

価数揺動とポーラロン効果 — 理論・実験の現状 —

名大理 黒田義浩

稀土類イオンを含む系における価数揺動は、局在した4f電子と伝導電子との軌道混合効果によるものと考えられている。その軌道混合エネルギーの大きさを定めるためには、様々の多体効果を考える必要がある。その中で最も重要なものは、荷電粒子（即ち、価数変化を起した稀土類イオンの周囲にあるイオンの分極、伝導電子、格子イオンの変位等々）によるスクリーニング効果であろう。これらは、全て広い意味でのポーラロン効果と云える。実際の価数揺動に特徴的な時間 τ_{fe} は、 $10^{-9} \text{ sec} \gg \tau_{fe} \gg 10^{-15} \text{ sec}$ であることが実験的に確かめられているが、イオン分極や伝導電子等によるスクリーニングの特徴的な時間は、 τ_{fe} に比べてずっと速く、軌道混合エネルギーの計算に際しては、それらのスクリーニング効果を考慮した状態間の重なり積分を考えなければならぬ。従って、その分だけ軌道混合エネルギーの大きさは小さくなっている筈である。ところが、イオンの変位によるスクリーニングの特徴的な時間 $\tau_{lattice}$ は、大体、 τ_{fe} と同じ程度の大きさと考えられており、 $\tau_{lattice}$ と τ_{fe} との大小関係で実際に生じるスクリーニングの効果は大きく変化する筈である。格子変位によるスクリーニングの効果が、軌道混合エネルギーの大きさを大巾に減少させる可能性のあることは、Sherrington & von Molnar (1975年)^④によって最初に指摘されたが、その後、ここで指摘したような問題についての系統的な考察は殆んど行われなかった。我々のグループでは、1979年以来、 $\tau_{lattice}$ と τ_{fe} との大小関係によって格子振動と価数揺動との相関関係がどのように変化するかについての考察を、最も単純化された電子-格子相互作用の模型を用いて行って来た。ここでは、それらの結果の要旨と、それによって現在までに得られている様々の実験結果がどのように理解されるか、又、どのような問題が残っているかについて簡単に報告したい。

以下では、話を簡単にするためにSmSを例にとって考えることにする。SmSは、6.5k気圧以上の高圧下で価数揺動状態になるが、この時、各Smイオンは Sm^{2+} と Sm^{3+} の状態間を時間的に揺動する。 Sm^{2+} と Sm^{3+} のイオン半径は約20%の差違があり、且つ、SmSはNaCl型のイオン結晶に近い結合をしているので、Smの価数の揺動は格子のひずみをもたらす筈である。又、逆に格子のひずみ、即ち、格子イオンによるスクリーニングは価数揺動を抑える方向に働く筈でもある。これらの事情を考察するために、次のような簡単なモデルを考える。^{(1),(2)}

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_f + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_{fd} + \mathcal{H}_{ph} + \mathcal{H}_{el-ph},$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{H}_f \equiv \sum_i \epsilon_f f_i^\dagger f_i \quad (i: \text{Sm-sites}), \quad \mathcal{H}_d \equiv \sum_{k,\sigma} \epsilon_k d_{k\sigma}^\dagger d_{k\sigma}, \\ \mathcal{H}_{fd} \equiv V_{fd} \sum_i \sum_{k\sigma} (f_i^\dagger d_{k\sigma} e^{ikR_i} + \text{h.c.}), \\ \mathcal{H}_{ph} \equiv \hbar\omega_0 \sum_j (a_j^\dagger a_j + \frac{1}{2}), \quad (j: \text{S-sites}) \end{array} \right.$$

$$\mathcal{H}_{el-ph} \equiv \sum_j \sum_{\alpha=\pm 1} \alpha g (f_{j+\alpha}^\dagger f_{j+\alpha} - \bar{n}_f) (a_j^\dagger + a_j).$$

