

一次元金属における横波フォノンの不安定性

京大理 田草川 きみえ

京大理研 長岡 洋介

1° 近年、いわゆる低次元系の研究が盛んで、その示す特異な性質がいろいろと明らかになってきている。理論的な研究では、純粹に一次元的もしくは二次元的な系が対象になる。しかし現実の物質はつねに三次元的であり、低次元的な性質が強いといわれる物質にも、何らかの意味での三次元性が残されている。層状ないし鎖状の構造をもつ結晶の場合には、弱い層間ないし鎖間の相互作用という形でそれが残されているのである。

表面層に束縛された電子（例えばMOS反転層や液体ヘリウム表面の電子）の場合には、そのような意味での三次元性はない。しかし、この場合でも、電子は表面に沿った方向のみに純粹に二次元的にしか運動できないかというとは違って、表面に垂直な層の厚みの方向にもいく分かは動くことができる。つまり、電子には表面に垂直な方向の分極という自由度は残されているのである。

このことは、量子論的にいうとつぎのようなことになる。電子は表面に垂直な方向には強く束縛されているので、その方向の運動は量子化され、その結果として電子の状態に図1のようなサブバンド構造が生じる。 k は面に沿った電子の運動の二次元の波数ベクトルである。いま、電子が一番下のサブバンド（0-サブバンドと呼ぶ）にのみ存在する場合を考える。電子のフェルミエネルギーを ϵ_F 、上のサブバンド（1-サブバンドと呼ぶ）の底のエネルギーを

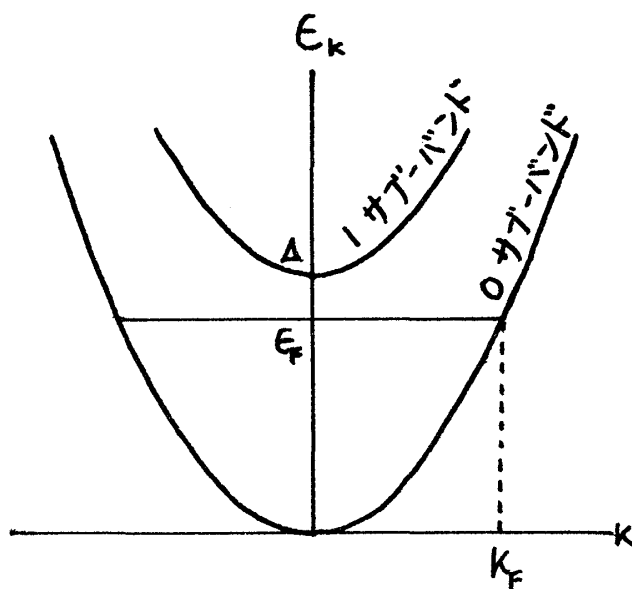


図1

Δ とすれば、 $\Delta > \epsilon_F$ である。とくに $\Delta \gg \epsilon_F$ であれば、電子の運動はほぼ二次元的と見なしてよい。しかし、 $\Delta \sim \epsilon_F$ になると、1-サブバンドの存在を考慮に入れる必要が生じてくる。 $\Delta - \epsilon_F \gg k_B T$ であれば電子の1-サブバンドへの熱的な励起は無視してよいが、相互作用などによる virtual な励起は無視できると限らない。この $0 \rightarrow 1$ の virtual な励起が表面に垂直な方向への電子の分極を意味している。

佐藤-長岡¹⁾は、このような分極の効果として、準二次元電子系にクーロン相互作用によって不安定が生じ、自発的に分極波が出現する可能性を論じた。直観的にも明かなように、電子系 ϵ_F が Δ に近づくほど分極し易く、とくに、フェルミ面と1-サブバンドの底を結ぶ波数 k_F の近くで分極波が生じることになる。しかし、この場合は系が二次元的であるために分極率の波数 k_F に現れる異常性が弱く、また相互作用が斥力であるために交換力を考慮しなければ自発分極は生じ得ない等の事情があり、不安定性の生じる条件は厳しいものであった。

パイエルズ転移の場合によく知られているように、このようなフェルミ面の存在に伴う不安定性は、二次元でより一次元で起り易い。また、格子の変形を伴う場合にはさらに起り易くなる。したがって、佐藤-長岡の論じた不安定性を現実のものとするためには、一次元の電子-格子系を考えるのがより適切であろう。そこで、この小稿では、一次元的に運動する電子とそれと相互作用する横波フォノンとの系を考え、その不安定性を問題にしてみたいと思う。

