$$C = rT + \beta T^3$$

の温度依存性をもつことがわかつている。この三次の項は phonon が効いている Debye の比熱であり一次の項が電子比熱である。  $r$  は電子のフェルミ面での状態密度で決まっている定数で、  $K_B$  をボルツマン定数、  $N(\mu)$  をフェルミ面における単位体積当りの一電子状態密度とすると、単位体積当りの電子比熱の  $r$  は

$$r = \frac{2\pi^2}{3} N(\mu) K_B^2 \quad (1-23)$$

で与えられる。ここで  $N(\mu)$  はエネルギースペクトル  $E(\vec{p})$  から次のように計算される。

$E \sim E + dE$  の状態数を  $N(E)dE$  とすると、  $\theta(x)$  を step function として

$$\begin{aligned} N(E) &= \frac{1}{v} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\vec{p}} \theta(E - E(\vec{p})) \\ &= \frac{1}{v} \int_{\vec{p}} \delta(E - E(\vec{p})) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \oint_{E(\vec{p})=E} \frac{ds}{v} \end{aligned}$$

となる。  $\delta(x) = \frac{d}{dx} \theta(x)$  は Dirac のデルタ関数である。第二行から第三行へは、  $\vec{p}$  の和を  $E(\vec{p}) = E$  上の  $\vec{p}$  空間の面積分に変え  $v = \frac{\partial E(\vec{p})}{\partial p}$  を使った。

特に自由電子系の状態密度  $N_0$  は  $E(\vec{p}) = \frac{p^2}{2m}$  であるから、  $N_0(\mu) = \frac{mp_0}{2\pi^2\hbar^3}$  となる。ただし  $p_0$  はフェルミ運動量で単位体積中の電子数を  $n$  とすれば

$$p_0 = \hbar (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$$

中嶋貞雄

である。このとき  $r$  は ( $r_0$  と書いて)

$$r_0 = \frac{mp_0}{3\hbar^3} K_B^2 \quad (1-24)$$

となる。実験からは図7のようにして  $T^2 \rightarrow 0$  の外挿から  $r$ , 傾きから  $\beta$  が求まるが、この  $r$  は (1-24) 式を使つて質量にしてあらわされる。これは、真空中の (自由電子の) 質量  $m$  が金属中に入つてどれだけ変つたかを示すという考え方である。すなわち

$$mt \equiv \frac{r}{r_0} \cdot m$$

として熱質量 (thermal mass) が定義される。

2° スピン帯磁率  $\chi_S$  軽い金属を扱うのでスピン軌道の相互作用は無視することになればスピンについては等方的になる。自由電子についての計算では  $\chi_{S_0}$  は質量に比例するので1°の議論と同じに実験で得られた  $\chi_S$  を質量の形であらわす。但し  $\chi_S$  は Pauli の公式で

$$\chi_S = 2N(\mu) \cdot \mu_B^2$$

である。  $\mu_B$  は Bohr magneton,  $N(\mu)$  はスピンの方向を決めた状態密度である。

$$m_S = \frac{\chi_S}{\chi_{S_0}} m$$

をスピン質量 (spin mass) と定義する。

3° cyclotron mass 金属に静磁場をかけて電子にサイクロトロン運動をさせて、マイクロ波で共鳴させることができるが、この cyclotron resonance のおこる振動数は (1-19) によつて与えられる  $\omega_c$  である。  $\omega_c$  を観測して1°, 2°と同じように質量であらわすと、cyclotronmass,

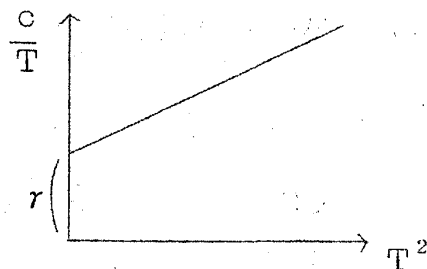


図7

$$m_c = \frac{eH}{\omega_c \cdot c}$$

で定義できる。

これらの質量のうち熱質量とスピン質量はフェルミ面全体の性質が効くが、cyclotron mass はどの cyclotron orbit をまわるかによつて変る異方向性があり、フェルミ面の細かい構造を示す。

