

DEPARTMENT OF PHYSICS
NAGOYA UNIVERSITY

DATE.....

NO.....

超伝導体における近藤効果の理論

名古屋大学理学部物理

市瀬慎一

038817

| 目 次 | | 10-ジ |
|------|--|------|
| I. | はじめに | 1 |
| II. | 正常金属における Kondo 効果 | 18 |
| § 1. | 基底状態における局在スピオン | 18 |
| § 2. | 低温低エネルギー領域における 局在スピオン | 25 |
| § 3. | 高温又は高励起エネルギーにおける 局在スピオン | 34 |
| § 4. | 金属中の局在モーメントの発生消滅 の機構 | 38 |
| III. | 超伝導体における磁性不純物効果 の「古典論」—H.F.理論— | 48 |
| IV. | 超伝導体における Kondo 効果 (I) —MZ-Maki の理論— | 64 |
| V. | 超伝導体における Kondo 効果 (II) —内挿理論— | 73 |
| § 1. | ダイナミカル応答と不純物電子状態 | 74 |
| § 2. | 超伝導秩序度が空間全体にわたって 一定の場合 | 82 |

§ 3. 超伝導秩序度が外場によって空間

変動している場合

111

VI. おすび

~~119~~

感謝

125

参考文献

付録

四

I. はじめに

1930年代頃から、Fe, Mn, などの磁性不純物を含むある種の金属において、電気抵抗の温度依存性に極小が現れる現象が知られていた。しかし、その機構は長い間、固体物理における謎の一つであった。ところが1964年に Kondo¹⁾ は金属電子が磁性不純物によって散乱される時、その散乱確率に $J^3 \log |\omega|$ (ω は伝導電子の運動エネルギー、 J は金属電子のスピンと磁性不純物スピンとの間に働く交換相互作用の強さ) なる異常項、従って電気抵抗には $J^3 \log T$ なる異常項が存在することを指摘し、電気抵抗極小現象の起源をこの異常項に求め、長年の謎を解いた。Kondo の導いた異常項は、金属電子がフェルミ面を持つこと、及び不純物スピン(局在スピン)が力学変数であることから生じるもので、完全に多体効果である。これはまた同時に一つの重要な問題ともなった。J の中展開で求め

(提起)

た電気抵抗に $\log T$ なる形の項が現れたことは、 $T \rightarrow 0$ に対して擾動計算が発散することを意味する。通常、擾動計算が発散することは出発点にとった状態が本質的に正しくないことを示唆すると考えられる。それでは一体、金属電子と局在スピンからなる系の安定な状態は何であろうか？これが Kondo 理論を契機として起ってきた問題である。

散乱マトリックスの発散の意味するところを明らかにするためには、まず、高次の擾動項の発散の様子を調べる必要がある。この高次項の擾動計算を行なったのが Abrikosov²⁾ であった。彼は擾動計算で異常項（擾動の各次数で $T \rightarrow 0$, $|u| \rightarrow 0$ の時、最も強く発散する項）を集めるという orthodox なやり方で、擾動の級数を無限次まで求めた結果、散乱マトリックスは幾何級数になり、 J が正の場合には発散の困難がなくなるのに対して、 J が負の場合には、有限温度 T_K で発散するという結論を導びいた。この T_K は Kondo 効果に対

する最も重要なエネルギーの scaling パラメータになる。

$$\tau_k = D \exp\left(\frac{N}{J\rho}\right) \quad (1-1)$$

D は伝導電子系のエネルギーバンドの幅であり、 $N\rho$ はフェルミ面における電子の状態密度である。Abrikosov の理論は発散の困難を救おうとした本来の目的は達成されなかったけれども、摂動の各次数で最も発散の程度の高い項 (most divergent term) の構造を詳細に検討し、この近似の範囲内で、伝導電子の散乱確率を閉じた形で得ることのできる積分方程式を導びいた点に意義が認められよう。

他方、Suhl³⁾、Nagaoka⁴⁾ は摂動に頼らない方法によつて、Abrikosov の発散の困難を避けるセルフ・コンシステントな近似理論を展開した。Suhl は素粒子論で使われた、 π 中間子核子の散乱に対する Chew-Low の方法をこの問題に適用し、散乱の中間状態として、散乱された伝導電子が 1 個だけある状態のみをとる

近似で、散乱振幅に於ける積分方程式を導び
 ぎ、その近似解を求めた。又、Nagaokaは2時
 Green 関数の方法を用い、局在スピオンと1個
 の伝導電子との二体相関だけを取り入れる近似
 の範囲内で Green 関数の運動方程式を閉じた
 形にまとめ、低温でも成り立つ近似解を提出
 した。これらの理論は、高温側で Abrikosov の摂
 動計算に一致するといふ大義名分はあるもの
 の、より低い発散項に対しては一致はない。
 言わば、Abrikosov の近似で全く落されていた
 発散の低い項が散乱マトリックスの解析性を
 保証する程度に取込まれたものが Suhl-Nagaoka
 の理論であったと言える。この二つの理論は
 後になって、互いに同等であることが示され
 、その厳密解が Zittartz-Müller-Hartmann^{5),6)}によ
 って得られたが、低温での物理量の温度変化
 が全て $\log T$ を含む異常なものしか期待できず
 、かつ、物理的不都合が各所に現れ、結局、
 出発点の近似が正しくないということに落着
 した。

高温での擾動展開が低温で使えないとする
 ならば、基底状態では局在スピンは一体どう
 なっているのだろうか？帯磁率の擾動計算
 の結果を見ると、局在スピンの大きさが温度
 減少とともに減少し、 $T = T_K$ で $-\infty$ になる。
 もちろん、局在スピンの大きさが負になるこ
 とはあり得ないから、その温度変化を単調と
 仮定すれば、 $T=0$ の基底状態で 0 になると
 予想される。このことは、スピンの向きによ
 る二重縮退の状態が $T=0$ の付近では縮退が
 解けて一重項の状態にあると解釈できる。
 Yosida^{7)~11)} はこのような見通しの下に、一重
 項基底状態の考えを指導原理として、基底状
 態のあらゆる物理量を、その協力者とともに
 計算してみせた。この理論での主な結果は伝
 導電子のスピンスピンが不純物原子の局在スピンスピンと
 結合して、一重項状態を形成する結合エネル
 ギーが Kondo 温度 T_K に等しいということ、及
 び、 $T=0$ における帯磁率¹²⁾ が Suhl-Nagaoka
 理論のように無限大にならず、有限値 μ_B^2/T_K

に留まるということなどであった。

金属中の磁性不純物の問題が Kondo 効果の発見以来、固体物理における電子相関の問題の中で、新型の多体問題として位置づけられてゆくにつれて、超伝導体における磁性不純物の問題も注目しなおされることになった。

そもそも、磁性と超伝導とは、固体内電子が示す多体効果の典型であって、伝導電子が格子振動を介在にした引力によって非磁性的な電子対を形成し、量子凝縮することによって超伝導が出現するのに対して、電子間には斥力が働く場合には、電子は互いに避け合って、それぞれの電子の持つスピンの打ち消されずに残る。その結果、電子系は種々の磁気的性質を持つことになる。この二種の電子が固体の中に共存する場合には、双方は微妙な影響を及ぼし合う。系全体に超伝導状態を作ろうとする力と、局所的にこれを壊そうとする力との競争の結果、何が起こるかという角度から、具体的には少量の磁性不純物を含む超伝導

体が研究の対象とされてきた。この磁性不純物効果に因しては、1961年の有名な Abrikosov - Gor'kov 理論 (AG)¹³⁾ 以来、多くの理論的な積み重ねがあり、かつ、多くの興味ある現象が明らかにされている。たとえば、ごく少量の不純物の添加によって、超伝導転移温度は著しく下がり、同時に転移点の近くではエネルギー・ギャップを持たない超伝導状態 (ギャップレス超伝導状態) が出現する。さらに不純物濃度を増していくと、最終的には超伝導状態は完全に消失する。

不純物と電子の相互作用をボルン近似で扱う AG 理論では落されているもう一つの磁性不純物効果がある。それは不純物による準粒子の束縛状態の形成である。Kondo 効果が発見された当初、超伝導で Kondo 効果を考える方向として、Kondo 効果そのものの研究と同時に、超伝導体における新しい現象としての立場からの研究が行なわれた。まず、超伝導体のエネルギー・ギャップの存在を利用して、

ギャップ中の離散準位(束縛状態)というよ
 り明瞭な形で Kondo 効果の本質を捉えるとい
 う視点から Soda, Matsuura, Nagaoka¹⁴⁾によつて
 Yosida 理論にもとづく議論がなされ、ほぼ同
 時に、Suhl の分散理論を基礎にした Fowler,
 Maki の理論¹⁵⁾が展開されたが、その離散準位
 の解釈をめぐって思想上の混乱がみられた。
 このような時に、Shiba¹⁶⁾はギャップ中に離散準
 位が生じる原因は Kondo 効果にあるのではな
 くて、不純物のスピンが時間反転の対称性を
 こわすことにあり、Kondo 効果はそのスピン
 反転の相互作用の強さを effective に変えるに
 すぎないことを古典的スピンについて、より
 明瞭に示してみせた。理論の混乱の原因はこ
 の点の理解が欠けていたことにあると言え
 る。その後、正常金属の Kondo 効果に関する
 理論的發展に平行する形で Green 関数理論に
 もとづいた Zittart-Müller-Hartmann 理論¹⁷⁾及び
 Nagaoka-Matsuura 理論¹⁸⁾が提出された。結局、
 $J > 0$ の場合、基底状態は二重項で、三重項

の励起状態がギャップの中，ギャップ・エッジに近い所に現れ， $J < 0$ ， $|J| \ll V$ (V は超伝導の相互作用)の場合，基底状態は二重項で，一重項の励起状態がギャップの中，ギャップ・エッジの近くに現れる。さらに， $|J|$ が大きくなるにつれて，この ~~二重項~~ 一重項のエネルギーは下がり $|J| \gg V$ では基底状態は一重項になり， $|J|/V \rightarrow \infty$ の極限で正常金属の一重項基底状態に接続するという結論に落ちついた。

このような不純物が有限の濃度で存在する場合には超伝導の転移点及びその近傍で正常状態とは異なる多彩な現象が見られる。超伝導転移が才二種になる転移点ではギャップは0だから，転移温度 T_c や μ_0 上部臨界磁場 H_{c2} に対する不純物効果では正常状態における Kondo 効果がそのままきき，転移温度における比熱のとび ΔC は $T < T_c$ における超伝導状態の現れ方に関連していて，非磁性不純物と磁性不純物の定性的な差が明瞭になる点が特徴である。このような観点から Müller-Hartmann と

と Zittartz^{17), 19) ~ 21)} 及び Maki²²⁾ は Suhl-Nagaoka 近似にもとづいて, T_c , H_{c2} 及び ΔC に対する磁性不純物効果を議論して種々の興味ある結果を得た。しかし, その反面, 現象が多彩であるが故に, Suhl-Nagaoka 近似の欠陥をより明瞭な形で拡大する結果にもなった。結局, これらの理論は $T_c \geq T_K$ の領域では, まづ信頼できるが, $T_c < T_K$ では信用できないと言える。しかし, MZ-Maki 理論の果たした歴史的役割は大きく, もっと完全な理論ができた段階でも, ある部分は生き残ることを暗示していた。超伝導体における Kondo 効果の肉題は, 単に超伝導体に移しかえた Kondo 効果の肉題というだけに留まらない側面をそなえており, 特に MZ-Maki 理論の欠陥は Kondo 効果の基本的な肉題に関わり, 一重項基底状態に落ち込んだ不純物かどのように多体的性格を残し, それかどのように T_c や H_{c2} 及び ΔC に効いてくるのかについて, もっと, きちんとした理論的検討を迫るものであった。この肉題に対

する解答は Kondo 効果の研究の次の発展を待たねばならなかった。

1970年になって、Anderson が scaling 則の概念²³⁾を導入してから、Kondo 効果の研究はオニの発展期に入った。Anderson につづいて、Fowler - Zawdowski²⁴⁾、Abrikosov - Migdal²⁵⁾によって場の理論に登場した繰込み群の方法が導入されて、摂動の高次項を集める便法に若干の進歩をもたらした。繰込み群の方法では、 $s-d$ 交換相互作用の結合定数 J の代わりに、高次の摂動項を繰込んだ不変結合定数 $J_m(\omega)$ を用いる。この不変結合定数はエネルギー ω がバンド幅 D に近い間はもとの結合定数 J に等しいが、 ω が小さくなると次第に増大し ($J < 0$)、 ω がフェルミ面に近づくとき非常に大きな値になる。この弱結合から強結合への移り変わりが Kondo 効果の本質であり、 $J_m(\omega)$ の $\omega \rightarrow 0$ での固定点は物理的洞察から $-\infty$ であることが予想された。実際、 J_m の固定点が $-\infty$ であることを最も解りやすい形で示して

みせたのは Wilson²⁶⁾ であつた。彼の方法は繰返み群の理論を指導原理とし、数値計算を縦横に活用するものであつて、低温における不純物原子の比熱が温度 T に比例し、この比熱と $T=0$ における有限の帯磁率との比 C_V/X_T の値が通常の一価問題の値の半分になっていることを導びいた。

Wilson 理論によれば、絶対零度の近傍に於て、フェルミ面上の電子に対して不変結合定数 J_m が強結合の極限に近い状態になっている。この場合、局在スピンは伝導電子と強く結合し、一重項状態が形成され、この状態を破るには大きなエネルギー $\sim T_K$ が必要となる。このような高エネルギー励起状態を二次擾動で取入れ、ハミルトニアンから消去すれば、局在スピンは一重項状態に凍結され、その代りに、不純物近傍で反平行スピンの2電子間に斥力の有効相互作用が現れる。このような思想に支えられて Nozières は均一系の Landau のフェルミ液体論に対応する現象論²⁷⁾ を展開した

。彼の得た結論は伝導電子の状態の変化がフェルミ面の近傍に限られると仮定した場合 $s-d$ 系の比熱, 帯磁率および電気抵抗の低温での振舞いかただ一つのパラメータ T_K で記述できることであった。

Kondo 効果が発見される前には, 磁性稀薄合金に対する Anderson 模型²⁸⁾ が提唱され, 不純物の振舞いが Hartree-Fock 近似で議論されていた。一個の不純物という擾動が最も大きな対象に平均場近似が使われたため, Coulomb 反発力 U と不純物の仮想束縛状態のフェルミ面での状態密度との積が 1 より大きい時, 磁気モーメントが発生する^と結論された。しかしながら Anderson 模型で記述されるような小さな系に対して Coulomb 反発力が小さな値から大きな値に変動した場合, Hartree-Fock 近似が示すような急激な相変化は起り得ないことに注意すれば, Anderson 模型の基底状態は U の如何にかかわらず常に非磁性状態であるというのが真実であろう。Kondo 効果の発見は

この真実を無視することへの警鐘であったと言える。1975年に、Yamada-Yosida²⁹⁾はAnderson模型の U の大きい極限として導びかれる $s-d$ 模型の基底状態に近い状態の特性はAnderson模型の U が比較的小さな領域の特性と等価であるという発想にもとづいて、均一電子系に対して行なわれたフェルミ液体理論³⁰⁾と同じ手法をAnderson模型に対して適用した。Anderson模型の U の擾動展開を手掛りとして、比熱、帯磁率、電気抵抗などの物理量の間に成立する厳密な関係式を導びいた。この関係式は U の大きい $s-d$ 模型の場合を含む U 一般の場合に成り立つ関係であり、 $U \rightarrow \infty$ に対してNozièresの現象論、従って、Wilsonと一致した結果を与える。

Yamada-YosidaのAnderson模型の擾動展開理論が提出されるに及んで、Kondo効果の研究は一定の到達点に往き着いた感を与えた。稀薄磁性合金の問題は温度又はエネルギーと相互作用の全領域にわたって統一的描像を画け

る段階に至り、この描像の中で、電子相関（Coulomb 反発力）の小さな非磁性状態は相関の大きな領域で得られた Kondo 効果による一重項状態へと連続的につながることが確立された。特に、この一重項基底状態は T_K に逆比例する大きな帯磁率を持つために分極しやすい点で単純な非磁性不純物とは、その電子構造が異なることが特徴である。超伝導状態に於ては、この電子構造の差違が具体的な形で現れ、有効反発力が Cooper 対に働いて、引力結合力を減らし、時には消滅させてしまうことが、最初、Sakurai³¹⁾によって指摘された。正常金属の場合とは異なって、超伝導体の場合には、Debye 振動数の範囲内のエネルギーを持つ電子が現象に参与するので、たとえ、 $T < T_K$ の低温であっても、 T_K が Debye 振動数よりも大きくない限り、 T_K よりも大きなエネルギーを持つ電子と小さなエネルギーの電子とが共存していることになる。そして、双方の割合が T_K と T_{c0} （超伝導転移温度）の大

小擾係により調節されると言ってもよい。前者は不純物スピンの生きた状態を眺めて、Cooper対を壊わされる働きを受けるのに并して、後者はスピンの一重項状態に凍結されて死んだ状態を眺めるために、Cooper対の引力を減らされる働きを受ける。このような考え方にちとづいて、Matsuura, Ichinose, Nagaoka³²⁾は超伝導の諸量の計算を通じて、MZ-Maki理論の欠陥が、比較的簡単な内挿という方法によって除かれることを示した。

以上で、Kondo効果の理論に突する、その発展の道筋の概観を終わることにしたい。第II章で、局在スピンの物理的描像を明確にする目的で、正常金属におけるKondo効果の理論をまとめておく。第III章で、超伝導体におけるKondo効果を論ずる前置きとして、局在スピンの量子効果を無視した「古典論」で何かわかっているのかを明確にしておきたい。第IV章で、従来、実験との比較で最もよく引用されるMZ-Maki理論の帰結とその尚懸点を

まとめておき、後の内挿理論への橋渡しとしたい。オV章に於て、内挿理論の基本的な考え方と超伝導体における Kondo 効果の多彩な現象を詳細に議論することにしたい。最後のオVI章では、磁性不純物の Kondo 効果をより基本的な立場から見直し、その中で超伝導体における Kondo 効果の研究がどのような位置づけをもつのかについて、簡単にまとめておきたい。

II. 正常金属における Kondo 効果

超伝導体における Kondo 効果を論じる準備として、正常金属における Kondo 効果について、これまで知られていることを、局在スピンの物理的描像に主眼を置いてまとめておきたい。

§ 1. 基底状態における局在スピン——一重項基底状態の理論^{8)~12)}

まず、 $T=0$, $|\omega|=0$ の基底状態に於て、局在スピンのかどうなっているのかについて考察してみる。Anderson の scaling 則の考え方に従うと、基底状態は、この scaling 操作の固定点 (fixed point) にあたり、強結合の極限である。s-d 交換相互作用が反強磁性的であることから、局在スピンがゆらぐ際に、まわりの伝導電子は局在スピンといても反平行な結合を保とうとして、シンクロナイズした運動を行なっていると考えられる。この局在スピンと伝導電子との同期運動を考慮しないで、局在ス

ピンがランダムにゆらいでいる外的擾動であると見なすと、散乱マトリックスに発散が起るといふ不都合が生じることは才I章の Abrikosov 理論に関連して指摘した通りである。ここでは、この同期運動を擾動論的に取入れた Yosida 理論の帰結を追ってみよう。以下、不純物スピンの場合を考えることにする。まず、局在スピンを持つ磁性不純物原子を1個含む金属伝導電子系の振舞いは s-d 模型によって記述されるものとする。

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}s} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}s}^{\dagger} c_{\mathbf{k}s} - \frac{J}{2N} \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}' \\ s s'}} c_{\mathbf{k}'s'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}s} \sigma_{s's} \cdot \mathcal{S} \quad (2-1)$$

一重項基底状態を求める上で問題になるのは、 $J=0$ の時の基底状態

$$\chi_{\uparrow} \Psi_{\downarrow}, \quad \chi_{\downarrow} \Psi_{\downarrow} \quad (2-2)$$

から出発して擾動をどこまで進めても、一重項基底状態には到達できないという点である。ここで χ_{σ} は局在スピンの波動関数、 Ψ_{\downarrow} はフェルミ面まで電子が詰まった電子系のいわゆるフェルミ真空の状態を表わしている。そこ

で摂動の出発点として、電子が1個不純物のまわりに局在して不純物スピンとともに一重項状態を作っている状態をとる必要がある。

$$\Psi_0 = \sum_k \Gamma_k (c_{k\downarrow}^+ \chi_{\uparrow} - c_{k\uparrow}^+ \chi_{\downarrow}) \Psi_{\downarrow} \quad (2-3)$$

(2-3)はs-d相互作用によってフェルミ真空から多数の電子-正孔対が励起された状態と次々に結びつくから、s-d系の一重項固有関数は摂動展開により次のように展開される。

$$\Psi = \Psi_0 + \Psi_1 + \Psi_2 + \dots \quad (2-4)$$

ここで Ψ は三つのフェルミ演算子をもつ項の和で表わされる。

$$\Psi_1 = \sum_{123} \left[\Gamma_{12,3}^{\uparrow,\downarrow} (c_{k_1\downarrow}^+ c_{k_2\downarrow}^+ c_{k_3\downarrow} \chi_{\uparrow} - c_{k_1\uparrow}^+ c_{k_2\uparrow}^+ c_{k_3\uparrow} \chi_{\downarrow}) + \Gamma_{12,3}^{\uparrow,\uparrow} (c_{k_1\downarrow}^+ c_{k_2\uparrow}^+ c_{k_3\uparrow} \chi_{\uparrow} - c_{k_1\uparrow}^+ c_{k_2\downarrow}^+ c_{k_3\downarrow} \chi_{\downarrow}) \right] \Psi_{\downarrow} \quad (2-5)$$

同様に Ψ_2 は五つのフェルミ演算子をもつ項の和で表わされる。一重項固有関数(2-4)をハミルトン(2-1)に代する Schrödinger 方程式

No. 21.

$$(\mathcal{H} - E)\Psi = 0 \quad (2-6)$$

に代入し、高次の係数 Γ を消去することにより、最終的には基底エネルギー E と最低次の振幅 Γ_k を決める積分方程式が次のように求まる。

$$(\varepsilon - \tilde{E})\Gamma(\varepsilon) + \frac{3J}{4N} \sum_{\varepsilon' > 0} \Gamma(\varepsilon') = \sum_{\varepsilon' > 0} K(\varepsilon, \varepsilon'; \tilde{E})\Gamma(\varepsilon') \quad (2-7)$$

ただし、 $\Gamma_k \equiv \Gamma(\varepsilon_k)$ 、 $E = \Delta E + \tilde{E}$ とおいた。

ここで ΔE は二重縮退した無擾動状態(2-2)から出発した擾動計算で得られるエネルギーで、不純物スピンの生きている場合のエネルギーとすることが出来る。 \tilde{E} は一重項を作ったことによるエネルギーの下り、すなわち、結合エネルギーである。 K は高次の効果を繰込んだ不純物スピンと電子の二体散乱のバーテックスで、 Γ マトリックスと関係づけることが出来る。 K を最強発散の近似で求め、その上で(2-7)を解くことによって束縛エネルギーが

$$\tilde{E} = -k_B T_K = -D \exp\left(-\frac{N}{15J^2}\right) \quad (2-8)$$

のように求められる。こうして、Kondo 温度 T_K が一重項束縛状態の束縛エネルギーに当ることが示された。又、振幅 Γ_k は基底状態の波動関数が 1 に規格化されるように選べば

$$\Gamma(\epsilon_k) = \sqrt{\frac{-\tilde{E}}{D}} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{\epsilon_k - \tilde{E}} \left[\left(1 - \frac{J^2}{N} \log \frac{\epsilon_k - \tilde{E}}{D} \right)^{-\frac{1}{4}} - \frac{1}{3} (1-x)^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{J^2}{N} \log \frac{\epsilon_k - \tilde{E}}{D} \right)^{-\frac{3}{4}} \right] (1-x)^{\frac{1}{4}} \quad (2-9)$$

$$x = \frac{J^2}{N} \log \frac{-\tilde{E}}{D} \quad (2-10)$$

のように求められる。この基底状態の波動関数をもとにして、不純物位置における各スピンの電子密度及び局在スピンのまわりに捕えられている局在電子数を求めることができる。結果は、一重項状態の波動関数 Ψ を局在スピンの上向き部分 Ψ_{\uparrow} と下向き部分 Ψ_{\downarrow} に分解した時、 Ψ_{\uparrow} に対しては \uparrow スピンの電子が $-\frac{1}{2}$ 個、 \downarrow スピンの電子が $+\frac{1}{2}$ 個だけ局在する。 Ψ_{\downarrow} に対しては、局在電子数は \uparrow スピンの電子が $+\frac{1}{2}$ 個、 \downarrow スピンの電子が $-\frac{1}{2}$ 個である。従って、全体として、局在スピンの上向

き状態には1個分の下向きスピオンが、下向き状態には1個分の上向きスピオンが、それぞれ捕えられており、電荷は共に零である。もともと、s-d相互作用には電荷を集める働きはないから、この結果は当然である。又、 $\Psi_{\uparrow, \downarrow}$ に対する \pm スピオン電子のフェルミエネルギーに対する位相シフトは

$$\delta_{\pm\uparrow} = \mp \frac{\pi}{2}, \quad \delta_{\pm\downarrow} = \pm \frac{\pi}{2} \quad (2-11)$$

で与えられるから、フェルミ面における散乱のTマトリックスは

$$T(\epsilon_F) = \frac{1}{i\pi\rho} \quad (2-12)$$

なるユニタリ極限值に等しく、スピオン反転の $T(\epsilon_F)$ は零で、スピオンによらない一体的な散乱マトリックス以外のチャンネルは全て零になること、つまり、この一点では不純物は単純な非磁性不純物と同じように振舞うことを意味する。この理論のもう一つの重要な結論は磁場依存性に関するものである。磁場がある場合に

No. 24.

理論を拡張^{する}により、 $T=0$ における帯磁率が計算できるが、それは

$$\chi_{\text{imp}} = \left(\frac{1}{2}g\mu_B\right)^2 \frac{1}{-E} = \left(\frac{1}{2}g\mu_B\right)^2 \frac{1}{k_B T_K} \quad (2-13)$$

となる。この結果は、一重項束縛状態を壊すには有限のエネルギー $-T_K$ を必要とするから、 χ_{imp} は $T=0$ で有限値をとると解釈することもできよう。この理論は基底状態のみに関与するものであるが、磁場依存性には磁場がない時の励起状態が関与しているから、 $T=0$ に近い物理量の温度変化は \log -依存性を含まず、正常な変化が予想される。基底状態における局在スピンの束縛状態が温度の上昇とともにどのように壊れていくかについてはこの理論は扱ってはいない。この多体的束縛状態が壊れて行くと、多数の正孔と電子の対を励起するので、非弾性散乱が生じるのであるが、この点に関しては次節に譲ることにしよう。

§ 2. 低温低励起エネルギー領域における局在スピンの——局所的フェルミ液体論²⁷⁾——

絶対零度における一重項束縛状態は温度が少しでも上がると、あっという間に壊われてしまうような代物でないけれども、有限温度では熱揺動の攪乱によって、局在スピンの伝導電子の同期運動が掻き乱されることになる。

$T=0$ では、フェルミ面すれすれに入射した電子は一重項束縛状態の内部に立入ることなく、その外側をなでて散乱されていくだけであったが、 $T \ll T_K$ の低温では、多数の電子-正孔対を励起させながら、非弾性的に散乱されてゆくと考えられる。このことは見方を変えるならば、 T_K に逆比例した帯磁率をもつ局在スピンの伝導電子との $s-d$ 相互作用により、仮想的に分極することにより、電子間に新たな相互作用が生じると解釈できよう。たとえば、励起される電子-正孔対が1個の場合をダイヤグラムで模式的に描けば、図2-1のようになる。このダイヤグラムは (ϵ, \uparrow) の

電子が $(\varepsilon_2, \downarrow)$ の電子と $(\varepsilon_3, \downarrow)$ の正孔を励起し

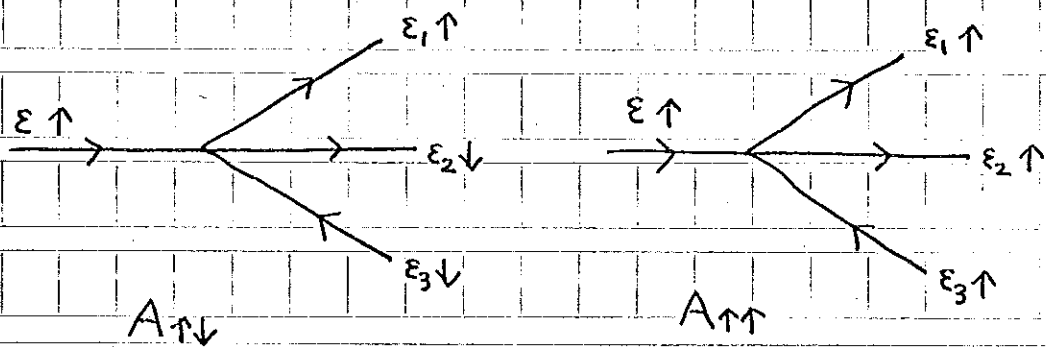


図2-1. 電子-正孔対を一つ伴う非弾性散乱

て、 $(\varepsilon_1, \uparrow)$ の状態に散乱されてゆく過程の散乱振幅が $A_{\uparrow\downarrow}$ であり、又 (ε, \uparrow) の電子が $(\varepsilon_2, \uparrow)$ の電子と $(\varepsilon_3, \uparrow)$ の正孔を励起して、 $(\varepsilon_1, \uparrow)$ の状態に散乱されてゆく時の振幅が $A_{\uparrow\uparrow}$ であることを示している。十分に低温であれば、このような二粒子衝突過程によって現象が記述できると考えるのがフェルミ液体論の立場である。この場合、現象は不純物近傍という原子的な scale で起っていることから、不純物と伝導電子から成る系は局所的なフェルミ液体と考えるのがふさわしい。その場合、 $s-d$ 相互作用 J が無限に大きい極限 (強結合極限) での状態と弱結合極限 ($|J| \ll 1$) の低温に

おける一重項束縛状態との間には、一定の類似性と対応関係が存在することが前提とされている。以下、このような考え方に立って展開された Nozières の局所的フェルミ液体論の帰結を追ってみよう。

系の状態は準粒子（不純物スピンを介在にして相互作用している伝導電子）の散乱状態に対する分布関数 n_{σ} で記述される。又、不純物は局所的であるから、その効果を受けた準粒子の状態は位相シフト $\delta_{\sigma}(\epsilon)$ で表わされる。ここで、不純物散乱を s-波散乱に限定しても、電子間に相互作用が働いているから、位相シフトは一般に電子のエネルギーと他電子の分布に依存した汎関数となることに注意する必要がある。

$$\delta_{\sigma}[\epsilon, n_{\sigma'}(\epsilon')] \quad (2-14)$$

低温の弱励起状態は位相シフト δ_{σ} をフェルミエネルギーから測ったエネルギーと基底状態 n_{σ}^0 からのずれ $\delta n_{\sigma} = n_{\sigma} - n_{\sigma}^0$ の中で展

No. 28.