2° われわれが考察するモデルはつぎのようなものである。電子は x , y 方向には強く束縛され、 z 方向にのみ自由に運動することができる。量子化された x , y 方向の運動に伴って、電子の状態には図1のようなサブバンド構造(今度は k は一次元の波数ベクトル)が生じるが、簡単のため励起サブバンドとしては一番低いもの一つだけ考えることにする。このような状況は細長い分子が積み上げられた系(図2)で実現すると考えられる。 y 方向には束縛が強く、その励起状態は十分高い所にあつて無視できる。 x 方向には束縛がゆるく、励起状態が比較的低い所にある

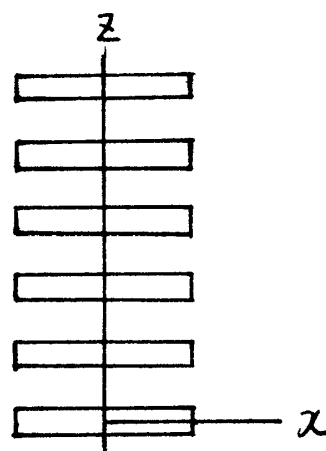


図2

ので、そのうちもっとも低い励起状態のみを考慮するのである。基底サブバンド(0)、励起サブバンド(1)における電子の x 方向の波動関数は、前者で偶関数、後者で奇関数になるから、そのバンド間遷移は分子が x 方向に動く横波フォノンとみ相互作用することになる。この電子系のハミルトニアンはつぎのように与えられる。

$$H = \sum_{n=0,1} \sum_{k,\sigma} \epsilon_{kn} C_{kn\sigma}^+ C_{kn\sigma} + g \sum_{k,q,\sigma} \{ C_{k+q,1\sigma}^+ C_{k,0\sigma} + C_{k+q,0\sigma}^+ C_{k,1\sigma} \} u_q \quad (1)$$

ここに、 ϵ_{kn} は一電子エネルギーで

$$\epsilon_{k0} = \frac{k^2}{2m}, \quad \epsilon_{k1} = \Delta + \frac{k^2}{2m} \quad (2)$$

u_q は波数 q の横波フォノンの座標である。

この系で波数 Q のモードに静的な変位が生じたとし、そのときの自由エネルギーの変化を求める。簡単のため

$$\langle u_q \rangle = \langle u_q^+ \rangle = B_Q = \text{real}$$

と仮定する。(自由エネルギーは B_Q の位相によらない。) 結果は B_Q^2 まででつぎのようになる。

$$\Delta F = \Delta F_e + \Delta F_L = \alpha_e B_Q^2 + \alpha_L B_Q^2 \quad (3)$$

ΔF_e は電子による部分で

$$\alpha_e = 2g^2 \sum_k \frac{f(\epsilon_{k+Q,0}) - f(\epsilon_{k,1})}{\epsilon_{k+Q,0} - \epsilon_{k,1}} \quad (4)$$

ここに、 $f(\epsilon)$ はフェルミ分布関数である。 ΔF_L は格子の弾性エネルギーで、係数 α_L の温度 T および波数 Q 依存性は α_e に比べてゆるやかであろう。高温でこの系が安定であるためには $\alpha_L > 0$ でなければならない。今後は α_L は T, Q によらない正の定数と見

なすことにする。(4)の表式から明かなように α_e はつねに負で、低温でこの負の寄与が格子からの正の寄与を打消したとき、系が不安定になるのである。

(2)を用いて(4)はつぎのように書きかえられる。

$$\alpha_e = \frac{g^2}{2Q^2} \left\{ (Q^2 + 2m\Delta) \sum_k \frac{f(\frac{k^2}{2m})}{\frac{k^2}{2m} - \frac{1}{2m} \left(\frac{Q^2 + 2m\Delta}{2Q} \right)^2} + (Q^2 - 2m\Delta) \sum_k \frac{f(\Delta + \frac{k^2}{2m})}{\frac{k^2}{2m} - \frac{1}{2m} \left(\frac{Q^2 - 2m\Delta}{Q} \right)^2} \right\} \quad (5)$$

絶対0度では電子は0-サブバンドにのみ存在するものとする。すなわち $\Delta > \epsilon_F$ 。したがって(5)の第二項は0になる。また、不安定は ϵ_F が Δ に近づいたときに起ると考えられるので

$$\delta = \Delta - \epsilon_F \ll \Delta \quad (6)$$

と仮定する。 $T=0$ で結果はつぎのようになる。 $|\alpha_e|$ が最大値をとる波数は

$$Q = k_F \left(1 - \frac{\delta}{2\epsilon_F} \ln \frac{4\epsilon_F}{\delta} \right) \quad (7)$$

