

電気抵抗極小と重い電子系

近 藤 淳*

1. はじめに

金属の電気抵抗は通常温度を下げると減少する。これは電気抵抗の原因になる原子の熱振動が、温度が下がるとともに減少して、金属の電子が通りやすくなるためである(図1(a))。電気抵抗の原因には、ほかに不純物原子があって、これによる電気抵抗は通常温度で変化しない。この2つの原因が共存する場合には、電気抵抗の様子は図1(b)に示したようになる。ところが鉄やマンガンなどの原子がたとえば銅のなかに不純物として入った場合、それから来る電気抵抗は温度が下がるとともに増大して、原子の熱振動から来る電気抵抗と合わせると、温度とともに減少した電気抵抗が逆に増大するという現象が1930年代に見つかった(図1(c))。増大に転ずる温度は典型的な場合20 Kぐらいで、4 Kまでの間に抵抗値が10%ぐらい増加する。この時、鉄やマンガンなどの不純物原子はスピンを持っていて磁性不純物といわれ、小さな磁石のように振舞う。この現象は電気抵抗極小といわれ、その後多くの実験によって、貴金属や2価金属が

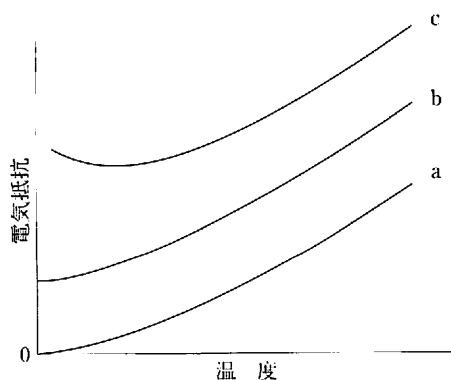


図1 金属の電気抵抗の温度変化。
a: 純粋な金属, b: 不純物を含む金属, c: 磁性不純物を含む金属。

少量(原子数で1パーセント以下ぐらい)の磁性不純物を含むときは例外なく起こる現象であることが分ってきた⁽¹⁾。この問題は多くの人の関心を引き、第1回の低温物理国際会議から熱心に議論された。その中でもこの現象がなぜ起こるかという問題が多くの人の関心事であったが、その答えはなかなか得られなかった。この小文ではその理論的解明について説明するとともに、それに関連した重い電子系について話すつもりである。

その本題に入る前に、この現象が理論的に見てどんな困難な点があったのか話そうと思う。問題になっている事実は、磁性不純物によって引き起こされる電気抵抗が温度の低下とともに増大するということである。一般に電気抵抗の原因になるもの、たとえば原子振動、は温度が減少すると静かになって電気抵抗も減少するのが普通である。そのため、その逆のことは非常に考えにくい。さらにこのことが20 Kぐらいのかなり低温で起こるというのも考えにくい。それはこのような温度になっても電気抵抗の原因になるものが落ち着いていなくて変化をしているということの意味しているからである。たとえば金の中に鉄が不純物として入った場合、0.01 Kのような低温でも電気抵抗が増大を続けているという実験結果があり⁽²⁾、そんな低温で鉄原子の何が変化を続けているのだろうかということが理解に苦しむところであった。さらにこの現象が、少量の磁性不純物を含む金属で例外なく起こるということも、問題を難しくしていた。それは、何か特殊なモデルを考えてある磁性不純物について上に述べた困難を克服したとしても、その特殊なモデルが他のすべての場合について当てはまるとは考えにくいからである。だからモデルとしてはありきたりの普遍的なものをとるべきだが、そのようなモデルは工夫の余地が少なく、何も新しいことは出てこないのが普通であった。

このような困難がどのようにして克服されたかを話すわけだが、ごく大ざっぱに言って、モデルはどんな磁性不純物にも当てはまる普遍的なものを取り、電気抵抗の計算の仕方を工夫するのがポイントであったと申しておく。今の場合電気

* 東邦大学名誉教授(168-0074 東京都杉並区上高井戸2-2-29)
The Resistance Minimum and Heavy Fermions; Jun Kondo(Professor Emeritus, Toho University, Chiba)
Keywords: Kondo effect, resistance minimum, heavy fermion, magnetic impurity
2003年5月30日受理

抵抗は、金属中の自由に動ける電子が、磁性不純物によってその運動の向きを変えられることが原因で生じるが、磁性不純物はスピンを持っていて、たとえば $S=1/2$ の場合にはスピンの向きは上向きか下向きである。普遍的なモデルに基づいた従来の計算では、この向きが上または下に固定されているとしていたのだが、スピンの向きは金属電子との相互作用で絶えず変わっている。そのことを計算にとり入れることが重要であったので、それは計算の精度を上げて従来の結果の補正項を求めるということで達成された⁽³⁾。その補正項に温度依存性が含まれていて、それは上の問題点をクリアするものであったのである。そのことを話す前に、いくつかの準備をしなければならない。

2. 金属の自由電子論

たとえば銅の場合、銅原子は+1価のイオンとなり、整列したイオンの間を電子が動いている。この電子を気体中の分子のように考えても大きな誤りではない事が分かっていて、以後これを自由電子と呼ぶ。そのエネルギーは、電子の質量を m 、速度を v として、 $mv^2/2$ で与えられ、電子系全体のエネルギーはそれを全電子について加えたものである。絶対零度を考えると、系は最低エネルギーの状態にあるが、それはすべての電子が $v=0$ となるのではない。電子の取りうる v の値は量子化によって細かいとびとびの値となり、パウリ原理によってその一つの状態には上向きスピンと下向きスピンの2つの電子しか入ることが出来ない。そこでエネルギーの低い状態から2個ずつ電子を入れていけば最後の状態のエネルギーは数 eV となり、速度は 10^8 cm/s ぐらいになる。この最後のエネルギーをフェルミエネルギーといい(図2(a))、 ε_F と書く。 v_x, v_y, v_z 空間で考えると、エネルギーは v の大きさだけによるから等エネルギー面は球面となり、フェルミエネルギーに対応する等エネルギー面をフェルミ面という。フェルミ面で囲まれる球をフェルミ球といい、フェルミ球の中の状態はすべて電子で占有され、その外の状態はすべて空である。