示することによって記述されよう。Wilson 理論に基づいて、フェルミ面付近では、あらゆる物理量が解析的であると仮定するならば、展開の最低次をのみ残す範囲内で、位相シフトは δ 及び δn の関数として次のように求まる。

$$\delta_0(\varepsilon) = \delta_0 + \alpha\varepsilon + \sum_{\varepsilon'\sigma'} \phi_{\sigma\sigma'} \delta n_{\sigma'}(\varepsilon') + \dots \quad (2-15)$$

ここで、 δ_0 , α , $\phi_{\sigma\pm\sigma} = \phi_s \pm \phi_a$ は低温の振舞いを記述する現象論的なパラメータであり、これらの量から低温での物理量が得られる。才一に、 δ_0 は基底状態での位相シフトであるから、前節のユ=タリ極限の要請から $\delta_0 = \frac{\pi}{2}$ となる。才二に、電子間相互作用が反平行スピンの2電子間のみ働くと仮定するならば、 $\phi_{\sigma\sigma} = 0$ であることから、 $\phi_s = -\phi_a$ となる。才三に、Kondo 効果の特異性はフェルミ面に特有のものであるから、電子のエネルギーと化学ポテンシャルを同量だけ変化させても位相シフトは不変でなければならぬという要請を

No. 29.

おくと, α_s と ϕ_s との間に新たな関係が生ま

れ,
$$\alpha + 2\beta\phi_s = 0 \quad (2-16)$$

結局, 現象論的パラメータとして残るのは α だけとなる。こうして, 位相シフトが決まると電子の自由な状態から散乱状態へのエネルギーの変化量が次のように求まる。

$$\bar{\epsilon}_\alpha = \epsilon - \frac{\delta_\alpha}{\pi\beta} \quad (2-17)$$

逆に, 散乱状態のエネルギー $\bar{\epsilon}_\alpha$ がわかると, 状態密度, 比熱, 帯磁率などの, 不純物散乱による変化を導びくことが可能となる。たとえば, 比熱と帯磁率の変化量は次のように求まる。

$$\frac{\delta C_v}{C_v} = \frac{\alpha}{\pi\beta} \quad (2-18)$$

$$\frac{\delta X}{X} = \frac{\alpha}{\pi\beta} + \frac{2\phi_s}{\pi} = \frac{2\alpha}{\pi\beta} \quad (2-19)$$

ここで, X は g -因子を同一とした時の, 電子と不純物の磁化を含めた全帯磁率である。

No. 30

比熱と帯磁率の比をとれば2となる。

$$\frac{\delta X / X}{\delta C_v / C_v} = 1 + \frac{2 \rho \phi_a}{\alpha} = 2 \quad (2-20)$$

この結果は反平行スピンの2電子間には斥力の多体効果が働いているために、通常の一体問題の場合にくらべて、比の値が倍になったものと解釈することができよう。これは Wilson 理論の結果と一致するものである。次に、位相シフトを使って、低温 ($T \ll T_k$) の電気抵抗を求めておく。 $T=0$, 零磁場の場合, $\gamma = \pi/4$ 極限 ($\delta = \pi/2$) が実現しているので、不純物1個当りの電気抵抗は

$$R_0 = \frac{3}{\pi \rho^2 v_F^2 e^2} \quad (2-21)$$

となる。有限温度になると、弾性散乱以外に非弾性散乱のチャンネルが新しく加わる。十分低温では、非弾性散乱が二粒子衝突過程によって記述されるものと仮定すれば、フェルミ液体論にもとづいて、全散乱振幅 $A_{\sigma, \sigma'}$ を使って Boltzmann 方程式の衝突積分は次のように求

まる。

$$I(n) = 2\pi n_i \rho^3 \int d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 d\varepsilon_3 \left[|A_{\text{NL}}|^2 + \frac{1}{2} |A_{\text{M}}|^2 \right] \times$$

$$\delta(\varepsilon + \varepsilon_3 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left[(1-n)(1-n_{30})n_{10}n_{20} - nn_{30}(1-n_{10})(1-n_{20}) \right] \dots (2-22)$$

ここで、 n_i は不純物密度であり、カッコ内の $\frac{1}{2}$ は二個の平行スピン電子が飛び出してくる終状態を二重に勘定するのを避けるための手続きである。 ε^2 , T^2 のオーダーの範囲内では全散乱振幅 A_{tot} のエネルギー依存性を無視することができて、非弾性散乱による緩和率として、次の結果を得る。

$$W^{\text{in}}(\varepsilon) = \pi \rho^3 n_i (\pi^2 T^2 + \varepsilon^2) \left[|A_{\text{NL}}|^2 + \frac{1}{2} |A_{\text{M}}|^2 \right] \quad (2-23)$$

一般に、弾性散乱以外に非弾性散乱が存在すると、入射電子の持つエネルギーの一部が標的の励起エネルギーに使われて、弾性散乱の割合が減少する。このことを考慮した全緩和率は

$$W = 2 \left[n_i (\sin^2 \delta) / \pi \rho \right] + W^{\text{in}} \cos 2\delta \quad (2-24)$$

No. 32

となる。 $\delta_0 = \frac{\pi}{2}$ として, $\sin^2 \delta$ を次のよ
うに展開し,

$$\sin^2 \delta(\varepsilon) = 1 - \alpha^2 \varepsilon^2 + O(\varepsilon^4) \quad (2-25)$$

さらに, 散乱振幅として

$$A_{\uparrow\downarrow} = \frac{2\phi_a}{\pi\rho} \quad (2-26)$$

$$A_{\uparrow\uparrow} = 0 \quad (2-27)$$

をそれぞれ仮定すれば, 最終的に, 電気抵抗
は $\varepsilon = \text{タリ値 } R_0$ から T^2 の形で温度上昇と
とも減少してゆくことになる。

$$\frac{R(T)}{R_0} = 1 - \pi^2 \alpha^2 T^2 \quad (2-28)$$

α を現象論の立場から, まちんと決めるこ
とは出来ないが, T_K に逆比例する量であるこ
とは言える。比例係数を A とすれば, 一般に

$$\alpha = \frac{A}{T_K} \quad (0 < A \sim 1) \quad (2-29)$$

と書けるであろう。

以上の諸結果は電子内多体効果を二体衝突
で近似して, フェルミ液体論の枠組の中で得

られたものであって、十分に低温 ($T \ll T_k$) でのみ許されると考えられる。もう少し高温になれば、より複雑な多体衝突を考慮しなければいけないことは言うまでもない。特に遷移領域では、複雑な多体的散乱が入り混じっているために、単純な物理的描像を描くことが極めて困難である。現状では、Wilson のように全面的に数値計算に頼らざるを得ないと思われる。さらに温度が上がって、 T_k よりも高温になると、これらの非弾性的散乱はスピンの反転を伴う一体的な散乱に移り変わって行くことが予想される。

§3. 高温又は高励起エネルギー領域における局在スピンの^{2)~6)}

温度がさらに上昇すると伝導電子と局在スピンの同期運動は熱的攪拌によって壊れ去れてゆく。あるいは高エネルギーの入射電子で一重項束縛状態をたたいてやると、電子-正孔対の発生を伴ないながら、束縛状態はだんだんと壊れてゆくことになる。T_Kよりも十分に高温の場合とか、高励起エネルギー電子の散乱だけを問題にするのであれば、局在スピンの対して簡単なイメージが描けるようになる。この場合には、伝導電子と局在スピンの同期運動が、ほぼ完全に破壊されて、局在スピンは伝導電子に対して、ランダムにやうぐ外的な擾動と見なす考え方が良くなる。

一個の電子が入射し、一個の電子がスピンを反転させて出て行く弾性散乱の過程を考え、その散乱のマトリックス要素(T行列)を $\tau(\omega)$ で表わせば、

$$\tau(\omega) = -\frac{1}{2Np} \left(\log \frac{T_K}{\omega} \right)^{-1} \quad (2-30)$$

No. 35

となる。この近似は Born 近似の $\tau(\omega)$ の中の J

$$\tau_B(\omega) = -\frac{J}{2N} \quad (2-31)$$

Kondo 効果を繰込んだ相互作用 \tilde{J} で置き換えたものに相当している。

$$\tilde{J} = \frac{1}{\rho \log \frac{T_K}{\omega}} \quad (2-32)$$

従って、この近似 (MD 近似) の範囲内ではスピノン無反転の Γ マトリックスは 0 である。

$$t(\omega) = 0 \quad (2-33)$$

$$T(\omega) = t(\omega) + \tau(\omega)(\vec{\sigma} \cdot \vec{S}) \simeq \tau(\omega)(\vec{\sigma} \cdot \vec{S}) = -\frac{(\vec{\sigma} \cdot \vec{S})}{2N\rho} \left(\log \frac{T_K}{\omega}\right)^{-1} \quad (2-34)$$

このように Γ マトリックスのスピノン反転部分 $\tau(\omega)$ が対数依存性を持つ結果として電気抵抗や帯磁率などの物理量に対数依存性が現れることになる。たとえば電気抵抗は Born 近似での抵抗を R_B とすれば

$$R = \frac{R_B}{\left(1 - \frac{J\rho}{N} \log \frac{k_B T}{D}\right)^2} \quad (2-35)$$

によって与えられる。この表式は $T = T_K$ で発

散して無意味と化するので適用範囲は $T \gg T_K$ に限られることは言うまでもない。又、帯磁率はパウリの常磁性の項を除外すれば

$$\chi_{\text{imp}} = \frac{C}{T} \left(1 + \frac{JP/N}{1 - \frac{JP}{N} \log \frac{k_B T}{D}} \right) \quad (2-36)$$

となる。ここで C はキュリー一定数 $\frac{(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3k_B}$ である。やはり帯磁率も $T \gg T_K$ でのみ意味を持つ。これらの結果を導いた MD 近似は高温領域での物理量の振舞いを定性的に記述する範囲内では問題はないが、 T マトリックスの解析性が保証されていない点が欠点である。このことは低発散項を完全に落していることに原因があり、この発散の低い項を T マトリックスの解析性を保証する程度に取込んだのが Suhr-Nagaoka 理論であることは才 I 章で述べた。MD 近似でまづ発散するのが局在スピンの一電子散乱である事に着目して、磁気散乱に於て本質的に重要であるのが局在スピんと伝導電子との二体相関であるとの立場をとる。このような二体相関の近似は局在スピ

No. 37

シと伝導電子との同期運動が二次的効果に過ぎない場合に意味をもつが、この運動が本質的な領域では無限体の相関まで正しく取入れなければならないことは一重項基底状態の場合について指摘した通りである。

§4. 金属中の局在モーメントの発生消滅の機構²⁹⁾

前節まで議論したことは、どのような場合に局在スピオンが発生するかという基本的な問題に触れることなく、局在スピオンの存在を前提として、それが温度エネルギーの変化につれて、どのように振舞うかということについてであった。振り返って、Kondo 効果の理論の大きな意義は、ここで、もとられた $s-d$ 模型に限らず磁性不純物を不純物における局所的電子相関として捉える一般的な視点を確立したことにある。この視点に立てば、相関の弱い極限が非磁性不純物であり、強い極限が $s-d$ 模型になる。このような不純物の電子状態を局所的電子相関の問題として統一的に記述する模型として、Anderson 模型²⁸⁾が提案された。この模型は

$$\mathcal{H} = \sum_{k_s} \varepsilon_k c_{k_s}^\dagger c_{k_s} + \sum_{k_s} (V_{kd} c_{k_s}^\dagger c_{ds} + V_{dk} c_{ds}^\dagger c_{k_s}) + E_d \sum_s c_{ds}^\dagger c_{ds} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} \quad (2-37)$$

No. 39.

と記述され、波数ベクトル k 、スピンス s をもつ伝導電子の集団と不純物原子の局在 d 軌道を占める d 電子からなる系を対象とする。ただし、ここでは d 軌道の縮退は考えないで、ただ一つの軌道を考える。 ϵ_k は伝導電子のエネルギー、 E_d は d 軌道のエネルギー準位を表わす。第2項は k 軌道から局在 d 軌道への遷移を表わす項で、 V_{kd} あるいは V_{dk} は遷移マトリックスである。以下では V_{kd} (V_{dk}) の k 依存性を無視する。最後の項は局在 d 軌道に上向きスピンの電子と下向きスピンの電子が同時に存在した時の Coulomb エネルギーの増加を表わし、 U は Coulomb 積分である。従って、 U の項は不純物原子上での上向き、下向きスピンをもつ二電子が互いに避け合う効果(電子相関)を表わしてゐる。 U の小さい場合は当然、Anderson ハミルトニアン H_0 の基底状態は非磁性状態であるが、Anderson 模型で記述されるような小さな系では一般に相転移は起らないはずであるから、 U を小さい値から次第

に大きくして行っても、その基底状態は常に非磁性状態のままである。このように考えれば、 $s-d$ 模型の Kondo 効果によって得られた一重項基底状態は Anderson 模型の U の小さい場合の非磁性状態に連続的につながるべきものと考えられる。 $s-d$ 模型での J についての擾動展開は Anderson 模型に戻れば、 $\frac{1}{U}$ の展開であり、高温では、この展開が許されたいけれども、低温 ($T < T_K$) で U がどんなに大きくても、これが破綻を来たすことを考えれば、 $s-d$ 模型の低温での振舞いに関する知識は、Anderson 模型の U についての擾動展開から得ることが可能となる。これが Yamada-Yosida によって建設された Anderson 模型の擾動展開理論の骨子である。才 V 章の論議の中で、この理論の結果が使われるので、若干、詳細に述べることにしよう。 $U \rightarrow \infty$ で Anderson ハミルトニアンが $s-d$ ハミルトニアンと等価になるように、電子-正孔対称性を持つ場合に議論を限定しておく。

No. 41.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \quad (2-38)$$

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{ks} \epsilon_k c_{ks}^\dagger c_{ks} + V \sum_{kd} (c_{ks}^\dagger c_{ds} + c_{ds}^\dagger c_{ks}) - \frac{U}{4} \quad (2-39)$$

$$\mathcal{H}' = \cancel{\dots} U (n_{dt} - \frac{1}{2})(n_{dl} - \frac{1}{2}) \quad (2-40)$$

(2-40) の才 2 項は二つの d 電子間の Coulomb 相互作用の無擾動状態における平均値からのずれを表わし, \mathcal{H}_0 に対する擾動として扱う。無擾動系の有限温度の振舞を記述するには d 電子の温度 Green 関数を導入するのがよい。

$$G_{ij} = G(\tau_i - \tau_j) = - \langle T_\tau c_{d\sigma}(\tau_i) c_{d\sigma}^\dagger(\tau_j) \rangle \quad (2-41)$$

$$c_{d\sigma}(\tau) = e^{\mathcal{H}_0 \tau} c_{d\sigma} e^{-\mathcal{H}_0 \tau} \quad (2-42)$$

T_τ は $c_{d\sigma}(\tau_i)$ と $c_{d\sigma}^\dagger(\tau_j)$ の順序を τ の大きい順に並べる演算子であり, $\langle A \rangle$ は熱平均値 $\text{Tr}(e^{-\beta \mathcal{H}_0} A) / \text{Tr}(e^{-\beta \mathcal{H}_0})$ を意味する。

(2-41) のフーリエ変換は

$$G(\omega) = \frac{1}{i(\omega + P \text{sgn} \omega)} \quad (2-43)$$

となり, ここで P は d 準位の幅 $P = \pi |V|^2 \rho$ である。この d 電子 Green 関数を使えば, 自由エネルギー F , 及び d 電子の局所的帯磁率 χ は

次のように書き表わすことができる。

$$F = F_0 - \frac{U}{4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{U^{2n}}{(2n)!} \frac{1}{\beta} \int_0^{\beta} \dots \int_0^{\beta} d\tau_1 \dots d\tau_{2n} \left[D^{2n}(1, 2, \dots, 2n) \right]_{\text{conn}}^2 \quad (2-44)$$

ここに $D^n(1, 2, \dots, n)$ は G_{ij} を要素とする n 行 n 列の反対称行列式で、その対角要素は 0 である。

$$D^n(1, \dots, n) = \begin{vmatrix} 0 & G_{12} & \dots & G_{1n} \\ G_{21} & 0 & & \\ \vdots & & \ddots & \\ G_{n1} & \dots & \dots & 0 \end{vmatrix} \quad (2-45)$$

このような反対称行列は奇数次のもの消えるから、自由エネルギー $-F$ には (2-44) の $n=2$ 項は別として、 U の奇数次は現れない。又、局所帯磁率は α 電子スピンの相関関数の積分によって与えられる。

$$\chi = \left(\frac{g\mu_B}{2} \right)^2 \frac{1}{\beta} \int_0^{\beta} \int_0^{\beta} d\tau d\tau' \langle T_{\tau} (n_{d\uparrow}(\tau) - n_{d\downarrow}(\tau)) (n_{d\uparrow}(\tau') - n_{d\downarrow}(\tau')) \rangle \quad (2-46)$$

この帯磁率を U の偶数次からなる部分 χ_{even} と奇数次からなる部分 χ_{odd} とに分割し、行列式の性質を用いて適当に変形することによって、 $T=0$ の帯磁率がそれぞれ次のように求まる。

$$\chi = \chi_{\text{even}} + \chi_{\text{odd}} \quad (2-47)$$

No. 43

$$\chi_{\text{even}} = \frac{(g\mu_B)^2}{2} \cdot \frac{1}{\pi P} \tilde{\chi}_{\text{even}} \quad (2-48)$$

$$\chi_{\text{odd}} = \frac{(g\mu_B)^2}{2} \cdot \frac{1}{\pi P} \tilde{\chi}_{\text{odd}} \quad (2-49)$$

$$\tilde{\chi}_{\text{even}} = 1 - \lim_{\beta \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{U^{2n}}{(2n)!} \frac{1}{\beta} \int_0^{\beta} dt_1 \dots dt_{2n} \sum_{j_i} \left[(\tau_j - \tau_i) D_{j_i}^{2n} D^{2n} \right]_{\text{conn}} \quad (2-50)$$

$$\tilde{\chi}_{\text{odd}} = \frac{1}{\pi P} \lim_{\beta \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{U^{2n+1}}{(2n+1)!} \frac{1}{\beta} \int_0^{\beta} dt_1 \dots dt_{2n+1} \left[\sum_{j_i} D_{j_i}^{2n+1} \right]_{\text{conn}}^2 \quad (2-51)$$

ここで、 $D_{j_i}^n$ は j 行 i 列を除いた小行列式である。(2-44)の自由エネルギー F の温度 T につい

ての展開式における T^2 の項 $\Delta F^{(2)}$ は次のように

求まる。

$$\Delta F^{(2)} = -\frac{1}{3} \left(\frac{\pi}{\beta} \right)^2 \frac{1}{\pi P} \left(1 - \lim_{\beta \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{U^{2n}}{(2n)!} \frac{1}{\beta} \int_0^{\beta} dt_1 \dots dt_{2n} \sum_{j_i} \left[(\tau_j - \tau_i) D_{j_i}^{2n} D^{2n} \right]_{\text{conn}} \right) \quad (2-52)$$

(2-52) と (2-50) を比較すると、 T に比例する

比熱 C_V と $\tilde{\chi}_{\text{even}}$ との間には次の関係が成立

$$C_V = \frac{2}{3} (\pi k_B)^2 \frac{T}{\pi P} \tilde{\chi}_{\text{even}} \quad (2-53)$$

するにわかぬから、 $T\chi$ と C_V との比は

$$\frac{T\chi}{C_V} = \left(\frac{\frac{g^2 \mu_B^2}{2}}{\frac{2}{3} (k_B \pi)^2} \right) \left(1 + \frac{\tilde{\chi}_{\text{odd}}}{\tilde{\chi}_{\text{even}}} \right) \quad (2-54)$$

によって与えられる。 $U \rightarrow \infty$ の極限で $\tilde{\chi}_{\text{even}} = \tilde{\chi}_{\text{odd}}$

が成立するから、 $U = 0$ の一体内題の場合に

No. 44

比べて, s - d 極限では 2 倍になることがわかる。この結果は才 2 節の Nozières の結果に一致してゐる。次に, 低温の電気抵抗を考える。伝導電子の平均自由時間 $\tau(\omega)$ はスピン無反転の T マトリックスの前方散乱の虚数部分によつて, 一不純物原子当り

$$\frac{1}{\tau(\omega)} = -\frac{2}{\hbar} \text{Im} t_{kk}(\omega) \quad (2-55)$$

で与えられる。 t マトリックスは d 電子の遅れた Green 関数と

$$t_{kk}(\omega) = V^2 G^R(\omega) = \frac{V^2}{\omega + iP - \Sigma(\omega)} \quad (2-56)$$

の関係にある。ここで, $\Sigma(\omega)$ は d 電子の proper の自己エネルギーであり, その実部 R , 虚部 I を使えば t マトリックスの虚数部として

$$-\text{Im} t_{kk}(\omega) = \pi \rho |t|^2 - \frac{1}{\pi \rho} \frac{P I}{(\omega - R)^2 + (P - I)^2} \quad (2-57)$$

が得られる。低温低エネルギーに対して, R , I はそれぞれ

$$R \propto \omega \quad (2-58)$$

$$I \propto (\omega^2, T^2) \quad (2-59)$$

のように振舞う。そこで才2項を $-\frac{1}{\pi\rho} \frac{I}{P}$ と近似すれば、この余分の項は非弾性散乱のエネルギーに対応していると考えられる。Nozièresの考えに従って、最低次の非弾性散乱を2体衝突で近似すれば、緩和時間は

$$\frac{1}{\tau_2(\omega)} = \pi\rho^3(\pi^2T^2 + \omega^2)(|A_{\uparrow\downarrow}|^2 + \frac{1}{2}|A_{\uparrow\uparrow}|^2) = -\frac{2}{\pi\rho} \frac{I}{P} \quad (2-60)$$

のように求まる。さらに、2体衝突の散乱振幅は2体のGreen関数のバーテックス部分から求められる。

$$A_{\uparrow\downarrow} = -\frac{1}{\pi\rho^2P} \tilde{\chi}_{\text{odd}} \quad (2-61)$$

$$A_{\uparrow\uparrow} = 0 \quad (2-62)$$

こうして、低温の電気抵抗が次のように求められる。

$$R = R_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{T}{P} \right)^2 (2\tilde{\chi}_{\text{odd}}^2 + \tilde{\chi}_{\text{even}}^2) \right] \quad (2-63)$$

特に、s-d極限では $\tilde{\chi}_{\text{odd}} = \tilde{\chi}_{\text{even}} = \frac{\pi P}{4Tk}$ であることに注意すれば、s-d極限の電気抵抗は

$$R = R_0 \left[1 - \left(\frac{\pi^2 T}{4Tk} \right)^2 \right] \quad (2-64)$$

となり、現象論の微視的表式を与えたことになる。以上より、Anderson模型で記述

される系の比熱，電気抵抗の低温の振舞いが二つの量，すなわち， $T=0$ の帯磁率， $\tilde{\chi}_{\text{even}}$ と $\tilde{\chi}_{\text{odd}}$ によって表わされるという結果が得られた。~~これは~~，局在スピンなるものの描像を明確にするには不純物の電子軌道の状態密度 ρ_d を考察するのがよい。 ρ_d は d 電子 Green 関数と次の関係によって結ばれている。

$$\rho_d(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G^R(\omega) \quad (2-65)$$

特に，低温低エネルギー領域では次のように展開される。

$$\rho_d(\omega) = \frac{1}{\pi P} \left[1 - \left(\frac{\omega}{P} \right)^2 \left(\frac{1}{2} \tilde{\chi}_{\text{odd}}^2 + \tilde{\chi}_{\text{even}}^2 \right) - \frac{(\pi T)^2}{2P} \tilde{\chi}_{\text{odd}}^2 \right], \quad \frac{\omega}{P} \ll 1, \quad (2-66)$$

この表式より d 軌道の状態密度 $\rho_d(\omega)$ の中心 ($\omega=0$) のピーク幅 ΔP は $T=0$ の場合， $U=0$ の時の値 P から U と共に減少し， $s-d$ 極限で T_k の程度になる。このピーク幅の U/P 依存性を図示したのが図 2-2 である。 U が大きくなると， $\omega = \frac{U}{2}$ のところに side peak (図中では直線で示してある) が生じる。換言すれば， U の小さい時に見られる中心のピークが電子

相関の増大に伴ない、幅 T_k 程度の中心のピークと $\frac{U}{2}$ のところの side peak に完全に分離するのが Hartree-Fock 近似による非磁性-磁性状態間の境界線付近である。 ω を温度に直して考えると ΔP の曲線の下部分の温度領域では不純物の電子は非磁性状態にあり、この曲線と $\frac{U}{2P}$ の直線との間の領域では、磁性状態が実現し、Curie 則に従う帯磁率が発生する。残りの領域は高温領域で帯磁率はやはり Curie 則に従うが、Curie 常数は磁性領域の値の半分である。もちろん、これらの三つの領域の境界は明確なものではない。才 V 章で不純物スピンの励起状態と不純物効果の関連性を議論する予定なので、不純物の電子の相図を描くことで、この章を閉じることにしたい。

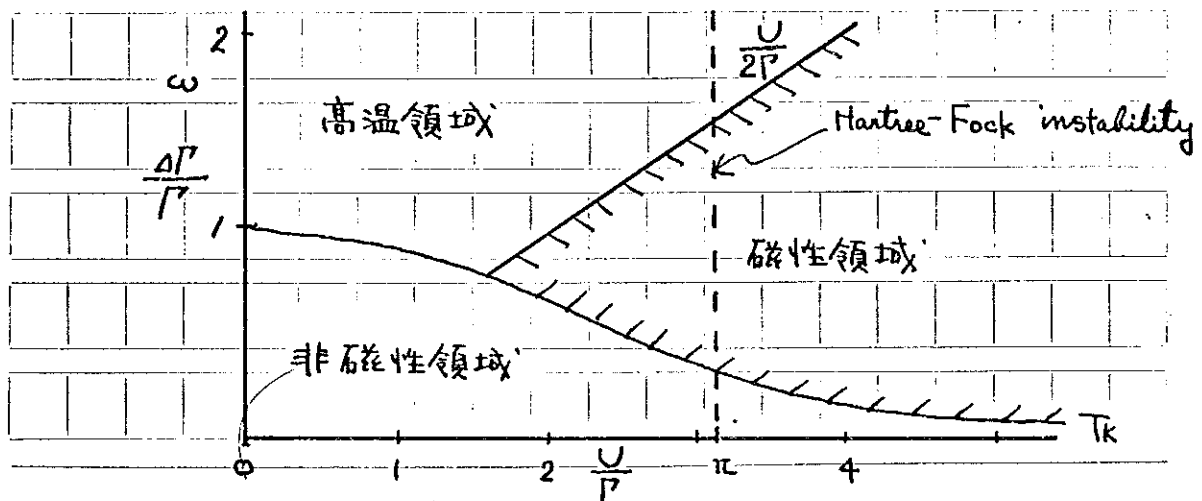


図 2-2. Anderson 模型における d 電子の相図

III. 超伝導体における磁性不純物効果の

「古典論」—— Hartree-Fock 理論^{33)~39)}

前章で明らかにされた局在スピンの挙動は母体が超伝導状態になると多彩な形態をとることになる。よく知られているように、超伝導体では運動量およびスピンの逆向きの電子が Cooper 対を作っている。このような系に鉄族あるいは希土類元素を不純物として入れ、この不純物が磁気モーメントを持っていると、それは Cooper 対を作る電子に反対方向の力を与えることになるので、対を壊すような働きをする (pair-breaking 効果)。たとえば、これらの不純物が磁気モーメントを持っていなくても、その3dあるいは4f準位はかなり局在しているので不純物原子上で電子間に強い Coulomb 反発力が働く。その結果、不純物軌道に↑スピン電子が入ったとすると、↓スピン電子は反発せられて入り~~ま~~らなくなる。この効果は程度の差こそあれ、超伝導の対結合力を減らし、時には引力を打ち消してしまうこともある (

有効斥力効果)。このように系全体にわたって超伝導状態を作ろうとする力と、局所的にこれを壊れようとする力との競争の結果、何が起こるかということが、この問題の本質である。Kondo 効果を考慮した時、はいめて局在スピンの複雑微妙な挙動が見られるのであるが、議論に筋道を与えるために、まず、スピンの量子効果を無視した範囲内で、どのような現象が見られるのか、そして、不純物が磁気モーメントを持たない場合には超伝導に対してどのような影響を及ぼすのかといった点に焦点をあてて論きたい。

不純物の磁気モーメントと超伝導との絡み合いを考察する上で、最も簡単な模型は単一不純物軌道の Anderson 模型に BCS 相互作用をつけ加えたものである。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{BCS} + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_{sd} \quad (3-1)$$

$$\mathcal{H}_{BCS} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - \sum_k (\Delta c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} + h.c.) \quad (3-2)$$

$$\mathcal{H}_d = \sum_{\sigma} E_d c_{d\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} \quad (3-3)$$

$$\mathcal{H}_{sd} = V \sum_{k\sigma} (c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + h.c.) \quad (3-4)$$

No. 50.