ここで、 $f_i^\dagger$, $d_{k\sigma}^\dagger$ は、夫々、局在した f 電子、伝導電子の生成演算子であり、格子振動として S イオンの Einstein 振動子を考えた。 $a_j^\dagger$ は Einstein 振動子の生成演算子である。 $\mathcal{H}_{fd}$ は fd 軌道混合効果 (即ち、価数振動効果) を表わし、 $\mathcal{H}_{el-ph}$ は 2 種の Sm イオンの価数の差によって生じる S イオンへのポテンシャルの差 (イオンサイズ効果) を表わしている。伝導電子の状態密度 $\rho_d(\epsilon)$ を $\rho_d(\epsilon) = \rho_0$ とすると、f 電子数の期待値 $\bar{n}_f$ が十分に小さい場合には、f 電子の状態は半値幅 Δ_f を持つ共鳴状態で与えられる (Fig. 1)。このモデルの場合、 T_{fd} , $T_{lattice}$ は、夫々、 $(\epsilon_f - \mu)^{-1}$, ω_0^{-1} で与えられる。

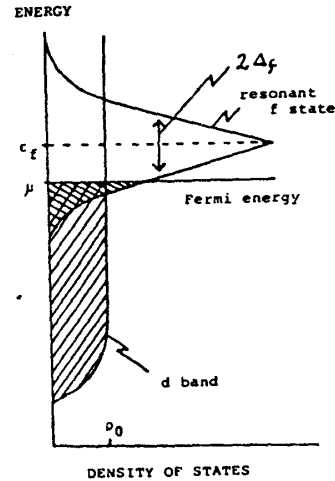


Fig. 1

次に、 $\mathcal{H}_{el-ph}$ を消去する正準変換 D を導入して、変換されたハミルトニアンを $\tilde{\mathcal{H}} \equiv e^{-D} \mathcal{H} e^D$ とすると、

$$\begin{aligned} D &= - \sum_j \sum_{\alpha=\pm 1} \alpha \frac{g}{\omega_0} (f_{j+\alpha}^\dagger f_{j+\alpha} - \bar{n}_f) (a_j^\dagger - a_j), \\ \tilde{\mathcal{H}}_f &= \mathcal{H}_f - \sum_j \left\{ \sum_{\beta=\pm 1} \beta \frac{g}{\omega_0} (f_{j+\beta}^\dagger f_{j+\beta} - \bar{n}_f) \right\}^2 \omega_0, \\ \tilde{\mathcal{H}}_{fd} &= V_{fd} \sum_i \sum_{k\sigma} \left[f_i^\dagger d_{k\sigma} e^{ikR_i} \exp \left\{ \sum_{\alpha=\pm 1} \alpha \frac{g}{\omega_0} (a_{i+\alpha}^\dagger - a_{i+\alpha}) \right\} + h.c. \right], \\ \tilde{\mathcal{H}}_d &= \mathcal{H}_d, \quad \tilde{\mathcal{H}}_{ph} = \mathcal{H}_{ph}, \quad \tilde{\mathcal{H}}_{el-ph} = 0. \end{aligned}$$

結局、 $\tilde{\mathcal{H}}_{fd}$ の効果を考慮すれば、価数振動と電子・格子相互作用の効果を同時に調べる事が出来る。以下では、f 電子の self-energy としては Fig. 2 にあるようなものを、又、格子振動子の self-energy としては Fig. 3 にあるようなものを考慮して得られた結果 (V_{fd} については 2 次摂動、 g については必要な全ての次数の摂動項を考慮したもの) について述べる。これらの結果は $\bar{n}_f \ll 1$ の極限では厳密なものである。f 電子の共鳴状態の半値幅 Δ_f , Einstein 振動子のくり込まれた周波数 $\tilde{\omega}_0$ 及び S イオンの格子変位の 2 乗平均 $\langle u_s^2 \rangle$ は、 $T_{fd} \gg T_{lattice}$ 及び $T_{fd} \ll T_{lattice}$ の両極限で次の様に与えられる。(2)

$$T_{fd} \ll T_{lattice} \quad (\epsilon_f - \mu \gg \omega_0)$$

$$\Delta_f \approx \pi \rho_0 V_{fd}^2$$

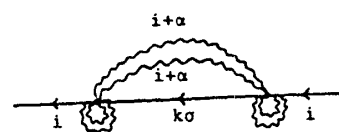


Fig. 2

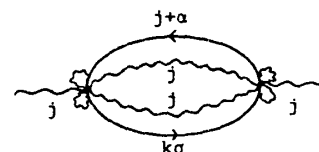


Fig. 3

$$\begin{cases} \tilde{\omega}_0 \approx \omega_0 \left(1 - 2\eta^2 \frac{\omega_0}{\epsilon_f - \mu} \bar{n}_f \right), & (\eta^2 \equiv \sum (g/\omega_0)^2) \\ \langle u_s^2 \rangle \approx 3\alpha_0^2 \left(1 + 2\eta^2 \frac{\omega_0}{\epsilon_f - \mu} \bar{n}_f \right), & (\alpha_0^2 \equiv \hbar^2/2\omega_0 M_S) \end{cases}$$

