

動的平均場理論による

周期的アンダーソン・ホルスタイン模型の研究

—カゴ状物質におけるラットリングと重い電子状態—

2008年3月

新潟大学大学院自然科学研究科

新潟大学附属図書館



1053463461

三本啓輔

# 目次

<b>1</b>	<b>序論</b>	<b>3</b>
1.1	ラットリング	3
1.2	PrOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub> における弾性定数のふるまい	4
1.3	KOs <sub>2</sub> O <sub>6</sub> における比熱の1次相転移	7
1.4	理論	9
1.5	<i>f</i> 電子と局所フォノンとの結合の効果	10
1.6	研究目的	16
<b>2</b>	<b>動的平均場理論</b>	<b>18</b>
2.1	無限大次元格子模型	18
2.2	無擾動グリーン関数	18
2.3	自己エネルギーの局所性	20
2.4	相互作用があるときのグリーン関数	21
2.5	1不純物アンダーソン模型	23
2.6	1不純物アンダーソン模型へのマッピング	23
2.7	厳密対角化法による解法	25
2.8	自己無撞着方程式	25
2.8.1	半円形状態密度の場合	26
2.9	計算手順	27
2.10	局所フォノンと電子が結合した模型	27
2.10.1	局所フォノン	27
2.10.2	電子フォノン相互作用のある不純物模型へのマップ	28
2.10.3	ホルスタイン・ハバード模型	31
<b>3</b>	<b>2次の電子フォノン結合による効果</b>	<b>33</b>
3.1	非調和性を持つポテンシャル中における原子	33
3.2	立方対称性を持つポテンシャル中のイオンの1体問題	33
3.3	対称性のよいカゴに内包された原子が感じる電子フォノン相互作用	35
3.4	模型	36
3.5	計算結果	37
3.6	結論	39
<b>4</b>	<b>四極子揺らぎと動的ヤーンテラーフォノンが結合した効果</b>	<b>52</b>
4.1	動的ヤーンテラーフォノン	52
4.2	<i>f</i> 電子の軌道揺らぎ	53
4.3	模型	54
4.4	計算結果	55
4.4.1	<i>f</i> <sup>1</sup> 状態	55

4.4.2 $f^2$ 状態 . . . . .	58
4.5 結論 . . . . .	61
<b>5  まとめと議論</b>	<b>74</b>
<b>謝辞</b>	<b>77</b>
<b>Appendix A : 拡張電子フォノン結合に対する行列要素</b>	<b>79</b>
<b>Appendix B : 基準振動</b>	<b>82</b>
<b>Appendix C : 立方晶 <math>O_h</math> における電子状態の分裂</b>	<b>88</b>
<b>参考文献</b>	<b>93</b>

# 1 序論

## 1.1 ラットリング

近年、熱電材料の候補としてカゴ構造を持つ化合物の研究が盛んに行われている。その1つとして充填スクッテルダイト化合物が挙げられる。化学式は $RT_4X_{12}$ と書け、Rは希土類元素やアクチノイド元素、アルカリ土類元素 (La, Ce, Pr, Nd, …)、Tは遷移金属 (Fe, Ru, Os, …)、Xはプニクトゲン (P, As, Sb) である。R, T, Xに様々な元素を入れることができ電気的な性質を制御しやすい特徴を持つので金属、半導体、絶縁体、超伝導、強磁性体、反強磁性体などの多々の物性を示す。この物質の構造は12個のプニクトゲンPが作る20面体の比較的大きなカゴの中に希土類元素などのRが内包されており、遷移金属Tがそのカゴを連結しているが、希土類元素を内包したカゴを持つことがこの化合物の特徴である (図1)。また特徴的な構造として空間群が $O_h$ から4回対称軸を除いた $T_h$ 群であり [1]、それはプニクトゲンが構成するカゴに4回対称軸がないためである。伝導性はプニクトゲンのp電子と遷移金属のd電子が混成した伝導バンドが担っている [2]。ゲスト原子である希土類元素は比較的孤立して振動していると考えられる。もともと、非充填スクッテルダイト化合物 $TX_3$  (T: 遷移金属、Co, Rh, Ir, …、X: プニクトゲン、P, As, Sb) は熱電材料として優れていたが、欠点として熱伝導率が大きい [3]。そこで、非充填スクッテルダイト化合物の12個プニクトゲンが構成する比較的大きなカゴの中に希土類元素を充填すると格子寄与による熱伝導率が1桁小さくなり (図2) [4, 5]、 $CeFe_3CoSb_{12}$  が800Kで性能指数 $ZT (= TS^2/\kappa\rho)$ 、T: 温度、S: 熱起電力、 $\kappa$ : 熱伝導率、 $\rho$ : 抵抗率) が1程度になることが報告されている (図3) [4]。他の充填スクッテルダイト化合物やカゴ構造を持つ化合物においても同程度の格子寄与による熱伝導率が観測されている [6, 7]。非充填スクッテルダイト化合物よりも充填スクッテルダイト化合物の方が格子寄与による熱伝導率が1桁小さい要因として、充填された希土類元素の影響が大きいと考えられる。希土類元素は比較的大きなカゴに内包されているために、ゲスト原子である希土類元素がカゴごとに独立に (インコヒーレントに) 運動していると考えられ、このインコヒーレントな運動が音響フォノンを散乱させることにより格子寄与による熱伝導率を低下させ、高温における性能指数 $ZT$ が大きな値を示す要因だと考えられている。インコヒーレントな運動の証拠として、Tl充填スクッテルダイト化合物において低エネルギーの局所アインシュタイン・フォノンが観測されている [8]。

最近、後藤らの超音波実験において充填スクッテルダイト化合物 $ROs_4Sb_{12}$  (R=La, Pr, Nd) やクラスレート化合物 $R_3Pd_{20}Ge_6$  (R=La, Ce, Pr, Nd) において弾性定数の異常が報告され、ゲスト元素の安定点が複数のオフセンターにありゲスト元素がその安定点の間を熱的に飛び越えるラットリングと極低温におけるトンネリングが示唆されている [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15]。また他グループによる超音波

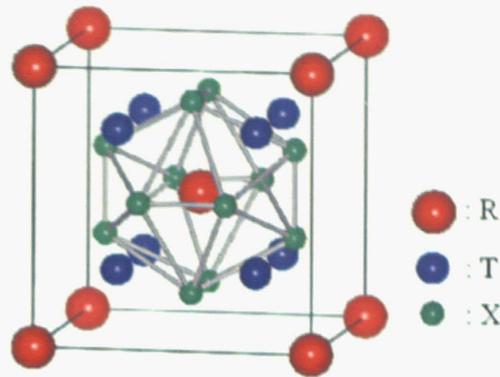


図 1: 充填スクッテルダイト化合物  $RT_4X_{12}$  の結晶構造。赤い球は R (希土類元素、アクチノイド元素、アルカリ土類元素など)、青い球は T (遷移金属元素)、緑色の球は X (プニクトゲン) を示す。12 個の X がカゴを構成し、そのカゴに R が内包されている。

実験において充填スクッテルダイト化合物  $ROs_4Sb_{12}$  ( $R=Ce, Sm$ ) や  $LaFe_4P_{12}$  に同様なふるまいが観測されている [16, 17, 18, 19]。さらにカゴ構造を持つ化合物である  $\beta$  パイロクロア酸化物  $AOs_2O_6$  ( $A: \text{アルカリ元素, K, Rb, Cs}$ ) [20, 21, 22] や  $X_8Ga_{16}Ge_{30}$  ( $X: \text{Eu, Sr, Ba}$ ) [23, 24, 25, 26]、ゲルマニウム・クラスレート化合物 [27, 28, 29] などにおいてラットリングが議論されている。カゴ構造を持つ化合物において、ラットリングの議論が一般的になりつつあり拡がりを見せている。しかし、様々なカゴ構造を持つ化合物において、様々な実験手法により、ラットリングが議論されてきたがゆえに、ラットリングの定義が曖昧になってきている。本論文では広い意味で使われる『非調和性の強い振動』をラットリングと定義し、本研究におけるテーマとする。

## 1.2 $PrOs_4Sb_{12}$ における弾性定数のふるまい

まず、精力的に調べられてきた  $PrOs_4Sb_{12}$  を紹介する。この物質は Pr 化合物で初めての重い電子超伝導体を示す物質である。電子比熱係数は  $\gamma = 750 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ 、超伝導転移温度は  $T_c = 1.85 \text{ K}$ 、超伝導転移温度における比熱の飛びは  $\Delta C/T_c \sim 500 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$  である [30]。この重い電子状態の起源はまだ明らかにされていない。まず、結晶場は中性子散乱実験により、 $\Gamma_1 - \Gamma_4^{(2)}(8\text{K}) - \Gamma_4^{(1)}(135\text{K}) - \Gamma_{23}(205\text{K})$  と決定されている [31, 32]。つまり基底状態は  $\Gamma_1$  一重項であり、従来の Ce や U を含む金属間化合物における重い電子状態の起源である磁氣的相互作用では説明できない。また  $SmOs_4Sb_{12}$  において磁場に鈍感な重い電子状態 (電子比熱係数:  $\gamma = 820 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}^2$ ) が観測されていることから [33]、いくつかの充填スクッテルダイト化合物では起源が従来の磁氣的な相互作用ではない重い電子状態が現れて

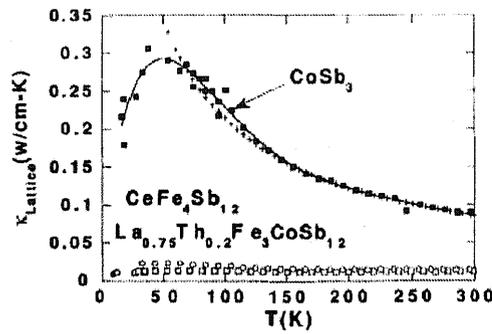


図 2:  $\text{CoSb}_{12}$  (■) と  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  (○)、 $\text{La}_{0.75}\text{Th}_{0.2}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$  (□) の格子寄与による熱伝導率の温度依存性。×は  $1/(A+BT)$  ( $A=1.176 \text{ cmK/W}$ 、 $B=0.0348 \text{ cm/W}$ ) をプロットしたもの。実線は  $\text{CoSb}_{12}$  のガイドライン [4]。

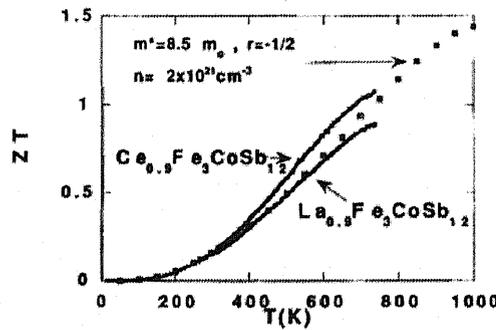


図 3:  $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$  と  $\text{La}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$  の性能指数  $ZT$  の温度依存性 [4]。

いること考えられる。そこで、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  が示す重い電子状態の起源として電子フォノン相互作用が挙げられる。そこで先に述べた充填スクッテルダイト化合物の特徴である非調和性の強い振動であるラットリングが重要な点となる。

超音波実験による弾性定数の測定から 30K 付近において  $(C_{11} - C_{12})/2$  モードに超音波振動数依存性を持つステップ (超音波分散) が観測されるが、 $C_{44}$  モードにはその異常が見られない (図 5) [9]。そこで  $\Gamma_3(E_g)$  対称性を持つ 2 つの振動モード ( $E_{gu}$ 、 $E_{gv}$ ) が寄与していると考えられる。また充填スクッテルダイト化合物  $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$  において、希土類元素が Ce を除く La、Pr、Nd、Sm のときに超音波分散が観測されている [9, 11, 15, 17, 18]。 $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$  は 10K 程のエネルギー・ギャップを持つ半導体だが、それ以外の化合物は金属であるために、伝導電子の存在が重要になることが分かる。そこで、超音波分散をしめす起源として、伝導電子と局所フォノンとの結合が重要になると考えられる。

超音波分散のあらわれる温度領域より低温では超伝導転移温度までソフト化が観測される。結晶場がソフト化に与える効果は 3K までであり、それより低温では

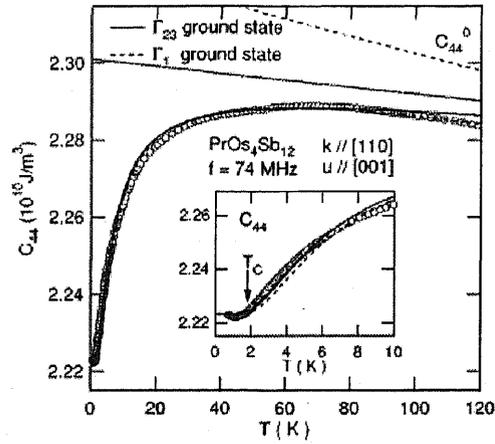
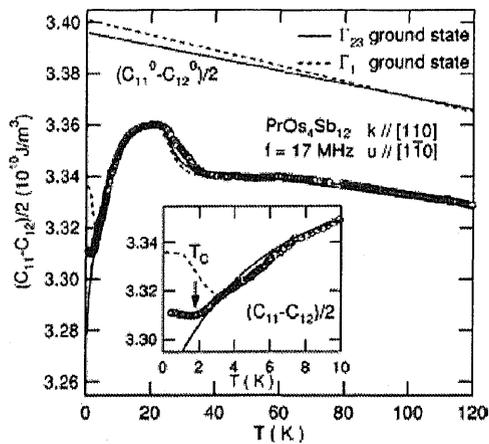


図 4:  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  の弾性定数  $(C_{11}-C_{12})/2$  の温度依存性 [9]。 図 5:  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  の弾性定数  $C_{44}$  の温度依存性 [9]。

ハード化に転じるので、3K以下のソフト化には結晶場以外の影響が働いていると考えられる(図6) [10]。また充填スクッテルダイト化合物  $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$  において、希土類元素がLaを除くCe、Pr、Nd、Smのときに大きなソフト化が観測されている [9, 10, 11, 16, 17, 18]。Ce、Pr、Nd、Smは4f電子を持つことから、大きなソフト化には4f電子の存在が重要になることが分かる。そして、このソフト化にもラットリングの機構が関連していると示唆されている。超音波実験は試料に超音波をあてることにより格子歪みを生じさせ、それに誘起された四極子感受率を観測しているので、四極子感受率とラットリングが結合した効果が余分なソフト化を示す起源になるのではないかと推測される。またLaをゲスト原子として内包する充填スクッテルダイト化合物  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  やクラスレート化合物  $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  においてもソフト化が起こることが報告されているが [15, 13, 14]、ソフト化の大きさが4f電子を持つゲスト原子のものに比べ、かなり小さいのでここでは起源が異なるものとして、本研究における対象からは外す(しかし、 $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$ は $(C_{11}-C_{12})/2$ モードに、また $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ は $C_{44}$ モードにのみソフト化が観測されることから、ラットリングが関連していることは推測される)。また非弾性中性子散乱実験によりPrの振動によるソフト化が観測されている [34]。

ここで重要なことは超音波分散はCeを除く充填スクッテルダイト化合物において、ソフト化はLaを除く充填スクッテルダイト化合物において観測される傾向がある。これより超音波分散には伝導電子が、ソフト化には4f電子が重要な役割を果たしていることが示唆される。また希土類元素がLaやPrであるときに遷移金属元素がFeやOsである場合に超音波分散が観測される傾向があるので、Feの3d電子やOsの5d電子がフェルミエネルギー付近に準位がありRuの4電子はそれよりも深いエネルギーのところにあることから、d電子が寄与する伝導バンドが重要

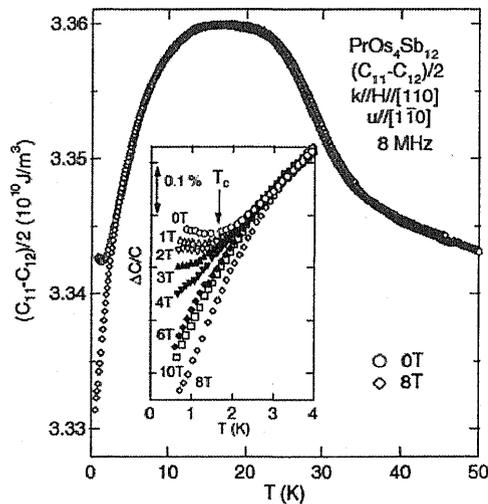


図 6:  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  の 0T と 8T に対する弾性定数  $(C_{11} - C_{12})/2$  の温度依存性 [10]。挿入図は様々な磁場をかけた場合のもの。

な役割を果たしていることが伺える。実際、 $\text{LaX}_4\text{Sb}_{12}$  における格子寄与による熱伝導率の遷移金属依存性が調べられており、Os、Fe、Ru の順に小さい [7]。

しかしながら、中性子回折実験において高温では Pr がオフセンター運動しているのに対し、超音波分散を示すような低温領域では非調和性を持ちつつもオンセンター運動しているという解析があり [35]、ラットリングに対しコンセンサスを得られていない。

### 1.3 $\text{KOs}_2\text{O}_6$ における比熱の 1 次相転移

$\beta$  パイロクロア酸化物  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) もカゴ構造を持つ化合物である。Os が正 4 面体をつくり、さらにその正 4 面体が大なる正 4 面体を作りカゴを構成し、アルカリ元素はそのカゴに内包される。また O は Os と 8 面体を構成しているので、 $\beta$  パイロクロア酸化物は  $\text{OsO}_6$  が構成する 4 面体を作るカゴに、ゲスト原子であるアルカリ元素が内包された構造となっている (図 7)。バンド計算より伝導性は  $\text{OsO}_6$  のネットワークが担っており、アルカリ元素 K はほとんど孤立している [?]。

廣井らにより  $\beta$  パイロクロア酸化物  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) における比熱、磁化率、抵抗率が調べられた [20, 36, 37, 38]。 $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  や  $\text{CsOs}_2\text{O}_6$  における比熱は  $T^5$  に比例し異常な格子寄与を示している。そして抵抗率のふるまいは高温側で上に凸の関数に、低温側で  $T^2$  に比例し、中間温度はクロスオーバーしている。そして、 $\text{KOs}_2\text{O}_6$  のふるまいは顕著である。比熱は 2 段転移を示す (図 8)。1 つは超伝導転移であり、ゼロ磁場における超伝導転移温度は  $T_c = 9.6\text{K}$  である。2 つ目の

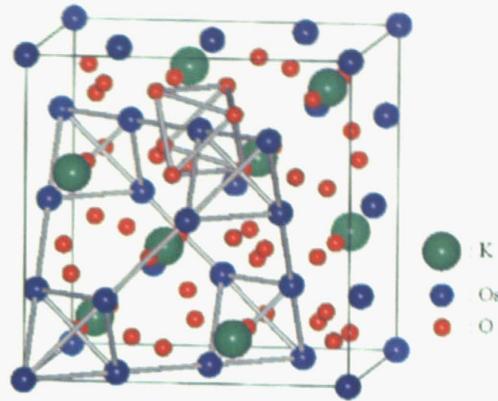


図 7:  $\beta$ -パイロクロア化合物  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  の結晶構造。赤い球は K、青い球は Os、緑色の球は O を示す。8 面体  $\text{OsO}_6$  がコーナーシェアしてカゴを構成し、そのカゴに K が内包されている。

転移は比熱の発散が見られる 1 次相転移である。しかもこの相転移は磁場に鈍感である (図 9)。また抵抗率は 2 番目の相転移点  $T_p$  よりも高温側では上に凸の関数に、低温側で  $T^2$  に比例する。このふるまいは Rb や Cs の場合のクロスオーバーと対照的である。2 番目の相転移の起源として、ラットリングが議論されている。相転移点  $T_p$  よりも高温では K が非調和性を持った振動をして電子とフォノンが強結合することにより抵抗率が温度に対して上に凸のふるまいを示すのに対し、 $T_p$  よりも低温側ではラットリングが停止して調和振動するので抵抗率は温度に対して  $T^2$  に比例する通常のふるまいを示すと考えられている。

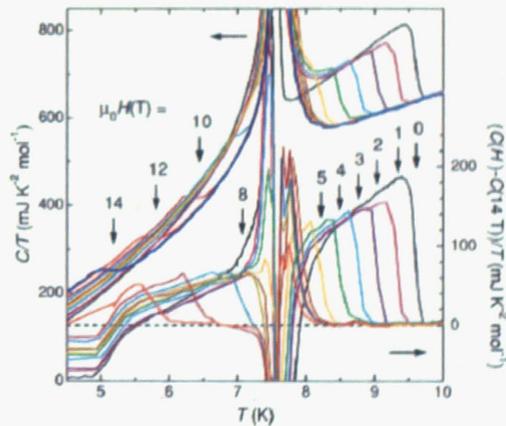


図 8: 様々な磁場に対する  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  における  $C/T$  または  $(C(H) - C(14T))/T$  の温度依存性 [20]。

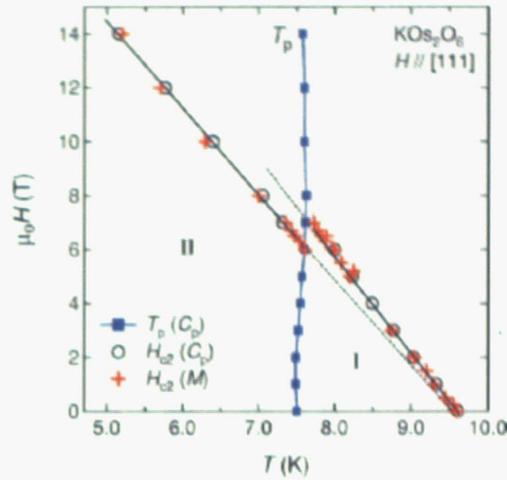


図 9: 磁場と温度に対する  $\text{KO}_2\text{O}_6$  の相図。○は比熱により決められた  $H_{c2}$ 、+は磁化率により決められた  $H_{c2}$ 、■は2番目の相転移に対応する比熱のピークの位置 [20]。

#### 1.4 理論

超音波実験において観測される充填スクッテルダイト化合物の弾性定数は

$$C_{\Gamma} = C^0 \left( \frac{T - T_c}{T - \Theta} \right) - \frac{N g_{\Gamma}^2 \chi_{\Gamma}}{1 - g_{\Gamma}^2 \chi_{\Gamma}} - \frac{C_{\infty} - C_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1)$$

という式を用いて解析されている。ここで、緩和時間  $\tau$  は、特性パラメータ  $\tau_0$ 、 $E_{\text{ex}}$  を用いて、

$$\tau = \tau_0 \exp [E_{\text{ex}}/k_B T] \quad (2)$$

で与えられる。式 (2) 第1項はトンネリング、第2項は結晶場、第3項はラットリングによる寄与をそれぞれ示す。第3項は超音波分散を記述するのだが、この項の起源はよく分かっていない。この項は Cox らにより考えられている [39]。2レベル模型のようにオフセンターの安定点があるならば、イオンがその安定点間を熱的にポテンシャル障壁を飛び越えて運動するはずであり、その緩和時間は式 (2) のように表され、ポテンシャル障壁を熱的に飛び越えられないような低温領域ではトンネリングを生じ、安定点間を遷移すると述べている。構造相転移を示す A15 化合物 [40] に対して、2レベル模型における局所フォノンと伝導電子との強結合により、オフセンター型ポテンシャルが生じることが議論され [41, 42, 43]、充填スクッテルダイト化合物  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$  を念頭に拡張された4レベル模型を用いて重い電子状態が議論されている [44]。オフセンター運動を支持するものとして、1つは Dahm らによる NMR における縦緩和  $1/T_1 T$  の解析が挙げられる [45]。まず  $\beta$  パイロクロア酸化物  $\text{KO}_2\text{O}_6$  における K サイトの縦緩和  $1/T_1 T$  が高磁場において超

伝導転移すると急激に減少することが報告され、ラットリングが議論されている [46]。Dahm らはオフセンター運動を仮定するとその  $1/T_1T$  のふるまいは説明できるとしている [45]。また充填スクッテルダイト化合物  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  においてもこの手法が適用され、 $1/T_1T$  のふるまいをうまく説明している [47]。

服部らは局所フォノンが伝導電子と相互作用しさえすれば音響フォノンと局所フォノンとの結合により超音波分散が説明できると述べている [48]。このときの局所フォノンは調和ポテンシャル中で振動していると考えてよく、オフセンターポテンシャルは必要ないとしている。先に低温における  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  の Pr の運動として、超音波実験におけるオフセンター運動の支持と中性子散乱におけるオンセンター運動の支持がありコンセンサスを得られていないと述べたが、超音波分散における理論でも Cox らによるオフセンター運動の提案と服部らによるオンセンター運動の支持があり、コンセンサスを得られていない。

また、 $f$  電子の軌道縮退とフォノンの縮退の効果を  $f$  電子の軌道揺らぎと格子歪みによる動的ヤーンテラーモードとの結合により議論されている [49]。縮退した動的ヤーンテラーモードと  $f$  電子の軌道揺らぎが結合すると極低温でも縮退したままでエントロピーが残る。そこで縮退した動的ヤーンテラーモードに非調和性を導入することで、ある温度  $T_K$  において比熱の飛びが見られ、そこでエントロピーを放出する。つまり、 $T_K$  よりも高温では、オフセンターにできた断熱ポテンシャルの安定部を縮退したフォノンが時計回りと反時計回りに回転しているが、エントロピーを放出した  $T_K$  よりも低温では非調和性により断熱ポテンシャルが歪み縮退が解け、熱的な振動であるラットリングは停止する。

格子系における第一原理計算が充填スクッテルダイト化合物  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  や  $\beta$  パイロクロア酸化物  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  において行われている [50, 51, 52]。充填スクッテルダイト化合物  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  では断熱近似の範囲内で La や Ce はほぼ調和ポテンシャル中で振動していると考えられる (図 10)。一方、動的な電子格子相互作用を考慮した第一原理計算では、 $\beta$  パイロクロア酸化物  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  の K が底の平らな非調和ポテンシャル中で振動していると考えられている (図 11)。第一原理計算の結果から、ラットリングは『動的な』電子格子相互作用が重要な役割を果たしていると考えられる。

## 1.5 $f$ 電子と局所フォノンとの結合の効果

充填スクッテルダイト化合物  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  において示唆されるラットリングは、Pr の持つ  $f$  電子と Pr の局所振動との結合の効果を知ることが必要である。過去に伝導電子と局所フォノンとの結合の効果は、構造相転移を示す A15 化合物 [40] に対して調べられてきてきた [41, 42, 43, 53]。しかし、 $f$  電子と局所フォノンとの結合の効果はほとんど調べられていない。まずは  $f$  電子の電荷揺らぎと局所フォノンとの結合の効果を基礎的な問題として調べることにした。そこで Pr の持つ  $f$  電子はクーロン相互作用も重要な役割を果たすと考えられるので、電子フォノン相互

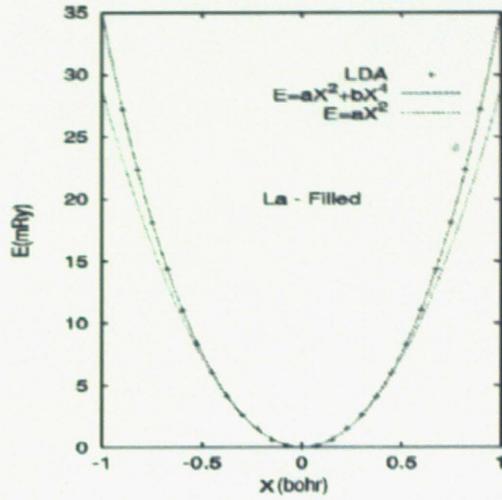


図 10: 第一原理計算における  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  の La 変位 ([100] 方向) に対するエネルギー [50]

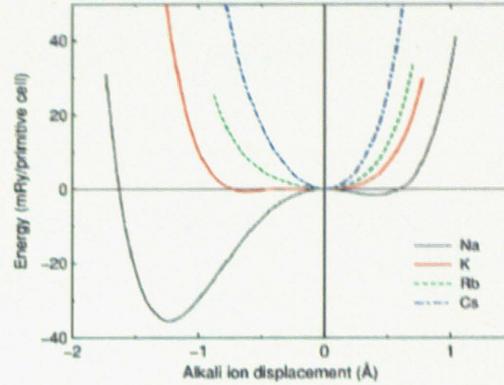


図 11: 非断熱効果を取り入れた第一原理計算におけるアルカリ元素変位 ([111] 方向) に対するエネルギー [51]

作用と電子間クーロン相互作用を同時にかつコンシステントに取り扱うことのできる動的平均場理論を用いて、周期的アンダーソン・ホルスタイン模型における電子状態とフォノン状態を調べた [54, 55, 56, 57]。

ハミルトニアンは以下のように書ける。

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \epsilon_f \sum_{i\sigma} f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + V \sum_{i\sigma} (f_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \text{h.c.}) + U \sum_i n_{fi\uparrow} n_{fi\downarrow} + \omega_0 \sum_i b_i^\dagger b_i + g \sum_i (b_i^\dagger + b_i) \sum_\sigma (n_{fi\sigma} - \langle n_{fi\sigma} \rangle) \quad (3)$$

ここで、 $c_{i\sigma}^\dagger$  ( $f_{i\sigma}^\dagger$ ) はサイト  $i$  にいるスピン  $\sigma$  を持つ伝導電子 ( $f$  電子) の生成演算子であり、 $n_{fi\sigma} = f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma}$  とし、 $b_i^\dagger$  はサイト  $i$  にいる局所フォノンの生成演算子である。 $\epsilon_{\mathbf{k}}$  は伝導電子のエネルギー分散で状態密度として半径 1 の半円形を持つ伝導電子を仮定する。 $\epsilon_f$  は  $f$  電子のエネルギーレベルである。 $V$  は伝導電子と  $f$  電子との混成を与える。 $\omega_0$  は局所フォノンの振動数である。相互作用は電子間クーロン相互作用と電子フォノン相互作用を両方、考慮する。 $U$  を  $f$  電子間クーロン相互作用とする。電子フォノン相互作用はフォノンの振動と  $f$  電子の電荷揺らぎによる結合強度  $g$  で結合したを考慮する。電子間クーロン相互作用に関して、 $f$  電子は同一サイトに 2 重占有しないように、つまりお互いを避けあうように運動する。電子フォノン相互作用項に関して、 $(b_i^\dagger + b_i)$  は古典論的に格子変位  $X_i$  とおけるので、 $f$  電子の電荷揺らぎ  $\sum_\sigma (n_{fi\sigma} - \langle n_{fi\sigma} \rangle)$  が増大すると格子は負の方向へ、 $f$  電子の電荷揺らぎ  $\sum_\sigma (n_{fi\sigma} - \langle n_{fi\sigma} \rangle)$  が減少すると格子は正の方向へ振動し、エネルギーを得しようとする。

電子間クーロン相互作用や電子フォノン相互作用が重要な模型において、有効

な計算手法は動的平均場理論 [58] である。動的平均場理論は 2 章で詳しく説明するが、利点として

- i) 無限大次元において厳密であり、3 次元系においても良い近似になる
- ii) 自己エネルギーは無限大次元において波数依存性が無視できる  
(つまり局所的な相互作用を取り扱う)
- iii) 格子模型を数値的に厳密解の得ることのできる有効 1 不純物模型にマップして自己無撞着に解く
- iv) 2 つの相互作用を同時にコンシステントに取り扱うことが可能

が挙げられる。周期的アンダーソン・ホルスタイン模型 (3) 式は  $f$  電子間の局所クーロン相互作用と  $f$  電子と局所フォノンとの局所電子フォノン結合を取り扱うので動的平均場理論を用いるのが適している。

そこで、伝導電子のバンド幅を  $W = 1$ 、局所フォノンの振動数  $\omega_0$  を  $\omega_0 = 0.05$ 、 $cf$  混成  $V$  を  $V = 0.2$  とし、ハーフ・フィリング ( $n_f = n_c = 1$ ) において、電子フォノン結合強度  $g$  依存性を調べた。図 12 に繰り込み因子  $Z$ 、二重占有率  $d$ 、格子の平均 2 乗変位  $\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0$ 、フォノンの最低励起スペクトル  $\tilde{\omega}_0 / \omega_0$  を示す。

