

講義ノート

量子固体Ⅳ

京大・基研 長岡洋介

§10. 量子固体内の空格子点（つづき）

固体ヘリウム中に1個の空格子点を生成するのに要するエネルギー ϕ を理論的に計算するにはどうすればよいか。¹⁾ 計算はいくつかの段階に分けて考えるのが分かり易い。

- 1) 格子を変形させずに空格子点を作る（固体内部にある原子を1個表面に移す）のに要するエネルギー。
- 2) 空格子点の周りの格子が歪む効果。
- 3) 空格子点が非局在化する量子効果。

このうち、3)の効果の大きいことが、固体ヘリウムの量子固体らしさである。

- 1) 格子を変形させずに空格子点を作る。

体積 V ，格子点の数 N_L ，原子数 N_A のときの固体全体のエネルギーを $E(V, N_L, N_A)$ と表わせば、ここで求めるべきエネルギーは

$$\phi_S^{(ND)} = E(V+v, N+1, N) - E(V, N, N) \quad (10.4)$$

である。ただし、 v は原子1個当りの体積である。これをさらに2段階に分ける。

(a) 原子を1個殖やす。原子1個当りのエネルギー E_g が増すほか、外圧に対して仕事をすることになるから

$$E(V+v, N+1, N+1) - E(V, N, N) = E_g + pv \quad (10.5)$$

(b) 固体の内部にある原子を1個消す。 E_g を運動エネルギーからの寄与 $E_g^{(K)}$ とポテンシャルエネルギーからの寄与 $E_g^{(P)}$ とに分けて

長岡洋介

$$E_g = E_g^{(K)} + E_g^{(P)} \quad (10.6)$$

と書くと、原子が1個消えたとき、 $E_g^{(P)}$ は相互作用している相手の原子の分まで同時に消えることになるから、その変化は2倍になる。すなわち

$$\begin{aligned} E(V+v, N+1, N) - E(V+v, N+1, N+1) \\ = - (E_g^{(K)} + 2E_g^{(P)}) \end{aligned} \quad (10.7)$$

(10.5) と (10.7) から

$$\phi_S^{(ND)} = p v - E_g^{(P)}$$

となる。 $E_g^{(P)}$ の計算には Nosanow-Jastrow 型の波動関数

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_j \phi_j(\mathbf{r}_j) \prod_{i < j} f(\mathbf{r}_{ij}) \quad (10.8)$$

を用いることにする。そうすると、

$$E_g^{(P)} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{\int \phi_j(r_j)^2 \phi_i(r_i)^2 f(r_{ij})^2 \tilde{V}(r_{ij}) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j}{\int \phi_j(\mathbf{r}_j)^2 \phi_i(\mathbf{r}_i)^2 f(r_{ij})^2 d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j} \quad (10.9)$$

$$\tilde{V}(r) = V(r) - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 \ln f(r) \quad (10.10)$$

2) 格子変形の効果

結晶中に空格子点が生じると、周りの原子の波動関数は中心が空格子点の方へずれ、形もその方向へ伸びると期待される(図26)。それに伴うエネルギーの変化を求める。

Nosanow-Jastrow 型波動関数(10.8)で、一体部分に変形のないとき

$$\phi_j(\mathbf{r}_j) = \exp\left[-\frac{A}{2}(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_j)^2\right] \quad (10.11)$$

であるが、変形が生じたときには上の二つの効果を取入れて

$$\phi_j'(\mathbf{r}_j) = \exp\left[-\frac{1}{2} B(x_j - X_j + d_j)^2 - \frac{1}{2} A(y_j - Y_j)^2 - \frac{1}{2} A(z_j - Z_j)^2\right] \quad (10.12)$$

