

電荷移動と構造変化

東大物性研究所

豊沢 豊

はじめに

我々は当初、電子的素励起とその格子緩和を研究対象にしていたのであるが、その追求を続けてゆく中に、緩和励起状態が既知の出発点としてとって基底状態より低い可能性に考え及び、そもそも基底状態とは何かと問いなおさざるを得なくなった。それは、関与する基底状態と励起状態とすべて含めたグローバルな状態空間で相転移を考察することにつながる。物質の“あり方”に対するこのような見方は、一般論としては特に新しいものではない。しかし必ずしもそれと意識して出発したわけでもない我々が何故このような一般論と実践する結果になったか、という体験談を聞いて頂くのもそれなりの意味があるかと思う。

要をなでる盲人の争いぐりの中で我々はまた、物質の多様な“あり方”が、電荷移動、電子間相互作用、電子格子相互作用の三要素の競合関係でできまわっていることを実感した。これもまた当然のことではあるが、それだけに我々が争がけてきた特殊な問題も案外一般性をもつのかも知れない。

このようなわけで、以下、三題断めいたものとするのであるが、その三題目で始めて相転移が登場する、というのも、この研究会での報告としては少々気がひける。しかしそこはゲストということで大目に見て頂きたい。

§1. 自己束縛——併進対称性のせぶれ

絶縁体結晶を光励起すると、自由な電子・正孔対、あるいはそれがクーロン力で結合したまゝの励起子ができる。いづれにしてもこの励起状態は基底状態と電荷分布が異なる——電荷移動が起っている——から、その周辺原子が力のバランスを失って新しい平衡位置に緩和しようとする。この格子緩和によるエネルギー低下は粒子が局在しているときに最も大きく、それを E_{LR} とする。一方、剛体格子のもとでも、電子、正孔あるいは励起子は、隣接サイト間の移動エネルギー T を通して結晶内を自由に動きまわることができ、こうして形成されるバンドの底では局在している場合に比べて $B = \nu|T|$ だけエネルギーが低下する(ν は最隣接原子数)。平均のフォノンエネルギー $\hbar\bar{\omega}$ ($\sim 10^{-2}$ eV) が E_{LR} 、 B (両者共通常 $\sim$ eV) に比しはるかに小さい断熱的状況では、ほぼ $B \leq E_{LR}$ の条件により、自由に動きまわる状態(F)が安定か、自ら引き起こした格子

ひずみにとらえられた自己束縛状態(S)がより安定かができる。

このF, S両状態が、電子格子相互作用常数: $g \equiv E_{LR}/B$ の ≥ 1 の両極限とあらわしているだけではなく、現実の絶縁体結晶の電子、正孔、励起子がF, S いづれかの型に明確にわけられ、中間的な状況は殆んど存在しない、という実験事実に注目したい。こ

れらは、簡単な理論的考察¹⁾ から得られる右の相図によって統一的理解で整理できる。イオン結晶での電子や正孔は、光学型格子振動による分極場との間に静電的長距離相互作用と持ち、音響型格子振動による変形ポテンシャルとは短距離型相互作用と持つ。電気的中性の励起子はいづれの格子振動型とも短距離相互作用しか持たない。図1は短および長距離型の相互作用常数 $g_{s, l}$ の函数として、F, S いづれの状態が安定かを示したもので、短距離型相互作用に由来する不連続線(図の実線)は g_s 軸上から始まって g_l 軸上に到達することなく途中で消失(臨界点)するが、現実の物質では、電子、正孔の g_l はそれ程大きくなくまじ励起子はもともと $g_l = 0$ であるため、不連続線の左右いづれにあるかによって全く異なり、ふるま

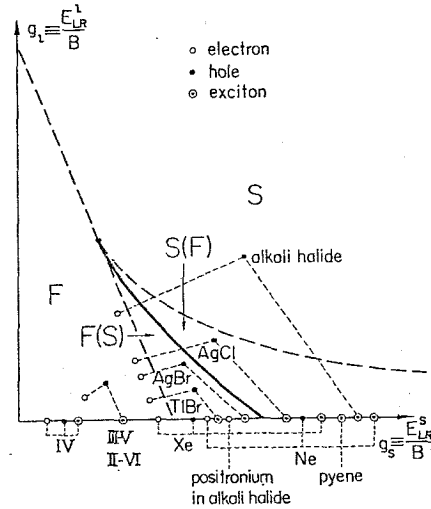


図 1.

