

講義ノート

層状化合物の物性

阪大・基礎工 望 月 和 子

- § 1 層状物質 — 遷移金属ダイカルコゲナイドの特性
- § 2 電子格子相互作用と格子の不安定性
 - 2-1 tight binding 近似による電子格子相互作用
 - 2-2 一般化された電気感受率 $\chi(q, \lambda)$
 - 2-3 有効原子間力, フォノン分散曲線の異常
 - 2-4 電荷密度波状態
- § 3 1 T型および2 H型遷移金属ダイカルコゲナイドへの適用
 - 3-1 1 T-TiSe₂
 - (1) バンド構造とフェルミ面
 - (2) 電子格子相互作用と一般化された電気感受率 $\chi(q, \lambda)$
 - (3) フォノン分散曲線
 - (4) 電荷密度波状態
 - 3-2 混晶系
 - 3-3 1 T-TaSe₂, TaS₂
 - 3-4 2 H型化合物
- § 4 格子のゆらぎの効果
- § 5 現象論
- § 6 インターカレーション

MOTIZUKI, Kazuko 1987. 12. 7 ~ 9 at Department of Chemistry, Kyoto Univ.

講義ノート作成者: 京大・理・化学 鈴木和也, 寺嶋太一, 丸山隆浩

§ 1 層状物質 — 遷移金属ダイカルコゲナイドの特性

遷移金属ダイカルコゲナイド MX_2 (M: 遷移金属, X: カルコゲン)

は、表 1-1 のⅣ族～Ⅵ族の遷移金属と、カルコゲン S, Se, Te の組み合わせで作られる物質で、層状構造をなすものが多い。ここでは、いくつ具体例を挙げながら、その特性について述べる。

まず、電氣的性質についてであるが、絶縁体から金属まで、多種多様な物質がある。また、Nb や Ta の化合物の多くは、低温で超伝導を示す。これらの性質は、その物質の電子状態に関係しているわけであるから、M と X の組み合わせにより、物質の電子状態がどのように変化するか、注目することが大切である。

2 番目に、結晶構造についてであるが、ここでは、特に 1 T 型と 2 H 型を扱う。1 T 型とは、図 1-1 のような六方晶系の単位胞をもつものである。この図では、層に対して垂直な方向を z 軸にとっていて、黒丸 (●) が遷移金属を、白丸 (○) がカルコゲンを表す。図から明らかなように、金属原子は、層内で三角格子を作っている。図 1-1 の右の図は、これを上から見た図であるが、カルコゲンのうち、金属層の上の面に存在する 3 個を実線で、下の面に存在する 3 個を点線でかいている。これら 6 個のカルコゲンは、ちょうど、正 8 面体的に金属原子を取り囲んでいる。このように、カルコゲンが正 8 面体的に金属原子を囲んでいるような結晶構造を 1 T 型といい、図 1-1 の右の図の斜線部が単位胞になる。次に、2 H 型であるが、これは、図 1-2 のような結晶構造をもつものである。2 H 型では、1 つの金属層の上下の面に存在するカルコゲンの配列が同じであるので、上から見ると、図 1-2 の右の図のようになる。言いかえると、2 H 型は、プリズム型であるともいえる。この場合、隣り合った層のプリズムは、逆方向を向いている。単位胞は、図 1-2 の右の図の斜線部である。単位胞の中に入っている原子数は、1 T 型では、金属が 1 個と、カルコゲンが 2 個であるが、2 H 型では、図から明らかなように、金属が 2 個、カルコゲンが 4 個入っている。

表 1-1

Ⅳ族	Ⅴ族	Ⅵ族
Ti	V	Cr
Zr	Nb	Mo
Hf	Ta	W

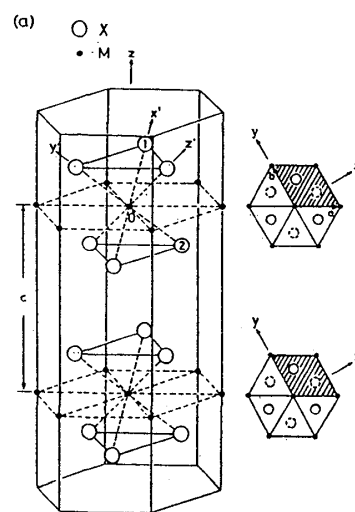


図 1-1

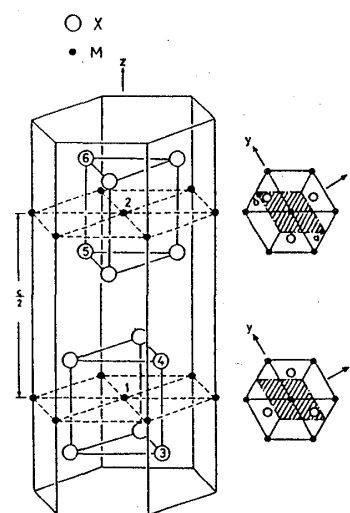


図 1-2

従って、2H型のほうが、単位胞に、多くの原子が入っているので、電子状態を求めるのも、それだけ困難になる。

3番目は、構造相転移である。遷移金属ダイカルコゲナイドの中には、CDW状態（電荷密度波状態）になるものが発見されている。CDWのうち、波数が逆格子ベクトルと簡単な整数比にあるものは、CCDW（commensurate CDW、整合電荷密度波）と呼び、比が無理数になるものはICDW（incommensurate CDW、不整合電荷密度波）と呼ばれるが、遷移金属ダイカルコゲナイドの中には、CCDW状態へ相転移をおこすもの、ICDW状態へ相転移をおこすものが見出されている。さらに、CCDW相とICDW相、そして、正常相の間には、逐次相転移が発見されている。これは、例えば、高温では正常相を示しているものが、温度が下がるにつれて、ICDW相に、そして、CCDW相へと、相転移を起こすのである。この逐次相転移を議論しようとして、非常に多くの研究がなされた。理論の分野では、McMillanらが、実験の分野でも、電子線回折や中性子回折を用いて、いろいろな研究が行われてきた。我々の場合は、電子状態を基にして、構造相転移の機構を解明しようとしてきたが、比較的成功したように思う。逐次相転移の具体例としては、図1-3のような物質が挙げられる。まず、1T-TiSe₂であるが、これは、202 K以下では、2a × 2a × 2cの超格子を形成する。これは、格子振動でいうと、フェルミ面のL点のフォノンモードのうち、横モードが凍結した状態に相当する。それで、これを、L₁⁻(1)フォノン・モードの凍結と呼ぶ。これと、電子状態との関係は、後で詳しく解説する。このように、1T-TiSe₂は、ある温度以下で超格子を形成するが、1T-TiS₂になると、超格子は作らなくなる。すなわち、構造変化は起こらない。また、1T-TaS₂は、図1-3のように、600 K以上で正常相、600 Kから355 Kまでは、ICDW相、355 Kから200 Kまでは、NCCDW相（nearly commensurate CDW相、近整合電荷密度波相）200 K以下では、CCDW相になる。2H型の物質も、図1-3に示したように、TaSe₂、TaS₂、NbSe₂で構造相転移が見つかっている。ところが、2H型でも、NbS₂は、6.1 Kで超伝導を示すが、構造相転移は全温度領域で起こらない。このように、遷移金属ダイカルコゲナイドMX₂は、MとXの組

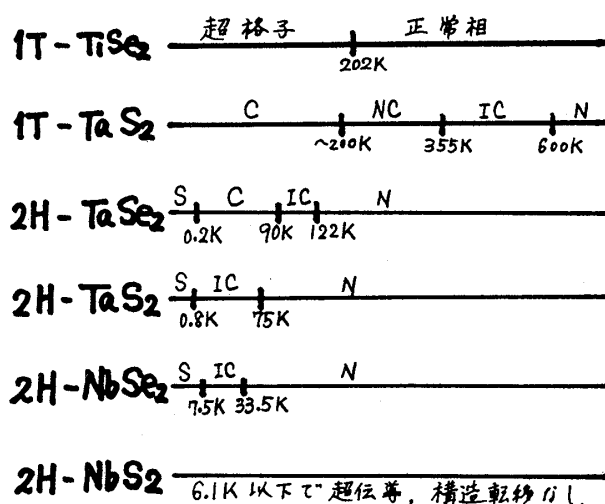


図1-3

望月 和子

み合せ方によって、非常に多様な性質を示すのである。

4番目の特徴として、フォノンの分散の異常がある。高温の正常相が、構造相転移を起こすことを示す徴候は、フォノンの分散曲線の異常に現れる。Monctonらは、2H型の遷移金属ダイカルコゲナイドについて測定を行い、図1-4のような結果をえた。2H-TaSe₂の分散曲線には、300 Kでくぼみがみられる。普通の横モードの分散曲線と比較して、これは明らかにフォノン異常である。この異常は、図に示されるように温度が下がると、より顕著になってゆき、最終的には、エネルギーが0の方にむかって落ちてゆく。従って、この波数ベクトルで結晶を[100]方向に変形さ

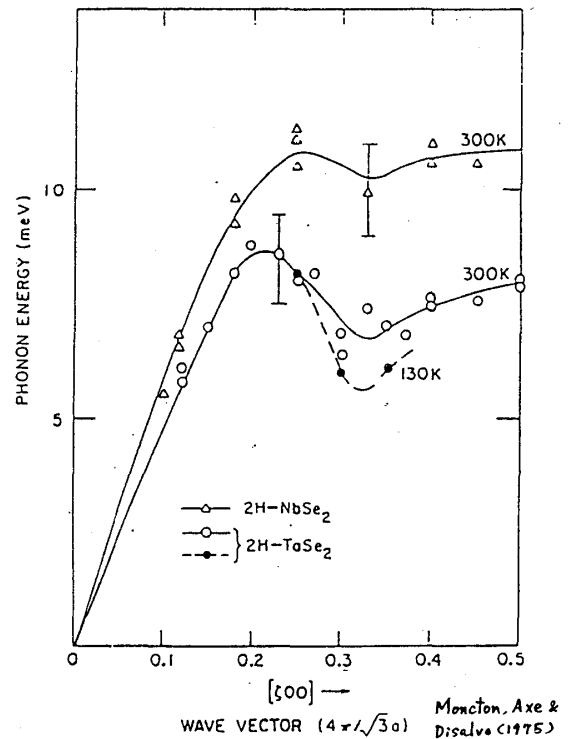


図1-4

せたような構造が、温度が下がったときに安定化すると推測される。以上のことからわかるように、フォノンの分散曲線を調べることによって、元の正常相の安定度がわかるわけである。1T-TiSe₂でも横モードのフォノンの分散曲線をみると、ちょうど、逆格子空間のL点のところに相当するフォノンの振動数にくぼみが存在し、L点における波数ベクトルが低温相の構造と、深い関係があることがわかる。2H-TaSe₂, 2H-NbSe₂では、波数ベクトル q が $\frac{2}{3}\vec{\Gamma M}$ のところに分散曲線のくぼみが存在し、温度が下がると、さらに落ちこむ。すなわち、フォノンのソフト化が起こる。

5番目には、光吸収、光散乱の問題がある。既に述べたように、遷移金属ダイカルコゲナイドは、構造相転移を起こすが、CDW状態になると、電子状態にエネルギーギャップが生じる。実際、赤外吸収による実験でCDW状態におけるエネルギーギャップが観測されていて、これは、理論値と非常によく一致している。

今、CDWを位置 r と時間 t の関数として、

$$\rho = \rho_0(r, t) \cos [\vec{Q} \cdot \vec{r} + \phi(r, t)] \quad (1.1)$$

とおく。ここで、 $\rho_0(r, t)$ は振幅を表し、 $\vec{Q}$ は、CDW状態を特徴づける波数ベクトルである。また、 $\phi(r, t)$ は位相を示す。振幅と位相は、CDW状態で、それぞれ、振幅モー

ド、位相モードと呼ばれる新しいモードを作る。振幅モード ω_+ と位相モード ω_- は、図1-5のように温度に依存している。これらのモードは、ラマン散乱や光吸収などで研究されている。さらに、CDW状態になり、電子状態にエネルギーギャップが生じると、電子系の状態密度に変化が起きる。これは、光電子放出の研究により詳しく調べられている。また、理論とも詳しく比較されている。

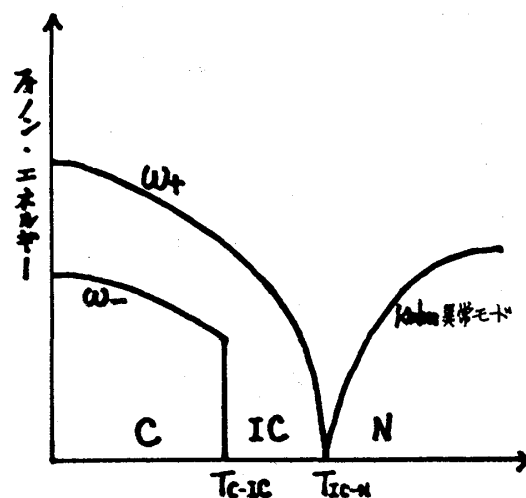


図1-5

6番目は、帯磁率と電気抵抗の温度変化の異常である。1 T-TiSe₂と2 H-TaSe₂は、この点に関して対称的な振舞いを示す。1 T-TiSe₂は、前に述べたように202 Kで、正常相から超格子を作り、構造相転移を起こすが、図1-6のように電気抵抗も、この温度を境に増加し、極大を経て減少する。一方、2 H-TaSe₂のほうは、図1-7のように直線的に下がり、転移温度 $T_c = 122$ K 付近で折れ曲がり、急激に下がる。帯磁率も図1-8で示されるように1 T-TiSe₂の方は、 T_c 付近で急激に下がりあとは一定になる。ところが、2 H-TaSe₂は、図1-9のように、温度が下がるにつれてキュリー・ワイス的に上昇していたのが、 T_c のところで急激に減少している。2つの物質のこのような性質の違いは、格子のゆらぎの及ぼす効果の違いによるものであると考えられている。特に層状物質であるから、ゆらぎの効果は3次元の物質よりも大きいことに注意する必要がある。

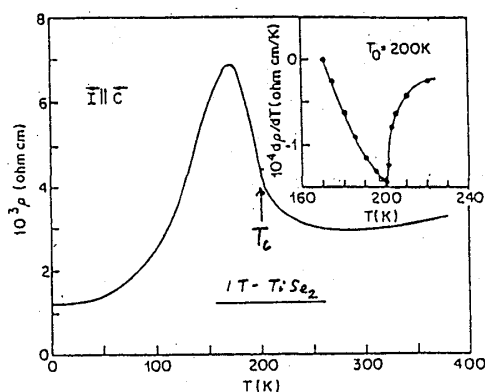


図1-6

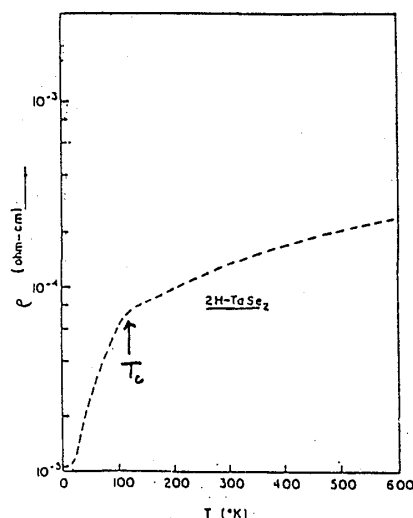


図1-7

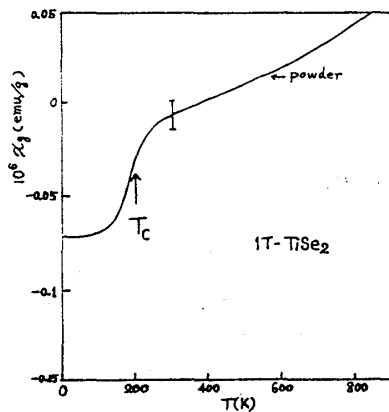


図 1-8

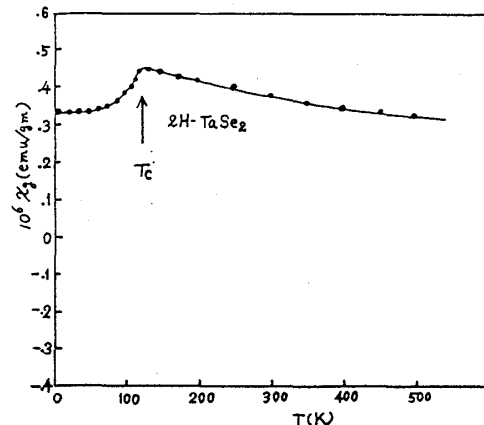


図 1-9

最後に、インターカレーションについて少し述べよう。インターカレーションとは、層と層の間、遷移金属ダイカルコゲナイドの場合では、カルコゲンとカルコゲンの間の比較的結合の弱い部分に、他の物質を外部から挿入して、新しい物質を作ることである。グラファイトでもインターカレーションの研究は、盛んに行われているが、遷移金属ダイカルコゲナイドの場合には、特に、遷移金属をインターカレートすることがよく行われる。インターカレーションにより構造に変化が生じ、時には超格子ができることもある。また、磁性の面からも非常に興味深い。超伝導の転移温度が上昇することもある。さらに、インターカレント（挿入物質）が、ホストである遷移金属ダイカルコゲナイドとどのような結合をしているかも興味深い事柄である。