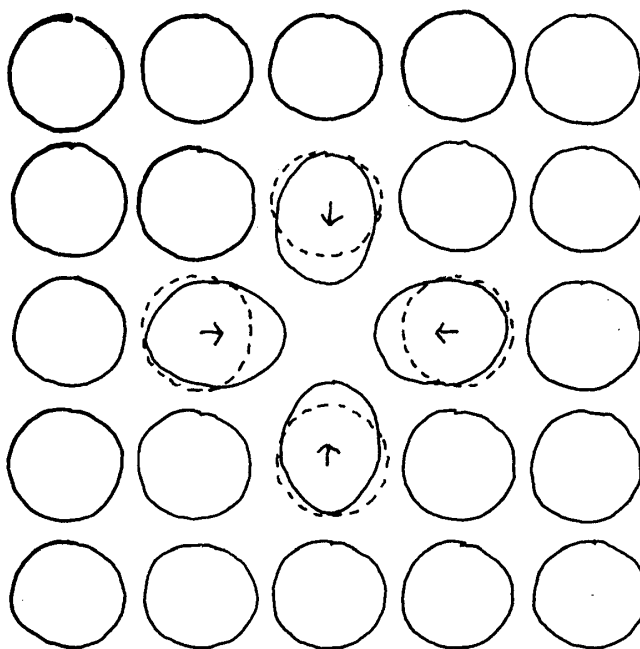


図 26. 空格子点の周りの原子の波動関数の変形

と書けばよい。ただし、空格子点のある方向に x 軸をとった。 d_j は j の位置にある原子の波動関数の中心のずれで、波動関数は x 軸方向にのみ起り y, z 軸には変化がないものと仮定した。簡単のため、相関の効果 $f(r)$ にも変化がないものとする。実際の試算では、空格子点から 1st neighbor, 2nd neighbor にある原子についてのみ (10. 12) のような波動関数の変形を考慮し、各々について B と d , 合計 4 個の変分パラメータによって変分計算を行う。

3) 非局在化の効果

原子が格子点 2 から 1 へ移動すると、空格子点は 1 から 2 へ移る。空格子点が格子点 i にあるときの全系の波動関数を Ψ_i とすれば、空格子点が i から j に移る transfer の行列要素

$$E_{ij} = (\Psi_j | \mathcal{H} | \Psi_i) \quad (10. 13)$$

は、量子固体では各原子の波動関数の広がりが大きいため、大きくなる。もっとも簡単に波動関数を Hartree 近似にとり、格子の変形も無視した場合には

$$\Psi_j = \prod_{l \neq j} \phi_l(\mathbf{r}_l) \quad (10.14)$$

$$\begin{aligned} E_{ij} &\cong -\frac{\hbar^2}{2M} \int \phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) \nabla^2 \phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) d\mathbf{r} \\ &= \frac{\hbar^2}{2M} \int \nabla \phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) \cdot \nabla \phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) d\mathbf{r} < 0 \end{aligned} \quad (10.15)$$

E_{ij} が大きいときには, Ψ_j は基底状態の波動関数として正しいものとは言えない。基底状態は Ψ_j の一次結合で与えられることになる。

$$\Psi = \sum_j c_j \Psi_j \quad (10.16)$$

とおくと, Ψ_j の重なり積分

$$N_{ij} = (\Psi_j | \Psi_i) \quad (10.17)$$

を無視する近似では, E_{ij} は i, j が nearest neighbor のときのみ 0 でないとして

$$(E_0 - E) c_i + E_1 \sum_j' c_j = 0 \quad (10.18)$$

$$E_0 = (\Psi_i | \mathcal{H} | \Psi_i), \quad E_1 = (\Psi_j | \mathcal{H} | \Psi_i) \quad (i, j \text{ は nearest neighbor}) \quad (10.19)$$

