

混合原子価系に於けるポーラロン効果の温度依存性

東北大、理 馬場久也

希土類イオンを含んだ混合原子価系に於いては、種々の興味ある特異な現象が報告されているが、その中で実験、理論の両面から、かなり研究がなされているものに、価数揺動と格子振動との強い相関効果による現象がある。その相関の起源は、希土類イオンの価数変化がイオン半径の変化を意味し、それが格子振動に影響を与えること、逆に格子振動が価数揺動に影響を与えることに依っている。このような電子系と格子系との結合の強い極限では、価数変化は局所的な格子変形を引起こす。これは、いわゆるポーラロン効果である。これまで理論的研究によって、ポーラロン効果の果たす重要な役割が、いくつか指摘されたが、実験的には、まじりた証拠は未だ示されていない。ポーラロン効果を観測する一つの可能性としては、その温度依存性を調べることがあげられる。本研究の目的はこのポーラロン効果の温度依存性を調べ、その観測の可能性を探ることにある。⁽²⁾

簡単のため SmS を例にとると、価数揺動状態においては、夫々の Sm イオンは、 Sm^{2+} と Sm^{3+} の状態間で時間的に揺動し、そのイオン半径の差は、 0.18 \AA である。ここでは、価数揺動している系のみを考え、イオン・サイズ効果を入れた簡単なモデルを扱う。⁽¹⁾

$$H = H_f + H_d + H_{fd} + H_{pr} + H_{el-pr}.$$

$$\begin{cases} H_f = \sum_i \epsilon_f f_i^+ f_i \quad (i: Sm\text{-site}), & H_d = \sum_{k\sigma} \epsilon_k d_{k\sigma}^+ d_{k\sigma}, \\ H_{fd} = V_{fd} \sum_i \sum_{k\sigma} (f_i^+ d_{k\sigma} e^{ik \cdot R_i} + \text{r.c.}), \\ H_{pr} = \omega_0 \sum_j (a_j^+ a_j + \frac{1}{2}) \quad (j: S\text{-site}), \\ H_{el-pr} = \sum_{ij} g_{ij} (f_i^+ f_i - \bar{n}_f) (a_j^+ + a_j), \end{cases}$$

ここで f_i^+ , $d_{k\sigma}^+$ は、夫々、局在した f 電子、伝導電子の生成演算子である。簡単のために Sm イオンの振動は無視し、 S イオンの Einstein 振動子を考える。 a_j^+ は Einstein 振動子の生成演算子である。 H_{el-pr} はイオン・サイズ効果を表わす項で、 g_{ij} は最近接対だけがゼロでないとし、 $g_{ij} = g \text{sgn}(\vec{u}_j \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j))$ と与えられる。 g は正の定数、 \vec{R}_i と \vec{R}_j は格子ベクトルである。 \bar{n}_f は Sm 当たりの f 電子数の平均である。 \bar{n}_f が小さい場合には、band scheme は図1のように与えられる。

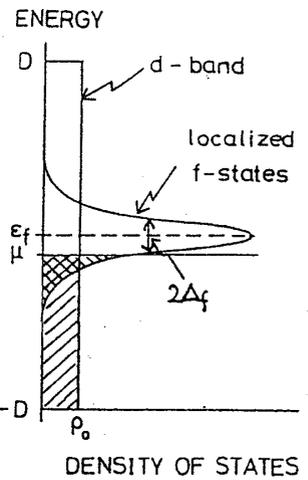


図 1

次に、陽な電子-格子相互作用を消去するために、正準変換を行なう。 $\tilde{H} \equiv e^{-D} H e^D \equiv \tilde{H}_0 + \tilde{H}'$ とすると、

$$\tilde{H}_0 = \sum_i (\tilde{\epsilon}_f - \mu) f_i^+ f_i - \omega_0 \sum_{ij} \sum_j g_{ij} g_{ij} (f_i^+ f_i - \bar{n}_f) (f_j^+ f_j - \bar{n}_f) + \sum_k (\epsilon_k - \mu) d_{k\sigma}^+ d_{k\sigma} + \sum_j \omega_0 (a_j^+ a_j + \frac{1}{2}),$$

$$\tilde{H}' = V_{fd} \sum_{i\sigma} [f_i^+ d_{k\sigma} e^{ik \cdot R_i} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left\{ \sum_j \frac{g_{ij}}{\omega_0} \right\} (a_j^+ - a_j)^n + \text{r.c.}]$$