以上述べた、7つの特徴に関して、以下の節でできるだけ微視的に解説していく。

§ 2 電子格子相互作用と格子の不安定性

2-1 tight-binding 近似による電子格子相互作用

結晶の l 番目の unit cell 中の μ 番目の原子の a 軌道に対する Bloch 関数は、原子軌道 φ_a を用いて

$$\Phi_{\mu a, k}^0(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \varphi_a(\vec{r} - \vec{R}_{l\mu}) \quad (2.1)$$

と書ける。ここで、 $\vec{R}_{l\mu} = \vec{R}_l + \vec{\tau}_\mu$ で、 $\vec{R}_l$ は unit cell の座標を、 $\vec{\tau}_\mu$ は μ 番目の原子の unit cell 内での座標をあらわす。

系のハミルトニアン

$$\mathcal{H}_l = K_l + \sum_{\mu} V(\vec{r} - \vec{R}_{l\mu}) \quad (2.2)$$

に関して、エネルギー固有値は、行列式

$$\det | T(k, k') - E \cdot S(k, k') | = 0 \quad (2.3)$$

を解くことによって求まる。

$$T_{\mu a, \nu b}(k, k') = \int \Phi_{\mu a, k}^{0*} \mathcal{H}_l \Phi_{\nu b, k'}^0 d\vec{r} \quad (2.4)$$

$$S_{\mu a, \nu b}(k, k') = \int \Phi_{\mu a, k}^{0*} \Phi_{\nu b, k'}^0 d\vec{r} \quad (2.5)$$

は、それぞれ μ 番目の原子の a 軌道と ν 番目の原子の b 軌道との間の transfer 及び overlap マトリックスである。

格子変形がない場合には

$$\begin{aligned} T_{\mu a, \nu b}(k, k') &= \delta_{kk'} \sum_{l, l'} e^{-ik(R_l - R_{l'})} \int \varphi_a^*(r - R_{l\mu}) \mathcal{H}_l \varphi_b(r - R_{l'\nu}) d\vec{r} \\ &\equiv \delta_{kk'} T_{l\mu a, l'\nu b}^0(k) \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} S_{\mu a, \nu b}(k, k') &= \delta_{kk'} \sum_{l, l'} e^{-ik(R_l - R_{l'})} \int \varphi_a^*(r - R_{l\mu}) \varphi_b(r - R_{l'\nu}) d\vec{r} \\ &\equiv \delta_{kk'} S_{l\mu a, l'\nu b}^0(k) \end{aligned} \quad (2.7)$$

と書けて

$$\det | T^0(k) - E_{nk}^0 S^0(k) | = 0 \quad (2.8)$$

を解くことにより、格子変形のない場合についてのエネルギー固有値 E_{nk}^0 が定まる。

また、一般に T^0 は、 l, l' およびハミルトニアン中のポテンシャルが位置に依存することから、最大3中心問題(three center problem)であるが、ここでは2中心 transfer 積分の項だけとり入れる。すると、 $T_{l\mu a, l'\nu b}^0$ は $\vec{R}_{l\mu} - \vec{R}_{l'\nu}$ の関数で、これはベクトル $\vec{R}_{l\mu} - \vec{R}_{l'\nu}$ の方向余弦と Slater-Koster 積分 ($t(d\sigma)$ etc) を用いて表わすことができる。

固有値 E_{nk}^0 に属する固有関数は Bloch 関数の線形結合として

$$\Psi_{nk}(r) = \sum_{\mu a} A_{\mu a, n}(k) \Phi_{\mu a, k}^0 \quad (2.9)$$

と表わすことができる。 $A_{\mu a, n}(k)$ は変換行列で

$$A^+(k) S^0(k) A(k) = 1 \quad (2.10)$$

望月 和子

となるように定める。このとき、

$$A^+(k) T^0(k) A(k) = E^d \quad (2.11)$$

となり、 E^d は対角行列でその対角要素が E_{nk}^0 である。

格子変形がある場合

結晶中の各原子が微小変位 (displacement) をおこす場合を考える。このとき Bloch 関数は

$$\Phi_{\mu a, k}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\ell} e^{i k \cdot R_{\ell}} \varphi_a(\vec{r} - R_{\ell\mu} - \delta R_{\ell\mu}) \quad (2.12)$$

と書ける。 $\delta R_{\ell\mu}$ は微小変位の大きさである。これを Fourier 展開すると、

$$\delta R_{\ell\mu}^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q e^{i q \cdot R_{\ell}} u_{q\mu}^{\alpha}, \quad (\alpha = x, y, z) \quad (2.13)$$

と書ける。また、明らかに $u_{-q, \mu}^{\alpha} = (u_{q, \mu}^{\alpha})^*$ である。

このとき、transfer マトリックスは変位 u について 2 次まで考慮すると、

$$\begin{aligned} T_{\mu'a, \nu'b}(k, k') &= T_{\mu'a, \nu'b}(k) \delta_{kk'} \\ &+ \sum_q \sum_{\mu\alpha} \dot{T}_{\mu}^{\alpha}(\mu'ak, \nu'b k') u_{q\mu}^{\alpha} \delta_{k', k-q} \\ &+ \sum_{qq'} \sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha\beta} \dot{T}_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\mu'ak, \nu'b k'; q) u_{q\mu}^{\alpha} u_{q'\nu}^{\beta} \delta_{k', k-q-q'} \end{aligned} \quad (2.14)$$

となり、 k と $k' = k \mp q$ の間にも行列要素をもつようになる。(2.14) 式で

$$\dot{T}_{\mu}^{\alpha}(\mu'ak, \nu'b k') = \frac{1}{\sqrt{N}} [\delta_{\mu\mu'} T_{\mu'a, \nu'b}^{\alpha}(k) - \delta_{\mu\nu'} T_{\mu'a, \nu'b}^{\alpha}(k)] \quad (2.15)$$

$$T_{\mu'a, \nu'b}^{\alpha}(k) = \sum_{\ell-\ell'} e^{-i k (R_{\ell} - R_{\ell'})} \nabla_{\alpha} T_{\ell\mu'a, \ell'\nu'b} \quad (2.16)$$

である。また、 $\dot{T}_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\mu'ak, \nu'b k')$ は 2 階微分 $\nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} T_{\ell\mu'a, \ell'\nu'b}$ を含む形に求められる。

$S_{\mu'a, \nu'b}(k, k')$ についても同様な式が得られる。

さて、ここで (2.10) 式で定義された変換行列 A を用いて、 T および S を変換すると ($T' = A^+ T A$, $S' = A^+ S A$)、第 n バンドの波数 k の状態と第 n' バンドの波数 k' の状態の間の transfer マトリックスは、

$$\begin{aligned}
T'_{n,n'}(k, k') &= E_{nk}^0 \delta_{kk'} \delta_{nn'} \\
&+ \sum_q \sum_{\mu\alpha} \xi_1^{\mu\alpha}(nk, n'k') u_{q\mu}^\alpha \delta_{k', k-q} \\
&+ \sum_{qq'} \sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha\beta} \xi_2^{\mu\alpha\nu\beta}(nk, n'k'; q) u_{q\mu}^\alpha u_{q'\nu}^\beta \delta_{k', k-q-q'} \quad (2.17)
\end{aligned}$$

と変形できる。

$$\xi_1^{\mu\alpha}(nk, n'k') = \sum_{\mu'a, \nu'b} A_{n, \mu'a}^+(k) \dot{T}_\mu^\alpha(\mu'ak, \nu'b k') A_{\nu'b, n'}(k) \quad (2.18)$$

$$\xi_2^{\mu\alpha, \nu\beta}(nk, n'k') = \sum_{\mu'a, \nu'b} A_{n, \mu'a}^+(k) \dot{T}_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\mu'ak, \nu'b k'; q) A_{\nu'b, n'}(k) \quad (2.19)$$

$S'_{nn'}(k, k')$ は (2.17) 式において, $E_{nk}^0 \rightarrow 1$, $\xi_1 \rightarrow \eta_1$, $\xi_2 \rightarrow \eta_2$ で置き換えた式で与えられる。ただし, η_1, η_2 はそれぞれ (2.18) 式で $\dot{T}_\mu^\alpha \rightarrow \dot{S}_\mu^\alpha$, (2.19) 式で $\dot{T}_{\mu\nu}^{\alpha\beta} \rightarrow \dot{S}_{\mu\nu}^{\alpha\beta}$ に置きかえたものである。

さて, 格子変形のない場合には, (2.11) 式のように変換行列 A による変形で k について対角化されるが, (2.17) 式の第 2 項および第 3 項には固有値の非対角成分が含まれる。従って

$$\det |T'(k, k') - E \cdot S'(k, k')| = 0 \quad (2.20)$$

によって固有値を決めなければならない。ここで $u_{q\mu}^\alpha$ について一次の項については 2nd order の摂動を, 二次の項については 1st order の摂動を考えると, 固有値は distortion のない状態の固有値 E_{nk}^0 に対して次のように変化する。

$$E_{nk} = E_{nk}^0 + E_{nk}^{(2)} \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned}
E_{nk}^{(2)} &= \sum_q \sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha\beta} g_2^{\mu\alpha, \nu\beta}(nk; q) u_{q\mu}^\alpha u_{q\nu}^{\beta*} \\
&+ \sum_q \sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha\beta} \sum_{n'} \frac{g_1^{\mu\alpha}(nk, n'k-q, E_{nk}^0) g_1^{\nu\beta}(nk, n'k-q, E_{nk}^0)^*}{E_{nk}^0 - E_{n'k-q}^0} u_{q\mu}^\alpha u_{q\nu}^{\beta*} \quad (2.22)
\end{aligned}$$

ここで

$$g_1^{\mu\alpha} = \xi_1^{\mu\alpha}(nk, n'k-q) - E_{nk}^0 \eta_1^{\mu\alpha}(nk, n'k-q) \quad (2.23)$$

$$g_2^{\mu\alpha, \nu\beta} = \xi_2^{\mu\alpha, \nu\beta}(nk, nk; q) - E_{nk}^0 \eta_2^{\mu\alpha, \nu\beta}(nk, nk; q) \quad (2.24)$$

である。

(2.23) 式の $g_1^{\mu\alpha}$ は μ 番目の原子の α 方向の変位により, $|n, k\rangle$ 状態と $|n', k-q\rangle$ 状態の間に

望月 和子

新しく生じる結合の強さをあらわして、これを電子格子相互作用の結合係数と呼ぶ。従って、tight-binding 近似によれば、(2.1) 式から (2.24) 式までで示したように、格子が歪んだ状態のエネルギーの変化分は、歪みのない状態のエネルギー固有値を用いて、原子変位の Fourier 振幅 u の関数として、正確に (2 次摂動の範囲で) 計算できることになる。

2-2 一般化された電気感受率 $\chi(q, \lambda)$

有限温度での系の性質を調べるために自由エネルギー F を考える。

$$F = -2 \frac{1}{\beta} \sum_{nk} \ln \{ 1 + e^{-\beta(E_{nk} - \mu_e)} \} + \mu_e N_{el} \quad (2.25)$$

($\beta = 1/k_B T$, μ_e ; 化学ポテンシャル, N_{el} ; 電子数)

μ_e は

$$2 \sum_{nk} f(E_{nk}) = N_{el} \quad (2.26)$$

によって定められる。ここで E_{nk}, μ_e を原子の変位の Fourier 振幅 $u_{q\mu}^\alpha$ について 2 次まで展開すると、自由エネルギーは変位のないときの値 F_0 から

$$\begin{aligned} \Delta F &= 2 \sum_{nk} E_{nk}^{(2)} f^0(E_{nk}^0) \\ &= \frac{1}{2} \sum_q \sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha\beta} [\chi^{\alpha\beta}(\mu\nu, q) + D_2^{\alpha\beta}(\mu\nu, q)] u_{q\mu}^\alpha u_{q\nu}^{\beta*} \end{aligned} \quad (2.27)$$

だけ変化する。ここで

$$\begin{aligned} \chi^{\alpha\beta}(\mu\nu, q) &= 2 \sum_{nn'} \sum_k \frac{1}{E_{nk}^0 - E_{n'k-q}^0} \\ &\times [g_1^{\mu\alpha}(nk, n'k-q, E_{nk}^0) g_1^{\nu\beta}(nk, n'k-q, E_{nk}^0)^* f^0(E_{nk}^0) \\ &\quad - g_1^{\mu\alpha}(n'k-q, nk, E_{n'k-q}^0) g_2^{\nu\beta}(n'k-q, nk, E_{n'k-q}^0) f^0(E_{n'k-q}^0)] \end{aligned} \quad (2.28)$$

$$D_2^{\alpha\beta}(\mu\nu, q) = 2 \sum_{nk} 2 g_2^{\mu\alpha, \nu\beta}(nk; q) f^0(E_{nk}^0) \quad (2.29)$$

である。

(2.27) 式により、任意の原子の変位に対して系の自由エネルギーの変化量 ΔF が計算できる。

が、ここで格子がフォノンの基準座標 $Q_{q\lambda}$ (波数 q , λ -mode) であらわされる変形を受けている場合について考える。

$$u_{q\mu}^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{M_{\mu}}} \varepsilon^{\alpha}(q\lambda, \mu) Q_{q\lambda} \quad (2.30)$$

$\varepsilon^{\alpha}(q\lambda, \mu)$ は、分極ベクトルである。このとき ΔF は

$$\Delta F_{q\lambda} = -\frac{1}{2} \chi(q\lambda) |Q_{q\lambda}|^2 + \frac{1}{2} D_2(q\lambda) |Q_{q\lambda}|^2 \quad (2.31)$$

$$\chi(q\lambda) = -\sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{\sqrt{M_{\mu}M_{\nu}}} \varepsilon^{\alpha}(q\lambda, \mu) \varepsilon^{\beta}(q\lambda, \nu)^* \chi^{\alpha\beta}(\mu\nu, q) \quad (2.32)$$

$$D_2(q\lambda) = +\sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{\sqrt{M_{\mu}M_{\nu}}} \varepsilon^{\alpha}(q\lambda, \mu) \varepsilon^{\beta}(q\lambda, \nu)^* D_2^{\alpha\beta}(\mu\nu, q) \quad (2.33)$$

$\chi(q, \lambda)$ は、一般化された電気感受率 (generalized electronic susceptibility) と呼ばれる。(2.31) 式で明らかなように、 $\chi(q, \lambda)$ が正であれば $\Delta F_{q\lambda}$ が負になりうることに注意する。即ち、格子変形によって電子系の自由エネルギーが減少する。

また $\chi(q, \lambda)$ が q と λ の関数として求められれば、どのモードのどのような波数で記述される変形が、最もおこりやすいかを知ることができる。 $\chi(q, \lambda)$ の q 依存性はバンドの形、電子格子結合係数 g_1 の波数依存性によってきまる。 g_1 がバンド n , 波数 q によらなければ、(2.32) は簡単に

$$\chi^0(q) = \sum_{n, n'} \sum_k \frac{f^0(E_{n'k-q}^0) - f^0(E_{nk}^0)}{E_{nk}^0 - E_{n'k-q}^0} \quad (2.34)$$

となる。これは bare の電気感受率とよばれる。一般に g_1 を定数とみることに問題があるが、(2.34) において、 E_{nk}^0 と $E_{n'k-q}^0$ がともにフェルミ面近傍にあれば、 $\chi^0(q)$ は非常に大きな値をとる。即ち、 $\chi^0(q)$ は q の関数としてフェルミ面のネスティング効果が最も大きいところで最大となる。従って、 $\chi^0(q)$ の q 依存性からフェルミ面の形に関する情報が得られる。

2-3 原子間力、フォノン分散曲線

実際に格子変形がおこるか否かは結晶の弾性エネルギーの増加と電子系の自由エネルギーの減少との兼ね合いで決まる。弾性エネルギーを第一原理から求めるのは難しい。ここではまづもとの状態の格子の不安定性、すなわちフォノンのソフト化がおこりうるかどうかを調べる。

(2.13) 式を逆変換すると

$$u_{q\mu}^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{-iqR_l} \delta R_{l\mu}^{\alpha} \quad (2.35)$$