ここで、 Δ は超伝導秩序度で、 $\Delta = g \sum_{\mathbf{k}} \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle$ 、 g は引力結合定数である。それ以外の記法は前章のものと同じなので省略する。理論の中味に立入る前に、まず、その物理的背景を述べておく。重要な効果は共鳴散乱と d-pairing 効果とである。

1) 共鳴散乱

共鳴散乱とは、伝導電子が不純物軌道に入っ
て、又、伝導帯へ飛び出して行く散乱である。
非磁性不純物の超伝導に対する効果を論ず
る時には、あらかじめ不純物散乱を繰込んだ
状態を基として相互作用を求め、次いで繰込
んだ状態とその時間反転状態との間で電子対
を作るというのが Anderson の dirty 超伝導体
の議論で、共鳴散乱のある場合も、この議論
に基づいてなされる。共鳴散乱の場合、散乱を
繰込んだ一電子演算子は

$$c_{m\sigma} = \sum_{\mathbf{k}} (m|\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma} + (m|d) c_{d\sigma} \quad (3-5)$$

となる。(m|k) には規格化の条件

$$\sum_{\mathbf{k}} |(m|\mathbf{k})|^2 + |(m|d)|^2 = 1 \quad (3-6)$$

があり、非共鳴散乱の場合の、 $\sum_k |c_{nk}|^2 = 1$ と比較すれば、 $|c_{nd}|^2$ からの効果が新たに現れてくる。この c_{no} と時間反転状態 $(c_{no})^\dagger$ とを pair させて、 $|c_{nd}|^2$ のもたらす効果を議論したのが Zuckermann³³⁾ である。

2) d-pairing 効果

伝導電子の Cooper 対 $(k, -k)$ が s-d 混成を通じて空の d-状態に落ち込む過程 $c_d^\dagger c_d^\dagger c_{-k} c_k$ によって、超伝導に対して大きな効果が現れる。 $\langle c_d^\dagger c_d^\dagger \rangle$ は d-状態にある電子数の揺動を示しており、正常状態における Hartree-Fock 近似では 0 であるが、超伝導の場合、 $(k, -k)$ 電子対が落ち込むことによって、 $\langle c_d^\dagger c_d^\dagger \rangle$ が誘起される形になっている。この過程を通じて電子対は d-電子間の Coulomb 反発 U を感じるようになる。

以上のことを念頭に置いて、(3-3) の局所的電子相関項 $U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow}$ を次のような一般化された Hartree-Fock 近似で扱うことにする。

$$n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} \rightarrow \langle n_{d\uparrow} \rangle n_{d\downarrow} + \langle n_{d\downarrow} \rangle n_{d\uparrow} + \langle c_{d\uparrow}^\dagger c_{d\downarrow}^\dagger \rangle c_{d\downarrow} c_{d\uparrow} + \langle c_{d\downarrow} c_{d\uparrow} \rangle c_{d\uparrow}^\dagger c_{d\downarrow}^\dagger \quad (3-7)$$

ここで、各平均値 $\langle \dots \rangle$ は過つまの合うように決める。この近似を使うと、ハミルトニアン (3-1) は一体になるので固有値が容易に求まる。

$$\mathcal{H}_{H.F.} = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - \sum_k (\Delta c_{-k\downarrow} (c_{k\uparrow} + \text{h.c.}) + \sum_{\sigma} E_{d\sigma} n_{d\sigma} - (\Delta_d c_{d\downarrow} (c_{d\uparrow} + \text{h.c.}) + V \sum_{k\sigma} (c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma})) \quad (3-8)$$

ここで、 $E_{d\sigma} = E_d^0 + U \langle n_{d-\sigma} \rangle$ であり、 Δ_d は誘起引力を表わす。

$$\Delta_d = -U \langle c_{d\downarrow} c_{d\uparrow} \rangle \quad (3-9)$$

系の状態を簡潔に記述するには、超伝導状態における s -電子 Green 関数を Nambu 空間で定義するのが便利である。

$$G_{kk'}(\omega) = \langle\langle A_k; A_{k'}^\dagger \rangle\rangle_\omega \quad (3-10)$$

ここで、遅れた s -電子 Green 関数 $G_{kk'}(\omega)$ は 4 行 4 列のマトリックスとして定義され、 A_k^\dagger はベクトル

$$A_k^\dagger = (c_{k\uparrow}^\dagger \ c_{k\downarrow}^\dagger \ c_{k\uparrow} \ c_{k\downarrow}) \quad (3-11)$$

を表わす。 A_k はその共役演算子である。又、 $\langle\langle ; \rangle\rangle_\omega$ は Zubarev の遅れた Green 関数の Fourier 変換を表わす。超伝導体中の 1 個の不純物に

よる効果は散乱のt-マトリックスによって記述される。これを使えば電子 Green 関数は

$$G_{kk'}(\omega) = G_k^0(\omega) \delta_{kk'} + G_k^0(\omega) t(\omega) G_{k'}^0(\omega) \quad (3-12)$$

と書ける。ここで、 $G_k^0(\omega)$ は BCS Green 関数である。

$$G_k^0(\omega) = [\omega - \xi_k \rho_3 - \Delta \sigma_2 \rho_2]^{-1} \quad (3-13)$$

ここで、 σ_i と ρ_i はそれぞれ、スピノ空間及び電子-正孔空間における Pauli 行列である。

Hartree-Fock 近似の範囲内で、 $t(\omega)$ は次のよう求まる。

$$t(\omega) = \hat{V} \cdot [1 - G_S(\omega) \cdot \hat{V}]^{-1} \quad (3-14)$$

$$\hat{V} = V \rho_3 \cdot \frac{1}{\omega - E_d \rho_3 - v \sigma_3 \rho_3 - \Delta_d \rho_2 \sigma_2} \cdot \rho_3 V^* \quad (3-15)$$

$$G_S(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}}^0(\omega) = -\pi N \rho \cdot \frac{\omega + \Delta \sigma_2 \rho_2}{\sqrt{\Delta^2 - \omega^2}} \quad (3-16)$$

ここで、 E_d は Coulomb 項を繰込んだ新たな準位エネルギーである。

$$E_d = E_d^0 + \frac{U}{2} (\langle n_{d\uparrow} \rangle + \langle n_{d\downarrow} \rangle) \quad (3-17)$$

又、 v は交換分裂を表わしている。

$$v = -\frac{U}{2} (\langle n_{d\uparrow} \rangle - \langle n_{d\downarrow} \rangle) \quad (3-18)$$

ν は H.F. 理論における磁気モメントの大きさ (z-成分) を与える。(3-14) ~ (3-16) より, 超伝導状態における τ -マトリックス $t(\omega)$ はかなり複雑な形をとる。

$$t(\omega) = |V|^2 \left[\frac{1 + \sigma_3 \rho_3}{2} \left\{ -\left(\omega \left(1 + \frac{\Gamma}{\sqrt{\Delta^2 - \omega^2}} \right) - \nu \right) - E_d \rho_3 - \left(\Delta_d + \frac{\Delta \Gamma}{\sqrt{\Delta^2 - \omega^2}} \right) \sigma_1 \rho_1 \right\} / \right. \\ \left. \left\{ -\left(\omega \left(1 + \frac{\Gamma}{\sqrt{\Delta^2 - \omega^2}} \right) - \nu \right)^2 + E_d^2 + \left(\Delta_d + \frac{\Delta \Gamma}{\sqrt{\Delta^2 - \omega^2}} \right)^2 \right\} \right. \\ \left. + \frac{1 - \sigma_3 \rho_3}{2} \left\{ -\left(\omega \left(1 + \frac{\Gamma}{\sqrt{\Delta^2 - \omega^2}} \right) + \nu \right) - E_d \rho_3 + \left(\Delta_d + \frac{\Delta \Gamma}{\sqrt{\Delta^2 - \omega^2}} \right) \sigma_1 \rho_1 \right\} / \right. \\ \left. \left\{ -\left(\omega \left(1 + \frac{\Gamma}{\sqrt{\Delta^2 - \omega^2}} \right) + \nu \right)^2 + E_d^2 + \left(\Delta_d + \frac{\Delta \Gamma}{\sqrt{\Delta^2 - \omega^2}} \right)^2 \right\} \right] \quad (3-19)$$

ここで Γ は前章と同じく、共鳴 d -状態の幅である。 $\Gamma = \pi |V|^2 N \rho$ (3-20)

(3-19) より, エネルギーギャップ中に励起準位 (原縛準位) が存在するような解があることがわかる。

$$\left(\omega \pm \nu + \frac{\omega \Gamma}{\sqrt{\Delta^2 - \omega^2}} \right)^2 = E_d^2 + \Delta^2 \left(-\phi + \frac{\Gamma}{\sqrt{\Delta^2 - \omega^2}} \right)^2 \quad (3-21)$$

$$\phi = -\lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\Delta_d}{\Delta} \quad (3-22)$$

この ϕ という量は超伝導に対する有効斥力効

果の目安となるものである。定義により、 $U=0$ で $\phi=0$ であり、鉄族不純物の場合には、 $\phi=1\sim 10$ 程度の値をとると考えてよい。次に、不純物が局在磁気モーメントを持つ場合と持たない場合とについて考察することにしよう。

① 不純物が磁気モーメントを持たない場合 ($v=0$)

H₂理論では Coulomb 反発力がある臨界値 U_{cr} ($=\rho_{d(0)}^{-1}$) に達しない間は、不純物は磁気モーメントを持たないので、Cooper 対を壊らす作用はなく、もっぱら、引力を減らすだけである。不純物濃度が低い場合には引力を弱める程度であるが、十分に高い場合には、この効果だけで超伝導を消滅させてしまうことも起り得る。そこで、1個の不純物の場合と有限濃度の場合とについて、H₂理論の帰結をまとめしておくことにする。

①-1. 一個の不純物による準粒子の束縛状態

(3-21) で $v=0$ とおくと、エネルギーギャップ内の

$$\omega = \pm \Delta \left[1 - 2\pi^2 \Delta^2 \rho_{d(0)}^2 (1 + \phi)^2 \right] \quad (3-23)$$

位置に束縛状態が出現することがわかる。結晶全体に広がった準粒子を1個励起するには、最低 Δ のエネルギーが必要であるが、(3-23)はそれより低い励起状態がギャップ中に存在することを示している。 $\rho_d(\epsilon)$ は d 準位のフェルミエネルギーでの状態密度を表わしている。

$$\rho_d(\epsilon) = \frac{P}{\pi} \frac{1}{E_d^2 + P^2} \quad (3-24)$$

ここで、 $2\pi^2 \Delta^2 \rho_d(\epsilon)^2 (1+\phi)^2$ は高々、 10^{-3} 位の大きさであるから、この束縛状態はエネルギーギャップ端に近く、束縛エネルギーが小さいことから、空間的に非常に大きく広がっている。この束縛状態の起源は不純物の所で電子間引力が Coulomb 反発力によって弱められて、「有効エネルギー・ギャップ」が局所的に小さくなっていることにもとづく。

①-2. 有限濃度における諸性質³⁷⁾

このような不純物が有限濃度になると、空間的に大きく広がった束縛準位は波動関数の重なりを通じて、不純物帯を形成し、そして、

束縛状態的な性格をすみやかに失ってしまう。
 このような状態にある系の性質は、本質的にBCS理論に従い、ただ、その電子間引力の強さ g_{NP} が g_{NPf} に置きかわるに過ぎない。

$$f = \frac{1 - n \phi \rho_d(0) / \rho}{1 + n \rho_d(0) / \rho} \quad (3-25)$$

ここで、 n は不純物濃度である。すなわち量は不純物によって、Cooper 対を作るための引力が減らされる程度を表わし、 $1 - n \phi \rho_d(0) / \rho$ が濃満たされる濃度になると、 $f = 0$ 、すなわち、超伝導は消滅してしまうことを意味している。

このような系の振舞いは対状態の法則に従っているので、これから系の諸性質を導びき出すことができる。たとえば、超伝導転移温度 T_c は

$$k_B T_c = 1.14 \omega_D e^{-f g_{NP}} \quad (3-26)$$

で与えられ、又、 $T=0$ での熱力学的臨界磁場 $H_c(0)$ は不純物が含まれていない時の値 $H_{c0}(0)$

との比を作ると

$$\frac{H_c(0)}{H_{c0}(0)} = \frac{T_c}{T_{c0}} \sqrt{\frac{\rho + n \rho_d(0)}{\rho}} \quad (3-27)$$

No. 58.

となる。この結果は伝導電子の状態密度 ρ が不純物の存在によって, effective に $\rho + n\rho_d(n)$ と変化することを示している。さらに, Coulomb 反発力の効果は T_c の変化, すなわち T_c の効果を通じてのみ現れることを示している。

(3-26) の概略を図示すると, 図3-1 のようになるが, 磁性不純物の場合の AG 理論と異なっており, 曲線が下に凸になっているのが, この系の特徴である。

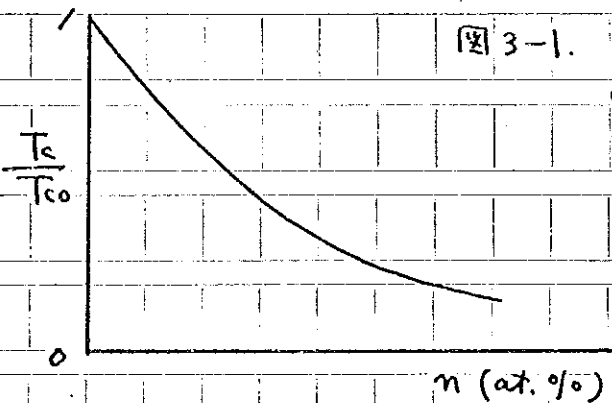


図3-1. 磁気モーメントがない時の T_c の不純物濃度依存性の模式図

② 不純物が磁気モーメントを持つ場合 ($|u| \gg \Delta$)
Coulomb 反発 U が臨界値 U_c を超えた途端に, 不純物は H 下近似の意味で局在モーメントを持つことになる。この場合には, 前述の①とは全く異なった振舞いが見られる。やはり, ①と同様に, 1 個の不純物の効果と有限濃度に

No. 59.

な、た時の効果とに分けて整理しよう。

②-1. 一個の不純物による準粒子の束縛状態

(3-21)に於て、 $|\omega| \gg \Delta$ と近似してやると、エネルギーギャップ内の固有値として、次のものが得られる。

$$\omega = \pm \gamma \Delta \quad (3-28)$$

特に、 $E_d = 0$ の場合 ($E_d = -\frac{U}{2}$) には、 γ は

$$\gamma = -\frac{1 - (P/\omega)^2}{1 + (P/\omega)^2} \quad (3-29)$$

となる。Coulomb反発 U を U_c から少しづつ増していくと、最初、束縛準位はギャップ端に近く、 U の増大とともに準位は下がるので、束縛状態としての性格がより明確になってくる。

ちやうど $n_{d\uparrow} - n_{d\downarrow} = \pm \frac{1}{2}$ で $\omega \sim 0$ に達し、それ以上、 U を増すと、またギャップ端へ向かう。この領域における不純物効果は全て γ によって記述されるのであるが、この量は、不純物がCooper対を壊す強さを特徴づけるもので、電子のスピン反転散乱による緩

和時間と結びつく。この束縛準位の起源は不純物スピオンと逆向きスピオンの準粒子が不純物から引力を受けて出来たことにもとづく。実際、超伝導体ではエネルギーギャップ端で電子状態密度が発散しているの、ゆえの引力でも束縛状態が作れるのである。

②-2. 有限濃度における諸性質

一般に、スピオンを持った不純物が有限濃度になると、スピオン間に RKKY 相互作用が働いて、事情がやや複雑になる。ここでは簡単のため、上記の相互作用が無視できる濃度に限定して、その範囲内でどのようなことが帰結されるかを見ることにする。まず、 T_c は A 型の振舞いを示す。

$$\ln \frac{T_c}{T_{c0}} = \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \rho_c\right) \quad (3-30)$$

$$\rho_c = \frac{1}{2\pi k_B T_c \tau_s} \quad (3-31)$$

ここで、 $\psi(z)$ は Γ' ガンマ関数であり、 τ_s はスピオン反転の緩和時間である。

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{n}{2\pi\rho} (1 - \gamma^2) \quad (3-32)$$

No. 61.

AG理論との違いは、不純物散乱をBorn近似で打ち切るかわりに、スピン量子効果は無視するけれども、その γ -成分についてはくり返えし散乱を無限次まで考慮している点である。従って、一般に、AG理論よりも散乱の効果は強くきいてくる。又、熱力学的な量は系の自由エネルギーのうち、超伝導状態を作ることによって、減少する分から求めることができる。ここでは、実験との関連が強い、 T_c における比熱のとび ΔC だけを取り上げることにする。

$$\frac{\Delta C}{\Delta C_0} = \frac{T_c}{T_{c0}} \frac{\psi^{(2)}(\frac{1}{2}) [1 - \rho_c \psi^{(1)}(\frac{1}{2} + \rho_c)]^2}{\psi^{(2)}(\frac{1}{2} + \rho_c) + \frac{1}{3} \rho_c (2\gamma^2 - 1) \psi^{(3)}(\frac{1}{2} + \rho_c)} \quad (3-33)$$

ΔC_0 は不純物が含まれていない時の比熱のとびであり、 $\psi^{(n)}(z)$ は Γ 関数の n 階微分である。 $|\gamma|$ には Born 近似を超えた高次の散乱過程が含まれているので、AG理論とのズレが見られる。実際、 $|\gamma|$ が小さい程、pair-breaking 効果は強いので、 ΔC の減少は著しい。 $|\gamma| \rightarrow 1$ の極限で、この理論は AG 理

論に帰着する。この領域の議論を終わるに当
 って、s-d極限における古典的スピン理論^{40)~42)}
 との関連について簡単に触れておこう。
 $U \gg \Gamma$ に対して、局在スピンの大きさ S は
 $\frac{1}{2}$ に等しい。そして、交換分裂 ν は $U/2$ に
 等しい。従って、 Γ/ν は s-d 模型における
 s-d 交換相互作用 J に結びつく。

$$\frac{\Gamma}{\nu} = -\frac{J}{2} S \pi N \rho \quad \left(J = -\frac{8|V|^2}{U} \right) \quad (3-34)$$

(3-34)の置き換えを行なえば、HF理論の磁気
 モーメントが存在する場合の諸結果は s-d 模
 型の古典的スピン理論の結果と完全に一致す
 ることになる。

これまで、HF理論の限界に触れることな
 く、その帰結を中心に紹介してきた。この章
 を閉じるに当って、HF理論の肉題点につい
 て言及しておきたい。HF理論は元来、 $U \rightarrow 0$
 の極限で正しい理論であるが、 $U = U_{cr}$ で磁気
 モーメントが温度に無関係に発生してしまう
 などの物理的に不都合な点を含んでいる。正

常状態に於けるHF理論は、「小さな」系で本質的となるスピン揺動の効果を見逃している点で、どれ程の意義があるか疑問とせざるを得ない。しかしながら、超伝導状態では、HF近似の範囲内でも、誘起引力効果という形で、不十分ながらも、d電子のゆらぎの効果を取込むことが出来るので、事情は若干よくなる。この理論がKondo効果をきちんと考慮していない点で問題点は残るものの、実験事実をかなりの程度、説明し得るとされている。このことは多分、誘起引力効果の存在に負っていると考えられる。

IV. 超伝導体における Kondo 効果 (I)

— MZ - Maki の理論^{17), 19) ~ 22)} —

前章で論じた HF 理論は超伝導体中の遷移金属不純物に於いて、その非磁性的な場合と磁性的な場合とを cover する統一理論を目指したもののとして位置づけることが出来る反面、HF 近似に特有な物理的^に不都合な点もあることは指摘した通りである。この HF 理論と云わば相補的な方向を目指したもののとして、s-d 模型を基礎にした超伝導体での Kondo 効果の議論がある。この方向の理論は、HF 理論の $U \gg P$ の s-d 極限に於いて、局在スピンの量子効果を適当な近似の範囲内で考慮した磁性不純物効果の理論と言える。その代表的な理論として、正常金属の Kondo 効果に対する Suhl-Nagaoka 近似にもとづく Green 関数理論を超伝導体中の磁性不純物に適用した Müller-Hartmann, Zittartz さらに、 π 種超伝導体の問題に適用した、Maki などの理論をあげることが出来る。そこで、これらの理論の背

景と、その帰結及び問題点について整理しておきたい。

s-d 模型の古典的スピン理論によると, Cooper 対を壊す働きを表わす pair-breaking パラメータは不純物散乱の T-マトリックスのスピン反転部分と結びかれている。古典的スピンでは, スピンの z-成分しかないので, 一般にスピン反転部分は J の奇数次しか含まず, かつ, 温度・エネルギー依存性も示さない。このスピンの量子効果(横成分の効果)を考慮してやると, スピンの反転部分は J の偶数次とともに奇数次も含み, かつ, 温度・エネルギー依存性を持つに至る。これが MZ-Maki 理論の骨子である。実際, MZ-Maki 理論におけるスピン反転散乱部分 $T(\omega)_{MZ}$ は, 古典的スピンの反転部分 $T(\omega)_c$

$$T(\omega)_c = -\frac{J}{2N} \cdot \frac{1}{1 + (\frac{1}{2}JS\pi\rho)^2} \quad (4-1)$$

$$T(\omega)_{MZ} = -\frac{1}{2N\rho} \left[\left(\log \frac{|\omega|}{T_K} \right)^2 + \pi^2 S(S+1) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (4-2)$$

で置き換えたものである。こうして、古典的スピン理論と MZ-Maki の理論とには、密接な関連があることがわかる。見方を変えれば、この理論は古典的スピン理論の外挿理論とも見なせよう。ここでは、オV章で詳細に論じる内挿理論との比較検討の便を考えて、転移~~点~~点およびその近傍における諸量の振舞いを考察したい。その出発点となるのは、一電子の振動数 $\tilde{\omega}$ と秩序度 Δ に関する次の Dyson 方程式と呼ばれる関係式である。

$$\tilde{\omega} = \omega + \frac{\eta}{2\pi\rho} \sqrt{1-u^2} \cdot \frac{u(1-y_0)}{u^2 - y_0^2} \quad (4-3)$$

$$\tilde{\Delta} = \Delta - \frac{\eta}{2\pi\rho} \sqrt{1-u^2} \cdot \frac{y_0(1-y_0)}{u^2 - y_0^2} \quad (4-4)$$

$$u = \frac{\tilde{\omega}}{\tilde{\Delta}} \quad (4-5)$$

$$1 - y_0^2 = \frac{\pi^2 S(S+1)}{\ln^2 \frac{I}{K} + \pi^2 S(S+1)} \quad (4-6)$$

y_0 の温度依存性を除くと、これらの表式は古典的スピン理論の与える表式と同一であることに注意してほしい。転移点近傍では、秩序

No. 67

度が無限小であるから, (4-3), (4-4) は次のように展開される。

$$\tilde{z} = z + \frac{i\eta}{2\pi\rho} (1-y_0) \operatorname{sgn} z + O(z^2) \quad (4-7)$$

$$\tilde{\Delta} = \Delta - \frac{i\eta}{2\pi\rho} \cdot \frac{(1-y_0)y_0}{u} + O(\Delta^3) \quad (4-8)$$

(4-8) から, 繰込まれた秩序度 $\tilde{\Delta}$ は Δ を使っ

$$\Delta = \frac{\tilde{\Delta}}{1 + \frac{i\eta}{2\pi\rho} \cdot \frac{(1-y_0)y_0}{\tilde{z}}} \quad (4-9)$$

のように書き換えられる。転移温度 T_c の不純物濃度依存性は, AG 型又は古典的スピン型で表わせる。

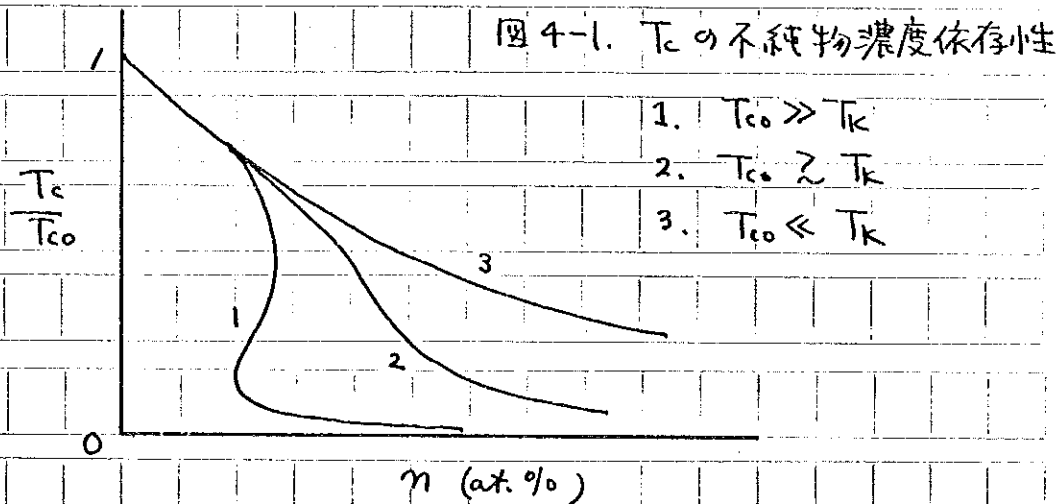
$$\ln \frac{T_c}{T_{c0}} = \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2\pi k_B T_c \tau_s(T_c)}\right) \quad (4-10)$$

$$\frac{1}{\tau_s(T_c)} = \frac{\eta}{2\pi\rho} \cdot \frac{\pi^2 S(S+1)}{\left(\ln \frac{T_c}{T_k}\right)^2 + \pi^2 S(S+1)} \quad (4-11)$$

$1/\tau_s(T_c)$ の温度依存性が, $T_c = T_k$ で極大をとり, $T_c = 0$ でゼロとなる振舞いを示すために, AG 曲線とは著しく異なる振舞いが予測される。特に顕^著な現象は $T_{c0} > T_k$ の場合に見られる三価関数的な振舞いである。 T_k より上の

No. 68

温度領域では、 $1/T_c(T_c)$ は温度が下がるにつれて増大するから、ある濃度領域では、温度が下がって、一度、超伝導状態へ転移しても、さらに温度が下がった時、 $1/T_c(T_c)$ の増大によって、再び正常状態への転移が起り得ることになる。さらに温度が下がって、 T_c が 0 に近づくとき、 $1/T_c(T_c) \rightarrow 0$ に漸近するから、この極限で不純物は Cooper 対を壊す能力を失なう結果として、臨界濃度 n_c が存在しなくなると考えられる。この様子は図 4-1 の曲線 1 に対応している。



次に、 T_c における比熱のとび ΔC は、一口に言って、Kondo 効果か不純物の磁氣的振舞いを強める役割を果すので、 ΔC と T_c との曲線

No. 69

は、AG理論曲線よりも、さらにBCSの結果からはずれることが期待される。AGやBCSからのはずれが最も明瞭になる量として、比熱の γ の初期勾配をあげることも出来る。

$$c^* = \frac{d(\frac{\Delta C}{\Delta C_0})}{d(\frac{T_c}{T_{c0}})} \Big|_{T_c=T_{c0}} = 3 - 0.78 \left[1 + \frac{(\lambda - 0.41)^2 - 4.42}{(\lambda - 1.90)^2 + \pi^2 S(S+1) + 4.0} \right] \quad (4-12)$$

$$\lambda = \ln \frac{T_k}{T_{c0}} \quad (4-13)$$

c^* の T_k/T_{c0} -依存性の概略図が図4-2に描かれている。

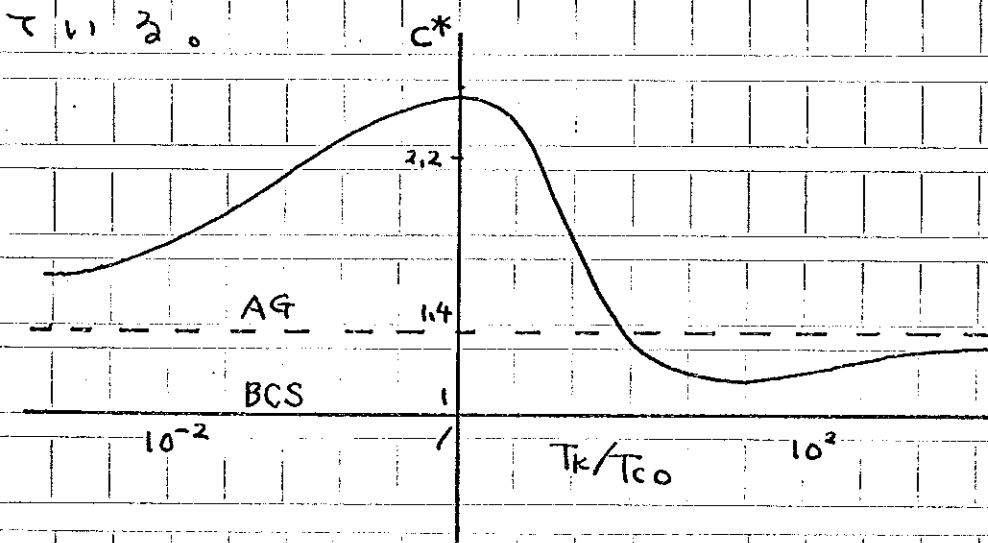


図4-2. c^* の T_k/T_{c0} -依存性

ここで特徴的なことは、 $T_k/T_{c0} \gg 1$ の領域における c^* の振舞いである。MZ理論によると、 $T_k/T_{c0} \rightarrow \infty$ の極限で、 c^* はBCS値 $c_{BCS}^* = 1$ にならず、あくまでもAG値 $c_{AG}^* = 1.44$ となるこ

No. 70

とである。このことは、 $T_c/T_{c0} \rightarrow \infty$ の極限でも不純物はその磁気的性格を失わないことを意味している。最後に、MZ理論を才II種超伝導体に拡張して、上部臨界磁場 H_{c2} を議論した Maki理論の帰結を追ってみよう。不純物スピンに対する外部磁場効果を無視する範囲内で、磁場と不純物の超伝導を壊す働きは和で効くことになる(付加則)。このことを考慮すると、 $H_{c2}(T)$ を決める式は、 T_c -曲線の決定式を若干修正したものになる。

$$\ln \frac{T}{T_{c0}} + \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4\eta} \cdot \frac{H_{c2}(T)}{H_{c2}^0(0)} \cdot \frac{T_{c0}}{T} + \frac{1}{2\pi k_B T \tau_s(T)}\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right) = 0 \quad (4-14)$$

$$H_{c2}(T) = H_{c2}^0(0) - \frac{2\eta H_{c2}^0(0)}{\pi \tau_s(T)} \quad (4-15)$$

ここで、 $\eta = 1.78$ である。先ほどの T_c 曲線の場合と同様に、 $T \rightarrow 0$ で $1/\tau_s(T) \rightarrow 0$ となるので、不純物濃度の如何によらず、 $H_{c2}(T \rightarrow 0)$ は不純物が含まれていない時の絶対零度の値 $H_{c2}^0(0)$ に等しくなる。従って、低温において、 T_c - η 曲線の尾に相当する鋭い立ち上りが $H_{c2}(T)$ - T

No. 71

曲線に現れる。その様子が、 $T_k \ll T_{co}$ の場合について、図4-3に模式的に描かれている。

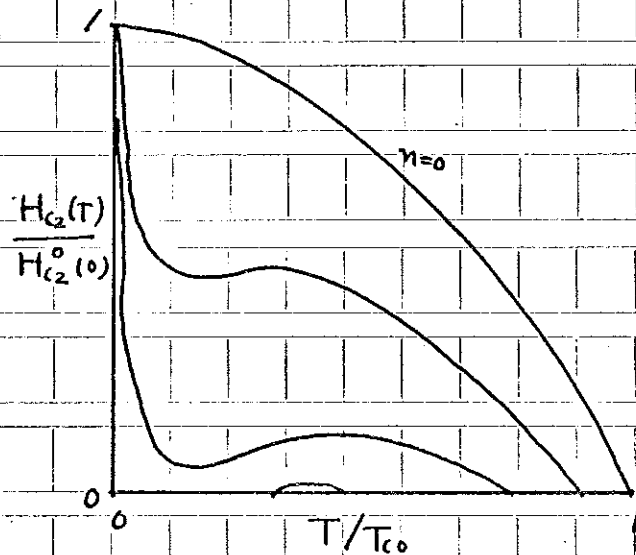


図4-3. $T_k \ll T_{co}$ の場合の、 H_2 - T 曲線の不純物濃度依存性

MZ-Maki 理論は、今まで述べてきたように、本質的に Suhl-Nagaoka 近似の議論であって、この近似のもつ長所短所をそっくり受け継いでいる。 T_c 又は T_k で得られた結論は信用できると考えられるが、 $T_c < T_k$ の低温領域では定性的にも信頼するに値しないと思われる。低温で見られた T_c - n 曲線の長い尾と臨界濃度 n_c が存在しないことや、 H_2 -曲線の鋭い立ち上りも、さらに、 C^* に見られる、 $T_k/T_{co} \rightarrow \infty$ で BCS 型でな AG 型になるなどの諸結果は、