ここで, $\sum_i'$ は i の nearest neighbor についての和を表わす。これは tight-binding 近似で電子のバンドエネルギーを求める問題にほかならない。 $E_1 < 0$ であるから, 基底状態は $\mathbf{k} = 0$ の Block 状態に相当する $c_i = \text{const.}$ すなわち

$$\tilde{\Psi} = \sum_j \Psi_j \quad (10.20)$$

である。重なり積分を無視しなければ, N_{ij} も nearest neighbor でのみ 0 でないとして

$$\tilde{E} = \frac{(\tilde{\Psi} | \mathcal{H} | \tilde{\Psi})}{(\tilde{\Psi} | \tilde{\Psi})} = \frac{E_0 + z E_1}{N_0 + z N_1} \quad (10.21)$$

$$N_0 = (\Psi_i | \Psi_i), \quad N_1 = (\Psi_j | \Psi_i) \quad (i, j \text{ は nearest neighbor}) \quad (10.22)$$

となる。 z は nearest neighbor の数である。この非局在化，すなわち結晶全体に広がる Bloch 状態が形成されることによるエネルギーの下がり

$$\Delta = \frac{E_0 + z E_1}{N_0 + z N_1} - \frac{E_0}{N_0} = \frac{z(N_1/N_0) [(E_1/N_1) - (E_0/N_0)]}{1 + z(N_1/N_0)} \quad (10.23)$$

である。 E_0 はこのような非局在化の効果を無視したときのエネルギーであって、上の 1)，2) までの計算で求めたものにほかならない。 E_1 ， N_1 は 1) で得た波動関数を用いて計算すればよい。(10.15) の場合は nearest neighbor にある原子の波動関数の重なりが E_1 ， N_1 の大きさを決めるが、(10.12) のように周りの原子の波動関数が空格子点の存在によって変形を起こせば、それらの原子の波動関数の重なりが減少が効いて、 E_1 ， N_1 は小さくなる。これは、いわばポーラロン効果による空格子点の質量の増加である。なお、この計算では周りの歪みは空格子点の運動に瞬時についていくとしているわけだが、あとで見るように transfer の大きさは 5K 程度であるのに対し、格子振動のデバイ温度は 20K の程度なので、後者が前者に比べて十分速かであるとする近似は定性的には正しいと言えよう。

以上の方式によって固体 ^3He について計算した結果を表に示す。(あとで述べるように、この計算は ^3He の場合は正しくないのだが。) 図 27 では、 T_1 および比熱の実験から得られている ϕ の値と計算結果を比較した。計算の結果は、大きさのオーダー、体積依存性について実験との一致はまずまずと言ってよいだろう。

表 固体 ^3He における空格子点生成エネルギーの計算

(エネルギーの単位は K)

体積 (cm^3/mol)	nn 間距離 $R(\text{\AA})$	d_1/R	B/A	$\phi_s^{(\text{ND})}$ (1)	$\phi_s^{(\text{D})}$ (1)+(2)	Δ	ϕ (1)+(2)+(3)
24.5	3.75	0.069	0.73	21.4	14.6	-5.4	9.2
22.5	3.65	0.081	0.69	26.0	18.2	-5.9	12.3
20.7	3.55	0.081	0.70	31.3	22.1	-6.2	15.9
19.0	3.45	0.078	0.69	37.4	26.2	-6.3	19.9

