

報告番号	甲第	3608	号
------	----	------	---

学位論文
強相関電子系での不純物置換効果

1996年
出口憲

学位論文

強相関電子系での不純物置換効果

名大・理 S研 出口 憲

名古屋大学図書	
和	1250560

目次

1	研究の目的とその背景	1
1.1	Fermi 液体理論と 1 電子近似	1
1.2	バンド理論の破綻と電子相関	1
1.3	重い電子系と銅酸化物高温超伝導体	2
1.3.1	重い電子系	2
1.3.2	銅酸化物高温超伝導体	3
2	定式化	5
2.1	取り扱うモデル	5
2.2	Slave boson と pseudo fermion	7
2.3	$1/N$ 展開法	8
3	$1/N$ 展開法で得られている結果	11
3.1	Green 関数の定義	11
3.2	$O((1/N)^0)$ で定義される式	11
3.3	低温での結果	13
4	不純物散乱による効果	17
4.1	非磁性不純物のモデルへの取り入れ方	17
4.2	$O((1/N)^1)$ の T -matrix の導出	18
4.3	ユニタリティ極限の抵抗	22
5	d-p 模型における不純物効果	24
5.1	d-p 模型の非磁性不純物	24
5.2	低温での Anderson 格子模型と d-p 模型の対応	25
5.3	d-p 模型でのユニタリティ極限の散乱	26
5.4	非磁性不純物による局在磁気モーメント出現の可能性	27
6	まとめと今後の課題	34

1 研究の目的とその背景

本研究では、電子相関の強い系において非磁性不純物がどのような影響を与えるかを考察する。ここでは、本研究の背景と目的について述べる。

1.1 Fermi 液体理論と 1 電子近似

現実の物質は非常に多数の電子が相互作用を行う複雑な多体系である。特に、物性に重要な影響を与える電子の多体効果は、Fermi 粒子としての統計性および Coulomb 相互作用があるので厳密に解くことはほとんど不可能である。しかしながら、多くの金属では電子間の相互作用を無視した自由電子近似が成り立つ。自由電子ガスモデルを解くと、低温の比熱は温度に比例することや、帯磁率はほぼ一定値 (Pauli 常磁性) となるなどのことがわかるが、これは多くの現実の金属の性質を説明する。では、実際の金属中の電子間相互作用はどこに消えてしまったのだろうか？

このような金属中の電子の振る舞いを説明する有効な理論としては、Landau による Fermi 液体理論がある [1-4]。相互作用をしていない電子系に相互作用を断熱的に加えていくとき、途中で相転移などがなければ (具体的には準位交差が起きなければ)、相互作用がないときの状態と相互作用が導入された後の状態は 1 対 1 に対応する。この時、低エネルギー領域における 1 電子的な励起は、電子間の相互作用が繰り込まれた準粒子として扱える。その準粒子間には弱い相互作用が働くだけなので、自由電子近似の正当性が保証される。特に、励起エネルギーが 0 の極限では、これらが厳密であることが保証される。このようにして、通常の金属中の電子は Coulomb 相互作用を無視し、あたかも自由電子が格子点に位置するイオンからの周期ポテンシャルを感じて運動すると考えてよい。1 電子的なバンド理論が成功を収めた背景にも Fermi 液体理論があるといつてよい。Fermi 液体理論から得られる帰結としては、運動量分布が Fermi 面上で飛びを持つこと、比熱は温度に比例すること、準粒子間の相互作用による電気抵抗は温度の 2 乗に比例すること、などである。

1.2 バンド理論の破綻と電子相関

ところが、バンド理論から考えると導体であるはずなのに、実際には絶縁体となるような 3d 遷移金属酸化物 (MnO , FeO , CoO , VO_2 , V_2O_3) などが発見されはじめた [5]。これらの物質は、バンド理論で考えるとバンドの半分まで電子が詰まっていると考えられる。バンド理論によれば、バンドの半分まで電子が詰まっている物質は導体である。にもかかわらず、これらの物質は絶縁体として振る舞うのである。3d 軌道は波動関数の広がりが小さく、

電子間の Coulomb 相互作用が非常に強いと考えられる。バンドの半分まで電子が詰まった状態は、各格子点上に電子が 1 個存在するので電子は隣の格子点に飛び移ると Coulomb 相互作用を受けエネルギー的に損をする。このため、バンドの半分まで電子が詰まった状態 (ハーフ・フィールド) では、電子が移動しないほうがエネルギー的に得になる。このような電子間の相関によって絶縁体となった物質を Mott 絶縁体という。これらの系にホール (電子) を導入すると、ホール (電子) は動けるようになり金属状態となるので、ドーピングによって金属-絶縁体転移が生じる。しかし、ハーフ・フィールドに近いドーピング領域では電子相関が強いので通常の金属とは性質が大きく異なると考えられる。Mott 絶縁体は、Hubbard 模型 [6] によって記述されると考えられている。Mott 絶縁体のような電子間の相関が強い系では、もはや単純な 1 体的描像は成立せず、従来の 1 電子的なバンド理論は破綻する。

このような電子相関が強い物質を理論的に取り扱うことは難しい。単純な平均場 (Hartree-Fock) 近似では電子相関の効果が完全には取り込まれず、理論的には平均場近似を越える手法を考えなければならない。我々の研究室では、平均場近似を越えて相互作用を取り扱う手法として $1/N$ 展開法を用いている。本研究でも、この $1/N$ 展開法を用いて相関の強い電子系を取り扱う。この $1/N$ 展開の手法については後述する。

1.3 重い電子系と銅酸化物高温超伝導体

本研究で取り扱う相関の強い電子系は、重い電子系および銅酸化物高温超伝導体である。

1.3.1 重い電子系

Ce, Yb などの希土類元素や U などのアクチナイド元素を含む系には重い電子系と呼ばれる物質がある。これらの系では、低温での電子比熱が通常の金属の 100 倍から 1000 倍程度と非常に大きく、同様に帯磁率も通常の 100 倍から 1000 倍程度の値を示す。比熱および帯磁率は、Fermi 液体理論では Fermi 面上での電子の質量に比例するので、これらの電子系では電子の有効質量が 100 倍から 1000 倍程度になっていると考えられる。このような電子の有効質量の著しい増大の起源は強い電子間相互作用にあると考えられている。具体的には、Ce の 4f 電子軌道の Coulomb 相互作用の大きさはおよそ 10eV 程度である。

この系については様々な研究がなされている。高温領域では各サイトに f 電子が局在しており、帯磁率は Curie 則に従い、近藤効果 [7] 的な $\log T$ の電気抵抗を示す。一方、近藤温度 T_K 以下では、Coulomb 相互作用は繰り込まれて電子の有効質量を増大させ、反強磁性などの相転移がなければ、f 電子は遍歴しはじめて大きな Fermi 面を形成し Fermi 液体状態に到達する。低温で Fermi 液体状態に到達することは、de Haas-van Alphen 効果によ

る Fermi 面の測定, 比熱が温度に比例すること, 電気抵抗が温度の 2 乗に比例することなどにより確かめられている [4]. このような系を記述する理論的な模型としては Anderson 格子模型がある.

重い電子系の代表的な物質 CeCu_6 の Ce を La で置換したときの実験で興味深いことが報告されている [8]. La が多いときは Ce が磁性不純物となり近藤効果が見られる. このときの残留抵抗は, 不純物の Ce によるユニタリティ極限の散乱から生じることがわかる. Ce が多いときは, 低温になると重い電子系に特徴的な振る舞いが見られるが, La が不純物として働き残留抵抗が生じる. このときの残留抵抗も, Ce によるユニタリティ極限の散乱と同じ大きさを持つことが報告されている. La は 4f 電子を持たないので非磁性不純物として振る舞うはずであるが, それがユニタリティ極限を導くような強い散乱体として働いている. La が多く Ce が不純物のときも, Ce が多く La が不純物のときも, 不純物はユニタリティ極限の強い散乱体となり, 残留抵抗は 2 元合金の Nordheim 則に従う. 一方, 比熱・帯磁率などの熱力学量は Ce の濃度に比例することがわかっており, La からの寄与はほとんどない. これについては理論から幾つかの説明がなされている [9, 10]. 本研究では $1/N$ 展開法を用いた立場でこれらの現象を考察する.

1.3.2 銅酸化物高温超伝導体

銅酸化物高温超伝導体の発見 [11] 以来, 強相関物質に対する取り組みが本格化したといっても過言ではない. 具体的な物質としては, La_2CuO_4 (LSCO), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO), Nd_2CuO_4 などがある. これらの高温超伝導体の特徴は, 銅と酸素によって構成された CuO_2 面を含んでいることである. Cu の 3d 軌道は結晶場により縮退が解ける. このとき, エネルギー的に最も高い軌道は $3d_{x^2-y^2}$ である. Cu は $3d^9$ であるから, エネルギー的に一番高い $3d_{x^2-y^2}$ 軌道に電子が 1 個入っている. このことから, バンドの半分まで電子が詰まっているハーフ・フィルドなので導体となるはずだが, ホール (電子) をドーブしないときは絶縁体である. ハーフ・フィルドにおいて絶縁体であるのは, Cu サイト上の d 電子間の相関が強いためである. 絶縁体のときの基底状態は反強磁性である. 交換相互作用を考えると, 隣の Cu サイトにホール (電子) が移動して戻ってくる過程でエネルギーを得するためには, Pauli 原理からスピンの向きが逆向きであることが必要だからである. そういった意味で Mott 絶縁体と同じような性質を持っているが, O の $2p_x, 2p_y$ 軌道は Cu の $3d_{x^2-y^2}$ 軌道とエネルギー的に近いので $2p_{x,y}$ 軌道と $3d_{x^2-y^2}$ 軌道の混成が重要な役割を果たす. このことから電荷移動 (Charge-Transfer) 型の絶縁体と呼ばれている.

ホールのドーブは, La を Sr (LSCO の場合) などで置換, あるいは酸素量を増やす (YBCO の場合) ことで行われる. ドーブされたホール (電子) は, CuO_2 面内をほぼ 2 次的に伝導

する。これは電気抵抗の測定から確かめられる。このような低次元性は電子状態に影響を与えることが考えられる。LSCO の場合、ドーピング量が 5-25 % の範囲で超伝導に転移するが、ドーピングがこれ以下でも以上でも超伝導への転移は生じない。特に、ドーピング量が 15 % 程度で超伝導転移温度が最高になる。従来の超伝導体に比べて遥かに高い温度で超伝導に転移することは、従来の BCS 理論の枠組みでの電子間の引力をフォノンに求める説明を困難なものにする。超伝導対の対称性も s 波ではなく、d 波を支持する実験が圧倒的に多く、相関の強いときは d 波の方がエネルギー的にも得であるという予想と一致する。また、超伝導転移が生じる物質の金属状態も従来の金属とは大きく異なる。ホール係数の振る舞いや、電気抵抗が温度に比例していることは、金属状態が Fermi 液体理論で記述できないことを意味するものかもしれない [12]。

本研究で注目する事柄は、非磁性不純物である Zn など Cu サイトを置換していくと、置換量が数%に達しただけで超伝導状態が壊れて絶縁体に転移するという現象である [13-15]。特に、アンダードーピング側では帯磁率の測定や NMR の実験によって、非磁性不純物近傍に局在磁気モーメントがあらわれるということ [14]、オーバードープ側と異なる電子状態にあるのではないかということも指摘されている [15]。従来の s 波超伝導体では磁性不純物によって超伝導は壊れるが、非磁性不純物による影響は小さいとされていた。ところが、銅酸化物高温超伝導体においては、Zn などの非磁性不純物によって超伝導が壊れやすく、Ni などの磁性不純物では壊れにくい。これも超伝導対の対称性が s 波でなく d 波であることを意味するものであると考えられている。非磁性不純物による Cu サイト置換は残留抵抗を発生させるが、この時の残留抵抗値はユニタリティ極限のものとなる。この事情は重い電子系の場合と同様であるといえるが、非磁性不純物の周囲に局在磁気モーメントが現われるというのは注目に値する。そこで、本研究では重い電子系の解析で得られたユニタリティ散乱を用いて、d サイト置換効果による p ホールのユニタリティ散乱および局在磁気モーメントの発生の可能性について考察する。

2 定式化

2.1 取り扱うモデル

重い電子系を取り扱うモデルとして Anderson 格子模型を考える.

$$H = H_c + H_f + H_{cf}, \quad (1)$$

$$H_c = \sum_{\vec{k}, \sigma} \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} c_{\vec{k}\sigma}, \quad (2)$$

$$H_f = \sum_{i, \sigma} \varepsilon_f a_{i\sigma}^{\dagger} a_{i\sigma} + \sum_i U_f a_{i\uparrow}^{\dagger} a_{i\uparrow} a_{i\downarrow}^{\dagger} a_{i\downarrow}, \quad (3)$$

$$H_{cf} = \frac{1}{\sqrt{N_L}} \sum_{i, \vec{k}, \sigma} (V_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} a_{i\sigma}^{\dagger} c_{\vec{k}\sigma} + \text{h.c.}). \quad (4)$$

ここで, $c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger}, c_{\vec{k}\sigma}$ は波数 \vec{k} , スピン σ をもつ伝導電子の生成 (消滅) 演算子, $a_{i\sigma}^{\dagger}, a_{i\sigma}$ は i サイトのスピン σ を持つ f 電子の生成 (消滅) 演算子, $\varepsilon_{\vec{k}}$ は波数 \vec{k} の伝導電子のエネルギー, ε_f は f 電子の局在準位, $V_{\vec{k}}$ は伝導電子と f 電子の混成エネルギー, U_f は f 電子間のオンサイトの Coulomb 反発エネルギーである. エネルギーの原点は化学ポテンシャルに取ってある. 重い電子系としてランタノイドを念頭に置いたので, 局在軌道の電子は f 電子とした. また, 軌道の縮重度は無視してあるが, 後の考察で取り入れることにする.