いをするようになる。よりくわしくいうと、不連続線のすぐ両側にあるF(S)およびS(F)領域では、電子-格子系の断熱ポテンシャルに障壁でへだてられるF, S 2つの極小——()の内が準安定、前が安定状態を示す——があり、物質常数である(g_s, g_l)がこの不連続線と横切るときに、安定状態はFからSへ不連続に変化するのである。

g_s に対する不連続性が理論的に指摘²⁾されて後行われる易動度、ESR、発光スペクトルとそれらの温度依存性に関する広範な実験は、この相図によって統一的に説明でき、不連続線及び準安定状態の存在、ポテンシャル障壁の高さなども実験的に検証、測定されている。これらの実験にもとづいて各物質の電子、正孔、励起子の位置づけが図中のマークで示されている。これらの詳細については文献¹⁾と参照されたい。

このように(g_s, g_l)が不連続線を越える所で、電子-格子系が本来の併進対称性を失って局在化を起すというのは、もちろん断熱的極限での話である。フォノンエネルギー $\hbar\omega$ が有限であれば、その零点振動と通して、自己束縛状態がサイトからサイトへと共鳴移動して再びバンドをつくり併進対称性を回復する。たゞ

このようなフォノンの着物と着点準粒子の有効質量は、 (g_s, g_e) が上記の不連続線と越える所で $\exp(B/4\omega)$ 倍に突然増加し、この因子は $B/4\omega \rightarrow 1$ のとき巨大な値をとるから、本来併進対称性をもつ準粒子も事実上は動けないと考えてよいのである。

§2. 電子・正孔対の自己分割——相対運動の偶奇性のやぶれ

前節の議論では励起子も電子や正孔と同じく内部自由度のない粒子とみなされ、電子格子緩和エネルギー E_{LR} と併進運動のエネルギー B との競合で事態が決定された。しかし実際の励起子は電子・正孔がクーロン力で結合して複合体であり、その結合エネルギーが E_{LR} に比し大まかない限り(実際には同程度かむしろ小さい場合が多い)、相対運動もまた電子格子相互作用により著しい影響を受ける可能性がある。もっとも光学型格子振動との相互作用は電子と正孔のまわりに逆符号の電気分極を生み(ポーラロン対ができる)、それらの間のクーロン引力を弱める(誘電的スクリーニング)効果しかない。しかし音響型格子振動は電子及び正孔と、互いに独立な変形ポテンシャル係数 E_d^e, E_d^h を通して相互作用し、しかも短距離相互作用特有のカスタロフィ(前節)が期待されるので、事態は単純ではない。

弱いクーロン力で結合して電子・正孔対と音響型格子振動の場においてととの安定状態を断熱的極限で変分法でしらべた結果が右の相図に示されている(この図では電子・正孔の有効質量比が $1:4$ ととられている)³⁾ $|E_d^e|, |E_d^h|$ が共に小さい F_{ex} 領域では電子・正孔対は自由励起子として結晶内を走りまわることが、いずれか一方が充分大きい $S_{e:h}$ または $S_{h:e}$ 領域では、一方がまず自己束縛し、他方がクーロン引力でそのまわりにゆるくとらえられる形で自己束縛励起子が形成される。しかし E_d^e と E_d^h とが同符号の第一象限では、電子と正孔とが共にまわりの格子と収縮させるよう協力するから、いずれか一方が単独に自己束縛するための条件よりゆるい条件で励起子の自己束縛が起る。図の S_{ex} 領域が F_{ex} 領域の矩形の右上部分と侵食するのはそのためである。また $S_{h:e}$ 領域での電子軌道半径は、不連続線を横切って S_{ex} 領域に入ると途端に自己収縮と起す。

