価数揺動とポーラロン効果 - 理論・実験の現状 -

名大理 黑田義浩

稀土類1オンを含む系における価数提動は、局在した4f 頭子と伝導電子との軌道混 合効果によるものと考えられている。 その軌道混合エネルギーの大きまを定めるもめに は、様々の多体効果を考える必要がある。 その中で最も重要なものは、荷便松子(即5. 価数変化を起こしに稀土類イオンの周囲にあるイオンの分極, 伝導電子, 格子イオンの変 位等な)によるスクリーニング効果であろう。 これらは、全て広い意味でのポーラロン 効果と云えろ。 実際の価数提動に特徴的な時间でfe は、10⁻⁹ sec ≫ Tg ≫ 10⁻¹⁵ sec であ ることが実験的に確かめられているが、イオン分極や伝導電子等によるスクリーニングの 铸徴的な時间は、 Tfe に比べてずっと連く、軌道混合エネルギーの計算に際しては、それ らのスクリーニング効果を考慮した状態向の重なり後分も考えなければならない。 従って その分がけ軌道混合エネルギーの大当立は小さくなっている筈である。 ところが、イオ ンの変位によるスクリーニングの特徴的な時間でlattice は、大体、でfe と同じ程度の大立立 と考えられており、てetticeとてteとの大小関係で実際に生じるスプリーニングの効果は大 さく変化する筈である。格子変位にようスクリーニングの効果が、軌道混合エネルギーの 大きこを大中に減少立せる可能性のあることは、Sherrington & von Molnar (1975年) (1) よって最初に指摘工やたが、その後、ここで指摘したような問題についての系統的な考察。 は殆んど行われながった。 ガスのグループでは、1979年以来、TexticeとTopとの大小 関係によって格子振動と価数提動との相関関係がどのように変化するかについての、考察を. 最も単純化工小に便子一格子相互作用の模型を用いて行って来た。ここでは、それらの 結果の要臭と、それによって現在までに得られている様々の実験結果がどのように理解こ N. 又. どのような問題が残る小でいるかについて簡単に報告したい。

以下では、話を簡単ドするためドSmSを例ドとって考えることドする。SmSは、6.5k気圧以上の高圧下で個数提動状態ドなるが、この時、各Smイオンは Smt と Smt の状態自を時间的に揺動する。 Smt と Smt のイオン半径は約20%の 港達があり、且つ、SmSは NaCl型のイオン結晶に近い結合をしているので、Sm の価数の揺動は格子のひずみをもよらす筈である。 又、逆ド格子のひずみ、即ち、格子イオンドよるスクリーニングは価数揺動を抑える方向ド働く筈でもある。 これらの事情を考察するために、次のような簡単なモデルを考える。(1),(2)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{f} + \mathcal{H}_{d} + \mathcal{H}_{fd} + \mathcal{H}_{pl} + \mathcal{H}_{el-pl},$$

$$\left\{ \mathcal{H}_{f} \equiv \sum_{i} \epsilon_{f} f_{i}^{\dagger} f_{i} \quad (i: S_{m} - sites), \quad \mathcal{H}_{d} \equiv \sum_{K,\sigma} \epsilon_{K} d_{K\sigma}^{\dagger} d_{K\sigma}, \right.$$

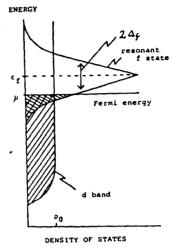
$$\left. \mathcal{H}_{fd} \equiv V_{fd} \sum_{i} \sum_{K\sigma} (f_{i}^{\dagger} d_{K\sigma} e^{iKR_{i}} + h.c.), \right.$$

$$\left. \mathcal{H}_{ph} \equiv k\omega_{o} \sum_{j} (a_{j}^{\dagger} a_{j} + \frac{1}{2}), \quad (j: S - sites) \right.$$

 $\mathcal{H}_{el-pl} \equiv \sum_{j} \sum_{\alpha=\pm 1} \alpha g \left(f_{j+\alpha}^{\dagger} f_{j+\alpha} - \bar{n}_{f} \right) \left(a_{j}^{\dagger} + a_{j} \right).$

ここで、findkoは、夫々、局在したf實子、伝導電子の生成演算子であり、格子振動

次ド、Helphを消去する正準変換Dを導入して、変換 ユトドハミルトニアンを X=e^{-D}He^Dとすると、



$$\begin{split} & \left[D = -\sum_{j} \sum_{d=1}^{L} \alpha \cdot \frac{g}{w_o} (f_{j+d}^{\dagger} f_{j+d} - \overline{n}_f) (\alpha_j^{\dagger} - \alpha_j), \qquad \text{Fig. 1} \\ & \widetilde{\mathcal{H}}_f = \mathcal{H}_f - \sum_{j} \left\{ \sum_{\beta = \pm 1}^{L} \beta \frac{g}{w_o} (f_{j+\beta}^{\dagger} f_{j+\beta} - \overline{n}_f) \right\}^2 \omega_o, \\ & \widetilde{\mathcal{H}}_{fd} = V_{fd} \sum_{i} \sum_{k\sigma} \left[f_i^{\dagger} d_{k\sigma} e^{ikR_i} \exp\left\{ \sum_{\alpha = \pm 1}^{L} \alpha \frac{g}{w_o} (\alpha_{i\sigma}^{\dagger} - \alpha_{i\sigma\alpha}) \right\} + \text{h.c.} \right], \\ & \widetilde{\mathcal{H}}_d = \mathcal{H}_d, \quad \widetilde{\mathcal{H}}_{ph} = \mathcal{H}_{ph}, \quad \widetilde{\mathcal{H}}_{el-ph} = 0. \end{split}$$