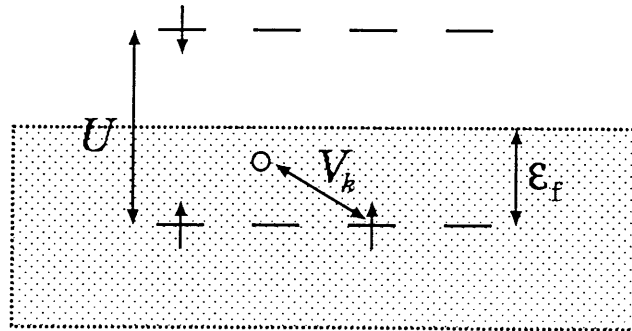


図 1: Anderson 格子模型の模式図.

また, Anderson 格子模型は高温超伝導体の CuO_2 面を記述する d - p 模型と基本的に等価である.

$$H = H_p + H_d + H_{dp}, \quad (5)$$

$$H_p = \sum_{\vec{k}, \alpha, \sigma} \varepsilon_p p_{\vec{k}\alpha\sigma}^{\dagger} p_{\vec{k}\alpha\sigma}, \quad (6)$$

$$H_d = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_d d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + \sum_i U_d d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\downarrow}^\dagger d_{i\downarrow} d_{i\uparrow}, \quad (7)$$

$$H_{dp} = \frac{1}{\sqrt{N_L}} \sum_{i,\vec{k},\alpha,\sigma} (V_{\vec{k}\alpha} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} d_{i\sigma}^\dagger p_{\vec{k}\alpha\sigma} + \text{h.c.}), \quad (8)$$

$$V_{\vec{k}\alpha} = 2ti \sin \frac{k_\alpha a}{2}. \quad (9)$$

ここで、 $\alpha = x, y$ で、 $p_{\vec{k}\alpha\sigma}^\dagger, p_{\vec{k}\alpha\sigma}$ は波数 \vec{k} 、スピン σ を持った $2p_\alpha$ ホールの生成 (消滅) 演算子、 $d_{i\sigma}^\dagger, d_{i\sigma}$ は i サイトのスピン σ を持った $3d_{x^2-y^2}$ ホールの生成 (消滅) 演算子、 ε_p は $2p$ 軌道の準位、 ε_d は $3d_{x^2-y^2}$ 軌道の準位、 $V_{\vec{k}\alpha}$ は $2p_\alpha$ ホールと $3d_{x^2-y^2}$ ホールの混成エネルギー、 t は $2p_\alpha$ 軌道と $3d_{x^2-y^2}$ 軌道のトランスファー、 U_d は d 電子間の Coulomb エネルギーである。

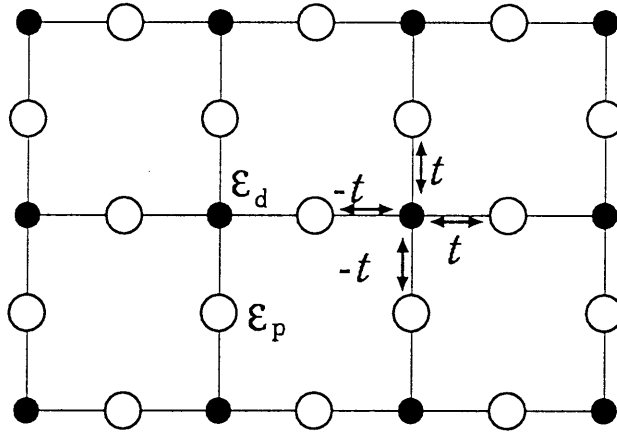


図 2: d-p 模型の模式図. 黒丸が Cu, 白丸が O で, CuO_2 面を示す. Cu と O の間のトランスファーの符号が異なっているのは, $d_{x^2-y^2}$ と $p_{x,y}$ の波動関数の符号による.

Anderson 格子模型と d-p 模型の間には,

Anderson 模型		d-p 模型
伝導電子	\leftrightarrow	p ホール
f 電子	\leftrightarrow	d 電子
$V_{\vec{k}}$	\leftrightarrow	$V_{\vec{k}\alpha}$

という関係があることがわかる. Anderson 格子模型と d-p 模型とは対応関係があるので基本的な式の形は同じであるが, 現実の物質に対するパラメーターの領域が違うので得られる性質は異なる. 特に, Anderson 格子模型の場合は伝導電子のバンドが十分に広く, その中に f 準位がある領域を考えるが, d-p 模型の場合は p ホールの準位よりも十分に深くに d 準位がある領域を考える.

2.2 Slave boson と pseudo fermion

強相関極限 $U_d, U_f \rightarrow \infty$ では, d,f 電子が 2 個詰まった状態は実現せず, 電子は 0 個か 1 個詰まった状態しか実現しない. このような, 強相関極限を取り入れるために slave boson 演算子 b_i^+, b_i , pseudo fermion 演算子 f_i^+, f_i を導入する. slave boson は 4f (3d) 電子が 0 個の状態 $4f^0$ ($3d^0$) を表わし, pseudo fermion は 4f (3d) 電子が 1 個存在する状態 $4f^1$ ($3d^1$) を表わす仮想的な粒子である. これらの仮想的な粒子の演算子 $f_{im}^+, f_{im}, b_i^+, b_i$ と実際の粒子の演算子 $a_{i\sigma}^+, a_{i\sigma}$ ($d_{i\sigma}^+, d_{i\sigma}$) の間には, 次のような関係が成立する.

$$a_{i\sigma}^+ \leftrightarrow f_{i\sigma}^+ b_i, \quad a_{i\sigma} \leftrightarrow b_i^+ f_{i\sigma}. \quad (10)$$

4f (3d) 電子を 1 個生成することは, $4f^0 \rightarrow 4f^1$ ($3d^0 \rightarrow 3d^1$) に相当する. いま, Coulomb 斥力は無限大なので, これ以外の状態の遷移は考える必要はない. これは, $4f^0$ ($3d^0$) の状態を消し (slave boson を消す), $4f^1$ ($3d^1$) の状態を作る (pseudo fermion を作る) ことに相当するので, (10) 式のような関係が得られる. ただし, 次のような局所拘束条件を付けねばならない.

$$Q_i = b_i^+ b_i + \sum_{\sigma} f_{i\sigma}^+ f_{i\sigma} = 1. \quad (11)$$

この条件は, $4f^0$ ($3d^0$) か $4f^1$ ($3d^1$) のどちらかの状態しか実現しないことを意味する. slave boson, pseudo fermion を用いて (1) 式を書き換えると,

$$H = H_c + H_f + H_{cf}, \quad (12)$$

$$H_c = \sum_{\vec{k}, \sigma} \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^+ c_{\vec{k}\sigma}, \quad (13)$$

$$H_f = \sum_{i, \sigma} \varepsilon_f f_{i\sigma}^+ f_{i\sigma}, \quad (14)$$

$$H_{cf} = \frac{1}{\sqrt{N_L}} \sum_{i, \vec{k}, \sigma} (V_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} f_{i\sigma}^+ b_i c_{\vec{k}\sigma} + \text{h.c.}). \quad (15)$$

ただし, (11) 式の条件がつく. d-p 模型でも同じ置き換えをすればよい.

(12) 式を (11) 式の条件のもとで解く方法は Coleman[16] によって与えられている. (11) 式の条件を入れるために, 仮想的な化学ポテンシャル λ_i を導入する.

$$H_{\lambda} = H + \sum_i \lambda_i Q_i. \quad (16)$$

この Hamiltonian を用いて, 物理量 O の期待値は次のように計算される.

$$\langle O \rangle = \lim_{\{\lambda_i\} \rightarrow \infty} \frac{\langle O \prod_i Q_i \rangle_{\lambda}}{\langle \prod_i Q_i \rangle_{\lambda}}, \quad (17)$$

$$\langle O \rangle_{\lambda} = \frac{\text{Tr}[O e^{\beta H_{\lambda}}]}{\text{Tr}[e^{\beta H_{\lambda}}]}. \quad (18)$$

この操作により、 $Q_i = 1$ の物理的に意味のある状態を取り出すことができる。ここで、混成項 H_{cf} を摂動として扱う。

$$H_\lambda = H_\lambda^{(0)} + H_{cf}, \quad (19)$$

$$H_\lambda^{(0)} = H_c + H_f + \sum_i \lambda_i Q_i. \quad (20)$$

$\lambda_i \rightarrow \infty$ の操作をする前では、摂動展開は通常の Feynman ダイアグラムを用いることができる。

2.3 $1/N$ 展開法

(1),(5) 式を slave boson, pseudo fermion を用いて (12) 式のように書き直したが、直接解くことは無理である。通常は slave boson を平均場で扱うことが多い [17]。この時は、Hamiltonian が 2 次形式となるので対角化でき解くことができる。しかし、(11) 式の局所拘束条件を完全に反映させることができず、物理的にありえない slave boson が 2 個ある状態なども取り込んでしまう。また、Non-Crossing Approximation(NCA)[18,19] も (11) 式の局所拘束条件を完全に反映させるが、低エネルギー状態の取り込みに困難があり、低温で Fermi 液体状態にならないという欠点が知られている。

本研究では、これらの困難を回避する有効な手法として、スピン軌道縮重度 N が大きな極限からの摂動展開である $1/N$ 展開法を用いる。この展開法の利点は次のようなものである。

- 不純物 Anderson 模型に対する厳密解 [20, 21] との一致がよい [17, 22].
- (11) 式の局所拘束条件が厳密に満たされる。これから、物理的にありえないような状態を取り込んでしまうことはない。
- 全温度領域で有効である。重い電子系では、4f 電子の高温の局在状態から低温の遍歴状態までの記述が可能である [23].

従来の $1/N$ 展開法は、伝導電子と 4f 電子の混成エネルギー V を $O((1/N)^{\frac{1}{2}})$ とするものであったが、これでは 4f 電子を含む不純物への適用にはよいが、重い電子系の低温での遍歴 (coherent) 状態を記述することに困難があった。そこで、スピン軌道縮重度 N の取り入れ方は、大野により導入された方法 [24] を用いることにする。

4f 電子は、軌道の縮重を持っているので、(1) 式の伝導電子と f 電子の混成項を軌道の縮重を取り入れて書き換えると次のようになる。

$$\frac{1}{N_L} \sum_{i, \vec{k}, m, \sigma} (\langle m | V | \vec{k} \sigma \rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} a_{im}^+ c_{\vec{k}\sigma} + \text{h.c.}). \quad (21)$$

ここで、 m が軌道を表わし、 $-J \leq m \leq J$ なので、 $\sum_{m=-J}^J = 2J + 1 = N$ である。例えば、4f 軌道は 14 重の縮退を持っているが、Ce の場合はスピン軌道相互作用により 6 重の縮退を持った $J = 5/2$ の軌道と 8 重の縮退を持った $J = 7/2$ の軌道に分裂する。このとき、 $J = 5/2$ の軌道のほうがエネルギーが低いので、Ce の場合は $N = 6$ と考えればよい。d-p 模型の場合は、Cu の 3d 軌道が結晶場により分裂し、 $3d_{x^2-y^2}$ 軌道のみを考えればよいから、スピンによる縮退のみで $N = 2$ となる。

$\langle m | V | \vec{k} \sigma \rangle$ について軌道の対称性を考えると、スピン-波数空間のすべてが混成するわけではなく、軌道と同じ対称性を持った部分空間が混成するはずである (厳密に言うと、不純物のとき正しい)。そこで、スピン-波数空間を角運動量により部分空間に分けたものを考える。

$$\{\vec{k}, \sigma\} \rightarrow \{k_{-J}, k_{-J+1}, \dots, k_m, \dots, k_J\}. \quad (22)$$