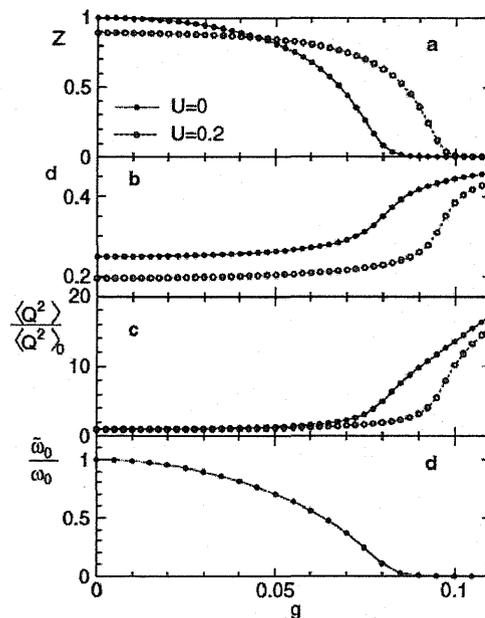


図 12:  $U = 0$  (●)、 $0.2$  (○) に対する繰り込み因子  $Z$  (a)、二重占有率  $d$  (b)、格子の平均 2 乗変位  $\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0$  (c)、フォノンの最低励起スペクトル  $\tilde{\omega}_0 / \omega_0$  (d) の電子フォノン結合強度  $g$  依存性 [54, 57]。

図 12 (a) の繰り込み因子  $Z$  が示すように電子フォノン結合強度  $g$  が増大すると、繰り込み因子は減少し有効質量  $m^*/m = 1/Z$  が増大することが分かる。 $g \geq g_c \sim 0.085$  において、有効質量が  $m^*/m \gg 100$  となるような重い電子状態が現れる。 $\omega_0 \gg W$  であるとき、電子フォノン結合強度は有効引力相互作用  $|U_{\text{eff}}| \sim \frac{2g^2}{\omega_0}$  に変換できるので (今は局所フォノンのエネルギーが低エネルギーの場合を考慮していて、 $\omega_0 < W$  であるが)、 $|U_{\text{eff}}| \sim 0.29$  と見積もることができ、伝導電子のバンド幅に対してかなり小さい電子フォノン相互作用の大きさにより重い電子状態が出現することが分かる。また図 12 (b) に示すように二重占有率  $d$  が  $g \geq g_c$  において急激に増大していることが分かる。二重占有率  $d$  は電荷揺らぎ  $\langle (n_{f\sigma} - \langle n_{f\sigma} \rangle)^2 \rangle$  とハーフ・フィリングにおいて  $2d = \langle (n_{f\sigma} - \langle n_{f\sigma} \rangle)^2 \rangle$  という関係があるので、電荷揺らぎが電子フォノン相互作用により増強されることが分かる。また格子系の物理量として、図 12 (c) に示すように格子の平均 2 乗変位  $\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0$  も  $g \geq g_c$  において急激に増大していることが分かる。 $g \sim g_c$  において、格子は零点振動のおよそ 3 倍もの大きさで大きく揺らいでいる。図 12 (d) はフォノンの最低励起スペクトルの電子フォノン結合強度  $g$  依存性を示す。 $g = 0$  のときは調和振動子として  $\omega_0 = 0.05$  にスペクトルが 1 本だけあるのだが、電子フォノン結合を大きくするとフォノンの振動数は繰り込まれ、最低励起スペクトル  $\tilde{\omega}_0$  は低エネルギー側へシフトし  $g \sim g_c$  において、 $\tilde{\omega}_0 \approx 0$  となるソフト化が現れる。つまり、 $f$  電子の電荷揺らぎと格子の変位が結合した電子フォノン相互作用を考慮することにより、強結合系において大きな格子の平均 2 乗変位と異常なソフト化を伴った重い電子状態が出現することが分かった。

この重い電子状態には大きな格子の変位を伴っているので、強結合領域において、イオンの有効ポテンシャルが調和ポテンシャルから変形していると思われる。そこで、イオンの変分波動関数がある形に仮定し、イオンの感じる有効ポテンシャルを議論する [59]。イオンの変分波動関数は 3 章と 4 章で詳しく説明するが、以下の様に仮定する。

$$|\Psi_v(Q)|^2 = A \exp \left[ - \left( Bq^2 + Cq^4 + Dq^6 + Eq^8 \right) \right] \quad (4)$$

$$q \equiv Q/Q_0$$

変分パラメータ  $A, B, C, D, E$  は、

$$\langle Q_v^{2n} \rangle = \int Q^{2n} |\Psi_v(Q)|^2 dQ \quad (5)$$

$$(n = 0, 1, 2, 3, 4)$$

が動的平均場理論により得られた  $\langle Q^{2n} \rangle$  を再現するように決める。それにより得られたイオンの感じる有効ポテンシャルは図 13 のように表される。イオンの感じる有効ポテンシャルは  $g = 0$  のときは調和ポテンシャルだが、 $f$  電子と局所フォノンが結合することによりイオンが  $f$  電子に引きづられ、 $g \sim g_c$  で底の平らな形へ変形し、さらに結合強度  $g$  が大きくなるとオフセンター型ポテンシャルへと変形することが分かった。

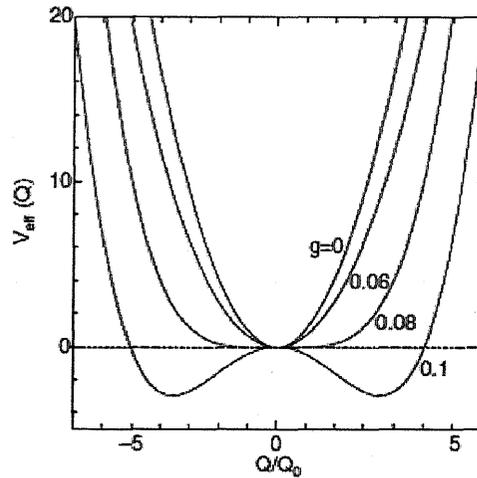


図 13:  $U = 0$ におけるイオンの感じる有効ポテンシャルの電子フォノン結合強度  $g$  依存性 [54, 57]。

次に電子フォノン相互作用による電子間の有効引力相互作用の大きさを求めた (図 14)。局所フォノンと直接、結合している  $f$  電子間の有効引力相互作用は格子平均 2 乗変位に比例して増大する一方、伝導電子間の有効引力相互作用は  $g \sim g_c$  において、つまりイオンの感じる有効ポテンシャルの底が平らなときに最大となる。その結果、有効ポテンシャルの底が平らなときに超伝導転移温度が最も高くなることが予想されることが分かった。

周期的アンダーソン模型は  $cf$  混成  $V$  によりハーフ・フィリングでは近藤半導体になる。 $cf$  混成  $V$  により開いた混成ギャップが相互作用により  $Z$  倍だけ繰り込まれて小さくなる。ここで、 $Z$  は繰り込み因子を示す。すなわち、上記における有効質量の議論は本来、正確ではない。そこで、(3) 式では  $f$  電子は準位としておいたが、伝導電子と同じ分散をある割合で持たせることにより、半金属状態にすることができる。 $f$  電子にバンド分散を持たせたハミルトニアンは、

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} (\epsilon_f + \alpha \epsilon_{\mathbf{k}}) f_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} f_{\mathbf{k}\sigma} + V \sum_{i\sigma} (f_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} + \text{h.c.}) + U \sum_i n_{fi\uparrow} n_{fi\downarrow} + \omega_0 \sum_i b_i^{\dagger} b_i + g \sum_i (b_i^{\dagger} + b_i) \sum_{\sigma} (n_{fi\sigma} - \langle n_{fi\sigma} \rangle) \quad (6)$$

と表される。ここで、 $\alpha = t_f/t_c$  は  $f$  電子に持たせた伝導電子の状態密度のエネルギー幅の割合である。図 15 に  $f$  電子の状態密度の  $\alpha$  依存性を示す。 $\alpha \geq 0.04$  において、エネルギー・ギャップがつまり半金属状態になることが分かる。

$f$  電子にバンド分散を持たせた周期的アンダーソン模型における  $f$  電子の繰り込み因子  $Z$  の  $g$  依存性を図 16 に示す。 $\alpha = 0$  のとき、つまりエネルギー分散を持っていないときの  $f$  電子の繰り込み因子よりも  $\alpha \geq 0.04$  のとき、つまり半金属状態のときの  $f$  電子の繰り込み因子の方が小さい。 $f$  電子にわずかにエネルギー分散

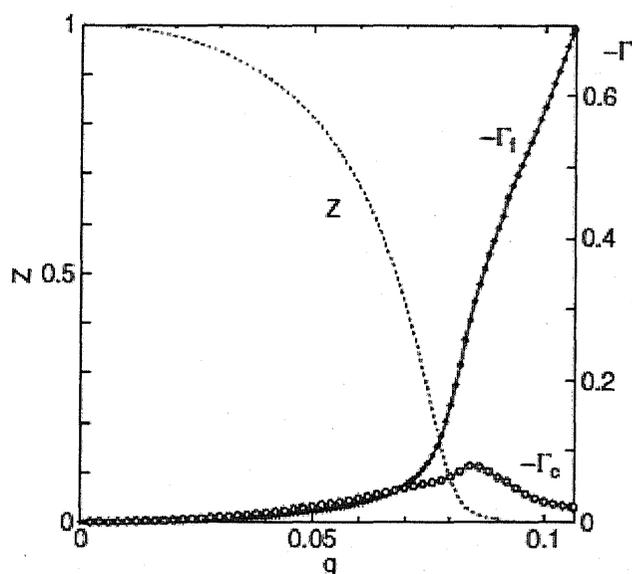


図 14:  $U = 0$ における伝導電子 (○) と  $f$  電子 (●) の有効引力相互作用の電子フォノン結合強度  $g$  依存性 [54, 57]。

を持たせることにより電荷揺らぎに起因する繰り込みの効果が増強され、半導体における繰り込み因子のふるまいと金属状態におけるそのふるまいとほぼ同様のふるまいとして議論可能なことが分かった。そのため、本研究では簡単のため半導体であるハーフ・フィリングにおける周期的アンダーソン・ホルスタイン模型における繰り込み因子を金属状態の繰り込み因子として議論する。

また、ドーピング依存性を調べた。その結果、電子フォノン相互作用による重い電子状態は  $f$  電子数の広い領域で実現する (図 17) が、電子間クーロン相互作用による重い電子状態はハーフ・フィリング近傍のみでしか実現しない (図 18) ことが分かった [56, 57]。ハーフ・フィリングのとき、電子は斥力の電子間クーロン相互作用により動けなくなる。しかしハーフ・フィリングから電子数を減らすと空のサイトができるために電子がその空のサイトに動くことができるようになるので、電子は軽くなる。一方、電子フォノン相互作用は電子のフィリングに関係なく作用するので  $f$  電子数の広い領域で電子フォノン相互作用による重い電子状態が実現する。

過去の研究において、以上のようなことが  $f$  電子の電荷揺らぎと局所フォノンとの結合を考慮した電子フォノン相互作用による電子状態やフォノン状態への効果として分かった。

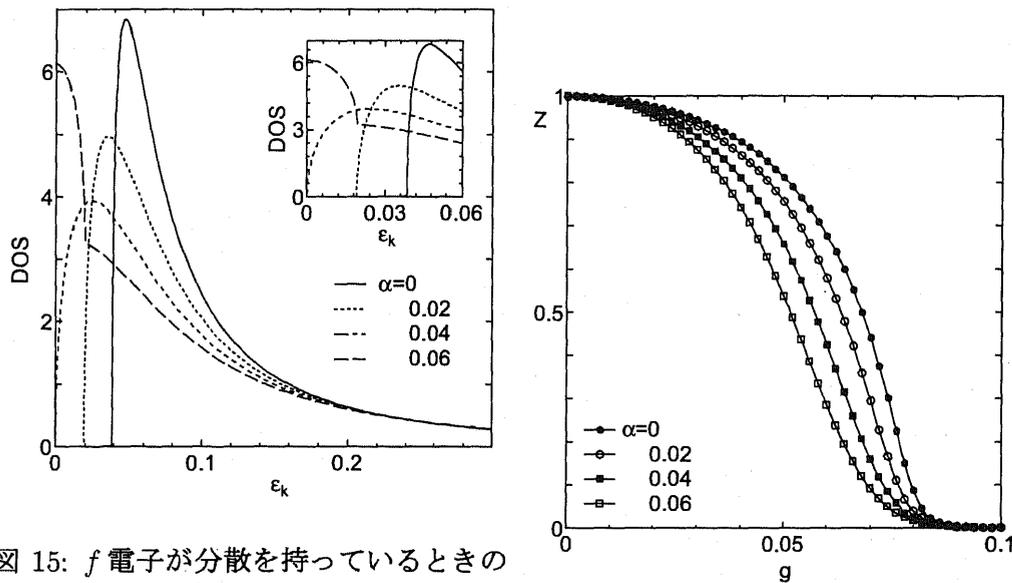


図 15:  $f$  電子が分散を持っているときの周期的アンダーソン模型における  $f$  電子の状態密度 ( $W = 1$ ,  $V = 0.2$ ,  $\epsilon_f = 0$ , 図 16: 様々な  $\alpha$  に対する繰り込み因子  $Z$  ( $\alpha = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ )。挿入図は  $f$  の電子フォノン結合定数  $g$  依存性 [57]。エルミエエネルギー近傍における状態密度 [57]。

## 1.6 研究目的

1.4 節で述べたように、オフセンターの安定点を仮定した不純物模型を用いて電子フォノン相互作用による効果が議論されてきたが [41, 42, 43, 44, 59]、一方で、断熱近似の範囲内における第一原理計算では、ゲスト原子の感じる有効ポテンシャルはオンセンター型である。そこで、オフセンター型ポテンシャルの起源を非断熱効果を取り入れて調べる必要がある。そしてカゴ構造を持つ化合物は局所フォノンと結合したカゴが周期的に並んでいるので、格子模型で調べる必要がある。

また電子間クーロン相互作用の効果は準粒子に繰り込み、電子フォノン相互作用による効果に注目されてきたが [41, 42, 43, 44, 53, 59]、実際の系においては電子間クーロン相互作用と電子フォノン相互作用を同時に扱うことが必要である。

これまでの研究において、 $f$  電子と局所フォノンが結合した効果を格子模型である周期的アンダーソン・ホルスタイン模型を電子間クーロン相互作用と電子フォノン相互作用を同時にコンシステントに取り扱うことのできる動的平均場理論を用いて調べたが [54, 55, 56, 57]、これまで議論された模型は単一軌道模型のため電子間クーロン相互作用と電子フォノン相互作用が競合する模型であり、希土類元素の  $f$  電子が持つ軌道縮退の効果を取り入れることが必要である。

また、最も単純化した電子フォノン相互作用を考慮しているために電子フォノン相互作用における格子変位はゲスト原子の振動を記述していなかったために、ゲ

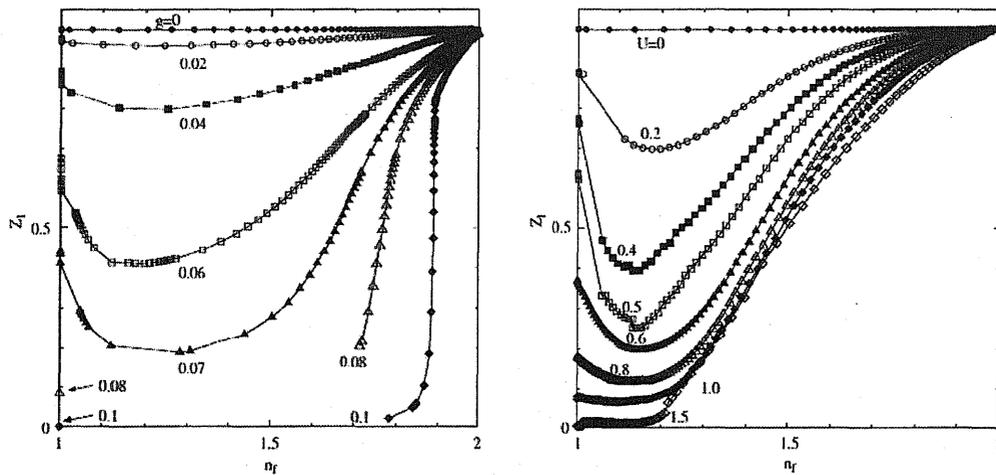


図 17: 様々な電子フォノン相互作用  $g$  に対する繰り込み因子  $Z$  の  $f$  電子数  $n_f$  依存性 [56, 57]      図 18: 様々な電子間クーロン相互作用  $U$  に対する繰り込み因子  $Z$  の  $f$  電子数  $n_f$  依存性 [56, 57]

スト原子とカゴ状の電子が結合する効果を記述する電子フォノン相互作用を調べる必要がある。対称性の高いカゴに内包されたゲスト原子の振動とカゴ上の電子の電荷揺らぎとの結合を考慮すると、格子変位の1次に対する電子フォノン相互作用は対称性により消えるので、格子変位の2次と電子の電荷揺らぎが結合した電子フォノン相互作用を調べる。

さらに超音波実験において  $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$  ( $R=\text{La, Pr, Nd, Sm}$ ) では超音波分散が  $(C_{11}-C_{12})/2$  モードにのみ現れるので局所フォノンが2重に縮退し [9, 11, 15, 17]、 $\text{RPd}_{20}\text{Ge}_6$  ( $R=\text{La, Ce, Pr, Nd}$ ) では超音波分散が  $C_{44}$  モードのみに現れるので局所フォノンが3重に縮退していること [12, 13, 14] が報告されているので、局所フォノンの縮退の効果を取り入れる必要がある。

そこで、本研究では、まず第一にゲスト原子の振動を考慮した電子フォノン相互作用を考慮し、それによる重い電子状態とイオンの感じる有効ポテンシャルの変形を調べ、超音波実験と中性子回折実験との間の一見、矛盾するような実験結果を考察する。次に、電子間クーロン相互作用と電子フォノン相互作用が競合しないような縮退した局所フォノンが結合した多軌道格子模型において、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  において現れる大きなソフト化の起源を調べることが2つ目である。

論文構成は2章で計算手法である動的平均場理論について、3章で超音波分散の現れる領域に注目した2次の電子フォノン相互作用の効果について、4章で結晶場の効果のみでは説明できない低温のソフト化に注目した  $f$  電子の軌道揺らぎと動的ヤーンテラーモードと結合した効果について、5章でまとめと議論を述べる。

## 2 動的平均場理論

対象とする現実の系は空間次元3次元における多電子系である。しかし、3次元系において、量子力学的多体問題を解くことは一般に困難である。一方、空間次元無限大の系では、自己エネルギーの波数依存性がないために、正確な解を得ることが可能である。得られた無限大次元の結果から3次元系におけるふるまいを第0近似として得ることができる。空間次元無限大において厳密となる理論が動的平均場理論である [58]。

### 2.1 無限大次元格子模型

空間次元無限大の格子模型を解くことは有効媒質中の1不純物アンダーソン模型を解くことと等価になる [60, 61, 62]。この理論は、無限大次元ハバード模型に注目され、モット金属絶縁体転移を生じることが確認された。

### 2.2 無摂動グリーン関数

この節では電子の無摂動（相互作用のない）温度グリーン関数を考える。スピンの添字は簡単のために省略する。サイト表示では、

$$G_{ij}^0(\tau) \equiv -\langle T_\tau c_i(\tau) c_j^\dagger \rangle_0 \equiv \langle i | G(\tau) | j \rangle \quad (7)$$

と定義される。 $\langle \dots \rangle_0$  は相互作用のない場合の大正準集合に対する熱力学平均である。 $\tau$  は虚時間で  $-\beta \leq \tau \leq \beta$  の範囲を取り、 $\beta = 1/kT$  である。また  $T_\tau$  は後ろに続く演算子を虚時間  $\tau$  の大きさ順に並べ換えることを意味する演算子であり、奇数回の置換が生じる場合は  $-$ 、偶数回の置換が生じる場合は  $+$  の符号を付ける。

波数表示では対角成分のみを持ち、

$$G_{\mathbf{k}}^0(\tau) \equiv -\langle T_\tau c_{\mathbf{k}}(\tau) c_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle \equiv \langle \mathbf{k} | G(\tau) | \mathbf{k} \rangle \quad (8)$$

と表される。まず、相互作用のない場合、

$$c_{\mathbf{k}}(\tau) = e^{-H_0\tau} c_{\mathbf{k}} e^{H_0\tau} \quad (9)$$

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} \quad (10)$$

より、

$$c_{\mathbf{k}}(\tau) = c_{\mathbf{k}} e^{-\epsilon_{\mathbf{k}}\tau} \quad (11)$$

と表されるので、 $G_{\mathbf{k}}^0(\tau)$  は

$$G_{\mathbf{k}}^0(\tau) = -\theta(\tau) \langle c_{\mathbf{k}}(\tau) c_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle_0 + \theta(-\tau) \langle c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}}(\tau) \rangle_0$$

$$\begin{aligned}
&= -\theta(\tau)\langle c_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle_0 e^{-\epsilon_{\mathbf{k}}\tau} + \theta(-\tau)\langle c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} \rangle_0 e^{-\epsilon_{\mathbf{k}}\tau} \\
&= -\theta(\tau)\frac{e^{\beta\epsilon_{\mathbf{k}}}}{e^{\beta\epsilon_{\mathbf{k}}}+1}e^{-\epsilon_{\mathbf{k}}|\tau|} + \theta(-\tau)\frac{1}{e^{\beta\epsilon_{\mathbf{k}}}+1}e^{\epsilon_{\mathbf{k}}|\tau|} \\
&= -\theta(\tau)\frac{e^{\frac{1}{2}\beta\epsilon_{\mathbf{k}}\epsilon^{-\epsilon_{\mathbf{k}}|\tau|}}}{e^{\frac{1}{2}\beta\epsilon_{\mathbf{k}}}+e^{-\frac{1}{2}\beta\epsilon_{\mathbf{k}}}} + \theta(-\tau)\frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\epsilon_{\mathbf{k}}\epsilon^{\epsilon_{\mathbf{k}}|\tau|}}}{e^{\frac{1}{2}\beta\epsilon_{\mathbf{k}}}+e^{-\frac{1}{2}\beta\epsilon_{\mathbf{k}}}} \quad (12)
\end{aligned}$$

と変形できる。ここで、 $\theta(\tau)$  は階段関数、

$$\theta(\tau) = \begin{cases} 1 & \text{for } \tau \geq 0 \\ 0 & \text{for } \tau < 0 \end{cases} \quad (13)$$

また、 $0 \leq \tau \leq \beta$  のとき、

$$\begin{aligned}
e^{\frac{1}{2}\beta\epsilon_{\mathbf{k}}-\epsilon_{\mathbf{k}}|\tau|} &= e^{(\frac{1}{2}\beta-\tau)\epsilon_{\mathbf{k}}} \\
&\leq e^{\frac{1}{2}\beta|\epsilon_{\mathbf{k}}|} \quad (14)
\end{aligned}$$

であり、 $-\beta \leq \tau \leq 0$  のとき、

$$\begin{aligned}
e^{-\frac{1}{2}\beta\epsilon_{\mathbf{k}}\epsilon^{\epsilon_{\mathbf{k}}|\tau|}} &= e^{(-\frac{1}{2}\beta-\tau)\epsilon_{\mathbf{k}}} \\
&\leq e^{\frac{1}{2}\beta|\epsilon_{\mathbf{k}}|} \quad (15)
\end{aligned}$$

である。したがって、

$$|G_{\mathbf{k}}^0(\tau)| \leq \frac{e^{\frac{1}{2}\beta|\epsilon_{\mathbf{k}}|}}{e^{\frac{1}{2}\beta\epsilon_{\mathbf{k}}}+e^{-\frac{1}{2}\beta\epsilon_{\mathbf{k}}}} \leq 1 \quad (16)$$

と表され、これから  $G_{ij}^0(\tau)$  の大きさを評価することができる。

次にサイト表示について考える。対角和はサイト表示と波数表示とで変わらないので、

$$\sum_{i=1}^N \langle i | G | i \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | G | \mathbf{k} \rangle \quad (17)$$

である。ここで、格子点の数  $N$  はブリルアン・ゾーン内の  $\mathbf{k}$  の数に等しい。また、今は周期系を考えており全てのサイトは同等であるので、

$$\sum_{i=1}^N \langle i | G | i \rangle = N \langle i | G | i \rangle \quad (18)$$

と表される。これより、

$$\begin{aligned}
\sum_j |G_{ij}^0|^2 &= \sum_j |\langle i | G | j \rangle|^2 \\
&= \sum_j \langle i | G | j \rangle \langle j | G | i \rangle \\
&= \langle i | G^2 | i \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle i | G^2 | i \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | G^2 | \mathbf{k} \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} | \langle \mathbf{k} | G | \mathbf{k} \rangle |^2 \\
&\leq 1
\end{aligned} \tag{19}$$

と表される。ここで、空間次元を  $d$  とすると、最近接サイト数は  $2d$ 、次近接サイト数は  $2d^2$  であるので、

$$\sum_j |G_{ij}^0|^2 = |G_{ii}^0|^2 + 2d |G_{ij(\text{nearest})}^0|^2 + 2d^2 |G_{ij(2\text{nd-nearest})}^0|^2 + \dots \leq 1 \tag{20}$$

と表される。このことから、 $d \rightarrow \infty$  で、

$$\begin{aligned}
G_{ii}^0 &\sim O(1) \\
G_{ij(\text{nearest})}^0 &\sim O\left(\frac{1}{\sqrt{2d}}\right) \\
G_{ij(2\text{nd-nearest})}^0 &\sim O\left(\frac{1}{\sqrt{2d}}\right)
\end{aligned} \tag{21}$$

となり、 $i \neq j$  である非対角成分のオーダーは次元に依存し、無限大次元 ( $d \rightarrow \infty$ ) における相互作用のないグリーン関数  $G_{ij}^0(\tau)$  は

$$G_{ij}^0(\tau) \rightarrow G_{ii}^0(\tau) \delta_{ij} + O\left(\frac{1}{\sqrt{2d}}\right) \tag{22}$$

となり、対角成分しか持たない。

### 2.3 自己エネルギーの局所性

前節では、無限大次元における無摂動グリーン関数は対角成分のみ残ることを示したが、この結果を用いて自己エネルギーについて考える。自己エネルギー  $\Sigma_{ij}$  は図1のように展開される。

実線は無摂動グリーン関数  $G_{ij}^0$  であり、点線は相互作用を示す。第1項はハートリー項であり  $i = j$  なので1のオーダーである。次に第2項 (2次摂動) に注目すると、 $i = j$  のときの点線は同一サイト上のグリーン関数  $G_{ii}^0$  が3本なのでオーダーは  $1 \times 1^3 = 1$  であるが、 $i \neq j$  のときは異なるサイト間のグリーン関数  $G_{ij}^0$  が3本あり  $j$  について和をとるとオーダーは  $d \times (1/\sqrt{d})^3 = 1/\sqrt{d}$  となり、 $d \rightarrow \infty$  においては無視できる。相互作用に関する高次項についても、同様に異なるサイト

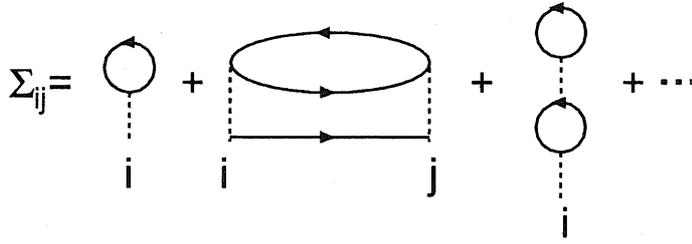


図 19: 実線は無摂動グリーン関数  $G_{ij}^0$  であり、点線は相互作用を示す。

間の自己エネルギーは  $d \rightarrow \infty$  で零となる。これより、無限大次元において自己エネルギーは同一サイト上の散乱過程にしか影響されなくなり、

$$\Sigma_{ij} \rightarrow \Sigma \delta_{ij} \quad (23)$$

と表される。(23) 式をフーリエ変換して波数表示にすると、

$$\begin{aligned} \Sigma_{\mathbf{k}} &= \sum_j \Sigma_{ij} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} = \sum_j (\Sigma \delta_{ij}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \\ \Sigma_{\mathbf{k}} &= \Sigma \end{aligned} \quad (24)$$

と表され、波数に依存しないことが分かる。

## 2.4 相互作用があるときのグリーン関数

この節では、相互作用の効果を含んだグリーン関数が従うべき方程式を導く。相互作用の効果を含んだ温度グリーン関数  $G_{ij}(\tau)$  は、

$$G_{ij}(\tau) = -\langle T_\tau c_i(\tau) c_j^\dagger \rangle \quad (25)$$

と定義される。 $\langle \dots \rangle$  は相互作用があるときの大正準集合に対する熱力学平均である。

このフーリエ変換は

$$G_{ij}(i\omega_n) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n \tau} G_{ij}(\tau) \quad (26)$$

と表される。 $\omega_n$  は松原振動数であり、フェルミ粒子の時は  $\omega_n = \frac{(2n+1)\pi}{\beta}$  ( $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) となる。

$G_{ij}(i\omega_n)$  に関するダイソン方程式は、一般的に、

$$G_{ij}(i\omega_n) = G_{ij}^0(i\omega_n) + \sum_{kl} G_{ik}^0(i\omega_n) \Sigma_{kl}(i\omega_n) G_{lj}(i\omega_n) \quad (27)$$



## 2.5 1不純物アンダーソン模型

この節では、1不純物問題を解くことが1不純物アンダーソン模型を解くことと等価であることを示す。

1不純物アンダーソン模型とは、金属中に1個の磁性不純物が入っている系において、金属中の伝導電子と不純物原子の局在d電子とのミキシングの効果を取り入れた模型である。ハミルトニアンは、

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \epsilon_d \sum_{\sigma} d_{\sigma}^\dagger d_{\sigma} + \sum_{k\sigma} V_k (c_{k\sigma}^\dagger d_{\sigma} + \text{h.c.}) + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} \quad (33)$$

ここで、 $c_{k\sigma}^\dagger$ 、 $d_{\sigma}^\dagger$  はそれぞれ伝導電子、d電子の生成演算子であり、 $n_{d\sigma} = d_{\sigma}^\dagger d_{\sigma}$  である。また、 $\epsilon_k$  は伝導電子のエネルギー、 $\epsilon_d$  は局在したd電子の原子準位、 $V_k$  は伝導電子と局在d電子とのミキシング、 $U$  は局在d電子間に働くクーロン相互作用である。

まず、無摂動グリーン関数 ( $U = 0$ ) の  $dd$  成分  $G_{dd}^0(i\omega_n)$  を考える。これは、

$$G_{dd}^0(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_d - \Gamma(i\omega_n)} \quad (34)$$

と表される。ここで、 $\Gamma(i\omega_n) = \sum_k \frac{|V_k|^2}{i\omega_n - \epsilon_k}$  は伝導電子とd電子との混成強度である。相互作用が働くと自己エネルギー ( $\Sigma(i\omega_n)$ ) が生じるので、相互作用を取り込んだグリーン関数  $G_{dd}(i\omega_n)$  は、

$$\begin{aligned} G_{dd}(i\omega_n) &= \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_d - \Gamma(i\omega_n) - \Sigma(i\omega_n)} \\ &= \frac{1}{G_{dd}^0(i\omega_n)^{-1} - \Sigma(i\omega_n)} \end{aligned} \quad (35)$$

と表される。したがって、ダイソン方程式は、

$$G_{dd}(i\omega_n) = G_{dd}^0(i\omega_n) + G_{dd}^0(i\omega_n) \Sigma(i\omega_n) G_{dd}(i\omega_n) \quad (36)$$

と表される。これは(29)式と同じ形であり、無限大次元格子模型と1不純物アンダーソン模型は同じ形のダイソン方程式で与えられることが分かる。1不純物アンダーソン模型は数値的に正確に解くことができるので、もし  $\tilde{G}_{ii}(i\omega_n)$  が無限大次元格子模型においても正確な解を得ることができる。

