

近年、一次元鎖状構造を持った新物質が次々と合成されてきておりその中の幾つかはこれまでの物質には見うけられない特異な(磁氣的、電氣的、光學的)性質を示す。代表的なものは、二種類の平板状の分子が π -電子の授受を通して結合している電荷移動型錯体、遷移金属元素を中心にした化合物、炭化水素の重合体等々である。これ等の鎖状結晶の構成要素である分子や原子が最外殻に不対電子を持っている場合-電子バンドは下半分だけ満たされるので、この結晶は一般 Pauli paramagnetic metal (PPM) であると考えられる。しかし、周知の如く絶対零度での PPM は最も基本的な二種類の相互作用、電子間斥力と電子格子相互作用、に対して不安定である。前者のみ場合は元の結晶の二倍周期を持つスピン密度波が起り反強磁性的絶縁体となる。一方、後者のみの場合は元の結晶の二倍周期の格子歪みと電荷密度波が起り電荷移動型絶縁体となる。このように一方の相互作用のみが働いている場合の性質はよく知られている。しかし、現実の物質に於いては、両者は、比こもそれぞれに変化はするが常に共存している。従って一次元結晶の特異な性質を統一的に理解するには両者と考慮した理論が要求される。このような理由から、本稿では我々は二種類の相互作用が共存する場合の基底状態の性質とまず明らかにし、次にそこに於ける光学的素励起とその格子線相状態(ルミネッセンスの始状態)の性質と明らかにしたい。

我々の Model Hamiltonian ($\equiv H$) は考えうる最も単純なもので次の形としている。

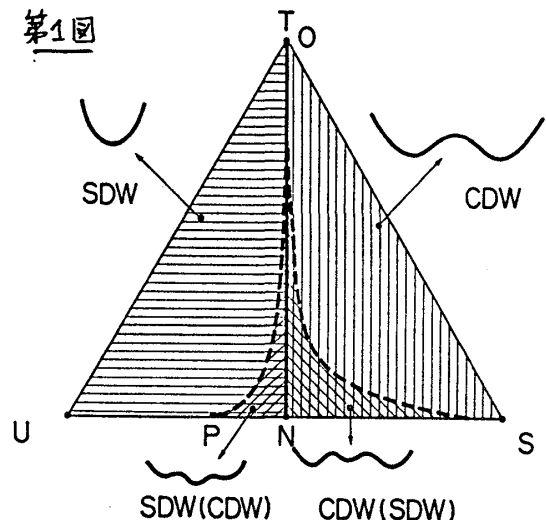
$$H = -T \sum_{l,\sigma} [a_{l\sigma}^\dagger a_{l+1,\sigma} + a_{l+1,\sigma} a_{l\sigma}^\dagger] + U \sum_l n_{l\uparrow} n_{l\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_l (-\omega \frac{\partial^2}{\partial Q_l^2} + Q_l^2) + \sum_{l,\sigma} \sqrt{S} Q_l n_{l\sigma}.$$

T は隣接格子点間の電子の共鳴積分、 $a_{l\sigma}^\dagger$ ($a_{l\sigma}$) は格子点 l ($l=1, 2, \dots, N$) に電子を生成(消滅)する演算子で σ ($=\uparrow, \downarrow$) はスピンを示す。 $n_{l\sigma} \equiv a_{l\sigma}^\dagger a_{l\sigma}$, U はハバード型斥力エネルギー、 ω と Q_l は局在振動の振動数と座標、 S は電子-格子結合エネルギーである。

1) 平均場理論と相図

はじめに、電子系に対しては平均場理論を応用し、格子は断熱的($\omega \rightarrow 0$)に扱い全系のエネルギーと相図を求めよう。 Q_l , $n_{l\uparrow}$, $n_{l\downarrow}$ のそれぞれが格子の二倍周期の波になっていると仮定して平均場の方程式を解くと第1図の如き相図になる¹⁾。つまり相図は $U = S$ の線を境にして CDW と SDW とに二等分される。〔第1図で、 T , U , S の値の比は内辺に下した重線の長さの比であらわす。三角形の中の矢線は反対相が不安定相から準安定相へかゝる境である。〕ここで重要な点は相境界が $2S - U = U$ という条件から与えられるという点である。CDW では格子歪みの為の一つの格子点と相互にスピンの反対を向いた二つの電子で占有しようとする。従って $2S$ だけ安定化して U だけ不安定になり、全エネルギーはいったい $(2S - U)$ のみの函数として表わされる。一方、SDW では電荷分布は一樣なので格子歪みは起らず全エネルギー