ただし、次の関係があることに注意する。

$$\frac{1}{N_L} \sum_{k, \sigma} \leftrightarrow \frac{1}{N_L} \sum_{m, k_m}. \quad (23)$$

このように部分空間に分けたものを用いると次のようにできる。

$$\frac{1}{N_L} \sum_{i, m, k_m} (V_{m, k_m} e^{ikR_i} a_{im}^+ c_{k_m} + \text{h.c.}). \quad (24)$$

この時の部分空間の広さはそれぞれ異なるが、部分空間がすべて対等、つまり広さが同じであると仮定する。すると、

$$\sum_m \sim O(N), \quad (25)$$

$$\frac{1}{N_L} \sum_{k_m} \sim O(1/N), \quad (26)$$

$$\frac{1}{N_L} \sum_{m, k_m} \sim O(1), \quad (27)$$

とできるので、これらを用いた摂動展開が可能となる。波数と軌道の和が一体になったものが $O(1)$ で、波数のみの和があるときは $O(1/N)$ で $1/N$ の高次項と考える。この意味は、本来の伝導電子の状態密度を $N/2$ 等分したと考えることと同じである。

以上の結果を整理して、Hamiltonian を最終的に書き下すと、

$$H = H_c + H_f + H_{cf}, \quad (28)$$

$$H_c = \sum_{m, k_m} \varepsilon_{k_m} c_{k_m}^+ c_{k_m}, \quad (29)$$

$$H_f = \sum_{i,m} \varepsilon_f f_{im}^+ f_{im}, \quad (30)$$

$$H_{cf} = \frac{1}{\sqrt{N_L}} \sum_{i,m,k_m} (V_{k_m} e^{ik_m R_i} f_{im}^+ b_i c_{k_m} + \text{h.c.}). \quad (31)$$

以上の議論を d-p 模型にも適用する。ただし、d-p 模型では通常のスピンと波数であるので、 $N = 2$ である。

3 1/N 展開法で得られている結果

以下の考察では Anderson 格子模型を取り上げる [23].

3.1 Green 関数の定義

Green 関数を次のように定義する.

$$B(i\nu_n, \lambda_i) = - \int_0^\beta d\tau e^{i\nu_n\tau} \langle T_\tau [b_i(\tau) b_i^\dagger(0)] \rangle_\lambda, \quad (32)$$

$$F_m(i\omega_n, \lambda_i) = - \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n\tau} \langle T_\tau [f_{im}(\tau) f_{im}^\dagger(0)] \rangle_\lambda, \quad (33)$$

$$G_{k_m}^c(i\omega_n) = - \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n\tau} \langle T_\tau [c_{k_m}(\tau) c_{k_m}^\dagger(0)] \rangle. \quad (34)$$

$H_\lambda^{(0)}$ の無摂動の Green 関数は次のように与えられる.

$$B^{(0)}(i\nu_n - \lambda_i) = (i\nu_n - \lambda_i)^{-1}, \quad (35)$$

$$F_m^{(0)}(i\omega_n - \lambda_i) = (i\omega_n - \lambda_i - \varepsilon_f)^{-1}, \quad (36)$$

$$G_{k_m}^{c(0)}(i\omega_n) = (i\omega_n - \varepsilon_{k_m})^{-1}. \quad (37)$$

ダイアグラムでは図 3 のように表わすものとする.

$$B^{(0)} : \text{~~~~~} \quad F_m^{(0)} : \text{-----} \leftarrow \text{---} \quad G_{k_m}^{c(0)} : \text{-----} \leftarrow \text{-----}$$

図 3: 波線は slave boson, 破線は pseudo fermion, 実線は伝導電子を表わす.

実際の f 電子の Green 関数は次のように定義される.

$$G_{i,j}^f(i\omega_n) = - \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n\tau} \langle [T_\tau b_i^\dagger(\tau) f_{im}(\tau) f_{jm}^\dagger(0) b_j(0)] \rangle. \quad (38)$$

3.2 $O((1/N)^0)$ で定義される式

$O((1/N)^0)$ の Green 関数は次のようになる. pseudo fermion の自己エネルギーは波数のみの和を持つので $1/N$ の高次項となり $O((1/N)^0)$ では取り込めない.

$$B^0(i\nu_n - \lambda_i) = [i\nu_n - \lambda_i - \Pi^0(i\nu_i - \lambda_i)]^{-1}, \quad (39)$$

$$F_m^0(i\omega_n - \lambda_i) = (i\omega_n - \lambda_i - \varepsilon_f)^{-1}, \quad (40)$$

$$G_{k_m}^{c0}(i\omega_n) = [i\omega_n - \varepsilon_{k_m} - \Sigma_{k_m}^0(i\omega_n)]^{-1}, \quad (41)$$

$$G_{k_m}^{f0}(i\omega_n) = [P_m^0(i\omega_n)^{-1} - |V_{k_m}|^2 / (i\omega_n - \varepsilon_{k_m})]^{-1}. \quad (42)$$

これらの自己エネルギーは次のように与えられる.

$$\begin{aligned}\Pi^0(i\nu_n - \lambda_i) &= \sum_m \frac{1}{N_L} \sum_{k_m} |V_{k_m}|^2 \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_{n'}} G_{k_m}^{c0}(i\omega_{n'}) F_m^0(i\nu_n - \lambda_i + i\omega_{n'}) \\ &= \sum_m \frac{1}{N_L} \sum_{k_m} |V_{k_m}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{f(\omega)}{i\nu_n - \lambda_i - \varepsilon_f + \omega} \left[-\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{k_m}^{c0}(\omega + i\delta) \right],\end{aligned}\quad (43)$$

$$\Sigma_{k_m}^0(i\omega_n) = |V_{k_m}|^2 P_m^0(i\omega_n), \quad (44)$$

$$\begin{aligned}P_m^0(i\omega_n) &= \lim_{\lambda_i \rightarrow -\infty} -\frac{1}{\beta} \sum_{\nu_{n'}} B^0(i\nu_{n'} - \lambda_i) F_m^0(i\nu_{n'} - \lambda_i + i\omega_n) / \langle Q_i \rangle_\lambda \\ &= \frac{1}{\Psi_Q(T)} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{1 + e^{-\beta\omega}}{i\omega_n + \omega} \left[-\frac{1}{\pi} \text{Im} B^0(\varepsilon_f + \omega + i\delta) \right].\end{aligned}\quad (45)$$

ここで, $O((1/N)^0)$ の局所拘束条件の期待値は次のように表わされる.

$$\begin{aligned}\langle Q_i \rangle_\lambda &= \langle b_i^+ b_i \rangle_\lambda + \sum_m \langle f_{im}^+ f_{im} \rangle_\lambda \\ &= \lim_{\tau \rightarrow +0} \left\{ \sum_m \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_n} F_m^0(i\omega_n - \lambda_i) e^{i\omega_n \tau} - \frac{1}{\beta} \sum_{\nu_n} \frac{d}{d\nu_n} \ln [B^0(i\nu_n - \lambda_i)]^{-1} e^{i\nu_n \tau} \right\} \\ &= e^{-\beta(\varepsilon_f + \lambda_i)} \Psi_Q(T),\end{aligned}\quad (46)$$

$$\Psi_Q(T) = N + \frac{\beta}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-\beta\omega} \left\{ \frac{\pi}{2} - \arctan \left(\frac{\varepsilon_f + \omega - \text{Re} \Pi^0(\varepsilon + \omega)}{\text{Im} \Pi^0(\varepsilon_f + \omega + i\delta)} \right) \right\}. \quad (47)$$

これらをダイアグラムを用いて描くと 12 ページの 図 4 のようになる.

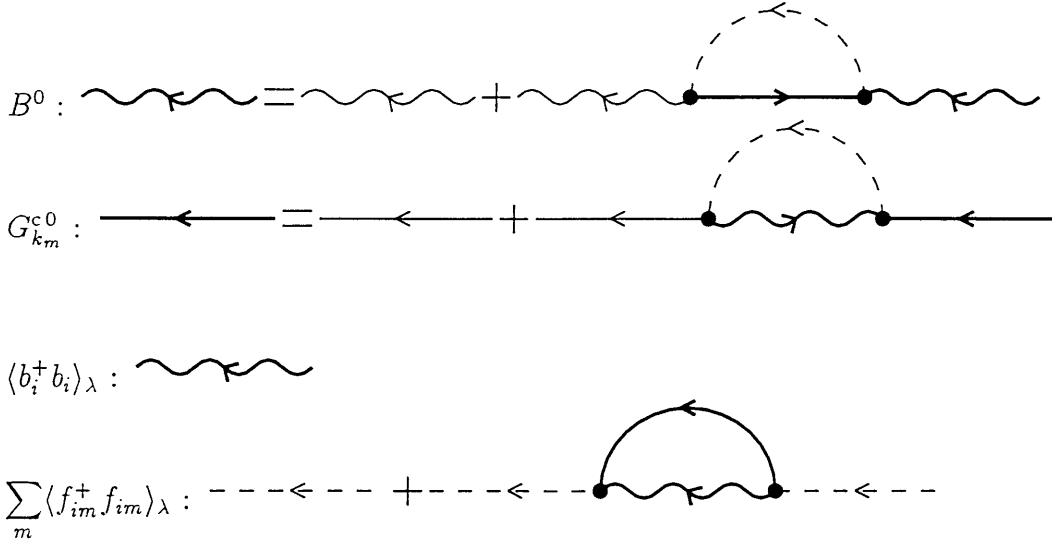


図 4: $O((1/N)^0)$ の Dyson 方程式と局所拘束条件.

3.3 低温での結果

低温 ($T \ll E_0$) では, slave boson の Green 関数の虚数部分は次のように δ 関数 (coherent な部分) と連続的な部分 (incoherent な部分) $C(\omega)$ の2つに分かれる.

$$-\frac{1}{\pi} \text{Im} B^0(\varepsilon_f + \omega + i\delta) = a\delta(\omega + E_0) + C(\omega). \quad (48)$$

(48) 式から pseudo fermion の準位 ε_f よりも E_0 だけエネルギーが低いところに slave boson の極があることが分かるので, 低温 ($T \ll E_0$) では slave boson の極が物理的に重要になる. ここで, E_0 , a , $C(\omega)$ は次のように与えられる.

$$\text{Re} B^0(\varepsilon_f - E_0)^{-1} = \varepsilon_f - E_0 - \text{Re} \Pi^0(\varepsilon_f - E_0) = 0, \quad (49)$$

$$\frac{1}{a} = \frac{d}{d\omega} \text{Re} B^0(\varepsilon_f + \omega)^{-1} \Big|_{\omega=-E_0} = 1 - \text{Re} \frac{d}{d\omega} \Pi^0(\varepsilon_f + \omega) \Big|_{\omega=-E_0}, \quad (50)$$

$$C(\omega) = -\frac{1}{\pi} \frac{\text{Im} \Pi^0(\varepsilon_f + \omega + i\delta)}{[\varepsilon_f + \omega - \text{Re} \Pi^0(\varepsilon_f + \omega)]^2 + [\text{Im} \Pi^0(\varepsilon_f + \omega + i\delta)]^2}. \quad (51)$$

(49) 式で定義される E_0 は伝導電子と f 電子が singlet を形成するときの結合エネルギーに相当する. いわゆる近藤温度 T_K である. E_0 の大きさは 13 ページの図 5 から分かる.

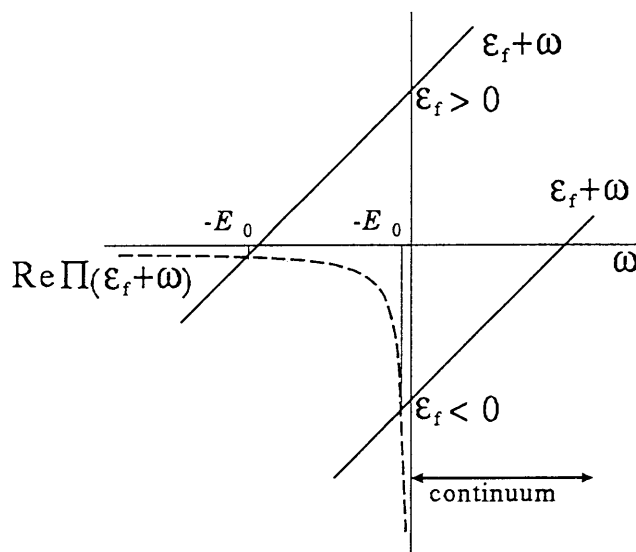


図 5: E_0 を求める概念図. 実線が $\varepsilon_f + \omega$, 破線が slave boson の自己エネルギー $\text{Re} \Pi(\varepsilon_f + \omega)$ をあらわす. ε_f の深さにより E_0 の大きさが変わる様子が分かる. $\varepsilon_f < 0$ では, $E_0 \ll |\varepsilon_f|$ となり, $\varepsilon_f > 0$ では, $E_0 \sim O(\varepsilon_f)$ の程度となることが分かる.