$$\tau_{fl} \gg \tau_{lattice} \quad (\epsilon_f - \mu \ll \omega_0)$$

$$\begin{cases} \Delta_f \approx \pi \rho_0 V_{fd}^2 \cdot e^{-\eta^2}, \\ \tilde{\omega}_0 \approx \omega_0 \left[1 + \left\{ (2-\eta^2) \ln \left| \frac{\omega_0}{\epsilon_f - \mu} \right| - i\pi \right\} \eta^2 \frac{\epsilon_f - \mu}{\omega_0} \bar{n}_f \right], \\ \langle u_s^2 \rangle \approx 3\alpha_0^2 (1 + 4\eta^2 \bar{n}_f). \end{cases}$$

これらの結果から判るように、格子変位によるスクリーニング効果(即ち、ポーラロン効果)が顕著になるのは $\tau_{fl} \gg \tau_{lattice}$ の場合である。実際、この場合には、Sイオンの変位によるスクリーニング効果で f 共鳴準位中 Δ_f がポーラロン因子 $e^{-\eta^2}$ で小さくなっていることが判る。 $2\alpha_0\eta$ がイオン半径の差を表わしていることを用いれば、⁽¹¹⁾ Smイオンの場合 $e^{-\eta^2} \approx 0.03$ である。他方、 $\tau_{fl} \ll \tau_{lattice}$ の場合は、価数振動が格子振動に小さな影響を与える(格子をソフトにする)のみである。

これまで、価数振動と格子振動の相肉効果について数多くの実験的・理論的研究がなされて来たが、そのほとんどが格子振動の異常についての考察に集中しており、ポーラロン効果についての考察は少数の例外を除いて殆んど何もなされていない。ここでは、先づ前者の問題について、研究者の関心がどこにあるかと簡単に紹介して置こう。

実験的に最も系統的に調べられている

のは、 $\text{Sm}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{S}$ に関する Mook 連の中性子散乱の実験^{(3),(4)} であろう。そのデータの一部を Fig. 4, Fig. 5 に掲げた。Fig. 4 で [111] 方向の LO-, LA-分枝が、夫々、TO-, TA-分枝より下になっているが、これらは通常の NaCl 型結晶では見られない異常なことであり、価数振動系の特徴とされている。この中、LA-分枝の異常については、先に述べた考察を格子振動として二原子一次元格子の Debye モデルを採った場合について行えば、震子・格子相互作用が縦波のみを含み、そのフォノン・エネルギーへの補正項 $\propto$ 寿命の波数依存性が $\sin qa (1 + \cos 2qa)$ で与えられることが判るので、 $\tau_{fl} \ll \tau_{lattice}$ の場合と考えれば、相肉近似的理解はつく。⁽⁵⁾ より定量的な理解についても、いくつかの試がなされているが、未だ定説が出来上がるどころへは至っていない。光学フォノンの異常分散についても、いくつかの考察がなされているが、定説となる

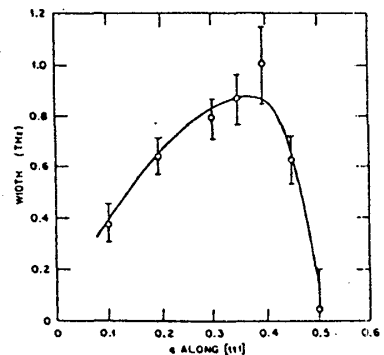
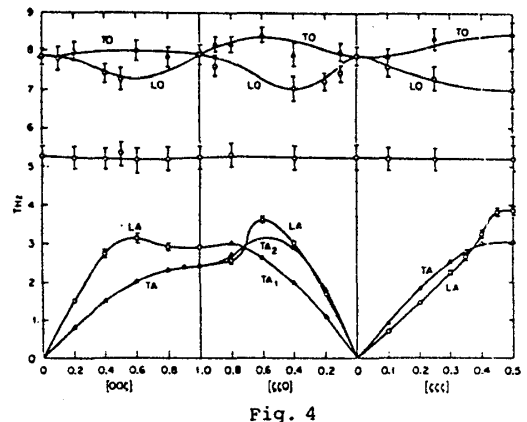


FIG. 5 Phonon widths for the [111] LA branch. The contribution to the widths from the spectrometer resolution has been removed from the data.