実験との比較

以上三つの実験からの値と Band 理論からの値を比較してみる。ここではいろいろな事情が加わってくるあいまいさを除くため簡単な場合についてだけ考えることにする。すなわち  $N_a$ , K, Rb などの simple metal についてみる。これらアルカリ金属のフェルミ面は同じ電子密度として決まるフェルミ球に非常に近いと、理論から予想されていた。実験的には（アルカリ金属はとり扱いにくいからだろうか）最近になつてそれを証明することがなされた。

Schoenberg & Stiles (Proc. Roy. Soc. A281, 62, '64) はこれら三つの金属について。

de Haas-van Alphen 効果を使つてフェルミ面の球からのはずれを調べたが、その結果は  $4p$  を  $p_0$  からのはずれとすると、

$$\frac{4p}{p_0} \lesssim 10^{-3}$$

であつた。フェルミ面がほとんど球であることがわかつたら cyclotron mass  $m_c$  もほとんど等方的としてよいはずである。従つて単純な Band 理論から期待されることは

$$m_t = m_s = m_c \cong m$$

が  $10^{-3}$  の order のちがいで成立つということである。

中嶋貞雄

表 1	$N_a$	K	Rb
$m_c/m$	1.24	1.21	(1.28)
$m_t/m$	1.27	1.25	1.25
$m_s/m$	1.77	-	-

これについて実験値を表1にあげてみる。cyclotron mass の Na と K については、Grimes & Kip [Phys. Rev. 132, 1991, '63] による。Rb のカツコ入りの数値は先の Schoenberg & Stiles の de Haas-van Alphen 効果の振巾の温度変化から estimate したものである。thermal mass の測定の数値は昔から得られていた。帯磁率は、静磁場をかけてはかつたのでは orbital, ion の効果を除くことがむづかしいが、E.S.R. のデータを Dyson 理論で解析して得られた。しかも金属の E.S.R. は困難で信頼できるデータは限られていたが、ここにあげた  $N_a$  のデータは

Schumacher & Vehse [J. P. C. S. 24, 297, '63] および

Hecht [Phys. Rev. 132, 966, '63]

によつて求められたものである。

これらの実験から言えることは

- cyclotron mass  $m_c$  はたしかに等方的である。しかし絶対値は真空中の質量  $m$  と 20% のずれがある。
- そこにむしろ  $m_c \cong m_t$  である。
- spin mass は  $m$  とはもちろん  $m_c$ ,  $m_t$  と一致しないという期待はずれの結論である。参考のために

Ham の計算になる Band 理論による K の cyclotron mass をあげておく。

$m_c/m$	磁場方向
1.035	$\langle 110 \rangle$
1.063	$\langle 100 \rangle$
1.092	$\langle 111 \rangle$

## 固体物理

これは Schoenberg & Stiles より大きい異方性を出しているがそれでもなお実験値とは大きなくいちがいがある。

このくいちがいを Band 理論から何とか説明しようとする、先ず model potential の Fourier 成分  $U_{\mathbf{k}}^*$  ( $\mathbf{k} \neq 0$ ) を大きくして質量を  $m$  からずらすことが考えられる。するとフェルミ面の形が球からずれ、 $m$  の shift は異方的になつてしまい、実験は説明できない。

次に Heine-Abarankov の model potential は (1-22) のように  $A_l(\mathbf{r})$  にエネルギー依存性を許しているので  $\frac{\partial U_{\mathbf{k}}^*}{\partial \mathbf{r}}$   $\mathbf{k}=0$  から等方的な mass shift が出るかもしれないと思われる。しかし Aschcroft (1965) が  $K$  に対して estimate した結果は

$$m_{\text{band}} \cong 0.9m$$

となつて、実験値を説明するどころかかえつて実験とのくいちがいを大きくすることになつてしまつた。このように等方的で 20% もあるような mass shift は Band 理論からは説明できない。