## 2.6 1不純物アンダーソン模型へのマッピング

この節では、1不純物問題を1不純物アンダーソン模型へマップする方法を説明する。まず、前節に出てきた1不純物アンダーソン模型の無摂動グリーン関数が

持つ混成強度  $\Gamma(i\omega_n)$  を有限個 ( $n_s$  個) の和に近似すると、

$$G_{dd}^0(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_d - \sum_{l=1}^{n_s} \frac{|V_l|^2}{i\omega_n - \epsilon_l}} \quad (37)$$

と表される。 $\epsilon_k$  を有限個 ( $n_s$  個) に近似したことにより、この1不純物アンダーソン模型を数値的に厳密に解くことができる。

さらに、1不純物アンダーソン模型をチェーン模型に変換する (図 21)。このように変換することで、チェーン模型のミキシングは  $V_2 > V_3 > V_4 > \dots$  となることが期待されるので、数値的に評価しやすくなる。

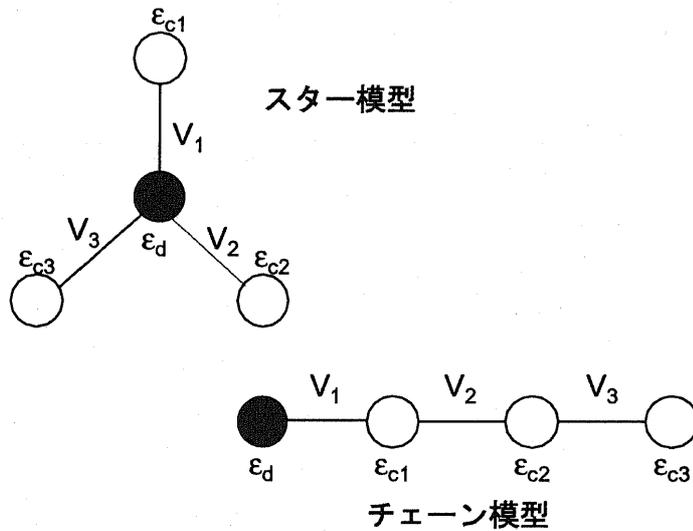


図 21: 上図はスター模型。下図はスター模型と等価なチェーン模型。2つの模型とも1不純物アンダーソン模型である。

この  $\epsilon_d$ ,  $V_l$ ,  $\epsilon_l$  ( $l = 1 \dots n_s$ ) をパラメータとする最小2乗法で1不純物問題のグリーン関数  $\tilde{G}_{ii}(i\omega_n)$  を1不純物アンダーソン模型のグリーン関数  $G_{dd}^0(i\omega_n)$  へフィッティングする。つまり、

$$\chi^2 = \frac{1}{n^{max} + 1} \sum_{n=0}^{n^{max}} |\tilde{G}_{ii}(i\omega_n)^{-1} - G_{dd}^0(i\omega_n)^{-1}|^2 \quad (38)$$

を最小にするような  $\epsilon_d$ ,  $V_l$ ,  $\epsilon_l$  を決める。

## 2.7 厳密対角化法による解法

この節では、厳密対角化法によって絶対零度グリーン関数を求める方法について説明する [65]。まず、絶対零度グリーン関数は  $\omega > 0$  のとき、

$$G(\omega) \equiv \langle \psi_0 | d_\sigma \frac{1}{\omega - H + E_0} d_\sigma^\dagger | \psi_0 \rangle \quad (39)$$

と表される。 $|\psi_0\rangle$  は系の基底状態、 $E_0$  は基底状態のエネルギーである。この基底状態は 1 不純物アンダーソン模型 (25) 式を解くことにより得られる。この絶対零度グリーン関数は以下のような形に連分数展開できる。

$$G(\omega) = \frac{\langle \psi_0 | d_\sigma d_\sigma^\dagger | \psi_0 \rangle}{\omega - a_1 - \frac{b_1^2}{\omega - a_2 - \frac{b_2^2}{\omega - a_3 - \dots}}} \quad (40)$$

ここで、 $a_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) と  $b_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n-1$ ) はハミルトニアン  $H$  の三重対角形  $H_{TD}$  の行列要素、

$$H_{TD} = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 & & & O \\ b_1 & a_2 & b_2 & & \\ & b_2 & \ddots & \ddots & \\ O & & \ddots & a_{n-1} & b_{n-1} \\ & & & b_{n-1} & a_n \end{pmatrix} \quad (41)$$

であり、 $d_\sigma^\dagger | \psi_0 \rangle$  を初期ベクトルとしてランチョス方法を用いることにより求められる。 $\omega < 0$  に対するグリーン関数は、(39)、(40) 式で  $d_\sigma^\dagger \rightarrow d_\sigma$ 、 $d_\sigma \rightarrow d_\sigma^\dagger$ 、 $E_0 - H \rightarrow H - E_0$  と置き換えることにより同様に求められる。

グリーン関数で  $\omega \rightarrow i\omega_n$  を代入する。次節で述べるグリーン関数に対する自己無撞着方程式の解法や (38) の 1 不純物アンダーソン模型へのマッピングの計算を行うために、(39)、(40) 式の  $G(\omega)$  を虚軸上に解析接続  $\omega \rightarrow i\omega$  したグリーン関数  $G(i\omega)$  を用いる。ここで、方程式便宜的に虚軸をメッシュに分け、 $i\omega_n$  を、

$$i\omega_n = \frac{i(2n+1)\pi}{\beta_{fic}} \quad (42)$$

と定義する。 $1/\beta_{fic}$  は虚軸の刻みの細かさを表し、数値計算のエネルギー分解能を与える。

## 2.8 自己無撞着方程式

この節では、例として無限大次元ハバード模型を用いて  $\tilde{G}_{ii}(i\omega_n)$  を決めるための条件を導く。無限大次元ハバード模型のハミルトニアンは、

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (43)$$

と表される。このハバード模型の無摂動グリーン関数  $G_k^0(i\omega_n)$  は、

$$G_k^0(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_k} \quad (44)$$

と表される。求めたい無限大次元ハバード模型に対するグリーン関数の対角成分  $G_{ii}(i\omega_n)$  は、

$$\begin{aligned} G_{ii}(i\omega_n) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{G_{\mathbf{k}}^0(i\omega_n)^{-1} - \Sigma(i\omega_n)} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(i\omega_n)} \\ &= \int d\epsilon \frac{\rho_0(\epsilon)}{i\omega_n - \epsilon - \Sigma(i\omega_n)} \end{aligned} \quad (45)$$

と表される。(45)式と(31)式が一致するように  $\tilde{G}_{ii}(i\omega_n)$  を求める。これが自己無撞着方程式である。

### 2.8.1 半円形状態密度の場合

無摂動状態密度として半円形の状態密度を採用する。具体的には、

$$\begin{aligned} \rho_0(\epsilon) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}) \\ &= \frac{2}{\pi W} \sqrt{1 - \left(\frac{\epsilon}{W}\right)^2} \end{aligned} \quad (46)$$

と表される。ここで、 $W$  はバンド幅である。このような状態密度を持つ格子としては無限大次元 ( $d \rightarrow \infty$ ) の Bethe 格子などがある。相互作用を含んだグリーン関数の対角成分  $G_{ii}(i\omega_n)$  は、(46)式の状態密度を用いると、(45)式の積分は解析的に実行でき、

$$G_{ii}(i\omega_n) = \frac{2}{i\omega_n - \Sigma(i\omega_n) + i \operatorname{sgn}(\omega_n) \sqrt{W^2 + (\omega_n + i\Sigma(i\omega_n))^2}} \quad (47)$$

と表される。ここで、 $\operatorname{sgn}(\omega_n)$  は  $\omega_n \geq 0$  の時  $+1$ 、 $\omega_n < 0$  の時  $-1$  である。さらにこの式は、

$$G_{ii}(i\omega_n)^{-1} = i\omega_n - \Sigma(i\omega_n) - \frac{W^2}{4} G_{ii}(i\omega_n) \quad (48)$$

と変形できる。ここで、 $i$  サイト以外の相互作用を含んだグリーン関数  $\tilde{G}_{ii}(i\omega_n)$  は、

$$G_{ii}(i\omega_n)^{-1} = \tilde{G}_{ii}(i\omega_n)^{-1} - \Sigma(i\omega_n) \quad (49)$$

と表されるので、(48)式は、

$$\tilde{G}_{ii}(i\omega_n)^{-1} = i\omega_n - \frac{W^2}{4}G_{ii}(i\omega_n) \quad (50)$$

と表される。この $\tilde{G}_{ii}(i\omega_n)$ に*i*サイトの相互作用の効果を取り込めば、 $G_{ii}(i\omega_n)$ が得られる。

## 2.9 計算手順

動的平均場理論を用いて、具体的にグリーン関数を求める手順は、

1. 初期値として $\tilde{G}_{ii}(i\omega_n)$ を仮定する。
2. (38)により $\tilde{G}_{ii}(i\omega_n)$ をマップした $G_{dd}^0(i\omega_n)$ を求める。得られた1不純物アンダーソン模型を解き、相互作用*U*を取り込んだグリーン関数 $G_{dd}(i\omega_n)$ を求める。
3. 得られた $G_{dd}(i\omega_n)$ は $G_{ii}(i\omega_n)$ と等価であり、自己無撞着方程式(45)式(あるいは(50)式)から $\tilde{G}_{ii}(i\omega_n)$ を求める。
4. 得られた $\tilde{G}_{ii}(i\omega_n)$ が1で仮定した $\tilde{G}_{ii}(i\omega_n)$ と一致するまで1~3を繰り返し、自己無撞着に $\tilde{G}_{ii}(i\omega_n)$ および $G_{ii}(i\omega_n)$ を求める。

## 2.10 局所フォノンと電子が結合した模型

この節では局所フォノンと電子が結合した模型への動的平均場理論の拡張について説明する。

### 2.10.1 局所フォノン

まず、この節では局所フォノンについて説明する。局所フォノンはアインシュタイン・フォノンとも呼ばれ、独立した調和振動子として振動数 $\omega_0$ で振動している[63]。

図22のように、正に帯電しているイオンは一般化座標 $Q_i = \frac{1}{\sqrt{2}}(b_i + b_i^\dagger)$ を用いて調和振動子として記述される。陽イオンが電子のいるサイトに近づくと電子のエネルギーが下がり、離れるとエネルギーは上がる。その結果、局所フォノンは電子の局所電荷揺らぎと結合する(図5)。

これはホルスタイン模型と呼ばれ、そのハミルトニアンは、

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \omega_0 \sum_i b_i^\dagger b_i + g \sum_i (b_i^\dagger + b_i) \sum_\sigma \left( n_{i\sigma} - \frac{1}{2} \right) \quad (51)$$

で表される。ここで、 $c_{k\sigma}^\dagger$ ,  $b_i^\dagger$ はそれぞれ電子、局所フォノンの生成演算子、 $\epsilon_k$ は電子のエネルギー、 $\omega_0$ はフォノンの振動数、 $g$ は電子-フォノン結合定数である。

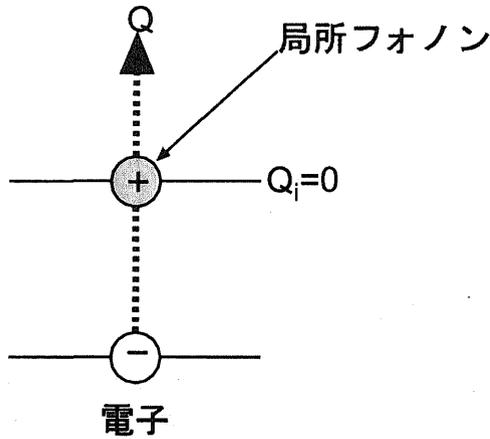


図 22: 局所フォノンが一般化座標  $Q_i = \frac{1}{2}(b_i + b_i^\dagger)$  軸上を振動数  $\omega_0$  で振動し、電子と相互作用する簡単な様子。

また、 $\omega_0 \gg W$  ( $W$  は電子のバンド幅) のとき、このホルスタイン模型は有効相互作用  $U_{\text{eff}} = -2g^2/\omega_0$  を持つ引力ハバード模型、

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + U_{\text{eff}} \sum_k n_{k\uparrow} n_{k\downarrow} \quad (52)$$

と等価であることが示されている。斥力ハバード模型 (43) 式ではクーロン相互作用  $U$  を大きくすると、 $U_c$  において金属からモット絶縁体へと相転移する。一方、ホルスタイン模型では電子フォノン結合定数  $g$  を大きくすると、金属からパイポーラロン絶縁体へと相転移する。特に、 $\omega_0 \gg W$  のときは  $U_c = |U_{\text{eff}}^c|$  が成り立つ。しかし、絶縁体における電子のふるまいは異なっている。モット絶縁体の場合は1サイト当りに1電子がいて隣のサイトへ動けなくなっている状態であり、パイポーラロン絶縁体の場合は1サイト当りに2電子がいるか、もしくはカラになり、身動きできない状態である (図 23)。

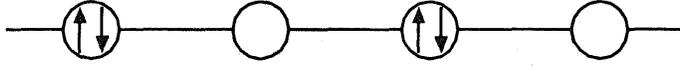
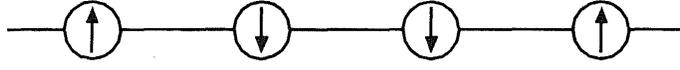
### 2.10.2 電子フォノン相互作用のある不純物模型へのマップ

2.5 節では無限大次元格子模型を1不純物模型にマッピングする方法を述べたが、ここでは局所フォノンが結合している場合のマッピングについて述べる。具体的には1不純物アンダーソン模型の不純物サイトにいる  $d$  電子と局所フォノンとが結合した不純物アンダーソン・ホルスタイン模型にマッピングすれば良い。ハミルトニアンは、

$$H = H_{el} + H_{ph} + H_{ep} \quad (53)$$

$$H_{el} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \epsilon_f \sum_\sigma d_\sigma^\dagger d_\sigma + \sum_{k\sigma} V_k (d_\sigma^\dagger c_{k\sigma} + \text{h.c.}) + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow}$$

## モット絶縁体



## バイポーロン絶縁体

図 23: モット絶縁体 (上図) とバイポーロン絶縁体 (下図)。モット絶縁体は1サイト当りに1電子がいて、電子が隣接サイトへ動けない状態。バイポーロン絶縁体はサイトに2電子がいるか、もしくはカラになっていて、電子が動けない状態。

$$H_{ph} = \omega_0 b^\dagger b \quad (54)$$

$$H_{ep} = g (b^\dagger + b) \sum_{\sigma} \left( n_{d\sigma} - \frac{1}{2} \right) \quad (55)$$

と表される。

次に、電子とフォノンの状態の対角化について述べる。電子の状態を  $|i\rangle$ 、フォノンの状態を  $|n_b\rangle$  とすると、求めたい全系の状態  $|i, n_b\rangle$  は  $|i, n_b\rangle = |i\rangle |n_b\rangle$  で表される。また、フォノンの状態  $|n_b\rangle$  に左からフォノンの生成消滅演算子  $b^\dagger$ ,  $b$  をそれぞれ作用させると、

$$b^\dagger |n_b\rangle = \sqrt{n_b + 1} |n_b + 1\rangle \quad (56)$$

$$b |n_b\rangle = \sqrt{n_b} |n_b - 1\rangle \quad (57)$$

と表される。局所フォノンに関するハミルトニアン (49) 式、(50) 式の状態を求めると、

$$\langle n'_b | H_{ph} | n_b \rangle = \omega_0 n_b \delta_{n'_b, n_b} \quad (58)$$

$$\langle n'_b | H_{ep} | n_b \rangle = g \left( \sqrt{n_b + 1} \delta_{n'_b, n_b + 1} + \sqrt{n_b} \delta_{n'_b, n_b - 1} \right) \sum_{\sigma} \left( n_{d\sigma} - \frac{1}{2} \right) \quad (59)$$

と表される。よって、ハミルトニアン (46) 式は、基底状態ベクトル  $|i\rangle |n_b\rangle$  を用いて行列表示すると、

	$n_b = 0$ $ 1\rangle,  2\rangle \dots  i_{max}\rangle$	$n_b = 1$ $ 1\rangle,  2\rangle \dots  i_{max}\rangle$	$n_b = 2$ $ 1\rangle,  2\rangle \dots  i_{max}\rangle$	$n_b = 3$ $ 1\rangle,  2\rangle \dots  i_{max}\rangle$	...
$n_b = 0$ $\langle 0 $ $\langle 1 $ $\vdots$ $\langle i_{max} $	$H_{el}$	$g \sum_{\sigma} (n_{d\sigma} - \frac{1}{2})$	0	0	...
$n_b = 1$ $\langle 0 $ $\langle 1 $ $\vdots$ $\langle i_{max} $	$g \sum_{\sigma} (n_{d\sigma} - \frac{1}{2})$	$H_{el} + \omega_0$	$\sqrt{2}g \sum_{\sigma} (n_{d\sigma} - \frac{1}{2})$	0	...
$n_b = 2$ $\langle 0 $ $\langle 1 $ $\vdots$ $\langle i_{max} $	0	$\sqrt{2}g \sum_{\sigma} (n_{d\sigma} - \frac{1}{2})$	$H_{el} + 2\omega_0$	$\sqrt{3}g \sum_{\sigma} (n_{d\sigma} - \frac{1}{2})$	...
$n_b = 3$ $\langle 0 $ $\langle 1 $ $\vdots$ $\langle i_{max} $	0	0	$\sqrt{3}g \sum_{\sigma} (n_{d\sigma} - \frac{1}{2})$	$H_{el} + 3\omega_0$	...
...	...	...	...	...	...

と表される。

この行列を対角化すると、電子とフォノンの全系の固有状態が得られる。それによって得られた基底状態を用いてグリーン関数、

$$D(i\omega_n) = - \int_0^\beta \langle T_\tau b_i(\tau) b_i^\dagger(0) \rangle e^{i\omega_n \tau} d\tau \quad (60)$$

を計算すれば、フォノンに関する物理量が計算される。

### 2.10.3 ホルスタイン・ハバード模型

ホルスタイン模型では、局所フォノンと伝導電子との電子フォノン相互作用が考慮されるが、強相関・強結合系である  $V_2O_3$  やマンガン化合物、フラーレン  $C_{60}$  などの物質では、クーロン相互作用と電子フォノン相互作用という2つの相互作用を同時に考慮しなければならない。そこで、2つの相互作用を取り入れた最も簡単な模型として、ホルスタイン・ハバード模型が研究されてきた [67]。このハミルトニアンは、

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \omega_0 \sum_i b_i^\dagger b_i + g \sum_i (b_i^\dagger + b_i) (\sum_\sigma n_{i\sigma} - 1) \quad (61)$$

と表される。ホルスタイン模型で述べたが、この模型も同様に  $\omega_0 \gg W$  のとき、有効ポテンシャル、

$$U_{\text{eff}} = U - \frac{2g^2}{\omega_0} \quad (62)$$

を持つハバード模型にマップすることができる。

動的平均場理論と厳密対角化法、および数値繰り込み群法を用いて得られた金属-絶縁体の相図を図 24 に示す [67]。

電子-フォノン結合定数  $g$  やクーロン相互作用  $U$  を増加させると、金属から絶縁体へと相転移する。しかし、有効ポテンシャル  $U_{\text{eff}} = 0$  を境にして性質の異なる絶縁体へと相転移する。 $U_{\text{eff}} > 0$  のときはクーロン相互作用が支配的になりモット絶縁体に、 $U_{\text{eff}} < 0$  のときは電子-フォノン相互作用が支配的になりバイポーロン絶縁体に相転移する。

最後にホルスタイン模型における電子フォノン相互作用は格子の変位と電子の電荷揺らぎが結合した効果を考慮するが、本研究では拡張した電子フォノン相互作用を考慮するので、上の行列表示はそのまま用いることはできない。3、4章において考慮する電子フォノン相互作用の行列表示は Appendix A に記す。

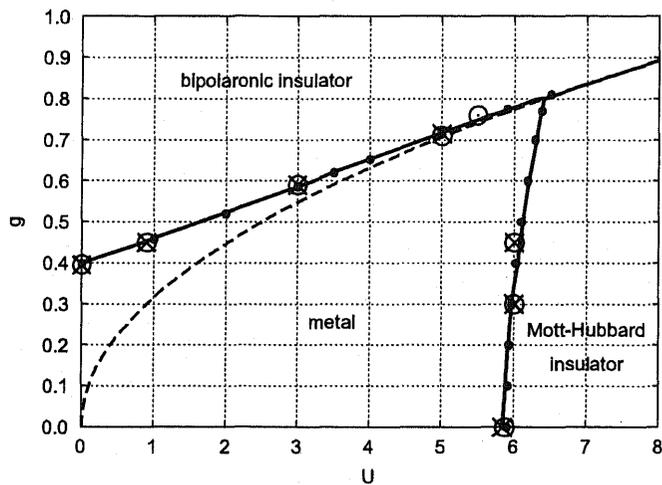


図 24: ホルスタイン・ハバード模型における金属-絶縁体の相図。実線は2サイト-動的な不純物近似、×は4サイト-動的な不純物近似、○は動的な平均場理論（数値繰り込み群法）、●は動的な平均場理論（厳密対角化法）による結果をそれぞれ示す。また、点線は  $U_{\text{eff}} = U - 2g^2/\omega_0 = 0$  を示す [67]。

## 3 2次の電子フォノン結合による効果

### 3.1 非調和性を持つポテンシャル中における原子

充填スクッテルダイト化合物  $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$  において Ce を除く希土類元素 La、Pr、Nd、Sm が内包された場合に弾性定数が超音波分散を示すことが報告されている [9, 11, 16, 15]。CeOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> は 10K 程のエネルギーギャップを持つ半導体であり、それ以外の化合物は金属であるので、超音波分散を示すには伝導電子の存在が必要であることが分かる。超音波分散の起源は明らかにされていないが、その一つとしてラットリングと伝導電子との結合が挙げられている。しかし起源の候補として挙げられているラットリングの存在は、実験面、または理論面においてコンセンサスを得られていない。超音波実験における超音波分散はラットリングと伝導電子との結合を示唆する。一方、中性子回折実験においては高温では Pr はオフセンターに安定点を持っているが超音波実験における弾性定数の振動数依存性が現れる温度領域ではオンセンターに存在するため、超音波分散と一見、矛盾する結果となっている [35]。また理論においてもオフセンター間の熱活性運動により振動数依存性が現れると主張する立場 [39] と、局所フォノンと伝導電子が結合さえすれば（このときの局所フォノンはオンセンターポテンシャルで良い）振動数依存性が現れると主張する立場 [48] があり、ラットリングに関して実験と理論の両面において論争が続いている。

この章では、立方対称性を満たす様々な非調和性を持つポテンシャル中で振動するイオンの一体問題を考え、イオンの密度分布と四極子感受率に関して議論する。[100] 方向に非調和性を持たせた非調和ポテンシャルを考慮した場合、超音波実験において観測される PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> の弾性定数が示す超音波分散と中性子回折実験において観測される Pr の確率分布密度の温度依存性の両方にコンシステントなふるまいを示すのはオン+オフセンター型ポテンシャルの場合だということを示す。そのあとで、カゴに内包されたゲスト原子の振動とカゴ上にある電子の電荷密度とが結合した2次の電子フォノン相互作用により、イオンの感じるポテンシャルがオン+オフセンター型へ変形しうるかどうか調べる。この相互作用は対称性の高いカゴに内包されたゲスト原子の振動を考慮した場合、重要な作用と考えられる。

### 3.2 立方対称性を持つポテンシャル中のイオンの1体問題

3次元系における非調和ポテンシャル中において振動しているイオンの一体問題は自明ではない。弾性定数などの物理量はどのようにふるまうのだろうか。そこで、非調和ポテンシャル中において振動しているイオンの一体問題を調べた [66, 67]。まず、イオンの感じるポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  は立方対称  $O_h$  群を満たすものと仮定し、Wigner-Eckart の定理 [68] より規格化立方調和関数を線形結合することで、4次の

項までとりポテンシャル壁  $\delta r^8$  を含めると以下の様に見える。

$$\bar{V}(\bar{\mathbf{r}}) = \alpha \bar{r}^2 + \beta \left( \bar{x}^4 + \bar{y}^4 + \bar{z}^4 - \frac{3}{5} \bar{r}^4 \right) + \delta \bar{r}^8 \quad (63)$$

ここで、 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ 、 $\bar{z}$ 、 $\bar{r}$ 、 $\bar{V}$  は  $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $V$  を無次元量化したパラメータであり、それぞれ  $\bar{x} = x / \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}$ 、 $\bar{y} = y / \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}$ 、 $\bar{z} = z / \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}$ 、 $\bar{r} = \sqrt{\bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2}$ 、 $\bar{V} = V / \frac{\hbar\omega}{2}$  と表される。 $m$ 、 $\omega$  はそれぞれイオンの質量、振動数である。また、パラメータ  $\alpha$ 、 $\beta$  を変えることにより様々なポテンシャルを作ることができる。充填スクッテルダイト化合物  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  において、[100] 方向に非調和振動していると考えられるので [9, 35]、ポテンシャルの形を図 3.2 の様に決めた。

このポテンシャル中において振動数するイオンに対するシュレーディンガー方程式、

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (64)$$

を解き固有状態  $\Psi_n$ 、固有エネルギー  $E_n$  ( $n=0, 1, 2, \dots$ ) を求めた。どのポテンシャルの場合も低エネルギーの順に  $A_{1g}$  一重項、 $T_{1u}$  三重項、 $E_g$  二重項、 $T_{2g}$  三重項となるが、それぞれの励起エネルギーは異なる。イオンの密度分布  $\rho$  は図 3.2 のようになる。オンセンター型ポテンシャルの場合、イオンは低温ではポテンシャルの中心により存在し、高温では全体にのっぺりと広がっている。オフセンター型ポテンシャルの場合、イオンは低温ではオフセンターに安定点を求め、その安定点の間をトンネリングを通して存在する。高温では全体にのっぺりと広がっている。オン+オフセンター型ポテンシャルの場合、イオンのふるまいは特徴的である。イオンは低温ではオンセンターに安定点を求めるが、高温では熱エネルギーによりポテンシャルの壁を飛び越え、オフセンターに準安定点として状態が存在するようになる。オン+オフセンター型ポテンシャルにおける密度分布の温度依存性は中性子散乱実験における Pr の密度分布の温度依存性 [35] と似たふるまいを示していることが分かる。

得られた固有状態、固有エネルギーから緩和時間  $\tau$  を導入した四極子感受率、

$$\begin{aligned} \chi(\omega) &= \sum_{n,m} \frac{W_m - W_n}{\omega - E_m + E_n + i0_+} \left| \langle \Psi_n | \hat{O}_\alpha | \Psi_m \rangle \right|^2 \\ &\simeq \frac{1}{1 - i\omega\tau} \sum_{E_n = E_m} \frac{W_n}{k_B T} \left| \langle \Psi_n | \hat{O}_\alpha | \Psi_m \rangle \right|^2 \\ &\quad + \sum_{E_n \neq E_m} \frac{W_m - W_n}{\omega - E_m + E_n + i\frac{1}{\tau}} \left| \langle \Psi_n | \hat{O}_\alpha | \Psi_m \rangle \right|^2 \quad (65) \\ W_n &= e^{-\frac{E_n}{k_B T}} / Z \\ Z &= \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \end{aligned}$$

を考える。ここで、 $\hat{O}_\alpha$  は四極子演算子であり、

$$\begin{aligned}\hat{O}_2^0 &= (2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2)/2 \\ \hat{O}_2^2 &= \sqrt{3}(J_x^2 - J_y^2)/2 \\ \hat{O}_{xy} &= J_x J_y \\ \hat{O}_{yz} &= J_y J_z \\ \hat{O}_{zx} &= J_z J_x\end{aligned}$$

と与えられる。四極子感受率の実部は弾性定数へ寄与する。弾性定数  $(C_{11} - C_{12})/2$  に寄与する四極子は  $\hat{O}_2^0$ 、 $\hat{O}_2^2$  のものであり、それに対する四極子感受率の実部を図 3.2 に示す。ここで、緩和時間  $\tau$  は  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  において解析に用いられている緩和時間  $\tau = \tau_0 \exp(E/k_B T)$  ( $\tau_0 = 3.1 \times 10^{-11} \text{s}$ 、 $E = 225 \text{K}$ ) を用いる。オンセンター型ポテンシャルの場合、四極子感受率の実部は温度に比例したふるまいを示し、超音波振動数依存性はほぼ示さない。オフセンター型ポテンシャルの場合、大きな超音波分散を示した後にソフト化を示している。オン+オフセンター型ポテンシャルの場合、超音波分散を示した後にハード化を示している。超音波分散を示す温度領域のふるまいはオン+オフセンターポテンシャルのものが超音波実験の温度依存性 [9] と似たふるまいを示していることが分かる。また、弾性定数  $C_{44}$  に寄与する四極子  $\hat{O}_{xy}$ 、 $\hat{O}_{yz}$ 、 $\hat{O}_{zx}$  の実部も超音波分散をわずかに示すが、四極子感受率の実部の変化のオーダーは  $\hat{O}_2^0$ 、 $\hat{O}_2^2$  の 1/100 程度であり無視できる量である。つまり、イオンの感じるポテンシャルがオン+オフセンターポテンシャルであるときに超音波実験における超音波分散と中性子回折実験における Pr の密度分布において、コンセンサスを得られることを示唆する。

### 3.3 対称性のよいカゴに内包された原子を感じる電子フォノン相互作用

前節により、オン+オフセンターポテンシャルを仮定したときに、超音波実験における超音波分散と中性子回折実験における Pr の密度分布との一見、競合する結果を結びつけることが分かった。では、オン+オフセンターポテンシャルは存在しうるのだろうか。調和ポテンシャル中において振動する原子が電子フォノン相互作用により電子に引きづられることによりオン+オフセンターポテンシャルに変形しうるのだろうか。立方対称性を持つカゴに内包されたゲスト原子とカゴ内にいる電子との相互作用を考慮し、調べる。

立方対称性を持つカゴに内包されたゲスト原子が右（例えば+方向）に振動しても左（例えば-方向）に振動しても、電荷揺らぎは等価なはずであり電子フォノン結合に関してどちらに振動したかを区別できないはずである。つまり原子変位と電荷揺らぎが結合した1次の電子フォノン結合 ( $X_i (n_i - \langle n_i \rangle)$ ) はキャンセルされる。1次の電子フォノン結合はカゴの振動に対応し、図 3.3(a) のようなカゴの

振動とカゴ内の電荷揺らぎとの結合と考えることができる。カゴが膨らむとカゴ内にある電子の電荷密度は小さくなり、カゴが縮むとカゴ内にある電子の電荷密度は大きくなるので、相互作用における原子変位の (+、-) は (カゴが膨らむモード、カゴが縮むモード) に対応していると考えられる。そこで重要になるものが2次の電子フォノン結合である。これは原子変位の2乗と電子の電荷密度が結合したもの ( $X^2(n_i - \langle n_i \rangle)$ ) として考えると、図3.3(b)のようなゲスト原子の振動と電子の電荷密度との結合を考えることができる。この相互作用の形だと原子の左右への振動に対して、相互作用の効果は変化しない。

### 3.4 模型

カゴに内包されたイオンの局所振動と伝導電子の相互作用を念頭に2次の電子フォノン結合の効果調べる。章のはじめで述べたように、超音波分散を示すには伝導電子の存在が重要である。そこで伝導電子と局所フォノンが結合している場合を考える。ハミルトニアンは以下のように書ける。

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \\
 & + \omega_0 \sum_i b_{1i}^\dagger b_{1i} + g_1 \sum_i (b_{1i}^\dagger + b_{1i}) \sum_\sigma (n_{i\sigma} - \langle n_{i\sigma} \rangle) \\
 & + \omega_0 \sum_i b_{2i}^\dagger b_{2i} + g_2 \sum_i (b_{2i}^\dagger + b_{2i})^2 \sum_\sigma (n_{i\sigma} - \langle n_{i\sigma} \rangle) + \beta \sum_i (b_{2i}^\dagger + b_{2i})^4
 \end{aligned}$$