結局、光水の効果を考慮すれば、価数提動と愛子・格子相互作用の効果を同時に調べることが出来る。 以下では、「愛子の self-energyと

3=2が出来る。以下では、子便子のself-energyとしては Fig. 2にあるようなものを、又、格子振動子のself-energyとして Fig. 3にあるようなものを考慮して得られた結果(VMドフいては2次摂動、gについては必要な全ての次数の摂動項を考慮したもの)についばべる。これらの結果は Ty 《1 の極限では厳密なものである。 「電子の共鳴状態の半値中分」、Einstein振動子のくり込まれた周波数 30。及が Sイオンの格子変位の2乗平均くいる〉は、 Ty 《 Tettice の両極限で次の様に与えられる。(2)

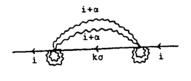


Fig. 2

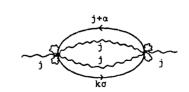


Fig. 3

$$\left| \widetilde{\omega}_{o} \simeq \omega_{o} \left(1 - 2\eta^{2} \frac{\omega_{o}}{\epsilon_{f} - \mu} \overline{n}_{f} \right) \right| \left(\eta^{2} \equiv \sum_{\alpha} \left(\frac{g}{\omega_{o}} \right)^{2} \right)$$

$$\left\langle \mathcal{U}_{S}^{2} \right\rangle \simeq 3 \mathcal{U}_{o}^{2} \left(1 + 2\eta^{2} \frac{\omega_{o}}{\epsilon_{f} - \mu} \overline{n}_{f} \right) , \qquad \left(\mathcal{U}_{o}^{2} \equiv \frac{k^{2}}{2} \omega_{o} M_{S} \right)$$

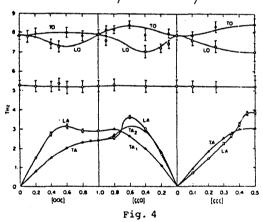
Tfl > Tlattice (Eg-14 « Wo)

 $\begin{cases} \Delta_f \simeq \pi \int_0^2 V_{fd}^2 \cdot e^{-\eta^2}, \\ \widetilde{\omega}_o \simeq \omega_o \left[1 + \left\{ (2 - \eta^2) \ln \left| \frac{\omega_o}{\epsilon_f - \mu} \right| - i\pi \right\} \eta^2 \frac{\epsilon_f - \mu}{\omega_o} \overline{n}_f \right], \\ \langle u_s^2 \rangle \simeq 3 d_o^2 \left(1 + 4 \eta^2 \overline{n}_f \right). \end{cases}$

これまで、価数提動と格子振動の相関効果について数多くの実験的・理論的研究がなこれて来たが、そのほとんどが格子振動の異常についての考察に集中しており、ポーラロン効果についての考察は少数の例外を除いて発んが何もなるれていない。 ここでは、失い前者の問題について、研究者の関心がどこにあるかと簡単に紹介して置こう。

実験的に最も系統的に調らべられているのは、Smo.nt Yo.2s Sに関する Mook連の中性子散乱の実験(3),(4) であうり。 そのデータの一部を行る4、 Fig. 4 で[1111] 方向の LO-, LA-分枝が、夫々、TO-, TA-分枝より下になっているが、これらは通常のNa Cl 型結晶では見られない異常なこの中、LA-分枝の異常については、先に述べた考察を搭子振動として二原子一次元格子のDebye モデルを

採った場合について行立ば、震子・格子相互作用が維致のみと含み、そのフォン・エネルギーへの補正項を必寿命の投数依存性が singa (1+con 2ga)で与之のよることが判るので、てはくていまなの場合と考之かば、複近似的理解はつく。(5)より定量的な理解についても、いくっかの試がなまれているが、末だ定談が出来上がるところへは至っていない。 光学フォノン の異常分散についても、いくっかの考察がなるかているが、定談となる



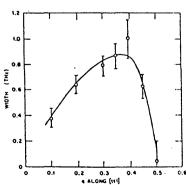


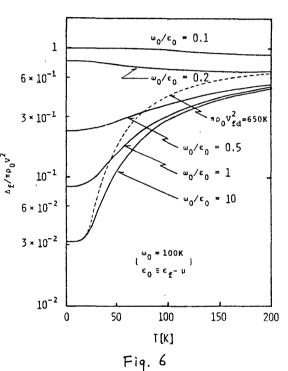
FIG. 5. Phonon widths for the [111] LA branch. The contribution to the widths from the spectrometer resolution has been removed from the data.