これを (2.27) 式に代入して

$$4F = \frac{1}{2} \sum_{\ell\ell'} \sum_{\mu\nu} \sum_{\alpha\beta} (F_{\ell\mu, \ell'\nu}^{(1)\alpha\beta} + F_{\ell\mu, \ell'\nu}^{(2)\alpha\beta}) \delta R_{\ell\nu}^{\alpha} \delta R_{\ell'\nu}^{\beta} \quad (2.36)$$

但し

$$F_{\ell\mu, \ell'\nu}^{(1)\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_q \chi^{\alpha\beta}(\mu\nu, q) e^{-iq(R_{\ell} - R_{\ell'})} \quad (2.37)$$

$$F_{\ell\mu, \ell'\nu}^{(2)\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_q D_2^{\alpha\beta}(\mu\nu, q) e^{-iq(R_{\ell} - R_{\ell'})} \quad (2.38)$$

$F_{\ell\mu, \ell'\nu}^{(1)\alpha\beta}$, $F_{\ell\mu, \ell'\nu}^{(2)\alpha\beta}$ は 2 つの原子 ($\ell\mu$), ($\ell'\nu$) の原子変位 $\delta R_{\ell\mu}^{\alpha}$ と $\delta R_{\ell'\nu}^{\beta}$ の間に働く有効原子間力 (Effective inter atomic force) にあたっている。原子間力としては、他にイオン殻間の direct force $F_{\ell\mu, \ell'\nu}^{(0)\alpha\beta}$ がある。これら三種の力のうち $F_{\ell\mu, \ell'\nu}^{(0)\alpha\beta}$ は短距離力であり、 $F_{\ell\mu, \ell'\nu}^{(2)\alpha\beta}$ も短距離力とみなせるが、一方、電子格子相互作用を媒介として生じる $F_{\ell\mu, \ell'\nu}^{(1)\alpha\beta}$ は長距離力であり、中心力ではなく、温度変化するという特徴をもっている。

さて、格子振動を求めるには、ダイナミカル・マトリックスを対角化すればよい。ダイナミカル・マトリックスは

$$D_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(q) = D_0^{\alpha\beta}(\mu\nu, q) + \chi^{\alpha\beta}(\mu\nu, q) + D_2^{\alpha\beta}(\mu\nu, q) \quad (2.39)$$

で与えられる。 $D_0^{\alpha\beta}(q)(\mu\nu, q)$ は短距離力 $F_{\ell\mu, \ell'\nu}^{(0)\alpha\beta}$ に対応するダイナミカル・マトリックスをあらわす。 $D_1 + D_2$ は短距離力に由来するものであるから、近接イオン間の少数の力定数を用いてパラメーター化することができる。フォノンの振動数は

$$\omega^2(q\lambda) = \omega_0^2(q\lambda) - \chi(q\lambda) \quad (2.40)$$

で表わされる。 $\omega_0(q\lambda)$ は格子変形のおこっていない正常相での振動数で、温度にほとんど依存しないとみてよい。 $\chi(q\lambda)$ は (2.32) 式と (2.28) 式で示されるように、フェルミ分布関数を含んでいるため温度に依存する。一般に $\chi(q\lambda)$ は正で温度が下がると増加するので $\omega(q\lambda)$ は温度の低下とともに減少し、いわゆるフォノンのソフト化がおこる。ある特定の波数 q_0 の λ_0 -mode のフォノンについて、 $\omega(q_0\lambda_0) = 0$ となる温度を $T = T_{q_0\lambda_0}$ とすると、この温度で $(q_0\lambda_0)$ の変形に対して、もとの格子の不安定化がおこる。 $T < T_{q_0\lambda_0}$ では、 $(q_0\lambda_0)$ フォノンの基準座標の期待値 $\langle Q_{q_0\lambda_0} \rangle$ が零でない値をもつようになる。 $\langle Q_{q_0\lambda_0} \rangle$ の値は、distorted phase での自由エネルギー最小の条件から定まる。

2-4 電荷密度波状態

$T < T_{q_0\lambda_0}$ においては、原子の変位量はその Fourier 成分のうち、 q_0 の項だけが残る、

$$\delta R_{\ell\mu}^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \langle u_{q_0\mu}^{\alpha} \rangle e^{iq_0 R_{\ell}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{M_\mu N}} \varepsilon^\alpha(q_0 \lambda_0, \mu) \langle Q_{q_0 \lambda_0} \rangle e^{i q_0 R_L} \quad (2.41)$$

と表わされる。

$q_0 \neq \frac{K}{2}$ (K は逆格子ベクトル) のとき, 電子密度は結晶格子と整合していない (incommensurate) 状態になる。このとき, 波数 k の電子状態は, $k - q_0$ の電子状態との結合以外に, その高調波成分, $k - 2q_0$, $k - 3q_0$, ... などの電子状態とも結合する。

一方, $q_0 = \frac{K}{2}$ のときには, 結晶格子と整合した状態 (commensurate) であり, この場合には, 結合する状態は, k と $k - q_0 (= k - \frac{K}{2})$ だけである。C-CDW状態においては, 重なり積分の行列は次のように表わされる。

$$S^D(k) = \begin{vmatrix} S^0(k) & S'(k, k - q_0) \\ S'(k - q_0, k) & S^0(k - q_0) \end{vmatrix} \quad (2.42)$$

ここで

$$\begin{aligned} S'_{\mu'a, \nu'b}(k, k - q_0) &= \sum_{\mu a} \dot{S}_\mu^\alpha(\mu'a k, \nu'b k - q_0) \langle u_{q_0 \mu}^\alpha \rangle \\ &= \sum_{\mu a} \dot{S}_\mu^\alpha(\mu'a k, \nu'b k - q_0) \\ &\quad \times \frac{1}{\sqrt{M_\mu}} \varepsilon^\alpha(q_0 \lambda_0, \mu) \langle Q_{q_0 \lambda_0} \rangle \end{aligned} \quad (2.43)$$

また, transfer積分を $T^D(k)$ とすると, distorted state の固有エネルギーは

$$\det | T^D(k) - E_{nk}^D S^D(k) | = 0 \quad (2.44)$$

を解くことによって求まる。このようにして求めた電子状態に新しく生じたエネルギーギャップを CDW ギャップという。

§ 3 1 T 型及び 2 H 型遷移金属ダイカルコゲナイドへの適用

§ 2 の原理的手法が遷移金属ダイカルコゲナイドでどのように適用され, どの程度の成功を収めているか, 1 T-TiSe を中心に述べる。

3-1 1 T-TiSe₂

1 T-TiSe₂ は 1 T 型遷移金属ダイカルコゲナイドで唯一の半金属であり, バンドの重なりは光学測定より 0.20 ± 0.05 eV と見積もられている。

望月 和子

この物質は、202 KでCDWの形成による相転移を示し、この温度以下では格子が歪んで、元の unit cell の8倍の $2a \times 2a \times 2c$ が新しい unit cell となる。CDW相での各原子の変位のパターンは中性子回折実験より図3-1のようであることが知られている。この変形は逆格子空間の3つのL点に対応するベクトル $\vec{q}$, $\vec{q}_2$, $\vec{q}_3$ ($= \vec{P}\vec{L}$) で記述される変形の重ね合わせで記述できる。

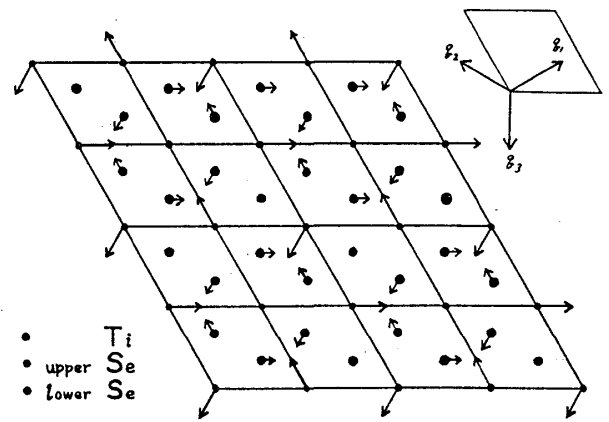


図3-1

(1) バンド構造とフェルミ面

図3-2はZunger and Freemanによるバンド計算の結果をSeの2p軌道とTiの3d軌道を用いた tight-binding の近似によって再現したものである。以下の議論は、この計算結果を基に行われる。

フェルミ準位より下の6本のバンドは主としてSeの2p軌道に由来しその上の5本が主としてTiの3d軌道に由来する。pバンドのうちのもっともエネルギーの高い1本はp点近傍でフェルミ準位を横切り、一方、dバンドのうちのもっともエネルギーの低い1本はL点付近でフェルミ準位をかすめている。従って、フェルミ面は Γ 点の周囲の小さなボールとL点のまわりの小さな電子のポケットからつくられる(図3-3)。実験的に得られているCDWの波数ベクトル $\vec{q} = \vec{\Gamma}\vec{L}$ でこれら2つのフェルミ面がよく nest することがわかる。

図3-4に状態密度を示す。フェルミ準位を境にpバンドとdバンドに大きく分かれ更にdバンドは二つの部分からなることがわかる。フェルミ準位での状態密度は0.68states

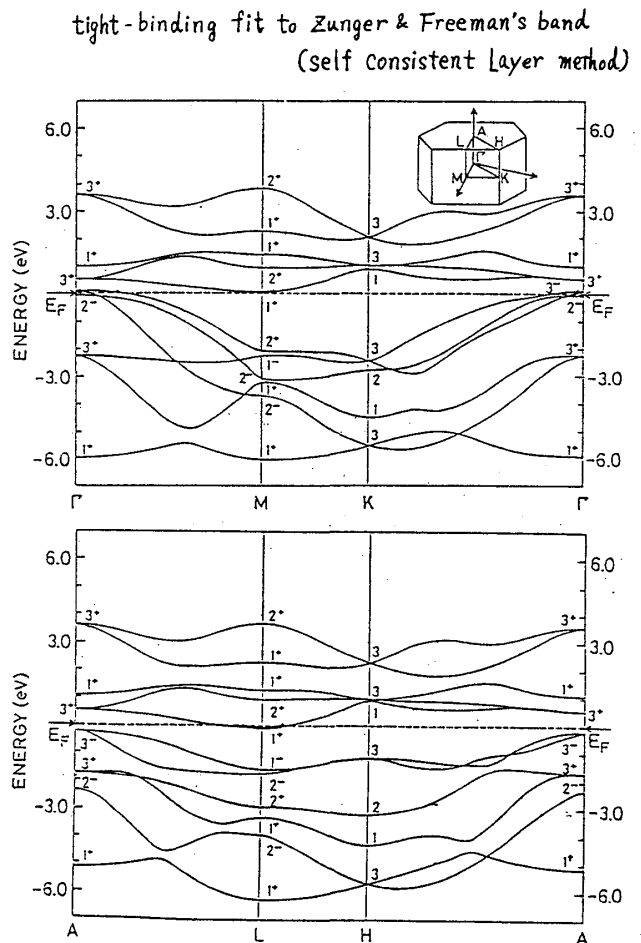


図3-2

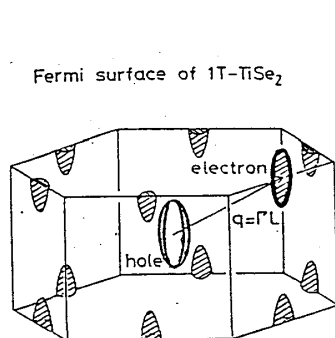


図 3-3

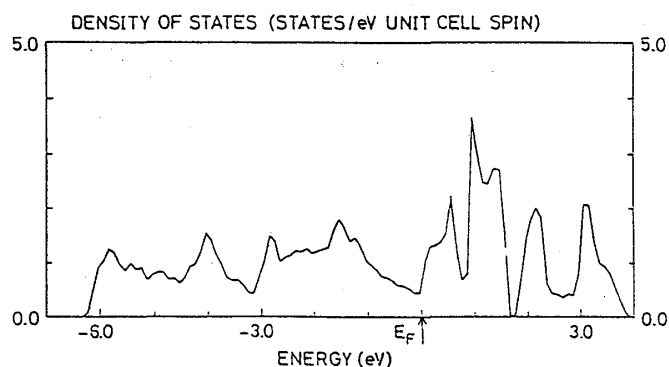


図 3-4

/eV unit cell spinと求まり一方、転移点での比熱測定から見積もられた値は 0.29 states/eV unit cell spin であり、いずれにせよ通常の金属に比して非常に小さい。

(2) 電子格子相互作用と一般化された電気感受率 $\chi(q, \lambda)$

tight-binding 近似によるバンド計算の結果を用いて、 $\vec{q} = \vec{\Gamma}L$ に対し計算された電子格子相互作用の結合係数 $g^{\mu\alpha}(nk, n'k+q) E_{nk}^0$ の計算結果を図 3-5 に示す。バンドは、d バンドの上から 1, 2, ..., 11 と番号付けてある。図は Ti の α 方向への変位と、5 番目、6 番目のバンド及び 4 番目、6 番目のバンドの間の結合係数である。

一般化された電気感受率 $\chi(q, \lambda)$ は原子、変位方向、バンドの組の様々な組み合わせに対す

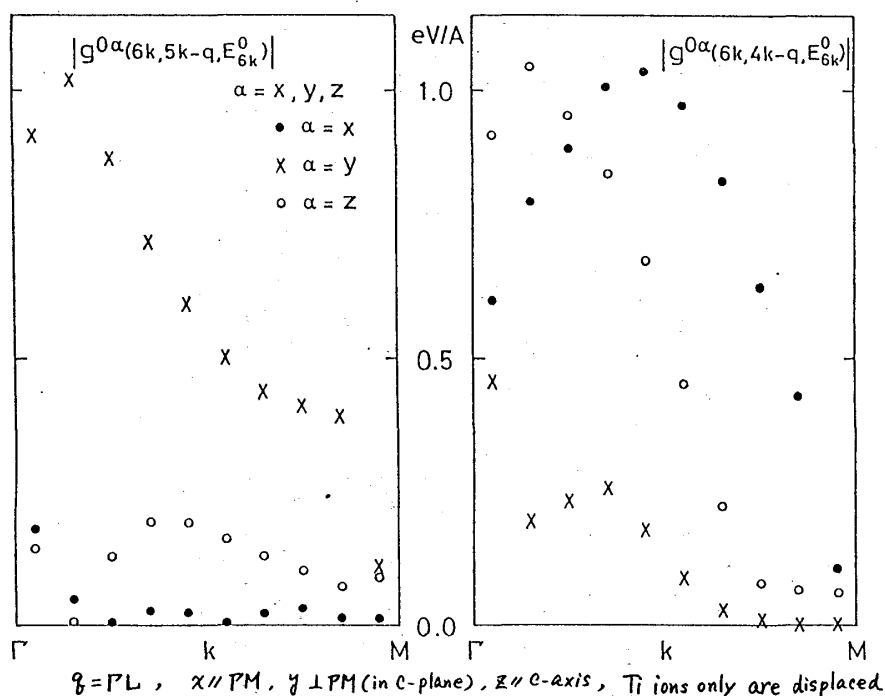


図 3-5

望月 和子

る結合係数からの寄与の和として得られるが、それらの各項には $(E_{nk}^0 - E_{n,k-q}^0)^{-1}$ がかかってくるためフェルミレベルをはさんだ二つのバンドの組 (5 と 6) に関する結合係数からの寄与が最も大きい。従って図 3-5 の左図より Ti は y 方向 (ΓM に垂直) に変位すると予想される。

さて、実際にこれらの結合係数 $g^{\mu\alpha}(nk, n'k+q, E_{nk}^0)$ より一般化された電気感受率 $\chi(q, \lambda)$ を計算してみる、但し q として $\vec{q} = \vec{\Gamma L}$ のみを考え、各原子の変位については図 3-6 の 6 つのモードを考える。すなわち、変位が面内にあって ΓM に垂直なもの及び、平行なものと変位が c 軸方向のもの各々について、Ti と Se の相対的な変位が同位相であるか逆位相であるかを考えた 6 つである。

得られた一般化された電気感受率 $\chi(q, \lambda)$ は図 3-7a のようになる。横軸 β は Ti と Se の変位の比である。ただちにわかるように $\chi(q, \lambda)$ は transverse (1) モード $\beta \doteq 0.33$ の時に極大をとる。この変位の比率は、中性子回折から得られたものと一致する。

また、 $\vec{q} = \vec{\Gamma M}$ に対する計算結果も図 3-7b に示してあるが $\chi(q, \lambda)$ の極大値は $\vec{q} = \vec{\Gamma L}$ に対するものの方が遥かに大きく、現実に観測される CDW の波数ベクトルが $\vec{\Gamma L}$ であること

Distorted structures at M and L points.