(50) 式で定義される a は coherent な部分の重み (留数) である. 低温 ($T \ll E_0$) では f 電子

が遍歴するが、その割合が a に相当する。(51) 式の $C(\omega)$ は、 $\omega \lesssim -T$ のとき $C(\omega) \simeq 0$ で、 $\omega \gtrsim T$ のとき $C(\omega) \sim O(1)$ であることがわかるので、 $T \ll E_0$ のときには、 δ 関数の部分とは完全に分離していると考えてよい。低温 ($T \ll E_0$) で様々な物理量に効いてくるのは (48) 式の coherent な部分 (δ 関数の部分) である。

(48) 式を用いると、低温 ($T \ll E_0$) での局所拘束条件から得られる (47) 式の $\Psi_Q(T)$ は次のようになる。

$$\Psi_Q(T) = N + e^{\beta E_0} + O(1) \simeq N + e^{\beta E_0}. \quad (52)$$

ここで、 $N \gg 1$, $e^{\beta E_0} \gg 1$ を用いた。

(48), (52) 式の結果を用いると、(44) 式の伝導電子の自己エネルギーは次のようになる。

$$\Sigma_{k_m}^0(i\omega_n) = \frac{a|V_{k_m}|^2}{i\omega_n - E_0} \varphi(T). \quad (53)$$

ここで、 $\varphi(T)$ は次のように与えられる。

$$\varphi(T) = \frac{1 + e^{\beta E_0}}{N + e^{\beta E_0}} \simeq \frac{1}{N e^{-\beta E_0} + 1} = \frac{1}{N^{1-T_0/T} + 1}. \quad (54)$$

ここで、 $T_0 = E_0 / \ln N$ である。 T_0 は coherence 温度と呼ばれ、 $T \ll T_0$ のとき $\varphi(T) \simeq 1$, $T \gg T_0$ のとき $\varphi(T) \sim O(1/N)$ となる。(53) 式を (41) 式および (42) 式に代入すると、次のようなエネルギー分散を得る。

$$E_{k_m}^{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon_{k_m} + E_0 \pm \sqrt{(\varepsilon_{k_m} - E_0)^2 + 4a|V_{k_m}|^2 \varphi(T)} \right\}. \quad (55)$$

これは、おおよそ 15 ページの図 6 のような分散になる。

特に、f 電子の Green 関数に注目すると、

$$G_{k_m}^{f0}(i\omega_n) = \frac{a\phi(T)}{i\omega_n - E_0 - a|V_{k_m}|^2 \varphi(T) / (i\omega_n - \varepsilon_{k_m})}, \quad (56)$$

であるから、 $T \ll T_0$ のときは、 $\varphi(T) \simeq 1$ で f 電子はバンドを作り遍歴し、 $T \gg T_0$ のときは $G_{k_m}^{rmf0}(i\omega_n) \sim O(1/N)$ となりバンドを作らなくなるので局在性が強くなることがわかる。これが、 T_0 を coherence 温度と呼ぶことの意味である。

電子数について計算してみると、

$$n_c = \frac{1}{N_L} \sum_m \sum_{k_m} \langle c_{k_m}^{\dagger} c_{k_m} \rangle = \frac{1}{N_L} \sum_m \sum_{k_m} \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_n} G_{k_m}^{c0} e^{i\omega_n 0^+}, \quad (57)$$

$$n_f = \lim_{\lambda_i \rightarrow \infty} \sum_m \langle f_{im}^{\dagger} f_{im} \rangle_{\lambda} / \langle Q_i \rangle_{\lambda} = n_f^0 + \Delta n_f^0, \quad (58)$$

$$n_f^0 = \sum_m \lim_{\lambda_i \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_n} F_m^0(i\omega_n - \lambda_i) / \langle Q_i \rangle_{\lambda} = N / \Psi_Q(T), \quad (59)$$

$$\Delta n_f^0 = -\frac{1}{N_L} \sum_m \sum_{k_m} G_{k_m}^{c0}(i\omega_n) \frac{d}{di\omega_n} \Sigma_{k_m}^0(i\omega_n). \quad (60)$$

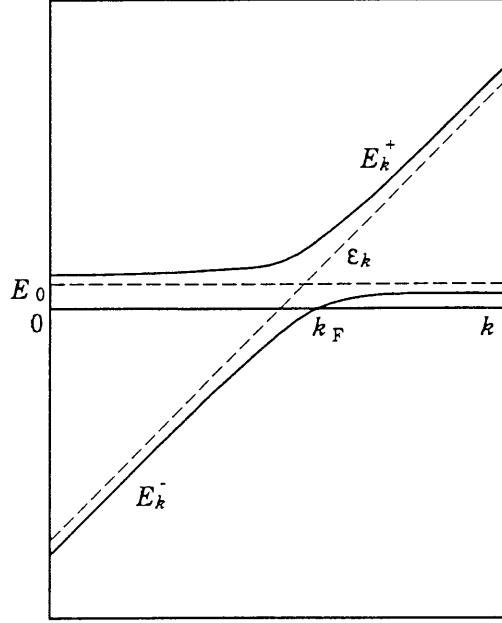


図 6: バンド分散の模式的な図. Fermi 面近傍ではバンドがフラットになっているので有効質量が増大していることがわかる. このときの k_F は伝導電子数と f 電子数の和で決まる.

これらから, 全電子数を求めると,

$$n_c + n_f = \frac{1}{N_L} \sum_m \sum_{k_m} \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_n} \frac{d}{di\omega_n} \ln G_{k_m}^{c_0}(i\omega_n)^{-1} + n_f^0. \quad (61)$$

(61) 式は全温度で成立する関係式である. ここで, $T = 0$ とすると, $n_f^0 = 0$, $\text{Im} \Sigma_{k_m}(0 + i\delta) = 0$ を用いて,

$$n_c + n_f = \frac{1}{N_L} \sum_m \sum_{k_m} \theta(-\varepsilon_{k_m} - \text{Re} \Sigma_{k_m}^0(0)) = \frac{1}{N_L} \sum_m \sum_{k_m} \theta(-E_{k_m}^-) \quad (62)$$

これは, Luttinger 和則 [25] であり, これから k_F の大きさが決まる. この時の k_F から, Fermi 面は伝導電子と f 電子によって作られることがわかる.

ここからは, 伝導電子の状態密度を次のように仮定して議論を進める.

$$\rho_m(\omega) = \frac{1}{N_L} \sum_{k_m} \delta(\omega - \varepsilon_{k_m}) = \begin{cases} \rho_m = 1/(ND) = \text{const.} & (|\omega| < D), \\ 0 & (|\omega| > D). \end{cases} \quad (63)$$

ここで, D はバンド幅である. また, 混成エネルギーも波数の依存性を無視し一定とする. (63) 式の状態密度を用いると, $T \ll T_0$ で f 電子の Fermi 面上での状態密度は,

$$\rho_m^f(0) = \rho_m \left(\frac{aV}{E_0} \right)^2. \quad (64)$$

また, $T \ll T_0$ で伝導電子の有効質量は,

$$\frac{m^*}{m} = 1 - \frac{d}{d\omega} \operatorname{Re} \Sigma_{k_m}^0(\omega) \Big|_{\omega=0} = 1 + \frac{aV^2}{E_0^2}. \quad (65)$$

このとき, $E_0 \sim 10^{-3}D$, $a \sim 10^{-1}$, $V \sim 10^{-1}D$ であるので, $\rho_m^f(0)/\rho_m \sim 10^2$, $m^*/m \sim 10^3$ 程度となり, 重い電子系であることが確かめられる.

4 不純物散乱による効果

ここでは、本論文の主題である f サイト (d サイト) を非磁性不純物で置換した場合の影響を考察する [26].

4.1 非磁性不純物のモデルへの取り入れ方

非磁性不純物である La を考えると、La³⁺は 4f⁰であり f 電子を持っていない。これから、La の 4f 準位が Fermi エネルギーよりも高いところにあると考えられる。Zn²⁺の場合は、3d¹⁰で電子が 3d に全部詰まった状態であるが、ホール描像に立って考えれば、La³⁺と同様であると考えられる。そこで、次のように準位が異なるとして非磁性不純物を取り入れる。

$$\varepsilon_f^i = \begin{cases} \varepsilon_f < 0 & (i \in A), \\ \varepsilon_f^+ > 0 & (i \in B). \end{cases} \quad (66)$$

ここで、A は不純物でないサイト、B は不純物サイトであるとする。

$$\sum_{i \in A} = N_L - N_I = N_L(1 - x), \quad \sum_{i \in B} = N_I = N_L x. \quad (67)$$

ここで、 N_I は不純物の数で $1 \ll N_I \ll N_L$ を満たすような希薄な極限を考える。x は不純物の割合であり、希薄であるから $x \ll 1$ とする。これから、不純物置換をしたときは、(28) 式の Hamiltonian は次のようになる。

$$H_f = \sum_{i,m} \varepsilon_f^i f_{im}^+ f_{im}. \quad (68)$$

ここで、混成エネルギーが変化することも考えられるが、いまの場合は考えないことにする。この変更により、pseudo fermion, slave boson の Green 関数はサイトに依存するようになる。

$$F_{im}^0(i\omega_n - \lambda_i) = (i\omega_n - \lambda_i - \varepsilon_f^i)^{-1}, \quad (69)$$

$$B_i^0(i\nu_n - \lambda_i) = [i\nu_n - \lambda_i - \Pi_i^0(i\nu_n - \lambda_i)]^{-1}. \quad (70)$$

ここで、slave boson の自己エネルギーは、

$$\Pi_i^0(i\nu_n - \lambda_i) = \sum_m \frac{1}{N_L} \sum_{k_m} |V_{k_m}|^2 \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_{n'}} G_{k_m}^{c0}(i\omega_{n'}) F_{im}^0(i\nu_n - \lambda_i + i\omega_{n'}). \quad (71)$$

このようにして、改めて E_0 , a をサイト毎に決めることが必要になる. $\epsilon_f^+ > 0$ の場合に不純物サイトについて解くと、13ページの図 5からおおよそ次のようになることが分かる.

$$E_0^+ \gtrsim \epsilon_f^+ \gg E_0, \quad (72)$$

$$a^+ \lesssim 1. \quad (73)$$

この意味は、 $a^+ \lesssim 1$ であるから、不純物サイトでは $4f^0$ の状態が実現しているということである. これは (66) 式の条件から見て妥当である. 以後、不純物に関係する量には $+$ を付けることにする.

4.2 $O((1/N)^1)$ の T -matrix の導出

不純物散乱の影響を調べるために、 T -matrix を計算する. T -matrix 近似は不純物がない状態の Green 関数を用いて不純物散乱を計算するものである. 不純物が希薄である限り、Green 関数の変化は小さいはずであるから、 T -matrix 近似は妥当であると考えられる. 不純物濃度が大きくなった場合は、Green 関数自体が変化してしまうので、改めて Green 関数を決め直す必要がでてくる.

$1/N$ の最低次からは電子の寿命などは得られないので、 $1/N$ の高次項を計算することが必要である. このとき、(11) 式の局所拘束条件があるので計算は複雑になる. (17) 式で与えられる期待値を考えると、局所拘束条件の期待値が含まれており、(46) 式から $e^{-\beta(\epsilon_f + \lambda_i)}$ という因子が分母には 1 回だけ含まれる. このとき、分子に i サイトが n 回含まれていれば、分子は $e^{-\beta(\epsilon_f + \lambda_i)n}$ に比例することが示される. これから、期待値は $\lim_{\lambda_i \rightarrow \infty} e^{-\beta(\epsilon_f + \lambda_i)(n-1)}$ に比例することになる. ここで、 $n = 1$ のときは期待値が残るが、 $n > 1$ のときは期待値は 0 となり、同じサイトが 2 回以上含まれるものは残らないことになる. つまり、局所拘束条件は同じサイトを 2 度以上含まないようにする条件になっている. その意味で、 $O((1/N)^0)$ の計算で伝導電子に繰り込んだ自己エネルギーは $O((1/N)^1)$ の精度では正しくはない. なぜなら、同じサイトを重複して取っているからである. そこで、 $O((1/N)^0)$ へと繰り込んだ分を $1/N$ の高次で補正する必要が生じる. この補正と不純物からの寄与を取り込んで高次項を評価する.