このとき

$$\alpha_e = -2N_F g^2 \ln \frac{4\epsilon_F}{\delta} \quad (8)$$

ただし、 N_F はフェルミ面での状態密度である。したがって、 $\alpha_e + \alpha_L = 0$ から $\delta < \delta_c$ で系が不安定になる δ の臨界値が

$$\delta_c = 4\epsilon_F \exp \left(-\frac{\alpha_L}{2N_F g^2} \right) \quad (9)$$

と求められる。 δ が減少してこの値に達したとき、系は(7)で与えられる横波に対して不安定になる。

有限温度でも(5)の第二項は第一項に比べて十分小さく無視できることがわかる。このとき注意しなければならないのは、化学ポテンシャル μ が温度に依存することである。しかし、この温度依存性も下で得られる対数的な依存性に比べれば弱く、無視してよい。 $\delta \ll k_B T$ のとき結果はつぎのようになる。 $|\alpha_e|$ が最大になる波数は

$$Q = k_F \left(1 + \frac{\delta}{2\mu} \right) \quad (10)$$

このとき

$$\alpha_e = -2N_F g^2 \ell n \frac{2r\mu}{\pi T} \quad (11)$$

$\alpha_e + \alpha_L = 0$ から得られる臨界温度は

$$T_c = T_c^{(0)} \left(1 - \frac{\pi^2 \delta^2}{4N_F \mu T_c^{(0)2}} \right) \quad (12)$$

$$T_c^{(0)} = \frac{2r\mu}{\pi} \exp \left(-\frac{\alpha_L}{2g^2 N_F} \right) \quad (13)$$

r はオイラーの定数。温度が下って(12)の臨界温度に達すると、系は(10)で与えられる波数の横波に対して不安定になる。

一般の δ に対する臨界温度は求めているが、結果は(9)と(12)を内挿した図3のような曲線になるものと思われる。曲線の下部の領域で系は秩序状態になる。(7)または(10)で与えた波数は、この臨界曲線上で生じる横波の波数であるが、 $T < T_c$ で一般にこの波数は温度変化する可能性がある。

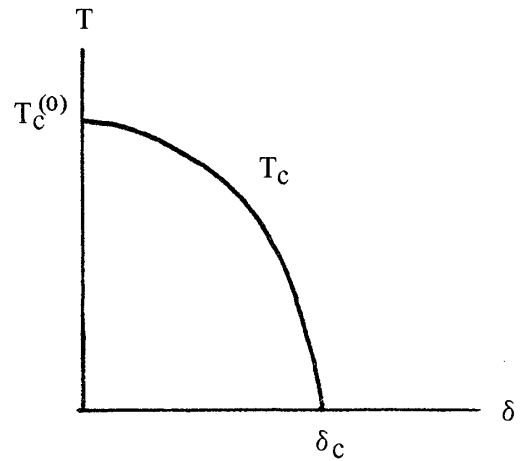


図 3

3° 以上の議論では、電子が基底サブバンドにのみ存在する場合、すなわち $\epsilon_F < \Delta$ に話を限った。それでは、電子数が増すか有効質量が減るかして、 $\epsilon_F > \Delta$ になればどうなるであろうか。そのとき電子は励起サブバンドにも入り、二つのサブバンドにフェルミ面が現れる。(図4) その結果、二種のフェルミ面を結ぶ波数 k_1 , k_2 の横波フォノンに関して、パイエルス転移が起る

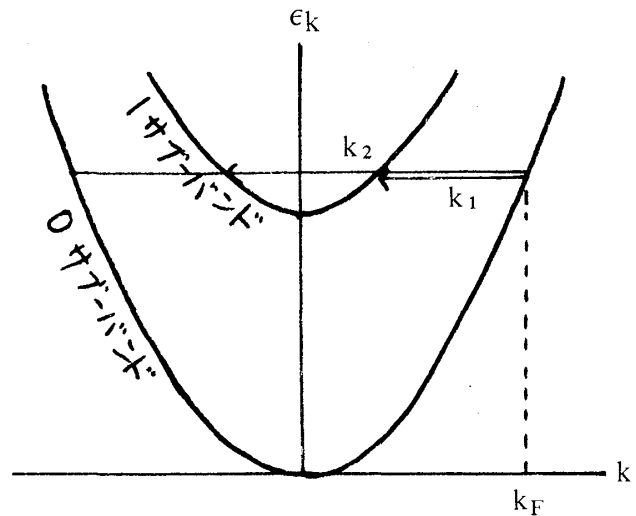


図4

ことになる。ここで ϵ_F が上から Δ に近づくと、 k_1 , k_2 はともに k_F に近づく。 ϵ_F が Δ に達すると1サブバンドのフェルミ面は消失するので、“バンド間”パイエルス転移もここで消失するとしなければならない。それにかわって、われわれが見出した横波の不安定性が、 $\epsilon_F \leq \Delta$ において現れることになるのである。こう見て来ると、この不安定性は $\epsilon_F > \Delta$ におけるバンド間パイエルス転移の名残りであると言うことができる。