実験事実とも定性的な不一致を示す。これらの理論では、一重項束縛状態を作った不純物のもたらす効果が $\tau_s(T_c)$ なる散乱振幅だけでは記述され得ないことの認識が欠けていた。低温低エネルギー領域で重要な有効斥力効果をも取り入れた不純物効果の理論は次章の内挿理論の節で展開するが、高温領域でも、程度の差こそあれ、非弾性散乱の効果が存在することを Solyom-Zawadowski^{43), 44)} が指摘している。

V. 超伝導体における Kondo 効果 (II)

—— 内挿理論 ——

前章で、MZ-Maki 流の外挿理論が高温領域 ($T \geq T_K$) での不純物効果を半ば定量的に記述し得たものの、低温領域 ($T < T_K$) での取扱いには、種々の欠陥が含まれていることを指摘した。これとは逆に、低温領域でのみ有効な理論的枠組みとして、Yamada-Yosida 理論にその基礎をおく Sakurai の部分的な解析があることについては、すでに、才 I 章の歴史的展望の中でも、簡単に触れておいた。これらの二つの別個な理論は、それぞれ、部分的に真実をとらえており、何らかの方法によって、一つの枠組みに組み込むことにより、より完全な体系に近づき得ると考えられる。そこで、このような肉題意識に基づいて、超伝導体に対する不純物効果が不純物スピンの励起状態の構造と、どのような関連性を持っているかに關して、Shiba によるダイナミカル応答の理論⁴⁵⁾を手掛かりとしながら考えてみる。次に、統

一的な枠組みの一つとして内挿理論を提唱し、具体的な物理量の計算に適用してみたい。

§ 1. ダイナミカル応答と不純物電子状態⁴⁵⁾

ダイナミカル応答とは系に外部から振動的外力（たとえば振動磁場）を加えた時の、系の物理量の応答である。超伝導との兼ね合いを考える場合にはスピンのゆらぎをひき起こすような外からの摂動に対する系の応答が興味深い。

$$\chi_{sf}(\omega+i\delta) = i \int_0^{\infty} dt e^{i(\omega+i\delta)t} \langle [S_d^z(t), S_d^z(0)] \rangle = \langle\langle S_d^z; S_d^z \rangle\rangle_{\omega+i\delta} \quad (5-1)$$

$$S_d^z = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sigma \tilde{n}_{d\sigma}, \quad \tilde{n}_{d\sigma} = c_{d\sigma}^+ c_{d\sigma} - \langle c_{d\sigma}^+ c_{d\sigma} \rangle \quad (5-2)$$

ここで、平均 $\langle \dots \rangle$ は (2-37) のハミルトニアンを使ってなされる。 χ_{sf} は d 電子スピンの平均からのズレをひき起こすような外力からの摂動に対する系の応答を表わしている。特に、 χ_{sf} の虚数部分は d 電子スピンのゆらぎのスペクトルを与える。以下では誰を $T=0$ に限ると (5-1) より、虚数部分は次のようになる。

$$\text{Im} \chi_{sf}(\omega+i\delta) = \pi \sum_e |\langle g | S_d^z | e \rangle|^2 \delta(\omega - E_e + E_g) \quad (\omega \geq 0) \quad (5-3)$$

ここで、 $|g\rangle$ は (2-37) の基底状態、 $|e\rangle$ は励起状態、さらに、 E_g は基底エネルギー、 E_e は励起エネルギーとそれぞれ表わす。この $\text{Im} \chi_{sf}$ はスピンのゆらぎによって、基底状態とつながっている励起状態の分布を与える。従って、このダイナミカルな応答のスペクトルからどの様な励起状態が基底状態の上にあるかの知見が得られる。特に、 $E_d = -\frac{U}{2}$ (この時、 $\langle C_{d\sigma}^+ C_{d\sigma} \rangle = \frac{1}{2}$ である) の場合に、 $\text{Im} \chi_{sf}$ の振動数依存性がハミルトニアンパラメータ U/P と共にどう変わるかという事が興味深い。

$$\chi_{sf}(\omega+i\delta) = \frac{1}{2} \langle\langle \tilde{n}_{d\uparrow}; \tilde{n}_{d\uparrow} \rangle\rangle_{\omega+i\delta} - \frac{1}{2} \langle\langle \tilde{n}_{d\uparrow}; \tilde{n}_{d\downarrow} \rangle\rangle_{\omega+i\delta} \quad (5-4)$$

$$\tilde{n}_{d\sigma} = C_{d\sigma}^+ C_{d\sigma} - \frac{1}{2}$$

$\text{Im} \chi_{sf}(\omega+i\delta)$ の振動数依存性及び U/P 依存性は $\text{Im} \chi_{sf}$ の積分強度と低振動数領域で成立する Korringa の関係式に基づいて決定される。前者は和則 (5-5)

$$\int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \text{Im} \chi_{sf}(\omega+i\delta) = \frac{1}{4} - \frac{1}{2} \langle n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} \rangle \quad (5-5)$$

と $\langle n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} \rangle - \frac{1}{2} = \frac{\partial E_g}{\partial U}$ なる関係式を組み合わせるこにより求められる。さらに、後者は ω の小さな領域では U/P に無関係に次式で与えられる。

$$\text{Im} \chi_{sf}(\omega+i\delta) = 2\pi\omega [\chi_{sf}(0)]^2 \quad (5-6)$$

以上の形式的な考察と数値計算に基づいて、 $\text{Im} \chi_{sf}$ の振動数依存性を理論的に推定すると以下のようなになるであろう。まず、 $U/P=0$ の時、 $\text{Im} \chi_{sf}$ は $\omega \sim \Gamma$ に非常になだらかなピークを持っており、 U/P の値を増して行くと、ピーク的位置は低振動数側にずれて、次第にピークが鋭くなる。s-d極限では、 $\omega \sim \Gamma_k$ の位置に幅が Γ_k 程度のピークが形成される。この時、スペクトルの積分強度の値は $\frac{1}{4}$ に近づく。以上の簡単な考察をスケッチするならば、図5-1のようになるであろう。

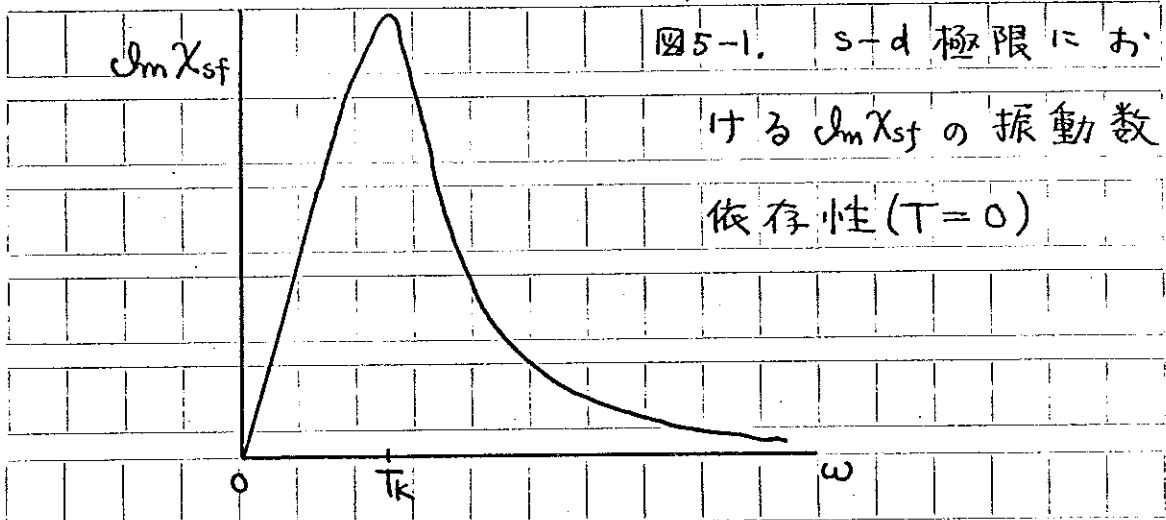


図5-1. s-d 極限における $\text{Im} \chi_{sf}$ の振動数依存性 ($T=0$)

ところで不純物スピンの自由状態¹³⁾にあれば、 $\text{Im} \chi_{sf}$ は $\omega=0$ に δ -関数型のピークを持つので、図5-2のようなスペクトルを示すと考えてよい。

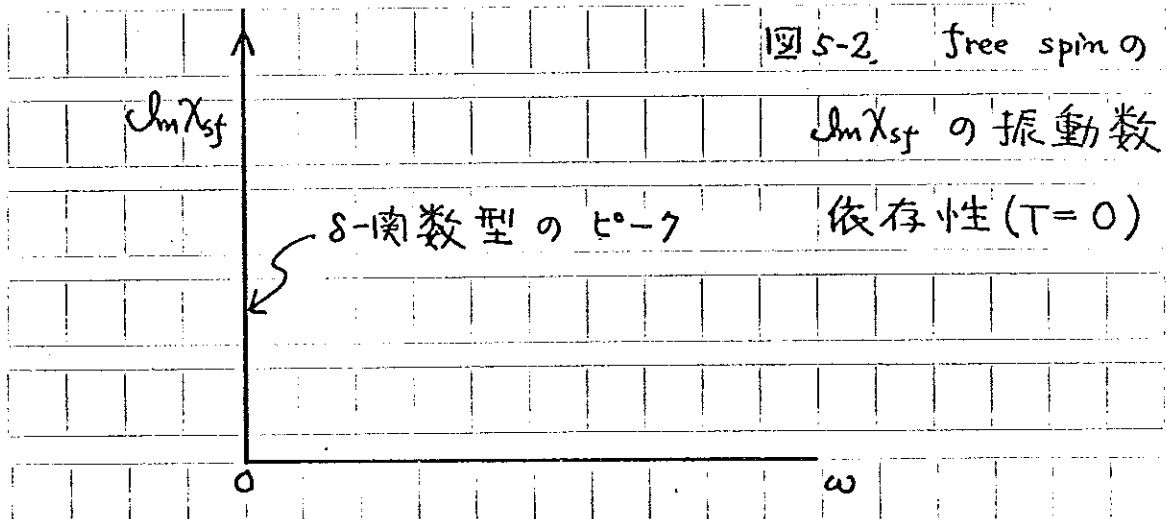
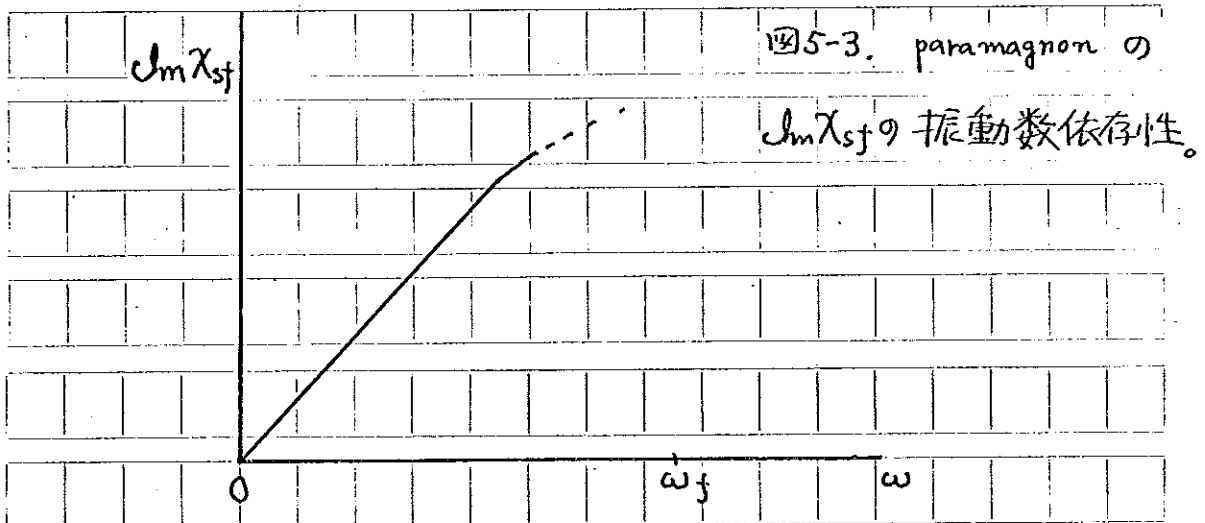


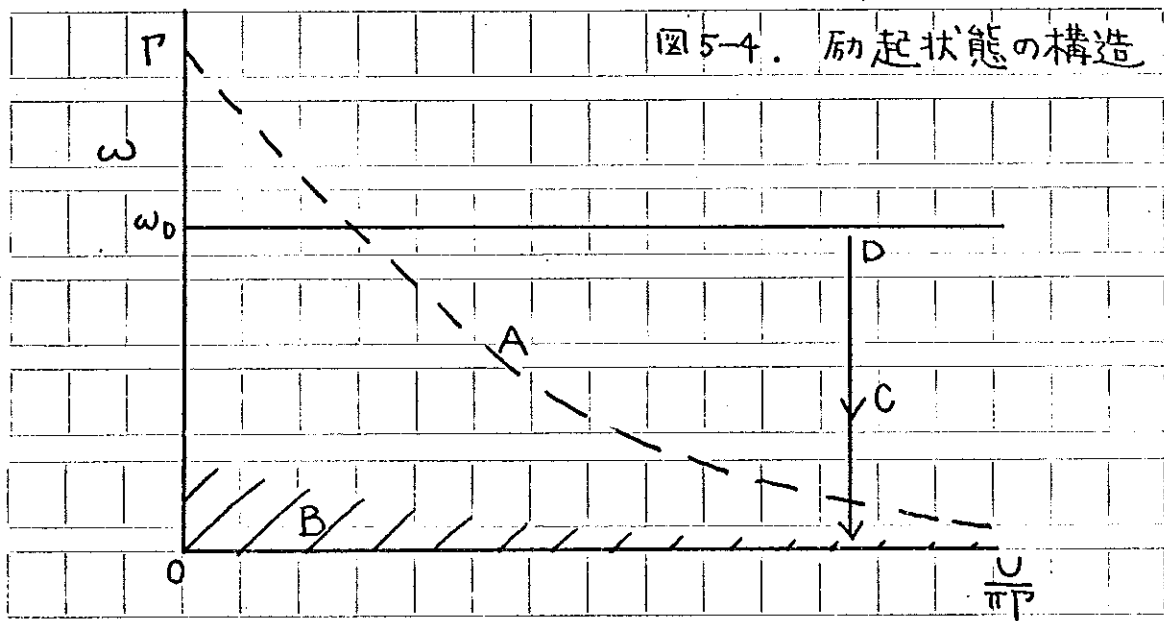
図5-2. free spin の $\text{Im} \chi_{sf}$ の振動数依存性 ($T=0$)

逆に、スピン間の相互作用が強くて、paramagnon 状態⁴⁶⁾であれば、スピン系の $\text{Im} \chi_{sf}(\omega+i\delta)$ は、 ω に比例して増大してゆく。従って、特性振動数 (ω_f) より低振動数領域でのスペクトル

は図5-3のようにスケッチされるであろう。



free spin および paramagnon のスペクトルを量子力学的スピンのそれと比較検討するならば、後者の特徴は次の点にあると言える。つまり、高振動数領域 ($\omega \gg T_K$) では、free spin 型のスペクトルを、逆に、低振動数領域 ($\omega \ll T_K$) では、paramagnon 型のスペクトルを持つことである。スペクトルに関する、以上の考察をふまえて、不純物スピンの励起状態の構造を相図として、スケッチしたのが図5-4 (図2-2を参照) である。ここで、 A はスピンのゆらぎ $\text{Im}\chi_{sf}$ のピークの位置 (特性振動数) であり、これは、いわゆる Kondo 温度に対応する。



特に、超伝導状態への効果という観点から、
 図中に、デバイ振動数 ω_0 を挿入しておく（
 ただし、その位置は任意）。Dの領域 ($k \ll \omega$
 $\leq \omega_0$) では $U/\pi P$ が十分に大きいため、不純物d
 電子総数のゆらぎがほとんど押えられていて
 、局在スピンの存在し、free spin 型のスペク
 トルを持つ故に、不純物効果として対破壊効
 果を示す。DからCに沿って下って来るとU
 の項によるスピンのゆらぎが効いてくる。ピ
 ークAを越えて、さらに下ると局在スピンの
 消失した局所的フェルミ液体の状態（図中のB）
 に落ちこみ、スペクトルは paramagnon 型になる
 。超伝導状態に対しては有効斥力効果を及ぼ

す。この基底状態近傍では上述の Korringa の関係式(5-6)が厳密に成立する。以上の考察より、電子の運動エネルギーに応じて、不純物スピンのから受ける効果が異なると結論される。二つの効果をどのような割合で受けるかは、 T_{co} および T_K という、二つの特性パラメタの兼ね合いで決まる。たとえば、 $T_{co} > T_K$ の場合には、対破壊効果を、 $T_{co} < T_K$ の時には逆に有効斥力効果を、それぞれ主として受ける。つまり、二つのパラメタ (T_{co} と T_K) を調節することにより、不純物スピンの電子状態に因する様々の知見が得られることになる。これが超伝導体中で Kondo 効果を研究する主たる動機である。

一般に、超伝導体中で物事を眺める場合、秩序度 Δ が有限のまま現象を記述する立場と、 Δ の無限小の状態で見つつ、 $\Delta \rightarrow 0$ の極限で現れるところの、正常状態とは異なる Kondo 効果のもつ多彩な側面を捉えようとする立場とがある。ここでは、視点を

No. 81

後者に置き、秩序度が空間全体にわたって一定の場合と、外部磁場によって、秩序度そのものが空間変動している場合に関して議論したい。

§ 2. 超伝導秩序度が空間全体にわたって一定の場合³²⁾

転移が才二種になる T_c ではギャップは 0 であるから, T_c や T_c での比熱のとび ΔC に対する不純物効果では, 本質的に正常状態における Kondo 効果かそのまま大きくことになる。 T_c の不純物濃度依存性³³⁾とは異なり, 比熱のとび ΔC は, $T < T_c$ における超伝導状態の現れ方に敏感な量である。たとえば, BCS 状態が³⁴⁾できる時には, ΔC は T_c に比例することが知られている。ギャップレス状態が³⁵⁾できる場合には, そのエントロピーが同じ T_c を持つ BCS 状態より高くなり, ΔC は小さくなる。以下, T_c と ΔC を通じて現れる, 不純物状態の連続的な cross over 現象を考察してみたい。

§§ 2-1. 定式化

まづ, 不純物スピンの動的振舞いを考慮して, 秩序度 Δ のセルフ・コンシステントな方程式を調べる。Abrikosov-Gor'kov¹³⁾ に従うと, Δ と電子 Green 関数の不純物分布平均は互いに独

立に行なえる。よって、セルフ・コンシステントな方程式は Δ の三次の範囲内で次のように求まる。

$$\Delta = |g| Q(T) \Delta + |g| B(T) \Delta^3 \quad (5-7)$$

$$Q(T) = \int_0^{1/T} d\tau \int d^3r' \langle T_\tau \{ \tilde{\Psi}_\uparrow(r, \tau) \tilde{\Psi}_\downarrow(r, \tau) \tilde{\Psi}_\downarrow^+(r', \tau') \tilde{\Psi}_\uparrow^+(r', \tau') \} \rangle \quad (5-8)$$

$$B(T) = \int_0^{1/T} \dots \int d\tau_1 \dots d\tau_3 \int d^3r_1 \dots d^3r_3 \langle T_\tau \{ \tilde{\Psi}_\uparrow(r_1, \tau_1) \tilde{\Psi}_\downarrow(r_1, \tau_1) \tilde{\Psi}_\downarrow^+(r_2, \tau_2) \tilde{\Psi}_\uparrow^+(r_2, \tau_2) \times \tilde{\Psi}_\uparrow(r_3, \tau_3) \tilde{\Psi}_\downarrow(r_3, \tau_3) \tilde{\Psi}_\downarrow^+(r_3, \tau_3) \tilde{\Psi}_\uparrow^+(r_3, \tau_3) \} \rangle \quad (5-9)$$

ここで、 $\tilde{\Psi}_\sigma^+$ および $\tilde{\Psi}_\sigma$ はそれぞれ、スピンの σ を持つ伝導電子の発生消滅の演算子のハイゼンベルグ表示であり、又、 $\langle \dots \rangle$ は統計平均及び不純物の分布平均を表わしている。そこで、バークス補正 $\gamma(\omega)$ と繰返された一体の Green 関数 $G_k(\omega)$ を導入して、二体の Green 関数 $Q(T)$ を次のように書き換える。

$$Q(T) = T \sum_{\omega} \sum_k \gamma(\omega) G_k(\omega) G_k(-\omega) \quad (5-10)$$

$$G_k(\omega) = \frac{1}{i\omega - \xi_k - \Sigma(\omega)} \quad (5-11)$$

ここで、 $\omega = (2n+1)\pi T$ であり、 ξ_k は伝導電子の

16. 84.

「電子エネルギー」である。又、 $\Sigma(\omega)$ は不純物散乱による電子の自己エネルギー補正である。ここで、不純物の大きさは十分に小さくて、不純物と電子との相互作用は δ -関数型と仮定すれば、 $\gamma(\omega)$ と $\Sigma(\omega)$ は運動量に依存しないと考えてよい。さらに、電子-正孔対称性を仮定すれば、 $\gamma(\omega)$ と $\Sigma(\omega)$ は次の関係を満たすことがわかる。

$$\gamma(\omega) = \gamma(-\omega) \quad (5-12)$$

$$\Sigma(\omega) = -\Sigma(-\omega) \quad (5-13)$$

これらのことを考慮すると、二体の Green 関数は

$$Q(T) = \pi N \rho T \sum_{\omega} \frac{\gamma(\omega)}{|\omega| + |\Sigma(\omega)|} \quad (5-14)$$

となり、グラフで表わしたものが、図 5-5 である。

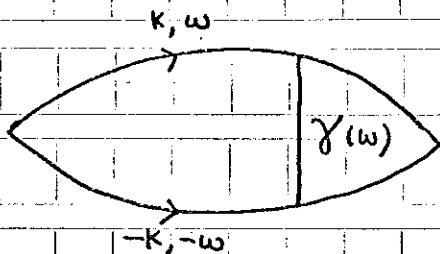


図 5-5. $Q(T)$ に相当するファインマン・ダイアグラム

不純物濃度が十分に低い場合には、 $\Sigma(\omega)$ は不

純物濃度に比例する。この条件下で、 $\gamma(\omega)$ は次の方程式を解くことにより求まる。

$$\begin{aligned} \gamma(\omega) &= 1 + T \sum_{\omega'} \sum_K P_{\uparrow\downarrow}(\omega, \omega') G_K(\omega') G_{-K}(-\omega') \gamma(\omega') \\ &= 1 + \pi N \rho T \sum_{\omega'} P_{\uparrow\downarrow}(\omega, \omega') \frac{\gamma(\omega')}{|\omega'| + |\Sigma(\omega')|} \end{aligned} \quad (5-15)$$

バーテックス補正 $\gamma(\omega)$ の満たす方程式をグラフで表わしたのが、図 5-6. である。

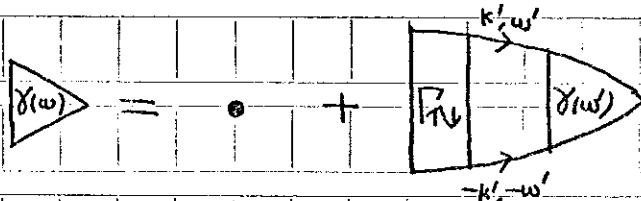


図 5-6. バーテックス補正 $\gamma(\omega)$ に相当するファインマン・ダイヤグラム

ここで、 $P_{\uparrow\downarrow}(\omega, \omega')$ は不純物による電子間有効相互作用の既約バーテックスであって、 $\Sigma(\omega)$ と同様に、不純物濃度に比例している。前節で述べた、色々な不純物散乱のあり方は、主として $P_{\uparrow\downarrow}(\omega, \omega')$ の中にこめられている。グラフとして $P_{\uparrow\downarrow}(\omega, \omega')$ を表わしたのが図 5-7. である。

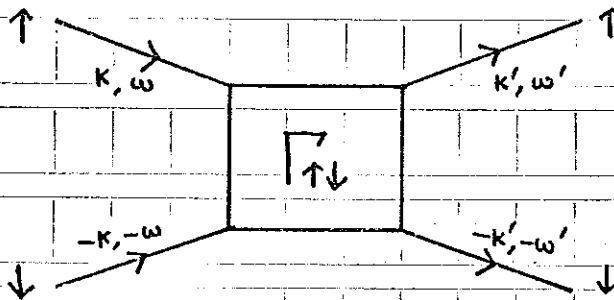


図 5-7. 不純物散乱による電子間有効相互作用のファインマン・ダイヤグラム

Anderson 模型の Yamada-Yosida 理論²⁹⁾ にもとづいて, $P_{\uparrow\downarrow}(\omega, \omega')$ に対する一般的な表式を導き出しておく。Yamada-Yosida によると, d-電子 Green 関数は

$$G_d(\omega) = \frac{1}{i\omega + i\text{Psgn}\omega - \Sigma_d(\omega)} \quad (5-16)$$

によつて与えられ, ここで, $\Sigma_d(\omega)$ は d-電子の自己エネルギーである。d-電子間相互作用のバークックスを $P_d(\omega, \omega')$ とすれば, $P_{\uparrow\downarrow}(\omega, \omega')$ は次のように表わされる。

$$P_{\uparrow\downarrow}(\omega, \omega') = nV^4 N \left[\frac{1}{T} |G_d(\omega)|^2 \delta_{\omega, \omega'} - |G_d(\omega)|^2 P_d(\omega, \omega') |G_d(\omega')|^2 \right] \quad (5-17)$$

一般に, d-電子間相互作用のバークックス $P_d(\omega, \omega')$ の振動数依存性は複雑であるが, $|\omega|, |\omega'| \gg T_K$ の領域に於て, $|\omega \pm \omega'| \lesssim T_K$ で特異性を持っており, この部分が入子-反転散乱振幅につながる。この $P_d(\omega, \omega')$ の特異部分を $P_{\uparrow\downarrow}(\omega, \omega')$ の弾性散乱の部分 $P_1(\omega)$ に取込み, 残りの部分は, その振動数依存性がゆるやかであるとして, $P_d(0, 0)$ で置き換える近似を使えば, $P_{\uparrow\downarrow}(\omega, \omega')$ の表式として, 次のものを得る。

$$P_{\uparrow\downarrow}(\omega, \omega') = \frac{n}{N} \left[\frac{1}{T} P_1(\omega) \delta_{\omega, \omega'} - \frac{1}{4Tk\rho^2} f(\omega) f(\omega') \right] \quad (5-18)$$

ここで, $f(\omega) = \left[1 + \frac{\pi|\omega|}{4Tk} \right]^{-2}$ である。 $P_1(\omega)$ は実際の物理量の中では, $|\Sigma(\omega)|$ と組み合わせて, pair-breaking ノウキタに登場する。

$$n\alpha(\omega) = |\Sigma(\omega)| - n\pi\rho P_1(\omega) \quad (5-19)$$

$P_{\uparrow\downarrow}(\omega, \omega')$ として, (5-18)式を用いるならば, (5-15)

の $\gamma(\omega)$ を求めることが可能となる。そのため

に, まず, 三つの量 L_ω^0, L_ω, L' を定義してお

く。

$$L_\omega^0 \equiv \frac{\pi N\rho}{|\omega| + |\Sigma(\omega)|}, \quad L_\omega \equiv L_\omega^0 \gamma(\omega), \quad L' \equiv T \sum_\omega f(\omega) L_\omega \quad (5-20)$$

これらの量と (5-18) を使うと, $\gamma(\omega)$ は次のように書ける。

$$\gamma(\omega) = 1 + \frac{n}{N} P_1(\omega) L_\omega - \frac{n}{4TkN\rho^2} f(\omega) L' \quad (5-21)$$

$$L_\omega = \frac{\pi N\rho}{|\omega| + n\alpha(\omega)} \left[1 - \frac{n}{4TkN\rho^2} f(\omega) L' \right] \quad (5-22)$$

$$L' = \frac{N\rho \Phi_1}{1 + \frac{n}{4Tk\rho} \Phi_2} \quad (5-23)$$

ここで, Φ_k は次の式によって定義される関数

$$\Phi_k \equiv \pi T \sum_\omega \frac{\{f(\omega)\}^k}{|\omega| + n\alpha(\omega)} \quad (5-24)$$

(5-22) ~ (5-24) を (5-21) に代入することにより、最終的に $\gamma(\omega)$ の表式として、次の結果が得られる。

$$\gamma(\omega) = \frac{|\omega| + |\Sigma(\omega)|}{|\omega| + n\alpha(\omega)} \cdot \frac{1 + \frac{n}{4\pi k_F} [\Phi_2 - f(\omega)\Phi_1]}{1 + \frac{n}{4\pi k_F} \Phi_2} \quad (5-25)$$

便宜上、二つの繰込み因子を導入して $\gamma(\omega)$ を以下のように書きかえておく。

$$\gamma(\omega) = \frac{\eta_1(\omega)}{\eta_2(\omega)} \quad (5-26)$$

$$|\omega|\eta_1(\omega) = |\omega| + |\Sigma(\omega)| \quad (5-27)$$

$$|\omega|\eta_2(\omega) = [|\omega| + n\alpha(\omega)] \cdot \frac{1 + \frac{n}{4\pi k_F} \Phi_2}{1 + \frac{n}{4\pi k_F} [\Phi_2 - \Phi_1 f(\omega)]} \quad (5-28)$$

ひとたび、 $\gamma(\omega)$ が決定されると、二体の Green 関数 $Q(\tau)$ は (5-14) に代入することにより求められる。次に、四体の Green 関数 $B(\tau)$ の考察に移ろう。次節で、 $B(\tau)$ の構造を二つの極限的な場合について、詳細に検討するつもりなので、この節では、その形式的な表式を与えておくことに止める。オ三の繰込みの

No. 89.

