

価数揺動とポーラロン効果

名大・理 馬場久也, 黒田義浩

稀土類イオンの価数の変化は、同時に、イオンの大きさの変化を意味することから、価数揺動と格子変形との間には、強い相関が存在することと多くの実験、並びに理論が示している。その様な実験的証拠と考えられている例として⁽¹⁾、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ ($x \approx 0.15$) の体積弾性率のソフト化、 S イオンの変位の自乗平均が異常であること、 SmS の半導体相、金属相の両方で zone boundary LO phonon がソフト化していること、 $\text{Sm}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{S}$ のフォノン分散曲線が異常であることなどが挙げられる。一斉に、EXAFSによる実験結果から、 $\text{Sm}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{S}$ では、ポーラロン効果は小さいと主張する報告もなされている⁽²⁾。

これらに関連して、我々のグループでは、ionic size effect を表わす最も簡単な電子-格子相互作用のモデルを用いて、価数揺動と格子振動との相関に関する諸物性を系統的に調べて来たので、それらについて結果の要点を述べたい。

§1. モデル⁽³⁾

電子系として、軌道混成項(V_{df})のある1バンド-1準位系(d 電子と f 電子)、電子-格子相互作用として $\sum_{ij} g_{ij} (n_{fi} - \bar{n}_f) \vec{u}_j \cdot \frac{\vec{R}_i - \vec{R}_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$ ($\vec{R}_i, \vec{R}_j$ はそれぞれ Sm, S イオンの格子ベクトル)、そして格子振動として S イオンの Einstein 振動子を用いると、金属相でのハミルトニアンは、

$$H = \sum_i \epsilon_f f_i^\dagger f_i + \sum_{k,\sigma} \epsilon_k d_{k\sigma}^\dagger d_{k\sigma} + V \sum_{i,k,\sigma} (f_i^\dagger d_{k\sigma} + \text{h.c.}) \\ + \sum_j \omega_0 (a_j^\dagger a_j + \frac{1}{2}) + \sum_{ij} g_{ij} (f_i^\dagger f_i - \bar{n}_f) (a_j^\dagger + a_j)$$

となる。ここで、 $g_{ij} = \alpha_0 g \text{sgn}\{\vec{u}_j \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)\}$, $u_j = \alpha_0 (a_j^\dagger + a_j)$,

($\alpha_0^2 \equiv \hbar^2 / 2 \omega_0 M_S$) である。

裸の電子-格子相互作用を消去するために、ボ-ラロン変換：

$$\tilde{H} = e^{-D} H e^D, \quad [\text{ここから}, D = - \sum_j (g_{ij} / \omega_0) (f_i^\dagger f_i - \bar{n}_f) (a_j^\dagger - a_j)]$$

を行なうと、ハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & \sum_i \varepsilon_f f_i^\dagger f_i - \omega_0 \sum_j \left\{ \sum_i \left(\frac{g_{ij}}{\omega_0} \right) (f_i^\dagger f_i - \bar{n}_f) \right\}^2 \\ & + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_k d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_j \omega_0 (a_j^\dagger a_j + \frac{1}{2}) \\ & + V \sum_{i, \mathbf{k}, \sigma} \left[f_i^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{n=0} \frac{1}{n!} \left\{ \sum_j \left(\frac{g_{ij}}{\omega_0} \right) (a_j^\dagger - a_j) \right\}^n + \text{h.c.} \right] \end{aligned}$$

となる。我々は、このハミルトニアンを用いて、種々の物理量を計算し、

その際、 V についての2次まで厳密な計算を行なう。

§ 2. 格子変位⁽⁴⁾

S-ion の変位演算子 $\hat{u}_j$ もボ-ラロン変換により、

$$\hat{u}_j = \alpha_0 \left\{ (a_j^\dagger + a_j) - 2 \sum_i \left(\frac{g_{ij}}{\omega_0} \right) (f_i^\dagger f_i - \bar{n}_f) \right\}$$

となる。そうすると、変位の分布関数 $P(u)$ は、

$$\begin{aligned} P(u) &= \langle \delta(u - \hat{u}) \rangle_H = \langle \delta(u - \hat{u}) \rangle_{\tilde{H}} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\eta}{2\pi} e^{i\eta u} \langle e^{-i\eta \hat{u}} \rangle_{\tilde{H}} \end{aligned}$$

が与えられる。ここで、 $\langle \hat{A} \rangle_{\tilde{H}} \equiv \text{Tr}(\hat{A} e^{-\beta \tilde{H}}) / \text{Tr}(e^{-\beta \tilde{H}})$ 。

これを、 $T=0$ の極限で、 V^2 のオーダーまで厳密に計算する。(一般式は、省略する。)

$\varepsilon_f - \mu \gg \omega_0$ では、

$$P(u) = (2\pi\alpha_0^2)^{-\frac{1}{2}} \left\{ 1 - \bar{n}_f \frac{\omega_0}{\varepsilon_f - \mu} \left(\frac{g}{\omega_0} \right)^2 \left(1 - \frac{u^2}{2\alpha_0^2} \right) \right\} \exp\left(-\frac{u^2}{2\alpha_0^2}\right)$$