このほかの simple metal として Al があげられる。Al のフェルミ面は大局的には球に近い。しかし、三価であるから zone boundary と交わり、その交つたところではずれが大きい。即ち Nearly free electron model の使える典型的な例と言える。Band 理論で thermal mass  $m_t$  を計算すると、この  $m_t$  はフェルミ面上での平均的なものだからやはり  $m$  にほぼ等しく

$$m_t/m = 1.06 \text{ (calc.) となるが実験値は}$$

$$m_t/m = 1.6 \text{ (obs.) である。}$$

一方球からのずれがよくわかるような方向に静磁場をかけた cyclotron resonance の実験からフェルミ面の異方性がわかるが、Kip-Spong (Phys. Rev. 137, A431, 165) の測定によると

$$m_{\text{c obs.}} \cong m_{\text{c band}} (1 + \lambda)$$

ただし  $\lambda$  は方向にはあまりよらず  $\lambda \cong 0.6$  である。つまり相対的な異方性は Band 理論からの結果とほぼ一致するが絶対値はいつも 60% ほどずれているの

中嶋貞雄

である。これは overall の  $m_t$  のずれと近く、アルカリ金属での  $m_t \cong m_0$  と対応している。

Al の spin mass の信頼できる data は無い。

他にくいちがいの例は数多く、それらの中には Band 理論や実験の精度がわるいためのものも多いかもしれないが、今ここにあげたものは実験も Band 計算も精度の高いものであつて、これらのちがいは Band 理論すなわち一体近似の限界を示しており、多体効果が現れているといえる。

現実の金属電子間にはクーロン斥力があり、また電子-格子振動 (フォノン) 間の相互作用 (Dynamical なものという意味で多体) があり、これらを考えに入れると一体近似ではいけないことは当然といえよう。歴史的にみれば、Band 理論的な picture での independent particle が金属内電子のふるまいを理解するのに役立つのだが、これからはこれをナイーブな意味での一体近似ではなく多体問題でいう「準粒子」(quasiparticle) であると考えべきである。準粒子という概念は固体物理では昔から (名前は異なるが) 登場してきている。いくつかあげると。

phonon..... 結晶中の原子振動、Debye の理論

magnon..... ferro-, antiferro-, screw 的など一般に magnetic な long range order のわずかな乱れ

Bogoliubov の quasiparticle..... B.C.S. の超電導理論の pair condensation の乱れ

などである。これらに共通な特色は、複雑な多体系が、少なくとも低い励起に対しては或る種の (準粒子からなる) gas として記述できることである。それは式の形では、系の全エネルギーが

$$E_{\text{tot}} \cong \text{const.} + \sum_{\vec{p}} E(\vec{p}) n(\vec{p}) \quad (1-27)$$

と書ける。但し  $n(\vec{p})$  は crystal momentum  $\vec{p}$  をもつた準粒子の分布関数、 $E(\vec{p})$  はその  $\vec{p}$  をもつた準粒子一個のエネルギーである。複雑な多体のハミルトニアンがうまい変数変換によつて近似的に (1-27) の形に変換され、多体問題

## 固体物理

は近似的に一体問題に帰着しているのである。たとえば格子振動は、振動の基準座標を使つて書きなおす、フォノンガスになる。しかし、一般に、非対角の residual interaction が現れるが、それは quasiparticle 間の衝突という意味をもち、transport のような非可逆現象を考えるとときには重要であるが、平衡状態を扱うときは、衝突は無視して (1-27) 式でよい。