いまこの系が温度 T に置かれていたとしよう。各電子はまわりから $k_B T$ (k_B : ボルツマン定数) 程度のエネルギーを受け取って上の状態に飛び上がろうとする。しかし $T=300$ K でも $k_B T=0.025$ eV であって、フェルミエネルギーに比べてはるかに小さい。したがってフェルミエネルギーの近傍の $k_B T$ ぐらいの範囲にある電子だけが上の状態に飛び上がることが出来る(図2(b))。その結果、その範囲にある状態は、電子によって占有されたりいなくなったりする。それより下にある状態は確実に電子によって占められていて、それより上にある状態は確実に空である。

さてこの自由電子の海の中に不純物原子があったとしよう。たとえば銅の中に亜鉛が入っていたとしよう。亜鉛原子は+2価のイオンとなって、銅の+1価イオンに比べ+1価だけ電荷が多い。この電荷を自由電子が感じるために、速度 v の状態はもはや定常状態ではなく別の速度の状態に遷移を

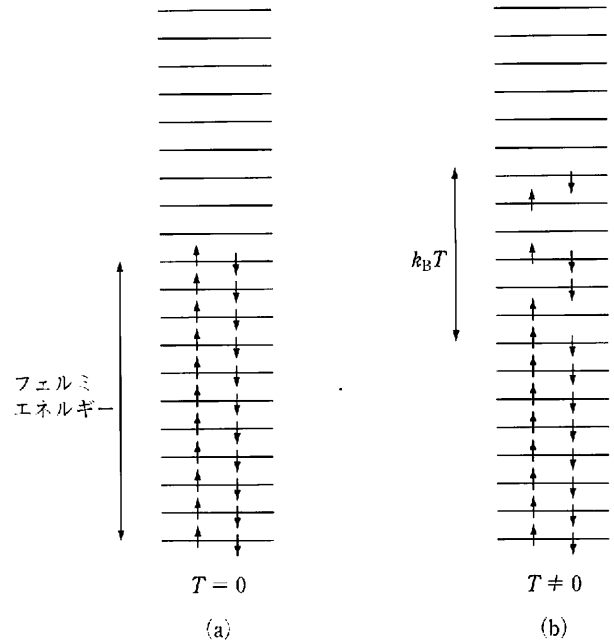


図2 金属の自由電子のエネルギー準位。(a) 絶対零度では下の準位から順に2個ずつの電子で準位が占められる。(b) 温度 T ではフェルミエネルギー近傍の $k_B T$ 程度の範囲にある準位は、電子によって占められたり占められなかったりする。

起こしてしまう。つまり電子の散乱が起こる。これが電気抵抗を引き起こす。ここでこのような遷移(散乱)の起こる割合(単位時間あたり起こる回数)を量子力学でどのように計算するか述べよう。量子力学では速度 v の状態は、波数 $k=mv/h$ の平面波で表され、その波動関数は $\psi_k(r)=e^{ik \cdot r}$ と書かれる。ここに r は電子の座標であり、 h はプランク定数 h を 2π で割ったもの。これ以後 v のかわりに k を用いることにしよう。すると波数 k から k' への遷移の割合を求めるには、まずその遷移の行列要素が必要になる。それは今の問題では

$$V_{k \rightarrow k'} = \int \psi_{k'}^*(r) V(r) \psi_k(r) dv$$

と表される。ここに $V(r)$ は電子の感じるポテンシャルである。求める遷移の割合を $W_{k \rightarrow k'}$ と書けば、これは上式の絶対値の2乗に比例し、 k と k' が同じエネルギーの時だけゼロにならないようになっている。これは同じエネルギーの状態にしか遷移できない事から来る。いま γ_k を $\gamma_k = \sum_{k'} W_{k \rightarrow k'}$ で定義すると、これは波数 k の電子が何らかの波数の状態へ遷移する割合であって、電気抵抗に直接関係する量になる。

ここでどの電子の γ_k が電気抵抗に寄与するかという問題に直面する。これを知るために電場 E がかった状況を考えよう。すると各電子は運動方程式 $dv/dt = -eE/m$ に従って加速される。ここに $-e$ は電子の電荷である。ここで v_x, v_y, v_z 空間を考えると、フェルミ球内の各電子は一樣に E とは $(-e)$ のため逆の方向に動いて行く。すると E 方向の v を持った電子が減り、その分だけ E と逆方向の v が増える(図

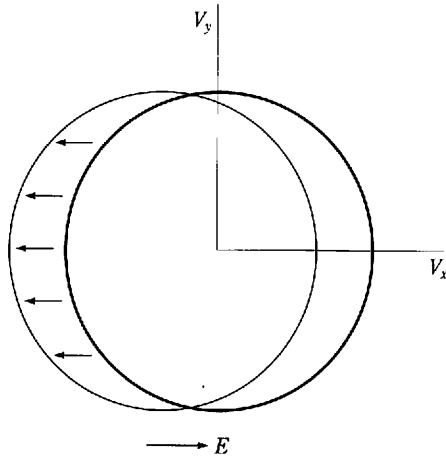


図3 金属に電場をかけると、自由電子のフェルミ球は電場と逆の方向にシフトする。

3). そうすると E 方向に電流が流れ、それは時間に比例して増大する。一方 $W_{k \rightarrow k}$ の作用により、電子の速度 v は全く勝手な方向に向きを変えてしまう。これは、電場と逆方向の v が優勢であるという状況をもとへ引き戻す作用をする。この効果と、電場によって電流を増加させる効果とが、あるところでバランスして定常状態となったのがオームの法則で表される状態である。

ここでフェルミ球のずっと内側の電子を考えると、 $W_{k \rightarrow k}$ によって同じエネルギーの状態に遷移するのであるが、その状態もフェルミ球のずっと内側にあり、すでに電子によって占められているために、パウリ原理によりそのような遷移は起こりえない。そう考えると遷移の起こりうる電子は、フェルミエネルギー近傍の $k_B T$ ぐらいの範囲にある電子だけである。なぜなら、これらの電子が遷移する先の状態は電子によって占められていない事もあるからである。そのような電子についての γ_k の平均を $\langle \gamma_k \rangle$ と書くと、抵抗率は

$$\rho = m \langle \gamma_k \rangle / ne^2 \quad (1)$$

と表される。ここに n は電子の密度である。 $1/\langle \gamma_k \rangle$ は散乱の緩和時間と呼ばれ、波数 k を持った電子がその波数を失ってしまうまでの時間を表す。

