

マグネタイトの原子価揺動状態 — Molecular Polaron Model —

阪大基礎工 山田安定

§1. Introduction

マグネタイト Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) は常温では、典型的な 3d 電子に関する混合原子価状態を実現している。この物質は、逆スピネル構造をもち、2分子を含む primitive cell 中で Fe イオンは、2コの4面体位置と、4コの8面体位置に配置される。その際4面体位置はすべて Fe^{3+} イオンで占められるため、残る8面体位置の価数は、価数のバランスをあらわす式： $6 \times 8/3 = 2 \times 3 + 4 \times x$, $x = 2.5$ から直ちにわかるように、平均原子価 $\text{Fe}^{2.5+}$ となり、 Fe^{2+} , Fe^{3+} が 50:50 の割合でランダムに占めることになる。

温度の低下とともに、このような電子配置の無秩序さはいずれは消失する筈であり、実際、 $T_v = 120\text{K}$ 以下で一定の電荷の秩序配列が実現し、単位胞はひとつの立方主軸の方向に2倍となることが知られている。以下では、この相転移 (Verwey 転移) 以上の温度での電荷のゆらぎの状態をミクロに特徴づけるモデルとして、molecular polaron model を提出し、中性子散乱実験の結果と比較する。

§2. 中性子散乱実験

Fe_3O_4 の $T > T_v$ での中性子散漫散乱は、Shapiro らによって詳しく研究された。その結果はある程度 schematic に図1に示されている。次の重要な点に直ちに指摘される。

1. 分布の最大値は、低温での新しい週期の値に対応する波数： $k=(\frac{1}{2}00)$ ではなく、 $k=(000)$ にある。
2. 分布の性質は、各逆格子点のまわりでそれぞれ異なる異方性をもつ。
3. 強度の温度依存性は、 $T \sim T_v$ でもそれ程急激ではない。

これらの特徴は、通常相転移点で観測される秩序パラメーターのゆらぎにもとづく臨界散乱とは全く異なるものであり、別の起源が考えられねばならない。我々は、この散乱効果が金属中の不純物が周辺につくり出す局所的な歪み場による散乱 (Huang 散乱とよばれる) に似ていることに着目し、これが Fe_3O_4 の原子価揺動状態に関連した Huang 散乱と考え、以下のように解析した。

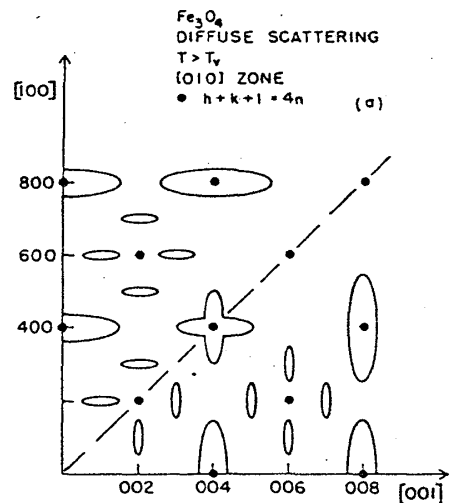


図 1

§3 Molecular Polaron

図2(a)のような Fe 4 site を含むクラスターを単位と考える。対称性から許される分子軌道は、

$$\psi_0 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) : A_1$$

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) \\ \psi_2 &= \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4) \\ \psi_3 &= \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4) \end{aligned} \right\} T_2$$

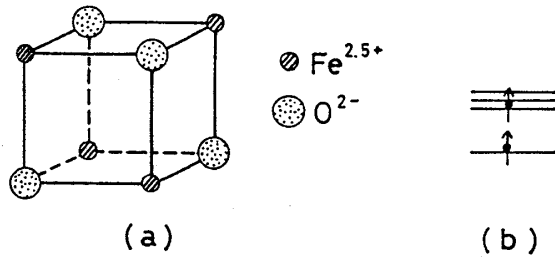


図 2

であり、対応するエネルギー準位は図2(b)のようになっている。平均としてこのクラスター中には2コの電子が配置されるから、図から明らかなように基底状態は3重縮退であり、Jahn-Teller活性である。Jahn-Tellerエネルギーは、3重縮退状態の適当な波動関数を基底とする有効スピン演算子を用いて、

$$H_{JT} = g(\sigma_1 Q_1 + \sigma_2 Q_2 + \sigma_3 Q_3),$$

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

のようにあらわされる。\$Q_1, Q_2, Q_3\$ は局所振動モードの振巾である。これから求められた変形ポテンシャルは、\$(Q_1, Q_2, Q_3)\$ 3次元空間で図3のような正四面体の稜の上に極小値が分布している。結局基底状態では系の変位をあらわす状態ベクトルが、この稜の上を運動している、'ダイナミックJ-T変形'状態である。具体的に、例えば\$Q_1\$軸と正四面体の稜の交点に対応する状態を模式的に示したのが図4である。図の矢印のような局所振動モードと、電子配置パターンが同時に実現している。

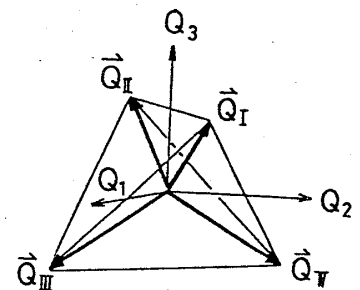


図 3

このような状態は、2電子系が coherent に周囲の酸素イオンの変位によって 'self trap' された自己束縛状態であるから、この観点からは、1電子に関する自己束縛状態である、通常のポラロンが結合した状態、つまり 'molecular polaron' とみることが出来る。\$T > T_c\$ でのマグネタイトの電子状態は、オー近似としてはこのような molecular polaron がランダムに分布した状態であると考えろ。