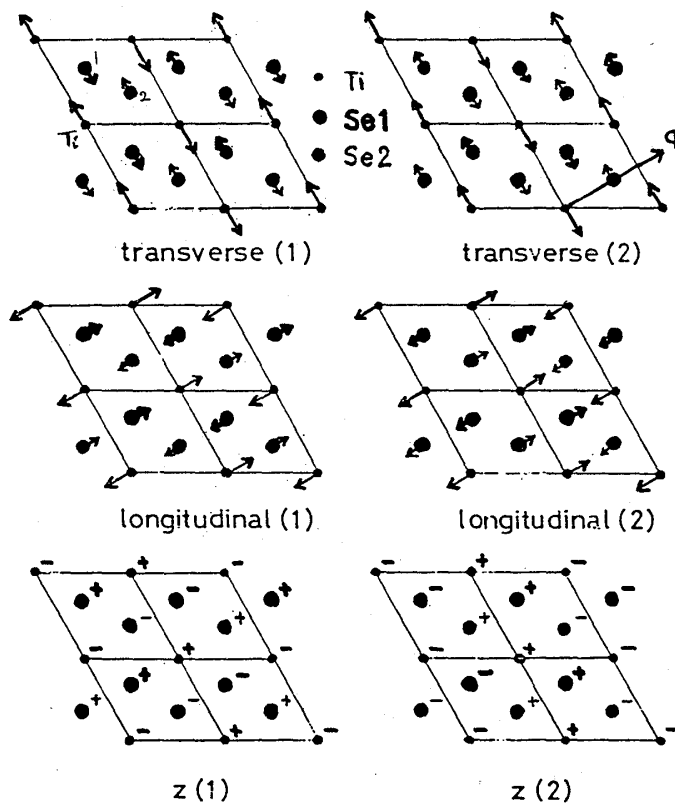


図 3-6

をよく説明する。更に $\chi(q, \lambda)$ は、各項にかかるフェルミ分布関数のため、温度変化を示すが、transverse (1)モードに対する $\chi(q, \lambda)$ の温度変化は、相転移を起こすのに十分なものである。一方、同様の計算を 1 T-TiS₂ に対して行くと、1 T-TiS₂ は半導体でギャップがあるため非常に小さな温度変化しか示さない。このことは、1 T-TiS₂ のみが CDW 転移を示す事実と一致する。

(3) フォノン分散曲線

(2)で明らかになったことは、波数ベクトル $\vec{q} = \vec{\Gamma}L$ の transverse (1) モードで記述される格子変形に対して、電子系のエネルギーの下がり最も大きいということである。実際に相転移が起こるか否かはこの電子系のエネルギーの下がり歪みによる格子系の弾性エネルギーの上がりの競合で決まる。このエネルギーの比較を直接行うことは困難なので、代わりに高温の N 相で、一般化された電気感受率を含む動力的マトリックスを用いた格子振動から N 相の不安定性を調べることによって相転移が起こりうることを示す。

具体的には、動力的マトリックスをイオン間の短距離力による部分と、一般化された電気感受率による部分との和と考える。前者に含まれる短距離力は後者の寄与の少ない高温でのフォノン分散の測定結果をいくつかの点で再現するよう決める。後者を求めるにあたってはまず、 $T=0$ 及び 500 K で $q=0, \vec{\Gamma}A, \vec{\Gamma}M, \vec{\Gamma}L, \frac{1}{2}\vec{\Gamma}M, \frac{1}{2}\vec{A}L$ に対し $\chi^{\alpha\beta}(\mu\nu, q)$ を計算し、これらを再現するような有効力 $F_{\mu\nu}^{\alpha\beta}$ を定めた。次に、任意の q に対する $\chi^{\alpha\beta}(\mu\nu, q)$ は有効力 $F_{\mu\nu}^{\alpha\beta}$ のフーリエ変換として決定した。有効力 $F_{\mu\nu}^{\alpha\beta}$ は、長距離力であり、又中心力ではなく、温度依存性をもつという非常に複雑なものである。

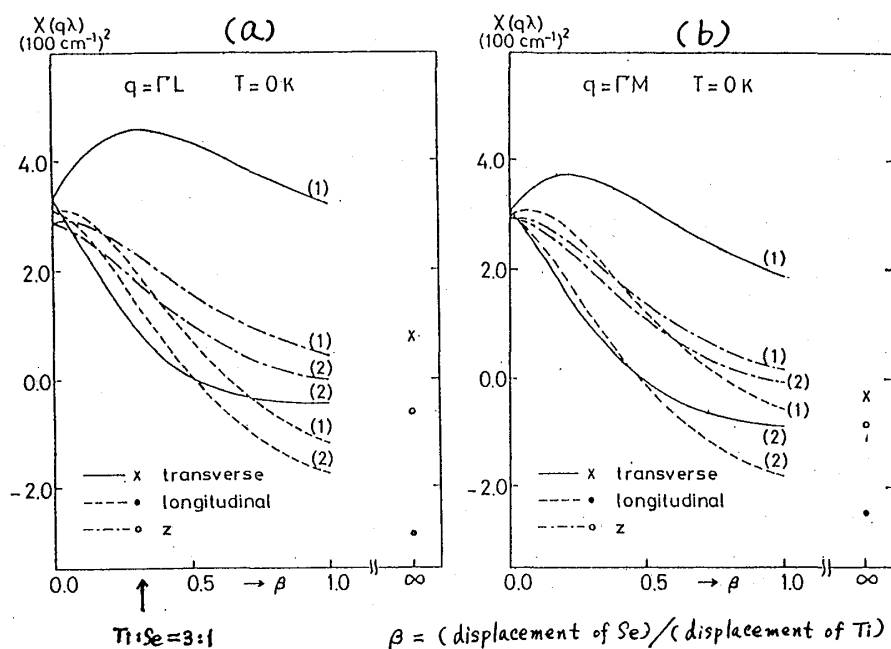


図 3-7

動力学的マトリックスを対角化して得られたフォノンの分散曲線が図3-8, 9であり, パラメーターの決定に用いた部分以外でもよく実験結果を再現している。特に longitudinal フ

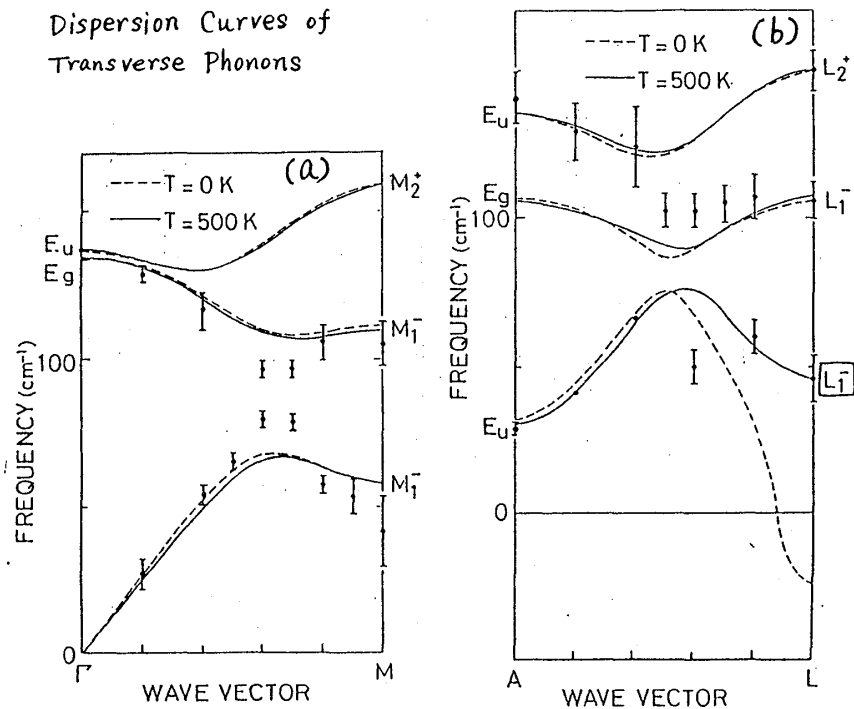


図3-8

フォノンについては完全に非経験的な計算であり, この一致は, この方法の有効性を支持している。図3-8 bからわかるように Transverse の Li(1) モードは, 500 K ですでに L 点にくぼみをもつという異常を示し, 0 K では振動数が負になる。このことは Li(1) モードが温度を下げると共にソフト化し, 200 ~ 300 K 付近で振動数が零となり, このモードの凍結した構造に相転移を起こすということを示している。この Li(1) モードの振動数の大きな温度変化は(2)で述べた $\chi(q, \lambda)$ の温度変化に由来している。

(4) 電荷密度波状態

CDW 状態の波数ベクトル $\vec{q} = \vec{\Gamma}L$ としては, 結晶のもつ3回対称から, 三つの非等価な L 点に対応する独立なベクトル $\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3$ が考えられる。一つのベクトル $\vec{q}_1$ による変調のみが起きている場合を single- Q state と呼

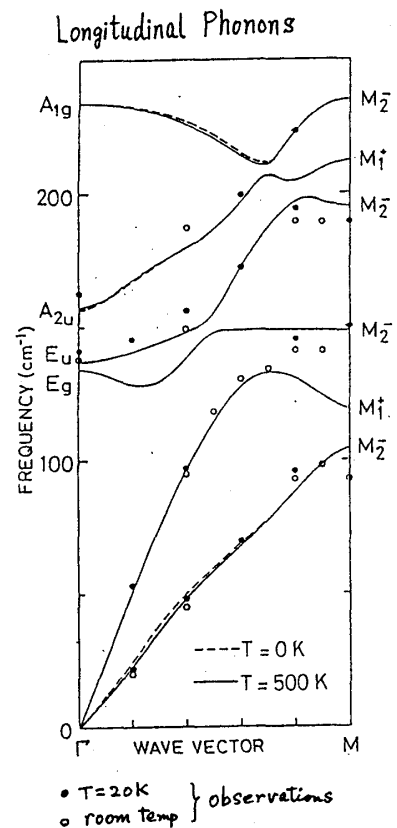


図3-9

び、三つのベクトル $\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3$ によってあらわされるそれぞれの変調が同時に重ねあわさって起きている場合を triple- Q state と呼ぶ。実験的に見出されているのは後者の triple- Q state である。CDW 相での電子状態を知るために、triple- Q state を仮定してバンド構造をもう一度 tight-binding

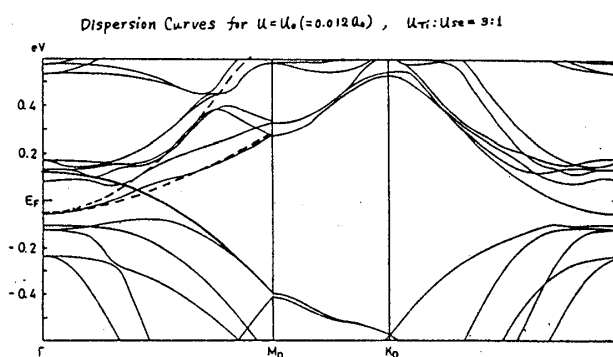


図 3-10

の近似で求めた結果が図 3-10 である。ここでは、Ti 原子と Se 原子の変位の比を 3:1 としてある。又、N 相でのバンドを、CDW 相の小さいブリリュアンゾーンに折りたたんだもののうち、フェルミ準位を横切るバンドと同時に示してある。明らかに 0.2 eV の CDW ギャップが開いていることがわかる。

状態密度は、Fermi 準位付近で大きく減少し、Fermi 準位から 0.1 eV ほど下に新しいピークが生じている (図 3-11)。実験的には、光の吸収スペクトルから CDW ギャップが 0.4 eV と報告されているが、吸収スペクトルでは、ギャップを大きく見積もりがちであることを考えると良い一致である。又、光電子分光の実験では、Fermi 準位から 0.1 eV 下に状態密度のピークが確認されている。

次に、Triple- Q state が single- Q state よりも有利であることを検証するため、それぞれに

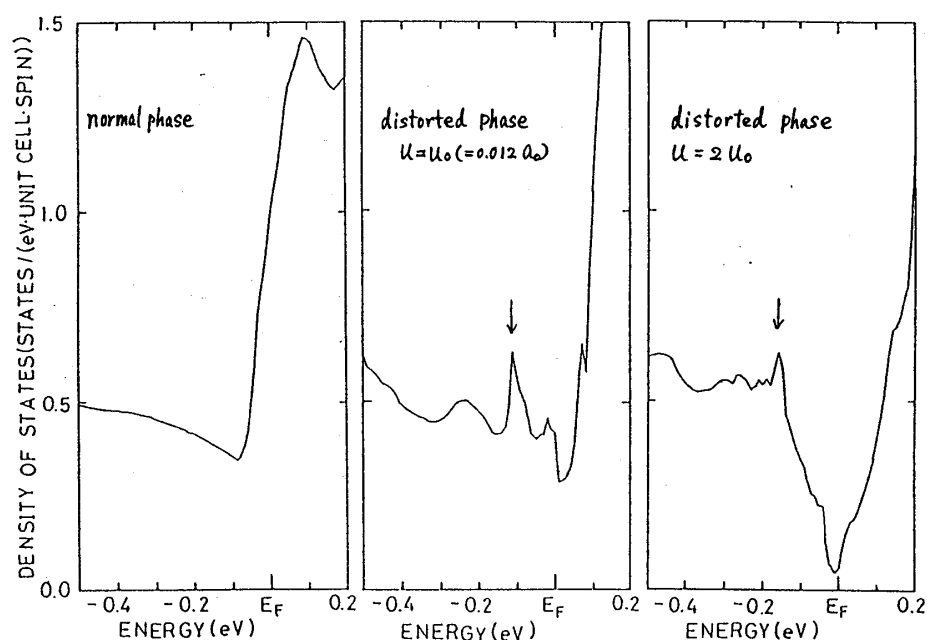


図 3-11

望月 和子

対してエネルギーを変位の大きさの関数として求めたのが図 3-12 である。明らかに triple-Q state の極小値の方がはるかに深く, triple-Q state が実現される。また, 極小に対応する変位の値も格子定数 a の 1% 程度で実験から得られている値とよく対応している。

3-2 混晶系

混晶系 $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{Se}_2$ に於いて, $\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$ (Ⅳ族) の場合は $\text{ZrSe}_2, \text{HfSe}_2$ が半導体であることから p-d ギャップを作ることに

対し, $\text{M}=\text{V}, \text{Ta}$ (Ⅴ族) の場合は M の供給する d 電子によってフェルミ準位を押し上げることに

対する。いずれの混晶系に於いても x の増大とともに転移温度が下がることが知られている。混晶によってバンドの形状は変わらないとする rigid band model を用いて, 両グループについてギャップの開き, 及びフェルミ準位の上昇のみを取り入れた理論計算では確かに転移温度が下がることを示すことができる。但し, その下りは観測されているものほど大きくはない。

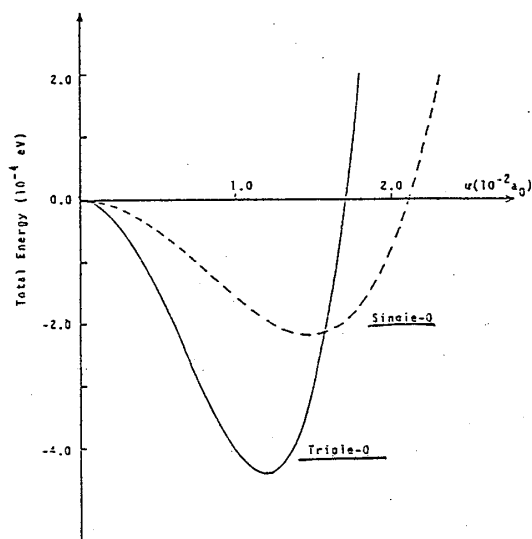


図 3-12

3-3 1T-TaSe₂, TaS₂

Wooley and Wexler による 1T-TaSe₂ に対するバンド計算の結果を図 3-13 に示す。一番下の d バンドの真ん中にフェルミ準位がある金属である。フェルミ面は M 点の周囲の円柱状の部分とそれとつながった Γ 点の周囲の平らなパンケーキ状の部分とからなる。一方, 1T-TaS₂ の場合は Γ 点の周囲のパンケーキ状の部分がない。ここでは,

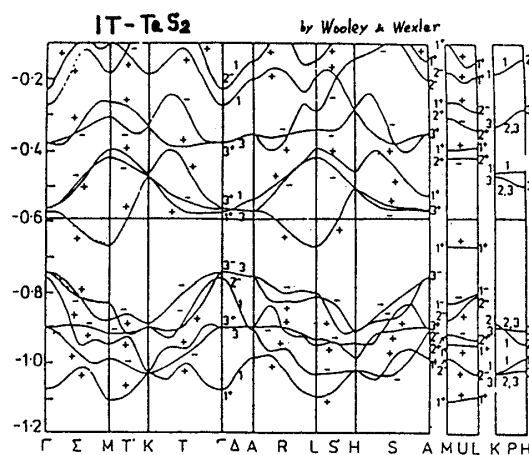


図 3-13

Inglesfieldらの格子の不安定性の議論を紹介する。彼らは, カルコゲンの作る八面体と中心の金属を一つの分子の様に考え, カルコゲンの s, p 軌道と遷移金属の s, p, d 軌道から