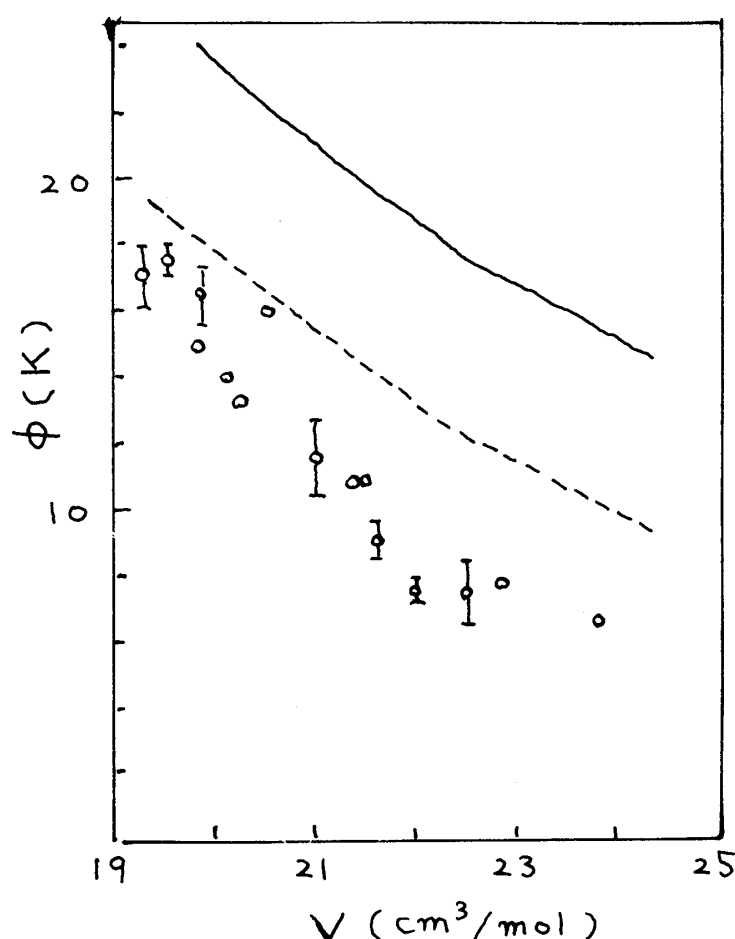


図 27 固体 ^3He における空格子点生成エネルギーの理論と実験
(Hetherington ¹⁾ による) 直線は ϕ_S^D , 点線は ϕ 。

しかし、理論的には 3) の量子効果の計算には問題がある。(10.16) の波動関数をとるとき、置換に対する対称性、すなわちボース統計、フェルミ統計の差に注意を払っていない。実は、ボース粒子の場合には波動関数 Ψ_j が置換に対して対称化されたものだと考えておけば、(10.16) 以下の議論はそのまま成り立ち、上の計算結果は固体 ^4He については適用できることがわかる。しかし、 ^3He についてはそうはいかない。空格子点の位置のほかに核スピンの配置も考慮しなければならない。空格子点が移動すれば核スピンの配置も変る。つまり、空格子点の運動は核スピン系と強くカップルするのである。そのため、空格子点は ^4He の場合より動きにくくなると予想される。唯一の例外は核スピンの配置がすべて同じ向きに揃った強磁性状態の場合で、このときだけは空格子点が動いても核スピンの状態は変らないから、空格子点は固体 ^3He でも ^4He の場合と同じように自由に動きまわるだろう。

固体 ^3He の空格子点について (10. 16) 以下と並行に議論をするために、空格子点の位置と核スピンの配置を決めた上で反対称化を行った波動関数 $\Phi_{i\alpha_i}$ を導入する。 α_i は i 以外の格子点を占める原子の核スピンの配置を示す添字である。空格子点が格子点 i から隣りの格子点 j に移ると、核スピンの配置も α_i から β_j になる。ここで、 (i, α_i) , (j, β_j) , $\dots$ を格子点とするような「超格子」を導入しよう。その超格子で (i, α_i) と (j, β_j) は互いに nearest neighbor にあると見なすことができる。注意しなければならないのは、波動関数 $\Phi_{i\alpha_i}, \Phi_{j\beta_j}, \dots$ の位相の決め方である。ちょっと考えると、一つの格子点 (i, α_i) で位相を決めておけば、あとは空格子点の移動に伴ってつぎつぎに原子の入れかえをしていくことによってすべての格子点における波動関数の位相をユニークに決めることができそうに思われる。しかし、実はいつでもそううまくいくとは限らないのである。空格子点が一つの格子点 i を出発して格子の中をある道筋に沿って一周しもとの i に戻ったとき、核スピンの配置ももとに戻るような道筋（対応する超格子上の道筋も (i, α_i) から出発して (i, α_i) に戻る）を考える。空格子点が一周すると、その道筋にある原子は位置を入れ換える。このときに起る原子の置換が奇置換であれば、一周の結果波動関数の位相は逆転しなければならない。つまり上のような方法では位相をユニークに決めることはできないのである。しかし、幸いなことに bcc 構造の場合には、空格子点が nearest neighbor を伝って一周したとき偶置換しか起きない。bcc 構造では、格子を一周して元に戻る閉じた道筋はつねに偶数個のステップで構成されている。空格子点がこの道筋を通して格子の上を一周すると、この道筋上の奇数個の原子がサイクリックに位置を入れかえる。例えば図 28 の場合には、空格子点が 4 ステップで一巡すると、道筋の上の三原子が $(1, 2, 3)$ の位置から $(3, 1, 2)$ にサイクリックに入れかわる。奇数個の原子のサイクリックな置換は

