

Ce 化合物の混合原子価状態と4f準位

東大工学部 上田和夫

[1] 最近の Ce および Ce 化合物の光電子放出の実験によれば混合原子価状態に近いと思われる物質でも 整数原子価である限り 4f 準位のフェルミ準位から測った binding エネルギーは 2~3 eV あることが報告されている。これに対し 混合原子価状態にある CePd₃ では 4f 準位からのスペクトルが確かにフェルミ準位の所にある。これらの実験事実は δ - α 型転移が 1 次であることと共に f 電子と d (伝導) 電子の γ - ρ 結合力が δ - α 型転移において重要であることを示唆している。そこで f-d γ - ρ (Falicov-Kimball) 相互作用を持つ periodic Anderson model を考える。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{k\sigma} \epsilon_k d_{k\sigma}^{\dagger} d_{k\sigma} + E_0 \sum_{i\sigma} f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} + U \sum_i n_{f\uparrow} n_{f\downarrow} \\ & + \sum_{k\sigma} V (d_{k\sigma}^{\dagger} f_{k\sigma} + f_{k\sigma}^{\dagger} d_{k\sigma}) \\ & + \frac{G}{N_0} \sum_{i k k' \sigma} \left(\sum_{\tau} n_{f i \tau} - 1 \right) e^{i(k-k')R_i} d_{k\sigma}^{\dagger} d_{k'\sigma} \end{aligned}$$

[2] 我々は比較的高エネルギー (eV 程度) の現象について考えているので alloy analogy - CPA を用いることにする。今のハミルトニアンに対する alloy analogy は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_A = & \sum_{k\sigma} \epsilon_k d_{k\sigma}^{\dagger} d_{k\sigma} + \sum_{i\sigma} \epsilon_i d_{i\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} + \sum_{i\sigma} E_{i\sigma} f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} \\ & + \sum_{k\sigma} V (d_{k\sigma}^{\dagger} f_{k\sigma} + f_{k\sigma}^{\dagger} d_{k\sigma}) \end{aligned}$$

と書ける。ここで ϵ_i および $E_{i\sigma}$ は次に示す確率変数である。

$$\epsilon_i = \begin{cases} 0 & \sum_{\sigma} \langle n_{f\sigma} \rangle \\ -G & 1 - \sum_{\sigma} \langle n_{f\sigma} \rangle \end{cases}$$

$$E_{i\sigma} = \begin{cases} E_0 & | - \langle n_{f-\sigma} \rangle \\ E_0 + U & \langle n_{f-\sigma} \rangle \end{cases}$$

この alloy の向題を CPA で扱うには 次の有効ハミルトニアン Σ を考えればよい。

$$\begin{aligned} \chi_{eff}(z) = & \sum_{k\sigma} [\epsilon_k + \Sigma_d(z)] d_{k\sigma}^{\dagger} d_{k\sigma} + \sum_{i\sigma} \Sigma_f(z) f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} \\ & + \sum_{k\sigma} V\tau(z) (d_{k\sigma}^{\dagger} f_{k\sigma} + f_{k\sigma}^{\dagger} d_{k\sigma}) \end{aligned}$$

この向題に対しては d 電子 および f 電子に対するコヒーレント ポテンシャル Σ_d, Σ_f だけでなく mixing の renormalization 因子 $\tau(z)$ が必ずである。 Σ_d, Σ_f, τ は 通常通り T-matrix のランダム平均が導くという条件で 自己無撞着に決められる。

[3] 非摂動の d 電子の状態密度を γ 帯円形にとり 原子当りの電子数を 1.7 とし $V=0.3$ (単位は band 中の半分) とし数値計算を行った。図 1 は G の大きさを a $G=0.0$, b $G=0.4$, c $G=0.8$, d $G=1.2$ とした時の f 電子数と 4f 準位の binding エネルギーを示している。 G を増加させるとときに n_f の変化は激しくなり G が band 中程度になると 1 次転移をおこす。この時 4f 準位の binding エネルギーは eV 程度の跳びを示す。これは定性的に γ - α 型転移と γ 相での大きな binding エネルギーを説明している。2 図には $G=0.8$ の時 整数原子価 [a] $n_f \sim 1$, [c] $n_f \sim 0$ および 非整数 [b] $n_f \sim 0.5$ の典型的な例に対して d (鎖線) および f (点線) の状態密度 (実線は単純化した CPA) を示しており d 電子が f^0 -configuration を screen するようすと表わしている。

