

## 超イオン伝導体の格子気体モデル

琉球大・教養・理

与那城 勝 邦, 友 寄 友 造, 堺 英 二 郎

(1981年12月7日受理)

## § 1. はじめに

超イオン伝導体におけるイオンの伝導機構を解明するために、これまでいろいろなモデル<sup>1)</sup>が提出されてきた。最近、Mahan<sup>2)</sup>は超イオン伝導体のモデルとして格子気体モデルを考え、久保理論によってイオンの電気伝導度を計算した。その後、小林と山田<sup>3,4)</sup>は Mahan の方法を使って超イオン伝導体の熱電能と熱伝導度を計算した。

超イオン伝導体は非常に特徴的な結晶構造をしている。例えば、代表的な超イオン伝導体である  $\alpha$ -Ag I の結晶構造は平均構造と呼ばれるが、 $I^-$  イオンが結晶格子を組み、 $Ag^+$  イオンはその格子の間の適当な位置に統計的に分布しているというものである。超イオン伝導体の結晶構造で本質的なことは結晶格子を組む動かないイオンと結晶格子を組まない動きやすいイオンがあるということである。格子気体モデルは、固体を動くことのできるイオンが居る格子点から成る網状のものであると考え、1つの格子点はたかだか1個のイオンしか占めることができないとする。また、イオン間の相互作用は隣り同志のイオンにのみ働くとする。格子気体モデルは格子点にイオンが居るか居ないかをスピンの上向きか下向きかに対応させれば Isingモデルと数学的に同等なものである。

Mahan は全格子点のうちの半分をイオンが占める場合、つまり1つの格子点を占めるイオンの占有数が  $1/2$  の場合についてイオンの電気伝導度を計算した。我々は、超イオン伝導体のイオン占有数は必ずしも  $1/2$  ではないことにも注目して、任意のイオン占有数に対しての電気伝導度を計算した。計算の詳細は公表されている。<sup>5)</sup>

## § 2. 計算と結果

格子気体モデルを使って電気伝導度を計算する Mahan の方法を1次元の場合に適用する。系のハミルトニアンは次のように与えられる：

---

 YONASHIRO Katsukuni, TOMOYOSE Yuzo, SAKAI Eijiro.

与那城勝邦, 友寄友造, 塚英二郎

$$H = \frac{U}{2} \sum_{j,r} n_j n_{j+r} + t_0 \sum_{j,r} c_{j+r}^+ c_j, \quad n_j = c_j^+ c_j \quad (1)$$

第1項は最近接間のイオンに働く斥力の相互作用項で, 第2項は行列要素  $t_0$  を持つホッピング項である。  $r$  についての和は最近接の格子点について行う。それから  $c_j^+$ ,  $c_j$  はそれぞれ  $j$  番目の格子点でのイオンの生成・消滅演算子であり,  $n_j$  は数演算子である。1つの格子点にはたかだか1個のイオンしか入れないとするから生成・消滅演算子は同一の格子点においては反交換関係を満たし, 異なる格子点間では可換である。

久保理論により電気伝導度を求める手順は次のようになる。最ず, 松原グリーン関数を計算する:

$$\pi(\tau) = -\langle T_\tau J(\tau) \cdot J(0) \rangle, \quad \pi(\omega) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega\tau} \pi(\tau). \quad (2)$$

ここで  $J$  は電流演算子であり保存則から次のように与えられる:

$$J = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{e}{\hbar k} \sum_j [n_j, H] e^{-ikj} = -\frac{iet_0}{\hbar} \sum_{j,r} r c_{j+r}^+ c_j. \quad (3)$$

ここで  $e$  はイオンの電荷である。次に松原グリーン関数を解析接続して遅延グリーン関数を求める:

$$\pi^R(\omega) = \pi(\hbar\omega + i\varepsilon). \quad (4)$$

結局, 電気伝導度は次式で与えられる:

$$\sigma(\omega) = -\text{Im}\pi^R(\omega) / \omega V. \quad (5)$$

ここで  $V$  は系の体積である。

(3)式を(2)式に代入すると次の式が得られる:

$$\pi(\tau) = -\frac{(et_0)^2}{\hbar^2} \sum_{j,r \cdot i,r'} r \cdot r' \langle T_\tau c_{j+r}^+(\tau) c_j(\tau) c_{i+r'}^+ c_i \rangle. \quad (6)$$