となる。ここで、 $D \equiv - \sum_{ij} \frac{g_{ij}}{\omega_0} (f_i^+ f_i - \bar{n}_f) (a_j^+ - a_j)$, $\tilde{\epsilon}_f \equiv \epsilon_f + (2\bar{n}_f - 1) \omega_0 \eta^2$, $\eta^2 \equiv 6 \left(\frac{g}{\omega_0}\right)^2$ である。

以下では、 f -レベル中 (Δ_f) に及ぼすポーラロン効果を調べるために、self-energy として、図2に与えられるものを計算する (V_{fd} に関しては2次摂動、 g については必要な全ての次数

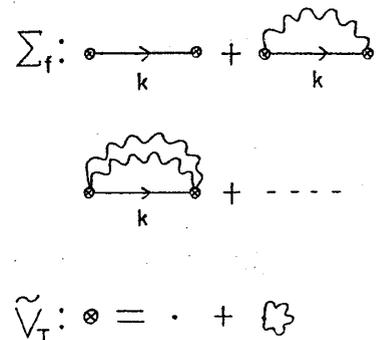


図 2

の摂動項を考慮する)。ここで、実線と波線は、夫々、伝導電子とフォンの自由な伝播関数である。全ての裸の V_{fd} は、任意の数のフォンの閉じた loop による、

$$\tilde{V}_{fd}(T) = V_{fd} \cdot \exp\left\{-\frac{1}{2} \eta^2 \coth\left(\frac{\beta\omega_0}{2}\right)\right\}$$

に renormalize されることに注意する。 Σ_f の陽な形は、次式で与えられる。

$$\Sigma_f(i\varepsilon_m) = -2\pi\rho_0 \tilde{V}_{fd}^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\eta^{2n}}{n!} \sigma_f^{(n)}(i\varepsilon_m),$$

$$\text{ここで、} \sigma_f^{(0)}(i\varepsilon_m) = -\frac{1}{\pi} \int d\varepsilon_k g_k^{(0)}(i\varepsilon_m),$$

$$\sigma_f^{(n)}(i\varepsilon_m) = -\frac{1}{\pi} \int d\varepsilon_k \beta^{-n} \sum_{\omega_1} \dots \sum_{\omega_n} g_k^{(0)}(i\varepsilon_m - i\omega_n) \times \mathcal{D}^{(0)}(i\omega_1) \prod_{r=1}^{n-1} \mathcal{D}^{(0)}(i\omega_{r+1} - i\omega_r) \quad (\text{for } n \geq 1),$$

$$\prod_{r=1}^0 \equiv 1, \quad g_k^{(0)}(i\varepsilon_n) = (i\varepsilon_n - \varepsilon_k + \mu)^{-1}, \quad \mathcal{D}^{(0)}(i\omega_n) = 2\omega_0 / (\omega_n^2 + \omega_0^2),$$

$$\varepsilon_n = (2n+1)\pi/\beta, \quad \omega_n = 2n\pi/\beta \quad (n=0, \pm 1, \pm 2, \dots), \quad \text{として}$$

$\beta = (k_B T)^{-1}$ である。 f -レベル巾 Δ_f は、 $\Sigma_f(i\varepsilon_m)$ を解析接続することによって与えられる ($\Delta_f(\varepsilon) = -\text{Im} \Sigma_f(\varepsilon + i\delta)$)。

有限温度での $\Delta_f(\varepsilon = \varepsilon_0)$ を、種々の ω_0/ε_0 について、数値計算した結果が、図3に実線で示されている。ここで $\varepsilon_0 \equiv \tilde{\varepsilon}_f - \mu$, $\eta = 1.86$ とした。これらの結果から、ポーラロン効果は、 $\omega_0 \geq \varepsilon_0$ と $T \lesssim \omega_0$ の両方の条件が満足される時に大きい事、従って、ポーラロン効果はかなりの温度依存性を示す事が分かる。