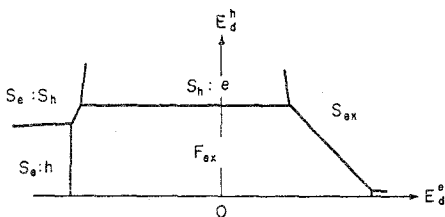


図2

E_d^e と E_d^h が異符号の第二象限では、電子はまわりの格子と膨脹させようとし正孔は収縮させようとするから、両者の間に斥力が働らくことになる。 $|E_d^e|, |E_d^h|$ が共に充分大きいときは、この強い短距離型斥力が弱い長距離型クーロン引力と釣り合う距離まで遠ざかる所で電子・正孔が自己束縛する。いわば自己分割である。このようにして、電子・正孔対は、 F_{ex} 領域で持っていた併進

対称性だけでなく、 $Se:h$, $Sh:e$, S_{ex} 領域でなお保持している相対運動の偶奇性とも $Se:Sh$ 領域では失なう。

実験によると、アルカリハライドでは電子はF型、正孔と励起子はS型である。励起子はその相対運動に準し多分図2の $Sh:e$ 型と思われる。稀ガス固体では電子はF型、励起子はS型であるが、正孔はNe, ArではS型、XeではF型として振舞う。従ってXeの励起子は図2の S_{ex} 領域の中 F_{ex} の矩形を侵食した部分に位置づけられる。

一般に価電子帯に比し伝導帯は大きなエネルギー幅をもち、実際、電子が自己束縛する結晶は稀である。従って図2の $Se:h$ や $Se:Sh$ 領域は理論的には可能でも実際には中々見出さない。

しかし少しばかり発想を転換すると、上にのべたと同じアルカリハライドの電子・正孔対の緩和の別のチャンネルとして、 $Se:Sh$ 型に似た自己分割——偶奇性のせむき——が格子欠陥生成を伴う形で起っていることに気付く。その実験は、高速電子線ハルスとアルカリハライド結晶にあてると1次生成物としてF中心(負イオン欠陥に電子がとらえられるもの)とH中心(負イオンサイトにもう一つ負イオンがわりこみそこに正孔がとらえられるもの)の対が

つくられるというものである。⁴⁾
1次電子線により創られた電子・正孔対の中、せまい価電子帯の正孔は高速になり得ず、直ちに、図3(a)実線で示されるよく知られた2中心型の自己束縛状態(正孔が一対の負イオンの分子軌道にとらえられて X_2^- 分子を形成する)に緩和する。伝導帯の高い所につくられて高速電子は、他の電子・正孔対をフォノンを放出しつつ低速となり、やがて自己束縛正孔のクーロン場にゆるく

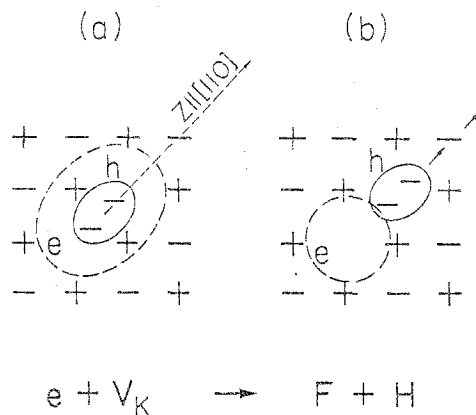


図3

ととらえられるであろう(図3(a)点線)。ここで中心の X_2^- が(110)方向に半格子間隔だけ動き、図3(b)のようにF, H中心対が形成されることとこの実験は示唆している。主役である負イオン部分格子に着目すると、この偶奇性とせむき力の起源は、正孔がその部分格子を収縮させ(引きつけ)、電子が膨脹させる(はねのける)という逆符号の変形ポテンシャルにあることがわかる。