ような微視的理論は未だない。又、5.2 (THz) 近傍にある分散のないモードについては、こゝまで Y イオンの局在モードと考えられて来たが、最近の Stüßer 達の Raman 散乱の実験⁽⁶⁾によると、むしろ、価電子動状態に特徴的なモードであることが確認されている。こゝについての理論的考察も未だない。

次に、ポーラロン効果についての研究の現状をみてみよう。 $(T_{\text{lattice}}/T_{\text{fl}}) \ll 1$ の極限でみられる強いポーラロン効果の出現は、当然、予想されたところである。しかし、問題はむしろ $(T_{\text{lattice}}/T_{\text{fl}}) \sim 1$ の場合にどの程度のポーラロン効果が期待され、又、温度等の附加的条件が加った場合にそれがどのような影響を受けるか等々、より現実的な場合の考察である。それらについても、先に掲げたモデルの枠内でいくつかの結果が得られているので、それらを簡単に紹介しよう。

f 電子の共鳴準位の半値幅 Δ_f にかかるポーラロン因子 $(\Delta_f/\pi g_0 V_{fd}^2)$ の $(\epsilon_f - \mu/\omega_0)$ 及び T -依存性を Fig. 6 (実線) に示した。⁽⁷⁾ ここで、 $e^{-\eta^2} = 0.03$, $\omega_0 = 100 \text{ K}$ を用いた。この結果より、ポーラロン効果の強さが、 $(T_{\text{lattice}}/T_{\text{fl}}) \simeq 1$, $[(T_{\text{lattice}}/k)/k_B T] \simeq 1$ を境に大きく変化することが判る。こゝうの結果は、電子数保存則 (即ち、 μ の温度依存性) を全く無視して得られたものであるが、それを考慮すると更に急激な温度依存性を示す。実際、 $\pi g_0 V_{fd}^2 = 650 \text{ K}$ ($g_0 = 5.0 \text{ (eV)}^{-1}$, $V_{fd} = 0.3 \text{ (eV)}$) の場合に、電子数保存則 ($n_f + n_d = 1$) に従って μ と Δ_f を self-consistent に定めた結果⁽⁸⁾ を Fig. 6 (破線) に示した。この結果は、現実の系においては、低温になると、常に強いポーラロン効果も伴った状態になっていることを示唆している。参考のために、この時の μ の温度変化を Fig. 7 に示した。この様に激しいポーラロン因子及び μ の温度変化は、様々な物理量の温度変化に影響を与える筈である。それらについては、現在、計算が進行中なので近く報告出来る予定である。

さて、実験的にポーラロン効果の存在を直接調べようとした試みは殆んどないが、唯一の例として EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) の実験^{(9),(10)} があげられる。こゝうの実験は、 TiSe 及び $\text{Sm}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{S}$ 等の系で、 Se^- 或は S^- イオンの格子変位についての分布関数を直接みようとしたもので、ポーラロン効果の存否を変位の分布関数のダブル・ピーク