となる。ここで、 $\varepsilon_f \equiv \varepsilon_f + (2\bar{n}_f - 1)\eta^2\omega_0$, $\eta^2 = \sum_j (g_{ij}/\omega_0)^2$, μ は、化学ポテンシャルである。 $\bar{n}_f$ は、d-state の状態密度を定数 ρ ,

$\hat{V}^2 \equiv V^2 e^{-\eta^2}$ とすると,

$$\bar{n}_f \simeq 2\rho \hat{V}^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\eta^{2n}}{n!} \frac{1}{n\omega_0 + \hat{\epsilon}_f - \mu}$$

が与えられ、 $\hat{\epsilon}_f - \mu \gg \omega_0$ では、 $\bar{n}_f \simeq 2\rho V^2 / (\hat{\epsilon}_f - \mu)$ である。

以前の研究では、電子-格子相互作用を入れると、 $\omega_0 / (\hat{\epsilon}_f - \mu) \ll 1$ の時に、フォノン振動数が減少することを示しているのが、S-ion の Einstein 振動子に対する復元力が、それに対応して小さくなり、従って、S-ion の変位の Gauss 分布の幅が、広がらなくてはならないと思われる。しかしながら、今の結果は、そうならないことを示しており、変位の分布は、単に元の Gauss 分布と、その second higher harmonics を含んだ correction との重ね合わせによって与えられる。correction は、 $u = \pm \sqrt{3} \alpha_0$ にピークを持ち、S-ion のずれた配位を示している。

$\omega_0 \gg \hat{\epsilon}_f - \mu$ では、

$$P(u) = (2\pi\alpha_0^2)^{-\frac{1}{2}} \left\{ (1 - 2\bar{n}_f) \exp\left(-\frac{u^2}{2\alpha_0^2}\right) + \bar{n}_f \left[\exp\left\{-\frac{(u+\Delta a)^2}{2\alpha_0^2}\right\} + \exp\left\{-\frac{(u-\Delta a)^2}{2\alpha_0^2}\right\} + O\left(\frac{\hat{\epsilon}_f - \mu}{\omega_0}\right) \right] \right\}$$

となる。ここで、 $\bar{n}_f \simeq 2\rho \hat{V}^2 / (\hat{\epsilon}_f - \mu)$ 、 $\Delta a \equiv 2\alpha_0 g / \omega_0$ で、 Δa は、本質的に Sm^{2+}ion と Sm^{3+}ion のイオン半径の差であることを注意しておく。

中間のエネルギー領域に対しては、数値的に計算した結果を、Fig. 1 に示しておく。

ここで、結果を実験と比較するために、簡単に、EXAFS の実験について述べておこう。R. M. Martin et al.⁽²⁾ は、励起揺動を示している

$\text{Sm}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{S}$ で、EXAFS の測定を行なうと、 Sm-ion の有効電荷と、 S-ion の位置を決定しようと試みた。彼らは、 S-ion が、 Sm-ion の 2 つの価数状態に対応した、2 つの安定な状態にダイナミカルに変形した位置を取るのではなく、1 つの平均的位置しか取らないと主張し、 Sm の 4 f-レベル幅は、ポーラロン効果によって余り変化を受けないと結論している。

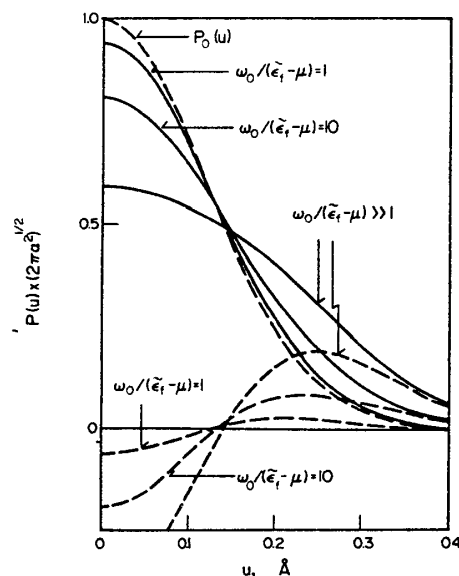


Fig. 1. The distribution functions of the displacement, $P(u)$, for the various values of $\omega_0/(\epsilon_f - \mu)$. Solid lines are the distribution functions $P(u)$, short-dashed line is the unperturbed distribution function $P_0(u)$ (i.e. in the case of $V = 0$), and dashed lines are $P_1(u) \equiv P(u) - P_0(u)$, the corrections to $P(u)$ due to the f - d mixing effect, where the parameters used are $\bar{n}_f = 0.3$, $\Delta a = 0.18 \text{ \AA}$ and $\omega_0 = 6.8 \times 10^{12} \text{ Hz}$.