ここで、 $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$  は波数  $\mathbf{k}$  スピン  $\sigma$  を持つ伝導電子の生成演算子であり  $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ 、 $b_{\nu i}^\dagger$  はサイト  $i$  にいるフォノンの生成演算子であり、 $\nu = 1$  はカゴの振動を、 $\nu = 2$  はゲスト原子の振動をあらわすモードに対応する。 $\epsilon_{\mathbf{k}}$  は伝導電子のバンド分散、 $\omega_0$  は局所フォノンの振動数、 $\beta$  は非調和項の係数である。第5項は1次の電子フォノン相互作用、第6項は2次の電子フォノン相互作用を示す。2次の電子フォノン結合定数  $g_2$  は

$$g_2 = \frac{\hbar}{2M\omega_0} \langle \phi | \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V(r-R)}{\partial X^2} | \phi \rangle < 0 \quad (66)$$

と表されるので符号はマイナスである。ここで、 $M$  はイオンの質量、 $\phi$  は電子の波動関数、 $V(r-R)$  は位置  $r$  にいる電子が位置  $R$  にいるイオンから受けるポテンシャル、 $X$  はイオンの変位を示す。また2次の電子フォノン相互作用を考えた場合、不安定なイオンのポテンシャルが生じるので、第3項のような4次の非調和項を与える。 $\beta$  はその非調和性を与える係数である。

### 3.5 計算結果

ハミルトニアン (66) 式のハーフ・フィリングにおける電子状態とフォノン状態を調べた。伝導電子のバンド幅は半径 1 の半円形に、フォノンの振動数  $\omega_0$  は  $\omega_0 = 0.05$  に取った。非調和性の大きさを与える  $\beta$  は  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  における電子に関するバンド計算 [69] により主となる伝導バンドのバンド幅は  $0.4\text{eV}$  であり、格子に関するバンド計算 [50] により非調和性の大きさ  $\beta = 0.0853 \frac{\text{eV}}{\text{bohr}^4}$ 、非調和性を与える  $\beta$  は  $\beta \simeq 1 \times 10^{-6}$  程度が充填スクッテルダイト化合物  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  に対応すると考えられる。まず、非調和性  $\beta$  によるふるまいの違いを簡単のために一不純物模型で調べた。

繰り込み因子  $Z$  の  $|g_2|$  ( $g_2 < 0$ ) 依存性を図 29 に示す。多少、電子とフォノンとが結合した程度では繰り込みの効果は小さいが、ある電子フォノン結合強度を超えると急激に繰り込み因子が減少し繰り込みの効果が大きくなるのが分かる。しかも、非調和性を弱くしたときに、つまり調和ポテンシャルとほぼ近い非調和ポテンシャルのときにそれは顕著であり、充填スクッテルダイト化合物  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  に対応するパラメータ領域では  $g_c \simeq 0.028$  で 1 次相転移的ふるまいを示している。

二重占有率の  $|g_2|$  ( $g_2 < 0$ ) 依存性を図 30 に示す。電子フォノン結合強度  $|g_2|$  を大きくすると二重占有率も増大するが、繰り込み因子  $Z$  が急激に減少するところで二重占有率は急激に増大するようになる。非調和性を弱くするとそのふるまいは顕著である。ハーフ・フィリングでは二重占有率の 2 倍の値が局所電荷揺らぎに相当するので、局所電荷揺らぎが急激に増大していることを示す。

図 31 に  $\beta = 4 \times 10^{-3}$  における電子のスペクトル分布を示す。全体のスペクトル分布は電子フォノン結合強度  $|g_2|$  を変えてもほとんど変わらないのが分かる。しかし、準粒子バンドに注目すると電子フォノン結合強度  $|g_2|$  に対して大きな変化がある。準粒子の励起エネルギーの  $|g_2|$  ( $g_2 < 0$ ) 依存性を図 32 に示す。電子フォノン結合強度  $|g_2|$  が小さいとき、準粒子の励起エネルギーはほぼ一定である。しかし電子フォノン結合強度  $|g_2|$  が大きくなり、繰り込みの効果が急激に大きくなると準粒子の励起エネルギーが急激に小さくなるのが分かる。非調和性  $\beta$  が小さいと、準粒子の励起エネルギーの変化も 1 次相転移的ふるまいを示している。

図 33 に伝導電子のスペクトル関数を表示する。一不純物模型のときと同様なスペクトル関数の  $|g_2|$  が見て取れる。2 次の電子フォノン相互作用が働くのは準粒子バンド付近のみである。全体は特に変化しない。

図 34 に様々な  $\beta$  に対する格子の平均 2 乗変位  $\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0$  の  $|g_2|$  ( $g_2 < 0$ ) 依存性を示す。 $g_2$  が小さいとき、フォノンは電子と結合していないときの格子の揺らぎ、つまり零点振動のときの揺らぎとほぼ一致する。しかし、電子フォノン結合強度  $|g_2|$  を大きくし、繰り込みの効果が急激に大きくなると、格子の揺らぎも急激に大きくなる。これは調和ポテンシャル中で振動していた原子が電子に引きづられ非調和性が大きくなることを示している。そこで、十分に強結合領域まで計

算の出来ている  $\beta = 0.01, 0.04$  のときのイオンの感じるポテンシャルの変形を変分波動関数を仮定して調べた。変分波動関数  $\Psi_v(Q)$  は

$$|\Psi_v(Q)|^2 = A \exp \left[ - \left( Bq^2 + Cq^4 + Dq^6 + Eq^8 \right) \right] \quad (67)$$

$$q \equiv Q/Q_0$$

と定義し、変分パラメータ  $A, B, C, D, E$  は、

$$\langle Q_v^{2n} \rangle = \int Q^{2n} |\Psi_v(Q)|^2 dQ \quad (68)$$

$$(n = 0, 1, 2, 3, 4)$$

が動的平均場理論により得られた  $\langle Q^{2n} \rangle$  を再現するように決める。イオンの感じる有効ポテンシャル  $V_{\text{eff}}(Q)$  は、

$$V_{\text{eff}}(Q) = \log \left[ \frac{|\Psi_v(0)|^2}{|\Psi_v(Q)|^2} \right] \quad (69)$$

と定義する。図 35 に  $\beta = 0.01, 0.04$  に対するイオンの感じる有効ポテンシャルの  $|g_2|$  ( $g_2 < 0$ ) 依存性を示す。無摂動状態 ( $g_2 = 0$ ) のときは調和振動子に近いふるまいを示す。そして、フォノンが電子と結合することによりフォノンが電子に引きづられることにより、イオンの感じる有効ポテンシャルが非調和性を持ったポテンシャルへ変形することが分かる。しかし、非調和性  $\beta$  の違いにより変形した有効ポテンシャルの形は大きく異なる。 $\beta = 0.04$  のときは調和ポテンシャルからオフセンター型ポテンシャルへ変形するのに対し、 $\beta = 0.01$  のときはオン+オフセンター型ポテンシャルへと変形する。このオン+オフセンター型ポテンシャルはオンセンターに安定点をオフセンターに準安定点を持つことから、3.1 節で考慮した 3 次元系オン+オフセンター型ポテンシャルの [100] 方向の射影の形に良く似ている。

図 36 と図 37 にフォノンの 2 次、4 次のスペクトル関数をそれぞれ示す。通常フォノンスペクトル関数は、フォノンのグリーン関数  $D(i\omega_n)$  を

$$D(i\omega_n) = - \int_0^\beta \langle T_\tau b_{2i}(\tau) b_{2i}^\dagger(0) \rangle e^{i\omega_n \tau} d\tau \quad (70)$$

と定義したときに、 $-\text{Im}D(i\omega_n)/\pi$  で与えられる。しかし、この章では 2 次の電子フォノン相互作用を考慮しているので、2 個または 4 個のフォノンを同時に生成するプロセスのスペクトル関数を考える。2 次または 4 次のスペクトル関数  $-\text{Im}D^{(2)}(i\omega_n)/\pi$ 、 $-\text{Im}D^{(4)}(i\omega_n)/\pi$  は

$$D^{(2)}(i\omega_n) = - \int_0^\beta \langle T_\tau b_{2i}(\tau)^2 b_{2i}^\dagger(0)^2 \rangle e^{i\omega_n \tau} d\tau \quad (71)$$

$$D^{(4)}(i\omega_n) = - \int_0^\beta \langle T_\tau b_{2i}(\tau)^4 b_{2i}^\dagger(0)^4 \rangle e^{i\omega_n \tau} d\tau \quad (72)$$

で与えられる。フォノンの2次、または4次の最低励起スペクトルは電子フォノン結合定数  $g_2$  を大きくすると低エネルギー側へシフトしフォノンのソフト化が見られる。また電子フォノン相互作用によるフォノン多重散乱状態も観測される。伝導電子と局所フォノンが動的に結合したことにより、絶対零度でもフォノンが数多く励起されていることを示す。

### 3.6 結論

充填スクッテルダイト化合物に見られるようなカゴは対称性が良く、1次の電子フォノン結合  $g_1 \sum_i (b_{1i}^\dagger + b_{1i}) \sum_\sigma (n_{f\sigma} - \langle n_{f\sigma} \rangle)$  は消える。原子が左右に振動しても相互作用の働き方が変わらないはずだからである。1次の電子フォノン結合はカゴの振動とカゴ上にいる電子の電荷揺らぎとが結合した相互作用を考えていることになる。重要になるのは2次の電子フォノン結合  $g_2 \sum_i (b_{2i}^\dagger + b_{2i})^2 \sum_\sigma (n_{f\sigma} - \langle n_{f\sigma} \rangle)$  である。この結合だと原子が左に振動しても右に振動しても相互作用の働き方は等しくなる。つまり2次の結合はゲスト原子とカゴ上にいる電子の電荷揺らぎとが結合した相互作用を考えていることになる。そこで、電子とフォノンとの結合が2次である電子フォノン相互作用が働いたときの電子状態やフォノンの状態を動的平均場理論を用いて調べた。

電子の繰り込みの効果は、2次の電子フォノン相互作用が多少、働いた程度では変化しないが、ある結合の大きさを超えると繰り込みの効果が急激に増大することが分かった。特に伝導電子とフォノンとの結合を考えた場合には1次転移的に急激に増大する。また、 $f$ 電子とフォノンとの結合を考えた場合には、ある結合強度から結合の大きさに対し下に凸の関数で繰り込み因子  $Z$  が減少するので、この場合にも繰り込みの効果は急激に働くと考えられる。この結果は1次の電子フォノン結合による繰り込みの効果とは全く異なる結果である。1次の電子フォノン相互作用が働いた場合には、相互作用が働くと同時に繰り込みの効果が緩やかに効く。この結果はフォノンが伝導電子と結合しても  $f$ 電子と結合しても定性的には変わらない（但し、強結合領域では伝導電子とフォノンとが強結合した場合、パイポーラロン絶縁体に転移し、 $f$ 電子とフォノンとが強結合した場合には、重い電子状態が出現する）。また、繰り込み因子の急激な増大に対し、格子揺らぎもある強結合領域より急激に増大する。また格子揺らぎの変化も繰り込みの効果と同様にある結合強度から急激に増大する。このある結合強度よりも小さい弱結合領域では調和振動子と同様の振動をしていると考えられるがそれを越えた強結合領域では原子は大きな振動をしていると考えられる。そこで原子の状態密度を表す変分関数を仮定し、動的平均場理論より得られた  $\langle Q^n \rangle / \langle Q^n \rangle_0$  ( $n=1, 2, 3, 4, \dots$ ) を再現するように変分パラメータを決めたところ、非調和性を表す  $\beta$  が大きいと調和ポテンシャルからオフセンターポテンシャルに変化するのに対し、 $\beta$  が小さいとオンセンターに安定点をオフセンターに準安定点を持つオン+オフセンターポテンシャルに変化することが分かった。

LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> のバンド計算より得られた  $\beta$  はかなり小さい。充填スクッテルダイト化合物 RT<sub>4</sub>X<sub>12</sub> (R: 希土類元素など、T: 遷移金属、X: プニクトゲン) において様々な物性を示す1つの要因になっている可能性がある。ROs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> において、希土類元素 R が Ce の時は超音波分散が見られず、La、Pr、Nd、Sm の時は超音波分散が見られることから伝導電子の存在が重要になると考えられる。また、Ce 以外の希土類元素を持つ充填スクッテルダイト化合物の場合、2次の電子フォノン相互作用の大きさが重要になると考えられる。電子フォノン相互作用が大きく働いている物質ではオン+オフセンターポテンシャルによる物性を示し、また電子フォノン相互作用が小さい物質では調和振動子の示す物性を示すことが考えられる。伝導電子やカゴの構成を担う遷移金属やプニクトゲンにより電子フォノン相互作用の大きさがどのように変化するか調べる必要がある。また、このオン+オフセンターポテンシャルを考えれば、原子が高温ではオフセンターに安定点を低温ではオンセンターに安定点を持ち、また四極子感受率が超音波分散を示すことが 63 式のようなポテンシャルを持つ簡単な模型 64 式において確認されている。

中性子散乱実験と超音波実験とにおいて見られる一見、結果の違いはゲスト原子のオン+オフセンターポテンシャルを仮定するとコンセンサスを得られる。

次に  $\beta$  パイロクロア酸化物 AO<sub>s2</sub>O<sub>6</sub> (A: アルカリ元素、K、Rb、Cs) において K がゲスト原子である KO<sub>s2</sub>O<sub>6</sub> のみが示す比熱の1次相転移も、2次の電子フォノン結合が重要な役割を担っていることが伺われる。それは Rb や Cs がゲスト原子である化合物も非調和性があるものの、KO<sub>s2</sub>O<sub>6</sub> に比べたら非調和性は小さい。そのため、KO<sub>s2</sub>O<sub>6</sub> のみ1次相転移を示すと考えられる。今後さらに温度依存性を調べる必要がある。

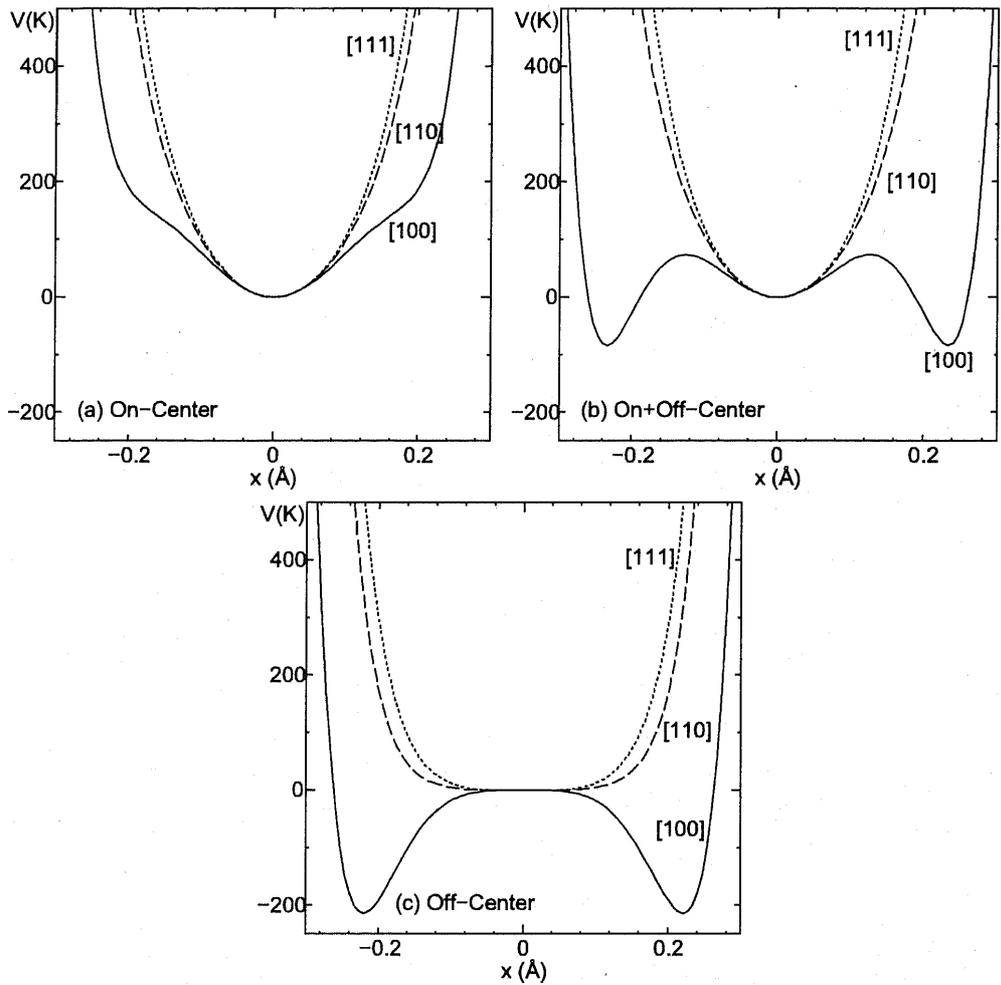


図 25: オンセンター型 ( $\alpha = 1, \beta = -0.2$ ) (a)、オン+オフセンター型 ( $\alpha = 1, \beta = -0.35$ ) (b)、オフセンター型 ( $\alpha = 0, \beta = -0.2$ ) (c) である非調和ポテンシャルのイオン変位  $x$  に対する [100] 方向、[110] 方向、[111] 方向への射影図 [66]。

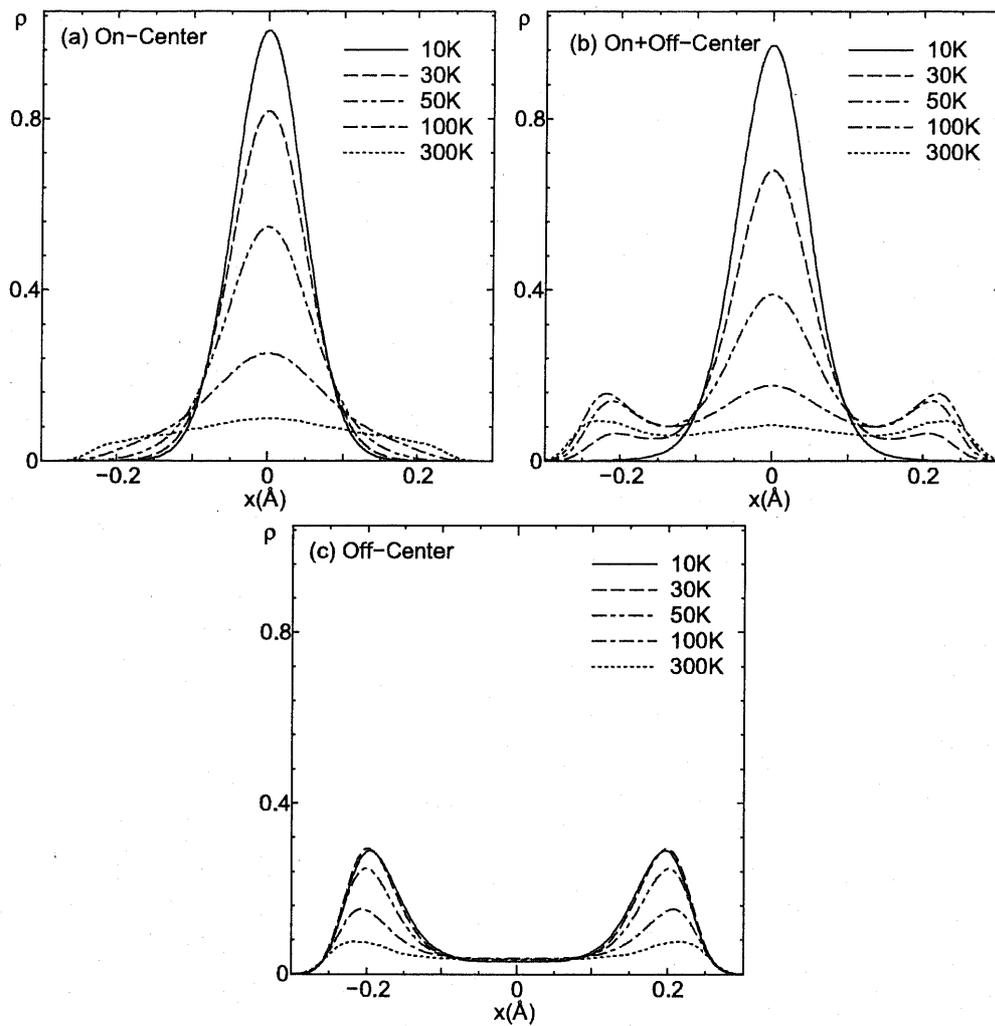


図 26: オンセンター型 (a)、オン+オフセンター型 (b)、オフセンター型 (c) である非調和ポテンシャルの変位  $x$  に対する [100] 方向の密度分布の温度依存性 [66]。

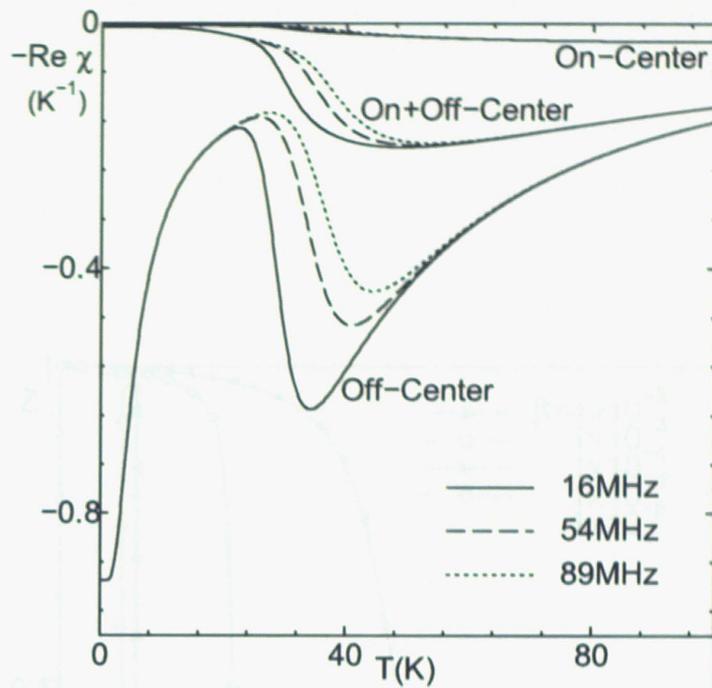


図 27: 様々な振動数に対するオンセンター型、オン+オフセンター型、オフセンター型ポテンシャルにおける四極子感受率の実部の温度依存性。

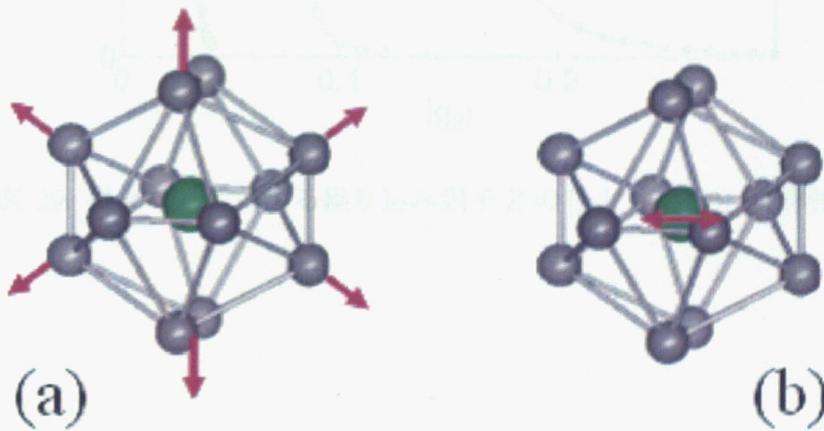


図 28: (a) カゴの振動 (b) ゲスト原子の振動

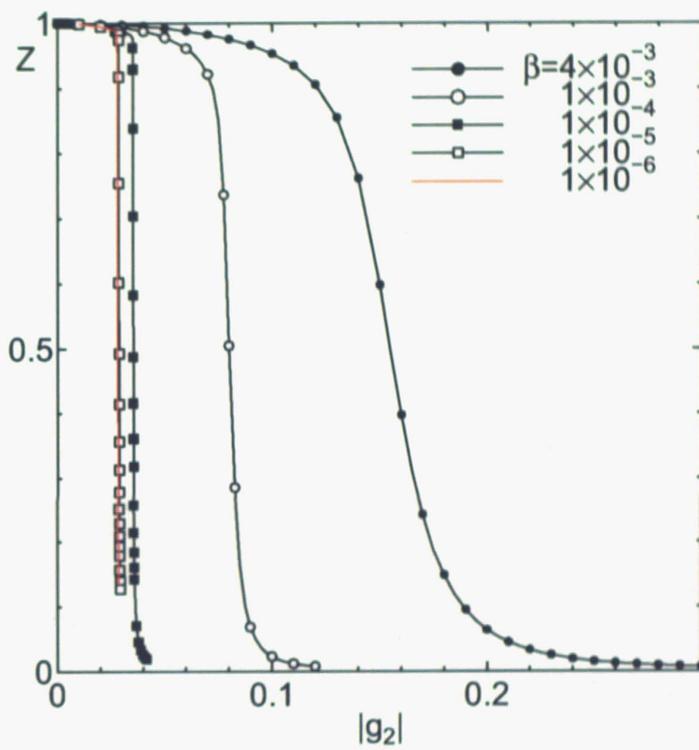


図 29: 様々な  $\beta$  に対する繰り込み因子  $Z$  の  $|g_2|$  ( $g_2 < 0$ ) 依存性。

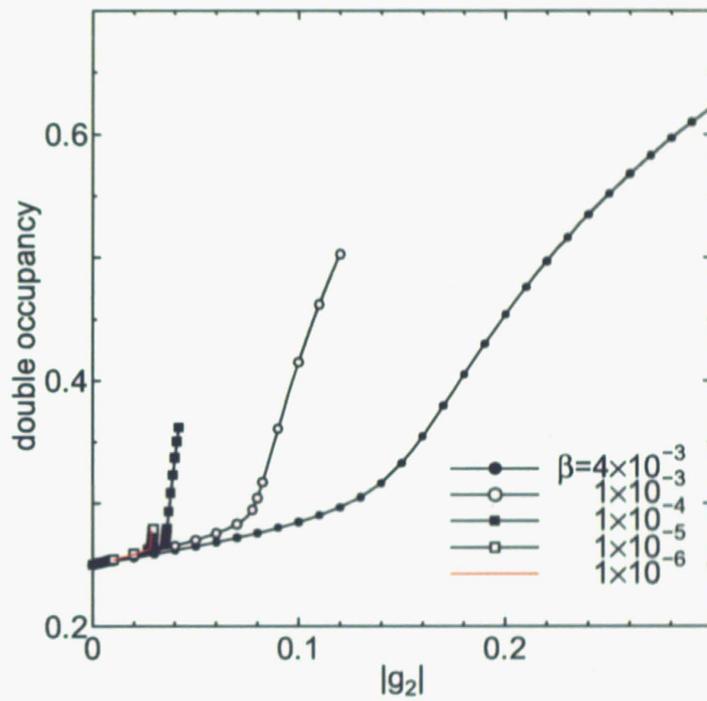


図 30: 様々な  $\beta$  に対する二重占有率 (double occupancy) の  $|g_2|$  ( $g_2 < 0$ ) 依存性。

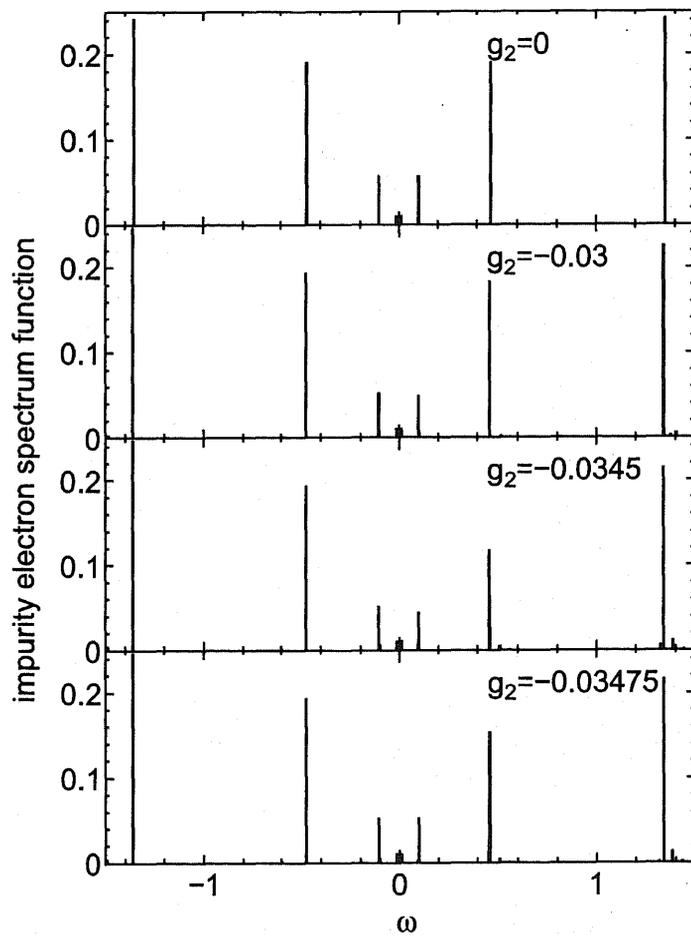


図 31:  $\beta = 4 \times 10^{-3}$  における電子のスペクトル分布の  $|g_2|$  ( $g_2 < 0$ ) 依存性。

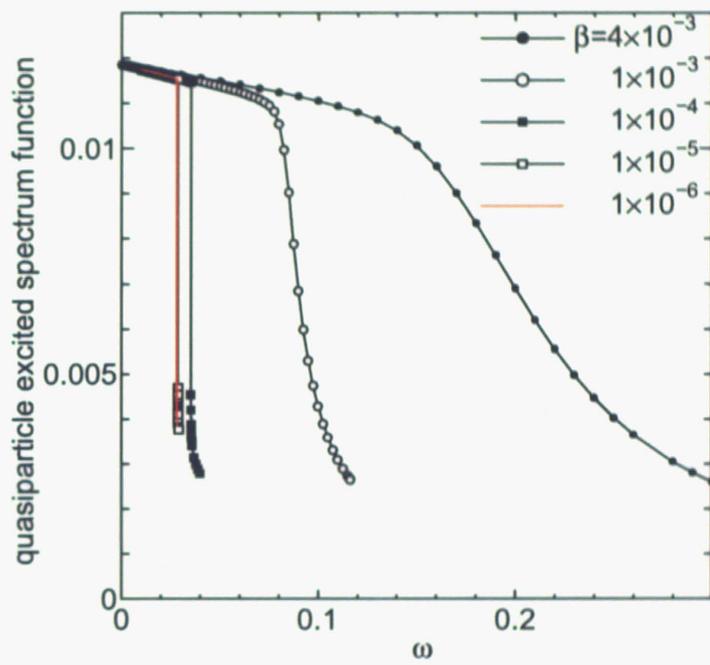


図 32: 様々な  $\beta$  に対する準粒子の励起スペクトル関数の  $|g_2|$  ( $g_2 < 0$ ) 依存性。

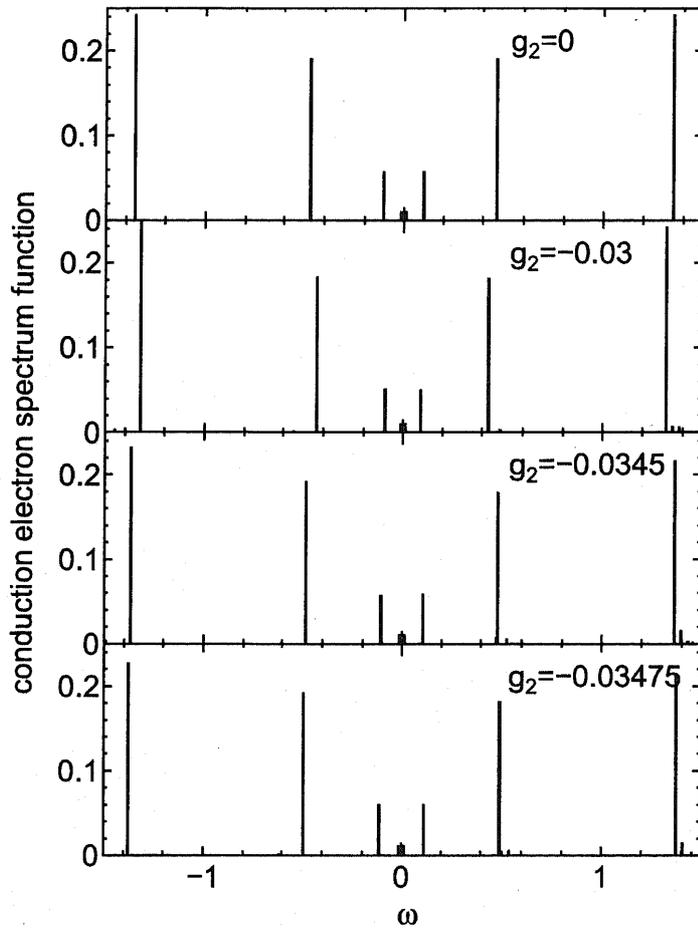


図 33:  $\beta = 1 \times 10^{-4}$  における伝導電子のスペクトル分布の  $|g_2|$  ( $g_2 < 0$ ) 依存性。