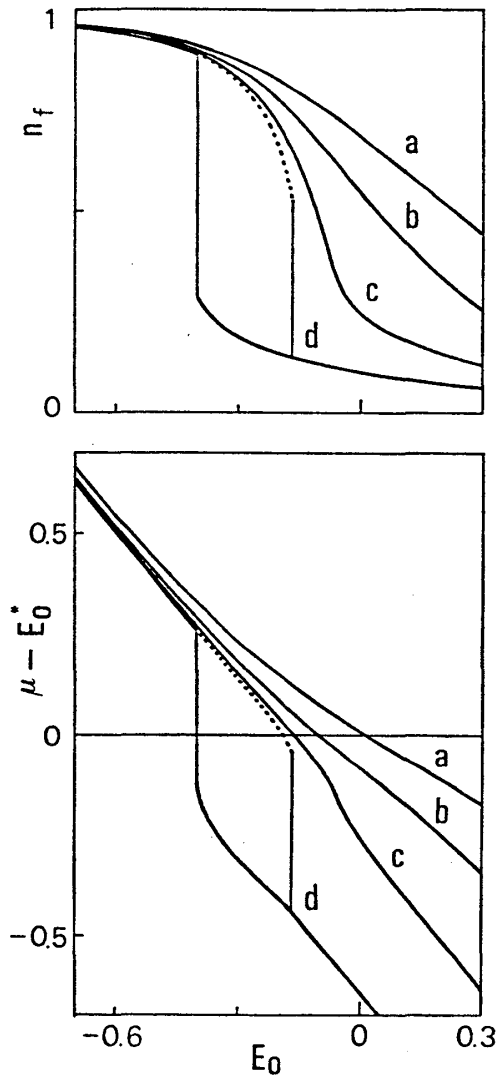


图 1.

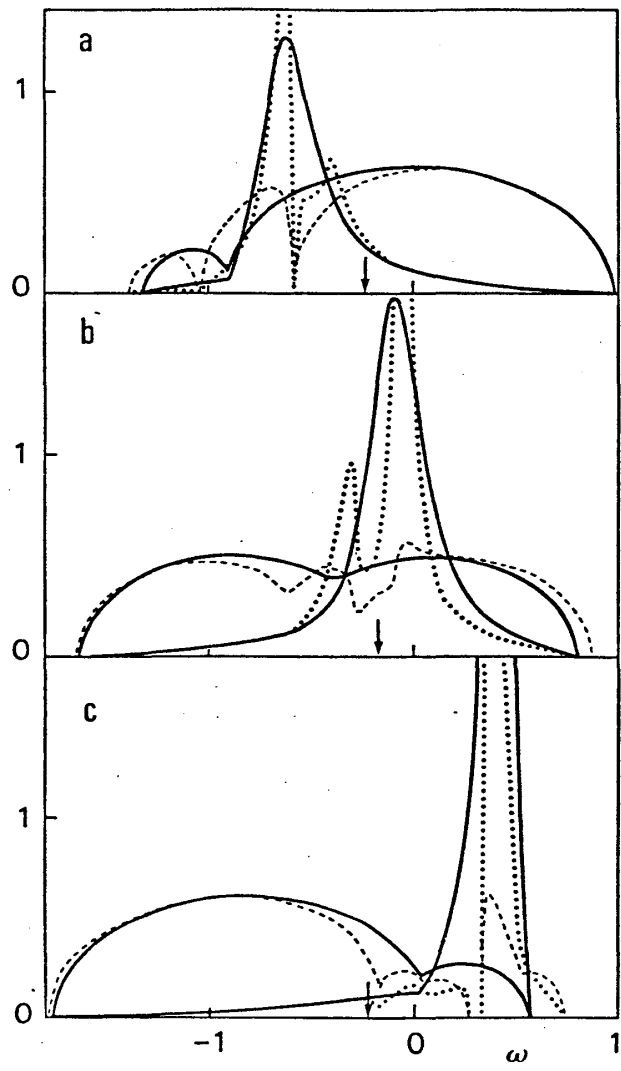


图 2.