実験によると、アルカリハライドで光または電子線により創られた電子・正孔対は、それが1S励起子であれば $Sh:e$ 型に、2S以上の励起子またはイオン化状態であれば $Se:Sh$ 型のF, H中心対へと緩和し、前者では図4(a)の配位座標モデルで示すように更に光を放出して電子・正孔対が消滅するが、後者では図4(b)に示すようにも

は光を放出せず、熱的活性化でハロゲンが原位置に復する(F, H 中心の消滅)ことよってのみ、基底状態にもどることが出来る。(なお図(a)と(b)の横軸の意味は異なっており、一方は偶奇性を保ち、他方はそれとちがうモードであることに注意されたい。) 光励起により電子は負イオンから正イオンへと部分的に電荷移動を起すので、図4(b)のRESに

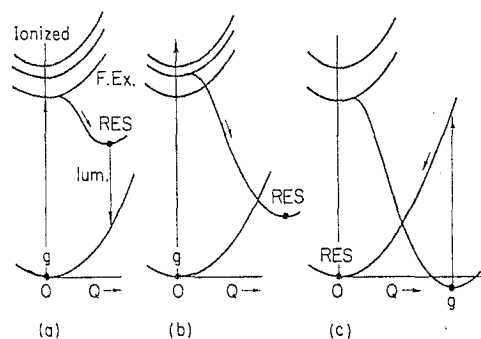


図4

緩和して始めてそれが定着する。光照射したハロゲン化銀で銀が析出する写真感光現象も本質的には同じ過程である。

上記の考察および実験からも明らかのように、電子・正孔対の自己分割が起るかどうかは、分割モードの格子緩和エネルギー $E_{LR}^{(-)}$ ($|E_d^e - E_d^h|^2$ に比例する) とクーロン結合エネルギー ν との競合の問題である(2S以上の励起子では ν が小さいために自己分割が起りやすいと考えられる)。こうして我々は、電子・正孔対の緩和と支配するものは、B, E_{LR} , ν の三要素であることを知った。勿論、励起状態(一対の電子・正孔がある状態)だけでなくそれと基底状態とのエネルギー差と問題にする場合は、独立な4要素としてエネルギー・ギャップと考えるなければならないが、同種原子だけから成る結晶で、各原子には無縮退の原子軌道を1つしか考えない場合は、B, E_{LR} , ν の三要素のみで基底状態と励起状態をふくむグローバルな状態空間での電子構造と格子安定性を論ずることができる。そのような系で我々は、図4(b)より更にドラマスティックな(c)の状況を考えてみよう。

§3. 緩和電子・正孔対の凝縮と構造相転移

前節最後にのべた系は、いわば Hubbard モデルに電子-格子相互作用をつけ加えたハミルトニアン:

$$H = -T \sum_{\sigma} \sum_{(n, n')}^{\text{nearest neighbor}} a_{n\sigma}^+ a_{n'\sigma} + U \sum_n a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow} - c \sum_{\sigma} \sum_n Q_n a_{n\sigma}^+ a_{n\sigma} + \sum_n \frac{Q_n^2}{2} + \sum_n \frac{\omega^2 P_n^2}{2}, \quad (1)$$

で与えられ、その解は、金属・非金属転移、超伝導、反強磁性、電荷密度波と格子構造変化、光励起とその緩和、光誘起相転移など固体論全般とおおむね多彩な状況を含む筈である。