ここで式(1)の温度依存性を考えよう。それは $\langle \gamma_k \rangle$ を求めるとき、フェルミエネルギーの近傍 $k_B T$ の範囲の電子について平均をとることから出てくる。しかし γ_k の値がフェルミエネルギーの近傍でほとんど変化しなければ、平均したものの温度依存性もわずかであろう。実際フェルミエネルギーのところの γ_k の値と、それから温度にしてたとえば 20 K (エネルギーにして 0.0017 eV) 離れたところの γ_k の値とはほとんど同じであろう。しかしフェルミエネルギーのところと、それからたとえば 1 eV ぐらい離れたところでは大きく値が変わることも考えられる。それだから 4 K と 20 K で大きな値の違いが出ることはとても期待できないことである。

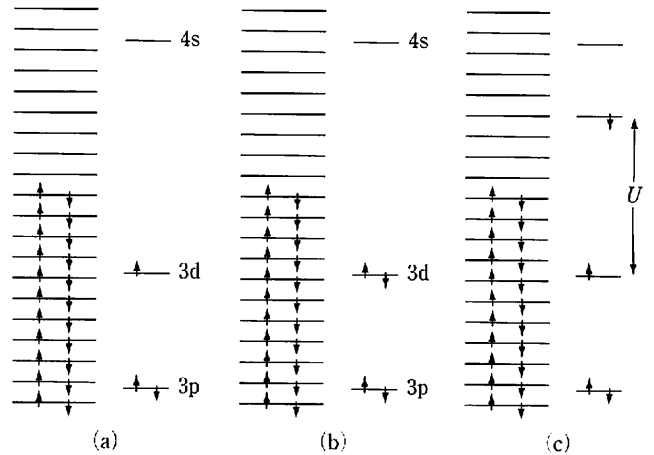


図4 金属の自由電子のエネルギー準位と不純物原子のエネルギー準位。
(a) 磁性不純物の場合には、3d 準位にスピンの生き残っている。(b) 3d 準位のスピンを自由電子のスピンの打ち消した場合。(c) 3d 準位を2つの電子が占めると、クーロン反発エネルギー U が生じる。

3. 磁性不純物

前節では銅に亜鉛が不純物としてはいった場合を想定していた。今度はマンガンが不純物の場合を考えよう。銅の中ではマンガンは +2 価と考えられるから、3d 軌道に5個の電子があり、フント則によりそのスピンはすべて同じ向きを向いている。 Mn^{2+} の各軌道のエネルギー準位を図2と並べて書けば図4(a)のようになる。フェルミエネルギーより下に3d 軌道が5つあるが図では簡単のため1つだけ書いてあり、それには電子が1個しかいない。そうするとその軌道には逆向きスピンの電子がもう一つ入れるのではないかと思うかもしれない(図4(b))。しかし3d 軌道に入った2つの電子の間にはクーロンの反発力が働き、そのために余分のエネルギーが生じてしまう。その大きさを U とすれば、 U は3d 軌道ではかなり大きく図4(c)のような状況が出現する。すると U だけ高くなったレベルに電子がいるよりはフェルミエネルギーのところへ降りたほうがエネルギーが低く、結局図4(a)の状態が安定である。これがマンガンイオンがスピンを持つメカニズムである。もし U が小さいか、もともとの3d 準位が低く、 U だけ上がった準位がフェルミエネルギーより低ければ図4(b)の状態が安定で、これが亜鉛の場合である。このようにスピンをもつかどうかは電子間のクーロンエネルギーの大小が重要である。

さてマンガンの価数が銅の価数と異なるから、亜鉛の場合と同じように自由電子はマンガン原子からポテンシャルを感じ、これが電気抵抗の原因となる。しかしスピンを持ったマンガン原子の場合には別のことも起こる。図4(a)の状態は決して定常状態ではなく、これを出発として他の状態へ移ることが出来る。波数 k で下向きスピンの自由電子が3d 軌道にはいると図4(c)の状態が生じるが、実際この状態にも仮

想的には移ることが出来る。仮想的とは短い時間だけという意味に考えてよい。短い時間の後にいま 3d 軌道に入った電子が波数 k' の自由電子に戻れば、結局電子が k から k' へ遷移したことになる。このとき k と k' が同じエネルギーなら、この遷移は仮想的ではなく真の遷移となる。このような遷移のプロセスは、3d 軌道が電子によって完全に占められていないことから生じたのである。この遷移の行列要素も計算することが出来る。それを $J(k \rightarrow k')$ としよう。その計算は示さないが $J(k \rightarrow k')$ の値は負になる事を注意しておこう。その絶対値の 2 乗をとり、前節のように遷移の起こる割合を求めれば、それから電気抵抗を求めることが出来る。このようにして求めた電気抵抗は、前節と同じ理由で温度依存性は非常に小さい。

ところが実は今考えた以外にも遷移のプロセスがある。図 4(c) の状態になった時点で、上向きスピンの 3d 電子が自由電子に移ることも出来る。すると 3d 軌道には下向きスピンの電子が残り、自由電子のスピンは下向きから上向きに変わる。つまりスピンの交換が起こったのである。この遷移は次のように表すことが出来るだろう

$$k\downarrow, \uparrow \rightarrow k'\uparrow, \downarrow. \quad (2)$$

ここで始めの矢印は自由電子のスピンを表し、次の矢印は 3d 電子のスピンを表す。このプロセスは 2 つのことを意味する。1 つは 3d スピンは絶えず向きを変えているということである。このプロセスの行列要素を求め、その絶対値の 2 乗を k と k' について加えれば 3d スピンが向きを変える割合が求まる。もう 1 つは、このプロセスも電子の散乱を表しているから電気抵抗に寄与するというので、前に求めたのとほとんど同じ電気抵抗が導かれ、両者の和が真の電気抵抗となる。これはやはり温度にほとんどよらない。