因子 $\gamma_3(\omega)$ を導入すれば, $B(T)$ は一般に次のように書き表わすことができる。

$$B(T) = -\frac{\pi N \rho}{2} T \sum_{\omega} \frac{|\omega| \gamma_3(\omega)}{[|\omega| \gamma_2(\omega)]^4} \quad (5-29)$$

$\gamma_3(\omega)$ を不純物濃度 n に依存しない部分と, n に比例する部分とに分けておく。

$$|\omega| \gamma_3(\omega) = |\omega| + \frac{n}{2\pi\rho} \chi(\omega) \quad (5-30)$$

後の分析でわかるように, (5-30) の才 2 項は不純物散乱の高次の過程からの寄与を表わしている。

§§ 2-2. バックスと四体の Green 関数に対する近似

$\gamma(\omega)$ と $B(T)$ の構造を明確にするために, 二つの極限的な場合について, 考察を加え, 既存の理論との比較検討を行なうことにする。

① 磁性的領域における $\gamma(\omega)$ と $B(T)$ の漸近形
スピンの大きさが, $\frac{1}{2}$ の時, pair-breaking 10%
× $\alpha(\omega)$ は, MD 近似によると

$$\alpha(\omega) \approx \frac{3\pi}{8\rho} \left(\ln \frac{|\omega|}{T_K} \right)^{-2} \quad (5-31)$$

によつて与えられ、 $\Sigma(\omega)$ も同様の近似で求めるならば、 t -マトリックスのスピノ無反転部分からの寄与はなく、スピノ反転部分の寄与だけが残る。ここで、次のことを注意する必要がある。

$$\tau(\omega) \simeq -\frac{1}{2N\rho} \left(\ln \frac{|\omega|}{T_K} \right)^{-1} \quad (5-32)$$

T_c の計算に於ては、 $|\Sigma(\omega)|$ と $\rho(\omega)$ との差の形で不純物効果は表わされるので、 t -マトリックスのスピノ無反転部分は打ち消し合つて、 T_c の表式には効果を及ぼさない。他方、比熱の T_c には、四体のGreen関数のバーテックス補正に、このスピノ無反転部分に依存する項が現れて、打ち消し合う事情がない。けれども、光学定理によつて、スピノ無反転部分とスピノ反転部分とが結ばれているので、やはり、最終的な表式は全てスピノ反転部分だけで書き表わすことができる。よつて比熱の計算に於ては、このスピノ無反転部分が消えない近似を行なわねばならぬ。簡単のため、MD近似による $\Sigma(\omega)$ 、 $\chi(\omega)$ の漸近形を与えておく。

$$\Sigma(\omega) \approx -i \frac{3\pi n}{16\rho} \left(\ln \frac{|\omega|}{T_K} \right)^{-2} \operatorname{sgn} \omega \quad (5-33)$$

$$\gamma(\omega) \approx \frac{|\omega| + \frac{3\pi n}{16\rho} \left(\ln \frac{|\omega|}{T_K} \right)^{-2}}{|\omega| + \frac{3\pi n}{8\rho} \left(\ln \frac{|\omega|}{T_K} \right)^{-2}} \quad (5-34)$$

次に、四体の Green 関数の解析に移ろう。高温領域 ($T \gg T_K$) において $B(T)$ に寄与するファインマンダイアグラムが図5-8に示されている。

図5-8.

まず、量子力学的スピンに対する $B(T)$ を求める前に古典的スピンの場合の結果¹⁰⁾を出しておく。導出に關しては付録Aで行なわれているので、ここでは省略する。

$$B(T) = -\frac{\pi N \rho}{2} T \sum_{\omega} \frac{|\omega| + \frac{16n}{\pi \rho} \left[\pi N \rho S |t(\omega)|_c \right]^4}{\left[|\omega| + \frac{1}{\tau_s} \right]^4} \quad (5-35)$$

ここで、 S -マトリックスのユニタリ性に基づいた関係式

$$\pi N \rho |t(\omega)|_c \left[1 - \pi N \rho |t(\omega)|_c \right] = \left[\pi N \rho S |t(\omega)|_c \right]^2 \quad (5-36)$$

を使った。又、 $t(\omega)_c$ 、 $\tau(\omega)_c$ は古典的スピンに対する、正常金属の t -マトリックスのスピン

無反転及びスピノン反転部分を表わす。

$$t(\omega)_c = \frac{1}{i\pi N\rho} \frac{\left(\frac{1}{2}JS\pi\rho\right)^2 \operatorname{sgn}\omega}{1 + \left(\frac{1}{2}JS\pi\rho\right)^2} \quad (5-37)$$

$$|T(\omega)|_c = \frac{J}{2N} \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{2}JS\pi\rho\right)^2} \quad (5-38)$$

さらに、 τ_s は正常状態における不純物散乱の緩和時間である。

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{2\pi}{\pi\rho} \left[\pi N\rho S |T(\omega)|_c \right]^2 \quad (5-39)$$

一般に、超伝導体における Kondo 効果を得るには、多くの場合、古典的スピノン近似によつて得られた結果に於て、スピノン反転部分 $T(\omega)_c$ を $T(\omega)_K$ に、スピノン項をスピノン演算子の非交換性を考慮したもので、それぞれ置き換えればよい。 $T(\omega)_K$ として、M Z-Maki 理論で使われたものを採用すれば十分である。

$$T(\omega)_K = -\frac{1}{2N\rho} \left[\left(\ln \frac{|\omega|}{T_K}\right)^2 + \pi^2 S(S+1) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad |\omega| \gg T_K \quad (5-40)$$

スピノン項 S^4 は $S(S+1) \left[S(S+1) - \frac{1}{3} \right]$ によつて置き換える。結局、この領域における四体 Green

関数の漸近形は次のようなものとなる。

$$B(T) = -\frac{\pi N \rho}{2} T \sum_{\omega} \frac{|\omega| + \frac{m}{2\pi\rho} \chi(\omega)}{[|\omega| \gamma_2(\omega)]^4} \quad (5-41)$$

$$\chi(\omega) = 2S(S+1) \left[S(S+1) - \frac{1}{3} \right] (\tilde{J} \pi \rho)^4 \quad (5-42)$$

$$\tilde{J} = -\frac{1}{\rho} \left[\left(\ln \frac{|\omega|}{T} \right)^2 + \pi^2 S(S+1) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (5-43)$$

MZ 理論でも同様の表式が導き出されているが、

スピンの項が $S(S+1) \left[S(S+1) - \frac{1}{3} \right]$ のかわりに

$[S(S+1)]^2$ になっている。J に関する擾動

計算の低次の補正項を検討してみると、 $[S(S+1)]^2$

ではなく、 $S(S+1) \left[S(S+1) - \frac{1}{3} \right]$ の結果を与えるの

で、以下では、擾動計算を基礎にした議論を

展開することにした。

② 非磁性的領域における $\chi(\omega)$ と $B(T)$ の漸近形

この領域では、Anderson 模型の Yamada-Yosida

理論によって得られた諸結果を使って、 $\chi(\omega)$

と $B(T)$ の漸近的な振舞いを調べることも出来る。

また、pair-breaking パラメタの漸近形は

$$\alpha(\omega) \approx \frac{|\omega|}{4T\kappa\rho} \quad (5-44)$$

No. 94.

となる。又、s-電子の $\Sigma(\omega)$ 、すなわち $\eta_1(\omega)$ の漸近形は

$$|\omega|\eta_1(\omega) \simeq |\omega| + \frac{n}{\pi\rho} \cdot \frac{1}{1+|\omega|} \quad (5-45)$$

となり、ここで、 $|\omega| = \frac{\pi|\omega|}{4T_K}$ である。他方、 $\eta_2(\omega)$ は次のように近似される。

$$|\omega|\eta_2(\omega) \simeq \frac{|\omega| + \frac{n}{\pi\rho} \cdot \frac{|\omega|}{(1+|\omega|)^2}}{1 - \frac{n}{\pi\rho} \cdot \frac{\bar{\Phi}_1}{(1+|\omega|)^2}} \quad (5-46)$$

ここで、 $\bar{\Phi}_1$ は H. F. 理論³⁸⁾ に於ける $\phi = -\Delta_d/\Delta$ に相当する量を T_K で割った量であって、有効斥力効果を表わしている。 $T_c < T_K$ の領域で

$$\bar{\Phi}_1 \equiv \frac{\Phi_1}{T_K} \equiv \frac{\pi}{4T_K} \cdot \frac{\Phi_1}{1 + \frac{n}{4T_K\rho} \Phi_2} \quad (5-47)$$

、 $T_c \bar{\Phi}_1$ は $\frac{T_c}{T_K} \cdot \ln \frac{T_K}{T_c} / \left(1 + \frac{n}{4T_K\rho} \ln \frac{T_K}{T_c}\right)$ のオーダーであって、常に 1 よりも小さい (たとえば、 $n \rightarrow 0$ の極限で $T_c \bar{\Phi}_1 = 10^{-3} \sim 10^{-2}$ for $T_c \ll T_K$)。

(5-45) と (5-46) を用いると $\gamma(\omega)$ の漸近形は次のように求まる。

$$\gamma(\omega) \simeq \frac{|\omega| + \frac{n}{\pi\rho} \cdot \frac{1}{1+|\omega|}}{|\omega| + \frac{n}{\pi\rho} \cdot \frac{|\omega|}{(1+|\omega|)^2}} \cdot \left[1 - \frac{n}{\pi\rho} \cdot \frac{\bar{\Phi}_1}{(1+|\omega|)^2} \right] \quad (5-48)$$

次に、~~4~~ 四体の Green 関数 $B(\tau)$ の構造を調べることにする。この領域に於て、 $B(\tau)$ に寄与する典型的なファインマン・ダイアグラムを図 5-9 に描いておく。一般に、 $B(\tau)$ に寄与する

図 5-9

ファインマン・ダイアグラムを Hartree-Fock 型のものと、そうでないものとに分類することが出来る。前者 (図 5-9 (1)) は Hartree-Fock の結果をもとに、 d -電子 Green 関数 $G_d(\omega) = [i\omega + iP \operatorname{sgn} \omega]^{-1}$

$$G_d(\omega) = -\frac{i}{P} \frac{\operatorname{sgn} \omega}{1 + \frac{\pi|\omega|}{4Tk}} \quad (5-49)$$

で、さらに、 d -電子間相互作用のバーテックス ~~P_d~~ $P_d = \tilde{U} = U / (1 + \frac{U}{\pi P})$ を

$$P_d(0,0) = \frac{\pi^2 P^2}{4Tk} \quad (5-50)$$

で、それぞれ置き換えることによって、導びくことが出来る。他方、後者のタイプ (図 5-9 (2)) は前記の Hartree-Fock 近似では考慮されていないダイアグラムである。詳細な計算とよ

の評価に就しては、付録Bを参照して下さい。
 $|\omega| < T_k$ の領域での $\chi(\omega)$ の振動数依存性は複雑であるが、 $T \ll T_k$ の条件の下では、 $\chi(\omega)$ の主導項（すなわち、 $|\omega|$ に比例する項）を取り出すことができる。

$$\chi(\omega) = \frac{\pi|\omega|}{2T_k} \quad (5-51)$$

d-電子間相互作用 $P_d(0,0)$ による補正項は、 $T_c \bar{\phi} \ll 1$ なる制約があるため、 $\chi(\omega)$ の ω の高次項に現れ、 $\chi(\omega)$ の主導項には、s-d混成効果によるバーテックス補正項だけが寄与すると結論することができる。

③ 遷移領域を含む領域での内挿公式

遷移領域における事情は大変複雑であって、この領域における磁性不純物の挙動を簡単な描像で捉えることが困難であることを、才I, II章で触れた。もしも、数学的な厳密さに拘泥するならば、遷移領域をも含めて扱う方法としては、Wilsonが行なったような数値積分に全面的に頼らざるを得ない。しかしながら、我々の主たる目的が、高温および低温の

二領域における不純物スピンの挙動を理解することと、不純物電子状態の磁気的振舞いから非磁性的な振舞いへの連続的で、かつ、滑らかな変化を記述することにあるとすれば、こうした数学的困難さを内挿近似で切り抜けることも許される一つの方法であろう。内挿公式の導入の仕方には、任意性がつきまとうが、 $\alpha(\omega)$ や $\chi(\omega)$ が $|\omega| = 4Tk/\pi$ で滑らかな連続関数になるように決めねばならない。従って、低振動数領域で現実の意味を持つ項は、 $\alpha(\omega)$ や $\chi(\omega)$ の主導項だけであり、より高次項は正確なものではないが、高次項の修正は現象の over all な振舞いには、余り影響を与えないことが数値計算の結果から判断される。便宜上、 $\alpha(\omega)$ と $\chi(\omega)$ の内挿公式として、 $S = 1/2$ の場合に、次の公式を使用する。

$$\alpha(\omega) = \begin{cases} \frac{1}{\pi^2} \left[\frac{\pi|\omega|}{4Tk} - \frac{1}{2} \left(\frac{\pi|\omega|}{4Tk} \right)^2 \right] & \frac{\pi|\omega|}{4Tk} < 1 \\ \frac{1}{2\pi^2} \cdot \frac{\frac{3}{4}\pi^2}{\left(\ln \frac{\pi|\omega|}{4Tk} \right)^2 + \frac{3}{4}\pi^2} & \frac{\pi|\omega|}{4Tk} > 1 \end{cases} \quad (5-52)$$

No. 98.

$\alpha(\omega)$ の数値結果は図 5-10. に示されている。 $\alpha(\omega)$

図 5-10.

は $\frac{\pi|\omega|}{4T_k} = 1$ で極大値 $\frac{1}{2\pi\rho}$ をとる。高振動数領域に対する表式は MZ 理論における pair-breaking パラメタの表式に類似している。又、 $\chi(\omega)$ の内挿公式としては、次のものを選ぶ。

$$\chi(\omega) = \begin{cases} \frac{\pi|\omega|}{2T_k} - \frac{2}{3} \left(\frac{\pi|\omega|}{4T_k} \right)^2 - \frac{2}{9} \left(\frac{\pi|\omega|}{4T_k} \right)^3 & \frac{\pi|\omega|}{4T_k} < 1 \\ \frac{10}{9} \cdot \left[\frac{\frac{3}{4}\pi^2}{(\ln \frac{\pi|\omega|}{4T_k})^2 + \frac{3}{4}\pi^2} \right]^2 & \frac{\pi|\omega|}{4T_k} > 1 \end{cases} \quad (5-53)$$

$\chi(\omega)$ の数値結果は図 5-11. に示されている。 $\chi(\omega)$

図 5-11.

は $\frac{\pi|\omega|}{4T_k} = 1$ で極大値 $\frac{10}{9}$ をとる。高振動数領域における表式は、スピン項の数値を除けば、MZ 理論での表式と類似している。 $\omega \sim T_k$ の遷移領域における $\alpha(\omega)$ や $\chi(\omega)$ の形には、あいまいさか残る。不純物効果を pair-breaking 効果と有効斥力効果とに分離することは、遷移領域では、明確な意味を持たないのであるか

ら、この領域で、(5-52) や (5-53) の形を改善することは賢明でないと考えられる。内挿近似の良悪は、この章の終りに論ずることにして、この内挿理論から何か出てくるかを見ることにしよう。

§§ 2-3. 転移温度 T_c

① T_c の決定式

(5-7) の右辺第二項を落した式

$$\Delta = |\delta| Q(T) \Delta \quad (5-54)$$

から、 T_c は次式によって決定される。

$$|\delta| Q(T_c) = 1 \quad (5-55)$$

ここで、 $Q(T)$ は (5-14)、(5-25) を用いることにより計算でき、次の結果を得る。

$$Q(T) = N \rho \left[\Phi_0(T, n) - \frac{n}{4T\rho} \cdot \frac{\{\Phi_1(T, n)\}^2}{1 + \frac{n}{4T\rho} \Phi_2(T, n)} \right] \quad (5-56)$$

(5-55) と (5-56) より、次のような T_c を決定する方程式が得られる。

$$\Phi_0(T_c, n) - \frac{n}{4T_c\rho} \cdot \frac{[\Phi_1(T_c, n)]^2}{1 + \frac{n}{4T_c\rho} \Phi_2(T_c, n)} = \frac{1}{|\delta| N \rho} \quad (5-57)$$

T_{c0} を導入して、書き換えておく。

$$\ln \frac{T_{c0}}{T_c} = -\Phi(T_c, n) + \frac{n}{4TK\rho} \cdot \frac{[\Phi_1(T_c, n)]^2}{1 + \frac{n}{4TK\rho} \Phi_2(T_c, n)} \quad (5-58)$$

ここで、 Φ は次式で定義される関数である。

$$\Phi(T_c, n) \equiv \pi T_c \sum_{\omega} \left[\frac{1}{|\omega| + n\alpha(\omega)} - \frac{1}{|\omega|} \right] \quad (5-59)$$

既存の理論との関連を明確にするため、(5-58)

の漸近的な振舞いを調べてみる。

$T_c \gg T_K$ の場合、 Φ_1 と Φ_2 を無視することが出

来、その場合、(5-58) は次式に帰着する。

$$\ln \frac{T_{c0}}{T_c} = -\Phi(T_c, n) \quad (5-60)$$

この結果は、pair-breaking 10ラ×タ α が ω に依存する場合に於ける、よく知られた公式で

ある。もしも、 $\alpha(\omega)$ を $\alpha(T_c)$ で置き換えるなら

ば、M Σ 理論と本質的に同じ結果を得る。又、

$T_K \geq \omega_D$ の場合には、

$$\Phi_0(T_c, n) \simeq \Phi_1(T_c, n) \simeq \Phi_2(T_c, n) \quad (5-61)$$

と近似することが出来て、(5-59) は次のよう

なる。

$$\pi T_c \sum_{\omega} \frac{1}{|\omega|} = \frac{1}{|g|N\rho} \quad (5-62)$$

$$|\tilde{\rho}| = |\rho| - \frac{n}{4Tk_N \rho^2} \quad (5-63)$$

ここで、 $n \ll Tk_N$ の関係を使って表式を簡単化した。(5-62)は有効引力相互作用が $|\tilde{\rho}|$ で与えられる場合の、 T_c を決定するBCS公式である。以上の漸近的な振舞の評価より、 T_k が十分に大きくなった時、磁性不純物は有効引力を減らす働きを示し、逆に、 T_k が小さくなると、Cooper 対を壊らす作用が支配的になると理解できる。

② T_c の初期降下

(5-58)の両辺を不純物濃度で微分してやることにより、 T_c の初期降下は次のように求まる。

$$\frac{1}{T_{c0}} \left(\frac{dT_c}{dn} \right)_{n=0} = \left[\frac{\partial \Phi(T_{c0}, n)}{\partial n} \right]_{n=0} - \frac{1}{4Tk_N \rho} \left[\Phi_1(T_{c0}, 0) \right]^2 \quad (5-64)$$

(5-64)の右辺の第一項は磁気散乱による pair-breaking 効果であり、第二項は電子間有効斥力相互作用からの寄与である。①と同じ目的意識の下に、初期降下の漸近的な振舞いを検討しておく。

また、 $T_{c0} \gg T_K$ の場合、(5-64) の才二項が無視でき、本質的に A.G の結果を得る。

$$\frac{1}{T_{c0}} \left(\frac{dT_c}{dn} \right)_{n=0} \approx - \frac{3\pi^2 J^2 \rho}{32 T_{c0}} \quad (5-65)$$

逆に、 $T_{c0} \ll T_K$ の場合には、才二項の寄与が才一項を上回るのので、

$$\frac{1}{T_{c0}} \left(\frac{dT_c}{dn} \right)_{n=0} \approx - \frac{1}{4T_K \rho} \left(\ln \frac{T_K}{T_{c0}} \right)^2 \quad (5-66)$$

なる結果を得る。 T_K/T_{c0} の全領域で、(5-64) を計算するには、数値計算を実行しなければならない。結果は図 5-12 に与えられており、ここでは、二つの寄与が別々に示されている。

図 5-12.

図からわかるように、 $T_K/T_{c0} < 1$ の領域では pair-breaking 効果が重要であり、逆に、 $T_K/T_{c0} > 1$ の領域では有効斥力効果が主役を演じている。そして、 $T_K/T_{c0} = O(1)$ の付近で、初期降下は最大となる。

③ 臨界濃度 n_c

No. 103.

n_c を決定するには、 $T_c \ll T_k$ の極限における、 T_c の振舞いの様子を調べておくのがよい。
この極限で、(5-57)は

$$\left[\Psi_1(0, n) + \frac{4T_k \rho}{n} - \frac{1}{|g|N\rho} \right] - \frac{1}{\Phi(T_c, n)} \left[\Psi_2(0, n) - \frac{4T_k \rho}{n} \right]^2 = 0 \quad (5-67)$$

となる。ここで、 Ψ_1 、 Ψ_2 はそれぞれ

$$\Psi_1(T, n) = \Phi_0(T, n) - 2\Phi_1(T, n) + \Phi_2(T, n) \quad (5-68)$$

$$\Psi_2(T, n) = \Phi_1(T, n) - \Phi_2(T, n) \quad (5-69)$$

である。 Φ_k は $T \rightarrow 0$ に対して発散するが、 Ψ_k は結果的に発散しない。このことに注意すれば、 T_c が消える臨界濃度 n_c は

$$\Psi_1(0, n_c) + \frac{4T_k \rho}{n_c} - \frac{1}{|g|N\rho} = 0 \quad (5-70)$$

によって決定される。次に、 n_c の漸近的な様子を調べてみよう。 $T_k \ll T_{c0}$ の場合には、

(5-70)は近似的に

$$\int_{T_k}^{\infty} \left(\frac{1}{\omega} - \frac{1}{\omega + n_c \alpha(\omega)} \right) d\omega = \ln \frac{T_{c0}}{T_k} \quad (5-71)$$

となり、このことは、 T_c が T_k になる濃度と n_c がほぼ等しいことを示唆している。 n_c の値

No. 104.

は (5-71) の $\alpha(\omega)$ として, その最大値 $\alpha(\omega \sim T_k) \sim \frac{1}{J^2}$
および, 最小値 $\alpha(\omega \gg T_k) \sim J^2$ を代入してや
れば, 評価される。

$$T_{c0} J \lesssim n_c \lesssim \frac{T_{c0} J}{(J J^2)^2} \quad (5-72)$$

逆に, $\omega_0 > T_k \gg T_{c0}$ の場合には, 有効斥力効
果だけで超伝導状態が消失する濃度に近い値
が得られる。(5-63) を参照)

$$|\tilde{\rho}| = 0 \quad n_c \sim T_k J \ln N J \quad (5-73)$$

きちんと評価すれば, 次の値が得られる。

$$n_c \simeq \frac{4 T_k J}{\ln(T_k/T_{c0})} \quad (5-73')$$

臨界濃度 n_c の数値結果は図 5-13. に示されて
いる。

図 5-13.

一般に, $T_c \rightarrow 0$ の n_c 付近で, $T_c - n$ 曲線に尾
が見られる。 $T_k/T_{c0} \gg 1$ の場合には長い尾が,
 $T_k/T_{c0} \ll 1$ の場合には短い尾が見られる。

図 5-14.

§§ 2-4. T_c における比熱のとび ΔC

比熱のとび ΔC を求めるには, $T < T_c$ での熱力学ポテンシャルを計算する必要がある。^{35),38)} 超伝導状態と正常状態との熱力学ポテンシャルの差は次のように表わすことが出来る。

$$\Omega_s - \Omega_n = \int_0^{\Delta} d\Delta' (\Delta')^2 \frac{d(1/|\beta|)}{d\Delta'} \quad (5-74)$$

T_c 付近では, $\delta(1/|\beta|) = 2B(T)\Delta\delta\Delta$ なる関係式を使うことにより, (5-74) は

$$\Omega_s - \Omega_n = \frac{1}{2} B(T) \Delta^4 \quad (5-75)$$

と書き換えることが出来る。又, Δ^2 は $1 - T/T_c$ に比例していることがわかる。

$$\Delta^2 = -\frac{N\psi}{B(T_c)} \left(1 + T_c \left. \frac{\partial B_0(T)}{\partial T} \right|_{T=T_c} \right) \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \quad (5-76)$$

$$B_0(T) = -\Phi(T) + \frac{n}{4Tk_B} \cdot \frac{[\Phi_1(T)]^2}{1 + \frac{n}{4Tk_B} \Phi_2(T)} \quad (5-77)$$

(5-75) と (5-76), ~~(5-74)~~ を用いると, ΔC は

$$\Delta C = -T_c \left. \frac{\partial^2 (\Omega_s - \Omega_n)}{\partial T^2} \right|_{T=T_c} = -\frac{T_c (N\psi)^2}{B(T_c)} \left(\frac{1}{T_c} + \left. \frac{\partial B_0(T)}{\partial T} \right|_{T=T_c} \right)^2 \quad (5-78)$$

となり, さらに, 不純物が含まれていない時

No. 106.

の比熱のとび $\Delta C_0 = \frac{8\pi^2 N^{\rho} T_{c0}}{73(3)}$ を使えば, ΔC

として, 次式を得る。

$$\frac{\Delta C}{\Delta C_0} = -\frac{73(3)}{8\pi^2} \cdot \frac{N^{\rho}}{B(T_c)} \cdot \frac{T_c}{T_{c0}} \cdot \left(\frac{1}{T_c} + \frac{\partial B_0(T)}{\partial T} \Big|_{T=T_c} \right)^2 \quad (5-79)$$

比熱のとびの, AG や BCS 理論からのはずれは, その初期勾配を計算することにより明確になる。

$$C^* = \frac{d(\Delta C / \Delta C_0)}{d(T_c / T_{c0})} \Big|_{T_c = T_{c0}} \quad (5-80)$$

$\Delta C / \Delta C_0$ と C^* の長い表式を書き下すのは止めて, 二つの極限的な場合に得られる表式とその特徴を指摘するにとどめておこう。

① 高温領域 ($T \gg T_c$)

この領域では, Φ_1 と Φ_2 を無視することが出来る。ここで, $\alpha(\omega)$ の ω -依存性を無視して, $\alpha(T)$ で近似するならば, (5-77) は

$$B_0(T) \approx -\ln \frac{T_c}{T_{c0}} + \frac{n\alpha(T_c)}{2\pi} \psi^{\omega} \left(\frac{1}{2} + \frac{n\alpha(T_c)}{2\pi T_c} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right) \quad (5-81)$$

となる。ここで, α_c は $\alpha_c \equiv \frac{n\alpha(T_c)}{2\pi T_c}$ であり,

又, $\alpha(T_c)$ は, 次の漸近形をとっている。

No. 107.

$$\alpha(T_c) \approx \frac{1}{2\pi\rho} \cdot \frac{\frac{3}{4}\pi^2}{\left(\ln\frac{T_c}{T_K}\right)^2 + \frac{3}{4}\pi^2} \quad (5-82)$$

さらに、 $\chi(\omega)$ の ω -依存性も無視して、 $\chi(T)$ で近似すれば、 $B(T_c)$ は

$$B(T_c) \approx \frac{N\rho}{16(\pi T_c)^2} \left[\psi^{(2)}\left(\frac{1}{2} + \alpha_c\right) + \frac{1}{3}\alpha_c(1-\delta)\psi^{(3)}\left(\frac{1}{2} + \alpha_c\right) \right] \quad (5-83)$$

となる。 δ は $\frac{20}{9}\pi\rho\alpha(T_c)$ であって、AG 極限では 0 になる。従って、比熱のとみとして

$$\frac{\Delta C}{\Delta C_0} \approx \frac{T_c}{T_{c0}} \frac{\psi^{(2)}\left(\frac{1}{2}\right) \left[1 - \alpha_c \psi^{(1)}\left(\frac{1}{2} + \alpha_c\right)\right]^2}{\psi^{(2)}\left(\frac{1}{2} + \alpha_c\right) + \frac{1}{3}\alpha_c(1-\delta)\psi^{(3)}\left(\frac{1}{2} + \alpha_c\right)} \quad (5-84)$$

なる結果が得られる。この結果は、 δ の数係数を除外すれば、本質的に MZ 理論の表式と同じである。又、この領域における、 c^* の

評価は、 α 、 T_c の初期降下および δ に対して

、次の近似を行なうことにより簡単に行える。

$$\alpha(T_{c0}) \approx \frac{3\pi}{8\rho} \left(\ln\frac{T_K}{T_{c0}}\right)^{-2} \quad (5-85)$$

$$-\frac{d\eta}{dt_c} \Big|_{t_c=1} \approx \frac{32\rho T_{c0}}{3\pi^2} \left(\ln\frac{T_K}{T_{c0}}\right)^2 \quad (5-86)$$

$$\delta \approx \frac{\pi^2}{6} \left(\ln\frac{T_K}{T_{c0}}\right)^{-2} \quad (5-87)$$

結果は次の通りである。

$$C^* = C_{AG}^* + \frac{\pi^4}{126 \zeta(3)} \left(\ln \frac{T_K}{T_{c0}} \right)^{-2} \quad (5-88)$$

$$C_{AG}^* = 3 - \frac{4\pi^2}{21 \zeta(3)} = 1.436 \quad (5-89)$$

$T_K/T_{c0} \rightarrow 0$ の極限で、 C^* は C_{AG}^* に漸近してゆくことを示して置く。

② 低温領域 ($T \ll T_K$)

この場合には、 T_c の場合と同様に

$$\Phi_0(T_c) \simeq \Phi_1(T_c) \simeq \Phi_2(T_c) \simeq \frac{1}{18 N_P} \quad (5-90)$$

と置くことが出来る。さらに、 $\alpha(\omega)$ や $\chi(\omega)$ をそれぞれの主導項のみで近似すれば、

$$|\omega| \chi_3(\omega) \simeq \left(1 + \frac{n}{4T_K P} \right) |\omega| \quad (5-91)$$

$$|\omega| + n \alpha(\omega) \simeq \left(1 + \frac{n}{4T_K P} \right) |\omega| \quad (5-92)$$

$B(T_c)$ および $\frac{2B_0(T)}{2T} \Big|_{T=T_c}$ を単純化すること出来る。

$$B(T_c) \simeq - \frac{7 \zeta(3) N_P}{8 (\pi T_c)^2} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{n}{4T_K P} \right)^3 \left(1 + \frac{n}{4T_K P} \cdot \frac{1}{18 N_P} \right)^4} \quad (5-93)$$

$$\frac{1}{T_c} + \frac{2B_0(T)}{2T} \Big|_{T=T_c} \simeq \frac{1}{T_c} \cdot \frac{1}{1 + \frac{n}{4T_K P}} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{n}{4T_K P} \cdot \frac{1}{18 N_P} \right)^2} \quad (5-94)$$

従って、(5-93) と (5-94) より、 T_c における比熱の α の漸近形として、次の結果を得る。

No. 109.

$$\frac{\Delta C}{\Delta C_0} \approx \frac{T_c}{T_{c0}} \cdot \left(1 + \frac{n}{4Tk\rho}\right) \quad (5-95)$$

さらに, C^* の T_k/T_{c0} -依存性は, T_c の初期降下の近似式

$$-\frac{dn}{dt_c} \Big|_{t_c=1} \approx 4Tk\rho \left(\ln \frac{T_k}{T_{c0}}\right)^{-2} \quad (5-96)$$

を代入することにより, 簡単に求まる。

$$C^* = C_{BCS}^* - \left(\ln \frac{T_k}{T_{c0}}\right)^{-2} \quad (5-97)$$

$$C_{BCS}^* = 1 \quad (5-98)$$

この計算結果は, $T_k/T_{c0} \rightarrow \infty$ の極限で, C^* が C_{AG}^* ではなく C_{BCS}^* に限りなく漸近してゆくことを示している。見方を考えれば, この極限で, 磁性不純物はその磁気的性格を完全に失なうことを意味していると解釈できる。前章で引用したM₂理論の結果は, この極限で C_{AG}^* が実現することであった。 T_c/T_{c0} の関数としての, $\Delta C/\Delta C_0$ の振舞いは, T_k/T_{c0} の広い範囲にわたって, 数値計算によって求められる。その数値結果が図5-15. に示されている。同様に, C^* の数値計算の結果は図5-16. に示され

No. 110.