つくられる混成軌道を出発点にして tight-binding の方法を適用する。八面体に配位したカル

コゲンのつくる立方対称場中で、遷移金属のd軌道は、2つの $d_{r(e_g)}$ と3つの $d_{\epsilon}(T_{2g})$ 軌道に分裂する。前者がカルコゲンとの共有結合性の結合をつくり、後者は非結合性である。そこで、この $d_{r(e_g)}$ と s, p 軌道を使って遷移金属からカルコゲンの方へ伸びる d^2sp^3 混成軌道をつくる(図3-14)。

例えば、図3-14で $+x'$ 方向へ伸びた軌道は

$$\phi_1^M = \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{x'} - \frac{1}{\sqrt{12}} \phi_{3z'^2 - r^2} + \phi_{x'^2 - y'^2}$$

$\phi_s, \phi_{x'}$: 金属の s, $p_{x'}$ 軌道

$\phi_{3z'^2 - r^2}, \phi_{x'^2 - y'^2}$: 金属の $d_{r(e_g)}$ 軌道

となる。こうして得られた6つの混成軌道 ϕ_i^M とカルコゲンの金属方向へ伸びた p 軌道 ϕ_p^X から結合性及び反結合性軌道 ($\phi_i^{\text{bond}}, \phi_i^{\text{ant}}$)

$$\phi_i^{\text{bond}} = \alpha \phi_i^M + \beta \phi_p^X$$

$$\phi_i^{\text{ant}} = \beta \phi_i^M + \alpha \phi_p^X$$

をつくる。結晶中では12ケの結合性、反結合性の軌道がそれぞれ結合バンド、反結合バンドを作り、3つの非結合性軌道 $d_{\epsilon}(-T_{2g})$ が非結合バンドをつくる。エネルギーの低い側から、6本の結合性バンド、3本の非結合性バンド、6本の反結合性バンドという構造になる。Seの電子配置は $(4p)^4$ 、Taの電子配置は $(5d)^3(6s)^2$ であるから、Seの8個のp電子(unit cell にSeは2つ)とTaの2個の5dと2個の6s電子が6つの結合性バンドを完全に占めるので、残りの5d電子は非結合性バンドに入り、伝導に寄与する。したがってフェルミレベルは非結合性バンドを横切ることになる(図3-15)。

以上のような考察から、主としてフェルミ面

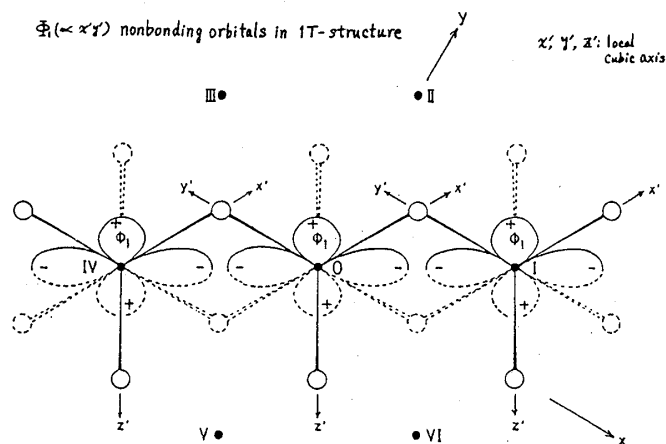


図3-14

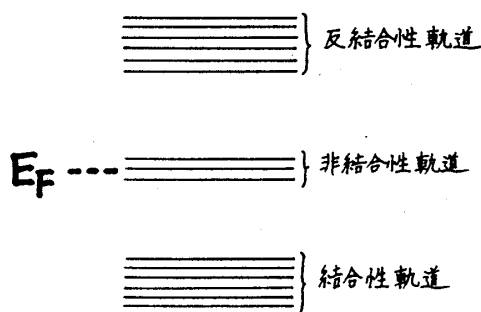


図3-15

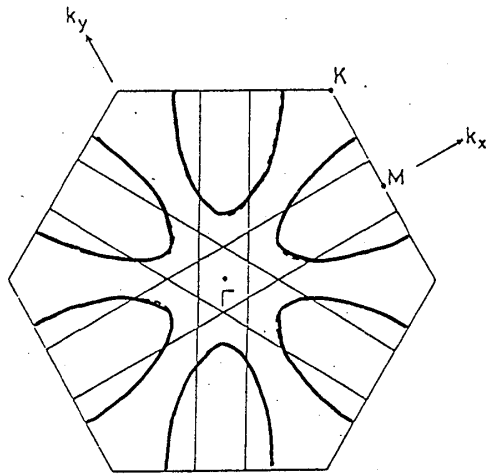


図 3-16

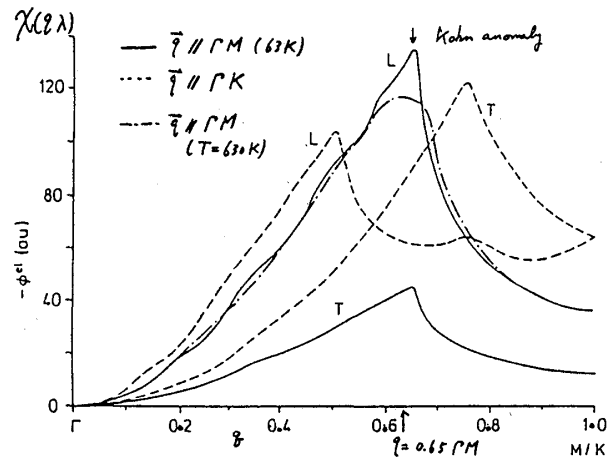


図 3-17

近傍の電子状態が効いてくる現象の理解には非結合性軌道のみを考えれば充分である。Inglisfieldらは非結合性軌道のみを考え tight-binding の近似でバンドを求めた。簡単のために最近接原子間のトランスファー積分のみを考えると、図 3-16 の細線のような直線状のフェルミ面が得られる。これにいくつかの方向へのトランスファー積分も取り入れることで最終的には精密な計算で得られているフェルミ面をよく再現できるようになる。

こうして得られたバンドから求めた $\chi(q, \lambda)$ を q の関数として示したのが図 3-17 である。 $\chi(q, \lambda)$ の極大は、longitudinal モードの $q = 0.65 \Gamma M$ に対して得られる。この値は、1 T-TaS₅, TaSe₂ の IC DW 相で実験的に観測されているものと非常に近い。

3-4 2H化合物

くわしく述べる余裕がないが、1 T 型と同様の議論が 2 H 型についてもされていて、特に中性子非弾性散乱で見られているフォノン分散の異常（くぼみがある）を動力的マトリックスに電子格子相互作用をとりいれることで説明することに成功している。

§ 4 格子のゆらぎの効果

§ 2 で述べた電子格子相互作用と格子の不安定性および格子振動の理論は、系の自由エネルギーの原子変位に関する展開で 2 次の項だけを取り入れた議論で、非調和項は考慮されていない。しかし、CDW 転移温度の見積りや、物理現象の温度変化を議論する際には、電子格子相互作用によって生じる非調和項の効果、即ちモード・モード結合（格子のゆらぎ）を取り入れた微視的理論の展開が必要である。よく知られているように、厳密な 1 次元および 2 次元系で

は格子のゆらぎの役割が本質的で、このためにCDW転移は有限温度ではおこらない。1 T型、2 H型のMX₂では層状構造を反映して2次元性が強く、ゆらぎによってCDW転移点をrandom phase近似(RPA)で求めたものより低くすることが期待される。ここでは「ゆらぎ」によって、1) RPAで求めた転移点がどこまで下がるか、2) フォノンの振動数のソフト化の振舞いがどのように影響を受けるか、3) 電子状態の状態密度がどのように変化するか、4) §1で述べた電気抵抗やスピン帯磁率の温度変化の異常を説明することができるか、という点を調べる。ダイアグラムの手法を用いるが、この方法の詳細については文献を参考にしてほしい。

4-1 理論的扱い

Fröhlichハミルトニアンを出発点とする。すなわち

$$H = H_e + H_p + H_{ep} \quad (4.1)$$

で、 H_e は電子系に対するハミルトニアン、 H_p はフォノン系に対するハミルトニアン、 H_{ep} は電子格子相互作用を表わし次のように表わされる。

$$H_{ep} = \sum_q \sum_{m,m'} \sum_{k,\sigma} \frac{1}{\sqrt{N}} g^{mm'}(q) a_{mk\sigma}^+ a_{m'k-q\sigma} (b_q + b_{-q}^+) \quad (4.2)$$

m はバンドを区別し、以下では2バンドモデルを考え $m, m' = A, B$ とする。結合係数 $g^{mm'}$ は一般には $\vec{k}$ にも依存するが、 k 依存性は省略し、 q 依存性だけを取り入れる。またバンド間結合だけをとる。異なった波数をもつフォノンモード間の結合をとりいれたモード・モード結合近似(MMA)ではフォノンのセルフ・エネルギー(分極関数)は

$$\pi_{\text{MMA}}(q) = -2 |g(q)|^2 \chi_0(q) + \frac{2}{N\beta} \sum_{q'} V_4(q, q') D(q') \quad (4.3)$$

のように求められる。 q は $(q, i\omega_n)$ を表わす。 $\omega_n = 2n\pi/\beta$ で n は整数。(4.3)式の右辺の第一項は乱雑位相の近似(RPA)に対応し、 $\chi_0(q)$ は

$$\chi_0(q) = \frac{1}{N} \sum_k \left\{ \frac{f(\epsilon_{k+q}^B) - f(\epsilon_k^A)}{\epsilon_k^A - \epsilon_{k+q}^B + i\omega_n} + (A \leftrightarrow B) \right\} \quad (4.4)$$

で与えられる。 $f(\epsilon_k^m)$ はフェルミ分布関数である。(4.3)式の右辺の第二項がモード・モード結合による項で

$$V_4(q, q') = -\frac{1}{N\beta} |g(q)|^2 |g(q')|^2$$

$$\begin{aligned} & \times \sum_{\underline{k}} \{ G_0^A(\underline{k} + \underline{q}) G_0^B(\underline{k} + \underline{q} + \underline{q}') G_0^A(\underline{k} + \underline{q}') G_0^B(\underline{k}) \\ & + 2 [G_0^A(\underline{k} + \underline{q})]^2 G_0^B(\underline{k} + \underline{q} + \underline{q}') G_0^B(\underline{k}) + (A \leftrightarrow B) \} \end{aligned} \quad (4.5)$$

G_0^m は相互作用がない場合の電子の温度グリーン関数をあらわす。 $V_4(q, q')$ に対して static 近似をとり, $\underline{q}, \underline{q}'$ を q, q' で置き換える。 $V_4(q, q')$ は電子格子相互作用を媒介として生じるフォノン系の 4 次の非調和項の係数にあたっている。CDW を特徴付けるフォノンの波数を $\vec{q} = \vec{Q}$ であらわす。 $D(q')$ は $q' = Q$ の近傍で q' 依存性が強いと考えられる。そこでこれに比べて $V_4(q, q')$ の q' 依存性は弱いとして近似的に $V_4(q, q')$ に対しては q' を Q で置き換える。このような近似のもとでは $\pi_{\text{MMA}}(q)$ は次の形に書ける:

$$\pi_{\text{MMA}}(q) = -2 |g(q)|^2 \{ \chi_0(\underline{q}) - A(q, Q) < X_L^2 > \} \quad (4.6)$$

ここで

$$\begin{aligned} A(q, Q) = & \frac{1}{N\beta} \sum_{\underline{k}} \{ G_0^A(\underline{k} + \underline{q}) G_0^B(\underline{k} + \underline{q} + Q) G_0^A(\underline{k} + Q) G_0^B(\underline{k}) \\ & + 2 [G_0^A(\underline{k} + \underline{q})]^2 G_0^B(\underline{k} + \underline{q} + Q) G_0^B(\underline{k}) + (A \leftrightarrow B) \} \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$< X_L^2 > = -\frac{1}{N\beta} |g(Q)|^2 \sum_{\underline{q}} D(\underline{q}) \quad (4.8)$$

格子変位 δR のフーリエ変換 ϕ_q を

$$\phi_q = \sqrt{2M\omega_q} \sum_{\alpha} \frac{1}{\sqrt{N}} \varepsilon^{\alpha}(q) \sum_{\underline{l}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\underline{l}}} \delta R_{\underline{l}}^{\alpha} \quad (4.9)$$

で定義すれば $< X_L^2 >$ は ϕ_q と次の関係にある。

$$< X_L^2 > = \frac{1}{N} |g(Q)|^2 \sum_{\underline{q}} < |\phi_{\underline{q}}|^2 > \quad (4.10)$$

(4.9) と (4.10) 式から明らかなように $< X_L^2 >$ は $< \delta R_{\underline{l}}^{\alpha} \cdot \delta R_{\underline{l}}^{\beta} >$ に関係していて実空間での格子のゆらぎを表わす量である。また $< |\phi_{\underline{q}}|^2 >$ は q 空間でのゆらぎをあらわす。

π_{MMA} に対して断熱近似を用いれば, フォノンのグリーン関数 $D(\underline{q})$ の pole から, renormalized phonon frequency Ω_q^{MMA} は

$$\begin{aligned} (\Omega_q^{\text{MMA}})^2 &= \omega_q^2 + 2\omega_q \pi_{\text{MMA}}(q) \\ &= \omega_q^2 - 4\omega_q |g(q)|^2 \{ \chi_0(q) - A(q, Q) < X_L^2 > \} \end{aligned} \quad (4.11)$$

と求められる。また $\langle X_L^2 \rangle$ は Ω_q^{MMA} を用いて

$$\langle X_L^2 \rangle = \frac{1}{N} |g(Q)|^2 \sum_q \frac{\omega_q}{\Omega_q^{\text{MMA}}} \coth \left(\frac{1}{2} \beta \Omega_q^{\text{MMA}} \right) \quad (4.12)$$

とあらわされる。(4.10)式と(4.11)式は Ω_q^{MMA} と $\langle X_L^2 \rangle$ を self-consistent にきめる式である。CDW 転移点は $\Omega_Q^{\text{MMA}} = 0$ から求められるので、mode-mode 結合近似での転移点 T_c^{MMA} をきめる式は次の形に与えられる：

$$\begin{aligned} \chi_0(Q)/\rho_0(E_F) &= \frac{1}{\lambda} + \frac{A(Q, Q) \langle X_L^2 \rangle}{\rho_0(\epsilon_F)} \\ &\equiv \frac{1}{\lambda^*} \end{aligned} \quad (4.13)$$

ここで λ は mode-mode 結合を考えない RPA 近似での電子格子結合係数 $\lambda \equiv 4 |g(Q)|^2 \rho_0(E_F) / \omega_Q$ である。(4.11)式の右辺の第2項が mode-mode 結合のために生じた格子のゆらぎによる項で λ^* は MMA における effective coupling constant をあらわす。 λ^* は $\langle X_L^2 \rangle$ を通して温度に依存する。(4.11)式から明らかなように、 $A(Q, Q) > 0$ であれば $\lambda^* < \lambda$ であるから、 $T_c^{\text{MMA}} < T_c^{\text{RPA}}$ となる。即ちゆらぎの効果のために転移点 T_c^{MMA} は RPA での転移点 T_c^{RPA} より下がる。

高温から転移点に近づくとつれ、 $q = 0$ のフォノンの振動数はソフト化する。 Q の周りのフォノンのソフト化の様子を調べるために結合係数 $g(q)$, $\chi_0(q)$, $A(q, Q)$ を Q の周りで展開して考える。即ち

$$|g(q)|^2 = |g(Q)|^2 \{1 - b(q - Q)^2\} \quad (4.14a)$$

$$\chi_0(q) = \chi_0(Q) - c(T)(q - Q)^2 \quad (4.14b)$$

$$A(q, Q) = A(Q, Q) - a(T)(q - Q)^2 \quad (4.14c)$$

b , $c(T)$, $a(T)$ は $g(q)$, $\chi_0(q)$, $A(q, Q)$ の $q = Q$ の周りでの sharp さをあらわす。これらの表式を用いると renormalized phonon frequency は次の形に求められる：

$$(\Omega_q^{\text{MMA}})^2 = \omega_Q^2 [R + \xi^2(T)(q - Q)^2] \quad (4.15)$$

R は $q = Q$ のフォノンの renormalization factor で

$$R = 1 - \frac{\lambda}{\rho_0(\epsilon_F)} \chi_0(Q) + \frac{\lambda}{\rho_0(\epsilon_F)} A(Q, Q) \langle X_L^2 \rangle \quad (4.16)$$