しかし、我々の計算では、陰イオンは、常に価数揺動に対応して、ダイナミカルに変位した位置を取ることを示している。但し、その変形の度合は、系に特徴的な格子振動と価数揺動との比に強く依存している。実験的に、 $P(u)$ の測定によって、ポーラロン効果の大きさを引き出すのは、かなり定量的な問題になる。

§3. ポーラロン効果の温度変化

ポーラロン効果の大きさを調べるために、4-レベルの幅 Δ を計算すると、 $T=0$ では、 $\Delta \simeq \pi f \bar{v}^2 \sum_{n=0}^{n_c} \frac{1}{n!} \eta^{2n}$ (但し、 $n_c \equiv (\epsilon_f - \mu)/\omega_c$) となる、有効ポーラロン因子としては

$$e^{-\eta^2/4} \equiv e^{-\eta^2} \sum_{n=0}^{n_c} \frac{1}{n!} \eta^{2n}$$

なる量を調べておけば良い。

$$\epsilon_f - \mu \gg \omega_c \text{ 時, } e^{-\eta^2/4} \simeq 1,$$

$$\epsilon_f - \mu \ll \omega_c \text{ 時, } e^{-\eta^2/4} \simeq e^{-\eta^2} \text{ となる.}$$

Fig. 2. に, $\omega_0/(\tilde{\epsilon}_f - \mu)$ の関数として, 有効ポーラロン因子の逆数 $e^{\eta^2_{\text{eff}}}$ と, f - d mixing による $P(u)$ の correction の最大値 P_1^{max} とを示す。 P_1^{max} と $e^{\eta^2_{\text{eff}}}$ とは, $\omega_0/(\tilde{\epsilon}_f - \mu)$ の関数として, なめらかで, 同様な関数となる, といえる。

有限温度でのポーラロン効果は, 低温展開することにより, 低温の極限で, 次の様になる。

$$\tilde{\epsilon}_f - \mu \gg \omega_0 \text{ 2.}$$

$$e^{-\eta^2_{\text{eff}}} = 1 + O(b_2^2).$$

$$\tilde{\epsilon}_f - \mu \ll \omega_0 \text{ 2.}$$

$$e^{-\eta^2_{\text{eff}}} = e^{-\eta^2} \left\{ 1 + \eta^2 \frac{b_2}{b_1} + \eta^4 b_2 + O\left(\frac{b_2^2}{b_1^2}\right) \right\}.$$

ここで, $b_1 = e^{-\beta(\tilde{\epsilon}_f - \mu)}$, $b_2 = e^{-\beta\omega_0}$ である。

温度を上げると, ポーラロン効果は, 減少することが知れる, f -レベルの幅を測定できるような実験を行なえば, ポーラロン効果の温度変化を知ることが出来る。

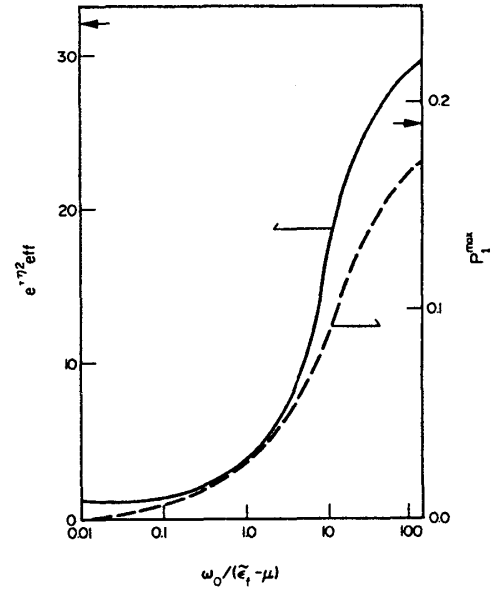


Fig. 2. The inverse of the effective polaron factor, $e^{\eta^2_{\text{eff}}}$, and the maximum value, P_1^{max} , in the corrections to $P(u)$ due to the f - d mixing effect, as functions of $\omega_0/(\tilde{\epsilon}_f - \mu)$. The left scale is for $e^{\eta^2_{\text{eff}}}$ (solid line) and the right scale is for P_1^{max} (dashed line). The thick arrows denote the limiting values of $e^{\eta^2_{\text{eff}}}$ and P_1^{max} for $\omega_0/(\tilde{\epsilon}_f - \mu) \rightarrow \infty$, respectively.

- (1) See Güntherodt, A. Jayaraman, H. Bilz, and W. Kress, Valence Fluctuation in Solids (edited by L.M. Falicov, W. Hanke, and M.B. Maple), p.121, North-Holland (1981).
- (2) R.M. Martin, J.B. Boyce, J.W. Allen, and F. Holtzberg, Phys. Rev. Lett. 44, 1275 (1980).
- (3) Y. Kuroda, K.H. Benneman, Phys. Rev. B23, 4114 (1981).
- (4) K. Baba, Y. Kuroda, Solid State Commun. 39 671 (1981).