次に、現実の系では、電子数が保存するように、化学ポテンシャル μ を決定する必要があるが、 μ の変化は電子系の特徴的エネルギー ε_0 の変化を意味し、この変化は Δ_f に対するポーラロン効果の大きさに、着しい影響を与える。従って、夫々の温度で電子数が保存するように、self-consistent に μ と Δ_f を決定しなければならない。 S_m イオン当りの平均の f と d 電子数を \bar{n}_f, \bar{n}_d とすると、夫々、 $\bar{n}_f = \int d\varepsilon \rho_f(\varepsilon) n_F(\varepsilon)$, $\bar{n}_d = 2\rho_0 \int d\varepsilon n_F(\varepsilon)$ で与えられる。ここに $n_F(\varepsilon)$ は、Fermi 分布関数であり、 f 電子の状態密度 $\rho_f(\varepsilon)$ は、次式で与えられる。

$$\rho_f(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \mathcal{G}_f(\varepsilon + i\delta) \simeq (\Delta_f(\varepsilon)/\pi) / \{(\varepsilon - \varepsilon_f)^2 + \Delta_f^2(\varepsilon)\}.$$

電子数保存は、 $\bar{n}_f + \bar{n}_d = 1$ である。これらの式から μ と $\Delta_f(\varepsilon)$ とを夫々の温度で self-consistent に決定する。

最初に、 $\Delta_f(\varepsilon)$ の ε 依存性を無視し、 $\Delta_f(\varepsilon = \varepsilon_0)$ が置き換えた場合 (Case I) についての Δ_f と $\varepsilon_f - \mu$ の温度依存性が、図3と図4に、一点破線で示されている。この場合には、 Δ_f と $\varepsilon_f - \mu$ の両方が非常に大きな温度依存性を示し、 $T=0$ では、強いポーラロンの極限の値を取っている。次に、 $\Delta_f(\varepsilon)$ の正確な ε 依存性を考慮した場合 (Case II) について調べる。この場合の $\Delta_f(\varepsilon)$ と $\varepsilon_f - \mu$ の温度変化が、図3と4に破線で示してある。ポーラロン

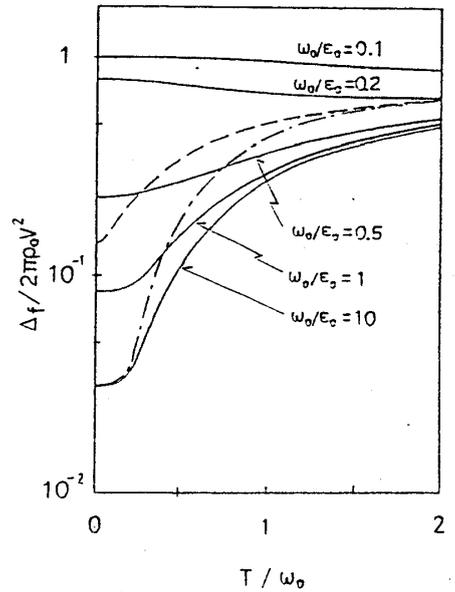


図 3

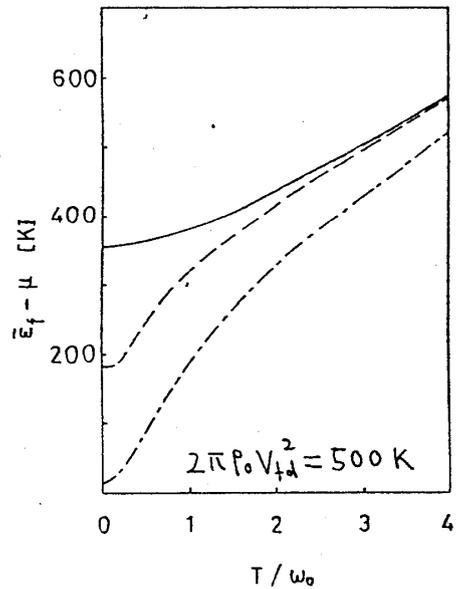


図 4

効果のない場合の $\bar{\epsilon}_T - \mu$ の温度変化が、図4に実線が示してある。これらは、ポラロン効果の温度依存性が、極めて顕著であることを示している。

以上の様に、 f -レベル中に及ぼすポラロン効果の温度依存性を調べ、その温度依存性が非常に重要であることが分った。従って、 f -レベル中、或いは、 f 電子の状態密度の温度変化が直接観測されれば、ポラロン効果に対するは、よりとした証拠となりうるが、今の所、そのような報告はなされていないようである。しかし、ポラロン効果の強い温度依存性は、 Δ_f だけでなく、 $\bar{\epsilon}_T - \mu$ の温度依存性からも知ることが出来る。 $\bar{\epsilon}_T - \mu$ の温度依存性は種々の物理量を通して観測されるはずである。ここでは、そのような例として、比熱と陰イオンの自乗平均変位 \bar{u}_s^2 についての主な結果だけを述べる。