そこで、最も簡単な例として 2 サイト間の問題を考えてみる. それは、次のような式で与えられる.

$$T_{k_m, k'_m}(i\omega_n) = \sum_{k''_m} \frac{1}{N^2} \sum_{\substack{i, j \\ i \neq j}} V_{k_m}^* P_{im}^0(i\omega_n) e^{-i(k_m - k''_m)R_i} V_{k''_m} \\ \times G_{k''_m}^{c(0)}(i\omega_n) V_{k''_m}^* P_{jm}^0(i\omega_n) e^{-i(k''_m - k'_m)R_j} V_{k'_m}. \quad (74)$$

ここで、 $i \neq j$ の条件は上記の局所拘束条件によるものであり、 P_{im}^0 は (44) 式で与えたものである。ダイアグラムで描くと 19 ページの図 7 のようになる。まず、(74) 式の $i \neq j$ の

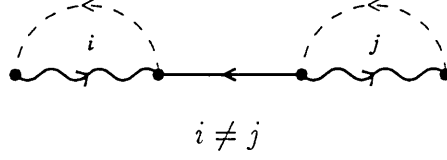


図 7: 2 サイト間の関係を見るためのダイアグラム。 $i \neq j$ の条件は局所拘束条件によるものである。

条件を考える。

$$\sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \rightarrow \sum_{i,j} (1 - \delta_{ij}), \quad (75)$$

としても同じことであるから、

$$\begin{aligned} T_{k_m, k'_m} &= \sum_{k''_m} \frac{1}{N_L^2} \sum_{i,j} V_{k_m}^* P_{im}^0 e^{-i(k_m - k''_m)R_i} |V_{k''_m}|^2 G_{k''_m}^{c(0)} P_{jm}^0 e^{-i(k''_m - k'_m)R_j} V_{k'_m} \\ &\quad - \frac{1}{N_L} \sum_i e^{-i(k_m - k'_m)R_i} V_{k_m}^* [P_{im}^0]^2 V_{k'_m} \frac{1}{N_L} \sum_{k''_m} |V_{k''_m}|^2 G_{k''_m}^{c(0)}. \end{aligned} \quad (76)$$

このように和の制限を除いたうえで不純物平均を取る。具体的には、

$$\begin{aligned} &\frac{1}{N_L} \sum_i f(R_i) e^{-i(k-k')R_i} \\ &= \frac{1}{N_L} \sum_{i \in A} f(A) e^{-i(k-k')R_i} + \frac{1}{N_L} \sum_{i \in B} f(B) e^{-i(k-k')R_i} \\ &= \frac{1}{N_L} \sum_i f(A) e^{-i(k-k')R_i} + \frac{1}{N_L} \sum_{i \in B} \{f(B) - f(A)\} e^{-i(k-k')R_i} \\ &\simeq (1-x)f(A)\delta_{kk'} + xf(B)\delta_{kk'}. \end{aligned} \quad (77)$$

ここで、不純物の数 N_I が 1 より十分大きいことを用いた。同様に、2 サイトの和があるときは、

$$\begin{aligned} &\frac{1}{N_L} \sum_i f(R_i) e^{-i(k-k'')R_i} \frac{1}{N_L} \sum_j g(R_j) e^{-i(k''-k')R_j} \\ &= \left[f(A)\delta_{kk''} + \frac{1}{N_L} \sum_{i \in B} \{f(B) - f(A)\} e^{-i(k-k'')R_i} \right] \\ &\quad \times \left[g(A)\delta_{k''k'} + \frac{1}{N_L} \sum_{j \in B} \{g(B) - g(A)\} e^{-i(k''-k')R_j} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\simeq \{(1-x)f(A) + xf(B)\} \{(1-x)g(A) + xg(B)\} \delta_{kk''} \delta_{k''k'} \\ &+ \frac{x}{N_L} \{f(B) - f(A)\} \{g(B) - g(A)\} \delta_{kk'}. \end{aligned} \quad (78)$$

(77), (78) 式の不純物平均を用いて, (76) 式を変形すると,

$$\begin{aligned} T_{k_m, k'_m} &= |V_{k_m}|^4 \{(1-x)P_m^0 + xP_m^{0+}\}^2 G_{k_m}^{c(0)} \delta_{k_m k'_m} \\ &+ x |V_{k_m}|^2 \{P_m^{0+} - P_m^0\}^2 \frac{1}{N_L} \sum_{k'_m} |V_{k'_m}|^2 G_{k'_m}^{c(0)} \delta_{k_m k'_m} \\ &- |V_{k_m}|^2 \{(1-x)[P_m^0]^2 + x[P_m^{0+}]^2\} \frac{1}{N_L} \sum_{k'_m} |V_{k'_m}|^2 G_{k'_m}^{c(0)} \delta_{k_m k'_m}. \end{aligned} \quad (79)$$

(79) 式の右辺第 1 項目が $O((1/N)^0)$ に繰り込まれた部分, 第 2 項目が不純物による散乱を表わす項, 第 3 項目が局所拘束条件からくる $O((1/N)^1)$ への補正項である. これは, $x = 0$ とした不純物がないときを考えるとすぐに分かる. (79) 式の第 1 項目は繰り込まれるので, $G_{k_m}^{c(0)}$ は $G_{k_m}^{c0}$ に置き換えられる. より具体的に不純物の準位は十分 Fermi 面から離れているとすると,

$$P_m^{0+}(i\omega_n) = \frac{a^+}{i\omega_n - E_0^+} \epsilon_i^+ \xrightarrow{\epsilon_i^+ \rightarrow \infty} 0, \quad (80)$$

であり, $x \ll 1$ なので, 不純物が希薄である限り, 伝導電子の Green 関数の最低次 $G_{k_m}^{c0}$ への影響は小さいと考えられる.

これ以外にも $O((1/N)^1)$ への補正を与えるものが存在する. 21ページの図 8 の 3 つのダイアグラム (a), (b), (c) で描かれるものが伝導電子への高次補正である.

Anderson 不純物模型において残留抵抗に効くのは図 8(a) のタイプ [27, 28] なので, 図 8(a) について考える.

$$\begin{aligned} T_{k_m}^{(a)}(i\omega_n) &= -\frac{1}{\beta} \sum_{\nu_m} |V_{k_m}|^2 \frac{1}{N_L} \sum_{k'_m} |V_{k'_m}|^2 G_{k'_m}^{c0}(i\omega_n + i\nu_m) \frac{1}{N_L} \sum_i \Gamma_{imm}(i\omega_n, i\omega_n; i\nu_m) \\ &= -\frac{1}{\beta} \sum_{\nu_m} |V_{k_m}|^2 \frac{1}{N_L} \sum_{k'_m} |V_{k'_m}|^2 G_{k'_m}^{c0}(i\omega_n + i\nu_m) \\ &\quad \times \{(1-x)\Gamma_{mm}(i\omega_n, i\omega_n; i\nu_m) + x\Gamma_{mm}^+(i\omega_n, i\omega_n; i\nu_m)\}. \end{aligned} \quad (81)$$

ここで, vertex $\Gamma_{imm'}$ は次のように与えられる.

$$\begin{aligned} \Gamma_{imm'}(i\omega_n, i\omega_{n'}; i\nu_m) &= -\lim_{\lambda_i \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta} \sum_{\nu_{m'}} B_i^0(i\nu_m - i\nu_{m'} - \lambda_i) B_i^0(i\nu_{m'} - \lambda_i) \\ &\quad \times F_{im}^0(i\omega_n + i\nu_m - \lambda_i) F_{im'}^0(i\omega_{n'} + i\nu_{m'} - \lambda_i) / \langle Q_i \rangle_\lambda. \end{aligned} \quad (82)$$

特に, $T \ll T_0$ では次のようになることが示される [29].

$$T_{k_m}^{(a)}(i\omega_n) = -\frac{1}{\beta} \sum_{\nu_m} |V_{k_m}|^2 \frac{1}{N_L} \sum_{k'_m} |V_{k'_m}|^2 G_{k'_m}^{c0}(i\omega_n + i\nu_m)$$

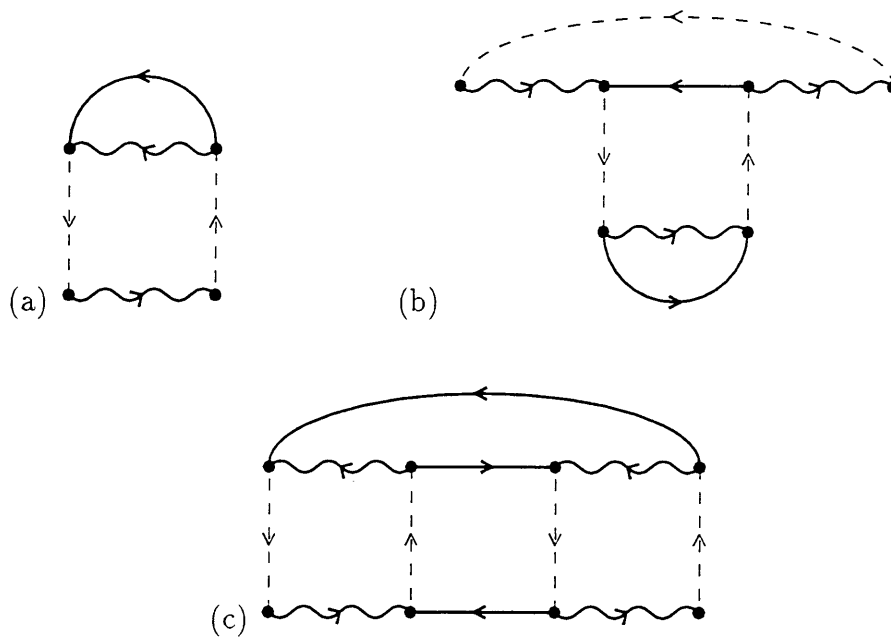


図 8: 伝導電子への $O((1/N)^1)$ 補正項. (a) は不純物 Anderson 模型でも現われるタイプで, 不純物 Anderson 模型では残留抵抗の原因になるもの. (b) は slave boson への高次補正を含んでおり, 主に a, E_0 への補正を与えるもので残留抵抗には効かない. (c) はサイト間の散乱を表わし, Fermi 液体に特徴的な T^{-2} に比例する寿命を与えるもの.

$$\begin{aligned} & \times \{(1-x)\Gamma_{mm}^c(i\omega_n, i\omega_n; i\nu_m) + x\Gamma_{mm}^{c+}(i\omega_n, i\omega_n; i\nu_m)\} \\ & + |V_{k_m}|^2 \{(1-x)[P_m(i\omega_n)]^2 + x[P_m^+(i\omega_n)]^2\} \frac{1}{N_L} \sum_{k'_m} |V_{k'_m}|^2 G_{k'_m}^{c0}(i\omega_n + i\nu_m). \end{aligned} \quad (83)$$

ここで,

$$\Gamma_{imm'}^c(i\omega_n, i\omega_{n'}; i\nu_m) = \frac{a_i B_i^0(\varepsilon_f - E_0^i + i\nu_m)}{(i\omega_n + i\nu_m - E_0^i)(i\omega_{n'} + i\nu_m - E_0^i)} + \frac{a_i B_i^0(\varepsilon_f - E_0^i - i\nu_m)}{(i\omega_n - E_0^i)(i\omega_{n'} - E_0^i)}. \quad (84)$$

(83) 式の右辺第2項と(79)式の右辺最後の項は符号が逆なのでキャンセルする. このキャンセルによって格子中に不純物がない場合 ($x = 0$) は, $T = 0$ で伝導電子の散乱は生じない. 不純物 Anderson 模型 (f サイトが1つしかない) においては, サイト間の散乱を意味するような(79)式が存在しないので, (83)式から伝導電子の寿命が有限に残ることになる. 格子中に不純物がある場合 ($x > 0$) は, サイト間の散乱を表わすような(79)式の右辺第2項が残り, これが残留抵抗の原因になる.

図8(b)のタイプは slave boson への高次補正を意味するもので, a , E_0 に対する補正を表わし, 伝導電子の寿命 τ に寄与するものではないことが分かっている [27].

図8(c)のタイプはサイト間の散乱過程を表わすもので, $T \ll T_0$ では Fermi 液体的な $\frac{1}{\tau} \propto T^2$ を与え, $T = 0$ では効かないことが分かっている [29].