$$P_{123 \rightarrow 312} = P_{31} P_{21}$$

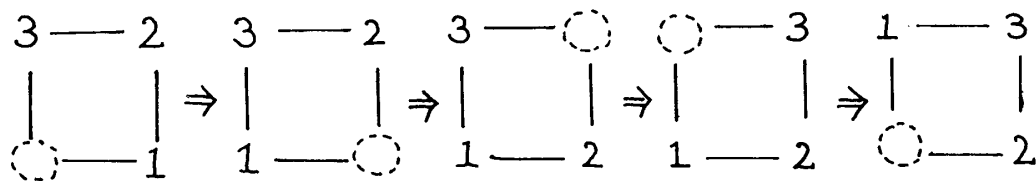


図 28 空格子点の運動による原子の位置の置換

長岡洋介

のように偶置換になるのである。fcc 構造や hcp 構造ではそうはいかない。

いま当面問題としている低圧領域の固体 ^3He は bcc 構造であるから、上に述べたように $\Phi_{i\alpha_i}, \Phi_{j\beta_j}, \dots$ の位相はユニークに決めることができる。そうすると、(10.16) 以下と同じ議論を $(i, \alpha_i), \dots$ が構成する超格子について行うことができる。行列要素は対角成分が

$$(\Phi_{i\alpha_i} | \mathcal{H} | \Phi_{i\alpha_i}) = E_0 \quad (10.24)$$

(i, α_i) と (j, β_j) が nearest neighbor のとき

$$(\Phi_{j\beta_j} | \mathcal{H} | \Phi_{i\alpha_i}) = E_1 < 0 \quad (10.25)$$

ここで、 E_0, E_1 は前と同じものになる。重なり積分を無視すると、

$$\Phi = \sum_{i, \alpha_i} c_{i\alpha_i} \Phi_{i\alpha_i} \quad (10.26)$$

$$(E_0 - E) c_{i\alpha_i} + E_1 \sum'_{j\beta_j} c_{j\beta_j} = 0 \quad (10.27)$$

これから得られる基底状態は $c_{i\alpha_i} = \text{const.}$ すなわち

$$\tilde{\Phi} = \sum_{i\alpha_i} \Phi_{i\alpha_i} \quad (10.28)$$

で、基底エネルギーは

$$\tilde{E} = E_0 + z E_1 \quad (10.29)$$

と前と全く同じ結果になる。固体 ^3He では空格子点は核スピンと強くカップルするから動きにくく、したがって非局在化によるエネルギーの下がりも小さいだろうという推論とこれはどう関係するだろうか。?