4. 電気抵抗極小

前節で話した磁性不純物のモデルは、自由電子が 3d 軌道に入ったり出たりするというもので、3d 軌道に入った 2 つの電子の間に U というクーロンエネルギーが働くという点が重要であった。これは磁性不純物の標準的なモデルで、アンダーソンモデルといわれ⁽⁴⁾、マンガンに限らず多くの磁性不純物の本質的な点をとらえていると考えられる。しかしそれに基づいて求めた電気抵抗は、温度にあまり依存しなかった。そこで前節の電気抵抗の求め方に対する補正を考えよう⁽³⁾。あるいは精度を上げるといってもよい。前節の最初に考えた遷移のプロセスは、スピンも含めて $k\downarrow, \uparrow \rightarrow k'\downarrow, \uparrow$ と表されるもので、その行列要素をあらためて

$$J(k\downarrow, \uparrow \rightarrow k'\downarrow, \uparrow) \quad (3)$$

と書くことにしよう。ところがこのプロセスに対して次のような高次のプロセスも同じ結果 $k\downarrow, \uparrow \rightarrow k'\downarrow, \uparrow$ を与える。それは電子 $k\downarrow$ が一時的に $k''\downarrow$ という状態に遷移し、ついで $k''\downarrow$ に遷移するというものである。ここに k'' は k と異なるエネルギーを持っていても構わない。しかしパウリ原理により、電子によって占められていない状態に限る。そのような

k'' についてすべて加え合わせると、この高次のプロセスの寄与が得られる。そのとき、量子力学の教えるところによれば行列要素は

$$\sum_k \frac{J(k\downarrow, \uparrow \rightarrow k''\downarrow, \uparrow) \cdot J(k''\downarrow, \uparrow \rightarrow k'\downarrow, \uparrow)}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} (1 - f_{k'}) \quad (4)$$

となり、これを式(3)に加えたものが補正を含めた行列要素となる。ここに ϵ_k は波数 k の電子のエネルギーであり、 $k = mv/\hbar$ の関係から $\epsilon_k = mv^2/2 = \hbar^2 k^2/2m$ で与えられる。また f_k は状態 k が電子によって占められているとき 1、いないとき 0 となるもので、 $1 - f_{k'}$ という因子は、 k'' が電子によって占められていないものだけを加える事を示している。実際にはフェルミ球の外側について加えることになる。

ところがこれと同じ結果を与える高次のプロセスがもう 1 つある。それはフェルミ球のなかの電子 $k''\downarrow$ が k' へまず遷移し、次に電子 $k\downarrow$ が $k''\downarrow$ へ遷移するというものである。これでもやはり遷移 $k\downarrow, \uparrow \rightarrow k'\downarrow, \uparrow$ を生じる。このときは k'' はフェルミ球の中について加えることになる。これに対応する行列要素は

$$\sum_{k''} \frac{J(k''\downarrow, \uparrow \rightarrow k'\downarrow, \uparrow) \cdot J(k\downarrow, \uparrow \rightarrow k''\downarrow, \uparrow)}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} f_{k''} \quad (5)$$

となり、これを式(4)に加えねばならない。ここで、実際の(一時的でない)遷移では電子のエネルギーは遷移の前後で同じでなければならないので、 $\epsilon_k = \epsilon_{k'}$ であり、これに注意して式(4)と(5)を加えると

$$\sum_k \frac{J(k\downarrow, \uparrow \rightarrow k''\downarrow, \uparrow) \cdot J(k''\downarrow, \uparrow \rightarrow k'\downarrow, \uparrow)}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} \quad (6)$$

となり、 $f_{k''}$ は消えてしまう。すると k'' の和はフェルミ球の内と外について行うことになる。外は限りなく広がっているが、適当なところで打ち切ることにする。

さて電気抵抗が温度で変化するためには、遷移の割合 γ_k が k によって変化することが必要であった。式(6)をみると ϵ_k を含んでいるから、これから k 依存性が生じる。それがどのくらいの効果を持つだろうか。式(6)の分子は k'' に激しくは依存しないので定数として和の外に出して

$$J^2 \sum_k \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}}$$

を考える。いまエネルギーが ϵ_k と $\epsilon_k + d\epsilon_k$ の間にあるような k'' の数を $\rho(\epsilon_k) d\epsilon_k$ とすると、上式は積分で書け

$$J^2 \int_0^D \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} \rho(\epsilon_{k'}) d\epsilon_{k'}$$

となる。ここでフェルミ球の外側の積分は D でカットした。 D はフェルミエネルギーより大きく、たとえばその 2~3 倍と思ってよいだろう。ここで $\epsilon_{k'}$ が ϵ_k に近いあたりでは被積分値は大きくなるが、 ϵ_k の前後で符号が変わるので打ち消して積分には小さな値しか残らない。もし ρ を定数とすれば $J^2 \rho \log |\epsilon_k/(\epsilon_k - D)|$ となる。ここで ϵ_k がフェルミエネルギー(その値が例えば 5 eV としよう)に等しい場合と、それから 0.0017 eV (20 K) だけ異なる場合とでは、この値は 0.1% も違わない。それだからこの項を含めて電気抵抗を計算したとしても、大きな温度依存性は期待できない。

そこでいよいよ本題にはいる。上に述べた式(4)のプロセスでも式(5)のプロセスでも、3d スピンは上向きのままであった。しかし中間状態でスピンの交換が起こることも可能である。つまりまず $k_{\uparrow} \rightarrow k'_{\uparrow}, \downarrow$ という遷移が起こり、次に $k'_{\uparrow}, \downarrow \rightarrow k'_{\downarrow}, \uparrow$ という遷移が起こっても、結果として $k_{\downarrow}, \uparrow \rightarrow k'_{\downarrow}, \uparrow$ という遷移になる。これの行列要素への寄与は

$$\sum_{k'} \frac{J(k_{\downarrow}, \uparrow \rightarrow k'_{\uparrow}, \downarrow) \cdot J(k'_{\uparrow}, \downarrow \rightarrow k'_{\downarrow}, \uparrow)}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} (1 - f_{k'}) \quad (7)$$