ている。C*は $T_K/T_{Co} \simeq 1$ 付近で極大値 ~ 2.4

図 5-15.

図 5-16.

をとるが、その値自身および、その T_K/T_{Co} の値は内挿の仕方に依存するので、それ程、信頼できるものとは言えない。ただ次のことは主張することができる。比熱のときは、 T_K/T_{Co} の値を 0 から ∞ まで徐々に変える時、A G 型から B C S 型になめらかに移り変わって行くこと、従って、不純物スピント電子の系は弱結合領域から強結合領域へ、連続的に移行する cross over 現象が見られることを指摘できよう。

§ 3. 超伝導秩序度が外場によって空間変動している場合³²⁾

前節では、秩序度を空間的に一定にしておいて、 $\Delta \rightarrow 0$ 極限で正常状態とは異なる Kondo 効果の現象を考察した。そこで、この節では、超伝導体に外部磁場を加えて、 Δ を空間的に変動させたまま、 $\Delta(r) \rightarrow 0$ の極限で Kondo 効果がどのような形態をとって現れてくるかを課題とする。具体的な物理量としては、上部臨界磁場 H_{c2} と Ginzburg-Landau パラメータ κ_2 が対象となるが、実験との関連性を考慮して上部臨界磁場 H_{c2} の不純物濃度依存性および T_K/T_{c0} -依存性などを主として議論する。

§§ 3-1. 一般化された Ginzburg-Landau 方程式^{22), 47)~49)} 秩序度 $\Delta(r)$ の空間的变化を記述するには、一般化された Ginzburg-Landau 方程式から出発するのが便利である。ここでは、話を簡単にするため、不純物スピンに対する磁場効果および超伝導に対する Pauli の常磁性効果が無視できる場合に議論を限定する。さらに、電子の平

均自由行程が十分に短かくて, dirty 極限の取り扱いが許される程度に非磁性不純物が母体中に, あらかじめ含まれていることを仮定する。また, 不純物散乱は s-波散乱のみで扱えることも前提にしておく。転移点近傍の磁氣的性質を扱う場合には, $\Delta(r)$ は常に小さいので, $\Delta(r)$ のセルフコンシステントな式を $\Delta(r)$ で展開でき, 特に上部臨界磁場 $H_c(T)$ の計算には $\Delta(r)$ の一次までで十分である。

$$\Delta^+(r) = |g| T \sum_{\omega} \int d^3r' Q_{\omega}(r, r') \Delta^+(r') \quad (5-99)$$

ここで, $Q_{\omega}(r, r')$ は系に磁場が加えられている場合の, 二体の Green 関数を表わしている。前節の議論を磁場のある場合に拡張して, バートクス補正 $\gamma(\tilde{q}^2, \omega)$ と二体の裸の Green 関数 $\tilde{Q}_{\omega}^{\circ}(\tilde{q})$ を導入すれば, (5-99) の右辺は次のように書き換えることができる。

$$T \sum_{\omega} \int d^3r' Q_{\omega}(r, r') \Delta^+(r') = T \sum_{\omega} \gamma(\tilde{q}^2, \omega) \tilde{Q}_{\omega}^{\circ}(\tilde{q}) \Delta^+(r) \quad (5-100)$$

さらに, $\tilde{Q}_{\omega}^{\circ}(\tilde{q})$ は, 磁場がある時の, 繰込ま

れた一体の Green 関数 $G_k(\omega)$ を用いると

$$\tilde{Q}_\omega^0(\tilde{q}) = \sum_k G_k(\omega) G_{k-q}(-\omega) = \frac{2\pi N \rho}{v_F |\tilde{q}|} \tan^{-1} \left(\frac{v_F |\tilde{q}|}{2|\omega|} \right) \quad (5-101)$$

$$G_k(\omega) = [i\omega - e\vec{v} \cdot \vec{A} - \xi_k - \Sigma(\omega)]^{-1} \quad (5-102)$$

$$G_k(-\omega) = [-i\omega + e\vec{v} \cdot \vec{A} - \xi_k - \Sigma(\omega)]^{-1} \quad (5-103)$$

となる。ここで、 $\Sigma(\omega)$ は磁性不純物と非磁性不純物の両方による自己エネルギーである。

\vec{A} はベクトル・ポテンシアルであり、 v はフェルミ速度である。さらに、 \tilde{q} は外部運動量 \vec{q} とベ

クトル・ポテンシアルとの組み合わせで与えられ

、 $\Delta^+(\tau)$ 又は $\Delta(\tau)$ に作用するかによって、それ

ぞれ $\vec{q} - 2e\vec{A}$ 又は $\vec{q} + 2e\vec{A}$ として定義される

。次に、 $\gamma(\tilde{q}^2, \omega)$ は前節の表式を磁場と非磁性不純物が存在する場合に拡張すれば、次の方

程式を解くことにより求まる。

$$\gamma(\tilde{q}^2, \omega) = 1 + T \sum_{\omega'} P_{\uparrow\downarrow}(\omega, \omega') \tilde{Q}_{\omega'}^0(\tilde{q}) \gamma(\tilde{q}^2, \omega')$$

$$= 1 + \frac{2\pi N \rho}{v_F |\tilde{q}|} T \sum_{\omega'} P_{\uparrow\downarrow}(\omega, \omega') \gamma(\tilde{q}^2, \omega') \tan^{-1} \left(\frac{v_F |\tilde{q}|}{2|\omega'|} \right) \quad (5-104)$$

ここで、 $P_{\uparrow\downarrow}(\omega, \omega')$ は磁性不純物と非磁性不純物の両方による、電子間有効相互作用の既約バ

一テックスである。非磁性不純物の緩和時間 τ を導入すれば、 $P_{\uparrow\downarrow}(\omega, \omega')$ に対して、次の近似的な表式を得る。

$$P_{\uparrow\downarrow}(\omega, \omega') = \frac{\delta_{\omega, \omega'}}{2\pi\tau_0 T N \rho^2} + \frac{\pi}{N} \left[\frac{1}{T} P_1(\omega) \delta_{\omega, \omega'} - \frac{1}{4T\rho^2} f(\omega) f(\omega') \right] \quad (5-105)$$

第一項が非磁性不純物からの寄与を表わし、第二項以下が磁性不純物からの寄与を表わしている。不純物スピンの対する磁場効果を無視する結果として、(5-105)の表式には磁場依存性が現れていない。 $P_1(\omega)$ の高振動及び低振動数領域における漸近形は次のようになる。

$$P_1(\omega) \simeq \begin{cases} \frac{f(\omega)}{(\pi\rho)^2} & |\omega| \ll T_K \\ -\frac{3}{16\rho^2} (\ln \frac{|\omega|}{T_K})^{-2} & |\omega| \gg T_K \end{cases} \quad (5-106)$$

今、考察の対象としている dirty 極限では、 $\frac{2|\tilde{\omega}|}{v_F |\tilde{\Omega}|} \tan^{-1} \left(\frac{v_F |\tilde{\Omega}|}{2|\tilde{\omega}|} \right)$ を $\frac{v_F |\tilde{\Omega}|}{2|\tilde{\omega}|}$ の中に展開して、二次で打ち切れば十分である。

$$\frac{2|\tilde{\omega}|}{v_F |\tilde{\Omega}|} \tan^{-1} \left(\frac{v_F |\tilde{\Omega}|}{2|\tilde{\omega}|} \right) = 1 - \frac{1}{3} \left(\frac{v_F |\tilde{\Omega}|}{2|\tilde{\omega}|} \right)^2 + \dots \quad (5-107)$$

$\gamma(\tilde{\Omega}^2, \omega)$ は最終的に、次式で与えられる。

$$\chi(\tilde{q}^2, \omega) = \frac{|\omega| + |\Sigma(\omega)|}{|\omega| + n\alpha(\omega) + \frac{1}{2}D_1(\omega)\tilde{q}^2} \left[1 - \frac{n}{4\pi\rho} \frac{f(\omega) \tilde{\Phi}_1(\tilde{q}^2)}{1 + \frac{n}{4\pi\rho} \tilde{\Phi}_2(\tilde{q}^2)} \right] \quad (5-108)$$

$$\tilde{\Phi}_k(\tilde{q}^2) = \pi T \sum_{\omega} \frac{\{f(\omega)\}^k}{|\omega| + n\alpha(\omega) + \frac{1}{2}D_2(\omega)\tilde{q}^2} \quad (5-109)$$

二種類の拡散定数 $D_1(\omega)$ および $D_2(\omega)$ は、非磁性不純物だけによって決まる拡散定数 D_0 を用いると、次のように表わされる。

$$D_1(\omega) = D_0 \cdot \frac{1 + 2\pi\tau_0 n \rho P_1(\omega)}{[1 + \tau_0/\tau_1]^2} \quad (5-110)$$

$$D_2(\omega) = \frac{D_0}{1 + \tau_0/\tau_1} \quad (5-111)$$

ここで、 $D_0 = \frac{\tau_0 v_F^2}{3}$ であり、又、 τ_1 は磁性不純物だけによる緩和時間を表わしている。電子の平均自由行程が十分に短かくて、少量の磁性不純物を添加しても、ほとんど、その影響が無視されるような極端な場合に限って、 $D_1(\omega)$ と $D_2(\omega)$ を D_0 で近似できる。

$$D_1(\omega) \simeq D_2(\omega) \simeq D_0 \quad \text{for } \tau_0/\tau_1 \ll 1 \quad (5-112)$$

(5-108) を (5-100) に代入することにより、第一項の最終的な表式が得られる。

$$T \sum_{\omega} \int d^3 r' Q_{\omega}(r, r') \Delta^+(r') = N \rho \left[\tilde{\Phi}_0(q^2) - \frac{n}{4\pi k_F} \frac{\{\tilde{\Phi}_1(q^2)\}^2}{1 + \frac{n}{4\pi k_F} \tilde{\Phi}_2(q^2)} \right] \Delta^+(r) \quad (5-113)$$

こうして我々は $\Delta(r)$ の一次の範囲内での Ginzburg-Landau 方程式として、次式に到達する。

$$\chi(q^2) \Delta^+(r) = 0 \quad (5-114)$$

$$\chi(q^2) = \frac{1}{18|N\rho} - \tilde{\Phi}_0(q^2) + \frac{n}{4\pi k_F} \frac{[\tilde{\Phi}_1(q^2)]^2}{1 + \frac{n}{4\pi k_F} \tilde{\Phi}_2(q^2)} \quad (5-115)$$

§§ 3-2. 上部臨界磁場 H_{c2}

超伝導状態から正常状態への転移が磁場中で二次転移であれば、上部臨界磁場 H_{c2} は (5-114) によって決定される。つまり、秩序度 $\Delta^+(r)$ として磁場中における Abrikosov の解をとれば、 H_{c2} の決定方程式は次のようになる。

$$\tilde{\Phi}_0(q_0^2) - \frac{n}{4\pi k_F} \frac{[\tilde{\Phi}_1(q_0^2)]^2}{1 + \frac{n}{4\pi k_F} \tilde{\Phi}_2(q_0^2)} = \frac{1}{18|N\rho} \quad (5-116)$$

ここで、 q_0^2 は次の固有値方程式の最低固有値である。

$$D_2(\omega) q_0^2 \Delta^+(r) = D_2(\omega) q_0^2 \Delta^+(r) \quad (5-117)$$

$$q_0^2 = 2eH_{c2}(T) \quad (5-118)$$

磁性不純物濃度が十分に低くて、拡散定数として D_0 が近似的にも使える場合に、 H_{c2} に関する数値計算の結果を図 5-17 に示しておく。

図 5-17

以上の計算においては、不純物スピンの対する磁場効果を見捨てているので、 $H_{c2} \approx \frac{k_B T_K}{\mu_B}$ の場合には、上の結果は意味を失うと考えられる。しかしながら、 $H_{c2}-T$ 曲線の初期勾配 $(dH_{c2}/dT)_{H_{c2}=0}$ は磁場効果を受けない。つまり、不純物スピンの対する磁場効果は最低次で $(H/H_K)^2$ なる形で現れると考えられるので、初期勾配には効かない。 H_{c2} の初期勾配に関する数値結果を図 5-18 に示しておく。

図 5-18

以上、 T_c 、 ΔC そして H_{c2} などの物理量に対する Kondo 効果の影響を中心に議論を行ってきたが、この章を終るに当り、Kondo 温度 T_K の定義に関して注意事項を述べてお

きたい。Yamada-Yosida 理論における T_K は不純物帯磁率の逆数として定義されているのに対して、高温側での MD 近似では、近似の性格上、その定義に 1 のオーダー程度のあいまいさが残る。我々の内挿理論では、両領域の理論を内挿するので、 T_K の定義には、若干のあいまいさが含まれていると言わねばならぬ。従って、理論としては自己矛盾は含まれていないにもかかわらず、実際の実験と比較する場合には、 T_K の評価に十分に注意を払う必要がある。

VI. むすび

これまで、金属中の局在スピンをめぐって、その挙動の複雑微妙さ、超伝導体の中で見られる多彩な振舞いについて議論を重ねてきた。それでは、もともと Kondo 効果の問題は固体電子論の中で、どんな位置を与えられていたのか。その枠組みの中で、超伝導体における Kondo 効果の問題はどのような側面を明るみに出したのか。このような目的意識の下に、固体内における電子相関という観点から、遍歴電子系の電子相関の現象と比較しつつ、その位置づけを行ないたい。すでに、才 II 章でも登場した電子相関という概念は、一般に、逆向きスピンを持つ 2 電子が電荷密度のゆらぎを小さくするために互いに避け合って運動する効果を意味する。遍歴電子系の場合には、この効果が空間全体に一様に分散しているのに対して、稀薄合金の場合では、それが 1ヶ所に集中して効くという違いがある。

たとえば、遍歴電子系における電子相関の現象を取扱う場合には、最も簡単な模型として、いわゆる Hubbard 模型がある。鉄族強磁性体や遷移金属化合物などの系を模型化したものであり、特に、縮退のないバンドに電子が各原子当り1ヶの割合で入っている場合を対象とすれば、この模型は異なる原子に属する局在 d 軌道間のとびうつり積分を与えることによつて、バンド構造(電子の運動のしかた)を指定する部分 H_0 と同一原子内の反平行スピン2電子間のクーロン相互作用 H_I との和で構成されている。ここでは、簡単のために、異なる原子に属する電子間のクーロン相互作用は無視する。

$$H = H_0 + H_I \quad (6-1)$$

$$H_0 = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} \quad (6-2)$$

$$H_I = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (6-3)$$

ここで、 i, j が最隣接であれば、 $t_{ij} = -t$ ($t > 0$)、それ以外の時は $t_{ij} = 0$ とおく。この模型では電子が原子上を渡り歩くことによつて、 H_0

の期待値を下げる事が出来るが、そうすると、同一原子上に2ヶの電子が来る確率が大きくなり、クーロンエネルギーが増すという機構になっている。従って、電子の動きやすさは t と U の兼ね合いで決まる。たとえば、 $U \gg t$ の場合には、電子は同じ向きのスピンの電子がいる所には、パウリ原理のため、また反対のスピンの電子のいる所には、大きなクーロンエネルギーのため行くことが出来ず、動けない。つまり、電子相剋の強い極限状態は絶縁体となる。この時、 H_I だけで決まる状態に H_0 を摂動論的に考慮すれば、一つの原子上に二つの電子がいる状態が混じるために、二次摂動の範囲内で、反強磁性状態が基底状態となる (Anderson の超交換相互作用)。逆に、 $t \gg U$ の場合には運動エネルギーの下がり方がクーロンエネルギーの上がりを上まわって、系は金属状態になると同時に、この極限では磁性は発生しない。また、 $t/U \sim 1$ の中間結合の領域では、たとえば系が金属状態

であっても、電子は強い相関の下に運動しているので、運動エネルギーの損を電子間の有効相互作用のエネルギーの得が上まわる場合には金属強磁性が出現し得る。実際、Fe, Co, Niなどの鉄族強磁性体はこの条件を満足していると考えられる。さらに、金属相であることの特徴は、たとえば、比熱が低温で温度に比例すること、そして、帯磁率が低温でPauli常磁性を示すことなどの現象において顕著であるが、電子相関の効果は一般に、これらの物理量を増大させる役割を持っている。このようにして、 t/U の値を連続的に変えてゆく時、ある値のところで、金属・非金属転移(Mott転移)が起こると考えられる。つまり、電子相関という観点に立つと、Andersonの超交換相互作用、金属強磁性、そしてMott転移の三現象は一環をなしていると言えることができる。

これに対して、前章まで議論してきた稀薄合金における局在モーメントの発生・消滅の

問題は局所的に起こる電子相関の現象であって、才II章で使った Anderson 模型は Hubbard 模型(6-1)を局所化したものに相当している。稀薄合金の場合には、電子相関の現象が原子的な規模で生起するために、巨視的な系で現われる相転移が見られず、基底状態は電子相関の強弱にかかわらず、常に、非磁性状態のままである点が遍歴電子系の場合との大きな違いである。しかし、類似点もある。Anderson 模型の s-d 混成効果によって、局在 d 準位にフェルミ面が出来るために、局在スピンの遍歴電子の性格を合わせ持つことである。この点に着目すれば、遍歴電子系の磁性を局在スピン模型の観点から攻めることも原理的には可能であると思われる。その意味からいっても、Anderson 模型の取扱いとその諸結果は、Hubbard 模型に発展させ得ると考えられる。

稀薄合金の物性の中で、超伝導体における Kondo 効果の研究は、Kondo 効果の問題に対して、本質的な寄与をもたらしたとは言えな

いまでも、対破壊効果として有効斥力効果という超伝導に固有な二つの基礎概念の組み合わせによって電子相関の現象を捉えてゆくところに意義がある。多彩な現象のオリジンは、つまり、これらの概念の組み合わせ方にあると言える。換言すれば、系に二つの特性パラメータ (T_{co} と T_K) が存在し、両者の大小関係に従って、不純物が磁性状態から非磁性状態へ連続的に移行してゆく。この移行現象において、局所的な電子相関の役割が、対破壊効果から有効斥力効果へと、多様な形態をとりながら、入れかわってゆく。これらの現象を、最も簡単な形で記述したのが、内挿理論であったと言える。理論の精密化などの点で、まだ、不十分な所が残されてはいるものの、ここに至って、Müller-Hartmann, Zittartz & Makiによって、その口火を切られた超伝導体における Kondo 効果の研究は一段幕落に達した感じがするように思われる。

感謝

最後に、多くの貴重な助言と有益な議論をしていただいた、碓井教授をはじめとするS研のスタッフの方々、そして、京大基研の長岡教授に深く感謝します。さらに、今日に至るまでの、S研若手諸氏の激励に深く感謝の意を表します。

参考文献

- [1] J. Kondo : Prog. Theor. Phys. 32 (1964) 37.
- [2] A.A. Abrikosov : Physics 2 (1965) 5.
- [3] H. Suhl : Phys. Rev. 138 (1965) A515,
Physics 2 (1965) 39,
Phys. Rev. 141 (1966) 483.
- [4] Y. Nagaoka : Phys. Rev. 138 (1965) A1112,
Prog. Theor. Phys. 37 (1967) 13.
- [5] W. Brenig & J. Zittartz : 'Magnetism V' edited by H. Suhl, page 185,
Academic Press (1973)
- [6] J. Zittartz & E. Müller-Hartmann : Z. Physik 212 (1968) 380.
- [7] K. Yosida & A. Okiji : Prog. Theor. Phys. 34 (1965) 505.
- [8] K. Yosida : Phys. Rev. 147 (1966) 223,
Prog. Theor. Phys. 36 (1966) 875.
- [9] A. Okiji : Prog. Theor. Phys. 36 (1966) 712.
- [10] A. Yoshimori : Phys. Rev. 168 (1968) 493.
- [11] A. Yoshimori & K. Yosida : Prog. Theor. Phys. 39 (1968) 1413.
K. Yosida & A. Yoshimori : ibid. 42 (1969) 753.
- [12] H. Ishii & K. Yosida : Prog. Theor. Phys. 38 (1967) 61.
H. Ishii : Prog. Theor. Phys. 40 (1968) 201.
- [13] A.A. Abrikosov & L. P. Gor'kov : Zh. Eksp. Teor. Fiz. 39 (1960) 1781,
Sov. Phys. JETP 12 (1961) 1243.
- [14] T. Soda, T. Matsuura & Y. Nagaoka : Prog. Theor. Phys. 38 (1967) 551.
- [15] M. Fowler & K. Maki : Phys. Rev. 164 (1967) 484.
- [16] H. Shiba : Prog. Theor. Phys. 40 (1968) 435.
- [17] J. Zittartz & E. Müller-Hartmann : Z. Physik 232 (1970) 11.
- [18] Y. Nagaoka & T. Matsuura : Prog. Theor. Phys. 46 (1971) 364.
- [19] E. Müller-Hartmann & J. Zittartz : Phys. Rev. Letters. 26 (1971) 428
- [20] E. Müller-Hartmann : 'Magnetism V' edited by H. Suhl, Chap. 12.
Academic Press (1973)

- [21] E. Müller-Hartmann & J. Zittartz : Solid State Comm. 11 (1972) 401,
Z. Physik 256 (1972) 366.
- [22] K. Maki : J. Low Temp. Phys. 6 (1972) 505.
- [23] P.W. Anderson & G. Yuval : Phys. Rev. B1 (1970) 1522,
J. Phys. C4 (1971) 607.
P.W. Anderson, G. Yuval & D.R. Hamann : Phys. Rev. B1 (1970) 4464,
Solid State Comm. 8 (1970) 1033.
P.W. Anderson : J. Phys. C3 (1970) 2436.
P.W. Anderson & G. Yuval : 'Magnetism V' edited by H. Shul. Chap 7.
- [24] M. Fowler & A. Zawadowski : Solid State Comm. 9 (1971) 471.
- [25] A.A. Abrikosov & A.A. Migdal : J. Low Temp. Phys. 3 (1970) 519.
- [26] K.G. Wilson : Collective Properties of Physical Systems, Nobel
Symposia 24, Academic Press (1974) 68,
Rev. Mod. Phys. 47 (1975) 773.
- [27] P. Nozières : J. Low Temp. Phys. 17 (1974) 31.
- [28] P.W. Anderson : Phys. Rev. 124 (1961) 42.
- [29] K. Yamada : Prog. Theor. Phys. 53 (1975) 970,
K. Yosida & K. Yamada : Prog. Theor. Phys. 53 (1975) 1286.
K. Yamada : Prog. Theor. Phys. 54 (1975) 316.
- [30] J.M. Luttinger & J.C. Ward : Phys. Rev. 118 (1960) 1417.
J.M. Luttinger : Phys. Rev. 119 (1960) 1153.
- [31] A. Sakurai : private communication
- [32] T. Matsunra & Y. Nagaoka : Solid State Comm. 18 (1976) 1583.
T. Matsunra & S. Ichinose & Y. Nagaoka : Prog. Theor. Phys. 57, No.3 (1977)
S. Ichinose : to be published in Prog. Theor. Phys.
- [33] M.J. Zuckermann : Phys. Rev. 140 (1965) A899.
- [34] K. Takanaka & F. Takano : Prog. Theor. Phys. 36 (1966) 1080.
- [35] K. Takanaka & T. Nagashima : Prog. Theor. Phys. 38 (1967) 291.
- [36] C.F. Ratto & A. Blandin : Phys. Rev. 156 (1967) 513.
- [37] A.B. Kaiser : J. Phys. C3 (1970) 410.
- [38] H. Shiba : Solid State Comm. 11 (1972) 1735,

Prog. Theor. Phys. 50 (1973) 50.

[39] G. B. Arnold : Phys. Rev. B10 (1974) 105.

[40] H. Shiba : Prog. Theor. Phys. 40 (1968) 435.

[41] A. I. Rusinov : Sov. Phys. JETP 29 (1969) 1101.

[42] A. N. Chaba & A. D. Singh Nagi : Can. J. Phys. 50 (1972) 1736.

[43] J. Sólyom & A. Zawadowski : Z. Physik 226 (1969) 116.

[44] R. Sundaram : J. Low Temp. Physics. 20 (1975) 117.

[45] H. Shiba : Prog. Theor. Phys. 54 (1975) 967.

J. Low Temp. Phys. 25 (1976) 587.

[46] N. F. Berk & J. R. Schrieffer : Phys. Rev. Letters. 17 (1966) 433.

[47] K. Maki : Physics. 1 (1964) 58.

~~[48] C. Caroli, M. Cyro~~

付録 A

ここでは、図5-8で描かれた4体のGreen関数 $B(T)$ を古典的スピオンについて計算する。すなわち、Shibaによつて、別のアプローチから、 $B(T)$ に相当する量が求まっているのであるが、我々の目的のためには、ファインマン・ダイアグラムによる摂動計算が便利である。結果は次の通りである。

$$B_{1-1} = -\frac{\pi N \rho}{2} T \sum_{\omega} \frac{|\omega| + |\Sigma(\omega)|}{\left[|\omega| + \frac{1}{\tau_s}\right]^4} \quad (A-1)$$

$$B_{1-2} = \frac{\pi N \rho}{2} T \sum_{\omega} \frac{\frac{n}{\pi \rho} \left[\pi N \rho S |\tau(\omega)|_c \right]^2}{\left[|\omega| + \frac{1}{\tau_s}\right]^4} \quad (A-2)$$

$$B_{1-3} = -\frac{\pi N \rho}{2} T \sum_{\omega} \frac{\frac{2n}{\pi \rho} \left[\pi N \rho S |\tau(\omega)|_c \right]^4}{\left[|\omega| + \frac{1}{\tau_s}\right]^4} \quad (A-3)$$

$$B_{1-4} = -\frac{\pi N \rho}{2} T \sum_{\omega} \frac{\frac{n}{\pi \rho} \left[\pi N \rho |t(\omega)|_c \right]^2}{\left[|\omega| + \frac{1}{\tau_s}\right]^4} \quad (A-4)$$

$$B_{1-5} = \frac{\pi N \rho}{2} T \sum_{\omega} \frac{\frac{4n}{\pi \rho} \left[\pi N \rho |t(\omega)|_c \right]^3}{\left[|\omega| + \frac{1}{\tau_s}\right]^4} \quad (A-5)$$

$$B_{1-6} = -\frac{\pi N \rho}{2} T \sum_{\omega} \frac{\frac{2n}{\pi \rho} \left[\pi N \rho |t(\omega)|_c \right]^4}{\left[|\omega| + \frac{1}{\tau_s}\right]^4} \quad (A-6)$$

$$B_{1-7} = -\frac{\pi N \rho}{2} T \sum_{\omega} \frac{\frac{4n}{\pi \rho} \left[\pi N \rho S |\tau(\omega)|_c \right]^2 \pi N \rho |t(\omega)|_c}{\left[|\omega| + \frac{1}{\tau_s}\right]^4} \quad (A-7)$$

$$B_{1-8} = -\frac{\pi N \rho}{2} T \sum_{\omega} \frac{\frac{8n}{\pi \rho} \left[\pi N \rho S |\tau(\omega)|_c \right]^2 \pi N \rho |t(\omega)|_c}{\left[|\omega| + \frac{1}{\tau_s}\right]^4} \quad (A-8)$$

$$B_{1-9} = \frac{\pi N \rho}{2} T \sum_{\omega} \frac{\frac{4n}{\pi \rho} \left[\pi N \rho S |\tau(\omega)|_c \right]^2 \left[\pi N \rho |t(\omega)|_c \right]^2}{\left[|\omega| + \frac{1}{\tau_s}\right]^4} \quad (A-9)$$

$$B_{1-10} = \frac{\pi N \rho}{2} T \sum_{\omega} \frac{\frac{8\eta}{\pi \rho} [\pi N \rho S |t(\omega)|_c]^2 [\pi N \rho |t(\omega)|_c]^2}{[|\omega| + \frac{1}{\tau_s}]^4} \quad (A-10)$$

(A-1) から (A-10) までを寄せ集めると、(全寄与を $B(T)$ と表わす)、4体の Green 関数は

$$B(T) = -\frac{\pi N \rho}{2} T \sum_{\omega} \frac{|\omega| + \frac{16\eta}{\pi \rho} [\pi N \rho S |t(\omega)|_c]^4}{[|\omega| + \frac{1}{\tau_s}]^4} \quad (A-11)$$

となる。ここで、 S -マトリックスのユニタリ-関係から導びかれる関係式

$$\pi N \rho |t(\omega)|_c [1 - \pi N \rho |t(\omega)|_c] = [\pi N \rho S |t(\omega)|_c]^2 \quad (A-12)$$

を用いた。さらに、自己エネルギーとして

$$\Sigma(\omega) = -i\eta N^2 \pi \rho [|t(\omega)|_c^2 + S^2 |t(\omega)|_c^2] \quad (A-13)$$

なる関係を使った。

付録 B

付録 B では、図 5-9 に示されている 4 体の Green 関数の代表的なダイアグラムの寄与を求める。計算結果は次の通りである。

Hartree-Fock タイプ

$$B_{(a-1)} = -\frac{\pi N \rho}{2} T \sum_{\omega} \frac{|\omega| \gamma_1(\omega)}{[|\omega| \gamma_2(\omega)]^4} \quad (B-1)$$

$$B_{(a-2)} = -\frac{N_i}{2} T \sum_{\omega} \frac{1}{[|\omega| \gamma_2(\omega)]^4} \cdot \frac{1}{(1+|\bar{\omega}|)^2} \quad (B-2)$$

$$B_{(a-3)} = 2 N_i T \sum_{\omega} \frac{1}{[|\omega| \gamma_2(\omega)]^4} \cdot \frac{1}{(1+|\bar{\omega}|)^3} \quad (B-3)$$

$$B_{(a-4)} = -N_i T \sum_{\omega} \frac{1}{[|\omega| \gamma_2(\omega)]^4} \cdot \frac{1}{(1+|\bar{\omega}|)^4} \quad (B-4)$$

$$B_{(a-5)} = 2 N_i \bar{\Phi}_1^2 T \sum_{\omega} \frac{1}{[|\omega| \gamma_2(\omega)]^2} \cdot \frac{1}{(1+|\bar{\omega}|)^3} \quad (B-5)$$

$$B_{(a-6)} = 4 N_i \bar{\Phi}_1^3 T \sum_{\omega} \frac{1}{|\omega| \gamma_2(\omega)} \cdot \frac{1}{(1+|\bar{\omega}|)^4} \quad (B-6)$$

$$B_{(a-7)} = -N_i \bar{\Phi}_1^4 T \sum_{\omega} \frac{1}{(1+|\bar{\omega}|)^4} \quad (B-7)$$

$$B_{(a-8)} = -4 N_i \bar{\Phi}_1 T \sum_{\omega} \frac{1}{[|\omega| \gamma_2(\omega)]^3} \cdot \frac{1}{(1+|\bar{\omega}|)^3} \quad (B-8)$$

$$B_{(a-9)} = 4 N_i \bar{\Phi}_1 T \sum_{\omega} \frac{1}{[|\omega| \gamma_2(\omega)]^3} \cdot \frac{1}{(1+|\bar{\omega}|)^4} \quad (B-9)$$

$$B_{(a-10)} = -4 N_i \bar{\Phi}_1^2 T \sum_{\omega} \frac{1}{[|\omega| \gamma_2(\omega)]^2} \cdot \frac{1}{(1+|\bar{\omega}|)^4} \quad (B-10)$$