## §2. Fermi Liquid

L.D.Landau (J.E.T.P. 30, 1058, '56) が提出した新しい概念 Fermi Liquid の理論を見る。この理論は最初一種の現象論として、physical を直観によつて導き出された。それによると相互作用のあるフェルミ粒子系は、何らかの long range order を持たず、Normal な状態にあり、しかも低温のとき準粒子像を適用して記述することができる。この準粒子の考えはこれから示すが、むかしからのものとはやや異つている。Landau は 3He の液体に応用しようとして提出したのだが、金属電子についてもその Basic な考え方はあてはまることができる。さて、この準粒子像の、以前のものと同一点はフェルミ流体が準粒子の分布関数  $n_{\sigma}(\vec{p})$  で記述できるということである。重要な、以前のものと異なる点は、(1-27) 式とちがひ全系のエネルギー  $E_{\text{tot}}$  は  $n_{\sigma}(\vec{p})$  に linear に依存するのではなく、 $n_{\sigma}(\vec{p})$  の汎関数になるということである。そして一個の準粒子のエネルギーは汎関数微分で定義される。それを  $E_{\sigma}(\vec{p})$  と記せば系の全エネルギー  $E_{\text{tot}}[n_{\sigma}(\vec{p})]$  の変化は準粒子の分布関数の小さな変化  $\delta n_{\sigma}(\vec{p})$  にもなつて

$$\delta E_{\text{tot}} = \sum_{\vec{p}} \sum_{\sigma} E_{\sigma}(\vec{p}) \delta n_{\sigma}(\vec{p}) \quad (2-1)$$

と変化する。スペクトル  $E_{\sigma}(\vec{p})$  自身が  $n_{\sigma}(\vec{p})$  の汎関数になつてることが重要である。

Landau の理論の非常に重要な結論はこのことから出てくる。フェルミ流体について何か知識を得ようとするときは、Dynamical 又は Thermal に摂動を与えてレスポンスを見ればよい。いまここでは簡単のため、摂動の前に熱平衡状態にあつたとし、spin によらないとし、また摂動もスピンによらないとし

中嶋貞雄

ておく。すると摂動によつて quasi particle の分布が変り

$$n(\vec{p}) \longrightarrow n^0(\vec{p}) + \delta n(\vec{p}) \quad (2-2)$$

となると準粒子のエネルギー・スペクトルも変化し

$$E^0(\vec{p}) \longrightarrow E^0(\vec{p}) + \delta E(\vec{p}) \quad (2-3)$$

となる。摂動が小さいとして  $\delta E(\vec{p})$  の  $\delta n(\vec{p})$  に linear に依存する項だけとつて

$$\delta E(\vec{p}) = \frac{1}{v} \sum_{\vec{p}'} f(\vec{p}, \vec{p}') \delta n(\vec{p}') \quad (2-4)$$

とあらわす。  $f(\vec{p}, \vec{p}')$  は  $E_{tot}(n_\sigma(\vec{p}))$  の 2 階の汎関数微分で

$$f(\vec{p}, \vec{p}') = f(\vec{p}', \vec{p}) \quad (2-5)$$

の関係がある。

重要な結論というのは、  $\delta n(\vec{p})$  は摂動の type によりちがうわけであるから従つて  $\delta E(\vec{p})$  もちがつてよく、つまり、quasiparticle のエネルギー・スペクトルは excitation の仕方に依存するということである。即ち、たとえフェルミ面はまるくても、  $m_t$ ,  $m_s$  など、excitation のし方がちがう時のエネルギー・スペクトルをあらわす質量は互いに等しくなる必要は全くない。Band 理論では言えなかつたことがここでは当然のこととして言われる。しかしその「くいちがい」は  $f(\vec{p}, \vec{p}')$  の大きさ、形によるので  $f$  の estimation をしてやらねばならないがそれは後まわしにする。

Landau の理論は実は相互作用についての摂動展開の形式的な一般化であると考えられ、その立場で Landau の idea を justify できるが、その試みは多くの人によつてなされ、ここ数年間の多体問題のひとつの流行であつた。その線に沿つて考えていくことにする。

先ず自由粒子系から出発する。これからは周期ポテンシャルは explicit に考えないことにする。自由粒子系の定常状態を  $\phi_n$  とする。ここに相互作用が摂動として入ると自由粒子系はフェルミ流体に移行するがその定常状態を  $\psi_n$