4.3 ユニタリティ極限の抵抗

前節での結果をまとめると, $T \ll T_0$ で $O((1/N)^1)$ の T -matrix に寄与するものは以下のようにまとめられる.

$$\begin{aligned} T_{k_m}(i\omega_n) &= x|V_{k_m}|^2 [P_m^{0+} - P_m^0]^2 \frac{1}{N_L} \sum_{k''_m} |V_{k''_m}|^2 G_{k''_m}^{c(0)} \delta_{k_m k''_m} \\ & - \frac{1}{\beta} \sum_{\nu_m} |V_{k_m}|^2 \frac{1}{N_L} \sum_{k'_m} |V_{k'_m}|^2 G_{k'_m}^{c0}(i\omega_n + i\nu_m) \\ & \quad \times \{(1-x)\Gamma_{mm}^c(i\omega_n, i\omega_n; i\nu_m) + x\Gamma_{mm}^{c+}(i\omega_n, i\omega_n; i\nu_m)\} \\ & + T_{k_m}^{(c)}(i\omega_n). \end{aligned} \quad (85)$$

ここで, $i\omega_n \rightarrow \omega + i\delta$ として解析接続をする. すると, 伝導電子の寿命は次のように与えられる.

$$\frac{1}{2\tau} = -\text{Im} T_{k_F}(0 + i\delta). \quad (86)$$

特に, $T = 0$ では,

$$\frac{1}{2\tau} = x\pi \left(\frac{a^+}{E_0^+} - \frac{a}{E_0} \right)^2 |V_{k_F}|^2 \frac{1}{N_L} \sum_{k'_m} |V_{k'_m}|^2 \left[-\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{k'_m}^{c0}(0 + i\delta) \right]. \quad (87)$$

ここで、簡単化のため混成エネルギーの波数依存性を無視し ($V_{k_m} = V = \text{const.}$), (63) 式のように伝導電子の状態密度をフラットとし, $E_0^+ \gtrsim \varepsilon_{f^+} \gg E_0$ なので,

$$\frac{1}{2\tau} \simeq x\pi\rho_m \left(\frac{aV^2}{E_0} \right)^2 \simeq \frac{x}{\pi\rho} \left(\frac{\pi n_f}{N} \right)^2. \quad (88)$$

これは、以前に得られていた不純物 Anderson 模型の $O((1/N)^1)$ でのユニタリティ極限の散乱に一致する [27]. つまり, $4f^1$ サイトを $4f^0$ の非磁性不純物で置換した場合も, $4f^0$ を $4f^1$ で置換した場合も, 不純物はユニタリティ極限の散乱体として振る舞うことが分かる. これは, CeCu_6 の La 置換の実験結果を説明する [8].

5 d-p 模型における不純物効果

ここでは、4章で得た結果を銅酸化物高温超伝導体を記述する d-p 模型の不純物効果について適用する。

5.1 d-p 模型の非磁性不純物

まず、次のような線形変換を考える。

$$p_{\vec{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{W_{\vec{k}}}}(V_{\vec{k}x}p_{\vec{k}x\sigma} + V_{\vec{k}y}p_{\vec{k}y\sigma}), \quad (89)$$

$$p_{\vec{k}\sigma n} = \frac{1}{\sqrt{W_{\vec{k}}}}(-V_{\vec{k}y}^*p_{\vec{k}x\sigma} + V_{\vec{k}x}^*p_{\vec{k}y\sigma}). \quad (90)$$

ここで、 $W_{\vec{k}} = |V_{\vec{k}x}|^2 + |V_{\vec{k}y}|^2$ である。すると、(5)式で与えた d-p 模型は次のようにできる。

$$H = H_p + H_d + H_{dp}, \quad (91)$$

$$H_p = \sum_{\vec{k},\sigma} \epsilon_p (p_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} p_{\vec{k}\sigma} + p_{\vec{k}\sigma n}^{\dagger} p_{\vec{k}\sigma n}), \quad (92)$$

$$H_d = \sum_{i,\sigma} \epsilon_d^i d_{i\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma}, \quad (93)$$

$$H_{dp} = \frac{1}{\sqrt{N_L}} \sum_{i,\vec{k},\sigma} (\sqrt{W_{\vec{k}}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} d_{i\sigma}^{\dagger} b_i p_{\vec{k}\sigma} + \text{h.c.}), \quad (94)$$

$$Q_i = b_i^{\dagger} b_i + \sum_{\sigma} d_{i\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} = 1. \quad (95)$$

これによって、d サイトと混成をする p ホール (bonding) と混成をしない p ホール (non-bonding) に分けることができる。ここで、 b_i, b_i^{\dagger} は slave boson の演算子、 $d_{i\sigma}, d_{i\sigma}^{\dagger}$ は pseudo fermion の演算子である。d サイトを非磁性不純物 (Zn など) で置換した効果は Anderson 格子模型と同様に考える。

$$\epsilon_d^i = \begin{cases} \epsilon_d < 0 & (i \in \text{Cu}), \\ \epsilon_d^{\dagger} > 0 & (i \in \text{Zn}). \end{cases} \quad (96)$$

以後の議論では \vec{k} を単に k と表記する。Green 関数を次のように定義する。

$$G_p(k, i\omega) = - \int_0^{\beta} d\tau e^{i\omega_n \tau} \langle T_{\tau} [p_{k\sigma}(\tau) p_{k\sigma}^{\dagger}(0)] \rangle, \quad (97)$$

$$D_{i\sigma}(i\omega_n, \lambda_i) = - \int_0^{\beta} d\tau e^{i\omega_n \tau} \langle T_{\tau} [d_{i\sigma}(\tau) d_{i\sigma}^{\dagger}(0)] \rangle_{\lambda}, \quad (98)$$

$$B_i(i\nu_n, \lambda_i) = - \int_0^{\beta} d\tau e^{i\nu_n \tau} \langle T_{\tau} [b_i(\tau) b_i^{\dagger}(0)] \rangle_{\lambda}, \quad (99)$$

$$G_d(i, j, i\omega_n) = - \int_0^{\beta} d\tau e^{i\omega_n \tau} \langle T_{\tau} [b_i^{\dagger}(\tau) d_{i\sigma}(\tau) d_{i\sigma}^{\dagger}(0) b_i^{\dagger}(0)] \rangle. \quad (100)$$

以下の定式化は、前章で Anderson 格子模型で得られた結果を置き換えるだけでよい。ただし、d-p 模型では、charge transfer gap $\Delta = \varepsilon_p - \varepsilon_d$ とドーピング δ によって系が表わされ、Anderson 格子模型とは取りうるパラメーター領域が異なるので、性質は Anderson 格子模型と d-p 模型では異なっている。

5.2 低温での Anderson 格子模型と d-p 模型の対応

Anderson 格子模型と同じように slave boson の低温での虚数部分は次のようになる [30].

$$-\frac{1}{\pi} \text{Im} B_i^0(\varepsilon_d^i + \omega + i\delta) = b_i \delta(\omega + \omega_0^i) + C(\omega). \quad (101)$$

ここで、 ω_0^i が E_0^i , b_i が a_i に対応する。これらの値は次のようになる。

$$b_i = \begin{cases} b & (i \in \text{Cu}), \\ b^+ \lesssim 1 & (i \in \text{Zn}). \end{cases} \quad (102)$$

$$\omega_0^i = \begin{cases} \omega_0 & (i \in \text{Cu}), \\ \omega_0^+ \gtrsim \varepsilon_d^+ & (i \in \text{Zn}). \end{cases} \quad (103)$$

ドーピングがなされていないとき ($\delta = 0$) は、 ω_0, b ともに 0 である。(101) 式を用いると、 $O((1/N)^0)$ の Green 関数は次のようになる。

$$G_p^0(k, i\omega_n) = [i\omega_n - \varepsilon_p - W_k P(i\omega_n)]^{-1}, \quad (104)$$

$$G_d^0(k, i\omega_n) = [P(i\omega_n)^{-1} - W_k / (i\omega_n - \varepsilon_p)]^{-1}. \quad (105)$$

ここで、

$$P(i\omega_n) = \frac{b}{i\omega_n - \omega_0}. \quad (106)$$

(104), (105) 式から低温でのエネルギー分散は、

$$E_k^\pm = \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon_p + \omega_0 \pm \sqrt{(\varepsilon_p - \omega_0)^2 + 4bW_k} \right\}. \quad (107)$$

これは、charge transfer gap の中にできることが分かるので、in-gap 状態と呼ばれる。ホールのドーピング δ は (61) 式と同様にして決める。

$$n_p + n_d = 1 + \delta = \frac{1}{N_L} \sum_{k,\sigma} \theta(-\varepsilon_p - W_k P(0)) = \frac{1}{N_L} \sum_{k,\sigma} \theta(-E_k^-). \quad (108)$$

Anderson 格子模型との対応関係は、

Anderson 格子模型		d-p 模型
ε_{k_m}	\leftrightarrow	ε_p
ε_f	\leftrightarrow	ε_d
$ V_{k_m} ^2$	\leftrightarrow	W_k
a	\leftrightarrow	b
E_0	\leftrightarrow	ω_0

5.3 d-p 模型でのユニタリテイ極限の散乱

4 章の (87) 式の結果から, d-p 模型における非磁性不純物による p ホールの散乱は, $O((1/N)^0)$ において,

$$\frac{1}{2\tau_p} \simeq x\pi W_{k_F} \left(\frac{b}{\omega_0}\right)^2 \frac{1}{N_L} \sum_k W_k \left[-\frac{1}{\pi} \text{Im} G_p^0(k, 0 + i\delta)\right] = x\pi\varepsilon_p^2 \rho_p(0). \quad (109)$$

ここで, x は不純物の濃度で,

$$\rho_p(\omega) = \frac{1}{N_L} \sum_k \left[-\frac{1}{\pi} \text{Im} G_p^0(k, \omega + i\delta)\right] = \frac{1}{N_L} \sum_k \delta\left(\omega - \varepsilon_p - \frac{bW_k}{\omega - \omega_0}\right), \quad (110)$$

は p ホールの状態密度, $\varepsilon_p = bW_{k_F}/\omega_0$ の関係などを用いた. さらに, $1/N$ の高次の散乱を取り込むものとする, p ホールの T -matrix は,

$$T_p(k, k', i\omega_n) = \frac{-x\sqrt{W_k}P(i\omega_n)\sqrt{W_{k'}}}{1 + P(i\omega_n)\frac{1}{N_L} \sum_{k''} W_{k''}G_p^0(k'', i\omega_n)} = -\frac{x\sqrt{W_k}G_p^{(0)}(i\omega_n)P(i\omega_n)\sqrt{W_{k'}}}{\frac{1}{N_L} \sum_{k'} G_p^0(k', i\omega_n)}. \quad (111)$$

ここで, $G_p^{(0)}(i\omega_n) = (i\omega_n - \varepsilon_p)^{-1}$, $G_p^{(0)}(i\omega)^{-1}G_p^0(k, i\omega) = 1 + W_kP(i\omega)G_p^0(k, i\omega)$ を用いた. (111) 式の虚数部分を取ると, p ホールの寿命が得られる.

$$\frac{1}{2\tau_p} = -\text{Im} T_p(k_F, k_F, 0 + i\delta) \simeq \frac{x}{\pi\rho_p(0)}. \quad (112)$$

このように, $1/N$ の高次項まで含めることで, ユニタリテイ極限の寿命の特徴である状態密度に反比例する結果が得られる. ただし, $1/N_L(\sum_k \text{Re} G_p(k, 0)) \simeq 0$ を用いた. この結果は, d サイトに無限大の不純物ポテンシャルが働いていると考えたときの結果と同じである. 原点の d サイトに強さ v の不純物ポテンシャルがあるときの d ホールの Green 関数は,

$$G_d(k, k', i\omega_n) = G_d^0(k, i\omega_n)\delta_{kk'} + G_d^0(k, i\omega_n)\frac{\frac{v}{N_L}}{1 - \frac{v}{N_L} \sum_{k''} G_d^0(k'', i\omega_n)}G_d^0(k', i\omega_n). \quad (113)$$

$v \rightarrow \infty$ とすると,

$$G_d(k, k', i\omega_n) = G_d^0(k, i\omega_n)\delta_{kk'} - G_d^0(k, i\omega_n) \frac{1}{\sum_{k''} G_d^0(k'', \omega_n)} G_d^0(k', i\omega_n). \quad (114)$$

ここで, p ホールの Green 関数と d ホールの Green 関数の間には,

$$G_p(k, k', i\omega_n) = G_p^{(0)}(i\omega_n)\delta_{kk'} + G_p^{(0)}(i\omega_n)\sqrt{W_k}G_d(k, k', i\omega_n)\sqrt{W_{k'}}G_p^{(0)}(i\omega_n), \quad (115)$$

が成立し, さらに,

$$G_p^0(k, i\omega_n)P(i\omega_n) = G_d^0(k, i\omega_n)G_p^{(0)}(i\omega_n), \quad (116)$$

が成立するので,

$$\begin{aligned} G_p(k, k', i\omega_n) &= G_p^0(k, i\omega_n)\delta_{kk'} - G_p^0(k, i\omega_n) \frac{\sqrt{W_k}[P(i\omega_n)]^2\sqrt{W_{k'}}}{\sum_{k''} G_d^0(k'', \omega_n)} G_p^0(k', i\omega_n) \\ &= G_p^0(k, i\omega_n)\delta_{kk'} - G_p^0(k, i\omega_n) \frac{\frac{1}{N_L}\sqrt{W_k}G_p^{(0)}(i\omega_n)P(i\omega_n)\sqrt{W_{k'}}}{\frac{1}{N_L}\sum_{k''} G_p^0(k'', \omega_n)} G_p^0(k', i\omega_n). \end{aligned} \quad (117)$$

ここで, 不純物が 1 個のみであることを考え, (111) 式と比較すると同じであることが分かる. つまり, (111) 式は d サイトを無限大ポテンシャルを持つような不純物で置き換えたときの T -matrix になっていることが分かる.