で表され、これが式(4)と(5)のほかに付け加わる。ここで、式(4)に対して式(5)が存在したように、先に k'_{\uparrow} が k'_{\downarrow} へ遷移し次に k_{\downarrow} が k'_{\uparrow} へ遷移するようなプロセスは存在しない。なぜなら、今は3d 電子は上向きスピンの場合を考えているから、 k'_{\uparrow} とスピン交換し k'_{\uparrow} が k'_{\downarrow} になることは出来ないのである。式(7)を見積もるときに、分子も $\rho(\epsilon_{k'})$ も k' に激しくは依存しないから定数として積分の外に出すと、式(7)は

$$J^2 \rho \int_0^D \frac{1 - f_{k'}}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} d\epsilon_{k'} = J^2 \rho \int_{\epsilon_F}^D \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} d\epsilon_{k'} \quad (8)$$

となる。 $1 - f_{k'}$ のために $\epsilon_{k'}$ はフェルミエネルギーより大きいところだけ積分するから積分の下限は ϵ_F となる。この積分は実行できて式(8)は $J^2 \rho \log |(\epsilon_k - \epsilon_F)/(\epsilon_k - D)|$ となる。これに最低次の項 J を加えて絶対値の2乗をとると、 k が k' へ遷移する割合は

$$W_{k \rightarrow k'} \propto J^2 + 2J^3 \rho \log |(\epsilon_k - \epsilon_F)/(\epsilon_k - D)| + O(J^4) \quad (9)$$

となり、 γ_k も同じ式に比例する。

さて、式(9)の J^2 を用いて電気抵抗を計算したのが従来の結果であった。ここで新たに得られた項は $J^3 \rho$ の程度である。これは J^2 に比べ1/10程度と考えられており ($J\rho \approx -0.1$)、そんなに小さくはない、そしてそれは電子のエネルギーによって大きく変化する。実際 ϵ_k がフェルミエネルギー ϵ_F に等しいところで対数的に発散してしまう。これは式(8)での積分が ϵ_F から始まっていることから来ており、それは式(7)における $1 - f_{k'}$ という因子が原因である。同じ因子は式(4)にもあったが、それは式(5)にある同様の因子によって打ち消され、その結果変化の大きい項は出てこなかった。式(7)に対しては、その因子を打ち消すようなプロセスは存在しなかったために式(9)のような結果になったのである。そしてそのようなプロセスが存在しないのは、スピンの向きまで正しく考えに入れたからであった。

さて電気抵抗 R は式(1)により、 γ_k を電子のエネルギー ϵ_k が ϵ_F の近傍 $k_B T$ ぐらいの範囲のものについて平均して得られるから

$$R = R_0 [1 + 2J\rho \log |k_B T / (D - \epsilon_F)|] \quad (10)$$

が得られる。ここに R_0 は式(9)の J^2 を用いたときの電気抵抗であり、また $D - \epsilon_F \gg k_B T$ を仮定した。ここで J は負と考えられているから、温度の減少とともに抵抗は対数的に増大する。これは実験でも見いだされていて、その一例を図5に示す⁽³⁾。

ここで1節の終わりで述べた理論の問題点が、どのように解決したか述べよう。まずモデルとしてアンダーソンモデ

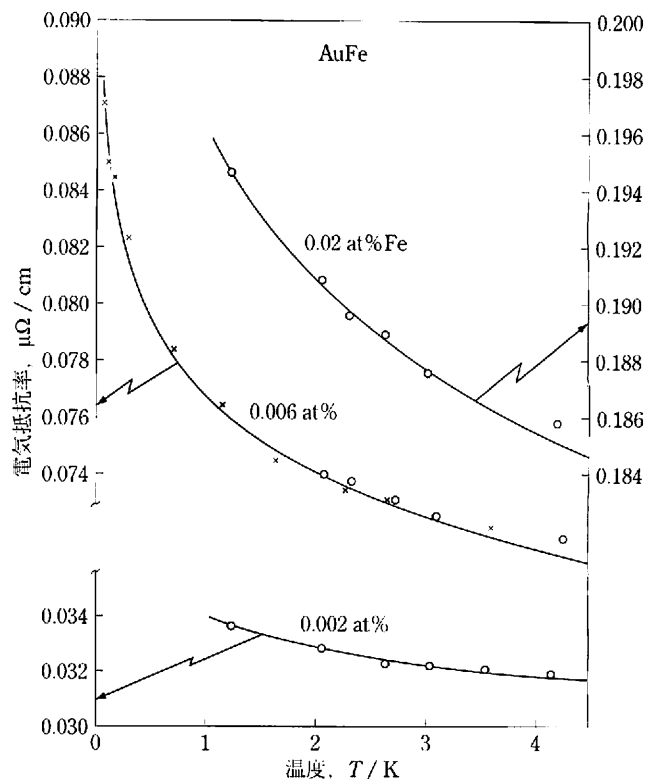


図5 少量の鉄を含む金の電気抵抗の温度変化。理論と実験の比較。

ルをとった。これは非常に普遍的なモデルで、すべての磁性不純物に適用されると考えてよい。また温度の減少とともに電気抵抗が増大することは、 J が負であることで説明できる。ここでは述べなかったが行列要素 J の導出からそれが負である事を示すことが出来る。また電気抵抗が低温まで温度依存性を示すことは、補正項の $\log T$ 依存性から理解できる。これは決して磁性不純物がこのような温度変化をするのではなく、式(9)から分かるように自由電子の方の問題であった。式(8)の右辺から分かるように、 ϵ_k が ϵ_F に近いときには分母が小さいところが効いてきて、対数発散が生じるのである。

このようにして式(10)は実験結果をよく説明することが分かったが、それには1つの大きな困難があった。それは T がゼロに近づくとき電気抵抗が発散するというのである。 T がゼロになる前に

$$k_B T_K \equiv (D - \epsilon_F) e^{1/J\rho} \quad (11)$$

で定義される T_K になると、式(10)の第2項は第1項と同程度になり、もはや補正項とはいえないから、それ以下の温度では式(10)はもはや使えない。この問題についてたくさん研究がなされた。その結果によると、さらに高次の項が大切である。式(10)あるいは式(9)は $J\rho$ についての展開の最初の2項であるが、 $J\rho$ のさらに高次の項は $\log T$ の高次の冪を含み、 T_K においてすべて同程度となるから、これらをすべて含む展開が必要となる。そのような計算によると、電気抵抗は T_K 以下で $\log T$ からはずれて一定値に近づく。式