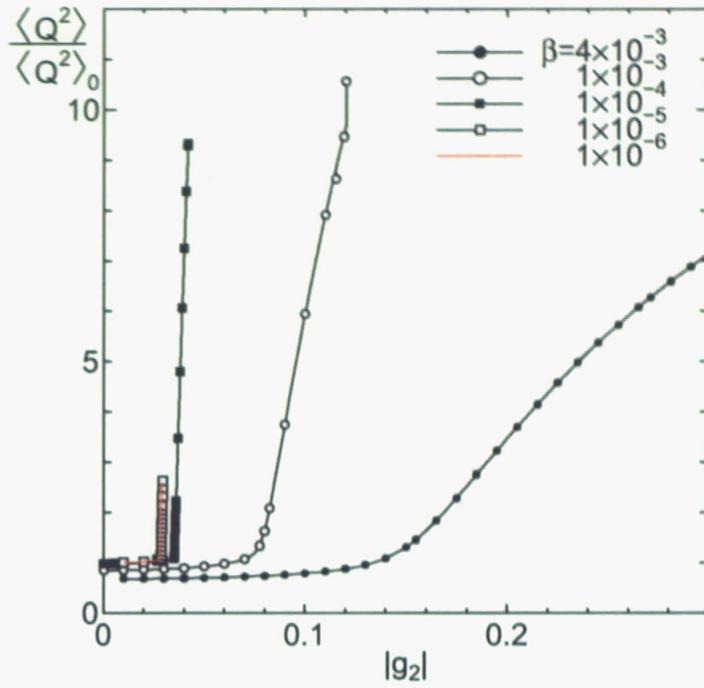


図 34: 様々な  $\beta$  に対する格子の平均 2 乗変位  $\sqrt{\langle Q^2 \rangle} / \sqrt{\langle Q^2 \rangle_0}$  の  $|g_2|$  ( $g_2 < 0$ ) 依存性。  $\sqrt{\langle Q^2 \rangle_0}$  は  $g_2 = 0$  のときの  $\sqrt{\langle Q^2 \rangle}$  の値。

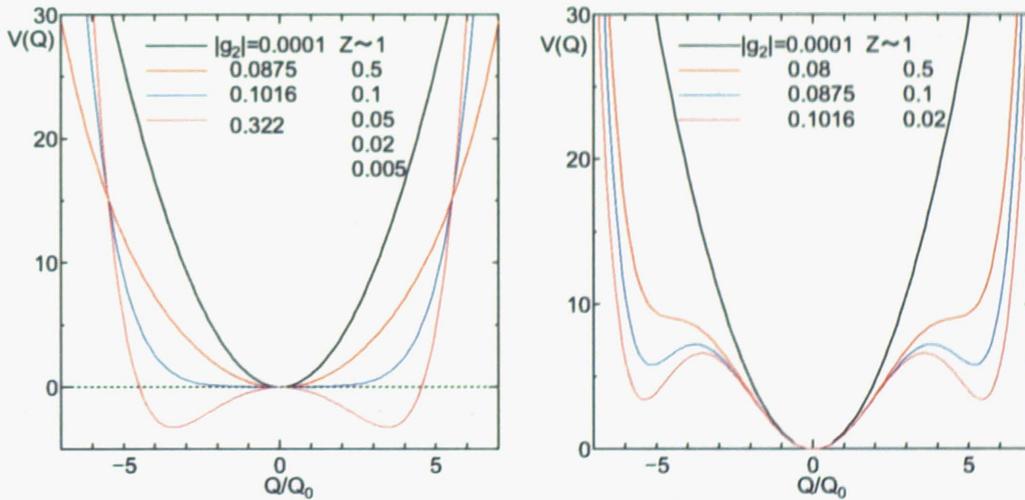


図 35:  $\beta = 1 \times 10^{-3}$  (左図)、 $\beta = 4 \times 10^{-3}$  (右図) におけるイオンの感じる有効ポテンシャルの  $|g_2|$  ( $g_2 < 0$ ) 依存性。

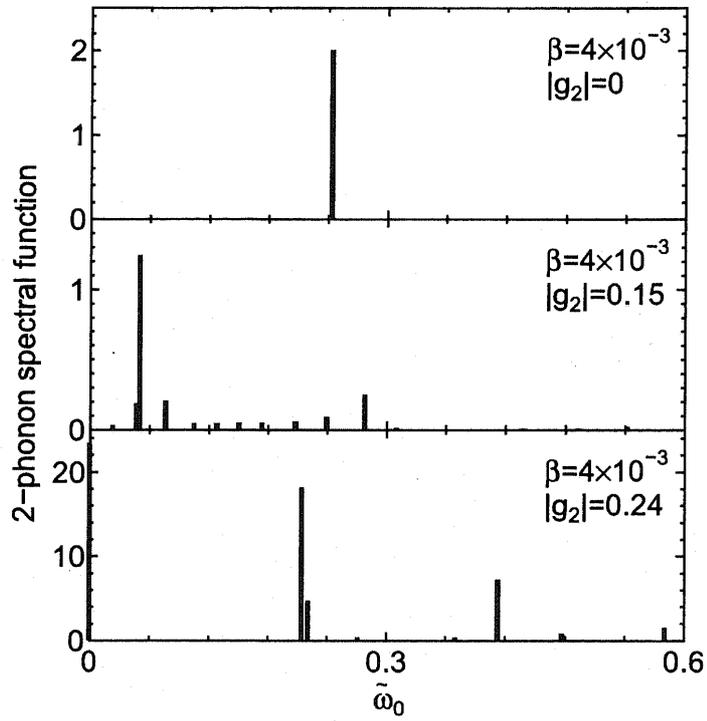


図 36:  $\beta = 4 \times 10^{-3}$  における 2 フォノンプロセスにおけるスペクトル関数の  $|g_2|$  ( $g_2 < 0$ ) 依存性。

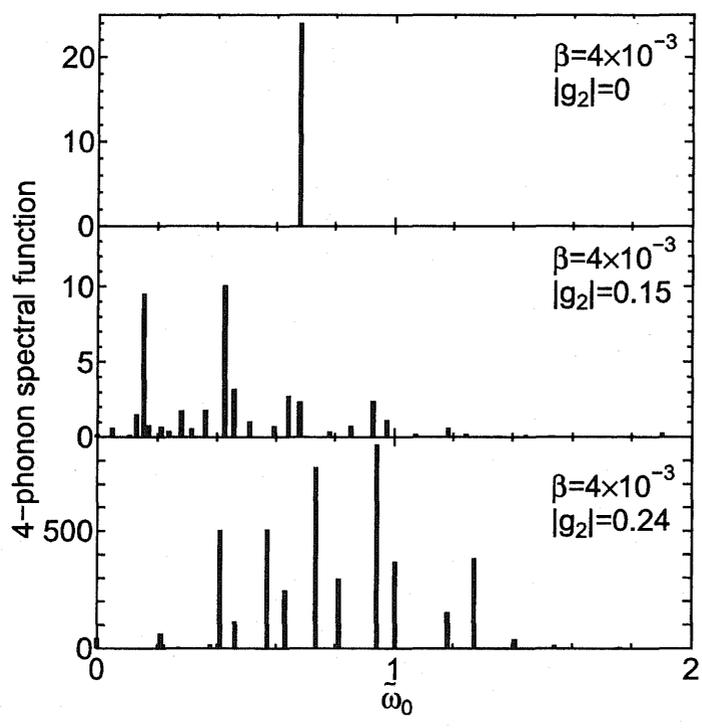


図 37:  $\beta = 4 \times 10^{-3}$  における 4 フォノンプロセスにおけるスペクトル関数の  $|g_2|$  ( $g_2 < 0$ ) 依存性。

## 4 四極子揺らぎと動的ヤーンテラーフォノンが結合した効果

充填スクッテルダイト化合物  $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$  において、La 以外の  $4f$  電子を持つ希土類元素 Ce、Pr、Nd、Sm が内包された場合に低温で弾性定数が大きなソフト化を示すことが報告されている [10, 11, 17, 18]。つまり  $4f$  電子の存在がソフト化において重要な役割を果たしていることが分かる。また、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  において極低温で観測されるソフト化は通常四極子感受率と格子歪みとの結合の効果のみでは説明できない。これは  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  の結晶場の基底状態が一重項で、約 8K 程ギャップを持って三重項が励起状態であるために、通常四極子揺らぎと格子歪みとの結合により起こるソフト化は 3K までであり、それより低温では基底状態である一重項の効果によりハード化が進むはずだからである。しかし、弾性定数は超伝導転移温度  $T_c = 1.85\text{K}$  までソフト化を示している。そして、このソフト化にもラットリングの機構が関連していると示唆されている。また La をゲスト原子として内包する充填スクッテルダイト化合物  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  やクラスレート化合物  $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  においてもソフト化が起こることが報告されているが [15, 13, 14]、ソフト化の大きさが  $4f$  電子を持つゲスト原子のものに比べ、かなり小さいのでここでは起源が異なるものとして、本研究における対象からは外す（しかし、 $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  は  $(C_{11} - C_{12})/2$  モードに、また  $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  は  $C_{44}$  モードにのみソフト化が観測されることから、ラットリングが関連していることは推測される）。

超音波実験は四極子感受率と格子歪みとの結合の効果を観測しているので、四極子感受率と局所フォノンとが強結合したときの電子状態やフォノン状態への影響を調べる。局所フォノンは、超音波実験において充填スクッテルダイト化合物  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  の示唆されるラットリングモード  $E_g$  モードの格子歪みを与えるヤーンテラーフォノンとして考える。ここで、重要になるのは動的なヤーンテラー歪みを与える効果で、静的な歪みによる効果ではない。そこで、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  において現れる結晶場の効果のみでは説明できないソフト化の起源として、 $f$  電子の軌道揺らぎと動的ヤーンテラーフォノンとの結合の効果を調べることを目的とする。

### 4.1 動的ヤーンテラーフォノン

まず、立方対称  $O_h$  群におけるヤーンテラー歪みについて考える。空間群が立方対称  $O_h$  群である格子の基準振動は 6 種類 ( $A_{1g}$ 、 $E_g$ 、 $T_{2g}$ 、 $aT_{1u}$ 、 $bT_{2u}$ ) がある (Appendix B を参照)。 $A_{1g}$  はブリージングモードに、 $T_{1g}$  は回転モードに、ヤーンテラーモードは残りの  $E_g$ 、 $T_{2g}$ 、 $aT_{1u}$ 、 $bT_{2u}$  に対応する。 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  における超音波実験では  $E_g$  モードにのみ超音波分散が見えるので、 $E_g$  モードのヤーンテラーフォノンを考慮する。 $E_g$  モードは 2 つのモードがあり、 $E_{gu}$  モードと  $E_{gv}$  モードは以下のようにそれぞれ図 38 のような振動をしている。

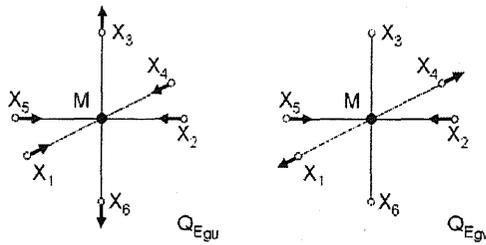


図 38:  $E_g$  モードのヤーンテラー歪み。左図は  $(2z^2 - x^2 - y^2)$  モードに対応し、右図は  $(x^2 - y^2)$  モードに対応する。

通常のヤーンテラー歪みというのは、格子を静的に歪ませることにより格子系のエネルギーは損をするが、電子系のエネルギーは得をし、全体の系における全エネルギーは得をするので、格子歪みを起こすというものである。電子の状態密度がフェルミエネルギー付近にピークを持っている場合にヤーンテラー歪みを起こす場合が多く、格子を歪ませることによりフェルミエネルギー付近にギャップをつくり、電子の状態密度を低エネルギー側へ押しやりエネルギー的に安定になろうとする。一方、動的ヤーンテラー歪みは静的には歪まずに対称性の高い状態と低い状態の間を揺らぐ動的歪みのことである。例えば、立方対称性を持つ格子が正方対称性を持つ格子への歪みを動的に起こしているモードと考えられる。ソフト化の見られる充填スクッテルダイト化合物  $ROs_4Sb_{12}$  は Os の 5d 電子がフェルミエネルギー付近に状態密度のピークを持っているために動的ヤーンテラー効果は需要だと考えられる。

## 4.2 $f$ 電子の軌道揺らぎ

次に、この章において電子描像は  $j-j$  結合スキームで考える。 $4f^1$  電子配置はフント則より  ${}^2F_{5/2}$  になり、立方対称  $O_h$  を持つ結晶場中では  $\Gamma_7$  二重項、 $\Gamma_8$  四重項に分裂する。ゆえに軌道揺らぎが持つ対称性は

$$\begin{aligned} \Gamma_8^- \otimes \Gamma_8^- &= \Gamma_1^+ \otimes \Gamma_2^+ \otimes \Gamma_3^+ \otimes 2\Gamma_4^+ \otimes 2\Gamma_5^+ \\ &= a_{1g} \otimes a_{2g} \otimes e_g \otimes 2t_{1g} \otimes 2t_{2g} \end{aligned} \quad (73)$$

と既約分解でき、 $e_g$  対称性を持つことが分かる (Appendix C を参照)。この  $e_g$  対称性を持つ軌道揺らぎは、以下の電気四極子  $O_{3gu}$  成分と  $O_{3gv}$  成分に当たる。

$$O_{3gu} = (2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2)/2 \quad \longrightarrow \quad \tau_z = \sum_{\sigma} (f_{1\sigma}^{\dagger} f_{1\sigma} - f_{2\sigma}^{\dagger} f_{2\sigma}) = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$$

$$O_{3gv} = \sqrt{3}(J_x^2 - J_y^2)/2 \quad \longrightarrow \quad \tau_x = \sum_{\sigma} (f_{1\sigma}^{\dagger} f_{2\sigma} + f_{2\sigma}^{\dagger} f_{1\sigma}) = \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix}$$

また軌道揺らぎの効果に注目するために  $\Gamma_8$  四重項のみを考える。

### 4.3 模型

ハミルトニアンは以下のように書ける。

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\mathbf{k}l\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}l\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}l\sigma} + \epsilon_f \sum_{i\sigma} f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} \\ & + V \sum_{i\sigma} (f_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} + h.c.) \\ & + U \sum_{il} n_{fil} n_{fil} + U' \sum_{i\sigma\sigma'} n_{fi1\sigma} n_{fi2\sigma'} \\ & + g_1 \sum_i (b_{i1}^{\dagger} + b_{i1}) \sum_{\sigma} (f_{i1\sigma}^{\dagger} f_{i1\sigma} - f_{i2\sigma}^{\dagger} f_{i2\sigma}) \\ & + g_2 \sum_i (b_{i2}^{\dagger} + b_{i2}) \sum_{\sigma} (f_{i1\sigma}^{\dagger} f_{i2\sigma} + f_{i2\sigma}^{\dagger} f_{i1\sigma}) \\ & + \sum_{i\nu} \omega_{0\nu} b_{i\nu}^{\dagger} b_{i\nu}, \end{aligned} \quad (74)$$

ここで、 $c_{i\sigma}^{\dagger}$  ( $f_{i\sigma}^{\dagger}$ ) はサイト  $i$  にいる軌道  $l$  擬スピン  $\sigma$  を持つ伝導電子 ( $f$  電子) の生成演算子であり  $n_{fil} = f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma}$ 、 $b_{i\nu}^{\dagger}$  はサイト  $i$  にいるヤーンテラーモード  $\nu$  ( $\nu=1, 2$ ) のフォノンの生成演算子である。 $\epsilon_{\mathbf{k}}$  は伝導電子のエネルギー分散で状態密度として半径 1 の半円形を持つ伝導電子を仮定する。 $\epsilon_f$  は  $f$  電子のエネルギーレベルである。 $V$  は伝導電子と  $f$  電子との混成を与え、 $V=0.1$  とする。 $\omega_{0\nu}$  は動的ヤーンテラーフォノンのモード  $\nu$  に対する振動数であり、 $\omega_0 = 0.01$  とする。充填スクッテルダイト化合物における局所フォノンの振動数は 100K 程度が報告されているので、バンド幅 1 に対して局所フォノンの振動数を 0.01 に取るのは妥当である。相互作用は電子間クーロン相互作用と電子フォノン相互作用を両方、考慮する。まず電子間クーロン相互作用として  $U$  は  $f$  電子の軌道内クーロン相互作用、 $U'$  は  $f$  電子の軌道間クーロン相互作用を考慮し、 $U = U'$  とする。そして電子フォノン相互作用は上記に述べた  $f$  電子の軌道揺らぎと動的ヤーンテラーフォノンとの結合を考慮する。 $E_g$  モードは二重に縮退し  $E_{gu}$  と  $E_{gv}$  があるので、群論的考察より  $f$  電子の軌道揺らぎ  $e_{gu}$  モード ( $\tau_z$ ) は動的ヤーンテラー  $E_{gu}$  モード ( $\nu=1$ ) と、また  $f$  電子の軌道揺らぎ  $e_{gv}$  モード ( $\tau_x$ ) は動的ヤーンテラー  $E_{gv}$  モード ( $\nu=2$ ) と結合する。Pr は局在性の強い  $f$  電子を持ち、カゴ構造は電子フォノン相互作用が強いと考えられるので、電子間クーロン相互作用と電子フォノン相互作用が両方、強く作用している強相関強結合領域を調べる。そして、この模型を相互作用

を同時にコンシステントに扱うことのできる動的平均場理論を用いて強相関領域、強結合領域、強相関強結合領域における電子状態やフォノン状態を比較する。

## 4.4 計算結果

ハミルトニアン (74) 式を動的平均場理論を用いて  $f^1$  状態や  $f^2$  状態における電子状態やフォノン状態を調べた。伝導電子のバンド幅は半径 1 の半円形に、 $c$ - $f$  混成  $V$  は  $V = 0.1$  に取った。ヤーンテラーフォノンの振動数  $\omega_0$  は  $\omega_0 = 0.01$  とした。

### 4.4.1 $f^1$ 状態

$f^1$  状態では簡単のため動的ヤーンテラーフォノンは 1 つのモード ( $\nu = 1$ ) のみ考える ( $g_1 = g$ ,  $g_2 = 0$ ) [70]。

繰り込み因子  $Z$  の  $g$  依存性を図 39 に示す。  $U = 0$  のとき、電子フォノン相互作用が増大すると、繰り込み因子  $Z$  は減少し強結合系になる。単一軌道模型のときと同様のふるまいを示す。しかし、多軌道格子模型と単一軌道格子模型において大きくことなるのはクーロン相互作用を考慮したときである。単一軌道格子模型では電子間クーロン相互作用による重い電子状態が現れているところに電子フォノン相互作用を作用させると 2 つの相互作用が競合し繰り込み因子が軽くなった。これは電子間クーロン相互作用によりエネルギー的に損をしない電子状態と電子フォノン相互作用によりエネルギー的に得をする電子状態が合わないためである。電子間クーロン相互作用が十分、働いていると、同じサイトに 2 電子が占有された状態は電子間クーロン相互作用を感じエネルギー的に損をするので電子は 2 重占有しないような電子配置をとる。一方、電子フォノン相互作用が十分、働いていると、同じサイトに 2 電子が占有された状態、もしくは空の状態とフォノンが結合するとエネルギー的に得する電子状態となる。よって単一軌道格子模型だと電子フォノン相互作用と電子間クーロン相互作用が競合してしまう。しかし、多軌道格子模型では 2 つの相互作用が競合せずに協力し合うことが分かった。図 39 に見られるようにクーロン相互作用による重い電子状態が現れているところへ電子フォノン相互作用を作用させると繰り込み因子  $Z$  がより減少し、準粒子の有効質量がより重くなることが分かった。これは電子間クーロン相互作用によりエネルギー的に損をしない電子配置と電子フォノン相互作用によりエネルギー的に得をする電子配置が合うためである。この電子配置に関しては次節にて議論する。

図 40 に様々な  $U$  に対する軌道揺らぎの  $g$  依存性を示す。軌道揺らぎは、 $\langle(\tau - \langle\tau\rangle)^2\rangle$  で定義される。ここで、 $\tau$  は  $\tau = n_{f1} - n_{f2}$  で与えられる。電子フォノン相互作用を大きくすると、軌道揺らぎは大きくなる。これは  $f$  電子の軌道揺らぎとヤーンテラーフォノンが強結合していることを示している。しかし、電子間クーロン相互作用により重い電子状態が現れている状態に電子フォノン相互作用を作用させると、電子間クーロン相互作用が大きいほど電子間クーロン相互作用により増強

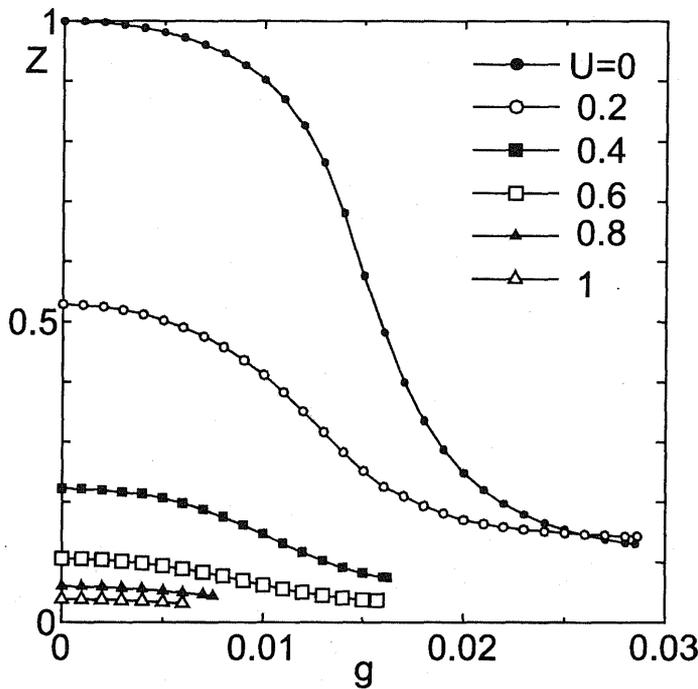


図 39:  $f^1$  状態における様々な  $U$  に対する繰り込み因子  $Z$  の  $g$  依存性。

された軌道揺らぎを保ちつつ電子フォノン相互作用が働く傾向にある。これは  $f^1$  状態を考えているためである。電子間クーロン相互作用が弱いときは、同サイト同一軌道内に 2 重占有した状態が軌道間を飛び移る軌道揺らぎとヤーンテラーフォノンが強結合してエネルギー的に得しようとする。しかし、電子間クーロン相互作用が十分大きいときには  $f^1$  状態では軌道内クーロン相互作用により同一軌道内 2 重占有が妨げられるので、1 個の  $f$  電子が軌道間を揺らぐことによりヤーンテラーフォノンと結合し、エネルギーを得しようとする。しかしこの揺らぎは軌道揺らぎを増強する効果はないので、電子間クーロン相互作用が大きいときに電子フォノン相互作用を作用させても軌道内クーロン相互作用により軌道揺らぎは増強されない。

図 41、42 に  $f$  電子のスペクトル関数の  $g$  依存性を示す。図 41 は  $U = 0$ 、図 42 は  $U = 0.6$  のときの  $g$  依存性に対応する。相互作用が働いていないとき ( $U = g = 0$ )、 $c$ - $f$  混成  $V$  により混成バンドはエネルギー・ギャップを開き、 $f^1$  状態におけるフェルミ・エネルギーは混成バンドの下部に位置する (図 41 の上図)。そして、電子フォノン相互作用を作用させると、準粒子ピークは繰り込まれフェルミ・エネルギーに近づき、フォノンの多重散乱の効果により  $f$  電子の状態は広がること分かる。電子間クーロン相互作用のみが働いているときの  $f$  電子のスペクトルは図 42 の上図のようになり、実際に斥力の電子間クーロン相互作用により  $f$  電子の状

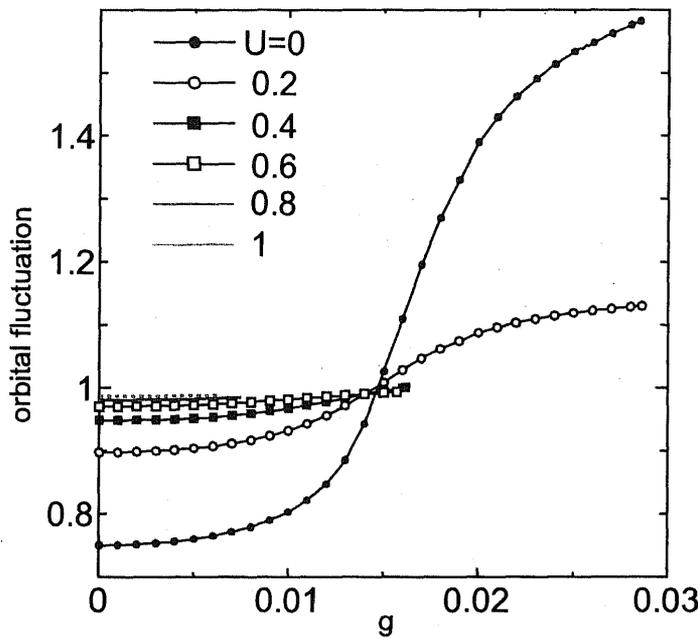


図 40:  $f^1$  状態における様々な  $U$  に対する軌道揺らぎの  $g$  依存性。

態がエネルギーに対して広く分布している。そこに電子フォノン相互作用が働くと、デルタ関数的に状態を持っていた  $f$  電子が引力の電子フォノン相互作用により広く分布するようになることが分かる。

図 43 に様々な  $U$  に対する格子の平均 2 乗変位の  $g$  依存性を示す。電子フォノン相互作用が働くと格子は電子に引きづられるので、格子の平均 2 乗変位が大きくなることが分かる。そして、電子フォノン相互作用による格子の平均 2 乗変位の増大が電子間クーロン相互作用により増強される。つまり電子間クーロン相互作用が重要な  $f$  電子を持つ系では、軌道効果により小さな電子フォノン結合で格子が大きく引きづられやすくなることを示唆する。

次に  $U = 0, 0.6$  のときのフォノンのスペクトル関数の  $g$  依存性を図 44, 45 を示す。図 44, 45 の上図に示すように  $g = 0$  のときのフォノンのスペクトルはヤーンテラーフォノンの振動数である  $\omega_0 = 0.01$  の位置にスペクトルが 1 本現れるのみである。電子フォノン相互作用が働くと、フォノンは繰り込まれ低エネルギー側へシフトする。また多重フォノンスペクトルが高エネルギー側に現れる。 $U = 0$  のとき、多重フォノンスペクトルは僅かにしか見られない。しかし  $U = 0.6$  のとき、多重フォノンスペクトルが大きく現れており、電子間クーロン相互作用により増強されていることが分かる。

図 46 に  $U = 0, 0.6$  のときのフォノンの最低励起スペクトル関数の  $g$  依存性を示す。 $U = 0$  のとき、単一軌道格子模型で見られた電子フォノン相互作用によるフォ

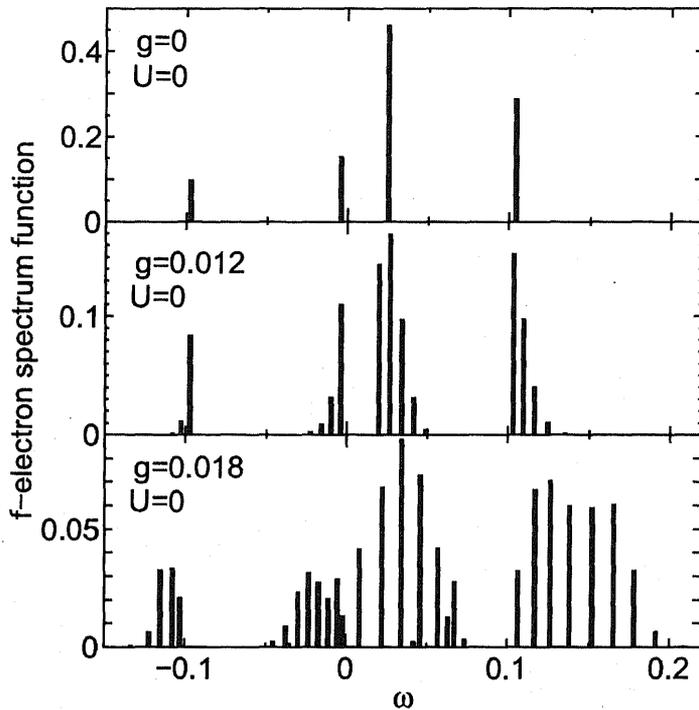


図 41:  $U = 0$  のときの様々な  $g$  に対する  $f$  電子のスペクトル関数。

ノンのソフト化 ( $\omega \approx 0$ ) が見られる。 $U = 0.6$  のときも同様にソフト化が見られるが、 $U = 0$  のときよりも小さな電子フォノン結合強度によりソフト化が現れることが示唆される。先に述べたように電子間クーロン相互作用による重い電子状態が電子フォノン相互作用により増強されたことが電子状態で見られたが、フォノン状態も電子フォノン相互作用による格子の平均 2 乗変位やソフト化が電子間クーロン相互作用により増強されることが分かった。

次に前章で行った変分波動関数によるフィッティングを行う。図 47 がヤーンテラー歪みの確立分布の  $g$  依存性を示す。 $f$  電子の軌道揺らぎと動的ヤーンテラーフォノンが結合していないときは調和振動子のようにガウス分布で広がるが、結合し始めると非調和性を増し分布範囲が広がり出し、強結合領域では格子歪みの状態間をトンネルしていることが示される。

#### 4.4.2 $f^2$ 状態

この節では  $f^2$  状態を議論する。また動的ヤーンテラーフォノンは 2 つのモードが縮退している場合を考える。簡単のため、2 重縮退の動的ヤーンテラーフォノンを考慮している場合は 2 つの電子フォノン結合強度は  $g = g_1 = g_2$  とおく。図 48 に様々な  $U$  に対する繰り込み因子  $Z$  の  $g$  依存性を示す。繰り込み因子のふるまい