Case II の値を使って計算した比熱の結果が図5に示されている。このような比熱のは、よりした構造(急な T -linear の増加があり、一度小さくなって、それから緩やかに増加する)は、 f -レベル中の強い温度依存性 ($T \sim \omega_0$ の辺りで温度が上がると急に増加する)に、直接関係したものである。即ち、ポラロン効果の強い温度依存性を示すものと見なされる。

次に陰イオンの自乗平均変位 \bar{u}_s^2 が、 $T=0$ の場合に、 $\bar{\epsilon}_T - \mu / \omega_0$ の関数として、図6に示されている。図7は、有限温度での結果である。破線が、Case II の値を使った結果であり、点線は、フォノンだけによる寄与 (i.e. $V=0$)、実線は、強いポラロンの極限 ($\omega_0 / (\bar{\epsilon}_T - \mu) \gg 1$) の場合である。この場合も、ポラロン効果の温度依存性が顕著である。

ポラロン効果は、 $\omega_0 > \epsilon_0$ と $T \sim \omega_0$ の両条件が満足される時のみ大きく、強い温度依存性を示す。そのような、温度依存性を観測する可能性としては、比熱と陰イオンの自乗平均変位などが、有望であると思われる。

References

- 1) Y. Kuroda and K. H. Bennemann, Phys. Rev. B **23**, 4114 (1981)
- 2) K. Baba, J. Phys. Soc. Jpn., **53** (1983) No.2

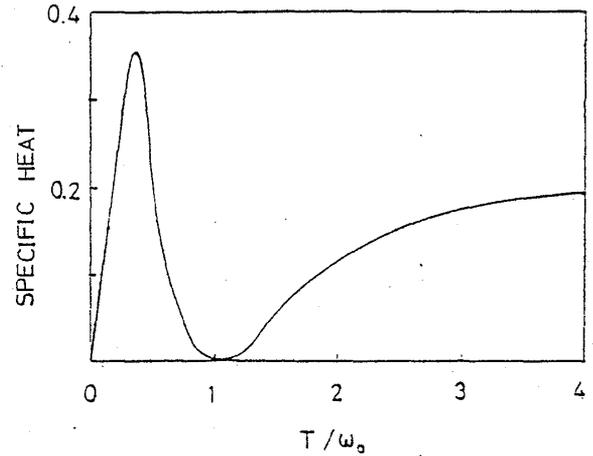


図 5

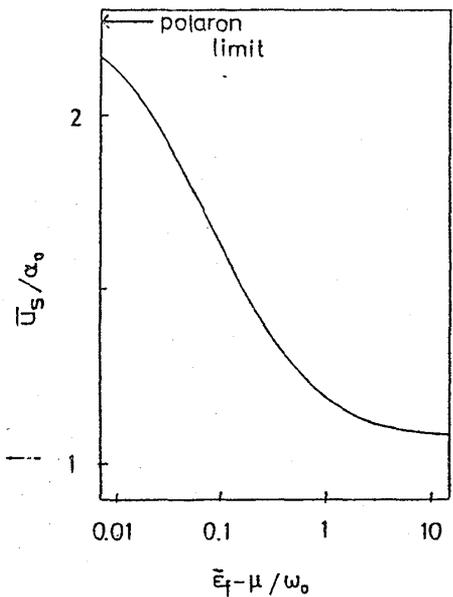


図 6

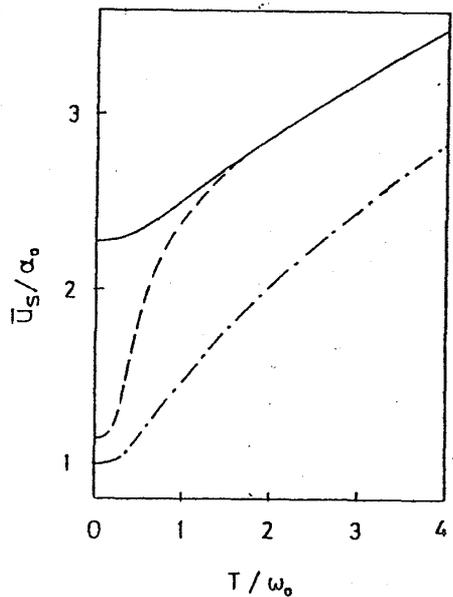


図 7