で与えられる。 $A(Q, Q) > 0$ であれば、ゆらぎ $\langle X_L^2 \rangle$ のために $q=Q$ のフォノンのrenormalizationは弱められることがわかる。(4.15)式の $\xi(T)$ は

$$\xi^2(T) = \frac{\lambda}{\rho_0(E_F)} \{ b\chi_0(Q) + c(T) - [bA(Q, Q) + a(T)] \langle X_L^2 \rangle \} \quad (4.17)$$

で与えられ、長さのディメンジョンをもつ量である。この $\xi(T)$ の逆数は、 q 空間において Q の周りのどの程度の範囲でフォノンのソフト化がおこっているかを示す量で、McMillanが導入したcoherence lengthにあたっている。 $\xi(T)$ が短ければ、フォノンのソフト化が Q の周りの広い領域にわたっておこっていて、逆に $\xi(T)$ が長ければソフト化は Q の近傍のごく狭い領域に限られることになる。

4-2 計算結果

1 T-TiSe₂を対象として、L点の周りのホール面と Γ 点の周りの電子面からなる等方的な3次元バンドを用い、フェルミ・レベル近傍での線形の分散関係と波数ベクトル Q によるperfect nestingを仮定して具体的な計算をおこなった結果についてのべる。

a) 格子のゆらぎ $\langle X_L^2 \rangle$, coherence length ξ , renormalization factor R

これらを温度の関数として求めた結果を図4-1に示す。ここでは $\lambda = 0.25$, $b = 1.5$ とした。 $T_c^{\text{MMA}} = 0.07 E_B/k_B$, $T_c^{\text{RPA}} = 0.09 E_B/k_B$ である(E_B はバンド巾の半分)。 $\langle X_L^2 \rangle$ と R はいずれも温度上昇と共に増加し、 ξ は減少する。図から分かるように、 $T < 2T_c^{\text{MMH}}$ の領域でのこれらの量の温度変化は $T > 2T_c^{\text{MMA}}$ の領域での温度変化に比べて激しい。このことは、 $2T_c^{\text{MMA}}$

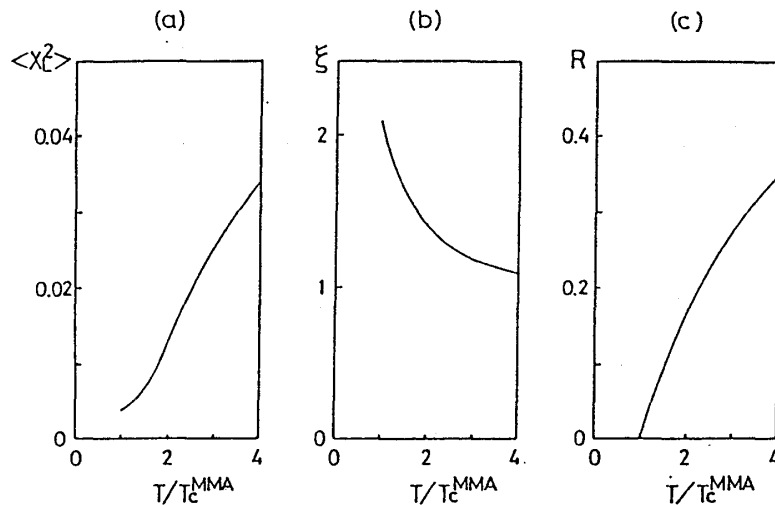


図4-1

近傍の温度で q 空間のゆらぎの性質が変わること
 に由来している。実際 $\langle |\phi_q|^2 \rangle$ の温度変化を
 種々の q に対して求めた結果では、図 4-2 に
 示すように $q = Q$ のゆらぎ (critical fluctua-
 tion) は $T = T_c^{\text{MMA}}$ で発散し、 T_c^{MMA} に近い温
 度域では Q 成分のゆらぎが支配的である。この
 ゆらぎは温度上昇と共に急激に抑えられ、それ
 に反して T_c^{MMA} の 2 倍の温度から Q 以外の成分の
 ゆらぎが成長しはじめ、さらに温度が上昇する
 とすべての q 成分のゆらぎが同じような割合で
 緩やかに増加する。このように q 空間でのゆら

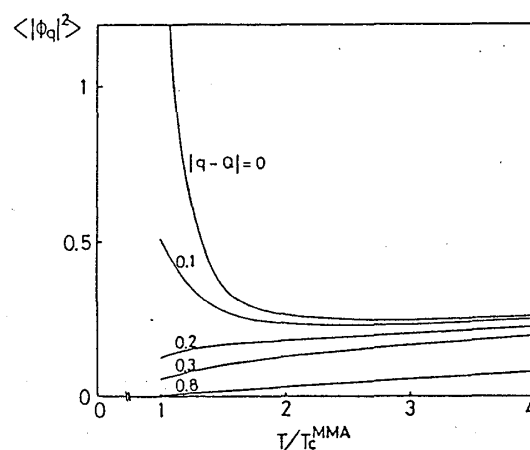


図 4-2

ぎの性質は、 T_c^{MMA} 近傍と $T > 2T_c^{\text{MMA}}$ の温度域で異なっていて、この違いが電気抵抗やスピ
 ン磁化率の異常な温度変化の原因として重要であると考えられる。

b) 転移点

Q を中心としてコヒーレンスの長さの逆数程度の広がりをもつ波数のゆらぎが CDW 転移温
 度を RPA で得られた転移点より下げるのに重要な役割を果たしている。しかし、計算結果で
 は RPA で得られた転移点のゆらぎによる下がりが高々半分程度で、この結果は 2 次元性を増
 しても変わらない。従って、2 次元性が極めて強い場合を除き、CDW 転移点に与える格子の
 ゆらぎの効果はこれまで言われて来たほどは大きくないことが明らかになった。他方、1 次元
 系では 3 次元系と異なって Q 成分のゆらぎが他の成分のゆらぎに比べて広い温度範囲で著しく
 大きい。この Q 成分のゆらぎのために 1 次元系では CDW 転移が有限温度では起こらない。

次に格子のゆらぎが電子状態にどのように反映されるかを議論する。モード・モード結合の
 近似では電子のセルフ・エネルギーは

$$\Sigma_{\text{MMA}}^{mm'}(\underline{k}) = \frac{1}{N\beta} \sum_q \frac{1}{i\varepsilon_n + \mu - \varepsilon_{\underline{k}-\underline{q}}} \frac{2\omega_q |g(q)|^2}{(\Omega_q^{\text{MMA}})^2} \quad (4.18)$$

と求められる。ただし断熱近似を用い、さらに $\Omega_q^{\text{MMA}} \ll k_B T$ の高温近似を用いた。電子の温
 度グリーン関数は

$$G^{mm'}(\underline{k}) = \delta_{mm'} \frac{1}{[G_0^m(\underline{k})]^{-1} - \Sigma_{\text{MMA}}^{mm'}(\underline{k})} \quad (m, m' = A, B) \quad (4.19)$$

で与えられる。電子系の状態密度 $\rho(\varepsilon)$ は

$$\rho(\epsilon) = -\frac{1}{\pi N} \sum_{mk} \text{Im } G^{mm}(k, \epsilon + i\delta) \quad (\delta \rightarrow 0) \quad (4.20)$$

と表わされ、スピン帯磁率は次式で与えられる。

$$\chi_s = 2\mu_B^2 \int d\epsilon \rho(\epsilon) \left(-\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) \quad (4.21)$$

また電子の格子のゆらぎによる散乱のみを考慮した場合の電気抵抗は

$$r^{-1} = \sigma_{\mu\mu} = \frac{2}{3\pi v_c} \left(\frac{e}{m} \right)^2 \frac{1}{N} \sum_m \sum_k A_m^B k^2 [\text{Im } G^m(k, 0 + i\delta)]^2 \quad (4.22)$$

から求められる。 V_c は単位胞の体積。

c) 状態密度のゆらぎによる変化

ゆらぎを取り入れて求めた電子のセルフ・エネルギーはRPAで求めたものから大きく変化する。このために、転移点以上でも電子の状態密度 $\rho(\epsilon)$ の形がバンド構造から定まる状態密度 $\rho_0(\epsilon)$ の形と著しく異なって来る。図4-3に示した計算結果にみられるように、 T_c^{MMA} ではフェルミ・レベルでの状態密度 $\rho(\epsilon_F)$ は $\rho_0(\epsilon_F)$ から大きく減少している。この減少はゆらぎのQ成分のためにもとの電子帯の ϵ_F 近傍にギャップができたことによる。温度上昇と共にQ成分のゆらぎが抑えられることを反映して $\rho(\epsilon_F)$ の $\rho_0(\epsilon_F)$ からの下がり次第に少なくなる。一方 $\rho(\epsilon)$ は ϵ_F の周りの広いエネルギー領域にわたって変形を受ける。このような状態密度の変化はゆらぎ $\langle |\phi_q|^2 \rangle$ の温度変化の振舞いを反映している。

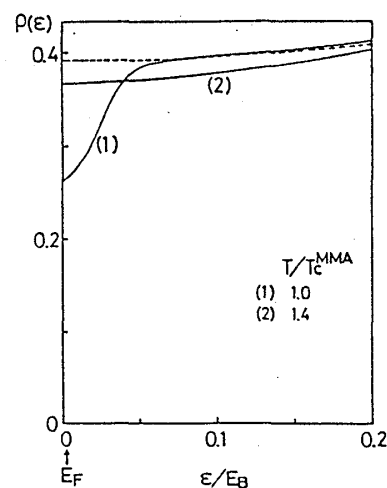


図4-3

d) スピン帯磁率

$\lambda = 0.25$, $b = 1.5$ の場合に求めた Pauli スピン帯磁率 χ_s の温度変化を図4-4に示す。温度上昇による χ_s の増加は転移点近傍で激しくその後 ($T > 2T_c^{\text{MMA}}$) 緩やかになる。比較のためにゆらぎを無視して状態密度 $\rho_0(\epsilon)$ を用いて計算した帯磁率 χ_s^0 を図に点線で示した。 χ_s の温度変化は 1 T-TiSe₂ の実験結果と定性的のみならず半定量的にもよく対応している。従って多くの人々によって注目されてきた 1 T-TiSe₂ の帯磁率の温度変化の異常は格子のゆらぎによるものであるといえることができる。

他方、2 H-TaS₂ や TaSe₂ の帯磁率の実験結果は転移点の上で温度上昇と共に単調な減少

を示している。McMillan はこのことに注目し、この減少はゆらぎによって pseudo gap ができるためであると指摘した。しかし、先に述べたようにゆらぎの効果はむしろ帯磁率を増加させる方向に働いている。我々は 2 H-TaS₂ や TaSe₂ の結果を次のように解釈する。即ち一般にゆらぎを無視した帯磁率 χ_s^0 は

$$\chi_s^0 / (2\mu_B^2) = \rho_0(E_F) + \frac{1}{6} \pi^2 \left\{ \rho_0''(E_F) - \frac{[\rho_0'(E_F)]^2}{\rho_0(E_F)} \right\} (k_B T)^2 \quad (4.23)$$

で与えられる。TiSe₂ では $\rho'(E_F) = 0$ とみなせるから $\rho_0''(E_F) > 0$ であれば χ_s^0 は温度と共に増加し $\rho_0''(E_F) < 0$ であれば減少する。バンド計算から求めた状態密度は 1 T-TiSe₂ では $\rho_0''(E_F) > 0$ を 2 H-TaS₂, TaSe₂ では $\rho_0''(E_F) < 0$ を示している。 $\rho_0''(E_F) < 0$ の場合にゆらぎを取り入れて χ_s を求めれば転移点直上の狭い領域で温度と共に増加しその後単調に減少するという振舞いを示すはずである。2 H-TaS₂, TaSe₂ ではフェルミ・レベルでの状態密度に CDW 形成に関与していないバンド (Γ 点の周りのホールバンド) からの寄与が大きい。このために「ゆらぎ」の効果がかくされて帯磁率は温度上昇と共に単調に減少すると考えられる。

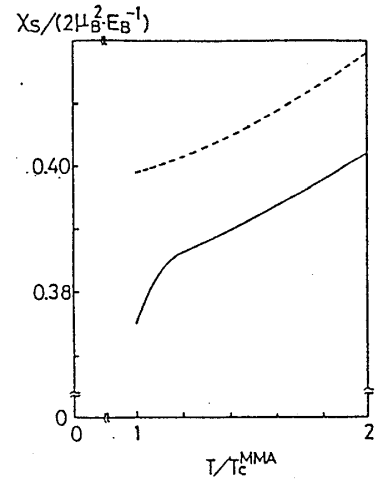


図 4-4

e) 電気抵抗

電気抵抗 r の温度変化の計算結果を図 4-5 に示す。

$\lambda = 0.25$, $b = 1.5$ とした。転移点直上で r は温度と共に急激に減少し、 $T \sim 1.2 T_c^{\text{MMA}}$ 近傍から増加しはじめる。最初の r の減少は転移点のところで支配的であった Q 成分のゆらぎが抑えられるために電子のゆらぎによる散乱が少なくなるためであり、その後 r が増加するのは q 空間全体でゆらぎが緩やかに成長することにより電子のそれらのゆらぎによる散乱が増すためと解釈できる。

図に示された電気抵抗の異常な温度変化は 1 T-TiSe₂

の実験結果を定性的によく説明している。また T_c^{MMA} で

の r の計算値は実験値とオーダー的に一致している。2 H-TaSe₂ の電気抵抗は転移点の近傍で TiSe₂ のような異常を示さず温度上昇と共に単調に増加している。この物質の電気抵抗の

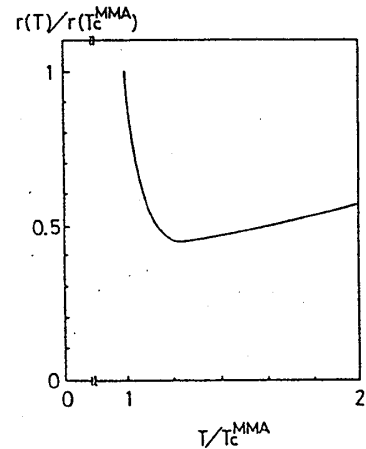


図 4-5

望月 和子

値は 1 T-TiSe₂のそれに比べて一桁小さい。TiSe₂が半金属であるのに対して 2 H-TaSe₂は金属であり電気抵抗も普通の金属的な振舞いを示しているとみることができ、帯磁率の場合と同様、ゆらぎの効果は電気抵抗の測定結果には反映されていないと思われる。

§ 5 現象論

逐次相転移を微視的に見ていこうとすると、現象論の助けが必要である。現象論には、Landauの理論があるが、これを、いちばん最初に、遷移金属ダイカルコゲナイドに適用したのが、McMillan である。現在では、彼の理論が広く知られている。その後、Jacobs と Walker, さらに Shiba と Nakanishi が、この方面の詳しい研究を行ったが、ここでは McMillanの理論に限って述べることにする。

構造相転移が起こって CDW 状態になると、atom が displacement を起こし、それと共に、charge density も変化する。さて、charge density の場所的变化を記述するために、まず、normal 相の charge density を $\rho_0(\vec{r})$ 、そして、構造相転移が起こったときの変化分を $\alpha(\vec{r})$ とすると、構造相転移後の d 電子の electronic charge density は、

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) [1 + \alpha(\vec{r})] \quad (5.1)$$

と表される。

今、対象を 2 H-TaSe₂, NbSe₂ 等にとすると、構造相転移によって 3 つの wave vector によって記述されるような構造に移るわけであるから、 $\alpha(\vec{r})$ は、 $\psi_1(\vec{r})$, $\psi_2(\vec{r})$, $\psi_3(\vec{r})$ の 3 つの complex order parameter の重ね合せの real part として、

$$\alpha(\vec{r}) = \text{Re} [\psi_1(\vec{r}) + \psi_2(\vec{r}) + \psi_3(\vec{r})] \quad (3.2)$$

と表すことにする。

CDW 状態では、triple- q state となる可能性があり、この場合は、3 種類の wave vector が存在する。ところで 3 つの逆格子ベクトルは、右図のように 120° ずつ回転していて、 K_1 は、 ΓL 方向を向いていて、大きさは $2\Gamma L$ である。 q -vector は、ほぼ、これらの逆格子ベクトルに沿った変形になっている。 q の大きさは、だいたい逆格子ベクトルの $\frac{1}{3}$ ぐらいなので、 $\psi_i(\vec{r})$ は、それぞれ $\frac{K_i}{3}$ 近傍の wave vector をもつ plane wave 的なものであると考えられる。