とすると

$$\phi_n \xrightarrow{\text{相互作用}} \psi_n$$

という scheme が成り立つ。大事なことは  $\phi_n$  を決めると摂動論では  $\psi_n$  が一義に決まり、固有状態の間にはいつも一対一の対応をつけられることである。自由フェルミ粒子系では状態は Slater 行列式で与えられるがそれは occupation number  $n_\sigma(\vec{p})$  で一義に決まる。(  $\vec{p}$  は流体では運動量、金属内電子では crystal momentum である。) 従つて  $n_\sigma(\vec{p})$  は  $\psi_n$  を一義に決めると言うことができる。一方、摂動で系の全エネルギー  $E_{\text{tot}}$  は  $n_\sigma(\vec{p})$  の複雑な汎関数に変わる。

### 二体力の場合

一例として、フェルミ粒子間の相互作用が、二体力で弱い short range の斥力の場合を考える。ポテンシャルを  $v(|r_i - r_j|)$  とおいて、一次の摂動計算で全エネルギーを出そう。結果は

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\vec{p}, \sigma} \frac{p^2}{2m} n_\sigma(\vec{p}) + \frac{1}{2v} \sum_{\vec{p}, \vec{p}', \sigma, \sigma'} v_0 n_\sigma(\vec{p}) n_{\sigma'}(\vec{p}') - \frac{1}{2v} \sum_{\vec{p}, \sigma, \vec{p}', \sigma'} v_{\vec{p}-\vec{p}'} n_\sigma(\vec{p}) n_{\sigma'}(\vec{p}') \quad (2-6)$$

$$\text{ここで } v_q = \int d\vec{r} v(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

である。第二項は Hartree 近似の項、第三項は exchange をあらわす。

また粒子数一定の条件

$$N = \sum_{\vec{p}, \sigma} n_\sigma(\vec{p}) \quad (2-7)$$

がつく。このとき  $n_\sigma(\vec{p})$  について (2-6) の変分をとれば準粒子のエネルギースペクトル

$$E^\circ(\vec{p}) = \frac{p^2}{2m} + \frac{Nv_0}{v} - \frac{1}{v} \sum_{\vec{p}', \sigma'} v_{\vec{p}-\vec{p}'} n_{\sigma'}(\vec{p}') \quad (2-8)$$

中嶋貞雄

が得られる。これを Landau の一般的な定義の式 (2-3), (2-4) と比較すれば今の、平面波から出発した Hartree-Fock 近似では

$$f(\vec{p}, \vec{p}') = -v_{\vec{p}-\vec{p}'} \quad (2-9)$$

となることがわかる。この右辺はポテンシャル  $v$  の散乱の matrix element の形をしておりこのゆえに Landau の  $f(\vec{p}, \vec{p}')$  を「一般化された散乱ポテンシアル」(generalized scattering function) と言つてよい。

平衡状態

フェルミ流体のエントロピーを考えると、これは多体系の状態のもつ statistical weight で、occupation number  $n_{\sigma}(\vec{p})$  で決まるから相互作用のないフェルミ気体と同じ形になるはずである。書き下すと

$$S = -K_B \sum_{\vec{p}} \sum_{\sigma} \{ n_{\sigma}(\vec{p}) \ln n_{\sigma}(\vec{p}) + (1 - n_{\sigma}(\vec{p})) \ln (1 - n_{\sigma}(\vec{p})) \}$$

である。熱平衡状態の  $n_{\sigma}(\vec{p})$  は、いつもよくやるように全エネルギー  $E_{\text{tot}}$ , 全粒子数  $N$  を一定にして  $S$  を最大にするようにして得られる。Lagrange の未定乗数法を使い (2-6), (2-7) を使えば結果はふつうのフェルミ気体と同じ形で

$$n^{\circ}(\vec{p}) = \frac{1}{e^{(E^{\circ}(\vec{p}) - \mu) / K_B T} + 1} \quad (2-10)$$