第1図



ギーは U のみの函数として表わされ、その形は CDW と全く同じである。従って $U=S$ の境界線が現われるのである。つまり、この相互作用の効きは両相で対称ではない。この実線と相境界線が合流する点 O は臨界点と呼ばれるがこの場合頂点 T と一致しており、これは一次元 PPM の不安定性の持長を示している。

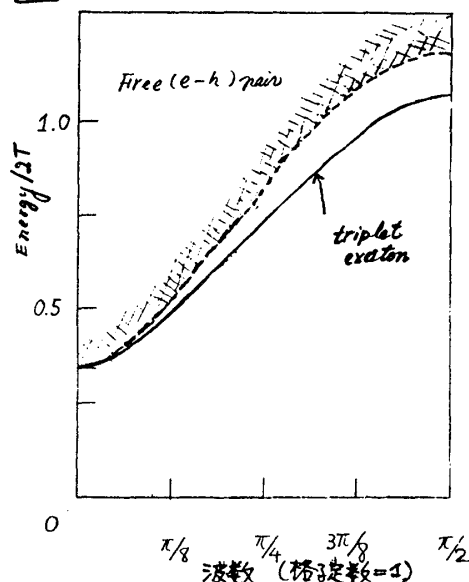
II) 揺ぎの役割

さて平均場からの揺ぎが果たす役割について考えよう。揺ぎの効果というのは結局平均場の基底状態に電子-正孔対が励起されている状態と混ぜ合せてよりエネルギーを下げる事である。従って、励起状態の中でも、電子と正孔が束縛し合っている状態の中の最低状態が最も安定化に寄与する

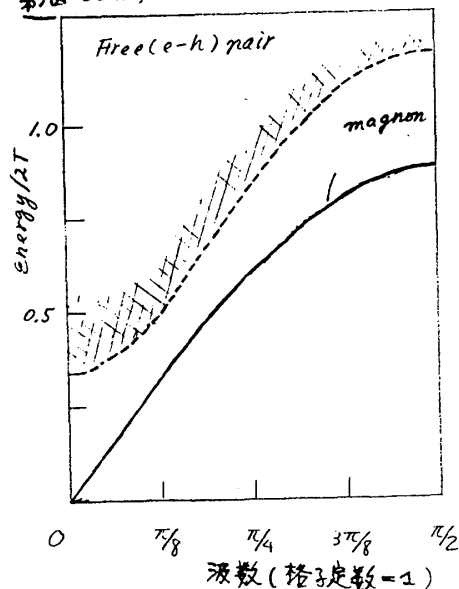
と考えられる。そこで、我々は、この最低励起状態を RPA で求めた。CDW では一つの格子点に相互にスピンの反対をむいた二個の電子があり、閉殻構造を作っているので、どこからの励起はスピンの励起があるなしにかかわらず電荷移動励起となる。従って最低状態は電荷移動型三重項励起となり、その分散の典型的な例は第2図の如きものとなる。エネルギーはギップと同じ程度である。

SDW では周知の如く最低励起状態は Magnon であり、そのエネルギーは Zero から始まり音響型分散を持つ(第3図)。これらの励起状態の外に自由電子-正孔対励起(第2,3図の---から上の部分)によるエネルギーの下りをも加えて全系のエネルギーを求めて両相で比較して相図を求めると第4図のようになり中心部分で SDW が CDW と侵食する事となる。侵食の原因はマグノン励起によるエネルギーの下りである。