別の見方をする、上の空のバンドの底が役割りを果しているという点で、それはエキシトニック転移とも似ている。しかし、下のバンドが伝導帯でフェルミ面が存在するという点では、エキシトニック転移そのものでもない。

ここで問題とした一次元伝導電子は、当然縦波フォノンとも相互作用するから、通常の縦波フォノンによるバンド内パイエルス転移も起り得る。どちらが先に起るかが問題になろう。しかし、かりに縦波の不安定性が先に起きたとしても、その結果として横波の不安定性は押さえられてしまうと限ったわけではない。ただし、その場合はバンド構造が図5

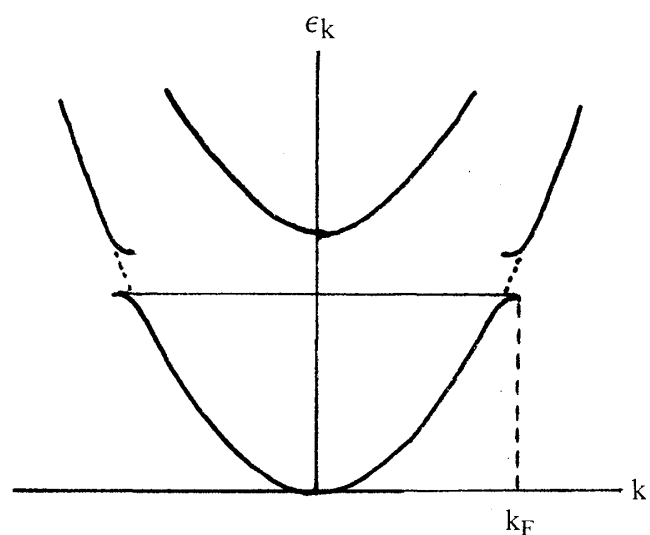


図5

のようになってフェルミ面が消失してしまうので、波数 k_F の横波フォノンの不安定性はエキシトニック転移的なものとして起ることになるのである。

ところで、われわれが取扱ったモデルが適した系として、細長い分子が積み重った鎖（図2）があると前に述べた。最近研究が進んでいる TTF-TCNQ 結晶²⁾での TTF 分子なり TCNQ 分子なりのつくる鎖は、このモデルにぴったりではあるまいか？ 現実の TTF-TCNQ では、波数 $4k_F$ の縦波と波数 $2k_F$ の横波の密度波が生じていることが実験的に知られている。フェルミ波数 k_F の値がいくらかは、必ずしも直接的な証拠によってわかっているわけではないようなので、通常 $2k_F$ と考えている波数が実は k_F であったとする解釈も可能であるように思われる。もしそうだとすれば、この物質では $2k_F$ の縦波と k_F の横波とに不安定が生じていることになる。前者は、通常のバンド内パイエルス転移、後者はわれわれの見出したバンド間遷移による横波の不安定性であるとする解釈は成り立たないものであろうか？

この物質の二種の密度波の起源については種々の議論があるが、“ $4k_F$ ”の密度波は強い電子間相互作用による一種のウィグナー結晶であるとする見方がある。それと同じ立場から、“ $2k_F$ ”の波に関して山路はそれが局在した電子の“反強磁性”的な横方向の分極によるものだと説明している。強い電子間相互作用を考慮する立場では $4k_F$ の縦波と $2k_F$ の横波が不安定になり、電子-格子相互作用に起源を求める立場では $2k_F$ の縦波と k_F の横波が不安定になる。この対比はなかなか面白い。ただし、われわれの場合には、ちょうど波数 k_F のところに不安定が起るためには、 $\epsilon_F \simeq 4$ という偶然の一致を仮定しなくてはならない点、立場が弱いと言わねばならないだろう。

最後に、これは言うまでもないことだが、以上の議論は分子場近似によるものであって、一本の孤立した鎖だけでは長距離秩序は生じない。鎖が集って結晶をなしている場合には、なんらかの鎖間相互作用が働き、それによって長距離秩序が生じる転移温度は、分子場近似によって得られた T_c よりずっと低いものになるであろう。しかし、分子場近似の結論も十分物理的な意味を持つのであって、図3に示した相転移曲線の下領域では、波数 k_F の横波の強いゆらぎが生じているのである。

References

- 1) K. Sato and Y. Nagaoka, Solid State Comm. to be published.
- 2) 例えば H. J. Keller 編, Low-Dimensional Cooperative Phenomena. (Plenum Press, New York and London 1975) p. 89.