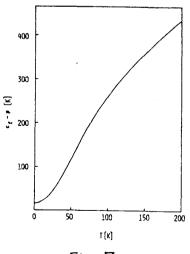
ような機関理論は未だない。 又、5.2 (THz)近傍にある分散のないモードについては、これまで、Yイオンの局在モードと考えられて来たが、最近の Stüßer達の Raman散乱の実験(6)によると、なしか、価数提動状態に特徴的なモードであることが確認なれている。これについての理論的考察も未びない。

次に、ポーラロン効果についての研究の理状をみてみよう。(Tlattice/Tfl)《1の極限でみられる強いポーラロン効果の出現は、当然、予想立外たとこうである。 しかし 問題はもしろ(Tlattice/Tfl)~1 の場合にどの程度のポーラロン効果が期待エル、又温度等の附加的条件が加った場合にそ外がどのような影響を受けるか等々、より現実的な場合の考察である。 それらについても、先に掲げたモデルの枠内でいくっかの結果が得られているので、それらを簡単に紹介しよう。

効果を伴った状態になっていることを示唆している。参考のために、この時の从の温度変化をFig.アド示した。この様に激しいポーラロン因子及が从の温度変化は、様々な物理量の温度変化に影響を与える筈である。そからについては、現在、計算が進行中なるで近く報告出来る予定である。

37. 実験的にポーラロン効果の存在を直接調べより とした試みは殆んどないが、唯一の例として EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)の実験 があげられる。 ニルラの実験は、Tim Se 及が Smo.7% Yours S 等の表で、Ser或は S-イオンの格子変位についての分布側数を直接みよりとしたも ので、ポーラロン効果の存在を変位の分布側数のダブル・ピーク





構造の存否で判定し、結論として否定的な答を導いた。しかし、データ解析の定量性については、色々と問題もあり、シルラの実験が決定的な答を与えているとは思えなり。実際、Dernier連(12)のX線回折による解析では、Smoot Yo.3 分にかいて分付ンの格子変位の二集平均〈吸〉が、異常な温度変化を示すことが観測してかり(Fig.8)、上記理論的解析(〈吸〉の結果十十一ラル効果の温度変化〉と考え合めせんば、ポーラロン効果の検出になっている可能性がある。

いずかにせる、今後、数々理論家は、ポーラロン効果のより定量的評価についての理論的考察を決かめ、それによって世の実験家が、よりもめ細かな実験を行う必要性を構成するような状況を作っていかなけいがならないと思っている。

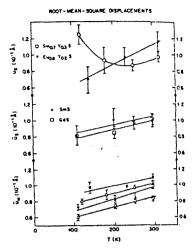


FIG. § Experimentally determined root-mean-square thermal displacements, \bar{u}_i (\hat{A}), for all lons in the rocksuit structures $Sm_i, Y_{i,j}S$, $Eu_{i,j}Y_{i,j}S$, SmS_i , and GGS are plotted sguinst temperature (N). Solid lines are drawn merely as a visual aid.

Fig. 8

最後に、この報告を書くに当って、有益な議論をして下さった馬場久也、松浦民房 西氏に威謝致し討。

References

- 1) D. Sherrington and S. von Molnar, Solid State Commun. 16, 1347 (1975).
- 2) Y. Kuroda and K.H. Bennemann, Phys. Rev. B23, 4114 (1981).
- 3) H.A. Mook, R.M. Nicklow, T. Penney, F. Holtzberg and M.W. Shafer, Phys. Rev. B18, 2925 (1978).
- 4) H.A. Mook and R.M. Nicklow, Phys. Rev. B20, 1656 (1979).
- 5) S. Ichinose and Y. Kuroda, Phys. Rev. B25, 2550 (1982).
- 6) N. Stüßer, G. Güntherodt, A. Jayaraman, K. Fischer and F. Holtzberg,
 "Proceedings of the International Conference on Valence Instabilities,
 Zürich (1982)" edited by P. Wachter and H. Boppart, North-Holland (1982).
- 7) K. Baba and Y. Kuroda, J. Magnetism and Magnetic Materials 31-34, (1983) Proceedings of International Conference on Magnetism, Kyoto (1982).
- 8) K. Baba and Y. Kuroda, to be communicated.
- 9) H. Launois, M. Rawiso, E. Holland-Moritz, R. Pott and D. Wohlleben, Phys. Rev. Letters 44, 1271 (1980).
- 10) R.M. Martin, J.B. Boyce, J.W. Allen and F. Holtzberg, Phys. Rev. Letters $\underline{44}$, 1275 (1980).
- 11) K. Baba and Y. Kuroda, Solid State Commun. 39, 671 (1981).
- 12) P.D. Dernier, W. Weber and L.D. Longinotti, Phys. Rev. B14, 3635 (1976).