(11)から T_K は $J\rho$ に敏感に依存するから、磁性不純物や母体金属によって色々な値をとり、100 K 以上のものから 0.01 K 以下のものまでである。通常は抵抗極小の温度より低い。 T_K の高いものについては電気抵抗が低温で一定値に近づくのが実験で見いだされている。

5. その後の議論

電気抵抗極小をきっかけとして、金属中の磁性不純物の物性については理論的にも実験的にも大きな関心を持たれてきた⁽⁶⁾。問題は金属の自由電子と、スピンを持つ不純物との相互作用である。それは今までの議論では J というパラメータで表されていた。これがゼロであれば両者は独立で、不純物は孤立したスピンを持ち、キュリーの帯磁率を示す。また $S = 1/2$ のときにはスピンは上向きか下向きかの2重縮退があり、1モルのスピンは $R \ln 2$ のエントロピーをもつ。しかし J が有限であると、まず自由電子が散乱を受ける。さらに不純物スピンの向きが変えられる。これらのことが帯磁率やエントロピーに影響を与える。これらの物理量を J について展開すると、やはり $\log T$ を含む項が現れる。その結果、帯磁率は温度が T_K より低くなるとキュリー則からはずれ、 $T = 0$ では一定値に近づく。またエントロピーは T_K 以下で減少し、そのため比熱にピークが生じる。 $T = 0$ に近づくとき比熱は1スピンあたりほぼ $k_B T / T_K$ の値を持ち、ゼロに近づく。

このように金属中の磁性不純物の物性は T_K を境にして大きく変わる。 T_K で何が起きているのだろうか。ここで注意しておくけれども、 T_K を境にして物性が不連続的に変化するのではない。あくまでも連続的に緩やかに変化し、その前後で物性の性格が変わっているのである。さて大切な点は磁性不純物のスピンの向きを変えることである。すでに3節で述べたようにそれは式(2)のプロセスで生じる。つまり下向きスピンの電子が、不純物の上向きスピンと相互作用してそのスピンを下向きにし自身は上向きスピンの状態に遷移するプロセスで不純物スピンの反転が起きる。不純物スピンの下向きから上向きに反転するのも同じようにして起きる。これは金属中の原子核スピンの自由電子と相互作用してその向きが反転されるメカニズムと本質的に同じで、原子核の場合にはコリンハの緩和と呼ばれている。その場合と全く同様な計算により、スピン反転の起こる頻度(1秒間に起こる回数)は

$$\Gamma = (2\pi/h) J^2 \rho^2 k_B T \quad (12)$$

で与えられ、この逆数は反転の起こるまでの時間(緩和時間) τ である：

$$\tau = (h/2\pi J^2 \rho^2 k_B T). \quad (13)$$

ここの J や ρ は前節で用いたものと同じと思ってよい。

もしこの Γ が非常に大きければ(τ が短ければ)スピンは上向きと下向き半分ずつと思ってよいだろう。逆に Γ が非常に小さければ(τ が長ければ)スピンは上向きか下向きのどちらかと思うべきだろう。この2つの場合でスピンの表す物

性は非常に違ってくるだろうが、それが正に T_K の前後で起こっているのである。そのことについてこれから述べるけれども、まず Γ が大きいとか小さいとかは何に比べてかという問題がある。それは実は温度に比べてである。

そのことを話す前に、エネルギーと時間の間の不確定性関係について述べなければならない。ここではこの関係の素朴な説明をしよう。いまある振動子を時間 t の間観測し、その振動数を求めるとしよう。そのとき振動の周期 T に比べて t が非常に大きければ振動数は精度よく求まるだろう。振動数を ν 、振動数の測定誤差を $\Delta\nu$ とすれば $\Delta\nu/\nu \approx T/t$ が成り立つだろう[†]。いま $\nu T = 1$ に注意し、この式の両辺にプランク定数 h をかけると $\Delta(h\nu) \approx h/t$ が得られる。 $h\nu$ は振動子のエネルギー E であるが、振動子に限らず一般の系でもこれをエネルギーとした式が成り立つ：

$$t \approx h/\Delta E. \quad (14)$$

これがエネルギーと時間の間の不確定性関係である。この式の意味するところは次のようである：ある系のエネルギーを ΔE の不確かさでしか知らない時には、その系を長くして式(14)で与えられる時間で見ていることになる。

そこで温度の問題に戻って、磁性不純物の系が温度 T に置かれていたとしよう。するとこの系は $k_B T$ ぐらいの熱エネルギーをもつ。ということは実際には $2k_B T$ のエネルギーを持つかもしれないし、 $0.5k_B T$ のエネルギーを持つかもしれない。いずれにしろエネルギーの不確定が $k_B T$ 程度ある。すると式(14)により我々はこの系をたかだか $h/k_B T$ 程度の時間で見ていることになる。これとスピンの緩和時間 τ とを比べると、 $J^2 \rho^2 \ll 1$ であるから式(13)より、 $\tau \gg h/k_B T$ となる。つまり我々が系を見ている時間よりも、スピンの緩和時間のほうがずっと長い。我々が系を見ているときには、スピンは上を向いているか下を向いているかのどちらかであって、決して絶えずその向きを変えたりはしない。あるいは、スピンの2重縮退が生き残っているといてよい。これは式(4)や(7)の計算が成り立つ前提条件であり、温度が T_K より高い場合に相当する。

今の議論は温度が T_K より低くなると成り立たなくなる。それは τ あるいは Γ の表式から来る。式(12)は J についての最低次の項である。その高次の項には $\log T$ を含むものが現れ、 T が T_K に近づくと Γ は T に比例して減少するのをやめ、 T_K において $\Gamma \approx k_B T_K / h$ となり $T \rightarrow 0$ で一定値に近づく(図6)。このため T_K 以下で τ も T^{-1} で増大するのをやめ、一定値となり $\tau < h/k_B T$ が成り立つようになる。つまり T_K 以下では我々が系を観測する時間よりも短い時間でスピンの向きを変える。このためスピンの2重縮退はなくなり、上向きと下向きの重ね合わせの状態となる。帯磁率はキュリー則からはなれパウリの帯磁率となり、エントロピーは $T \rightarrow 0$ でゼロに近づく。このように T_K を境として今考えている不純物の系の性格が大きく変わるのである。