となる。ただし今はスピン依存性のない場合を考えている。ここで  $\mu$ ,  $T$  は Lagrange の未定乗数として入つて来たものでそれぞれ、化学ポテンシアル系の温度の意味をもつ。とくに  $T = 0$  では

$$n^{\circ}(\vec{p}) = \theta(\mu - E^{\circ}(\vec{p}))$$

となり  $\mu = E^{\circ}(\vec{p})$  がフェルミ面である。一般には一枚の面になるとは言えない。しかしまた、たとえ異方的であるとしても  $\vec{p}$  空間でこの面がかこむ体積は同じ粒子数密度の自由フェルミ球の体積に等しいはずである。

## 固体物理

余談：しかし一時これは疑われたことがあつた。Schoenberg が de Haas-van Alphen 効果を用いて noble metal について測定し、フェルミ面のかこむ体積を計算したところ  $\frac{4}{3}\pi p_0^3$  とのずれがあつた。ところが測定で得られる  $x$  の周期  $\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{2\pi\hbar e}{cA_0}$  は、(1-20) の時述べたように  $A_0$  の他には普遍定数ばかりであり、説明に困る。ある理論家は電荷  $e$  は金属中で effective charge  $e^*$  になるとして説明しようとした。しかし gauge 不変性を満足するように理論を作るかぎりこのようにはならない。結局、Schoenberg の実験で磁場の calibration に誤りがあつたことがわかり、最後の結果では  $\frac{4}{3}$  によく合つた。

## 低温での比熱

Landau の理論で低温での電子比熱を計算する。  $E^0(\vec{p})$  がわかると比熱  $c$  は

$$c = \frac{1}{v} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial T} = \frac{2}{v} \sum_{\vec{p}} E^0(\vec{p}) \frac{\partial n}{\partial T} \quad (2-11)$$

で計算される。  $E^0(\vec{p})$  の形は simple であるかどうかは疑問だが、ここで  $E^0(\vec{p})$  はフェルミ面近くで regular であると仮定しておく。すると準粒子の状態密度  $N^*(E)$  を前に  $N(E)$  を考えたときと同じに考えて

$$N^*(E) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \oint_{E^0(\vec{p})=E} \frac{ds}{\left| \frac{\partial E^0(\vec{p})}{\partial \vec{p}} \right|} \quad (2-12)$$

となる。そこでフェルミ分布の入つた積分を  $\frac{k_B T}{\mu}$  の展開にする Sommerfeld の公式を使えば (2-11) を積分して、結局

$$c = \frac{2\pi^2}{3} \cdot N^*(\mu) K_B^2 T \quad (2-13)$$

がえられる。これは Band 理論の計算 (1-23) と比較すると  $N(\mu)$  が  $N^*(\mu)$  になつている。これを見るためとくに周期場を無視してフェルミ面を球面としてよい場合を考えると、(2-12) から

$$N^*(\mu) = \frac{m^* p_0}{2\pi^2 \hbar^3}$$

中嶋貞雄

となる。但し  $m^*$  は準粒子の effective mass で

$$\frac{p_0}{m^*} = \left. \frac{\partial E^0(\vec{p})}{\partial p} \right|_{p=p_0}$$

で定義される。(1-24) と比較すると  $m$  から  $m^*$  に変わっている。すなわち  $m_t = m^*$  となるべきであり、多体の効果を考えたら  $m \neq m^*$  はすこしも不思議ではない。

余談： $N^*(\mu)$  のフェルミ面での特異性について。3Heの比熱は低温 (mille degree のあたり) では  $T$  に比例する形になると考えられるが、P.W.Anderson が解析したところ  $T \log T$  に比例する結果になつた。Landau 理論の欠陥というよりも、 $N^*(\mu)$  に  $\log$  の特異性があればその可能性もあると言える。しかし 3He の比熱は未解決の問題であつて、比熱が  $T \log T$  になつているかどうかも確かではない。