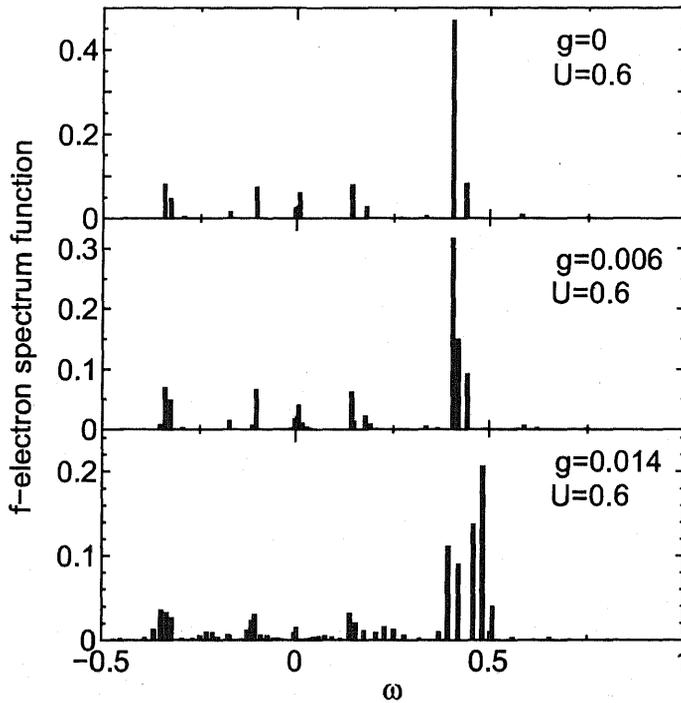


図 42:  $U = 0.6$  のときの様々な  $g$  に対する  $f$  電子のスペクトル関数。

は  $f^1$  状態と似ているが、 $f^2$  状態であるハーフ・フィリングは電子フォノン相互作用が効果的に作用しているために、より小さな電子フォノン結合強度で重い電子状態が現れる。そして電子間クーロン相互作用による重い電子状態が現れているところに電子フォノン相互作用が作用すると、繰り込みの効果が増強され、さらに重い電子状態が増強されることが分かる。また、動的ヤーンテラーフォノンが1つのモードのみ電子と相互作用する場合と比較すると ( $g_1 = g, g_2 = 0$  または  $g_1 = 0, g_2 = g$ )、弱結合領域では2つのモードが作用した方が繰り込みの効果は大きい、強結合領域ではほぼ同程度、繰り込まれる。

図 49 に様々な  $U$  に対する  $f$  電子の局所相関関数を示す。  $g = U = 0$  のとき、全ての状態は等確率で存在し、そこに電子フォノン相互作用が作用すると同一軌道内に2重占有した  $\langle n_{fil\sigma} n_{fil\bar{\sigma}} \rangle$  の状態が最も増大し、また異なる軌道に異なるスピンの2重占有した  $\langle n_{fil\sigma} n_{fil\bar{\sigma}} \rangle$  の状態が僅かに増大し、それ以外の状態は減少する。 $f$  電子の軌道揺らぎと動的ヤーンテラーフォノンとの結合は軌道間の電荷揺らぎと結合する効果なので、2個の  $f$  電子が軌道間を同時に揺らぐことにより電子フォノン相互作用の利得を獲得できることを表している。また、 $g = U = 0$  の状態に電子間クーロン相互作用を作用すると、 $f^2$  状態を考えているので2重占有の状態が増大し、他の状態は減少する。そして2つの相互作用が両方、作用すると、同一軌道内に2重占有した  $\langle n_{fil\sigma} n_{fil\bar{\sigma}} \rangle$  の状態が増大し、電子フォノン相互作用のみ作用

した場合は僅かに増大した異なる軌道に異なるスピんで2重占有した  $\langle n_{fil\sigma} n_{fil\bar{\sigma}} \rangle$  の状態は減少する。異なる軌道に異なるスピんで2重占有した  $\langle n_{fil\sigma} n_{fil\bar{\sigma}} \rangle$  の状態間の揺らぎは  $\nu = 2$  のモードでしかエネルギー的には得しない。そのため、電子間クーロン相互作用が働くと  $\nu = 1, 2$  の両方のモードでエネルギー的に得のできる同一軌道内に2重占有した  $\langle n_{fil\sigma} n_{fil\bar{\sigma}} \rangle$  の状態間が増大する。

図50に様々な  $U$  に対する軌道揺らぎの  $g$  依存性を示す。電子フォノン相互作用のみが作用すると  $f^1$  状態と同様に軌道揺らぎは増大する。 $f^1$  状態と対照的なのは電子間クーロン相互作用と電子フォノン相互作用が両方、作用している場合である。 $f^1$  状態では電子間クーロン相互作用により増大した軌道揺らぎは電子フォノン相互作用が作用してもほとんど変化しなかった。しかし  $f^2$  状態では電子間クーロン相互作用により増大した軌道揺らぎが電子フォノン相互作用により増強されることが分かった。軌道間クーロン相互作用により異なる軌道に2重占有した  $\langle n_{fil\sigma} n_{fil\sigma'} \rangle$  ( $\sigma' = \sigma, \bar{\sigma}$ ) の状態がエネルギー的に損をするので、同一軌道内に2重占有した  $\langle n_{fil\sigma} n_{fil\bar{\sigma}} \rangle$  の状態をとり電子フォノン相互作用によりエネルギー的に得しようと運動するためである。また1つのヤーンテラーフォノンのみが作用している場合よりも2重縮退したヤーンテラーフォノンが作用したほうが軌道揺らぎが増大する。電子間クーロン相互作用による軌道揺らぎが電子フォノン相互作用により増強され、さらにフォノン縮退の効果により増大することが分かった。

図51、52、53、54、55に  $f$  電子のスペクトル関数を示す。それぞれ、図51は  $g = 0$  のときの  $f$  電子のスペクトル関数の  $U$  依存性、図52は  $U = 0$  のときの  $f$  電子のスペクトル関数の  $g$  依存性、図53は  $z \simeq 0.5$  のときの  $f$  電子のスペクトル関数の  $g, U$  依存性、図54は  $z \simeq 0.1$  のときの  $f$  電子のスペクトル関数の  $g, U$  依存性、図55は  $z \simeq 0.05$  のときの  $f$  電子のスペクトル関数の  $g, U$  依存性を示す。図51に示すように  $c$ - $f$  混成  $V$  により開いた混成ギャップが電子間クーロン相互作用により繰り込まれている。 $U = U', J = 0$  の条件は2軌道周期的アンダーソン格子模型において最も軌道揺らぎが増大し、軌道内クーロン相互作用と軌道間クーロン相互作用の競合により混成ギャップにおける繰り込みの効果が抑えられる [71]。図52に示すように、電子フォノン相互作用により準粒子バンドが繰り込まれ強結合領域において、電子フォノン相互作用により近藤ギャップが狭まっていることが分かる。図53、54、55に3つの繰り込み因子  $Z$  に対する  $U$  と  $g$  が異なる状態の  $f$  電子のスペクトル関数を示す。斥力の電子間クーロン相互作用により  $f$  電子のスペクトルは離散的にかつエネルギー的に散逸して分布する様子が分かる。一方、引力の電子フォノン相互作用が働くと、離散的に広がっていたスペクトルが幅を持って存在するようになることが分かる。また混成ギャップは電子間クーロン相互作用と電子フォノン相互作用の両方の効果により繰り込まれる。

図56に様々な  $U$  に対する格子の平均2乗変位  $\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0$  の  $g$  依存性を示す。 $f^1$  状態と同様に電子フォノン相互作用により増大した格子の平均2乗変位が電子間クーロン相互作用により増強されることが分かる。またフォノン縮退の効果により格子の平均2乗変位の増大は抑えられることが分かる。

## 4.5 結論

超音波実験において充填スクッテルダイト化合物  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  の極低温における結晶場の効果のみでは説明できないソフト化に注目した。充填スクッテルダイト化合物  $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$  において、希土類元素が La の場合のみソフト化を示さず、Ce、Pr、Nd、Sm の場合、ソフト化を示すことから  $f$  電子の存在が重要であり  $f$  電子の持つ多軌道効果が電子状態やフォノン状態に大きく作用すると考えた。また超音波実験では格子歪みにより誘起された四極子感受率を調べるので、動的な格子歪みを与える動的ヤーンテラー歪みを考える必要があり、また超音波実験では  $E_g$  モードにのみ超音波分散を与えることからフォノンの縮退の効果も重要である。そこで、 $f$  電子の  $e_g$  軌道揺らぎと動的ヤーンテラーフォノンとの結合の効果を動的平均場理論を用いて調べた。

電子間クーロン相互作用と電子フォノン相互作用が両方、働いて繰り込み因子が減少し、重い電子状態が現れることが分かった。これは単一軌道模型と対照的な結果である。ハーフ・フィリングにおける 2 軌道アンダーソン格子模型で電子間クーロン相互作用が大きく働いた時にエネルギー的に損をしない電子配置と電子フォノン相互作用により得をする電子配置が合っているためである。それは電子間クーロン相互作用における重い電子状態が現れているとき電子は 2 重占有をした方がエネルギー的に損をしないし、電子フォノン相互作用による重い電子状態が現れているときは 2 電子が軌道間を同時に揺らいだ状態がエネルギー的に一番、得をすることから言える。また、単一軌道模型の場合、電子間クーロン相互作用による重い電子状態が現れているときはサイト当たり 1 電子がいる電子配置がエネルギー的に損をせず、また電子フォノン相互作用による重い電子状態が現れているときは 2 重占有した電子配置が安定するので、2 つの相互作用が同時に働いた場合は相互作用同士が反発しあい、繰り込みの効果が小さくなる。これは  $f$  電子を持つ化合物においてさらにカゴ構造を持つ化合物のように電子フォノン相互作用が重要であると言われる化合物において重要な結果を与える。充填スクッテルダイト化合物において現れる重い電子状態の起源の 1 つとして電子間クーロン相互作用と電子フォノン相互作用の協力した効果が挙げられる。また、軌道間クーロン相互作用により増大した軌道揺らぎは電子フォノン相互作用との結合により軌道揺らぎがより増強されることが分かった。また電子フォノン相互作用により増強される格子揺らぎも電子間クーロン相互作用が働いていたことによりさらに増強されることが分かった。これは動的ヤーンテラーモードとの結合により増強された四極子揺らぎと軌道間クーロン相互作用により増強された動的ヤーンテラーモードによる格子歪みとの結合によりソフト化が増強されることを示唆する。これは充填スクッテルダイト化合物  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  において観測される結晶場の効果のみでは説明できないソフト化の起源の 1 つとして挙げられる。

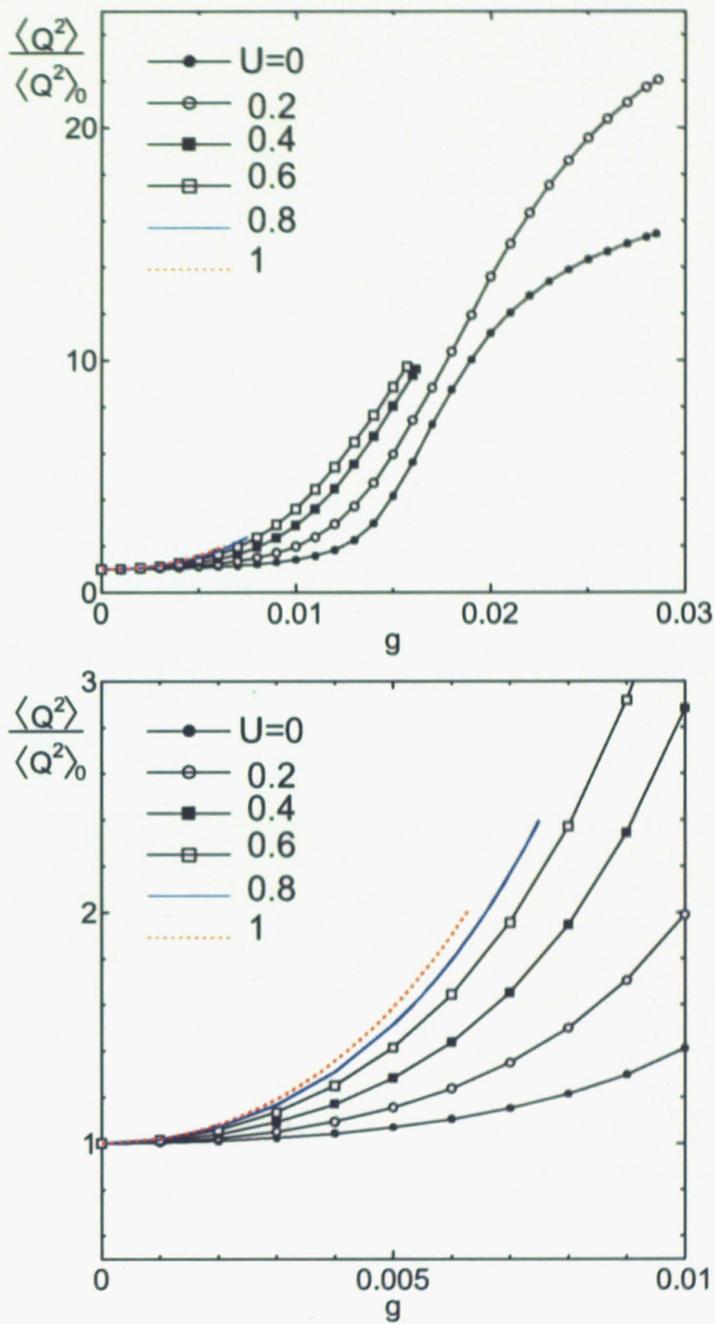


図 43:  $f^1$  状態における様々な  $U$  に対する格子の平均 2 乗変位  $\sqrt{\langle Q^2 \rangle} / \sqrt{\langle Q^2 \rangle_0}$  の  $g$  依存性。下図は弱結合領域。