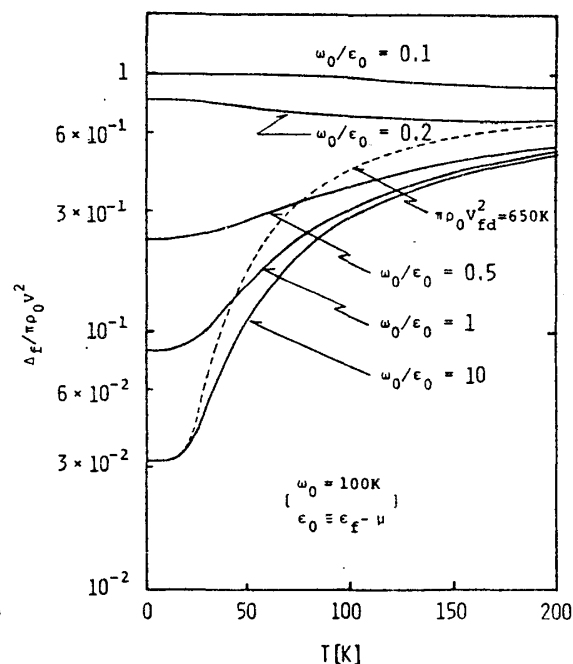


Fig. 6

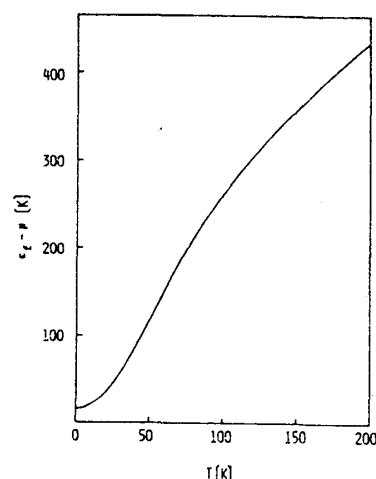


Fig. 7

構造の存否で判定し、結論として否定的な答を導いた。

しかし、デーフ解析の定量性については、色々問題もあり、⁽¹¹⁾ これらの実験が決定的な答を与えているとは思えない。実際、Dernier 連⁽¹²⁾ の X 線回折による解析では、 $\text{Sm}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{S}$ において S イオンの格子変位の二乗平均 $\langle u_s^2 \rangle$ が異常な温度変化を示すことが観測されており (Fig. 8), 上記理論的解析 ($\langle u_s^2 \rangle$ の結果 + ポーラロン効果の温度変化) と考え合わせれば、ポーラロン効果の検出になっている可能性がある。

いづれにせよ、今後、我々理論家は、ポーラロン効果のより定量的評価についての理論的考察を深め、それによって世の実験家が、よりきめ細かな実験を行う必要性和痛感するような状況を作っていくかなければならないと思っている。

最後に、この報告を書くに当たって、有益な議論として下さった馬場久也、松浦民房両氏に感謝致します。

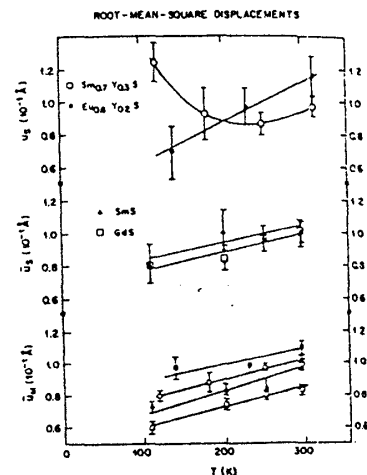


FIG. 8 Experimentally determined root-mean-square thermal displacements, $\bar{u}_i$ ($\text{\AA}$), for all ions in the rock-salt structures $\text{Sm}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{S}$, $\text{Eu}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{S}$, SmS , and GdS are plotted against temperature (K). Solid lines are drawn merely as a visual aid.

Fig. 8

References

- 1) D. Sherrington and S. von Molnar, Solid State Commun. **16**, 1347 (1975).
- 2) Y. Kuroda and K.H. Bennemann, Phys. Rev. **B23**, 4114 (1981).
- 3) H.A. Mook, R.M. Nicklow, T. Penney, F. Holtzberg and M.W. Shafer, Phys. Rev. **B18**, 2925 (1978).
- 4) H.A. Mook and R.M. Nicklow, Phys. Rev. **B20**, 1656 (1979).
- 5) S. Ichinose and Y. Kuroda, Phys. Rev. **B25**, 2550 (1982).
- 6) N. Stüßer, G. Güntherodt, A. Jayaraman, K. Fischer and F. Holtzberg, "Proceedings of the International Conference on Valence Instabilities, Zürich (1982)" edited by P. Wachter and H. Boppert, North-Holland (1982).
- 7) K. Baba and Y. Kuroda, J. Magnetism and Magnetic Materials **31-34**, (1983) — Proceedings of International Conference on Magnetism, Kyoto (1982).
- 8) K. Baba and Y. Kuroda, to be communicated.
- 9) H. Launois, M. Rawiso, E. Holland-Moritz, R. Pott and D. Wohlleben, Phys. Rev. Letters **44**, 1271 (1980).
- 10) R.M. Martin, J.B. Boyce, J.W. Allen and F. Holtzberg, Phys. Rev. Letters **44**, 1275 (1980).
- 11) K. Baba and Y. Kuroda, Solid State Commun. **39**, 671 (1981).
- 12) P.D. Dernier, W. Weber and L.D. Longinotti, Phys. Rev. **B14**, 3635 (1976).