(B-1) から (B-4) までの寄与を寄せ集めると (全部の寄与を B_1 とする), 主導項として, 次の結果を得る。

$$B_1 = -\frac{\pi N \rho}{2} T \sum_{\omega} \frac{|\omega| \left(1 + \frac{\eta}{4T\rho}\right)}{[|\omega| \eta_2(\omega)]^4} + \dots \quad (\text{B-11})$$

一方, (B-8) から (B-10) までを寄せ集めたものを, B_2 とすれば,

$$B_2 = -\frac{N_i}{2} \left[8\bar{\phi}_1 T \sum_{\omega} \frac{|\omega|}{[|\omega| \eta_2(\omega)]^3} \cdot \frac{1}{(1+|\omega|)^4} + 8\bar{\phi}_1^2 T \sum_{\omega} \frac{1}{[|\omega| \eta_2(\omega)]^2} \cdot \frac{1}{(1+|\omega|)^4} \right] \quad (\text{B-12})$$

以上の計算より, B_1 の才2項は $N_i/T_k T^2$ のオーダーを与えるのに対して, B_2 の才1, 2項はそれぞれ, $(N_i/T_k T^2) T \bar{\phi}_1$, $(N_i/T_k T^2) T T_k \bar{\phi}_1^2$ 等のオーダーとなる。従って, $T \ll T_k$ の条件が満足されている限り, B_2 は省略してよい。(B-5) ~~と~~ (B-6) も B_2 と同じ理由によって, 省略してよい。さらに, (B-7) は, せいぜい $(N_i/T_k T^2) (T/T_k)^2 \phi_1^4$ のオーダーを与えるに過ぎないので無視することができる。

non Hartree-Fock タイプ

ダイヤグラム (a-1) からの寄与は $\left(\frac{N_i}{T_k T^2}\right) \left(\frac{T}{T_k}\right)^2 \phi_1$ のオーダーであり, (a-2) からの寄与は $(N_i/T_k T^2) (T/T_k)^3 \phi_1^2$ のオーダーである。又, d 電子固有効相互作用の二本以上のねじれた線を持つタイプ of のダイヤグラムは, せいぜい, ねじれた線を持たないダイヤグラムと同程度の寄与を ~~もたらす~~ もたらすに過ぎない。従って, non Hartree-Fock タイプのグラフは $B(T)$ の主導項に寄与しないと結論される。

Fig. 5-8

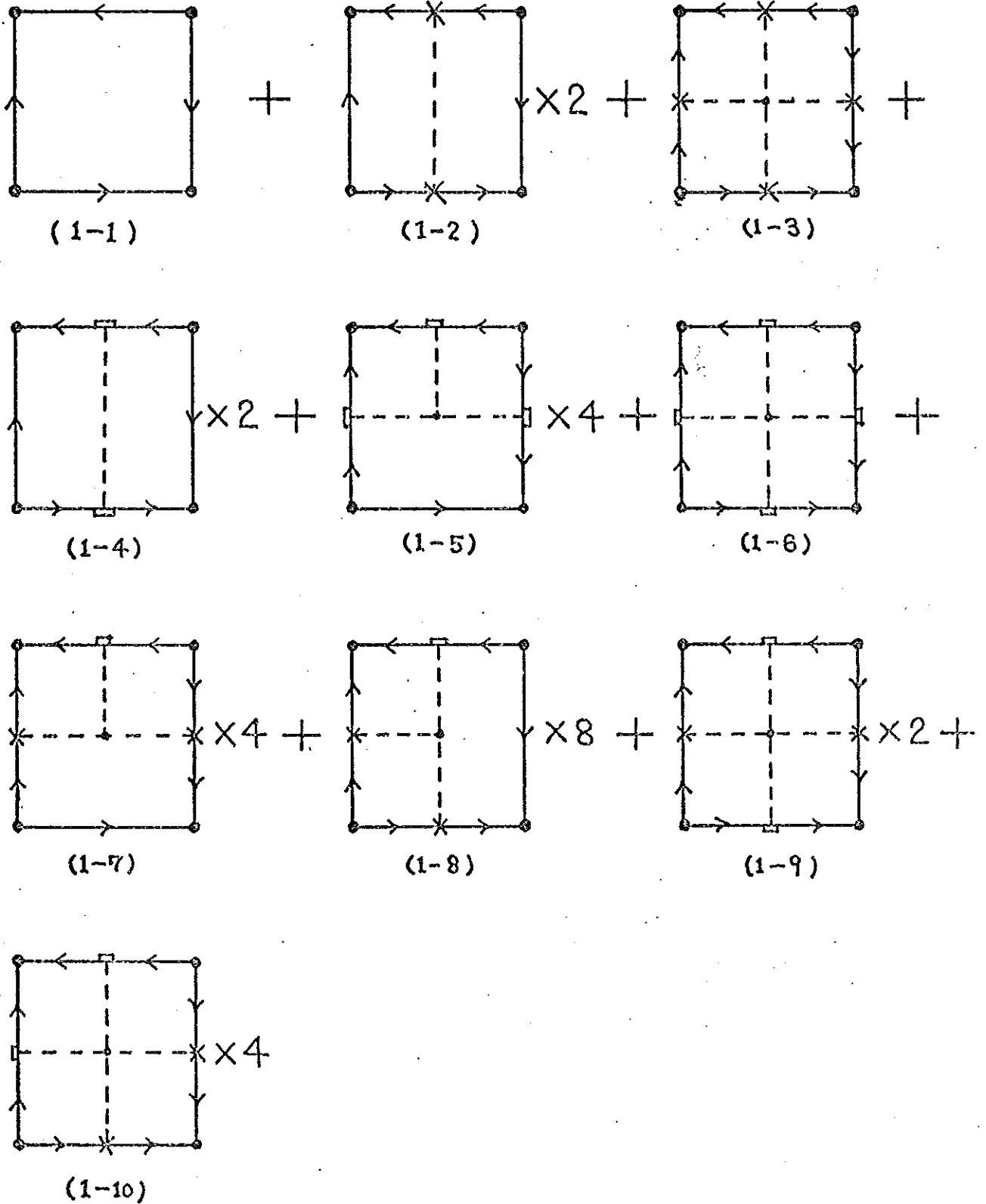
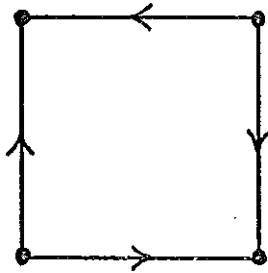
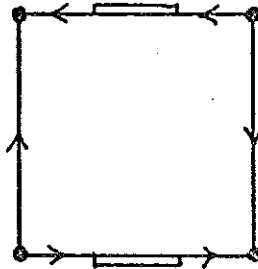


Fig. 2 ~~(a)~~ 5-9 (1)



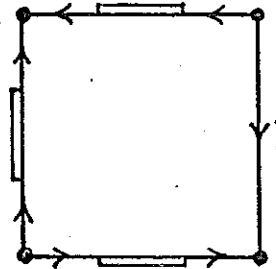
(a-1)

+



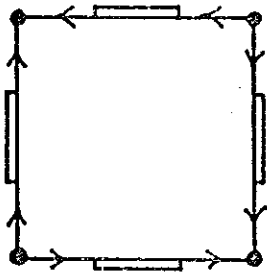
(a-2)

$\times 2$ +



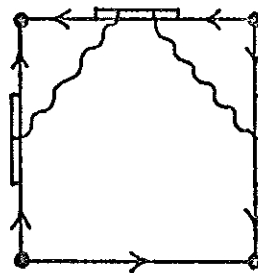
(a-3)

$\times 4$ +



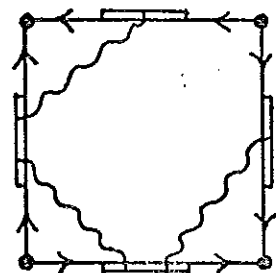
(a-4)

+



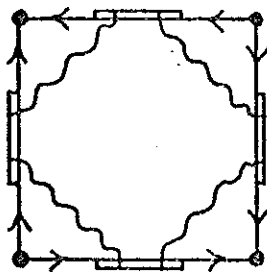
(a-5)

$\times 4$ +



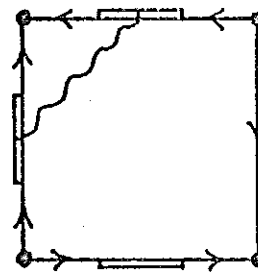
(a-6)

$\times 4$ +



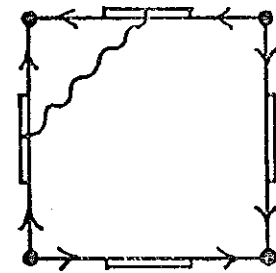
(a-7)

+



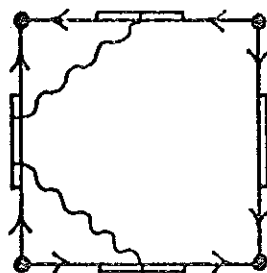
(a-8)

$\times 8$ +



(a-9)

$\times 4$ +



(a-10)

$\times 4$ +

Fig. 2 ~~(b)~~ 5-9 (2)

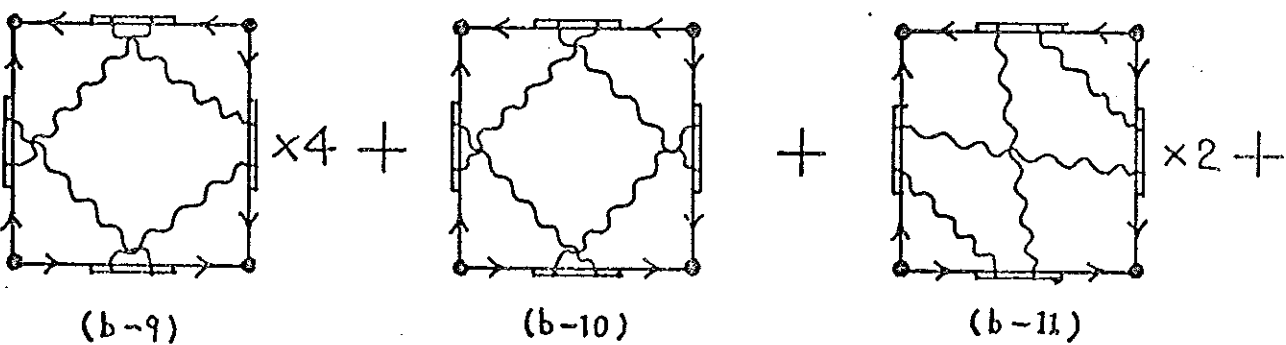
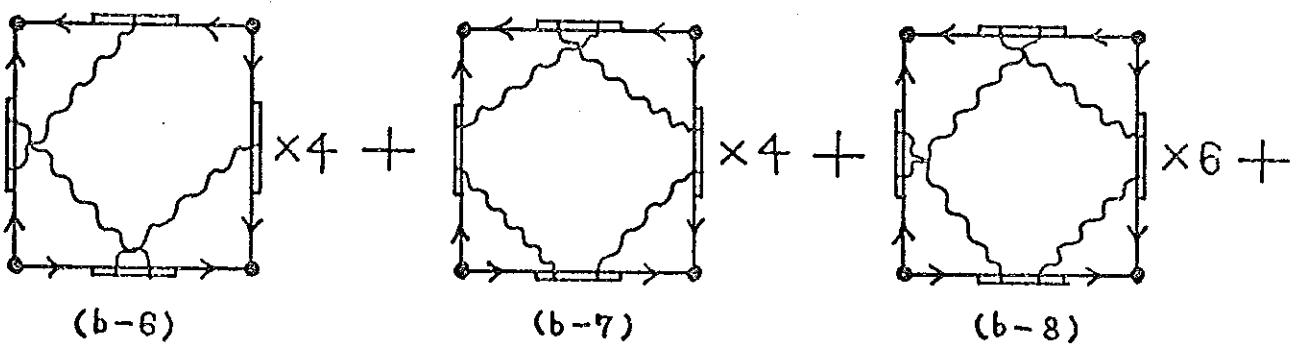
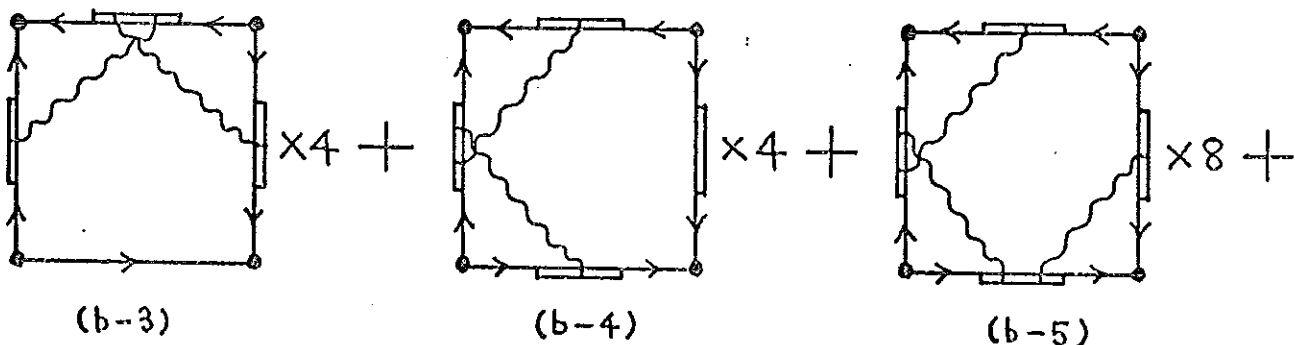
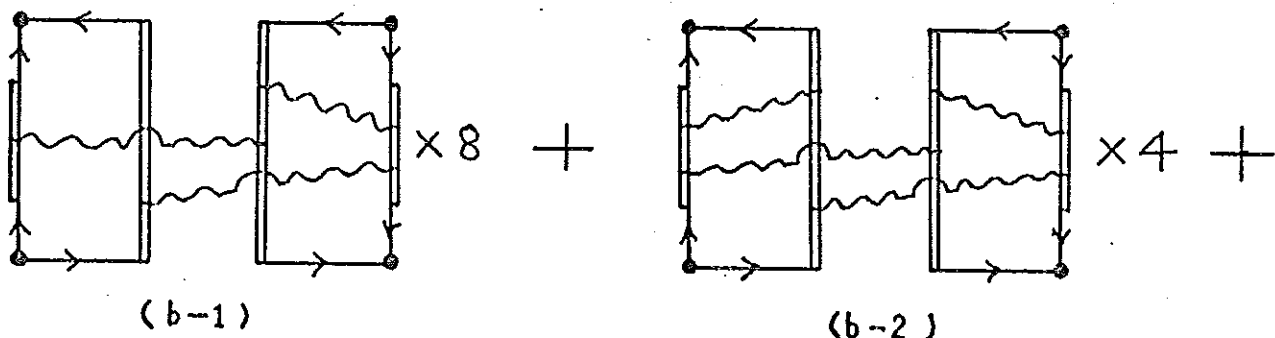
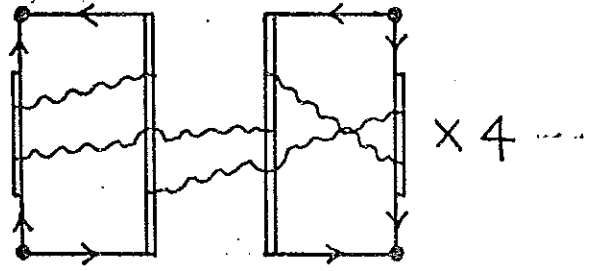
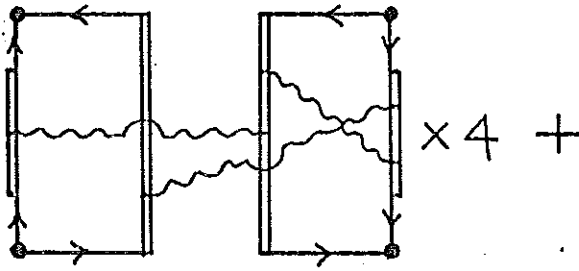


Fig. ~~2~~(b) 5-9 (3)



+ . . .