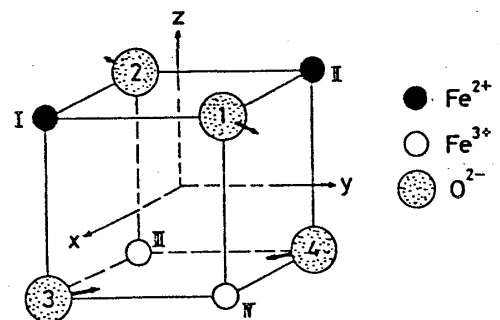


図 4

§4. molecular polaronによる散乱効果

さて、この molecular polaron は当然その周辺に弾性的歪みを誘起する。従って、上に述べたような molecular polaron がランダムに分布しているような状態での波動の散乱を観測すれば、あたかも molecular polaron を不純物中心とするような Huang 散乱が期待される。この Huang 散乱強度は、マグネタイトの弾性定数と、molecular polaron の変位の性質から一義的にパラメーターとして計算することができる。図5に計算結果を示した。図1の schematic な実験結果と大体において一致することがわかるが、更にこのモデルの正当性を検証するため、より細心の注意を拂った詳細な実験を行った。図6、7はそれぞれ (880)、および (840) 周辺の実測の散漫散乱強度分布と、計算値の比較を示している。特に (840) 周辺の分布では、計算の複雑な特徴がよく実測のパターンに一致しているといえる。

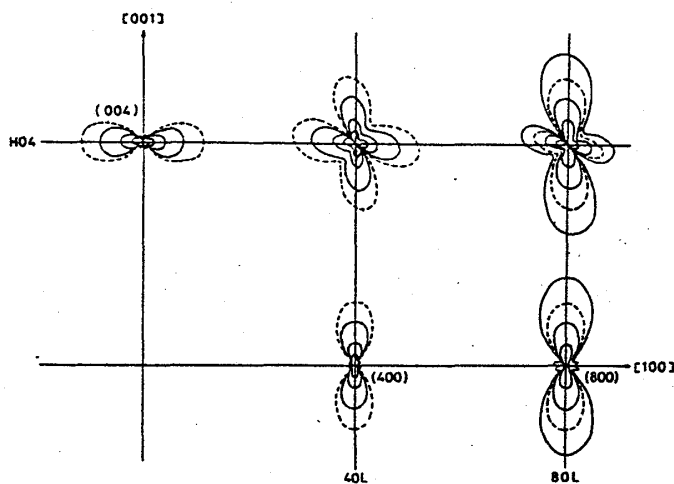


図 5

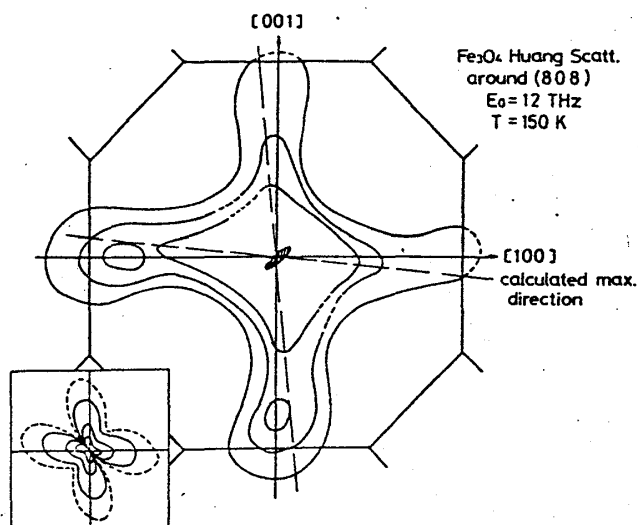


図 6

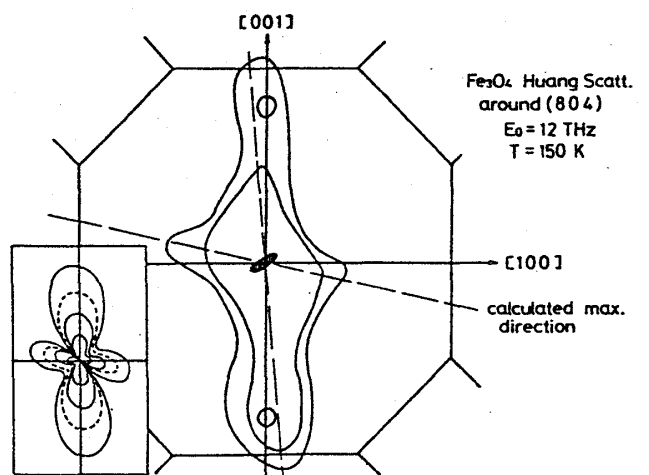


図 7

§5. 結論

以上の結果から、マグネタイトの原子価振動状態は、2電子の束縛状態としての *molecular polaron* が単位となり、おし近似としてはこれらが相関をもたず、全くランダムに分布している状態と考えることができる。

更に、この観測からすると、電荷の秩序化そのものは、これらの *molecular polaron* の間に存在する相互作用によって、協力的に *polaron* ごとに方向に配列する過程であると考えてよいと思われるが、この相互作用の性質や、協力現象そのものはまだしらべられて居らず、次のステップとして重要であると思われる。