しかしそれと云いきなり3次元の格子で解くことは難しいから、

我々はまず解析的にとける0次元の2サイト-2電子系⁵⁾から出発しよう。これは水素分子類似の系を可変形格子または極性溶媒(まゝとめて格子とよぶことにする)の中に入れてようなものであり、 Q_n はサイト n ($n=1,2$)のまわりの格子の変形(膨脹あるいは分極)座標で、そこに電子がいる場合には $-CQ_n$ の力を受ける。従って一つの局在電子の格子緩和エネルギーは $E_{LR} = C^2/2 \equiv S/2$ で与えられる。

問題の核心は電荷移動度: $\Delta \equiv \sum_n (n_{1n} - n_{2n})$ と奇モード: $q \equiv (Q_1 - Q_2)/\sqrt{2}$ との相互作用である。最低及び次低のスピナー重項状態の断熱ポテンシャルと、 q の関数としてパラメーター空間(T, U, S)の各領域で示したものが図5である。

TU 边上は水素分子とあらし T 近傍の一体的分子軌道モデルから U 近傍の強相関Heitler-Londonモデルにまで連続的に状況が変化する。 US 边上では、 $U < S$ のとき2電子とも同じサイトにきて格子を2倍ひずませるエネルギー利得がクーロン反跳の損失を上まわり、偶奇性がやぶれる($\Delta \neq 0$, $q \neq 0$)。これは、非晶半導体の欠陥対についてAndersonが提唱してnegative U 効果に対応する。 TS 边上では、 $T < S$ のとき2電子が同じサイトに自己束縛を起して併進対称性がやぶれる。このような

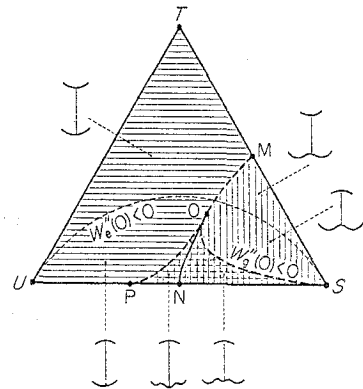


図5

2量競合の既知の問題が3量競合の内部領域に持ち込まれ、臨界点Oがそのすべてを止揚する。横および縦の実線は安定配位が $q=0$ 、及び $\Delta \neq 0$ であることを示し、不連続線NOのすぐ両側の領域では準安定配位も存在する。半円形の点線より下の領域では、光学的第一励起状態が $q \neq 0$ に緩和する。縦線領域の $q \neq 0$ の基底電子状態は、 $q=0$ で励起状態であった電荷移動状態が、格子緩和の結果、 $q=0$ で基底状態であったものと上下関係が入れかわったものであることは、 $T \rightarrow 0$ の極限から考えれば明らかであり、従ってこれは図4の(c)の場合に相当する。

図5の相図は、この系を1ないし3次元の N サイト- N 電子系($N \rightarrow \infty$)に拡張するときに参考になる。それぞれの意味をもったPO線、NO線、SD線の各始点であるP、N、S点は次元によらない不変点である(但し2つの部分格子に分けられる結晶格子に限る)ことは明らかであろう($T \rightarrow 0$ の極限では次元性の相異が消失するから)。従って臨界点Oの行方を追うことが一つの鍵となる。

1次元格子では、 T のみを考えたhalf-filledの金属状態が、 U か S の一方または S に対してSDW不安定性、またはCDW(Peierls)不安定性を起して2倍周期の絶縁体となることはよく知られている。実際平均場近似では、 TUS 三角形が、垂直二等分線と1次転移線として、左のSDW相(反強磁性)と右のCDW相とに分けられ、揺動

の効果ととり入れて計算ではこの1次転移線が中間部で折れかに右へずれる(図6)。⁶⁾ これは臨界点OがT頂点にあることを意味し、1次元金属の高度の不安定性を象徴している。

偶数個のサイトからなる1次元リングで、 N を2から ∞ まで増やすとき、O点が図5の位置から図6のT点にどのように近づいて行くかは興味深い問題である。 $N=4$ の場合の厳密解では、1次転移線が図6と同様既にT頂点に達していることがわがっている。⁷⁾