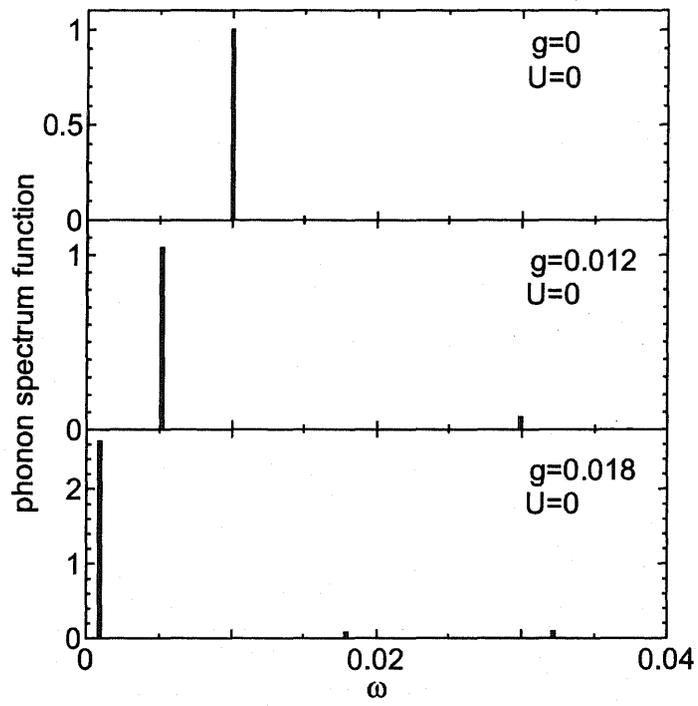


図 44:  $U = 0$  のときの様々な  $g$  に対するフォノンのスペクトル関数。

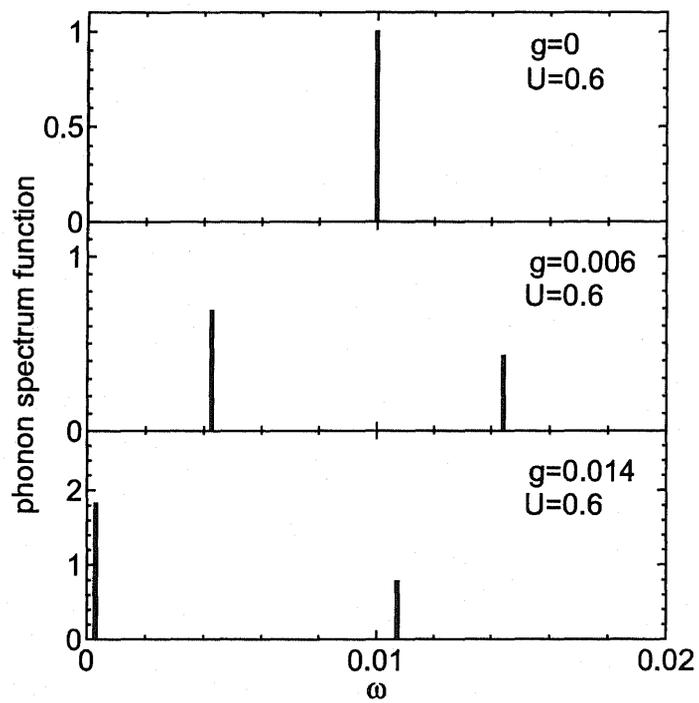


図 45:  $U = 0.6$  のときの様々な  $g$  に対する  $f$  電子のスペクトル関数。

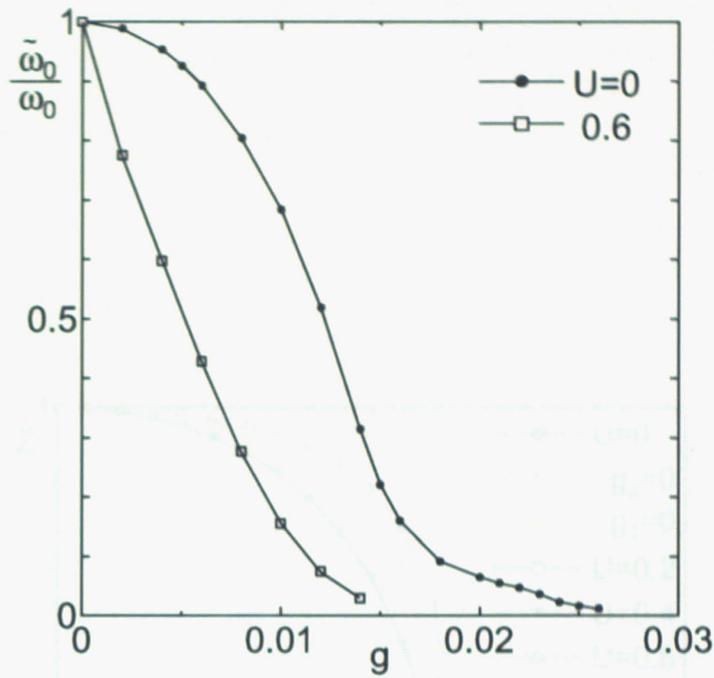


図 46:  $U = 0, 1$  に対するフォノンの最低励起スペクトル関数の  $g$  依存性。

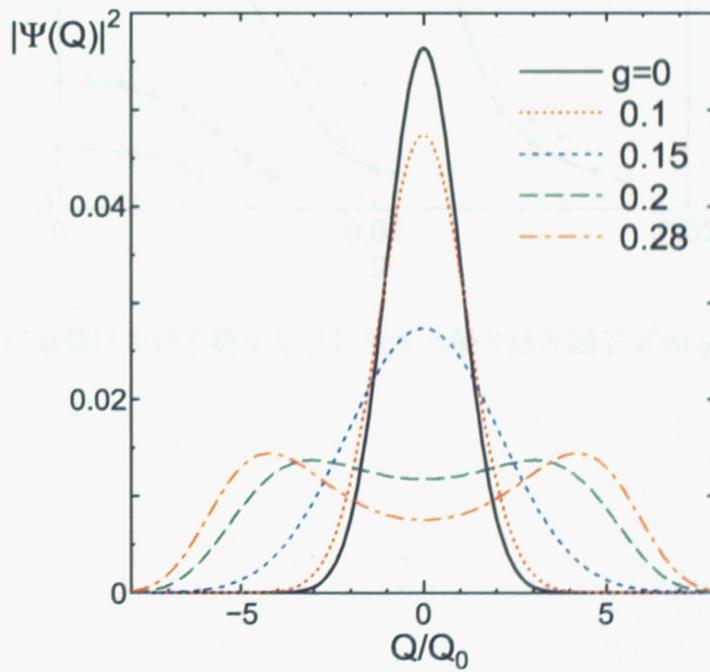


図 47:  $U = 0$  におけるイオンの感じる有効ポテンシャルの  $g$  依存性。

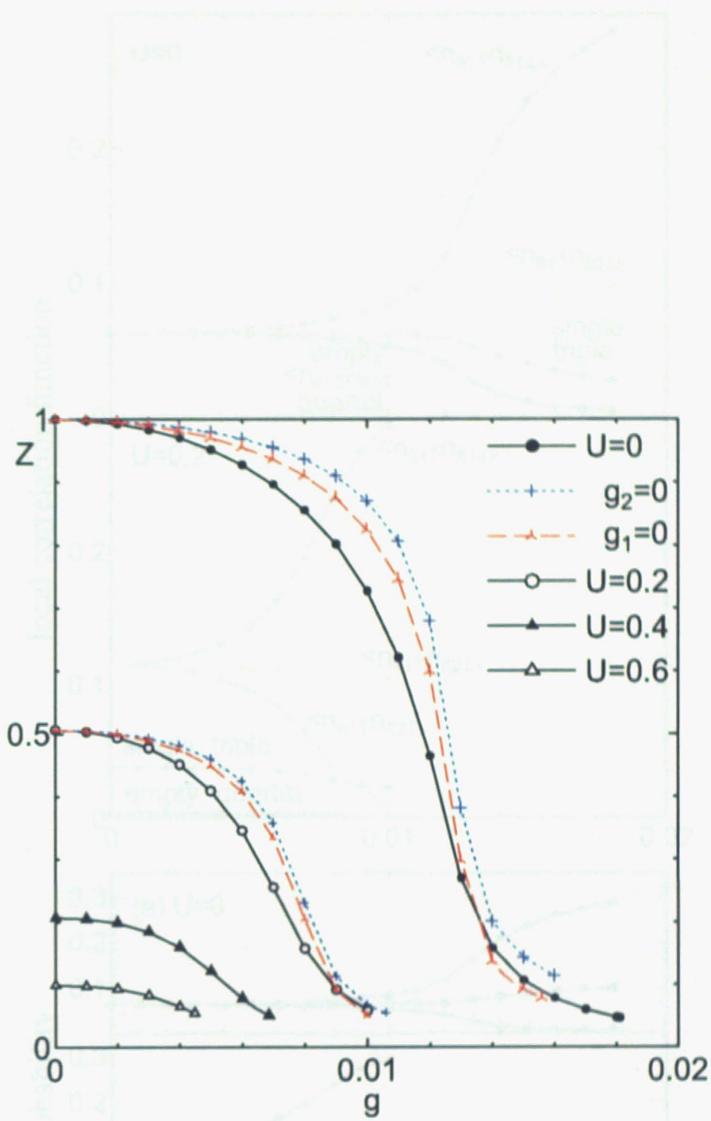


図 48:  $f^2$  状態における様々な  $U$  に対する繰り込み因子  $Z$  の  $g$  依存性。

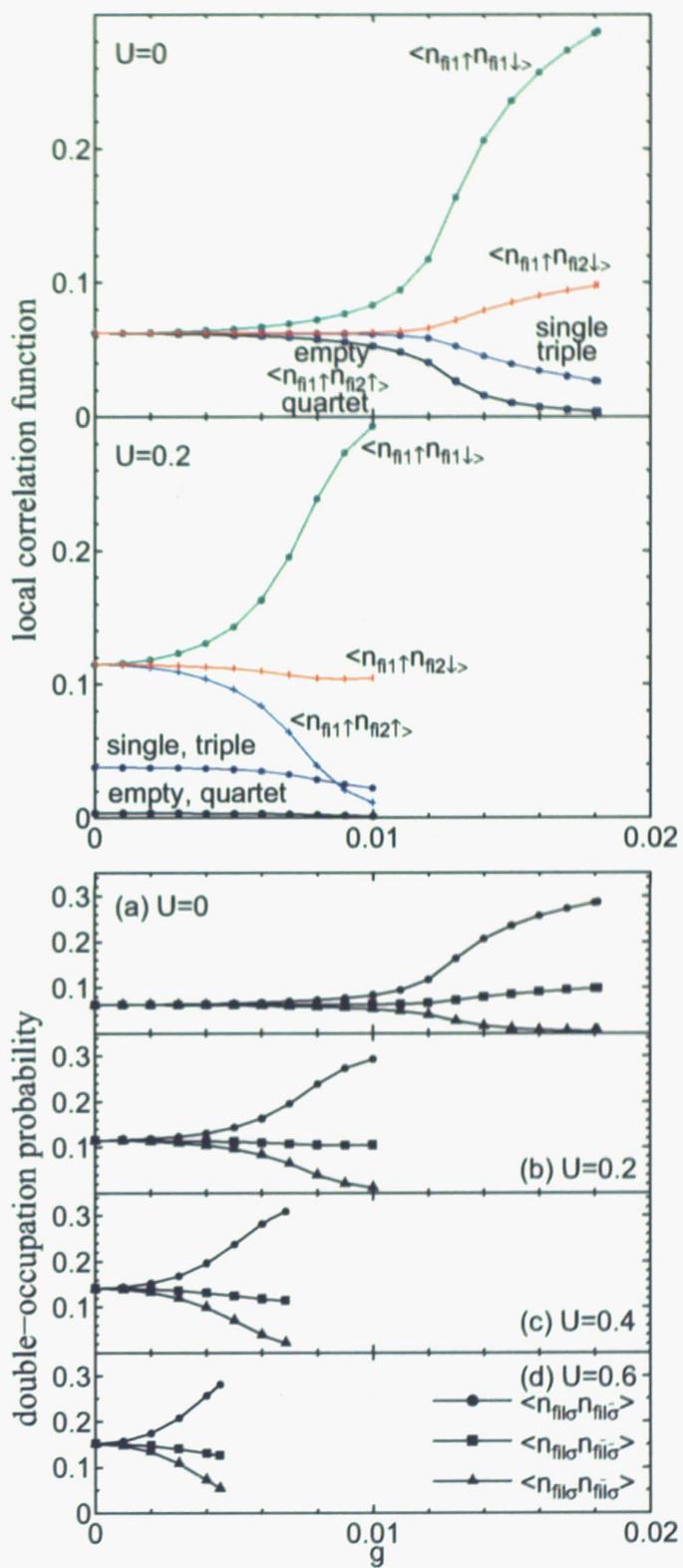


図 49:  $f^2$  状態における様々な  $U$  に対する局所相関関数の  $g$  依存性。

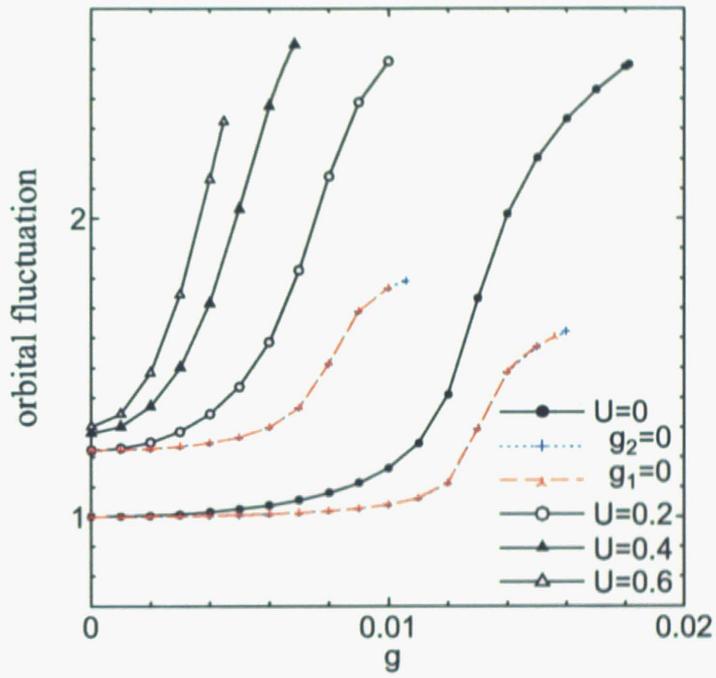


図 50:  $f^2$  状態における様々な  $U$  に対する軌道揺らぎの  $g$  依存性。

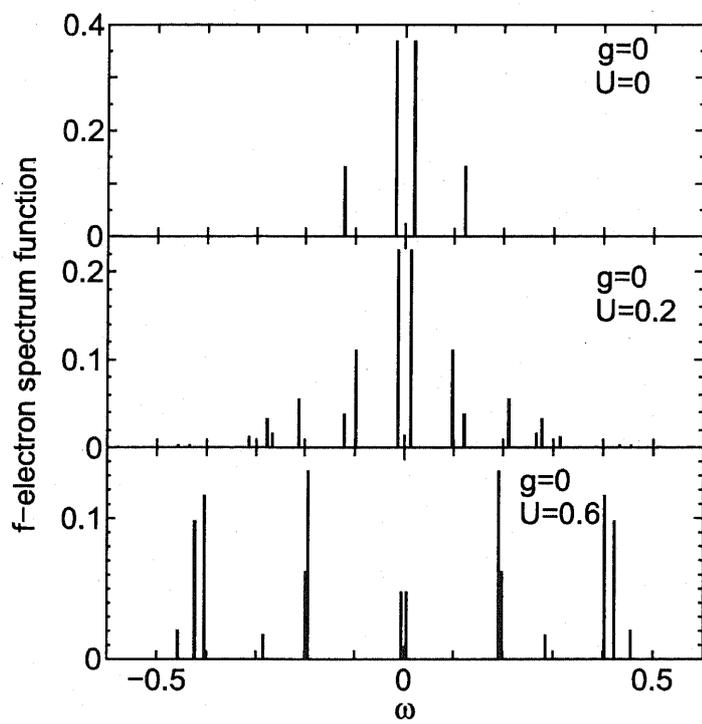


図 51:  $g = 0$  のときの様々な  $U$  に対する  $f$  電子のスペクトル関数。

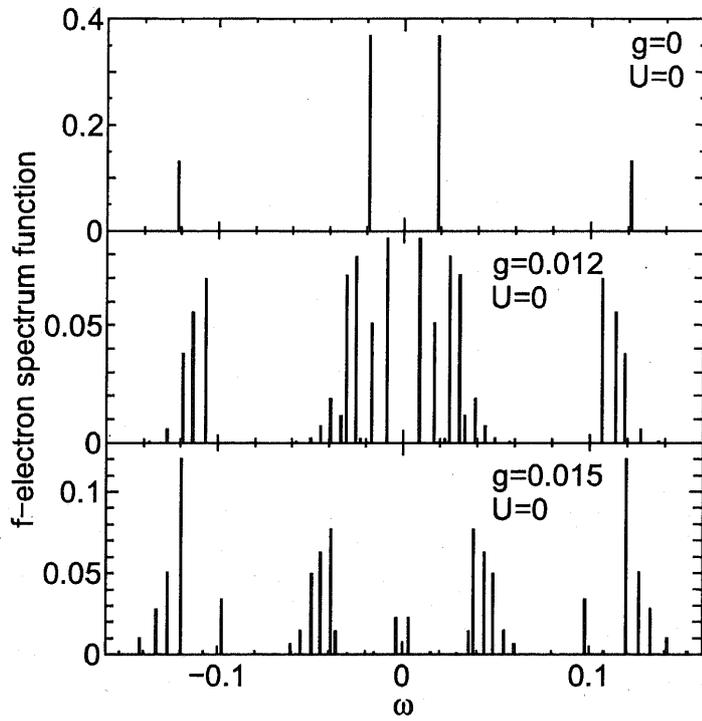


図 52:  $U = 0$  のときの様々な  $g$  に対する  $f$  電子のスペクトル関数。

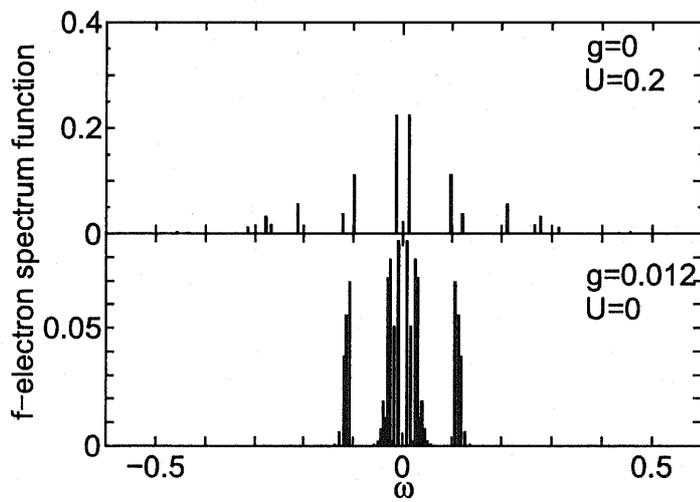


図 53:  $Z \sim 0.5$  に対する  $f$  電子のスペクトル関数。

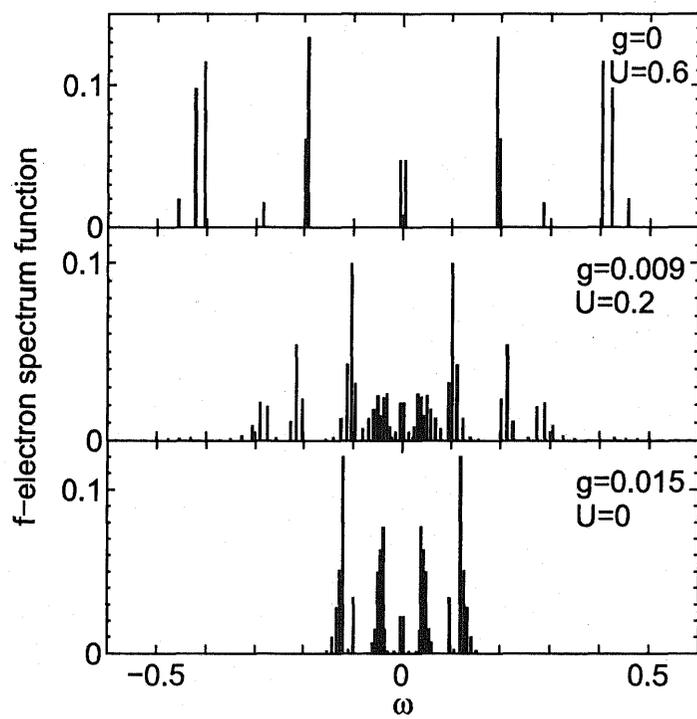


図 54:  $Z \sim 0.1$  に対する  $f$  電子のスペクトル関数。

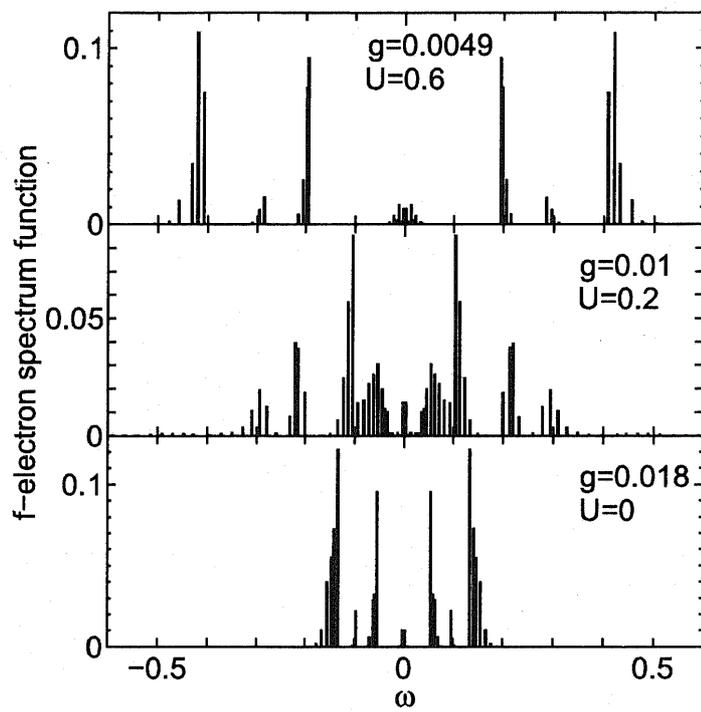


図 55:  $Z \sim 0.05$  に対する  $f$  電子のスペクトル関数。

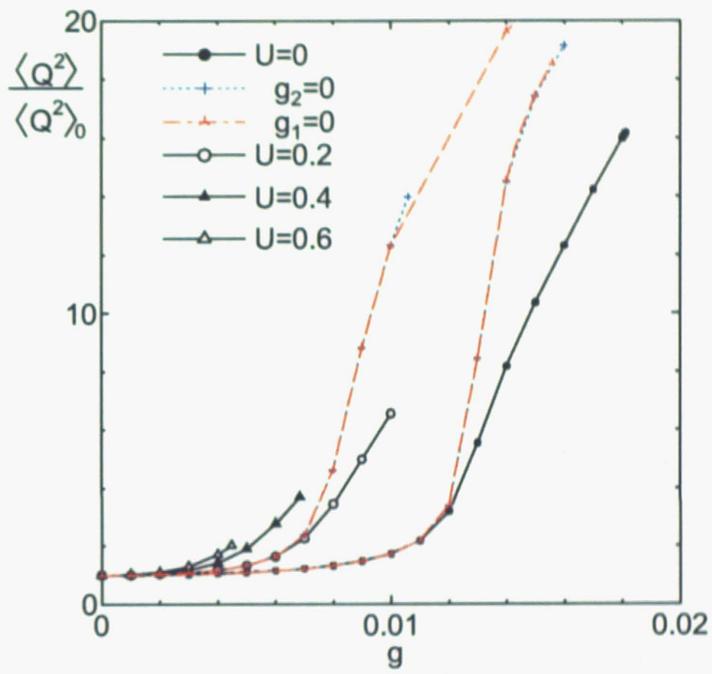


図 56:  $f^2$  状態における様々な  $U$  に対する格子の平均 2 乗変位  $\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0$  の  $g$  依存性。

## 5 まとめと議論

本研究では、まずゲスト原子の振動と伝導電子が結合した電子フォノン相互作用を考慮し、それによる重い電子状態とイオンの感じる有効ポテンシャルの変形を調べ、超音波実験と中性子回折実験との間の一見、矛盾するような実験結果を考察した。次に、 $f$  電子の軌道揺らぎと動的ヤーンテラーフォノンとの結合を考慮し、電子間クーロン相互作用と電子フォノン相互作用が競合しないような縮退した局所フォノンが結合した多軌道格子模型において、充填スクッテルダイト化合物  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  において現れる大きなソフト化の起源を調べた。その結果、以下のことが分かった。

### i) 2次の電子フォノン相互作用

カゴに内包されたゲスト原子の振動とカゴ状の伝導電子が結合した相互作用を考えたとき、原子変位と電荷揺らぎとが結合した1次の電子フォノン相互作用はキャンセルされる。これは電荷の揺らぎ方により原子の変位が決まるために、ゲスト原子の振動とカゴ上の伝導電子の電荷密度との結合を考えているのではなく、カゴの振動とカゴ上の伝導電子の電荷密度との結合を考えていることになるためである。そこで原子変位の2乗と伝導電子の電荷揺らぎとが結合した2次の電子フォノン相互作用が重要になる。ゲスト原子が左右どちらに振動しようとする相互作用のしかたは変わらないので、2次の電子フォノン相互作用はゲスト原子の振動とカゴ上の伝導電子の電荷密度との結合を表していると言える。そこで、2次の電子フォノン相互作用による効果を動的平均場理論を用いて、ラットリングの起源を念頭に調べた。そのために、電子状態として繰り込み因子とスペクトル関数、準粒子励起エネルギーを調べ、フォノン状態として格子の平均2乗変位と、スペクトル関数、イオンの感じる有効ポテンシャルを調べた。

その結果、強結合領域において、繰り込み因子に1次転移的ふるまいが観測された。これは充填スクッテルダイト化合物において構成する元素により、超音波分散が観測できるかどうかに関係していることが考えられ、わずかな2次の電子フォノン結合強度の差異により観測される物理量が大きく変わる。そしてバンド計算より得られた非調和性を表すパラメータを用いると、強結合領域においてイオンの感じる有効ポテンシャルがオン+オフセンターポテンシャルが現れ、超音波実験と中性子回折実験の一見、矛盾する結果を結びつけることが分かった。繰り込み因子と同様に強結合領域におけるオン+オフセンター型もしくはオフセンター型の有効ポテンシャルと弱結合領域におけるオンセンター型の有効ポテンシャルが1次相転移を示すことを示した。オン+オフセンター型もしくはオフセンター型ポテンシャルでは強結合状態にあり電子は大きな繰り込みの効果を受け、オンセンター型ポテンシャルでは弱結合状態にあり電子は有効質量が非常に軽いなど繰り込みの効果は非常

に小さい。

ii)  $f$  電子の軌道揺らぎと動的ヤーンテラーモードとの結合

超音波実験において  $E_g$  モードにのみ超音波分散を示し、極低温において結晶場の効果のみでは説明できないソフト化が観測されることから、動的ヤーンテラー歪みと四極子感受率との結合は重要だと考えられる。そこで、 $f$  電子の軌道揺らぎと動的ヤーンテラーフォノンとが結合した効果を動的平均場理論を用いて  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  において極低温にて観測される大きなソフト化の起源を念頭に調べた。そのために、電子状態として繰り込み因子と局所相関関数、スペクトル関数を調べ、フォノン状態として格子の平均2乗変位と、スペクトル関数、最低励起スペクトル関数、動的ヤーンテラーフォノンの確率分布密度を調べた。

その結果、強相関強結合領域において、電子間クーロン相互作用と電子フォノン相互作用が協力的な重い電子状態が出現することが分かった。充填スクッテルダイト化合物  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  のような電子間クーロン相互作用と電子フォノン相互作用が両方、重要だと考えられる系において観測される重い電子状態の起源と考えられる。また、電子フォノン相互作用により増強された大きな軌道揺らぎと電子間クーロン相互作用により増強された大きな格子歪みが結合することによりソフト化が増強されることが分かった。これは充填スクッテルダイト化合物  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  において観測される結晶場の効果によるソフト化のみでは説明できないソフト化の起源として考えられる。

局所フォノンと伝導電子との1次の結合により、イオンの感じる有効ポテンシャルが調和ポテンシャルからオフセンター型ポテンシャルへと変形することが Yuら [53] や四橋ら [59] により議論されていることとコンシステントである。ただし、 $f$  電子と局所フォノンが結合した場合、強結合領域において出現する有効ポテンシャルは底の深いオフセンター型へ変形することも可能である。これは伝導電子と局所フォノンが結合した場合、オフセンターの安定点が成長する前に金属絶縁体転移を示すためである。また、2次の局所フォノンと伝導電子の結合を考慮すると、非調和性の大きさによりオフセンター型ポテンシャルへ変形する場合とオン+オフセンター型ポテンシャルへ変形する場合があることが新しく分かった。

局所フォノンが電子（伝導電子や  $f$  電子）と強結合することによりフォノンのソフト化 ( $\tilde{\omega}_0 \approx 0$ ) が現れ、特に  $f$  電子と結合した場合は大きなソフト化が現れることが分かった。これは伝導電子と局所フォノンとの結合に対する T-matrix 近似を用いた服部らの最近の議論とコンシステントである [48]。

3次元系を念頭にいた有効ポテンシャルの議論をすることが課題に挙げられる。充填スクッテルダイト化合物の場合は超音波分散が  $(C_{11} - C_{12})/2$  モードのみに観測されることから [100] 方向に非調和性の大きい有効ポテンシャルを、またクラスレート化合物の場合は超音波分散が [111] 方向に非調和性の大きい有効ポテンシャルの議論をする必要がある。

また、2次の電子フォノン結合を考慮すると、繰り込み因子に1次相転移的ふるまいが見られたことから、温度依存性を調べ、 $\beta$ パイロクロア酸化物  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  において示唆されるラットリング転移と比較したい。また充填スクッテルダイト化合物や $\beta$ パイロクロア酸化物における電子間相互作用では説明の出来ない物理量と比較することも必要である。絶対零度における計算では厳密対角化法を用いることにより数値的に厳密に計算したが、有限温度では計算機能力的に厳密対角化法は用いることは適さない。有効一不純物模型における有効媒質数やフォノン数のカットオフなどを大きく取れないために誤差が大きくなるためである。そのために量子モンテカルロ法を用いるなどハミルトニアンに対角化における手法を改良する必要がある。

また $\beta$ -パイロクロア酸化物  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  における比熱が示す1次の相転移のふるまいと似ている。繰り込み因子が1次相転移的ふるまいを示す直前の電子フォノン結合定数を  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  が持っており、高温では熱的なラットリングを起こし電気抵抗が上に凸の温度依存性を示すのに対し、低温ではラットリングが停止し電気抵抗が  $T^2$  に比例するフェルミ液体の性質を示すことが調べれば面白い。

$f$  電子の軌道揺らぎと動的ヤーンテラー歪みが結合すると大きなソフト化の起源となりうるということが分かった。Laをゲスト原子に持つ  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  や  $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  において観測される磁場に鈍感で小さなソフト化はラットリングの本質を示すものと思われる。多極子展開した調和ポテンシャルと伝導電子との結合を考慮するなど、ラットリングの起源を考慮する必要がある。そのためにはラットリングの性質をさらに明らかにする必要がある。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々からご協力をしていただきました。

大野義章先生には新潟大学に転任されてから4年半、本研究を通して、熱心に基礎からこれからの展望までを指導教官としてご指導していただき、そして、研究生生活においても多くのご支援をしていただきました。小林迪助先生には優しく対応していただきました。私の理解が足りないときにフォローしていただき助かりました。家富洋先生には対象をつぶさに調べることを教えていただきました。単純なことです、それが実は難しく、そしてそれが辿るべく道が明瞭にする方法なのだと分かりました。奥西巧一先生には日頃から、計算機のことから物理のことまで多くのことを教えていただきました。一番、身近な研究者としての存在であり影響を受けたと思います。そして、登山にも多く連れていただき、心身鍛錬になりました。後藤輝孝先生には実験側からの視線と物理を語る好きさを教えていただきました。根本祐一先生にも実験側からの視線を教えていただき、そして私の手抜きをしっかりと指摘していただき、議論もたくさんしていただきました。合田正毅先生には公私共に多岐にわたる助言をいただき、大変お世話になりました。山田裕先生には心優しく見守っていただきました。土屋良海先生には就職に関して大変、ご迷惑をおかけしましたが、応援していただきました。佐々木進先生には基礎の大切さを教えられました。金田寛先生には企業からの視線を新たに教わりました。大学にいただけでは得られない視線であり、新しかったです。石川文洋先生には計算機に関して大変、お世話になりました。中山敦子先生には飯島イズムを昇華したものを少し発見させていただいたと思います。

大阪大学の草部浩一先生には私が普段、持たない視線からの指摘をしていただいたり、研究者としての姿勢を学ばせていただきました。大阪大学の三宅和正先生には私が修士に在籍したときから多くの助言をしていただきました。首都大学東京の堀田貴嗣先生には研究への助言や私からの急な相談にも快く引き受けてくださいました。愛媛大学の楠瀬博明先生には研究会などで多くの助言をしていただきました。東京大学の服部一匡先生には私の研究に関して多くの質問をしていただきそして考えさせられました。

夏の学校のメンバーからは幅広い知見を得ることができました。49回スタッフには学会や研究会において、同期として支えられました。とくに渡部洋氏にはお互いの研究分野が似ているために多くの刺激を受け、そして多くの若手研究者を紹介していただきました。合田研の木下修一さん、合田研OBの西野信也さん、佐々木研OBの渡邊信嗣さんには先輩として多くのことを学ばせていただきました。

物性理論研究室のメンバーには日ごろ、研究面から私的な面までお世話になりました。D1の山川洋一君には私にとってブラックボックス的扱いだった計算機の仕組みについて多くを教わり、そして共同研究者としてシリコンについて勉強し充実しました。渡邊直浩君には装飾などにおいて多くの情報を共有し、私が研究室に籠ることなく生活できました。近藤正信君には私が普段関わらない分子動力

学について教えていただき知見が広がりました。またソフトウェア関連でも多くの有効な情報を教えていただき助かりました。M2の幅口達朗君には第一原理計算ソフトWIEN2Kの簡単な取り扱い方を教えていただき、空間群の勉強にも役立ちました。また、まずはビールの感覚も教えていただきました。布施貴裕君には私にとってブラックボックス的扱いだった計算機の仕組みについて、特に構造のしくみについて一から教えていただきました。また共同研究者として、プログラムの基礎に関して教えていただきました。柳有起君にはグリーン関数の使い手として多くの手計算に関してお世話になりました。飯野隆史君には紳士たるものを教えていただきました。M1の川村知生君には共同研究者として、私の見落とししていた過去の研究を教えていただきました。また、海外情報など多くの予備知識も教えていただきました。山田武見君には手計算に関してお世話になり、またサッカーについても語り合い楽しく過ごせました。亀浜紘祐君にはグルメマップ作成を通して美味しいご飯屋さんを教えていただきました。倉又裕輔君には音楽について語り、楽しく過ごせました。田辺孝行君にはスピン系に関してゼミを通して教えていただきました。仲山泰弘君には経済物理を通して企業人の様子を教えていただきました。また多くのOB、OGにも非常にお世話になり、9年という長い大学・大学院生活を楽しく過ごすことができました。

皆さまには大変感謝しています。ありがとうございます。

最後にとっても長い学生生活を支えてくれた家族に感謝します。

## Appendix A : 拡張電子フォノン結合に対する行列要素

### 2次の電子フォノン結合

2次の電子フォノン結合

$$g_2 \sum_i (b_{i2}^\dagger + b_{i2})^2 \sum_\sigma (n_{i\sigma} - \langle n_{i\sigma} \rangle) \quad (75)$$

を考慮したとき、行列要素は対角項と  $\delta_{n'_b, n_b} \pm 2$  となるような非対角項のみ、有限な値を持つ。フォノンの状態  $|n_b\rangle$  のみ抜き出して行列要素を考慮すると

$$\begin{aligned} \langle n'_b | g_2 (b_i^\dagger + b_i)^2 | n_b \rangle &= g_2 (2n_b + 1) \delta_{n'_b, n_b} \\ &+ g_2 \sqrt{(n_b + 2)(n_b + 1)} \delta_{n'_b, n_b + 2} \\ &+ g_2 \sqrt{n_b(n_b - 1)} \delta_{n'_b, n_b - 2} \end{aligned} \quad (76)$$

と表される。

また非調和項

$$\beta (b_{i2}^\dagger + b_{i2})^4 \quad (77)$$

は対角項と  $\delta_{n'_b, n_b} \pm 2$  や  $\delta_{n'_b, n_b} \pm 4$  となるような非対角項のみ、有限な値を持つ。 $\beta$  を省略して行列要素を考慮すると

$$\begin{aligned} \langle n'_b | (b_{i2}^\dagger + b_{i2})^4 | n_b \rangle &= (6n_b^2 + 4n_b + 3) \delta_{n'_b, n_b} \\ &+ (4n_b + 2) \sqrt{(n_b + 2)(n_b + 1)} \delta_{n'_b, n_b + 2} \\ &+ (4n_b + 2) \sqrt{n_b(n_b - 1)} \delta_{n'_b, n_b - 2} \\ &+ \sqrt{(n_b + 4)(n_b + 3)(n_b + 2)(n_b + 1)} \delta_{n'_b, n_b + 4} \\ &+ \sqrt{n_b(n_b - 1)(n_b - 2)(n_b - 3)} \delta_{n'_b, n_b - 4} \end{aligned} \quad (78)$$

これを図示すると以下のようになり、また  $\langle n_b \pm (\text{odd}) | \hat{O} | n_b \rangle$  となるような要素には値を持たない。そのため、ブロック対角化でき、 $n_b$  が偶数となるような要素または奇数となるような要素のみ抜き出し計算すれば良い。

	$ n_b = 0\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$	$ 5\rangle$	$\dots$	
$\langle n'_b = 0 $	$g_2 + H_{\text{anh}}^{(0)}$	0	$\sqrt{2}g_2 + H_{\text{anh}}^{(2)}$	0	$H_{\text{anh}}^{(4)}$	0		
$\langle 1 $	0	$3g_2 + H_{\text{anh}}^{(0)}$	0	$\sqrt{6}g_2 + H_{\text{anh}}^{(2)}$	0	$H_{\text{anh}}^{(4)}$		
$\langle 2 $	$\sqrt{2}g_2 + H_{\text{anh}}^{(2)}$	0	$5g_2 + H_{\text{anh}}^{(0)}$	0	$\sqrt{12}g_2 + H_{\text{anh}}^{(2)}$	0	$\dots$	
$\langle 3 $	0	$\sqrt{6}g_2 + H_{\text{anh}}^{(2)}$	0	$7g_2 + H_{\text{anh}}^{(0)}$	0	$\sqrt{20}g_2 + H_{\text{anh}}^{(2)}$		
$\langle 4 $	$H_{\text{anh}}^{(4)}$	0	$\sqrt{12}g_2 + H_{\text{anh}}^{(2)}$	0	$9g_2 + H_{\text{anh}}^{(0)}$	0	$\dots$	
$\langle 5 $	0	$H_{\text{anh}}^{(4)}$	0	$\sqrt{20}g_2 + H_{\text{anh}}^{(2)}$	0	$11g_2 + H_{\text{anh}}^{(0)}$		
$\vdots$			$\dots$		$\dots$		$\dots$	
			$\Downarrow$					
	$ r_{bb} = 0\rangle$	$ 2\rangle$	$ 4\rangle$	$\dots$	$ 1\rangle$	$ 3\rangle$	$ 5\rangle$	$\dots$
$\langle n'_b = 0 $	$g_2 + H_{\text{anh}}^{(0)}$	$\sqrt{2}g_2 + H_{\text{anh}}^{(2)}$	$H_{\text{anh}}^{(4)}$	$\dots$				
$\langle 2 $	$\sqrt{2}g_2 + H_{\text{anh}}^{(2)}$	$5g_2 + H_{\text{anh}}^{(0)}$	$\sqrt{12}g_2 + H_{\text{anh}}^{(2)}$	$\dots$				
$\langle 4 $	$H_{\text{anh}}^{(4)}$	$\sqrt{12}g_2 + H_{\text{anh}}^{(2)}$	$9g_2 + H_{\text{anh}}^{(0)}$	$\dots$				
$\vdots$		$\dots$	$\dots$	$\dots$				
$\langle 1 $					$3g_2 + H_{\text{anh}}^{(0)}$	$\sqrt{6}g_2 + H_{\text{anh}}^{(2)}$	$H_{\text{anh}}^{(4)}$	
$\langle 3 $					$\sqrt{6}g_2 + H_{\text{anh}}^{(2)}$	$7g_2 + H_{\text{anh}}^{(0)}$	$\sqrt{20}g_2 + H_{\text{anh}}^{(2)}$	$\dots$
$\langle 5 $					$H_{\text{anh}}^{(4)}$	$\sqrt{20}g_2 + H_{\text{anh}}^{(2)}$	$11g_2 + H_{\text{anh}}^{(0)}$	$\dots$
$\vdots$						$\dots$	$\dots$	$\dots$

## $f$ 電子の軌道揺らぎと動的ヤーンテラーフォノンが結合した場合の行列要素

通常ホルスタイン模型において、電子フォノン相互作用を考慮したときに電子状態に関しては対角項のみ値を持つ。しかし、電子の揺らぎとフォノンが結合した場合、電子状態に関して非対角項に値を持つようになる。そこを注意しないとイケない。簡単のためにヤーンテラーモード ( $n_{\nu=1}, n_{\nu=2}$ ) のみ抜き出した行列要素を図示する。フォノン数のカットオフ  $n_{\nu}^{\text{cutoff}}$  はそれぞれ2とする。  $H^{\nu}$  はヤーンテラーモード  $\nu = 1, 2$  に対応する電子フォノン相互作用、

$$H^{\nu} = g_{\nu} \sum_i (b_{iv}^{\dagger} + b_{iv}) H_{\text{electron}}^{\nu} \quad (79)$$

である。ここで  $H_{\text{electron}}^{\nu}$  は  $f$  電子の軌道揺らぎに対応する部分である。

$(n_1, n_2)$	(0,0)	(1,0)	(2,0)	(0,1)	(1,1)	(2,1)	(0,2)	(1,2)	(2,2)
(0,0)		$H^{(1)}$		$H^{(2)}$					
(1,0)	$H^{(1)}$		$H^{(1)}$		$H^{(2)}$				
(2,0)		$H^{(1)}$				$H^{(2)}$			
(0,1)	$H^{(2)}$				$H^{(1)}$		$H^{(2)}$		
(1,1)		$H^{(2)}$		$H^{(1)}$		$H^{(1)}$		$H^{(2)}$	
(2,1)			$H^{(2)}$		$H^{(1)}$				$H^{(2)}$
(0,2)				$H^{(2)}$				$H^{(1)}$	
(1,2)					$H^{(2)}$		$H^{(1)}$		$H^{(1)}$
(2,2)						$H^{(2)}$		$H^{(1)}$	

## Appendix B : 基準振動

立方晶  $O_h$  である  $MX_6$  型錯体を例に基準振動を群論を用いて考える [72]。

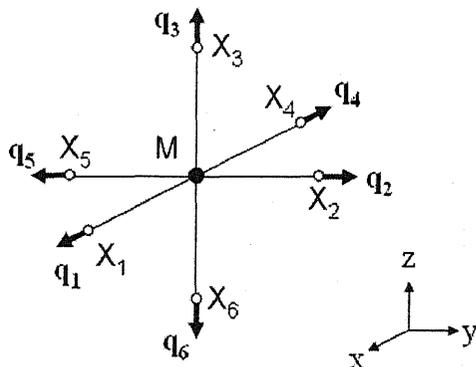


図 57:  $MX_6$  型錯体の例。 $q_i$ 、 $q_M$  は配位子 X または核 M の原子の変位ベクトル。

まず、群論を用いて基準振動を求めるために、核  $MX_6$  がもつ指標を求める (図 57)。対称操作  $C_n$  の 3 次元空間における変換行列  $R(C_n)$  は、回転軸を  $z$  軸にとると

$$R(C_n) = \begin{pmatrix} \cos(2\pi/n) & \sin(2\pi/n) & 0 \\ -\sin(2\pi/n) & \cos(2\pi/n) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (80)$$

と書ける。したがって対称操作  $C_n$  に対して  $N_s$  個の原子が不変であるなら、表現  $R(C_n)$  の指標  $\chi(C_n)$  は、

$$\chi(C_n) = N_s(1 + 2 \cos(2\pi/n)) \quad (81)$$

で与えられる。また、それに反転操作  $I$  が加わると符号が反転するので、その場合の指標は、

$$\chi(IC_n) = -N_s(1 + 2 \cos(2\pi/n)) \quad (82)$$

で与えられる。式 (81)、(82) を用いると、原点にある核 M と  $x$ 、 $y$ 、 $z$  軸上にある核 X の満たす指標は表 5 のようになる。

次に、表 5 と照らし合わせて  $O_h$  群の既約表現に簡約化すると、表現行列  $R$  は

$$R = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1g} \oplus T_{2g} \oplus 3T_{1u} \oplus T_{2u} \quad (83)$$

これで、それぞれの基準振動が持つ対称性が分かった。基準振動のモードの求め方は教科書 [72] に譲り、ここではそれぞれのモードとその振動図形を示す。

$A_{1g}$  モードの基準振動は

$$Q_{A_{1g}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(q_{1x} + q_{2y} + q_{3z} - q_{4x} - q_{5y} - q_{6z}) \quad (84)$$

核の種類	要素 指標	E	6C <sub>4</sub>	3C <sub>4</sub> <sup>2</sup>	6C <sub>2</sub> '	8C <sub>3</sub>	I	6IC <sub>4</sub>	3σ <sub>h</sub>	6σ <sub>d</sub>	8IC <sub>3</sub>
6X	N <sub>s</sub>	6	2	2	0	0	0	0	4	0	2
	χ <sub>X</sub> (S)	18	2	-2	0	0	0	0	4	0	2
M	N <sub>s</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	χ <sub>M</sub> (S)	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	0
MX <sub>6</sub>	χ(S)	21	3	-3	0	-1	-3	-1	5	0	3

表 1: MX<sub>6</sub> における指標

O <sub>h</sub>	E	6C <sub>4</sub>	3C <sub>4</sub> <sup>2</sup>	6C <sub>2</sub> '	8C <sub>3</sub>	I	6IC <sub>4</sub>	3σ <sub>h</sub>	6σ <sub>d</sub>	8IC <sub>3</sub>
A <sub>1g</sub> Γ <sub>1</sub> <sup>+</sup>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A <sub>2g</sub> Γ <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
E <sub>g</sub> Γ <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2	0	2	0	-1	2	0	2	0	-1
T <sub>1g</sub> Γ <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3	1	-1	-1	0	3	1	-1	-1	0
T <sub>2g</sub> Γ <sub>5</sub> <sup>+</sup>	3	-1	-1	1	0	3	-1	-1	1	0
A <sub>1u</sub> Γ <sub>1</sub> <sup>-</sup>	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A <sub>2u</sub> Γ <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
E <sub>u</sub> Γ <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2	0	2	0	-1	-2	0	-2	0	1
T <sub>1u</sub> Γ <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3	1	-1	-1	0	-3	-1	1	1	0
T <sub>2u</sub> Γ <sub>5</sub> <sup>-</sup>	3	-1	-1	1	0	-3	1	1	-1	0
Γ <sub>MX<sub>6</sub></sub>	21	3	-3	-1	0	-3	-1	5	3	0

表 2: 立方晶 O<sub>h</sub> における点群

と表され、振動図形は図 58 のようになる。

2 重縮退した E<sub>g</sub> モードの基準振動は

$$Q_{E_{gu}} = \frac{1}{\sqrt{12}} [2q_{3z} - 2q_{6z} - (q_{1x} + q_{2y} - q_{4x} - q_{5y})] \quad (85)$$

$$Q_{E_{gv}} = \frac{1}{2} (q_{1x} - q_{2y} - q_{4x} + q_{5y}) \quad (86)$$

と表され、振動図形は図 59 のようになる。

3 重縮退した T<sub>2g</sub> モードの基準振動は

$$Q_{T_{2g\zeta}} = \frac{1}{2} (q_{1y} + q_{2x} - q_{4y} - q_{5x}) \quad (87)$$

$$Q_{T_{2g\xi}} = \frac{1}{2} (q_{2z} + q_{3y} - q_{5z} - q_{6y}) \quad (88)$$

$$Q_{T_{2g\eta}} = \frac{1}{2} (q_{3x} + q_{1z} - q_{6x} - q_{4z}) \quad (89)$$

と表され、振動図形は図 60 のようになる。

3 重縮退した  $T_{2u}$  モードの基準振動は

$$Q_{T_{2u}\zeta} = \frac{1}{2}(q_{2x} - q_{3x} + q_{5x} - q_{6x}) \quad (90)$$

$$Q_{T_{2u}\xi} = \frac{1}{2}(q_{3y} - q_{1y} + q_{6y} - q_{4y}) \quad (91)$$

$$Q_{T_{2u}\eta} = \frac{1}{2}(q_{1z} - q_{2z} + q_{4z} - q_{5z}) \quad (92)$$

と表され、振動図形は図 61 のようになる。

それぞれが 3 重縮退した 3 つの  $T_{1u}$  モードの基準振動は

$$Q_{T_{1u}\alpha}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{1x}q_{4x}) \quad (93)$$

$$Q_{T_{1u}\beta}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{2y} + q_{5y}) \quad (94)$$

$$Q_{T_{1u}\gamma}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{3z} + q_{6z}) \quad (95)$$

$$Q_{T_{1u}\alpha}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{3x} + q_{6x} + q_{2x} + q_{5x}) \quad (96)$$

$$Q_{T_{1u}\beta}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{1y} + q_{4y} + q_{3y} + q_{6y}) \quad (97)$$

$$Q_{T_{1u}\gamma}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{2z} + q_{5z} + q_{1z} + q_{4z}) \quad (98)$$

$$Q_{T_{1u}\alpha}^{(3)} = q_{M_x} \quad (99)$$

$$Q_{T_{1u}\beta}^{(3)} = q_{M_y} \quad (100)$$

$$Q_{T_{1u}\gamma}^{(3)} = q_{M_z} \quad (101)$$

と表される。 $T_{1u}$  モードには並進モードを含むので並進モードと直交する 2 つの基準振動を求めることができ、1 つのモードである  $z$  軸方向への振動を表す  $Q_{T_{1u}\gamma}^{(1)}$  を代表させると

$$Q_{T_{1u}\gamma}^{(I)} = \sqrt{\frac{4M_0M_1}{(M_0 + 6M_1)(M_0 + 2M_1)}} \left[ \left( \frac{M_0 + 2M_1}{4\sqrt{M_0M_1}} \right) (q_{1z} + q_{2z} + q_{4z} + q_{5z}) - \sqrt{\frac{M_1}{M_0}} (q_{3z} + q_{6z}) - q_{M_z} \right] \quad (102)$$

$$Q_{T_{1u}\gamma}^{(II)} = \sqrt{\frac{2M_1}{M_0 + 2M_1}} \left[ q_{M_z} - \frac{\sqrt{M_0}}{2\sqrt{M_1}} (q_{3z} + q_{6z}) \right] \quad (103)$$