~~Fig. 4~~ Fig. 5-10

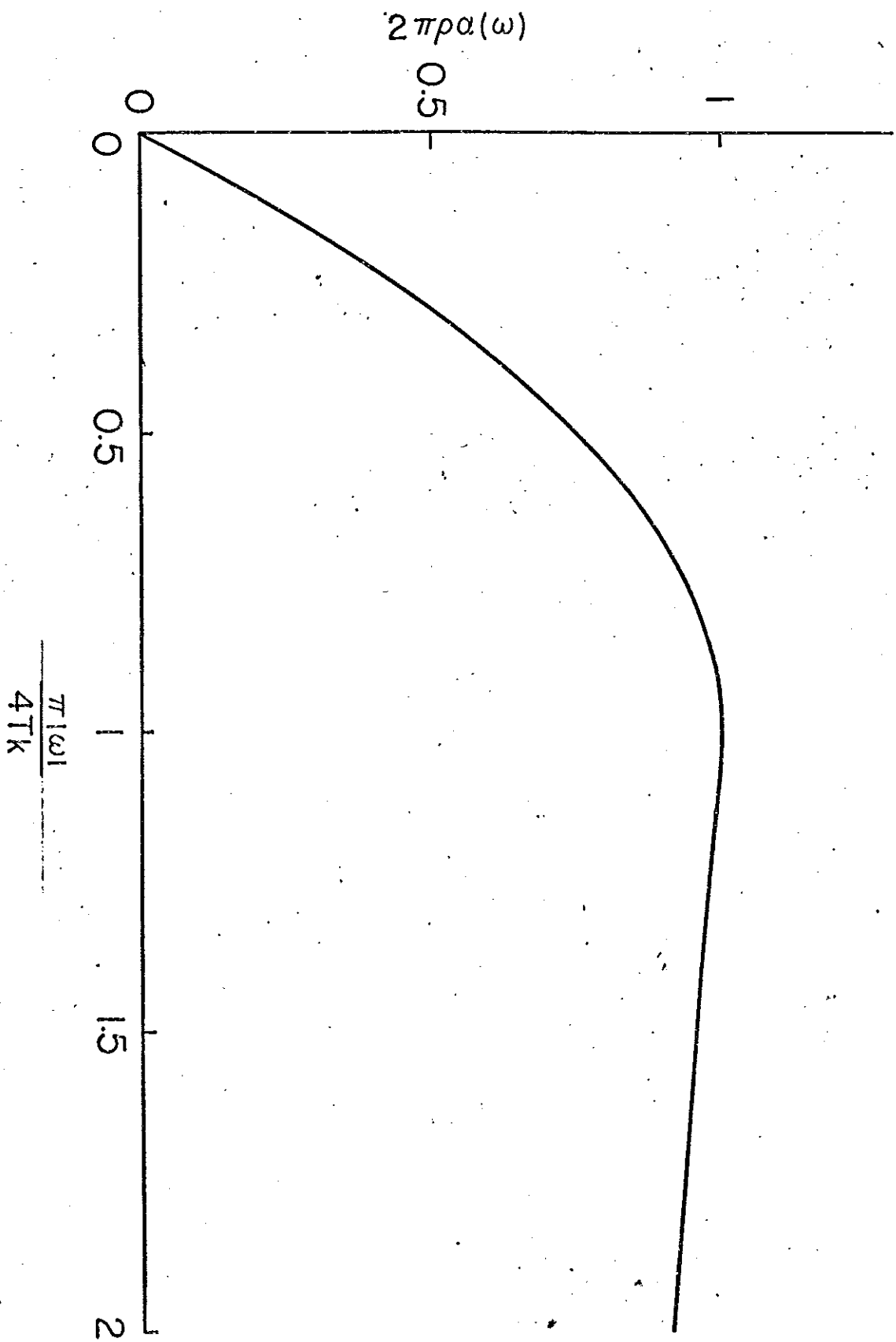


Fig. 85-11

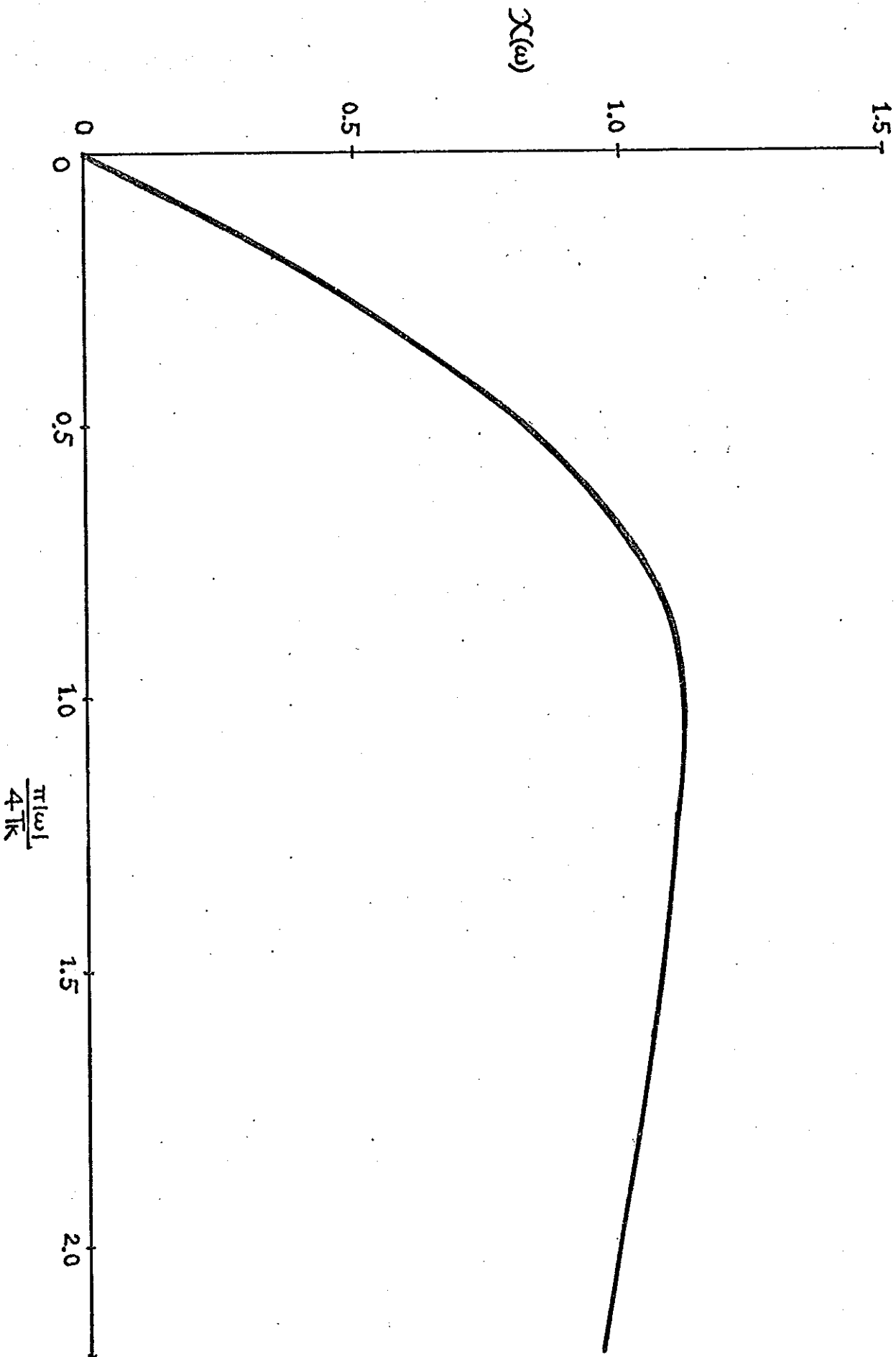


Fig.5-12

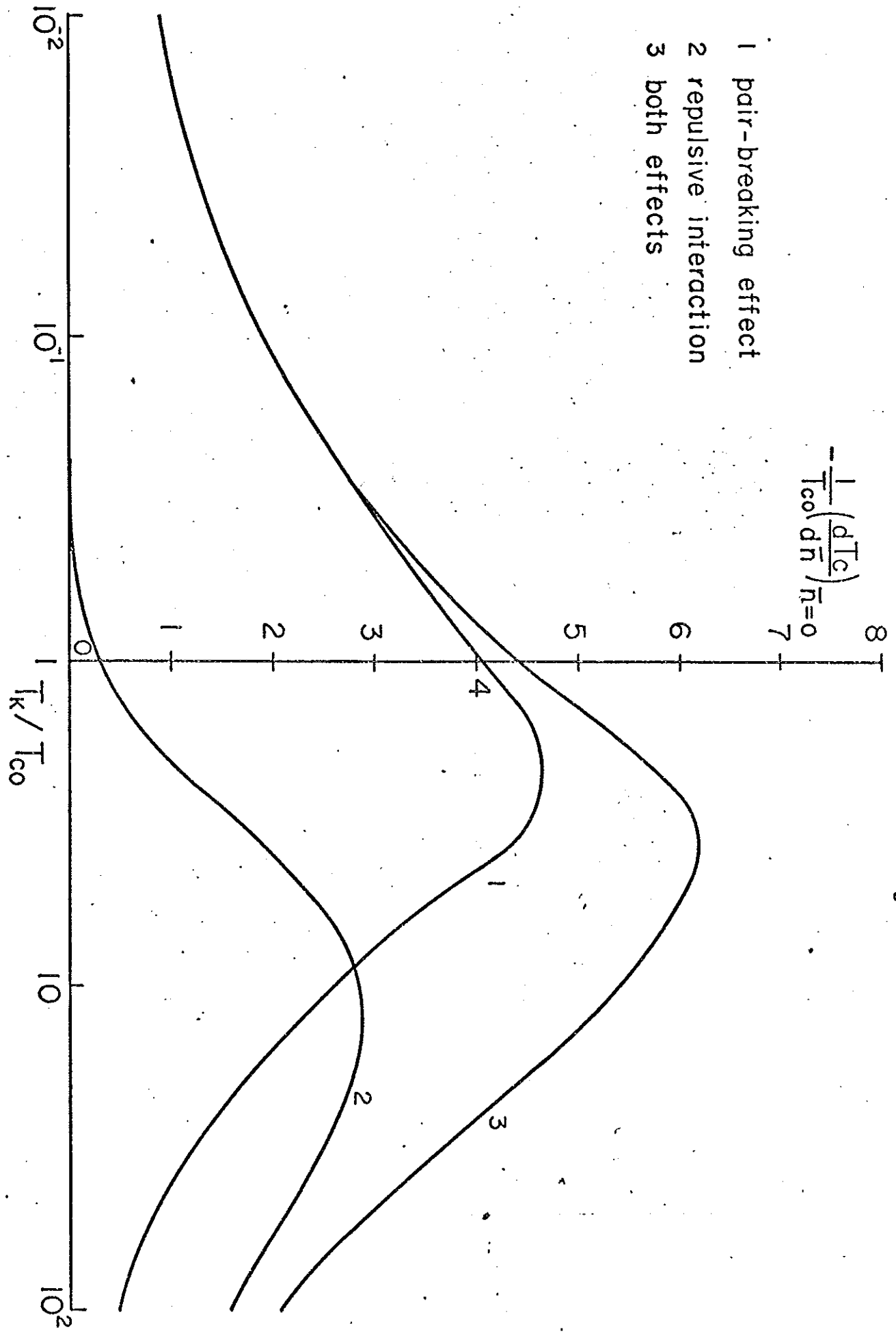


Fig. 5-13

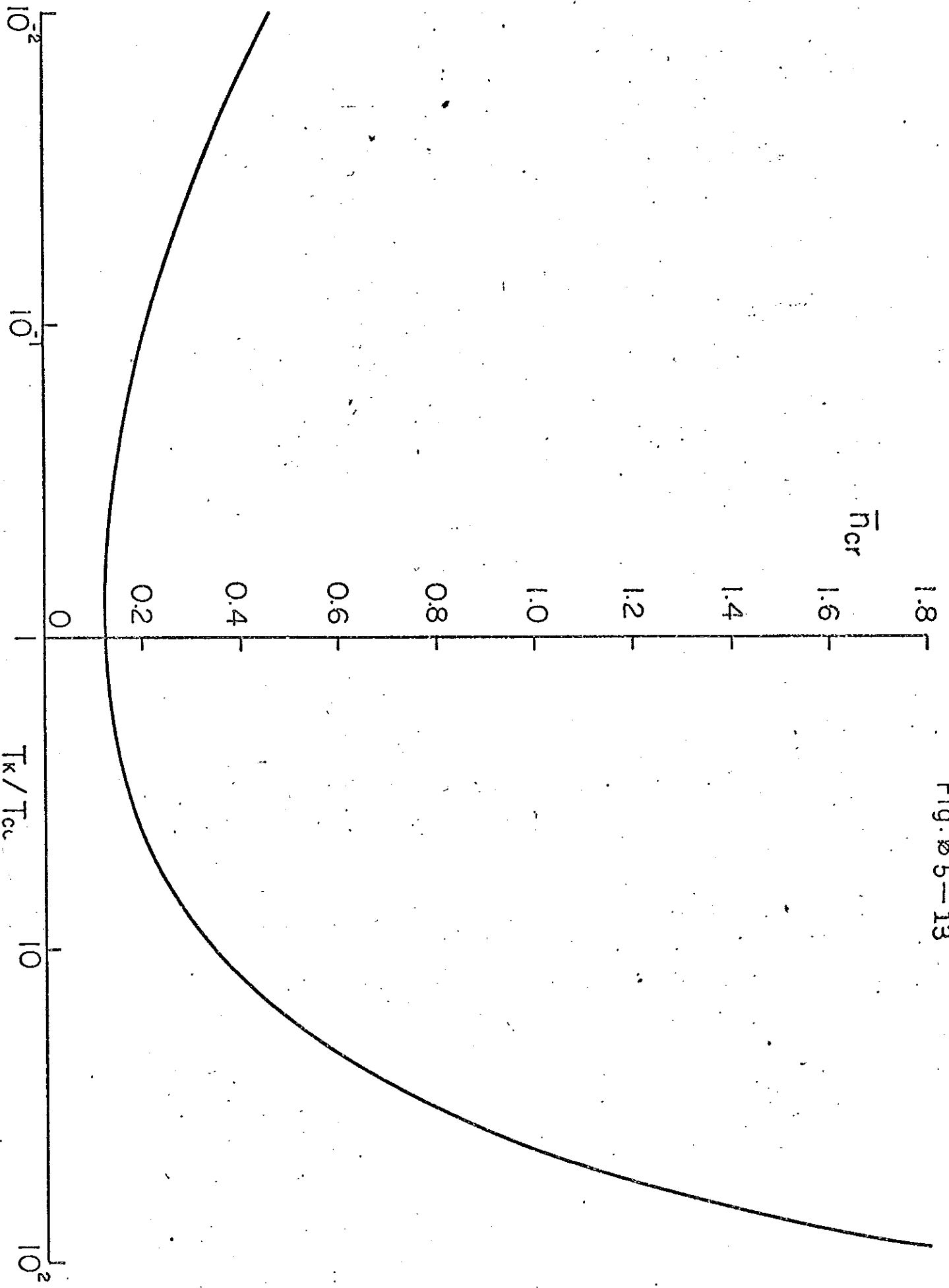


Fig. # 5-14

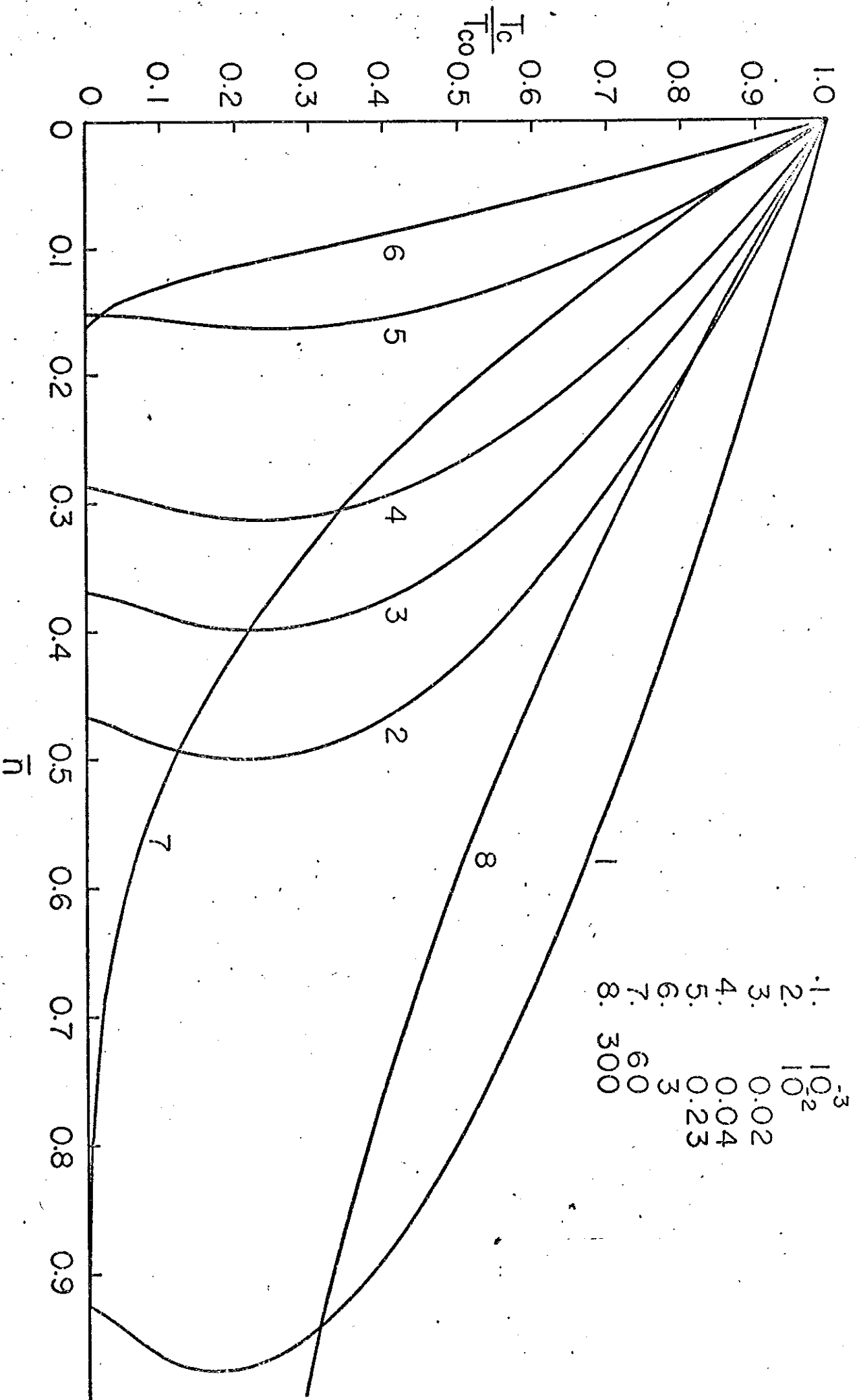
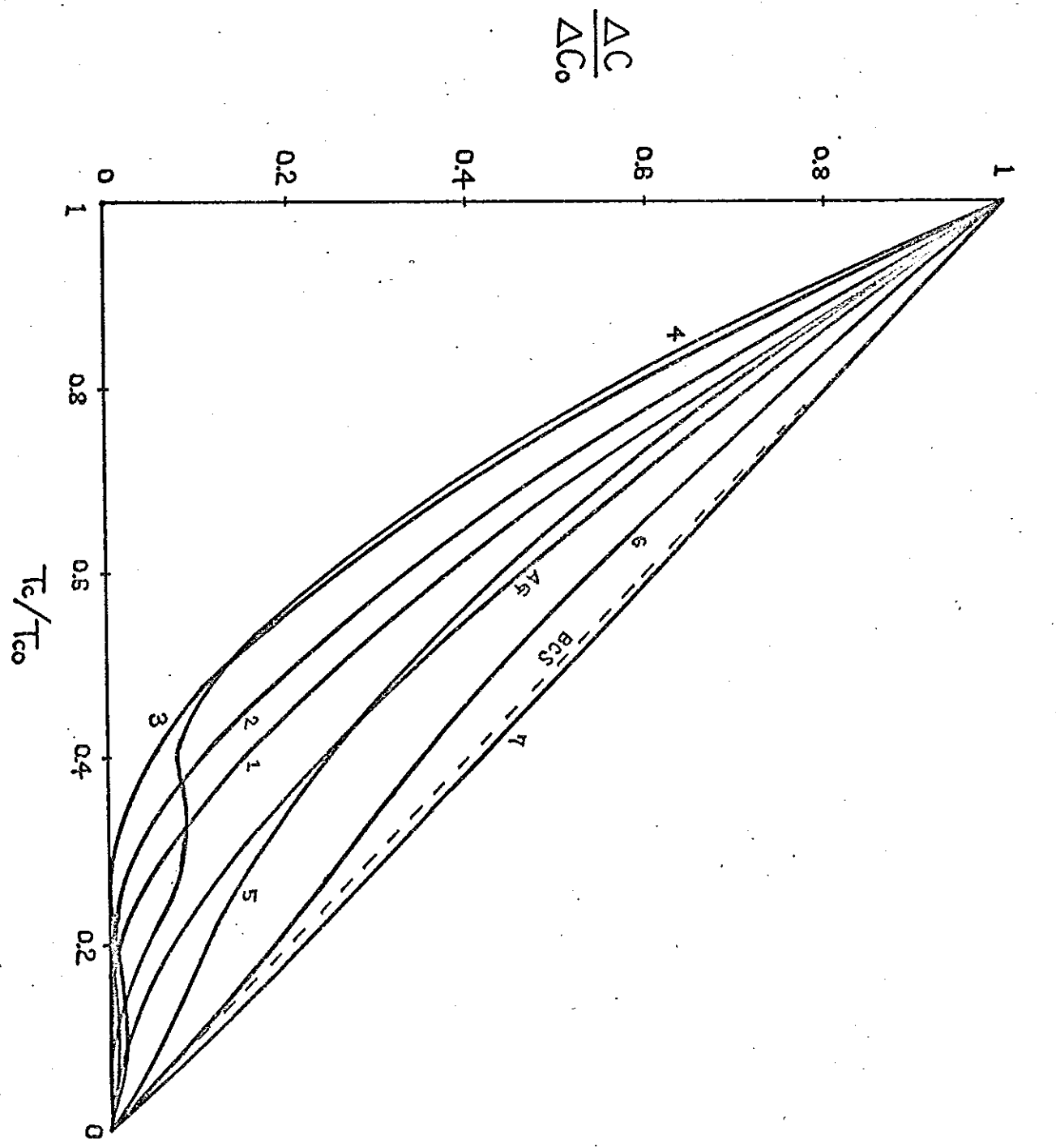


Fig. 5-15



- | | |
|--------------|--------------------|
| T_k/T_{c0} | 1 |
| | 1×10^{-5} |
| | 1×10^{-3} |
| | 1×10^{-1} |
| | 1 |
| | 3 |
| | 10 |
| | 100 |

- 1
2
3
4
5
6
7

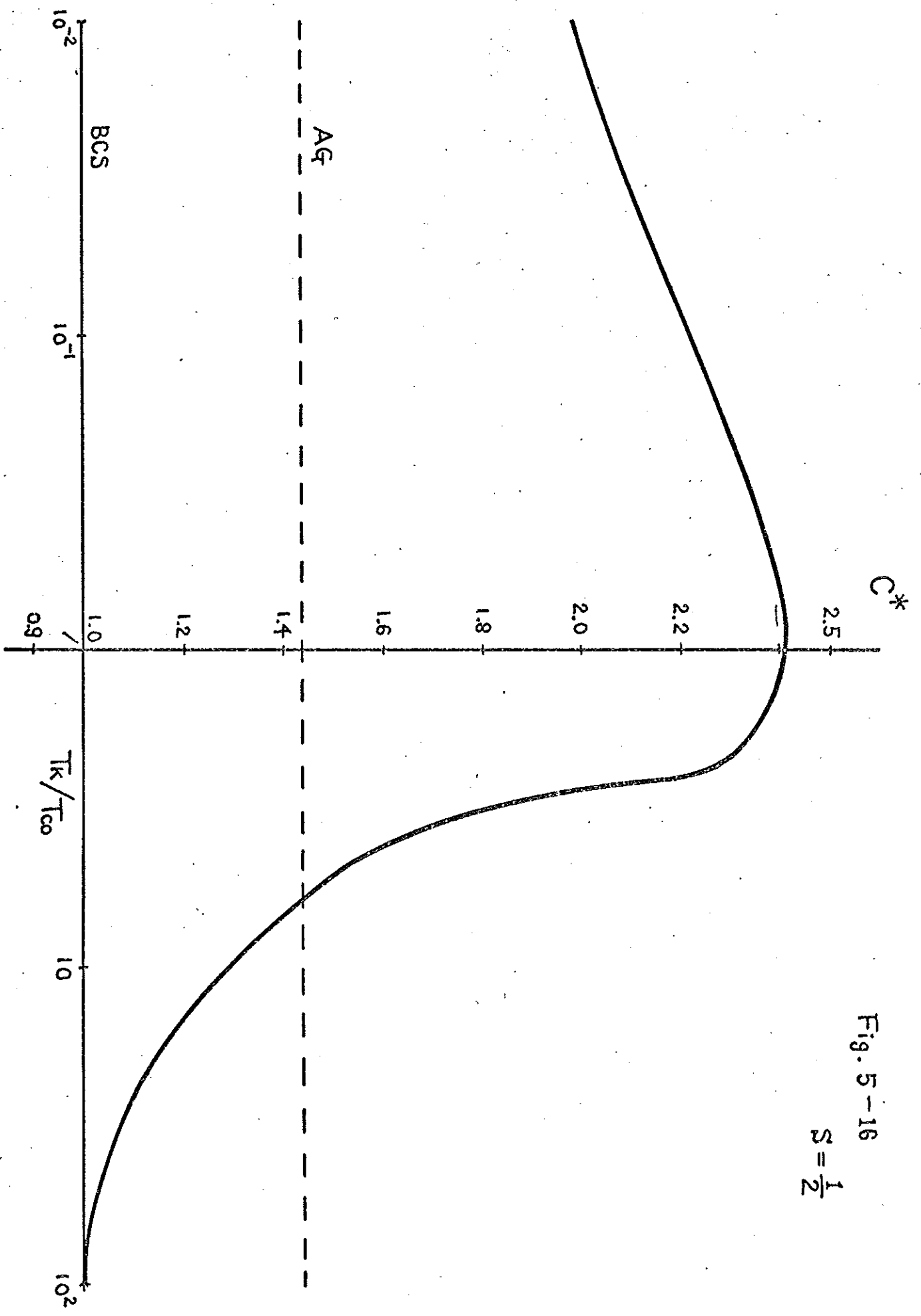


Fig. 5-16

$$s = \frac{1}{2}$$

Fig. 8 (a) 5-17 (a)

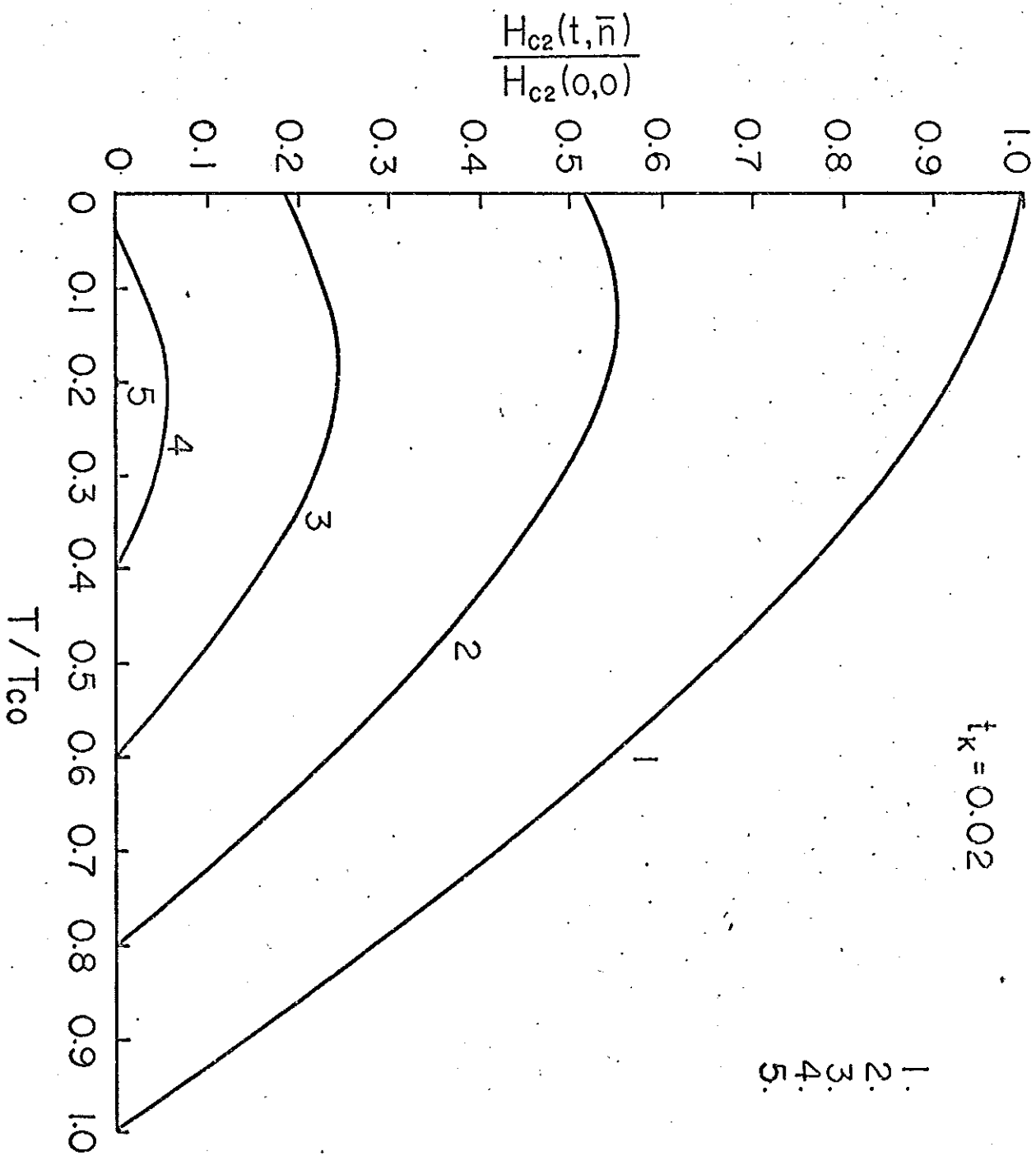


Fig. ~~84b~~ 5-17 (b)

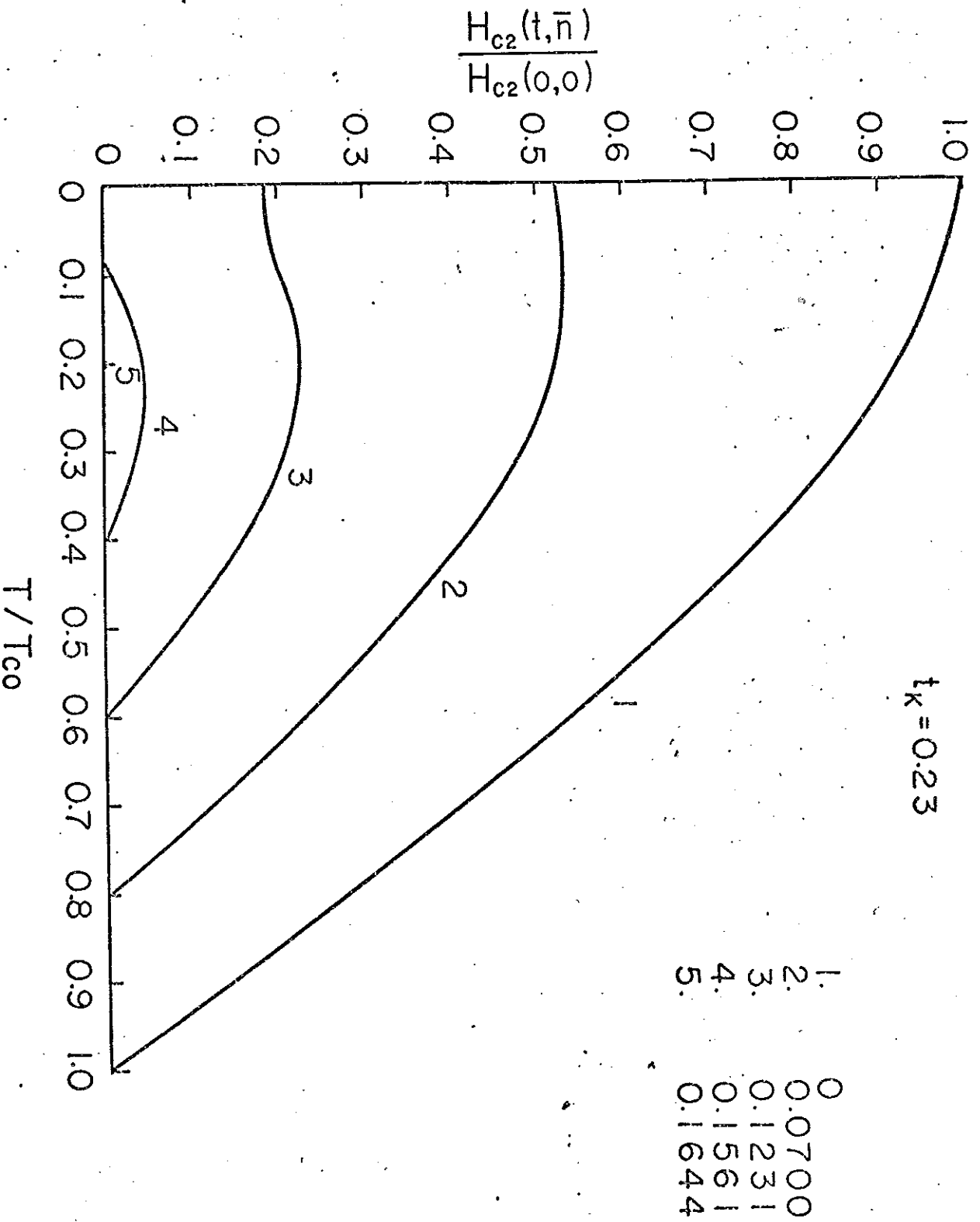


Fig. ~~8(c)~~ 5-17 (c)

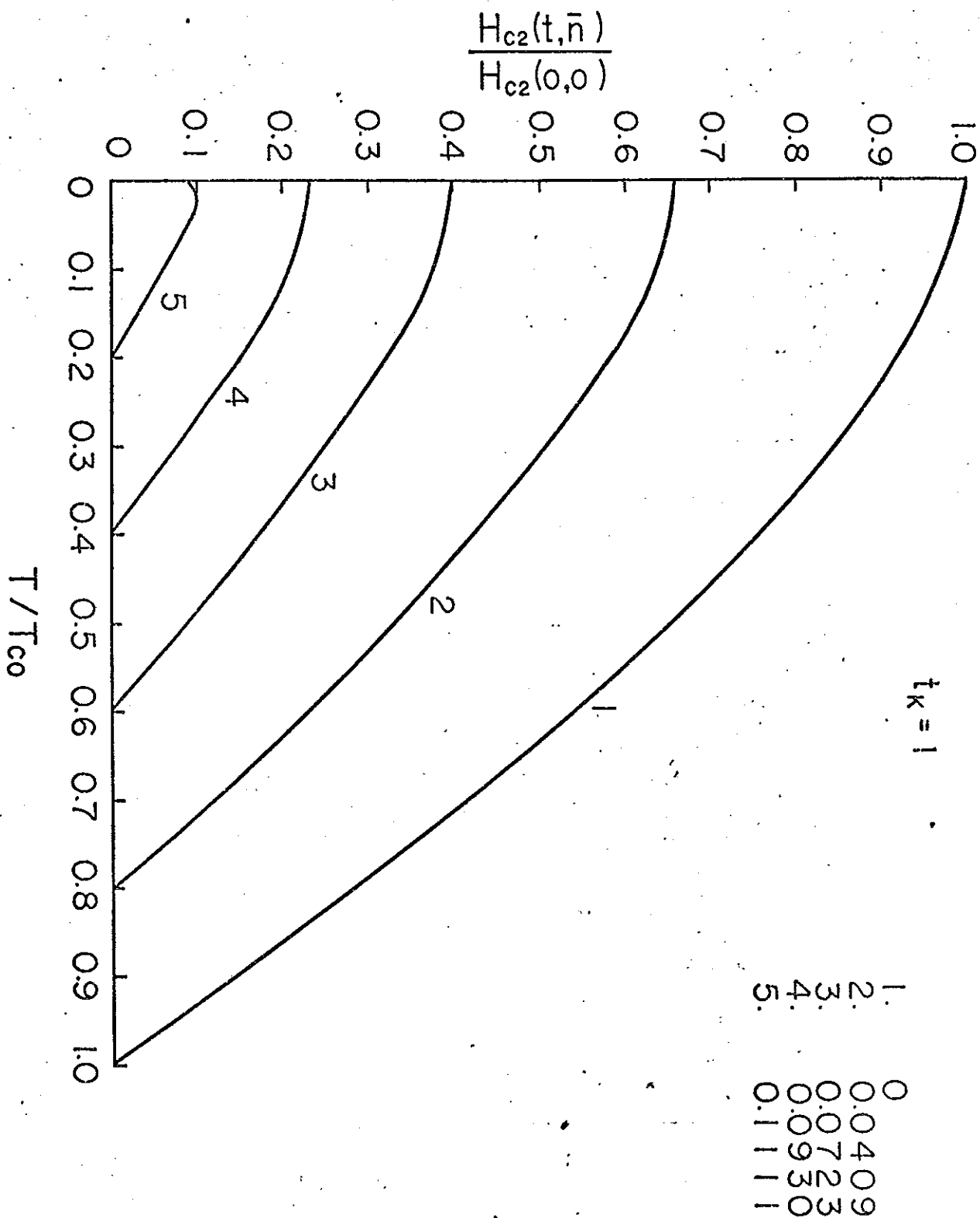


Fig. 8 ~~(a)~~ 5-17(d)

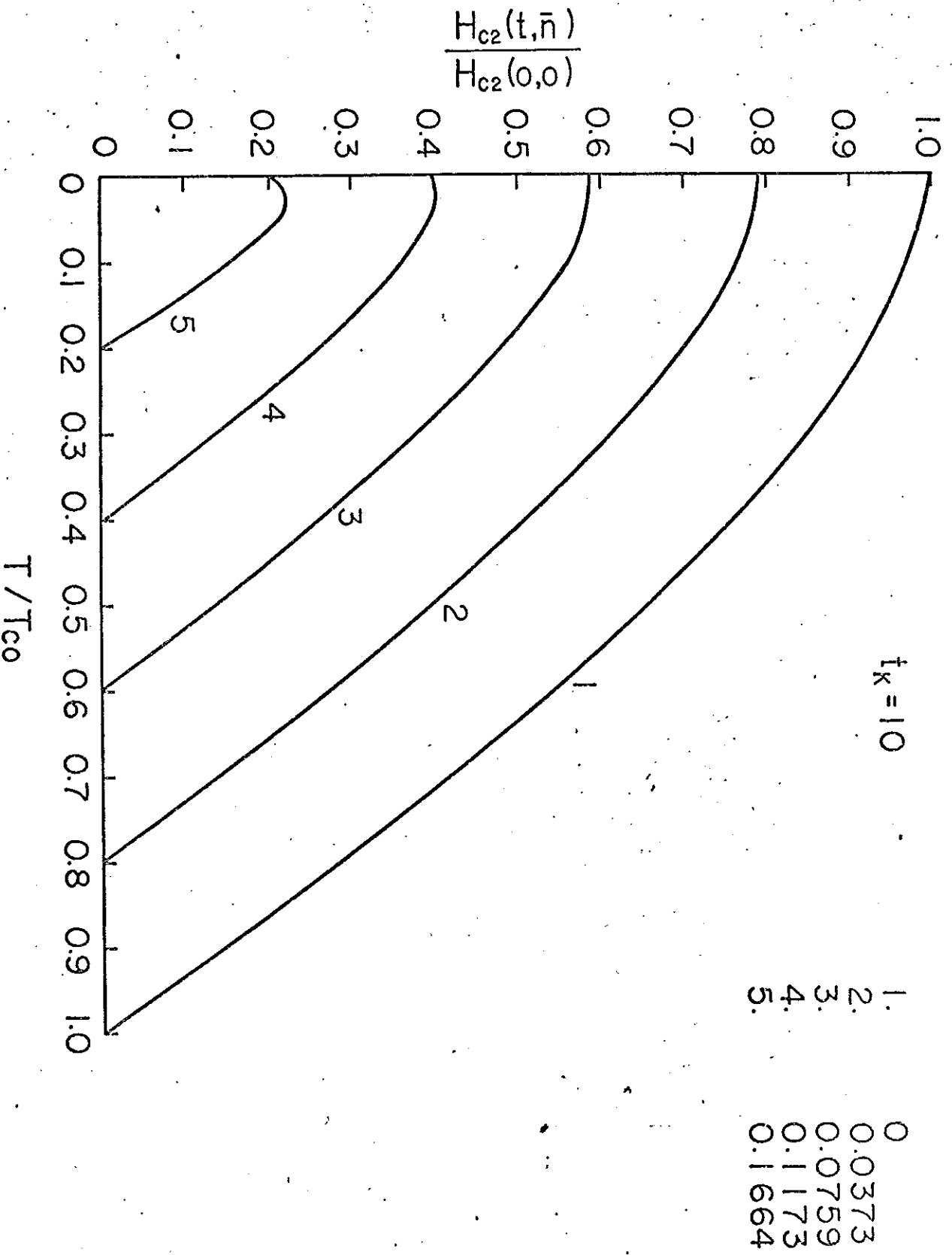


Fig. 8 (e) 5-17(e)

$t_K = 100$

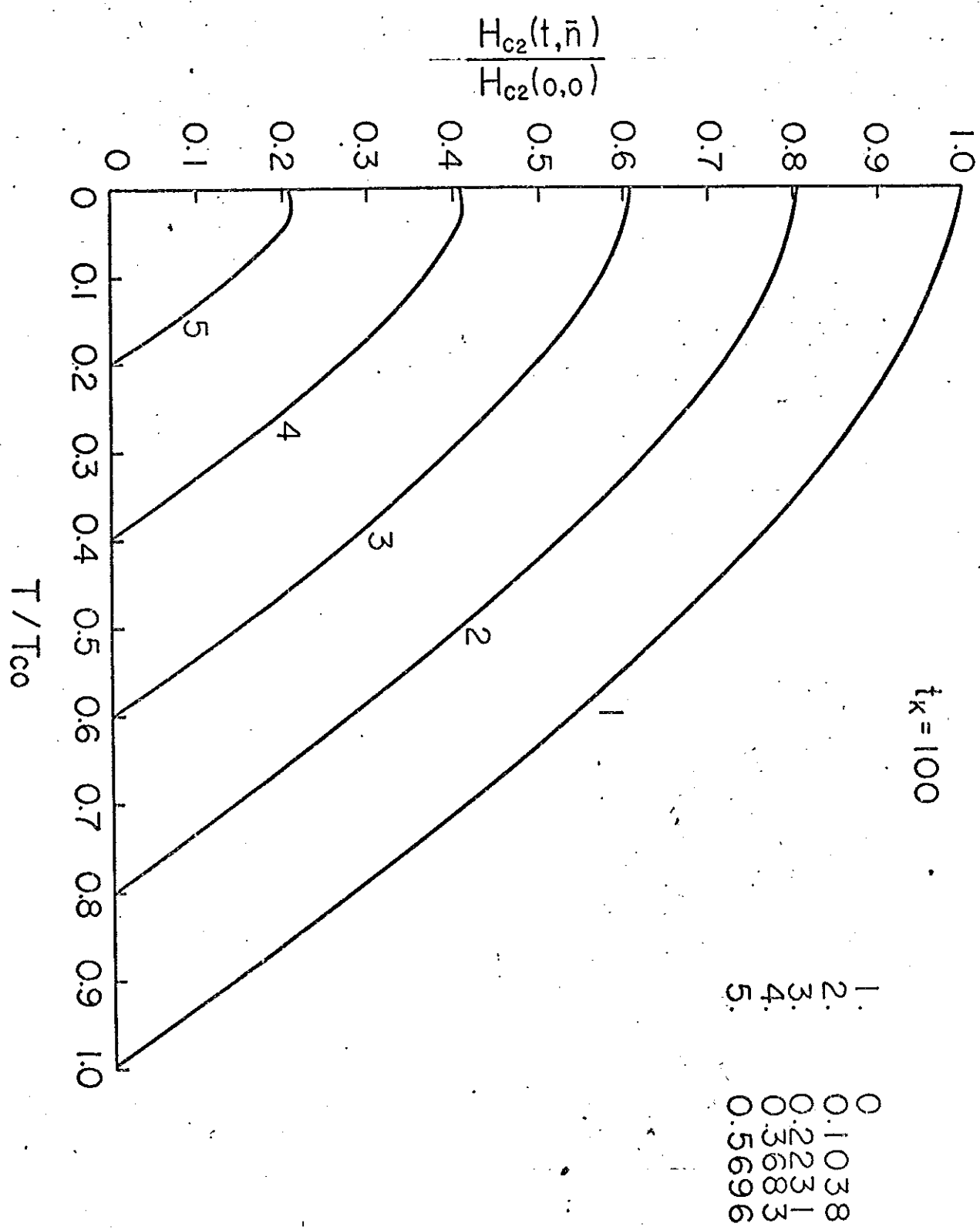


Fig. 5-18