以下の計算で, 相関々数の時間発展や統計平均においてハミルトニアン  $t_0$  の項が無視できるものと仮定する。そうすると上式の相関々数は磁場がかつたときの Ising モデルのスピン-スピン相関々数を使って表すことが出来る。詳細な計算は文献<sup>5)</sup>に譲るが, イオンの静的電気伝導度は次のように与えられる:

$$\sigma(0) = \frac{\pi N \beta (et_0 r)^2}{2VU\hbar} \cdot P. \quad (7)$$

ここで,

$$P = \frac{4(1-M^2)(\sqrt{D}-\eta)}{(1-\eta)(\sqrt{D}+1)^2}, \quad (8)$$

$$\eta = e^{-\beta U}, \quad D = M^2 + (1-M^2)\eta,$$

である。ある1つの格子点を占めるイオンの占有数を  $\rho$  とすると,

$$M = 2\rho - 1 \quad (9)$$

の関係を満たす。結局、イオンの静的電気伝導度がイオン間の相互作用ポテンシャル  $U$  と格子点のイオン占有数  $\rho$  の関数として求められた。

### § 3. 議 論

最初に、格子気体モデルと Ising モデルの関係について簡単に述べる。格子気体モデルの大正準分配関数はハミルトニアンの中のホッピング項を無視する近似で次のように与えられる:

$$Z_L = \sum_{\{n_j=0,1\}} \exp\left(\beta\mu N_0 - \frac{\beta U}{2} \sum_{j,r} n_j n_{j+r}\right). \quad (10)$$

ここで  $N_0$  はイオンの数であり,

$$N_0 = \sum_{j=0}^N n_j$$

で与えられ、 $N$  は格子点の数である。又  $\mu$  は化学ポテンシャルである。(10)式をパウリのスピンの演算子  $\sigma_j^Z$  を用いて書き換えると

$$\begin{aligned} Z_L &= e^{\frac{N\beta}{2}\left(\mu - \frac{U}{2}\right)} \sum_{\sigma_j^Z = \pm 1} \exp\left[\left(-\frac{\beta U}{4}\right) \sum_j \sigma_j^Z \sigma_{j+1}^Z + \frac{\beta}{2}(\mu - U) \sum_j \sigma_j^Z\right] \\ &= e^{\frac{N\beta}{2}\left(\mu - \frac{U}{2}\right)} \cdot Z_I \end{aligned} \quad (11)$$

ここで  $Z_I$  は磁場がかかったときの Ising モデルに対する正準分配関数になっている。

占有数が  $\rho = 1/2$  の場合を考えてみる。その場合には(9)式から  $M=0$  となり  $Z_L$  は磁場がかかっていないときの Ising モデルに帰着する。この場合(8)式は次のようになる:

$$P(\rho=1/2) = \frac{4\sqrt{\eta}}{(1+\sqrt{\eta})^3} \quad (12)$$

これは Mahan の結果と一致している。

イオン間の相互作用ポテンシャル  $U$  と絶対温度  $T$  とが  $\beta U \gg 1$  を満足すると仮定して、電気伝導度の温度依存性を具体的に吟味する。例として、 $\rho$  が  $1/2$  と  $1/4$  の場合に(8)式を  $\eta$  につい

与那城勝邦, 友寄友造, 塚英二郎

て展開すると次のようになる:  $\rho = 1/2$  の場合には,

$$\sigma(0) = \frac{C}{T} e^{-\frac{\beta U}{2}}. \quad (13)$$

ここで,

$$C = \frac{\pi N(e t_0 r)^2}{2 k_B U V \hbar}.$$

$\rho = 1/4$  の場合には,

$$\sigma(0) = \frac{C}{T} \left( \frac{2}{3} - \frac{1}{3} e^{-\beta U} \right). \quad (14)$$

上式から分かるように  $\sigma(0)$  は  $\rho = 1/2$  に対してはアレニウス型の温度依存性を示し, 実験の結果と良く合っている。しかしその他の占有数に対してはアレニウス型とは必ずしも言えない。

我々は, 計算の過程においてイオン間の相互作用は最近接間だけに働くと仮定した。またホッピング項の行列要素  $t_0$  は小さな定数であると仮定し, 相関々数の時間発展や統計平均において無視した。(13)式の形を見ると, イオン間の相互作用ポテンシャル  $U$  はイオンがある格子点から次の格子点へ飛び移るときの活性化エネルギーに相等しているように見える。しかし活性化エネルギーはイオン-イオン間の相互作用だけでなくイオンと結晶格子のフォノンとの相互作用にも依存している筈である。イオン-フォノン相互作用をハミルトニアンにどのように陽にとり入れるか, また  $t_0$  の温度依存性をどのように考慮するかなどが今後の課題である。それからホッピングの相関効果を考慮したキャタピラ機構<sup>6)</sup>などをどのようにとり入れていくかも興味深い問題である。

最後に, これまでいろいろ御指導をいただいた新潟大学の横田伊佐秋先生, 小林迪助博士並びに金沢大学の宮谷信也先生に深く感謝いたします。

#### 参 考 文 献

- 1) W. Dieterich, P. Fulde and I. Peschel : Adv. Phys. **29** (1980) 527.
- 2) G.D. Mahan : Phys.Rev. **B14** (1976) 780.
- 3) M. Kobayashi and Y. Yamada : J. Phys. Soc. Japan **44** (1978) 259.
- 4) M. Kobayashi and Y. Yamada : J. Phys. Soc. Japan **44** (1978) 1734.
- 5) K. Yonashiro and T. Tomoyose : Bull. College of Science, Univ. Ryukyus **32** (1981) 19.
- 6) I. Yokota : J. Phys. Soc. Japan **21** (1966) 420.