5.4 非磁性不純物による局在磁気モーメント出現の可能性

前節までに得た T -matrix の結果は, 実は single site 近似に基づくものである. single site 近似とは, 不純物により生じる p ホール散乱の影響が, 近傍の磁性イオンの状態を変化させないと考える近似である. Anderson 格子模型では, 伝導電子のバンド幅は十分に広く, 不純物が少量入ったからといって影響を受けるとは考えにくい. ところが, d-p 模型のような場合, ドーピングが小さい領域では in-gap 状態のバンド幅は小さいのでわずかな不純物によって大きな影響を受けることが予想される. そこで, d-p 模型において single site 近似の妥当性を考察するために, 非磁性不純物によって周囲の状態がどのような変化を受けるかを数値計算により考察してみる. single site 近似の数値計算の結果は, 有限サイトに限った自己無撞着な数値計算の結果と比較することで検討できる. 具体的には, 近藤温度 T_K に対応する ω_0 が不純物の周囲でどのように振る舞うかを, 前節で導出した single site 近似による p ホールの Green 関数を用いて解き直す. もし, 非磁性不純物により p ホールが強く散乱されるなら, 非磁性不純物の周囲では p ホールの数が減少すると考えられる. 局

在スピンを遮蔽する p ホールが不足すれば、近藤温度 T_K に対応する ω_0^i の減少として現われてくるはずである。一方、近藤温度よりも高温側では局在スピンは遮蔽されずに残り、近藤温度よりも低温側では局在スピンは周囲の電子と singlet を形成しスピンは残らない。不純物の周囲の d サイトで ω_0^i が十分小さくなれば、局在スピンは d サイトに低温まで残る。実験では、Cu サイトをわずかな非磁性不純物 (Zn, Al など) で置換しただけで、絶縁体への転移と磁気モーメントの出現が報告されている [14]。この実験での置換量はわずか (数%) であるから、ここでの計算結果と実験を比較することができる。

計算するものは ω_0^i である。これは、slave boson の極から与えられるので、

$$\text{Re } B_i(\varepsilon_d^i - \omega_0^i)^{-1} = \varepsilon_d^i - \omega_0^i - \text{Re } \Pi_i(\varepsilon_d^i - \omega_0^i) = 0, \quad (118)$$

の方程式を解き、 $i \neq 0$ のサイトに対して ω_0^i を決めればよい。ここで、自己エネルギー Π_i は、

$$\Pi_i(i\nu_n - \lambda_i) = \sum_{\sigma} \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_{n'}} \frac{1}{N_L} \sum_{k, k'} \frac{\sqrt{W_k} G_p(k, k', i\omega_{n'}) \sqrt{W_{k'}} e^{i(k-k')R_i}}{i\nu_n - \lambda_i - \varepsilon_d^i + i\omega_{n'}}. \quad (119)$$

この式の中の p ホールの Green 関数は、single site 近似による T -matrix の計算で得られた前節の (117) 式を用いる。この (118) 式を数値計算により解いた。結果を 29 ページの図 9 に示す。

single site 近似を用いた 1 次元 d-p 模型の数値計算の結果から分かることは、

- 不純物の周囲で ω_0 は変化しているが、それ程小さくなっていない。これは、最初に立てた予想と異なり、ドーピングが小さい領域でも大きな変化がないことを意味しており、局在磁気モーメントが現われる可能性は低い。
- ω_0 の振動は Friedel 振動であることが分かる。ドーピングを変えると Fermi 波数の大きさが変わるので振動の周期が変化するが、その様子をはっきりと分かる。

これは実験結果と異なるので、single site 近似の計算では実験結果を説明するには不十分であることを意味している。

そこで、single site 近似に基づく T -matrix の計算を検討するために、有限サイトの数値計算と比較することにする。具体的には、次のような関係式をサイトごとに自己無撞着に計算して ω_0^i を解くものであり、(118) 式中の p ホール Green 関数 G_p と留数 b_i も含めて自己無撞着に解けるよう書き直したものである。

$$\varepsilon_d^i - \omega_0^i - \sum_{\sigma} \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_n} \sum_{j, l} \frac{V_{ij} G_p(j, l, i\omega_n) V_{li}}{i\omega_n - \omega_0^i} = 0, \quad (120)$$

$$\frac{1}{b_i} = 1 + \sum_{\sigma} \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_n} \sum_{j, l} \frac{V_{ij} G_p(j, l, i\omega_n) V_{li}}{(i\omega_n - \omega_0^i)^2}, \quad (121)$$

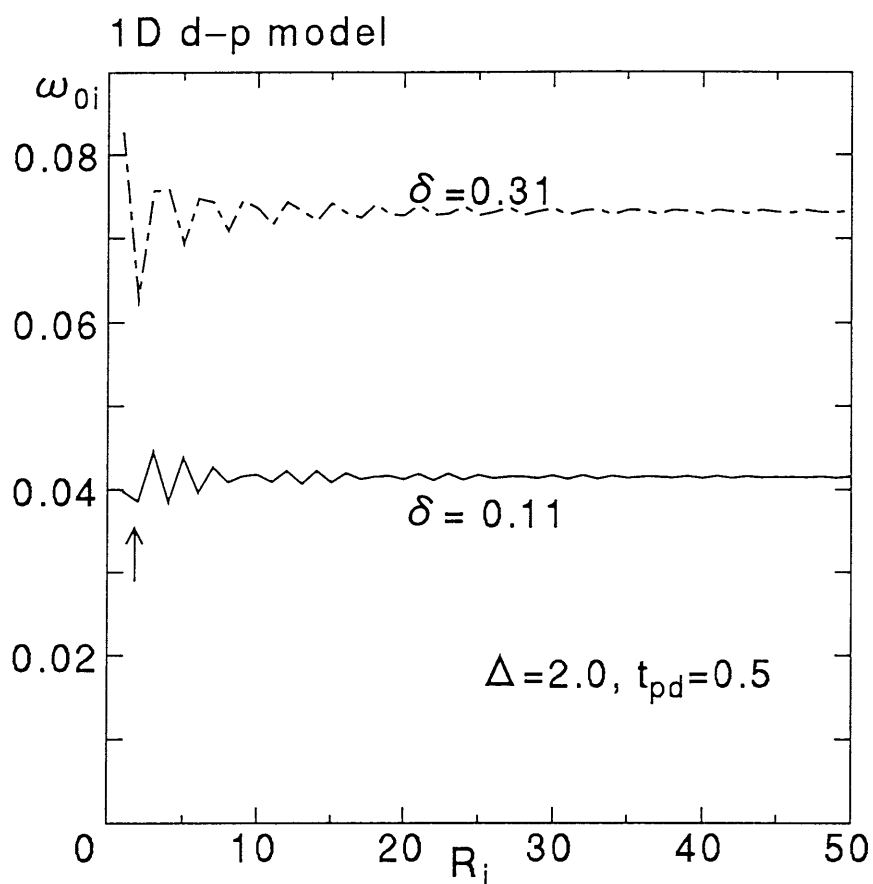


図 9: ω_0 のサイト依存性. 矢印で示したように不純物近傍での ω_0 変化は小さい. 不純物は原点にある. charge transfer gap $\Delta = 2.0$ の場合にドーピング δ を変えて調べた. ドーピングが半端な値になっているのは, 有限サイトの計算と比較するためである. ただし, 結果は 2 次元ではなく, 1 次元の d-p 模型のものである. d-p 間のトランスファーを $2t = 1$ としてある.

$$G_p^{(0)}(i\omega_n)^{-1}G_p(i, j, i\omega_n) = \delta_{ij} + \sum_{l,m} V_{il} \frac{b_l}{i\omega_n - \omega_0^l} V_{lm} G_p(m, j, i\omega_n). \quad (122)$$

ここで、 $V_{ij} = (1/N_L) \sum_k V_k e^{ik(R_i - R_j)}$ である。ただし、サイトごとにすべての量を決めるので、波数表示をサイト表示に書き改めてある。

有限サイトでの計算で ω_0^i を自己無撞着に決めていくときは、初期値を与えて収束するまで (120), (121), (122) 式を回し続けることになる。つまり、

$$\begin{array}{ccccccc} \text{初期値 (不純物のないときの値)} & \text{1 回目のループ} & \text{2 回目のループ} & \dots & \text{\(\infty\) 回目} \\ (\omega_0^i)^{(0)} = \begin{cases} \omega_0 & (i \in \text{Cu}) \\ \omega_0^+ & (i \in \text{Zn}) \end{cases} & (\omega_0^i)^{(1)} & (\omega_0^i)^{(2)} & \dots & (\omega_0^i)^{(\infty)} = \omega_0^i \end{array}$$

のように徐々に収束していくが、single site 近似による T -matrix の結果は、1 回目の $(\omega_0^i)^{(1)}$ に相当するもので、留数 b や p ホール Green 関数の変化を完全に取り込んでいるわけではない。一方、自己無撞着な有限サイトの計算は、single site 近似で取り入れることができていないような、留数 b と p ホール Green 関数の変化をも取り込んでいるので、single site 近似を用いた計算より正確である。しかし、すべてのサイトが絡み合うので有限サイズにしないと解くことができない。31ページの図 10に示したものが、有限サイトで自己無撞着に ω_0^i を数値計算した結果である。この有限サイトの結果と比較すると、single site 近似を用いた計算結果は、

- ドーピングが小さい ($\delta = 0.10$) ところ (アンダードーブと考えられる領域) では違いが著しい。特に不純物の周囲の状態はまったく異なる。
- ドーピングが大きい ($\delta = 0.30$) ところ (オーバードーブと考えられる領域) では違いがほとんどない。
- Friedel 振動は同じように現われる。

2つの計算結果を比べるとアンダードーブ側で著しい違いがあるので、アンダードーブ側では不純物を与える影響が小さいものでないということを意味している。もし、元の状態が不純物により著しい変化を受けていた場合には、単純な single site 近似による計算は考え直さねばならない。特に、single site 近似は局所的に変化している状態の取り込みは困難である。その意味で、single site 近似では、アンダードーブ側での不純物近傍の電子状態の著しい変化を取り込めていない可能性がある。アンダードーブ側では、in-gap 状態は発達が十分でなく不安定であり、Mott 絶縁体近傍の相関の強い領域 (異常金属) に属すると考えられる。このような状態は極めて不安定であるから、わずかな不純物によって大きな

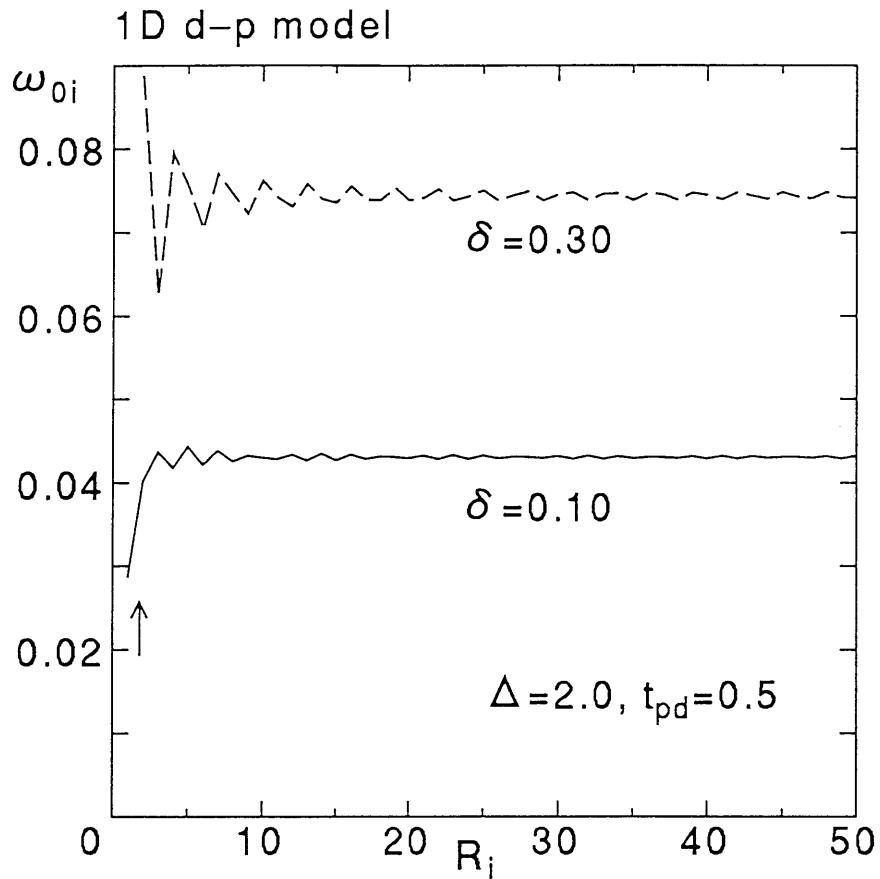


図 10: 1次元 d-p 模型における有限サイトでの計算結果. ドーピングが小さい領域 ($\delta = 0.10$) では, 矢印で示すように不純物近傍で ω_0 がはつきりと小さくなっている. サイズは $N_L = 100$ としてある. d-p 間のトランスファーを $2t = 1$ としてある.