### Spin 帯磁率

今まではスピンによらないとしたがこれからはスピンによると考えると、 $n(\vec{p})$ ,  $E(\vec{p})$  は二次元のスピン空間の matrix と考えられる。一般に (2-4) の代りに

$$\delta E_{\sigma\sigma'}(\vec{p}) = \frac{1}{V} \sum f_{\sigma_1\sigma_2}^{\sigma'_1\sigma'_2}(\vec{p}, \vec{p}') \delta_{n_{\sigma_2}\sigma'_1}(\vec{p}') \quad (2-14)$$

と書かれる。但しここではスピンの大きさを  $\frac{1}{2}$  として、 $\sigma$  は  $\uparrow, \downarrow$  または  $+, -$  を示すものとする。spin orbit 相互作用を無視すればスピン空間で等方的になつて

$$f_{\sigma_1\sigma_2}^{\sigma'_1\sigma'_2}(\vec{p}, \vec{p}') = \frac{1}{2} f(\vec{p}, \vec{p}') \delta_{\sigma_1\sigma_2} \delta_{\sigma'_1\sigma'_2} + \frac{1}{2} g(\vec{p}, \vec{p}') (\vec{\sigma}_{\sigma_1\sigma_2} \cdot \vec{\sigma}_{\sigma'_1\sigma'_2}) \quad (2-15)$$

と書きなおせる。ここで  $\vec{\sigma}$  は Pauli のスピンマトリックスである。さて  $z$  方向に磁場  $H$  をかけることを考えると (2-14) と (2-15) で

$$\begin{aligned}
 \delta E_{\uparrow}(\vec{p}) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{p}'} \left[ \frac{1}{2} (f(\vec{p}, \vec{p}') + g(\vec{p}, \vec{p}') + \delta n_{\uparrow}(\vec{p}')) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2} (f(\vec{p}, \vec{p}') - g(\vec{p}, \vec{p}')) \delta n_{\downarrow}(\vec{p}) \right] \\
 \delta E_{\downarrow}(\vec{p}) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{p}'} \left[ \frac{1}{2} (f(\vec{p}, \vec{p}') - g(\vec{p}, \vec{p}')) \delta n_{\uparrow}(\vec{p}') \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2} (f(\vec{p}, \vec{p}') + g(\vec{p}, \vec{p}')) \delta n_{\downarrow}(\vec{p}') \right] \tag{2-16}
 \end{aligned}$$

となる。とくに系がスピンの依らないときは \$g\$ は全体でちょうど消えるからこの式で \$f\$ は前に述べた Landau の \$f\$ と同じものである。また Hartree Fock の近似では

$$f(\vec{p}, \vec{p}') = g(\vec{p}, \vec{p}') = -v_{\vec{p} - \vec{p}'}$$

となるが一般には \$f \neq g\$ でよい。

さて磁場 \$H\$ による Zeeman エネルギー \$\pm \mu\_B H\$ によつて分布関数は変化するが、更にそれによつて準粒子のエネルギー・スペクトルが変化する。いま磁場は弱いとしてフェルミ面近くでだけ分布関数 \$n\_{\sigma}(\vec{p})\$ が変わることを仮定して

$$\delta n_{\sigma} = \sigma, r, \frac{\partial n^{\circ}}{\partial E} \tag{2-17}$$

とおく。\$\sigma = \pm 1\$ で \$r\$ はこれから consistent に決めようとする定数である。この仮定から、又 Zeemann energy を考慮すると

$$\delta E_{\sigma} = -\sigma \mu_B H + \frac{\sigma}{V} \sum_{\vec{p}'} g(\vec{p}, \vec{p}') r \frac{\partial n^{\circ}(\vec{p}')}{\partial E} \tag{2-18}$$

この \$\delta E\_{\sigma}\$ を使えば (仮定すれば) \$\delta n\_{\sigma}\$ の定義から

$$\begin{aligned}
 \delta n_{\sigma} &= \frac{1}{e^{(E(\vec{p}) + \delta E - \mu)/K_B T} + 1} - \frac{1}{e^{(E^{\circ}(\vec{p}) - \mu)/K_B T} + 1} \\
 &\cong \frac{\partial n^{\circ}}{\partial E} \cdot \delta E_{\sigma} \tag{2-19}
 \end{aligned}$$