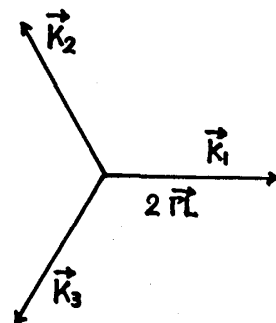


図 5-1

さて、Landau 理論では、free energy を α (あるいは ψ_i) の power と gradient で展開する方法をとる。McMillan の原論文では、まず、free energy F を、power 展開の項 F_1 、impurity effect の項 F_2 、gradient の項 F_3 の和として、

$$F = F_1 + F_2 + F_3 \quad (5.3)$$

と表す。ただし、ここでは、impurity に関する話は避け、 F_1 と F_3 についてのみ考えることにする。

F_1 は、 α (あるいは、 ψ_i) に関する power 展開の項であるから、 α の 5 以上の項は省略し、また cross term を考慮すると、

$$F_1 = \int d^2 r [a(\vec{r}) \alpha^2 - b(\vec{r}) \alpha^3 + c(\vec{r}) \alpha^4 + d(\vec{r}) (|\psi_1 \psi_2|^2 + |\psi_2 \psi_3|^2 + |\psi_3 \psi_1|^2)] \quad (5.4)$$

但し、 $a(\vec{r})$, $b(\vec{r})$, $c(\vec{r})$, $d(\vec{r})$ は、normal 相での結晶の対称性をもった関数である。cross term の $d(\vec{r})$ は、single CDW と triple CDW の比較に重要になってくる。これらを、逆格子ベクトル $\vec{K}_i$ で展開すると、

$$\begin{aligned} a(\vec{r}) &= a_0 + a_1 \sum_i e^{i\vec{K}_i \cdot \vec{r}} \\ b(\vec{r}) &= b_0 + b_1 \sum_i e^{i\vec{K}_i \cdot \vec{r}} \\ &\vdots \end{aligned} \quad (5.5)$$

ここでは、逆格子ベクトルを、一番短かい $\vec{K}_i = (\pm K_1, \pm K_2, \pm K_3)$ に限ることにする。

F_3 については、McMillan の理論では、e 項、f 項と呼ばれる 2 種類の gradient 項の和になる。

$$\begin{aligned} F_3 &= \int d^2 r [e(\vec{r}) \sum_i |(q_i \cdot \nabla - i q_i^2) \psi_i|^2 + f(\vec{r}) \sum_i |\vec{q}_i \times \nabla \psi_i|^2] \\ |\vec{q}_1| &= |\vec{q}_2| = |\vec{q}_3| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \lambda : \text{ICDW の波長} \end{aligned} \quad (5.6)$$

$\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3$ は、ICDW 状態の K_1, K_2, K_3 の方向を向いている wave vector であるとする。従って、 $\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3$ は、お互いに 120° の角度をなしている。

e 項は、 $\psi_i = \psi_{i0} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$ とおいた場合に、 $|\vec{q}| = |\vec{q}_i|$ のとき、消えて、free energy を下げる役割をする項である。逆に、 $\vec{q}$ が $\vec{q}_i$ からずれるにしたがって、e 項は大きくなり、free energy は高くなる。従って、e 項は $\vec{q}$ の大きさを $\vec{q}_i$ に固定するような項である。

望月 和子

それに対して f 項は, $\vec{q}$ の方向が, $\vec{q}_i$ の方向をむいたときに, free energy が低くなるような項である。

すなわち, $\vec{q}$ の大きさと方向を調節するために, 2つの gradient term e 項と f 項を導入するわけである。

$a(\vec{r}), b(\vec{r})$ 等の係数の中で, $a_0, b_0, \dots$ については, 温度の smooth function として,

$$a_0 = a'(T - T^*), \quad T^*: \text{転移点 } T_{\text{NI}} \quad (5.7)$$

のようにおく。特に a_0 は, α の 2 次の項であるから, 帯磁率に関係があり, $T = T^*$ のところで normal 相から ICDW 相への 2 次の転移が起こる。他の項, 例えば, a_1, b_1 等については, ここでは温度によらないとする。

さて, McMillan が対象にした物質 1 T-TaS₂ ではそのフェルミ面は右図のようになっている。 $\vec{q}_1$ は, ほぼ $\frac{2}{3} \Gamma\text{M}$ で逆格子ベクトルの $\frac{1}{3}$ に近い。また, $\vec{q}_1$ は, フェルミ面の flat な部分をつなぐベクトルになっている。このことはフェルミ面の flat な部分をつなぐベクトル $\vec{q}$ に対しては nesting 効果が大きく, 歪みによって electron 系の energy の下がりが大きいためであると考えられる。

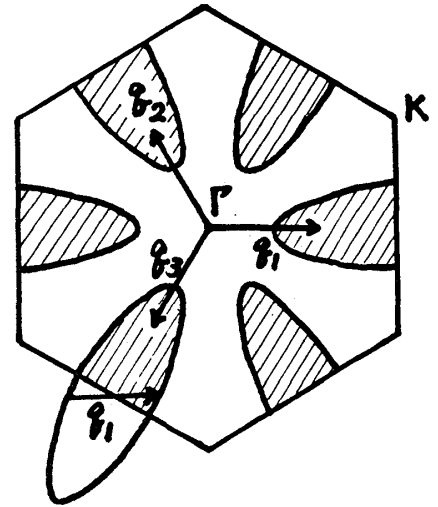


図5-2

以下, single Q か triple Q か, 及び ICDW か CCDW かの組みあわせで生じる 4 通りの状態について, 自由エネルギー $F = F_1 + F_3$ を最小にする秩序パラメーター $\psi_1(\vec{r})$ を求め, 各々の相転移について考察をする。

a) single ICDW

この場合, 複素秩序パラメータ $\psi_1(\vec{r})$ は

$$\psi_1(\vec{r}) = \phi_0 e^{i\vec{q}_1 \cdot \vec{r}}, \quad \psi_2 = \psi_3 = 0 \quad (\text{single } q) \quad (5.8)$$

$$\vec{q}_1 \sim \vec{K}_1/3 \quad (\text{incommensurate})$$

今 incommensurate なので, 自由エネルギー F については巾展開の項 F_1 のみを考えればよく, 更に single Q なので cross term は零である。従って

$$F = F_1 = \int d^2 r (a\alpha^2 - b\alpha^3 + c\alpha^4) \quad (5.9)$$

ここで

$$\alpha = \text{Re} \psi_1 = \frac{\phi_0}{2} (e^{i\vec{q}_1 \cdot \vec{r}} + e^{-i\vec{q}_1 \cdot \vec{r}}) \quad (5.10)$$

を用いて、それぞれの項の積分を実行すると

$$\begin{aligned} \int a \alpha^2 d^2 r &= \frac{\phi_0^2}{4} \int [a_0 + a_1 \sum_i e^{i\vec{K}_i \cdot \vec{r}}] (2 + e^{2i\vec{q}_1 \cdot \vec{r}} + e^{-2i\vec{q}_1 \cdot \vec{r}}) d^2 r \\ &= \frac{1}{2} a_0 \phi_0^2 \int d^2 r \end{aligned} \quad (5.11)$$

$$\int b \alpha^3 d^2 r = 0 \quad (5.12)$$

$$\int c \alpha^4 d^2 r = \frac{3}{8} c_0 \phi_0^4 \int d^2 r \quad (5.13)$$

となる。

従って、1つの層の単位面積あたりの自由エネルギーは

$$F = \frac{1}{2} a_0 \phi_0^2 + \frac{3}{8} c_0 \phi_0^4 \quad (5.14)$$

ここで、自由エネルギー極小の条件 $\partial F / \partial \phi_0 = 0$ より

$$\phi_0 = \begin{cases} 0 & T > T^* \text{ N相} \\ [2a'(T^* - T)/3c_0]^{1/2} & T < T^* \text{ ICDW相} \end{cases} \quad (5.15)$$

と秩序パラメーターが求まる。

従って、この場合物質は $T = T^*$ ($= T_{\text{IN}}$ とする) で Normal 状態から incommensurate CDW 状態への転移を起こし、エントロピー変化の計算によればこの転移は 2 次転移である。又 ICDW 状態での自由エネルギーは

$$F_{11} = -\frac{a_0^2}{6c_0} \quad (5.16)$$

と求まる。

b) single CCDW

秩序パラメーターは、 $\vec{q} = \vec{K}_1/3$ であるから

$$\psi_1(\vec{r}) = \phi_0 e^{i\frac{\vec{K}_1}{3} \cdot \vec{r}} \quad \psi_2 = \psi_3 = 0 \quad (5.17)$$

望月 和子

自由エネルギー F については, F_1, F_3 共に考慮せねばならない。 F_1 の表式に於いて, この場合は ϕ_0 の 3 次の項すなわち $-\int b\alpha^3 d^2r$ が零でなく, この項は Umklapp エネルギー, 又は Lock-in エネルギーと呼ばれ, commensurate 相を安定化させる。 F_3 に関しては, CCDW の波数ベクトル $\vec{K}_1/3$ は, ICDW の波数ベクトル $\vec{q}_1$ と平行ではあるが, 絶対値が異なるため, e に関する項が残る。この項は elastic energy と呼ばれる。

従って自由エネルギー F は

$$F = \left[\frac{1}{2} a_0 + e_0 q_1^2 \left(q_1 - \frac{1}{3} K_1 \right)^2 \right] \phi_0^2 - \frac{1}{4} b_1 \phi_0^3 + \frac{3}{8} c_0 \phi_0^4 \quad (5.18)$$

ICDW 相と CCDW 相の自由エネルギーの差は

$$F_{1C} - F_{1I} = e_0 q_1^2 \left(q_1 - \frac{1}{3} K_1 \right)^2 \phi_{0L}^2 - \frac{1}{4} b \phi_{0I}^3 \quad (5.19)$$

但し, ここで

$$\phi_{0I} = [2a'(T_{1N} - T)/3c_0]^{1/2} \quad (5.20)$$

であり, ICDW 相と CCDW 相の ϕ_0 の差を無視した。

$F_{1C} - F_{1I}$ が零になる条件より ICDW 相と CCDW との転移温度 T_{CI} が定まり,

$$T_{CI} = T_{1N} - \frac{3c_0}{2a'} \left(\frac{4e_0 q_1^2 \left(q_1 - \frac{1}{3} K_1 \right)^2}{b_1} \right)^2 \quad (5.21)$$

となる。実験事実は $T_{CI} < T_{1N}$ であるから, $c_0 > 0$ かつ $a' > 0$ である。又 b_1 が大きくなると, T_{CI} が T_{1N} に近づき commensurate になりやすいことがわかる。

更に転移点でのエントロピー変化 ΔS_{CI} は

$$\begin{aligned} \Delta S_{CI} &= \frac{dF_{1C}}{dT} - \frac{dF_{1I}}{dT} \Big|_{T=T_{CI}} \\ &= \frac{a'}{3c_0} e_0 q_1^2 \left(q_1 - \frac{1}{3} K_1 \right)^2 \end{aligned} \quad (5.22)$$

すなわち有限のとびを示し, 転移は一次である。

c) triple ICDW

三つの複素秩序パラメーターを次のように置く

$$\psi_i(\vec{r}) = \phi_0 e^{i\vec{q}_i \cdot \vec{r}} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (2.23)$$

但し

$$\vec{q}_1 + \vec{q}_2 + \vec{q}_3 = 0 \quad (5.24)$$

b) の場合と同様の計算を経て，単位面積あたり自由エネルギー F は

$$F = \frac{3}{2} a_0 \phi_0^2 - \frac{3}{2} b_0 \phi_0^3 + \frac{3}{8} (15 c_0 - 8 d_0) \phi_0^4 \quad (5.25)$$

ここで， ϕ_0 の 3 次の項は，3 つの CDW の位相を定めるという意味で phasing energy と呼ばれることもある。

又 McMillan は， ϕ_0 の 4 次の項について次のような考察をしている。4 次の項は，direct term

$$\frac{3}{8} c_0 (|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + |\psi_3|^2)^2 \quad (5.26)$$

と cross term

$$\frac{1}{8} (12 c_0 - 8 d_0) (|\psi_1 \psi_2|^2 + |\psi_2 \psi_3|^2 + |\psi_3 \psi_1|^2) \quad (5.27)$$

から成るが，今仮りに $d_0 = \frac{3}{2} c_0$ の時は，cross term は零となり，3 つの CDW は，互いに独立である。

一方， $d_0 < \frac{3}{2} c_0$ の時は，3 つの CDW の間には反発力が働き， $d_0 > \frac{3}{2} c_0$ の時は引力が働くことになる。

自由エネルギーの極小は， b_0 を省略すると，

$$F_{3I} = -3a_0^2/2 (15 c_0 - 8 d_0) \quad (5.28)$$

従って， $d_0 > \frac{3}{4} c_0$ の時 $F_{3I} < F_{1I}$ で triple Q の方が single Q より安定となる。

d) 2H 型化合物での triple CCDW

2H 型化合物では，ICDW 相の波数 $\vec{q}_i$ が $\frac{1}{3} \vec{K}_i$ に近く，CCDW 相では，波数は $\frac{1}{3} \vec{K}_i$ に lock-in する。

複素秩序パラメーター

$$\psi_i = \phi_0 e^{i \frac{\vec{K}_i \cdot \vec{r}}{3}} \quad i = 1, 2, 3 \quad (5.29)$$

に対し，単位面積あたり自由エネルギー F は

$$F = \left(\frac{3}{2} a_0 + 3 e_0 q_1^2 \left(q_1 - \frac{1}{3} K_1 \right)^2 \right) \phi_0^2 - \left(\frac{3}{2} b_0 + \frac{3}{4} b_1 \right) \phi_0^3 + \frac{3}{8} (15 c_0 - 8 d_0) \phi_0^4 \quad (5.30)$$

これを極小にするよう ϕ_0 を選んだ時, ICDW相とCCDW相の自由エネルギーの差は,

$$F_{3C} - F_{3I} = 3 e_0 q_1^2 \left(q_1 - \frac{1}{3} K_1 \right)^2 \phi_{0I}^2 - \frac{3}{4} b_1 \phi_{0I}^3 \quad (5.31)$$

第一項は弾性エネルギーの増加分を, 第二項は Umklapp エネルギーの減少分を示し, この得失から転移点が決まる。

e) 1 T型化合物での triple CCDW

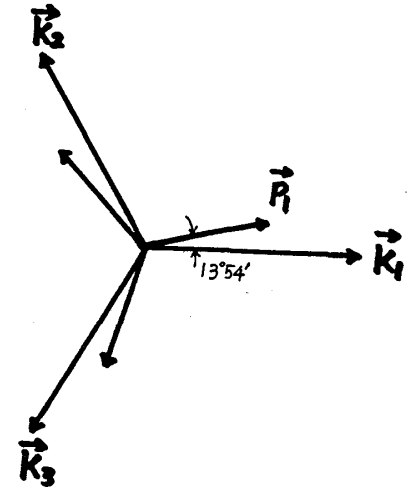
1 T-TaSe₂ の場合, ICDW相の波数 $\vec{q}_0$ が $|\vec{q}_i| = \frac{1}{\sqrt{13}} |\vec{K}_i|$ で $\frac{1}{3} \vec{K}_i$ に近くない。このため $\frac{1}{3} \vec{K}_i$ に lock-in することは, 弾性エネルギーの増加のためエネルギー的に不利である。

従って 1 T-TaSe₂ では, CCDW相の波数ベクトル $\vec{p}_i$ は, $\vec{K}_i$ から $13^\circ 54'$ 傾いて,

$$\begin{aligned} \vec{K}_1 &= 3 \vec{p}_1 - \vec{p}_2 \\ \vec{K}_2 &= 3 \vec{p}_2 - \vec{p}_3 \\ \vec{K}_3 &= 3 \vec{p}_3 - \vec{p}_1 \end{aligned} \quad (5.32)$$

を満たすように定まる。この時, $|\vec{p}_i| \equiv |\vec{q}_i|$ で波数は ICDW相と CCDW相でほとんど変化しない。この波数ベクトル $\vec{p}_i$ を用いて複素秩序パラメーターは

$$\psi_i = \phi_0 e^{i \vec{p}_i \cdot \vec{r}} \quad i = 1, 2, 3 \quad (5.33)$$



自由エネルギー F は

図 5-3

$$F = \left[\frac{3}{2} a_0 + 3 e_0 (\vec{q}_1 \cdot \vec{p}_1 - q_1^2)^2 + 3 f_0 (\vec{q}_1 \times \vec{p}_1)^2 \right] \phi_0^2 - \frac{3}{2} b_0 \phi_0^3 + \frac{3}{8} (15 c_0 + 4 c_1 - 8 d_0) \phi_0^4 \quad (5.34)$$

これが, 極小を取るように ϕ_0 を定める。

ICDWからCCDW相への転移温度 T_{CI} は

$$T_{CI} = T_{IN} - \frac{15 c_0 - 8 d_0}{a' |c_1|} \left[e_0 (\vec{q}_1 \cdot \vec{p}_1 - q_1^2)^2 + f_0 (\vec{q}_1 \times \vec{p}_1)^2 \right] \quad (5.35)$$