影響を受けることがあっても不思議なことではない。電子相関を通して不純物の影響が増大しているとも考えられる。

これに対し、オーバードープ側で2つの計算が一致することは、オーバードープ側では不純物による電子状態への影響が小さいことを意味すると考えられる。オーバードープ側では、in-gap 状態は十分に発達し安定な状態 (Fermi 液体的?) になっていると考えられ、相関の弱い領域に属すると予想される。このような状態では、不純物による影響は小さいものになると考えられる。

これらの結果はアンダードープ側とオーバードープ側で電子状態が異なるという実験結果と対応する [15]。

さらに、有限サイトの計算では、d ホールと p ホールの間の斥力 U_{dp} を入れた計算もできる。Hamiltonian に次のような項を付け加える。

$$\sum_{\langle i,j \rangle, \sigma, \sigma'} U_{dp} d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} p_{j\sigma'}^+ p_{j\sigma'} \quad (123)$$

それによると U_{dp} により、不純物周囲の ω_0 は十分小さくなるので低温まで磁気モーメントが残る可能性がある。計算結果を33ページの図11に示す。不純物がない場合、 U_{dp} は電荷感受率を増大させ、ある値を越えると相分離を引き起こす [31, 32]。特に、1次元の d-p 模型での超伝導は $U_{dp} \geq t$ で現われる [33]。有限サイトの計算では、超伝導が現われるような U_{dp} で ω_0 の低下が著しい。このように系の安定性と U_{dp} は関係があるので、不純物による ω_0 の変化にも関係するものと思われる。 U_{dp} によって不純物の影響が増大することは、電子相関が不純物の影響を増大させる可能性を示している。

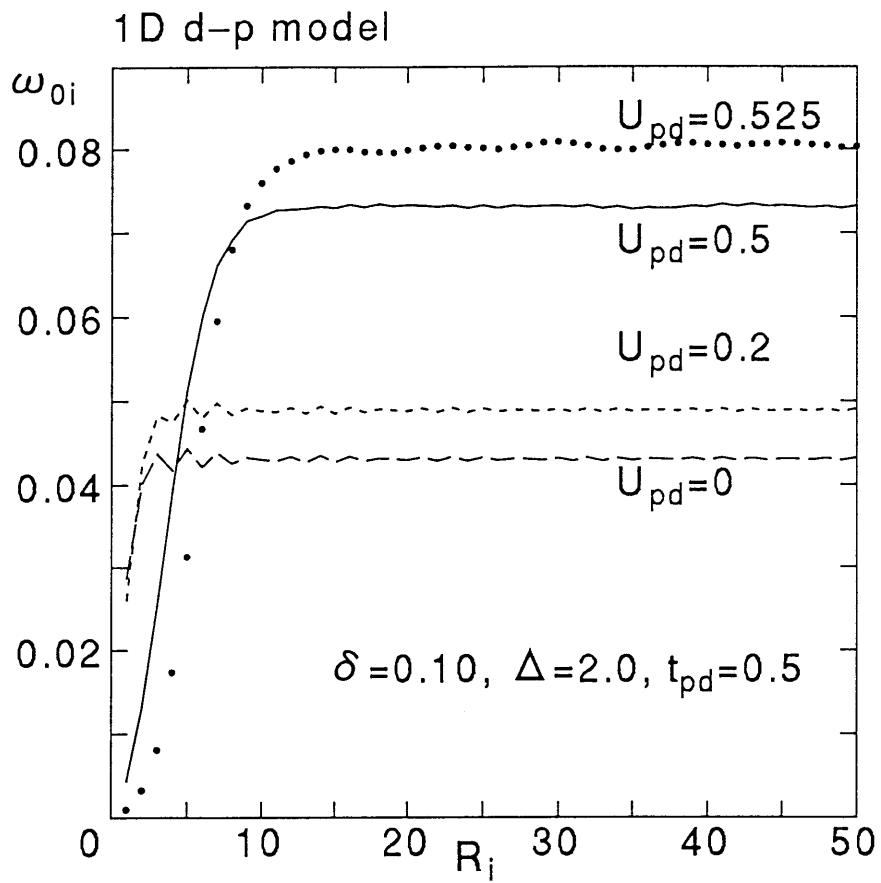


図 11: 有限サイト ($N_L=100$) の 1 次元 d-p 模型に U_{dp} を入れた計算. U_{dp} の増加と共に不純物の周囲の ω_0 は低下し, その領域も広がる事が分かる.

6 まとめと今後の課題

本研究では、強相関電子系でのサイト置換効果、具体的には非磁性不純物による置換効果を $1/N$ 展開法を用いて考察した。その結果、

- $1/N$ 展開法を用いて、強相関電子系における非磁性不純物による影響を single site 近似に基づく T -matrix により考察した。その結果、非磁性不純物による置換は、Anderson 格子模型、 d - p 模型のいずれでもユニタリティ極限の散乱を生じさせることがわかった。これは実験の結果を説明する [8, 14, 15]。もしも、磁性不純物での置換の場合は、 $\epsilon_f < 0$ であるから、 E_0 はオーダーが変わるほど変化することはない。このことから、磁性不純物の場合の影響は非磁性不純物よりも小さいと考えられる。しかし、Ni のようなものでは、スピンの $S = 1$ であるので単純に結論付けてよいとは思われない。このようにフント結合があるような場合は、さらに解析が必要である。
- single site 近似の妥当性を考察するために、 d - p 模型において非磁性不純物による局所的な影響、特に局在磁気モーメントが現われる可能性を数値計算により考察した。その結果、single site 近似では実験に肯定的な結果が得られなかった。本研究でおこなった single site 近似による計算は、不純物が希薄であるとの考えで、不純物による Green 関数の変化を完全に取り入れていない。特に、不純物による Green 関数の変化を取り入れている有限サイトの計算と比較すると、アンダードープ側で明らかな違いがある。
- d - p 模型において、single site 近似の計算と有限サイトでの自己無撞着な計算との比較により、アンダードープ側とオーバードープ側では電子状態が異なる可能性が指摘できる。特に、アンダードープ側で2つの計算が異なることは、アンダードープ側の電子状態が非磁性不純物に対して不安定であり、Mott 転移近傍の相関の強い異常金属としての特質が現われていることを示していると考えられる。一方、オーバードープ側では、相関が相対的に弱くなり通常の金属に近い状態となっていると予想される。また、 U_{dp} を入れた計算では不純物の影響が広く及ぶ。これは、電子相関により不純物の影響が増大することを意味している。このような場合、 s 波散乱だけでなく p 波などの高次の散乱が効いてくる可能性も考えられる。

今後の課題としては、

- 非磁性不純物と磁性不純物を比較してどのような違いが生じるのか。特に、銅酸化物高温超伝導体の Zn 置換、Ni 置換の違いを記述するにはどうすればよいか。

- 不純物の影響が小さくない場合にどのような手法を用いて計算をするか. 有限サイトの計算は有効ではあるが, 2次元での計算になると境界のサイズ効果が大きいと予想されるので, 本研究の single site 近似による方法を発展させる方向を考えている.
- 不純物の影響が広い範囲におよぶ場合に散乱がどのようなになるか. 特に s 波以外の散乱を考える必要があるのか. s 波以外が効く場合, s 波のユニタリティ極限の散乱よりも強い散乱となる可能性があるので, その影響は無視できないこともありうるだろう.

謝辞

本研究に際し, 親切に指導して下さった黒田義浩先生, 有益な議論をしていただいた松浦民房先生, 大野義章先生, 並びにS研の皆さんに感謝いたします.

参考文献

- [1] L. D. Landau : Sov. Phys. JETP **3** (1957) 920. ; *ibid.* **5** (1957) 101. ; *ibid.* **8** (1957) 70.
- [2] A. Abrikosov, L. P. Gorkov and I. E. Dzyaroshinskii : Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics (Prentice-Hall, 1963)
- [3] P. Nozières : Theory of Interaction Fermi Systems (Benjamin, 1964)
- [4] 山田耕作 : 岩波講座・現代の物理学 16・電子相関 (岩波書店, 1993)
- [5] 金森順次郎・米沢富美子・川村清・寺倉清之 : 岩波講座・現代の物理学 7・固体-構造と物性 (岩波書店, 1994)
- [6] J. Hubbard : Proc. Roy. Soc.(London) **A276** (1963) 238. ; *ibid.* **A277** (1964) 237. ; *ibid.* **A281** (1964) 401.
- [7] J. Kondo : Prog. Theor. Phys. **32** (1964) 37.
- [8] As a typical example see A. Sumiyama, Y. Oda, H. Nagano, Y. Ōnuki, K. Shibusaki and T. Komatsubara : J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 1294.
- [9] A. Yoshimori and H. Kasai : J. Mag. Mag. Mat. **31-34** (1983) 475.
- [10] A. Yoshimori and H. Kasai : Solid State Commun. **58** (1986) 259.
- [11] J. G. Bednorz and K. A. Müller : Z. Phys. **B64** (1986) 189.
- [12] 恒藤敏彦 : 岩波講座・現代の物理学 17・超伝導・超流動 (岩波書店, 1993)
- [13] As typical examples see G. Xiao, F. H. Streitz, A. Gavin, Y. W. Du and C. L. Chien : Phys. Rev. **B35** (1987) 8782. ; Y. Maeno, T. Tomita, M. Kyogoku, S. Awaji, Y. Aoki, K. Hoshino, A. Minami and T. Fujita : Nature **328** (1987) 512.
- [14] K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Yamazoe and K. Asayama : Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 531.
- [15] Y. Fukuzumi, K. Mizuhashi, K. Takenaka and S. Uchida : Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 684.

- [16] P. Coleman : Phys.Rev. **B28** (1983) 5255. ; ibid. **B29** (1984) 3035.
- [17] N. Read and D. M. Newns : J. Phys. **C16** (1983) 3273.
- [18] H. Kojima, Y. Kuramoto and M. Tachiki : Z. Phys. **B54** (1984) 293.
- [19] N. E. Bickers, D. L. Cox and J. H. Willkins : Phys. Rev. **B36** (1987) 2036.
- [20] P. B. Wiegman, V. M. Filev and A. M. Tselik : JETP Lett. **35** (1982) 92.
- [21] P. B. Wiegman and A. M. Tselik : JETP Lett. **35** (1982) 121.
- [22] J. W. Rasul and A. Hewson : J. Phys. **C17** (1984) 3332. ; ibid. **C17** (1984) 2555.
- [23] Y. Ōno, T. Matsuura and Y. Kuroda : J. Phys. Soc. Jpn. **60** (1991) 3475.
- [24] Y. Ōno, T. Matsuura and Y. Kuroda : Physica C **159** (1989) 878.
- [25] J. M. Luttinger : Phys. Rev. **119** (1960) 1153.
- [26] K. Deguchi, Y. Ōno, T. Matsuura and Y. Kuroda : J. Phys. Soc. Jpn **64** (1995) 3826.
- [27] B. Jin and Y. Kuroda : J. Phys. Soc. Jpn. **60** (1988) 1687.
- [28] B. Jin, T. Matsuura and Y. Kuroda: J. Phys. Soc. Jpn. **60** (1991) 580.
- [29] K. Miura, T. Matsuura and Y. Kuroda : Physica C **179** (1991) 411.
- [30] H. Jichu, T. Matsuura and Y. Kuroda : J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 4280. ; ibid. **59** (1990) 2822.
- [31] Dai. S. Hirashima, Y. Ōno, T. Matsuura and Y. Kuroda : J. Phys. Soc. Jpn. **60** (1991) 1864. ; ibid. **61** (1992) 649.
- [32] Dai. S. Hirashima, Y. Ōno, K. Miura, T. Matsuura and H. Jichu : J. Phys. Soc. Jpn. **60** (1991) 2269.
- [33] K. Sano and Y. Ōno : Physica C **205** (1993) 170.