となる。但し二行目に進むのに \$H\$ が小さいことを使い、また \$\mu\$ の変化は \$H^2\$ の

中嶋貞雄

オーダーだから無視した。(2-17)~(2-19)から  $r$  に対する方程式

$$r = -\mu_B H + \frac{r}{V} \sum_{\vec{p}} g(\vec{p}, \vec{p}') \frac{\partial n^{\circ}(\vec{p})}{\partial E} \quad (2-20)$$

が得られる。 $T \sim 0$ では

$$\frac{\partial n^{\circ}(\vec{p})}{\partial E} = -\delta(\mu - E^{\circ}(\vec{p}))$$

としてよく、(2-20)の和は  $\vec{p}'$  がフェルミ面上とした角度積分になり、また(2-17)から  $\vec{p}$  もフェルミ面上である。その積分で、 $g_0$  を

$$N^*(\mu) g_0 \equiv \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{\substack{E^{\circ}(\vec{p}) = \mu \\ E^{\circ}(\vec{p}') = \mu}} \frac{ds'}{\left| \frac{\partial E^{\circ}(\vec{p}')}{\partial \vec{p}'} \right|} g(\vec{p}, \vec{p}') \quad (2-21)$$

と定義する。とくにフェルミ面がまるいときには

$$g_0 = \int \frac{d\Omega'}{4\pi} g(\vec{p}, \vec{p}')$$

である。 $\int d\Omega'$  は角度積分で、 $\vec{p}, \vec{p}'$  はフェルミ球上に限られる。

(2-21)を使えば(2-20)の第二項は  $-N^*(\mu) g_0$  となり

$$r = -\frac{\mu_B}{1 + N^*(\mu) g_0} \cdot H$$

ですなわち変化したエネルギー・スペクトルは(2-18)から

$$\delta E_{\sigma} = -\sigma \mu_B H \left[ 1 - \frac{N^*(\mu) g_0}{1 + N^*(\mu) g_0} \right]$$

になる。(2-17), (2-19)を使えば帯磁率の定義から

$$\begin{aligned} \chi_S &= \frac{\mu_B}{H} \sum_{\vec{p}} (\delta n_{\uparrow}(\vec{p}) - \delta n_{\downarrow}(\vec{p})) \\ &= -\frac{2\mu_B}{H} \cdot r \cdot N^*(\mu) \end{aligned}$$

$$= \frac{2\mu_B^2 N^*(\mu)}{1 + N^*(\mu) g_0}$$

が得られる。この分子は  $N(\mu)$  のかわりに  $N^*(\mu)$  とした Pauli の理論と同じで、単純な quasiparticle を考えた結果であるが、分母に Landau の idea の結果としての correction がある。これは準粒子のスペクトル自身が摂動で変わることが大きく効いているのである。先の thermal mass は古い準粒子の考えで  $N(\mu)$  を  $N^*(\mu)$  におきかえただけで済んだのだから、今になつてみると実験で  $m_t \neq m_s$  となつたのも当然といえる。

この correction の factor は実は昔からあつた。Hartree Fock 近似をすれば、model 的に short range の (ク - ロン) 斥力ポテンシャル

$$v(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = v_0 \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j), \quad v_0 > 0$$

を考えると

$$g(\vec{p}, \vec{p}') = -v_0$$

になる。するとスピン帯磁率は

$$\chi_s = \frac{2\mu_B^2 N^*(\mu)}{1 - N^*(\mu) v_0}$$

になり、 $\chi_s$  は  $2\mu_B^2 N^*(\mu)$  よりも大きくなる。これは exchange enhancement と言われる。

たとえば、Pd で  $-N^*(\mu)g_0 \sim 0.9$  が知られている。もし 1 になると  $\chi_s$  は発散して、系は強磁性的になると考えられる。