[†] これは量子的世界の話である。古典力学では t がたとえ T より短くても精密に測定すれば $\Delta\nu \approx 0$ とすることが出来る。

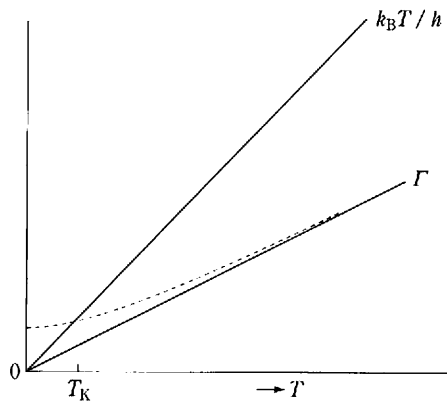


図6 Eq. (12)で与えられる Γ と T の関係。 Γ は止しくは低温で点線のように振る舞い、 T_K 以下では $k_B T/h$ より大きくなる。

電気抵抗については次のように言える。まずフリーデルの定理を援用する。フリーデルによると、不純物の軌道にいる電子の数が0または1のときは、その不純物の引き起こす電気抵抗は小さいが、電子数が1/2のときは電気抵抗はもっとも大きい。すると T_K より高温ではスピンはいずれかの方向をむいているのだから、上向きスピンの電子数が1で下向きスピンの電子数が0か、その逆となりいずれにしろ電気抵抗は小さい。温度が T_K より低くなると上向きと下向きの重ね合わせとなるから、それぞれのスピンの電子数は1/2となり電気抵抗は大きくなる。そのため温度が高温から T_K を通して低温になると、電気抵抗は小さい値から増大して一定値に近づく。高温で電気抵抗に $\log T$ が現れたのは、そのはしりであった。

6. 重い電子系

これまで不純物の濃度は非常に小さい場合を考えてきた(たとえば1%以下)。そのため不純物の間の相互作用は無視できると考えられ、実際不純物による電気抵抗は不純物濃度が小さい限り濃度に比例することが知られている。しかし濃度が増えれば事情は変わってくる。不純物スピンの間には距離によって符号が異なるRKKY相互作用*が働き、スピンの向きを互いに揃えるか、逆向きにしようとする。そのためそれまで上を向いたり下を向いたりしていたスピンの、お互い相手のスピンの向きに引っ張られて決まった向きに固定してしまう。不純物は不規則に分布しているから、相互作用の大きさも符号もランダムで、強磁性とか反強磁性のような規則的なスピン配列にはならず、スピングラスといわれるものになる。温度が高くなるとスピンの向きが熱的にはらばらとなり、常磁性状態になる。その転移温度を T_m とすると、 $k_B T_m$ はスピン間の相互作用の大きさ程度の量であり、不純物濃度が小さければ小さい。 T_m はスピン間の相互作用によ

ってスピンの向きの固定が起きる温度である。もしスピンの向きの固定が起きると電気抵抗極小は見られない。すでに述べたように電気抵抗の $\log T$ の項は、スピンの向きを変えることから来るのであった。前節までにお話したのは T_m が T_K に比べてはるかに低いときのことであって、このとき温度が T_m まで下がっても特に何も起こらない。つまり T_K 以下の温度では不純物スピンは上向きと下向きの重ね合わせの状態にあり、それは $k_B T_K$ 程度のエネルギーの利得のある状態であるから、弱いスピン間の相互作用($k_B T_m$ 程度の大きさ)からは影響を受けないのである。

一方不純物濃度が増えて T_m が T_K より高くなると、まず温度が T_m になったときスピングラスになるが、さらに温度が T_K に下がったときは、さっきと同じような理由で特に何も起こらない。つまりスピン間の相互作用のためスピンの固定したほうが、自由電子とスピンを交換するよりエネルギーが得なのである。このときは抵抗極小はもはや見られず、電気抵抗はスピングラスによる複雑な振る舞いとなる。銅にマンガンを入れた場合には、1%ぐらいが境である。

ところがいくら不純物濃度を増やしても、 T_m が T_K より高くならない物質がいくつか見つかった。それは T_K が本来高く、スピン間相互作用が小さければ起こりうる。LaCu₆という物質は通常の金属とみなされるが、そのLaはCeで100%置き換えることが出来る。Ce_xLa_{1-x}Cu₆という系は $0 \leq x \leq 1$ の範囲で同じ結晶構造で存在し、Ceは4f電子を1個もち磁性原子であるから、 $x=1$ ではCeのスピンが強磁性なり何らかの磁気秩序をもつのではないかと想像される。この系の電気抵抗の温度依存性が図7に示してある⁽⁶⁾。Ceが9.4%のとき抵抗極小が見られ、それはCeの濃度が増えても変わらない。濃度が50%を越えると抵抗極小より低温で極大が現れる。驚くことはCeが100%でも抵抗極小が見られることで、そのためCeのスピンは上を向いたり下を向いたりしているはずで、何らかの秩序状態でスピンの固定しているとは考えられない。Ceが100%であればもはや不純物とはいえず、にもかかわらず低温へ向けて電気抵抗が増大するのは、おのおのCeのスピンが不純物と同じメカニズムで電子を散乱することから来ると考えてよい。このとき各スピンは互いに無関係に上向きか下向きの状態にあり、その乱雑さのために電気抵抗が生じるのである。ところが温度が T_K より低くなると各スピンは上向きか下向きの状態ではなく、上向きと下向きの重ね合わせの状態になる。すべてのスピンの向きが互いに揃った状態になるので、Ceが100%のときには乱雑さがなくなり電気抵抗はゼロになる。それが電気抵抗に極大が現れ、それ以後ゼロに向かって落ちて行く原因である。

この系では、2つの要因で T_m が T_K より低くなった。まずCeは4f電子1個をもちスピンの大きさは1/2である。スピン間の相互作用はスピンの大きさの2乗に比例するから、Ceの場合小さくなる。もう1つは4f軌道は7重に縮退しており、縮退の場合には T_K が高くなる事が示されている。4f電子が2個以上あるとそれらはフロント結合をしているので縮退の効果は弱められ T_K は高くない事も示されてい