と表され、振動図形は図 62、63 のようになる。また、並進モードは、同様に

$$Q_{T_{1u}\gamma}^{(III)} = \sqrt{\frac{M_0}{M_0 + 6M_1}} \left[ q_{M_z} + \frac{M_1}{M_0} (q_{1z} + q_{2z} + q_{3z} + q_{4z} + q_{5z} + q_{6z}) \right] \quad (104)$$

と表され、振動図形は図 64 のようになる。

$T_{1g}$  モードには回転モードを表し、基準振動は

$$Q_{T_{1g}\zeta} = \frac{1}{2}(q_{2z} - q_{3y} - q_{5z} + q_{6y}) \quad (105)$$

$$Q_{T_{1g}\xi} = \frac{1}{2}(-q_{1z} + q_{3x} + q_{4z} - q_{6x}) \quad (106)$$

$$Q_{T_{1g}\eta} = \frac{1}{2}(q_{1y} - q_{2x} - q_{4y} + q_{5x}) \quad (107)$$

と表され、振動図形は図 65 のようになる。

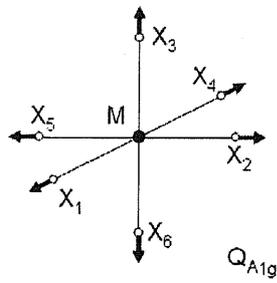


図 58: 基準振動  $Q_{A1g}$  の振動図形。

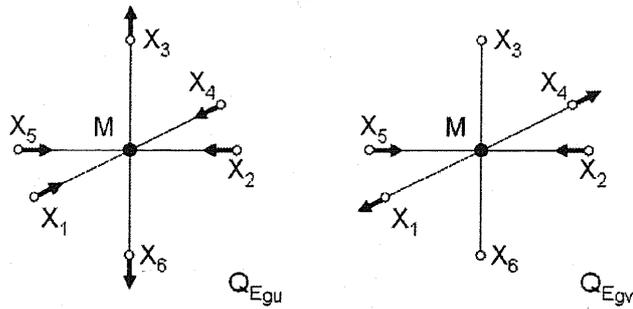


図 59: 基準振動  $Q_{Eg}$  の振動図形。

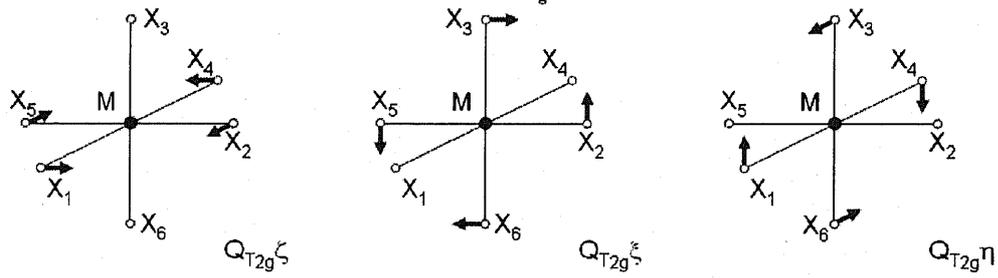


図 60: 基準振動  $Q_{T2g}$  の振動図形。

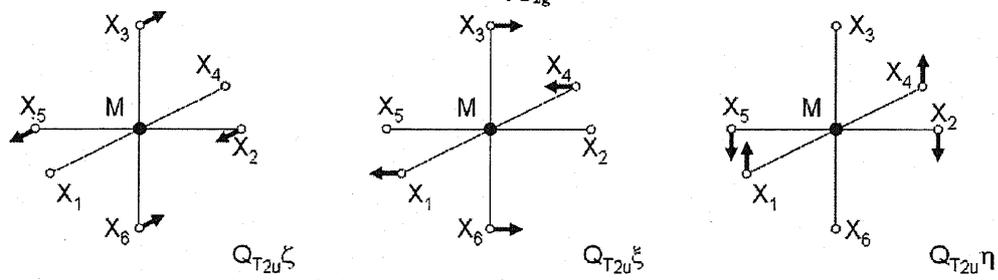


図 61: 基準振動  $Q_{T2u}$  の振動図形。

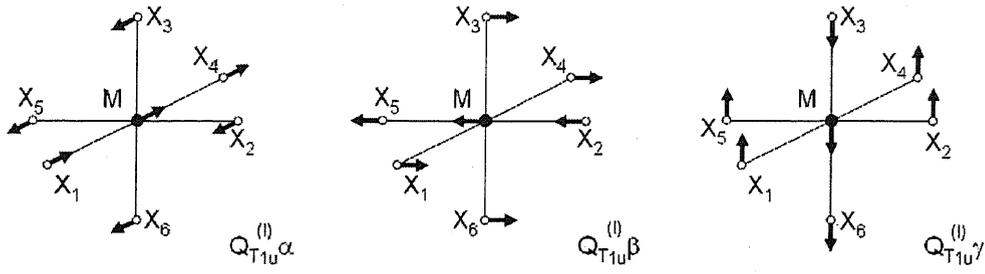


図 62: 基準振動  $Q_{aT_{1u}}$  の振動図形。

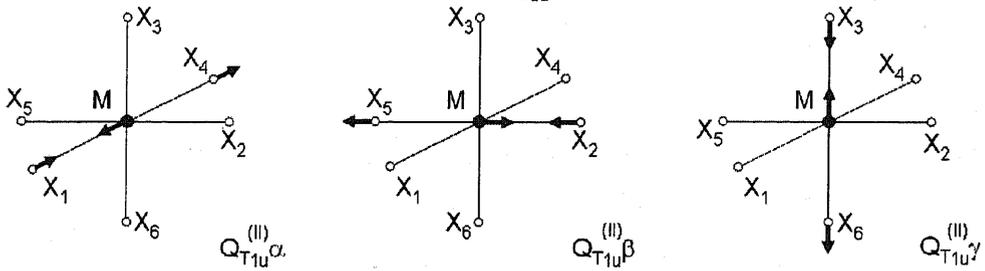


図 63: 基準振動  $Q_{bT_{1u}}$  の振動図形。

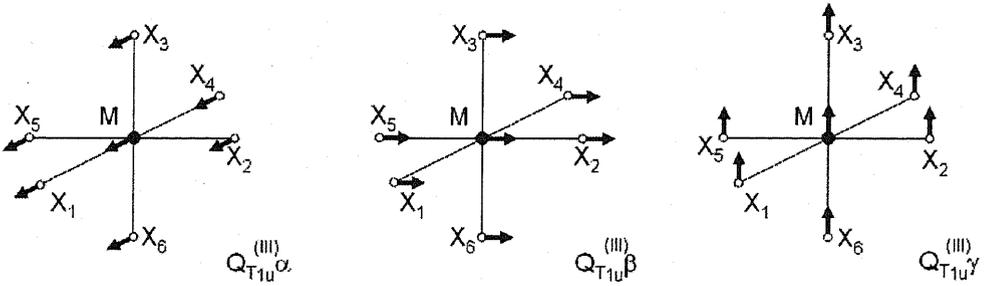


図 64: 並進モード  $Q_{cT_{1u}}$  の振動図形。

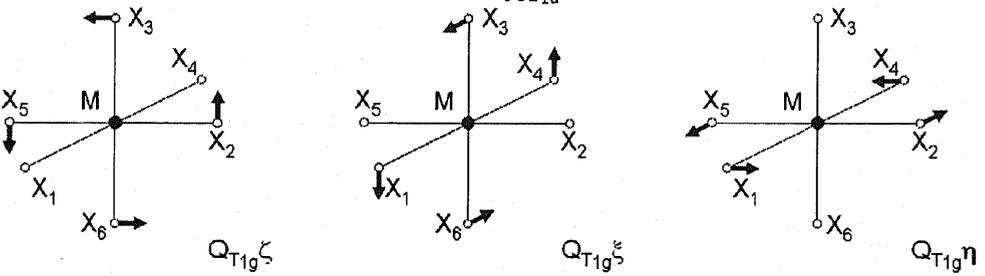


図 65: 回転モード  $Q_{T_{1g}}$  の振動図形。

## Appendix C : 立方晶 $O_h$ における電子状態の分裂

点対称場における一電子状態の分裂に対する記述は群論を用いると簡単に分かる [73, 74, 72]。その方法について少し議論する。

### 回転の指標

回転軸を  $z$  軸にとったとき、球面調和関数  $Y_{\ell,m} = e^{im\phi}\Theta_{\ell,m}$  に回転操作  $C_n$  を作用させると

$$\begin{aligned} C_n Y_{\ell,m} &= e^{im(\phi+2\pi/n)}\Theta_{\ell,m} \\ &= e^{2im\pi/n}e^{im\phi}\Theta_{\ell,m} \\ &= e^{2im\pi/n}Y_{\ell,m} \\ &= e^{im\alpha}Y_{\ell,m} \end{aligned} \quad (108)$$

と表される。ここで、 $\alpha = 2\pi/n$  である。磁気量子数  $m$  が  $-l$  から  $l$  までの  $2l+1$  個の球面調和関数は

$$C_n \begin{pmatrix} Y_{\ell,\ell} \\ Y_{\ell,\ell-1} \\ \vdots \\ Y_{\ell,-\ell+1} \\ Y_{\ell,-\ell} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\ell\alpha} & & & & \\ & e^{i(\ell-1)\alpha} & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & e^{-i(\ell-1)\alpha} & \\ & & & & e^{-i\ell\alpha} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Y_{\ell,\ell} \\ Y_{\ell,\ell-1} \\ \vdots \\ Y_{\ell,-\ell+1} \\ Y_{\ell,-\ell} \end{pmatrix} \quad (109)$$

と表される。対角和を取った指標  $\chi(C_n)$  は

$$\begin{aligned} \chi(C_n) &= \sum_{m=-\ell}^{\ell} e^{im\alpha} \\ &= \sum_{m=0}^{2\ell} e^{i(m-\ell)\alpha} \\ &= e^{-i\ell\alpha} \sum_{m=0}^{2\ell} e^{im\alpha} \\ &= e^{-i\ell\alpha} \frac{1 \cdot (e^{i(2\ell+1)\alpha} - 1)}{e^{i\alpha} - 1} \\ &= e^{-i\ell\alpha} \frac{(e^{i(2\ell+1)\alpha/2} - e^{-i(2\ell+1)\alpha/2})/2i \cdot e^{i(2\ell+1)\alpha/2}}{(e^{i\alpha/2} - e^{-i\alpha/2})/2i \cdot e^{i\alpha/2}} \\ &= \frac{(e^{i(2\ell+1)\alpha/2} - e^{-i(2\ell+1)\alpha/2})/2i}{(e^{i\alpha/2} - e^{-i\alpha/2})/2i} \\ &= \frac{\sin\left(\left(\ell + \frac{1}{2}\right)\alpha\right)}{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \end{aligned} \quad (110)$$

と表される。また、反転操作  $I$  を球面調和関数  $Y_{\ell,m}$  に作用させると

$$IY_{\ell,m} = (-1)^{\ell} Y_{\ell,m} \quad (111)$$

となるので、 $\ell$  が奇数の時、反転操作を含む指標  $\chi(IC_n)$  は  $\chi(C_n)$  に対して符号が反転する。恒等操作  $E$  の指標は  $\ell$  の要素の数だけ、つまり、 $\chi(E) = 2\ell + 1$  となる。以上の指標を用いると、簡単に既約表現を求められ、角運動量  $\ell$  の分裂を知ることができる。

## 立方晶における波動関数の分裂

立方晶  $O_h$  において、指標に  $\ell = 0$  ( $s$  電子)、 $1$  ( $p$  電子)、 $2$  ( $d$  電子)、 $3$  ( $f$  電子) をそれぞれ代入すると以下ようになる。

$O_h$	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$6C_2'$	$8C_3$	I	$6IC_4$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$8IC_3$
$A_{1g} \Gamma_1^+$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_{2g} \Gamma_2^+$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
$E_g \Gamma_3^+$	2	0	2	0	-1	2	0	2	0	-1
$T_{1g} \Gamma_4^+$	3	1	-1	-1	0	3	1	-1	-1	0
$T_{2g} \Gamma_5^+$	3	-1	-1	1	0	3	-1	-1	1	0
$A_{1u} \Gamma_1^-$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
$A_{2u} \Gamma_2^-$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$E_u \Gamma_3^-$	2	0	2	0	-1	-2	0	-2	0	1
$T_{1u} \Gamma_4^-$	3	1	-1	-1	0	-3	-1	1	1	0
$T_{2u} \Gamma_5^-$	3	-1	-1	1	0	-3	1	1	-1	0
$\Gamma_s$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_p$	3	1	-1	-1	0	-3	-1	1	1	0
$\Gamma_d$	5	-1	1	1	-1	5	-1	1	1	-1
$\Gamma_f$	7	-1	-1	-1	1	-7	1	1	1	-1

表 3: 立方晶  $O_h$  における点群

可約表現  $\Gamma_{\text{red}}$  を既約化するには、可約表現、既約表現の操作  $R$  に対する指標  $\chi_{\text{red}}, \chi_i$ 、要素の数を  $N_{\text{ele}}$  とすると、知りたい可約表現に含まれる既約表現の数  $a_{\text{red}}$  を知ることが出来る。例として  $\ell = 2$  ( $d$  電子) の場合、

$$a_{e_g} = \frac{1}{48} [5 \cdot 2 \cdot 1 + (-1) \cdot 0 \cdot 6 + 1 \cdot 2 \cdot 3 + 1 \cdot 0 \cdot 6 + (-1) \cdot (-1) \cdot 8 + 5 \cdot 2 \cdot 1 + (-1) \cdot 0 \cdot 6 + 1 \cdot 2 \cdot 3 + 1 \cdot 0 \cdot 6 + (-1) \cdot (-1) \cdot 8] = 1$$

$$a_{t_{2g}} = \frac{1}{48} [5 \cdot 3 \cdot 1 + (-1) \cdot (-1) \cdot 6 + 1 \cdot (-1) \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 6 + (-1) \cdot 0 \cdot 8 + 5 \cdot 3 \cdot 1 + (-1) \cdot (-1) \cdot 6 + 1 \cdot (-1) \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 6 + (-1) \cdot 0 \cdot 8] = 1$$

とであり、他の要素に対する既約表現の数は0と計算できるので、立方晶  $O_h$  中の  $d$  電子は

$$d \rightarrow e_g + t_{2g} \quad (112)$$

に分裂することが分かる。よって、立方晶  $O_h$  における  $l = 3$  までの一電子状態は

	$O_h$
$s$	$a_{1g}$
$p$	$t_{1u}$
$d$	$e_g + t_{2g}$
$f$	$a_{2u} + t_{1u} + t_{2u}$

と、表される。

これまでは軌道角運動量  $l$  を持つ一電子が立方晶中に置かれたときの分裂について議論した。次に全角運動量  $j (= l + s)$  を持つ一電子が立方晶中に置かれたときの分裂について議論する。全角運動量  $j$  は軌道角運動量  $l$  とスピン角運動量  $s$  の和であるために、上記の議論をスピンを含めた場合に拡張しなければならない。式 (110) で  $l$  を  $j$  に置き換えると、

$$\chi(C_n) = \chi^{(j)}(\alpha) = \frac{\sin\left(\left(j + \frac{1}{2}\right)\alpha\right)}{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (113)$$

と表される。しかし、 $J$  が半整数のとき、

$$\begin{aligned} \chi^{(j)}(\alpha + 2\pi) &= \frac{\sin\left(\left(j + \frac{1}{2}\right)(\alpha + 2\pi)\right)}{\sin\left(\frac{\alpha + 2\pi}{2}\right)} \\ &= \frac{\sin\left(\left(J + \frac{1}{2}\right)\alpha\right)}{-\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \\ &= -\chi^J(\alpha) \\ \chi^{(j)}(\alpha + 4\pi) &= \chi(\alpha) \end{aligned} \quad (114)$$

という性質を持つ。つまり、スピンを  $2\pi$  だけ回転しても波動関数は元に戻らず、 $4\pi$  だけ回転させれば波動関数は元に戻る。そこで、 $4\pi$  の回転を恒等操作  $E$  とし、 $2\pi$  の回転に対して  $R$  という対称操作を導入する。この群を2重群と呼ぶ。したがって、対称操作の数は元々の点群の数の2倍になる。

$$\begin{aligned} C_n^n &= R \\ C_n^{2n} &= E \end{aligned}$$

しかし、類の数は元々の点群の数の2倍になるわけではない。それは、例えば立方晶  $O_h$  における  $C_2'$  のとき、

$$(C_2')^{-1} = C_2' R \quad (115)$$

のように、 $C_2'$ と $C_2'R$ が類を作るためである。表2に立方晶 $O_h$ における2重群を示す。軌道角運動量 $l$ が $l=3$  ( $f$ 電子)のとき、一電子状態は $a_{2u} \oplus t_{1u} \oplus t_{2u}$ に分裂したが、これがスピン角運動量と結合したときの状態の分裂は $(a_{2u} \oplus t_{1u} \oplus t_{2u}) \otimes e_{\frac{1}{2}g}$ を求めて既約化すれば良い。表2に $a_{2u} \otimes e_{\frac{1}{2}g}$ 、 $t_{1u} \otimes e_{\frac{1}{2}g}$ 、 $t_{2u} \otimes e_{\frac{1}{2}g}$ に対するそれぞれの指標を示す。それより、立方晶 $O_h$ 中において、全角運動量 $j = \frac{5}{2}$  ( $l=3$ 、 $s = \frac{1}{2}$ )を持つ一電子状態は、

$$a_{2u} \otimes e_{\frac{1}{2}g} \rightarrow \Gamma_7^- \quad (116)$$

$$t_{1u} \otimes e_{\frac{1}{2}g} \rightarrow \Gamma_6^- \oplus \Gamma_8^- \quad (117)$$

$$t_{2u} \otimes e_{\frac{1}{2}g} \rightarrow \Gamma_7^- \oplus \Gamma_8^- \quad (118)$$

に分裂することが分かる。

また、 $\Gamma_8^-$ 間における軌道揺らぎは $\Gamma_8^- \otimes \Gamma_8^-$ を既約化すれば良い。 $\Gamma_8^- \otimes \Gamma_8^-$ の指標を表2に表す。よって、 $\Gamma_8^-$ 間における軌道揺らぎは

$$\Gamma_8^- \otimes \Gamma_8^- = \Gamma_1^+ \oplus \Gamma_2^+ \oplus \Gamma_3^+ \oplus 2\Gamma_4^+ \oplus 2\Gamma_5^+ \quad (119)$$

に既約化できる。

このようにして、軌道角運動量 $l$ や全角運動量 $j$ を持つ一電子状態の分裂のしかたが群論を用いることによって簡単に分かった。しかしながら、エネルギー準位を知るには結晶場理論が必要であるが、ここでは参考書を挙げて割愛する [74, 72, 75, 76]。

$O_h$	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$6C_2'$	$8C_3$	I	$6C_2$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$8C_3$	
$A_{1g} \Gamma_1^+$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
$A_{2g} \Gamma_2^+$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	
$E_g \Gamma_3^+$	2	0	2	0	-1	2	0	2	0	-1	
$T_{1g} \Gamma_4^+$	3	1	-1	-1	0	3	1	-1	-1	0	
$T_{2g} \Gamma_5^+$	3	-1	-1	1	0	3	-1	-1	1	0	
$A_{1u} \Gamma_1^-$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2u} \Gamma_2^-$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
$E_u \Gamma_3^-$	2	0	2	0	-1	-2	0	-2	0	1	
$T_{1u} \Gamma_4^-$	3	1	-1	-1	0	-3	-1	1	1	0	
$T_{2u} \Gamma_5^-$	3	-1	-1	1	0	-3	1	1	-1	0	
$E_{\frac{1}{2}g} \Gamma_6^+$	2	-2	$\sqrt{2}$ $-\sqrt{2}$	0	0	1 -1	2 -2	$\sqrt{2}$ $-\sqrt{2}$	0	0	1 -1
$E_{\frac{5}{2}g} \Gamma_7^+$	2	-2	$-\sqrt{2}$ $\sqrt{2}$	0	0	1 -1	2 -2	$-\sqrt{2}$ $\sqrt{2}$	0	0	1 -1
$G_{\frac{3}{2}g} \Gamma_8^+$	4	-4	0	0	0	-1 1	4 -4	0	0	0	-1 1
$E_{\frac{1}{2}u} \Gamma_6^-$	2	-2	$\sqrt{2}$ $-\sqrt{2}$	0	0	1 -1	-2 2	$-\sqrt{2}$ $\sqrt{2}$	0	0	-1 1
$E_{\frac{5}{2}u} \Gamma_7^-$	2	-2	$-\sqrt{2}$ $\sqrt{2}$	0	0	1 -1	-2 2	$\sqrt{2}$ $-\sqrt{2}$	0	0	-1 1
$G_{\frac{3}{2}u} \Gamma_8^-$	4	-4	0	0	0	-1 1	-4 4	0	0	0	1 -1
$A_{2u} \otimes E_{\frac{1}{2}g}$	2	-2	$-\sqrt{2}$ $\sqrt{2}$	0	0	1 -1	-2 2	$\sqrt{2}$ $-\sqrt{2}$	0	0	0 0
$T_{1u} \otimes E_{\frac{1}{2}g}$	6	-6	$\sqrt{2}$ $-\sqrt{2}$	0	0	-1 1	-6 6	$-\sqrt{2}$ $\sqrt{2}$	0	0	0 0
$T_{2u} \otimes E_{\frac{1}{2}g}$	6	-6	$-\sqrt{2}$ $\sqrt{2}$	0	0	0 0	-6 6	$\sqrt{2}$ $-\sqrt{2}$	0	0	0 0
$G_{\frac{3}{2}u} \otimes G_{\frac{3}{2}u}$	16	-16	0	0	0	1 1	16 16	0	0	0	1 1

表 2: 立方晶  $O_h$  における 2 重点群を含めた点群

## 参考文献

- [1] K. Takegahara, H. Harima, and A. Yanase: *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) 1190.
- [2] H. Harima, and K. Takegahara: *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) S2081.
- [3] J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. M. Martin, and B. C. Sales: *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 1013.
- [4] B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, V. Keppens, and J. R. Thompson: *Phys Rev. B* **56** (1997) 1508.
- [5] D. T. Morelli, and G. P. Meisner: *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 3777.
- [6] G. S. Nolas, G. A. Slack, D. T. Morelli, T. M. Tritt, and A. C. Ehrlich: *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 4002.
- [7] T. Takabatake, E. Matsuoka, S. Narazu, K. Hayashi, S. Morimoto, T. Sasakawa, K. Umeo, and M. Sera: *Physica B* **383** (2006) 93.
- [8] R. P. Hermann, R. Jin, W. Schweika, F. Grandjean, D. Mandrus, B. C. Sales, and G. J. Long: *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 135505.
- [9] T. Goto, Y. Nemoto, K. Sakai, T. Yamaguchi, N. Akatsu, T. Yanagisawa, H. Hanazawa, K. Onuki, H. Sugawara, and H. Sato: *Phys Rev. B* **69** (2004) 180511(R).
- [10] T. Goto, Y. Nemoto, K. Onuki, K. Sakai, T. Yamaguchi, M. Akatsu, T. Yanagisawa, H. Sugawara, and H. Sato: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 263.
- [11] T. Yanagisawa, W.M. Yuhasz, P-C. Ho, M.B. Maple, H. Watanabe, Y. Yasumoto, Y. Nemoto, and T. Goto: *Physica B* in press.
- [12] Y. Nemoto, T. Yamaguchi, T. Horino, M. Akatsu, T. Yanagisawa, T. Goto, O. Suzuki, A. Dönni, and T. Komatsubara: *Phys. Rev. B* **68** (2003) 184109.
- [13] T. Yamaguchi, Y. Nemoto, T. Goto, M. Akatsu, T. Yanagisawa,, O. Suzuki, H. Kitazawa, T. Komatsubara: *Physica B* **359-361** (2005) 296.
- [14] T. Yamaguchi: Ph.D. thesis, Niigata University, 2006.
- [15] Y. Yasumoto, A. Yamaguchi, T. Yanagisawa, Y. Nemoto, T. Goto, and A. Ochiai: Joint Workshop on NQP-skutterudites and NPM in multi-approach PA29.

- [16] Y. Nakanishi, T. Kumagai, M. Oikawa, T. Tanizawa, M. Yoshizawa, H. Sugawara, and H. Sato: *Phys. Rev. B* **75** (2007) 134411.
- [17] Y. Nakanishi, T. Tanizawa, T. Fujino, T. Tanizawa, H. Sugawara, D. Kikuchi, and H. Sato, M. Yoshizawa: Joint Workshop on NQP-skutterudites and NPM in multi-approach PB25.
- [18] Y. Nakanishi, T. Tanizawa, T. Fujino, P. Sun, M. Nakamura, H. Sugawara, D. Kikuchi, H. Sato, and M. Yoshizawa: *J. Phys.: Conf. Ser.* **51** (2006) 251.
- [19] I. Ishii, H. Higaki, S. Morita, I. Mori, H. Sugawara, M. Yoshizawa, and T. Suzuki: *Physica B* in press.
- [20] R. Saniz, J. E. Medvedeva, Lin-Hui Ye, T. Shishidou, and A. J. Freeman: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 100505(R).
- [21] Z. Hiroi, S. Yonezawa, Y. Nagao, and J. Yamaura: *Phys. Rev. B* **76** (2007) 014523.
- [22] J. Yamaura, S. Yonezawa, Y. Muraoka, and Z. Hiroi: *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 336.
- [23] M. Brühwiler, S. M. Kazakov, J. Karpinski, and B. Batlogg: *Phys. Rev. B* **73** (2006) 094518.
- [24] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, R. Jin, J. R. Thompson, and D. Mandrus: *Phys. Rev. B* **63** (2001) 245113.
- [25] S. Paschen, W. Carrillo-Cabrera, A. Bentien, V. H. Tran, M. Baenitz, Yu. Grin, and F. Steglich: *Phys. Rev. B* **64** (2001) 214404.
- [26] A. Bentien, E. Nishibori, S. Paschen, and B. B. Iversen: *Phys. Rev. B* **71** (2005) 144107.
- [27] I. Zerec, V. Keppens, M. A. McGuire, D. Mandrus, B. C. Sales, and P. Thalmeier: *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 185502.
- [28] J. Dong, O. F. Sankey, G. K. Ramachandran, and P. F. McMillan: *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 7726.
- [29] S. Paschen, V. H. Tran, M. Baenitz, W. Carrillo-Cabrera, Y. Grin, and F. Steglich: *Phys. Rev. B* **65** (2002) 134435.

- [30] T. Rachi, H. Yoshino, R. Kumashiro, M. Kitajima, K. Kobayashi, K. Yokogawa, K. Murata, N. Kimura, H. Aoki, H. Fukuoka, S. Yamanaka, H. Shimotani, T. Takenobu, Y. Iwasa, T. Sasaki, N. Kobayashi, Y. Miyazaki, K. Saito, F. Z. Guo, K. Kobayashi, K. Osaka, K. Kato, M. Takata, and K. Tanigaki: *Phys. Rev. B* **72** (2995) 144504.
- [31] E. D. Bauer, N. A. Frederick, P. -C. Ho, V. S. Zapf, and M. B. Maple: *Phys. Rev. B* **65** (2002) 100506(R).
- [32] M. Kohgi, K. Iwasa, M. Nakajima, N. Metoki, S. Araki, N. Bernhoeft, J. M. Mignot, A. Gukasov, H. Sato, Y. Aoki, and H. Sugawara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) 1002.
- [33] K. Kuwahara, K. Iwasa, M. Kohgi, K. Kaneko, S. Araki, N. Metoki, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Sato: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 1438.
- [34] S. Sanada, Y. Aoki, H. Aoki, A. Tsuchiya, D. Kikuchi, H. Sugawara, and H. Sato: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 246.
- [35] K. Iwasa, M. Kohgi, H. Sugawara, and H. Sato: *Physica B* **378-380** (2006) 194.
- [36] K. Kaneko, N. Metoki, H. Kimura, Y. Noda, T. D. Matsuda, M. Kohgi: *Physica B* in press.
- [37] S. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Matsushita, and Z. Hiroi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 819.
- [38] S. Yonezawa, Y. Muraoka, and Z. Hiroi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 1655.
- [39] Z. Hiroi, S. Yonezawa, T. Muramatsu, J. Yamaura, and Y. Muraoka: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 1255.
- [40] D. L. Cox and A. Zawadowski: *Adv. Phys.* **47** (1998) 599.
- [41] L. R. Testardi: *Rev. Mod. Phys.* **47** (1975) 637.
- [42] T. Matsuura, and K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** (1986) 29.
- [43] T. Matsuura, and K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** (1986) 610.
- [44] H. Kusunose, and K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 3032.
- [45] K. Hattori, Y. Hirayama, and K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 3306.
- [46] T. Dahm, and K. Ueda: *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 187003.

- [47] M. Yoshida, K. Arai, R. Kaido, M. Takigawa, S. Yonezawa, Y. Muraoka, and Z. Hiroi: *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 197002.
- [48] Y. Nakai, K. Ishida, H. Sugawara, D. Kikuchi, and H. Sato: *cond-mat/07121660*.
- [49] K. Hattori, and K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 094603.
- [50] T. Hotta: *Phys. Rev. Lett.* **96** (2007) 197201.
- [51] J. L. Feldman, D. J. Singh, I. I. Mazin, D. Mandrus and B. C. Sales: *Phys. Rev. B* **61** (2000) 9209(R).
- [52] J. Kuneš, T. Jeong, and W. E. Pickett: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 174510.
- [53] J. Kuneš, and W. E. Pickett: *Phys. Rev. B* **74** (2006) 094302.
- [54] C. C. Yu, and P. W. Anderson: *Phys. Rev. B* **29** (1984) 6165.
- [55] K. Mitsumoto, and Y. Ōno, *Physica C* **426-431** (2005) 330.
- [56] K. Mitsumoto, and Y. Ōno, *Physica B* **378-380** (2006) 265.
- [57] K. Mitsumoto, and Y. Ōno, *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007) 419.
- [58] K. Mitsumoto, Master thesis, Niigata University, (2005).
- [59] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth and M. J. Rozenberg: *Rev. Mod. Phys.* **68** (1996) 13.
- [60] S. Yotsuhashi, M. Kojima, H. Kusunose, and K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 49.
- [61] W. Metzner and D. Vollhardt: *Phys. Rev. Lett* **62** (1989) 324.
- [62] E. Müller-Hartmann: *Z. Phys. B* **74** (1989) 507.
- [63] A. Georges and G. Kotliar: *Phys. Rev. B* **45** (1992) 6479.
- [64] D. Meyer, A. C. Hewson and R. Bulla: *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 196401.
- [65] W. Koller, D. Meyer, Y. Ōno and A. C. Hewson: *Europhys. Lett.* **66** (2004) 559.
- [66] M. Caffarel and W. Krauth: *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 1545.
- [67] T. Fuse, K. Mitsumoto, and Y. Ōno (unpublished).

- [68] Y. Ōno, T. Fuse, and K. Mitsumoto: Phonons 2007 (Tu. 15:40 76).
- [69] S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura: Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals (Academic Press, New York and London, 1970).
- [70] K. Takegahara, and H. Harima: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2002) Suppl. 240.
- [71] K. Mitsumoto, and Y. Ōno, Physica B in press.
- [72] R. Sato, T. Ohashi, A. Koga, and N. Kawakami: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 1864.
- [73] 上村洗, 菅野暁, 田辺行人, 配位子場理論とその応用, 裳華房 (1969).
- [74] 今野豊彦, 物質の対称性と群論, 共立出版 (2001).
- [75] 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝, 応用群論, 裳華房 (1980).
- [76] 安達健吾, 裳華房 (1996).
- [77] 望月和子, 鈴木直, 大学教育出版 (2003).