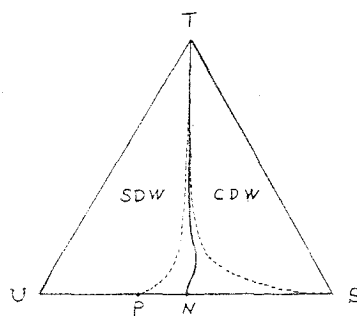


図6

実は $N=4n$ (n は整数) の場合と $N=4n+2$ の場合では状況が異なるのである。簡単のため $U=0$ とおくと、discrete な擬バンド準位 ($k=0, \pm k_1, \pm 2k_1, \dots$) が $4n+2$ 電子系ではちょうど $\pm nk_1$ まで $(2, 4, 4, \dots)$ と完全に満たされ、全電子状態として無縮重だが、 $4n$ 電子系では最後の $\pm nk_1$ 準位に2電子しかなく、多電子系の非Kramers縮重のため、Sがどんなに小さくてもJahn-Tellerの定理によりPeierls不安定化が起る。従ってO点、M点とも $N=4n$ の系では常にT頂点にあるのに対し、 $N=4n+2$ の系では、 n を増やすと共にO点およびM点が次第にT頂点に近づいてゆくのである。勿論これらの有限系のCDWはorder parameter δ (もとの格子の2倍周期のひずみ波) の正負の両状態の間で (ω が有限であるための) 共鳴分裂を起すため系の併進対称性は回復するが、 N 増大と共に共鳴効果は指数関数的に減少し、無限系では対称性のやぶれで状態が真の固有状態になる。

(1) 式(3)項のようなsite-diagonalな電子格子相互作用が原因となつて図6のCDW相を示す最も典型的な1次元物質として小林等⁸⁾ が南楚研究してWolffram's redがある。その骨格は、 Pt^{+2} と Pt^{+4} が交互に並ぶ1次元鎖であり、これは Pt^{+3} のみが等間隔に並ぶ1次元金属がPeierls転移を起して極端なCDWである混合原子価状態になつたと考えることができ、また既にUが考慮された1次元Hubbard絶縁体としての Pt^{+3} 鎖から出発すれば、格子緩和した電荷移動型励起子が負エネルギーをもつため自発的に発生し凝縮した状態であるとも考えることもできる。⁹⁾ (Peierls転移あるいは格子緩和の担い手は各Ptイオンと見なす e^- イオンである。) 後の考え方は図4の(c)の場合に相当する。

これに対し、site-off diagonalな電子格子相互作用の典型例は、C原子間のtransfer Tが原子間距離に敏感に依存するポリアセチレン系統の鎖状物質である。

我々のT-U-S系の研究はまだ始まらばかりであるが、ハレットの上の三原色で新しい物質への夢を描いてみたいと思っている。

参考文献

- 1) Y. Toyozawa: in "Relaxation of Elementary Excitations", ed. R. Kubo and E. Hanamura (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1980) P. 3;
豊沢 豊: 久保亮五教授還暦記念会編 "統計力学の進歩" (裳華房, 1981) P. 174.
- 2) Y. Toyozawa: Prog. Theor. Phys. 26 (1961) 29.
- 3) A. Sumi: J. Phys. Soc. Jpn. 43 (1977) 1286.
- 4) Y. Kondo, M. Hirai and M. Ueta: J. Phys. Soc. Jpn. 33 (1972) 151;
N. Itoh: Advances in Physics, to be published.
- 5) Y. Toyozawa: J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 1861.
- 6) K. Nasu and Y. Toyozawa: in preparation.
- 7) J. Takimoto and Y. Toyozawa: in preparation.
- 8) H. Tanino, J. Nakahara and K. Kobayashi: Prog. 15th Int. Conf. Phys. Semicond., Kyoto 1980 (J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) Suppl. A) P. 695.