となる。

Discommensurate の概念

秩序パラメータについて位相変調のみ考える。

$$\phi(\vec{s}) = e^{-i\theta(x)} \quad \vec{s} = (x, y) \quad (5.36)$$

自由エネルギーに 3 次の項があると格子変形を表わす $\vec{q}$ 以外にその高調波成分も考えなければならない。incommensurate および commensurate 状態の自由エネルギーの差は

$$\Delta F = F_I - F_C \propto \int d^2 s \{ Y(1 - \cos 3\theta) + (\nabla\theta - 1)^2 \}$$

$$\theta(x) = \delta x + \sum_{n=1}^N A_n \sin(3n\delta x) \quad (5.37)$$

とにおいて, δ, A_n を変分パラメータとし, ΔF が最小となるように決める。数値計算の結果から, 図 5-4 のように $\theta(x)$ は x の階段関数となっていることがわかる。平らな部分においては, phase は lock-in されているが, 平らな部分の間には $\theta(x)$ が激しく変化する部分がある。これを McMillan は discommensurate と呼んだ。図 5-4 は reduced temperature

$$t = (T - T_{CI}) / (T_{IN} - T_{CI})$$

がゼロ ($t \sim 0$) の近傍すなわち I-C transition の近傍の温度で数値計算をおこなった結果である。

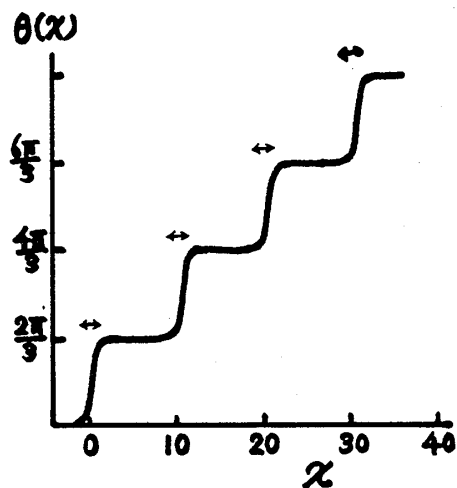


図 5-4

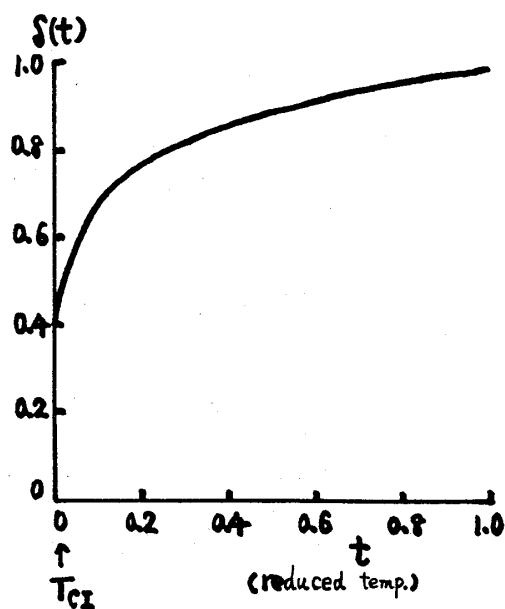


図 5-5

望月 和子

次に δ の温度依存性を図 5-5 に示す。 $\delta(t)$ は連続的に変化し、 $t \rightarrow 0$ のとき 0 になる。 discommensurate density は δ の大きさに比例する。 よって温度が $I \rightarrow C$ 転移点に近づくにつれ、 discommensuration は減少する。 $I \leftrightarrow C$ 転移を discommensuration という概念で考えればこれは連続的な構造相転移であるといえよう。 McMillan の研究ののち、 Jacobs & Walker, Shiba & Nakanishi らによって現象論が展開された。 これらの人々は Free energy の各項に結晶の対称性をあらわにとり入れて議論している。

§ 6 インターカレーション

1 T 型および 2 H 型層状化合物 MX_2 に 3d 遷移金属、 アルカリ金属、 有機物質などをインターカレートさせた種々の層間化合物は、 母体にはない物性を示すという点で興味をもたれているだけでなく、 新しい機能をもつ物質として応用面からも注目されている。 ここでは、 遷移金属 (T) との層間化合物 $T_x MX_2$ について簡単にふれる。 以下、 挿入する原子をゲスト原子とよぶ。

6-1 ゲスト原子の超格子構造

1 T 型、 2 H 型 MX_2 は M 原子のつくる三角格子 2 次元層を上下から X 原子のつくる三角格子層ではさんだサンドイッチ状の三層が積み重なった構造で、 サンドイッチ間の結合はサンドイッチ内の結合に比べて弱いと考えられている。 このためゲスト原子はサンドイッチ間に入り、 その濃度 x は 0 から 1 までの値を取る。 $x = 1/3$, $1/4$ などの場合にはゲスト原子が超格子を形成する。 $x = 1/3$ では図 6-1 に示したように $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の超格子を、 $x = 1/4$ では図

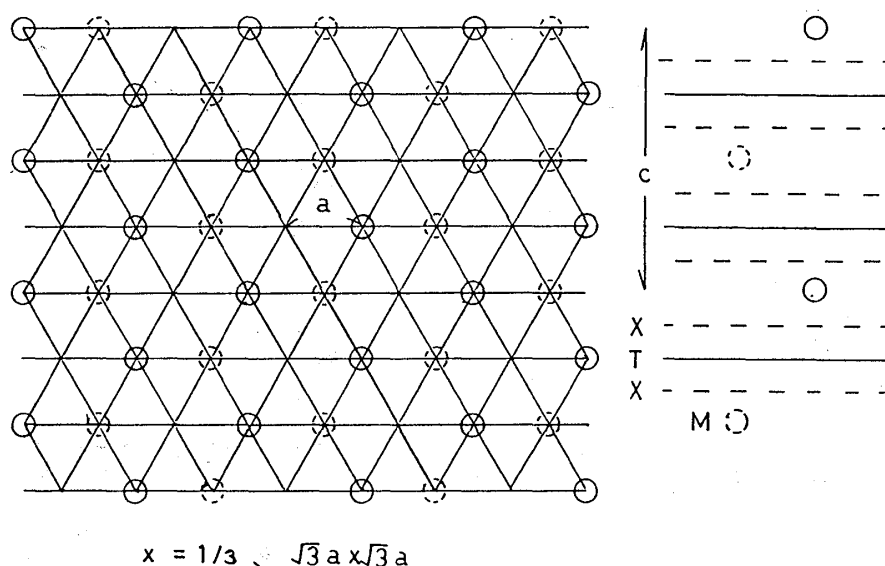


図 6-1

6-2に示したように 2×2 の超格子を形成する。 $2H$ 型 $NbSe_2$, NbS_2 にTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Niをゲストとして挿入した $T_{1/3}MX_2$ の格子定数 c の測定結果を図6-3に示す。格子定数はTi, V, Crの順に減少し, CrとMnの間に顕著なとびがあり, Mn, Fe, Coの順に再び減少している。Ti, V, Crは3価イオンとして入り, Mn, Fe, Co, Niは2価イオンとして入ると考えられていて, Friendらはゲスト原子の価数と格子定数 c の間に関係があるのではないかと指摘している。

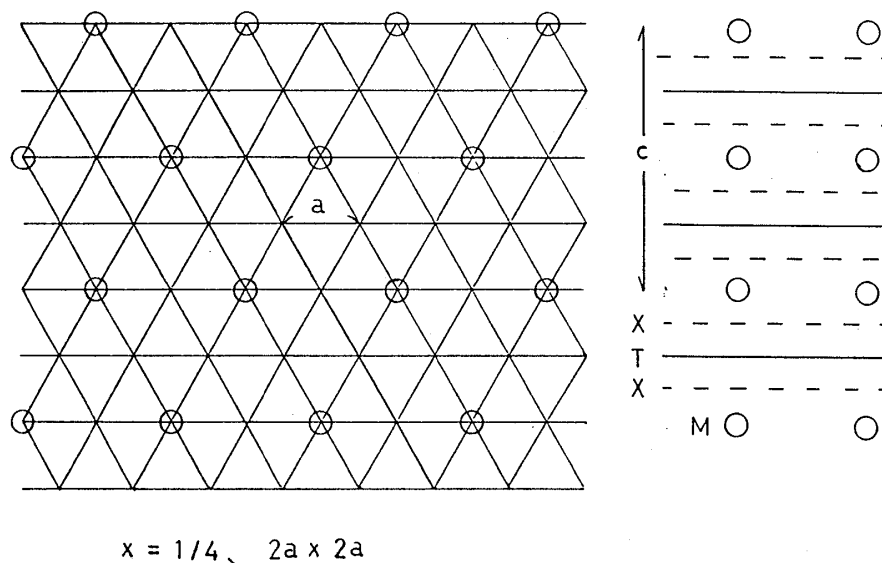


図6-2

6-2 磁性

ゲストの原子の種類や濃度の違いにより, また母体の種類の違いによる多様な磁気配列を示

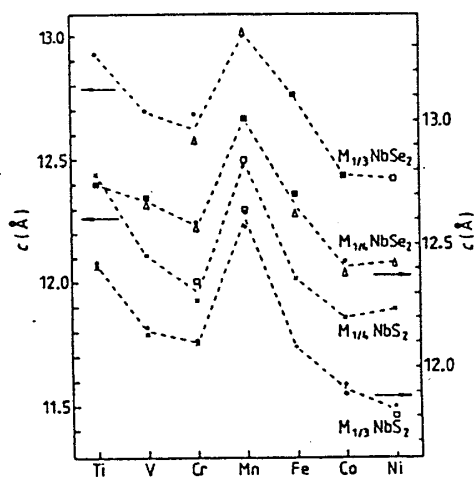


図6-3

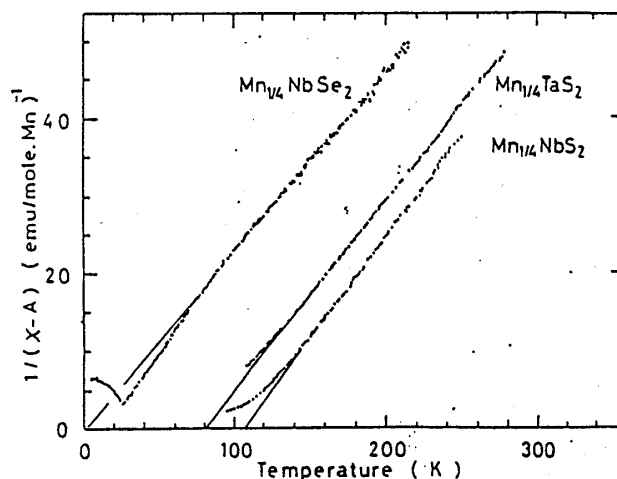


図6-4

望月 和子
す。

2H型 NbS_2 , TaS_2 , NbSe_2 に Mn, Cr, Co を挿入した T_xMX_2 ($x=1/3, 1/4$) の磁性は実験的によく調べられている。 $\text{Mn}_{1/4}\text{MX}_2$ の常磁性帯磁性は図 6-4 にみられるように Curie-Weiss 的であるが, $\text{Mn}_{1/4}\text{NbS}_2$ では $1/\chi \sim T$ 曲線が Curie-Weiss 則から僅かにずれていて上に凸の傾向を示す。磁気配列は中性子回折によって調べられていて, 表 6-1 に示すような変化に富んだ磁気配列が報告されている。またこれらの物質の電気抵抗, ホール係数の温度変化の測定結果はいずれも磁氣的転移点のところで異常を示している。このことは伝導電子と磁性とのかかわりを示唆しているように思われる。

1T型 TiS_2 (半導体) に V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni を挿入した層間化合物 T_xMX_2 についても, 磁性, 輸送現象, 光電子分光などの実験的研究が系統的に行われている。 Fe_xTiS_2 を例にとると交流帯磁率の測定から T_c は x の関数として図 6-5 に示されるような変化を示す。 x の小さい領域ではスピングラス的であると考えられている。

表 6-1

	$x=1/4$		$x=1/3$	
	Cr	Mn	Mn	Co
NbS_2	面内 ferro 面内 antiferro	ferro	ferro	1st kind の hexagonal ordering $q = \Gamma\text{M}$ に対応する配列
TaS_2		ferro	ferro	120° 配列 $q = \Gamma\text{K}$ に対応
NbSe_2		helix $q \parallel c$ 軸		

6-3 理論的考察と問題点

ゲスト原子の種類や濃度 x の違いによる多様な磁性を理解するための理論研究を進めるにあたって二つの立場がある。即ち磁性を担うゲスト原子の 3d 電子を局在性が強いと考えるか, 遍歴性が強いと考えるか, である。前者の立場を出発点とするならば, ゲスト原子間の磁氣的相互作用としては母体のバンド電子を媒介とする RKKY 相互作用が重要な

ものとなろう。また, 後者の立場を出発点とするならば, 電子帯構造を求め, これをもと

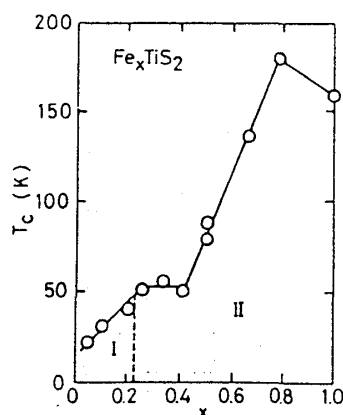


Fig. 5. Magnetic phase diagram of Fe_xTiS_2 ; ordered phase I (possibly spin-glass) and II (possibly ferromagnetic).

図 6-5

にして電子相関の効果をスピンのゆらぎとしてとりいれた考察が必要である。

層間化合物の電子状態の理解もまだ不十分な段階で、単に母体の電子帯構造を基にした Rigid Band Model を用いた議論でよいかどうかは疑問である。最近、 1T-TiS_2 に遷移金属をインターカレートした M_xTiS_2 の非磁性状態の電子帯構造をセルフコンシステント APW 法で計算した。その結果明らかになった点を示す。比較のために母体の 1T-TiS_2 と層間化合物 M_xTiS_2 の状態密度を模式的に図 6-6 に示す。 1T-TiS_2 では状態密度は 3 つの部分からなる。中央のバンド N が Ti の $d\varepsilon$ 軌道からなる非結合バンド、その両側の部分 B と A は Ti の $d r$ と S の p 軌道からなる結合バンドおよび反結合バンドで、 TiS_2 は B と N の間に狭いバンド・ギャップをもつ半導体である。この結果は Inglesfield が tight-binding 近似により求めたバンドが基本的には特徴を捉らえていることを裏付けるものである。次に $x=1$, $x=1/3$ の場合について計算した層間化合物の電子帯構造は次のような特徴をもつ：

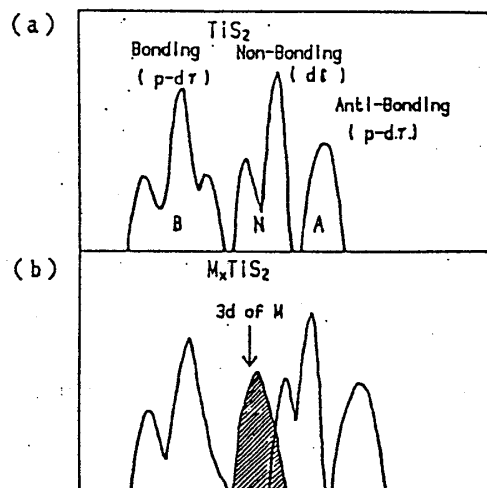


図 6-6 模式的な状態密度。

(a) TiS_2

(b) M_xTiS_2

1) ゲスト原子 M の $3d$ 状態は母体である TiS_2 の $p-d r$ 反結合バンドと $d\varepsilon$ 非結合バンドの間に新しいバンドを形成し、フェルミ・レベルはこのバンドの所に位置する。

2) この新しいバンドには S の $3p$ 状態と Ti の $3d$ 状態がかなり混成していて、そのバンド巾も $x=1/3$ で約 3eV とかなり広い。この混成は Cr, Fe, Co の順に大きくなる。

3) ゲスト原子の M の $3d$ 状態はまた母体の結合バンドに対応するバンドに Ti の $3d$ 状態と同程度に混成し、図 6-6 (b) の高エネルギー側の 2 つのバンドにもかなりの程度混成している。

バンド計算で得られた結果は光電子分光の実験結果とよく対応している。また、少なくとも $x=1/3$ に対しては TiS_2 の電子帯構造を用いた Rigid Band Model は適当でなく、ゲスト原子の $3d$ 状態を局在スピンモデルで扱うことは難しいように思われる。磁性の解明は今後の問題である。

望月 和子

講義内容に関係した参考文献

「Structural Phase Transitions in Layered Transition Metal Compounds」

ed. by. Kazuko Motizuki (D. Reidel Publishing Company, 1986.)