実は、(10.28) の波動関数は、核スピンの一方向に揃った強磁性状態に対応しているのである。 α_i のスピン配列が例えば $\uparrow\uparrow\downarrow$ であったとすれば、(10.28) の一次結合はスピン状態として

$$\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha$$

をとることを意味しており、これは全スピン $S = 3/2$ 、その z 成分 $S_z = 1/2$ の状態で

ある。上の議論は、核スピンの強磁性状態のときにはじめて、固体 ^3He でも ^4He のときと同じだけの非局在化の量子効果が現れることを示している。また一方、(10.28)がこのときの基底状態であるということは、空格子点の運動はスピンを強磁性的に揃える働きをすることを意味する。^{2)*)}

空格子点の運動が問題になるのは、次節以下で述べる zero-point vacancy の話を別にすれば、熱的に励起された空格子点の数の多い高温領域であり、そこでは核スピンは常磁性状態にある。核スピンの配列はランダムであり、その結果空格子点のエネルギーは(10.29)の値まで下がることはできない。どの程度に下がるかについては Brinkman と Rice³⁾ の議論があり、そこでは(10.29)の $3/4$ 程度であろうと結論している。

しかし、空格子点のスピンを強磁性的に揃える働きと高温でスピンの配列がランダムになることとのかねあいの問題は、もっと注意深く検討する必要がある。実は、この問題は磁性半導体におけるいわゆる磁性ポーラロンの問題にほかならない。⁴⁾ 空格子点が結晶全体に広がる $k=0$ の Bloch 状態になれば zE_1 のエネルギーの得が生じるが、スピンの強磁性的に揃うことによるエントロピーの減少は $N \ln 2$ 、それに伴う自由エネルギーの増大は $Nk_B T \ln 2$ ($k_B T \gg |J|$ の領域では交換相互作用の寄与は無視できる)とマクロな大きさになるから、このようなことは起こり得ない。しかし、スピンの揃う領域がミクロな部分に限定されれば、空格子点の波動関数の局在化によってエネルギーの得は減るが、スピンの揃うことによる自由エネルギーの損もミクロな大きさになって、両者のかねあいでもっとも有利なようにスピンの揃う領域の大きさが決まることになる。

スピンの揃う領域の大きさ(磁性ポーラロンの大きさ)を直径 R の程度としよう(図29)。格子定数を a とすれば、スピンの揃うことによる自由エネルギーの増大は

$$k_B T \ln 2 \times \left(\frac{R}{a}\right)^3 \quad (10.30)$$

の程度である。空格子点はこの領域内は自由に動きまわるが、その外はスピンのランダムさのために自由には動けない。そこで、空格子点の波動関数はこの領域内に局在するものとする。このときのエネルギーは波数 $1/R$ の Bloch 状態のエネルギーの程度であるから、バンドの底(10.29)から $(1/R)^2$ に比例する「運動エネルギー」分だけ高いと