* 金属中の2つのスピンの間には自由電子を媒介とした間接的な相互作用が働く。これをRKKY相互作用という。

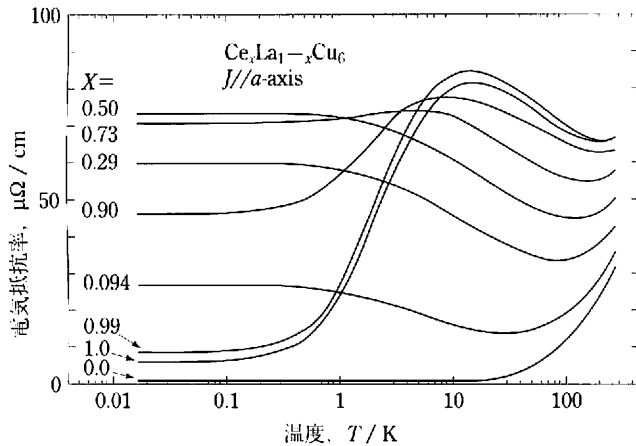


図7 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_6$ の電気抵抗の温度変化. すべての $x > 0$ で電気抵抗極小がみられ, $x > 0.5$ では低温で極大がみられる.

る. 従って高い T_K が期待されるのは Ce と Yb の場合であり, 後者ではホールについて7重の縮退がある. 実際上に述べたような現象が見いだされているのは Ce と Yb の金属間化合物に多い. LaCu_6 中の Ce の場合, T_K は4K であって, 希土類の T_K としては高い.

これらの物質のもう1つの大きな特徴はその比熱にある. 5節で述べたように, 磁性不純物が T_K 以下で示す比熱は $k_B T/T_K$ の形でゼロに近づく. もし不純物の濃度が大きくても各不純物が孤立した不純物と同じ性質を示すならば, 比熱も $k_B T/T_K$ に磁性原子の数を掛けたものになるはずである. 磁性原子1モルでは RT/T_K となるが, 実はこれはとても大きな値である (R は比気体常数). 普通の金属のモル電子比熱は $R(k_B T/\epsilon_F)$ の程度で, ここに ϵ_F はその金属のフェルミエネルギーであり, 貴金属の場合5 eV 程度, 温度にして数万度となる. 一方 T_K は高くても数十度だから, RT/T_K のほうが金属の電子比熱に比べて1000倍程大きい. このような大きな比熱を示す物質が Ce の金属間化合物を中心に数多く見つかった. 実際 CeCu_6 の場合, モル比熱の T の係数 (R/T_K の値) は $1.5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}^2$ と大きい.

金属のフェルミエネルギー ϵ_F はその金属中の電子の有効質量に反比例するから, このように大きな電子比熱を $R(k_B T/\epsilon_F)$ によって解釈しようとするれば, その物質では電子の有効質量が電子質量の1000倍にもなったと考えることが出来る. そういう意味でこれらの物質は重い電子系といわれる. それらは高温では電気抵抗極小を示すなどして Ce などの原子が磁性を持つように見えるにもかかわらず, 低温では磁気秩序相になることなくスピンは消失したように見え, 異常に大きな電子比熱を示す新しい物質群である.

7. ま と め

この論文では磁性不純物を含む金属の電気抵抗極小の理論についてまず述べた. 磁性不純物によって生じる電気抵抗が温度が低温になると増大するのはなぜかという説明である. 電気抵抗の計算の際には, 電子がある波数の始状態から別の波数の終状態に遷移する際の行列要素を求める事が必要となる. これが始状態の電子のエネルギーに依存すると電気抵抗の温度依存性が生ずる. 行列要素を最低次の近似で求める従来の方法では温度依存性が生じなかった. そこで始状態から中間状態を経て終状態に達する高次のプロセスを考慮して補正項とした. このとき中間状態で不純物のスピンが向きを変えるプロセスから, 行列要素のエネルギー依存性が生じることが分かった. このエネルギー依存性から電気抵抗の $\log T$ 依存性が導かれ, 実験とのよい一致が得られた.

温度が T_K 以下になると補正項が第一項と同じ大きさになって, さらに高次の項が必要となり, T_K の上と下では系の物理的性格がらりと変わる. T_K より上では不純物のスピンは上を向くか下を向くかのどちらかで, 時々その向きを変える. いわゆる磁性を持った状態で, 帯磁率はキュリー則に従って低温へ向けて増大を続け, 電気抵抗は $\log T$ 依存性を持つ. T_K より下ではスピンは速やかに向きを変え, いわば上向きと下向きの重ね合わせの状態にあり, 帯磁率も電気抵抗も絶対零度に向けて一定値に近づく.

以上は磁性原子が不純物として少量ある場合の話であった. ところが磁性原子が100%の場合でも, 磁性原子同士が相互作用せず, 互いに独立に不純物の場合と同じように振舞う物質が主に Ce を含む化合物について発見された. これはその電子比熱が通常金属より1000倍も大きいものが多く, 重い電子系と呼ばれていて, 新しい物質群として今も活発な研究の対象となっている.

文 献

- (1) G. J. van den Berg: *Progress in Low Temperature Physics Vol. 4*, ed. by C. J.orter, North-Holland, Amsterdam, (1964), 194.
- (2) D. K. C. MacDonald, W. B. Pearson and I. M. Templeton: *Proc. Roy. Soc.*, **266**(1962), 161.
- (3) J. Kondo: *Prog. Theor. Phys.*, **32**(1964), 37-49.
- (4) P. W. Anderson: *Phys. Rev.*, **124**(1961), 41-53.
- (5) レビューとして A. C. Hewson: *The Kondo Problem to Heavy Fermions*, Cambridge University Press, Cambridge, (1993).
- (6) 大貫惇陸: *日本物理学会誌*, **60**(2005), 102-109.



★★
 近藤 淳
 1959年 東京大学大学院理学研究科博士課程修了
 1960年 東京大学物性研究所助手
 1963年 電気試験所(現産業技術総合研究所)物理部
 1990年 東邦大学教授
 専門分野: 物性理論
 主に金属電子の関与する特異な現象に関心がある. これまでに強磁性金属の異常ホール効果, 磁性合金の電気抵抗極小等を研究してきた. クーロン力起源の超伝導にも関心がある.
 ★★★