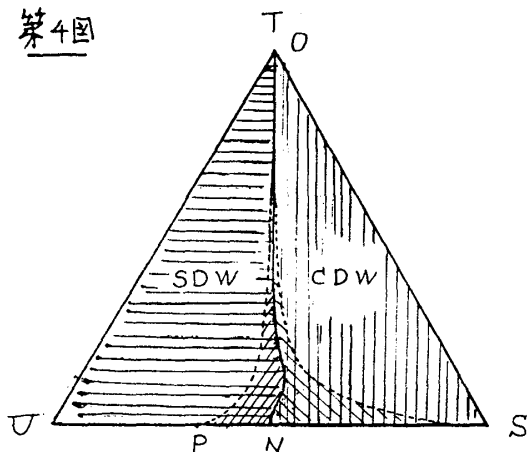
第2図 CDW, $U=S=2T$



第3図 SDW, $U=S=2T$



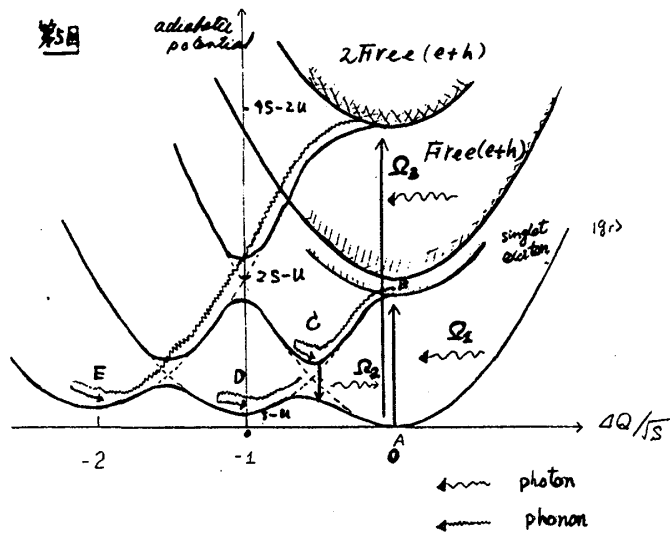
第4図



III) 光学的素励起とその緩和

ここでは相図の底辺近傍にある CDW 相に属する光学的素励起とその格子緩和状態(励光の始状態)について考える。

格子変位が結晶の奇数番サイトで正、偶数番サイトで負のポテンシャルを与えるとする。電子は主に偶数番サイトにのみ二個存在する。光励起により電子が1個奇数番サイトに上げられるが、このエネルギーは $D \equiv (2S-U)$ で $2S$ はポテンシャル差から

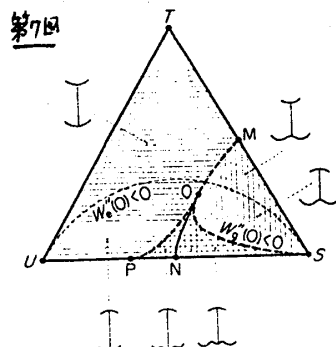
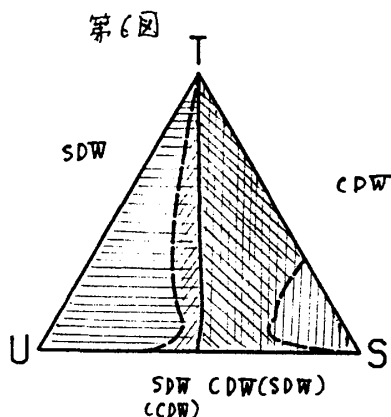


-Uは終状態で行方がわからない事からくる。このようにして作られた電子と正孔は各々の波動関数がTの効果で必ず反対 site に参み出す事により引力を及ぼし合い電荷移動型一重項励起子となる。この励起子の相対運動の波動関数は反対称であり、重心運動のバンド中は T/D (Super Transfer) 程度となる。これは電子や正孔が動く時には site E \$\rightarrow\$ 飛びこさなければならぬ事である。この励起子は Peierls 型格子変形と結晶の一部分で元 (SDW or PPH) へ戻す様な格子変位と結合

定数が \$S\$ 程度の強い相互作用とするので、格子緩和の途中で自由励起子から自己束縛励起子へと変化する。Uと\$S\$が同程度ならば励起子のポテンシャル面と基底状態のそれとは交差するので、その近傍で断熱ポテンシャルの極小点 (C) が現れる。従って 光 (\$\Omega_1\$) で Franck-Condon 的に A から B へ第5図に示してある様に励起された系は C 点に緩和して、断熱的にはそこから \$\Omega_2\$ の光を放出して A 点へ戻る。しかし、非断熱効果があれば励起子の一部分は交差点と素通りして、ソリトンの準安定状態へ緩和する (D 点)。二光子で励起を行なった場合は Peierls 変形が一部で逆転したソリトンの準安定状態へ緩和する (E 点)。[第5図で横軸は局所的な Peierls 型変形、0 は結晶全体で Peierls 変形が起っている事を示し、-1 は結晶の一部分で Peierls 変形が消失した事を示し、-2 は結晶の一部分で Peierls 変形が逆転した事を示す。]

IV) クラスタ計算

次元結晶では何等かの近似を行なわなければ計算は不可能であるが、有限系であれば厳密な計算が可能である。最近、滝本²⁾は \$N=4\$ のリングでの相図を示し第6図に示す結果を得た。これは \$N=2\$ の場合³⁾(第7図)とは T 点の近くの様子が全く異なりむしろ第4図に近い。-\$N\$ 底辺の様子は \$N=2\$ と \$N=4\$ と \$N=\infty\$ の場合は全く共通である。



文献

- 1) K. Nasu and Y. Toyozawa: Tech. Rep. ISSP Ser. A, No. 197 (1982)
- 2) J. Takimoto: Master Thesis (Tokyo, Uni. 1982).
- 3) Y. Toyozawa: J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 1861.