*) ここでは原子どうしの直接の位置の入れかえによる交換相互作用は考えていない。それがあれば、両方の相互作用のかねあいでスピンの状態が決まることになる。

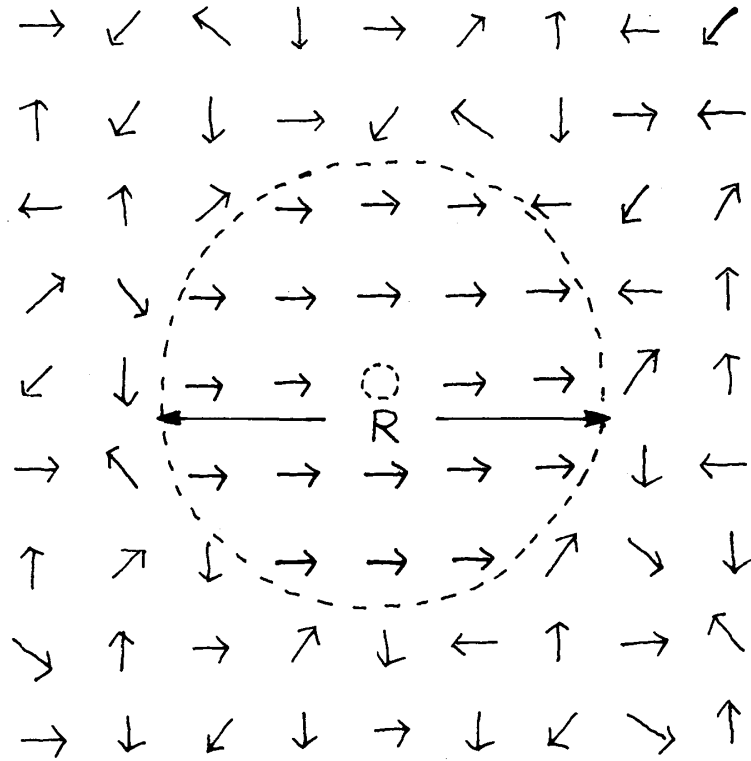


図 29 空格子点による磁性ポーラロン

ころにある。結局、空格子点がこの領域内を動きまわることによるエネルギーの得は

$$z |E_1| \left[1 - \left(\frac{a}{R} \right)^2 \right] \quad (10.31)$$

の程度であろう。両者を合わせて最少にする：

$$k_B T \ln 2 \left(\frac{R}{a} \right)^3 - z |E_1| \left[1 - \left(\frac{a}{R} \right)^2 \right] = \text{Min.} \quad (10.32)$$

これから、ポーカロンの大きさは

$$\frac{R}{a} \sim \left(\frac{z |E_1|}{k_B T} \right)^{1/5}, \quad (10.33)$$

ポーカロンの形成によるエネルギーの得は

$$z |E_1| \left[1 - \left(\frac{k_B T}{z |E_1|} \right)^{2/5} \right] \quad (10.34)$$

の程度と決まる。この議論は格子の不連続さを無視した連続体近似に基づいている。したがって、 $R \gg a$ の大きなポーラロンについて正しいといえる。温度領域で言えば $k_B T$

$\ll z|E_1|$ である。もし、大きなポーラロンが形成されるなら、それが動きまわることは非常に難しくなり、ほとんど局在してバンドは形成しないだろう。

固体 ^3He の場合、Hetherington の計算から $z|E_1| \sim 5\text{K}$ の程度(表)である。

したがって $T \sim 0.1\text{K}$ のとき

$$\frac{z|E_1|}{k_B T} \sim 50, \quad \frac{R}{a} \sim 2 \quad (10.35)$$

の程度になる。とても $R \gg a$ とは言えない。(10.33)の指数 $1/5$ のため、 $k_B T \sim 10^{-5} z|E_1| \sim 0.05\text{mK}$ のような低温にならないと $R \gg a$ の大きなポーロンの条件は成り立たない。このような事情から、上の議論が固体 ^3He でそのまま成り立つとは期待できない。しかし、(10.34)の結果で重要なことは、空格子点の生成エネルギーが温度依存性を持つことであろう。定性的に言って、高温ほど空格子点は動きにくく、したがってエネルギーは増大するという傾向も納得できる。

Hetherington による固体 ^3He の比熱の解析の結果(前回図25)を見よう。Hetherington 自身はこのように ϕ が一定にならないことを、空格子点が動きまわってバンドを形成するせいだとしている。しかし、上のようにスピンとの相互作用を取入れるなら、ポーロンの形成によって ϕ が温度依存性を持つのだと説明することも可能である。(10.35)でみたように全く局在するほどに大きなポーロンが生じるとも考えられないから、実際には二つの効果がともに効いていると考えなければならない。

参 考 文 献

- 1) J. H. Hetherington, Phys. Rev. **176** (1968), 231,
R. A. Guyer, J. Low Temp. Phys. **8** (1972), 427.
- 2) Y. Nagaoka, Phys. Rev. **147** (1966), 392.
- 3) W. F. Brinkman and T. M. Rice, Phys. Rev. **B1** (1970), 1324.
- 4) A. F. Andreev, Soviet Phys. JETP Letters **24** (1976), 564.