

ラットリングと伝導電子の結合効果による
重い電子とバイポーラロン転移の理論

学籍番号 F08J009A

氏名 布施 貴裕

新潟大学大学院自然科学研究科博士後期課程

自然構造科学専攻

目次

第 1 章	研究の背景	1
	概要	1
1.1	従来型の重い電子状態	3
1.2	強い電子-格子間相互作用による重い電子状態	3
1.3	ラットリング	5
1.4	関連の実験	6
1.5	関連の理論	18
1.6	本研究の目的	32
第 2 章	計算手法・動的平均場理論	37
2.1	無摂動グリーン関数	37
2.2	自己エネルギーの局所性	39
2.3	相互作用があるときのグリーン関数	40
2.4	1 不純物アンダーソン模型	42
2.5	1 不純物アンダーソン模型へのマッピング	42
2.6	厳密対角化法によるグリーン関数の解法	44
2.7	自己無撞着方程式	45
2.8	半円形状態密度の導入と自己無撞着方程式	46
2.9	秩序状態の計算の場合	49
第 3 章	ホルスタイン模型の有限温度における正常状態	51
3.1	ホルスタイン模型	51
3.2	議論する物理量の定義	51
3.3	ホルスタイン模型、計算結果	58
3.4	調和フォノンにおけるハバード・ホルスタイン模型の結果	65
3.5	ホルスタイン模型、まとめ	68
第 4 章	非調和ホルスタイン模型の有限温度における正常状態	71
4.1	非調和ホルスタイン模型	71
4.2	非調和ホルスタイン模型、計算結果	72

4.3	非調和ホルスタイン模型、まとめ	83
第 5 章	ホルスタイン模型の電荷密度波と非調和性	89
5.1	計算結果	90
5.2	秩序状態、非調和ホルスタイン模型、まとめ	96
第 6 章	まとめ	99
参考文献		109

第1章

研究の背景

重い電子系は強相関電子系の興味のひとつである。重い電子系の物質では、自由電子と比べて10~1000倍程度も（見かけ上の）質量の重くなる重い電子状態が示され、また低温の強磁性、または反強磁性の磁気転移や、BCS理論で説明されない超伝導（重い電子超伝導）などの異常物性も多く示されることから、長年にわたって盛んに研究されている。

重い電子状態は、簡単には局在電子が強いクーロン相互作用によって拘束され、身動きが出来ない状態であるとして理解する事が出来る。多くの重い電子状態は、局在性の強い4f、または5fの軌道に電子を持つ、ランタノイド系やアクチノイド系の元素が含まれた金属化合物で示される。¹⁾ 局在性の強い電子間には、伝導電子間のそれと比べ、クーロン相互作用が非常に強く、f電子はこれにとらわれて動きにくくなる。更にf電子と伝導電子の相互作用を通じ、この電子の運動の抑制効果は系全体に波及する。その結果として重い電子状態が実現する、というのが簡単なシナリオである。より厳密な理解に関しては後述するが、アンダーソンや近藤らによって、模型計算からの議論が成されている。f電子と伝導電子で作られる系では、磁気モーメントを安定化させるRKKY相互作用と、磁気モーメントを打ち消そうとする近藤効果の、二種類の磁気由来相互作用が存在する。低温ではこれらが競合し、磁気由来のエントロピーに急激な増減が発生する。これが電子比熱係数をはじめとする物理量の異常を与え、ひいては有効質量の増大に繋がるのである。^{2,3)}

現在でこそ、重い電子状態の起因が上記の様に磁気由来である事が一般認識となっているが、その黎明期においては、磁気機構に限定しないデザインによって現象の解明が試みられてきた。SmSなどで典型的な価数揺動も、当時の争点の一つである。Smは+2価と+3価の原子価を持つ事が知られており、またSm単体、或いはその多くの化合物で、これら2つの原子価の間の価数揺動を示す事が知られている。⁴⁾ +2価から+3価の価数揺動の前後では、Smの1イオンあたりの4f電子は(4f)⁶から(4f)⁵へと数を減らし、減少した電子は（例えばSmSでは5d軌道の）遍歴性の伝導電子へと変化する。この局在電子から遍歴電子への変化に注目すると、アンダーソンや近藤らの取り扱った模型との類似性から、価数揺動を示す系での重い電子の可能性が考える事が出来る。これまでの所、価数揺動に起因する重い電子状態が結論付けられた物質は報告されていない。しかしながら、価数揺動と格子振動の強い相関効果は多くの実験⁵⁻⁷⁾ や理論⁸⁻¹⁵⁾ で古くから議論されており、また格子の自由度に起因する重い電子状態への興味から、様々な研究が行われてきた。¹⁶⁻¹⁸⁾

格子の自由度による問題、特に電子と格子の間に働く相互作用の重要性は、BCS超伝導理論との関連

から、広く認識されている。BCS 超伝導理論は弱結合の理論であり、有限の電子-格子間相互作用が電子間の有効引力を担う事で、クーパー対の形成に重要な役割を示している。¹⁹⁾ 一方、電子-格子間相互作用の強結合の理論は、1960年代から70年代に発展した。²⁰⁻²⁴⁾ その流れは、A15化合物の高温超伝導に引き継がれる。^{25-28, 30-33)} 同物質は、格子構造や異常物性など、様々な面において、電子-格子間相互作用の重要性が示唆されており、超伝導以外の側面として強い電子-格子間相互作用の典型物質としても興味を持たれた。A15化合物は超伝導材料として工業利用的側面においても重要な立ち位置にあるが、本研究で特に注目したいのは、この物質を舞台に議論されたエキゾチックな近藤問題である。Yu、Andersonら、及び、Matsuura、Miyakeらは、強い電子-格子間相互作用の場合に実現するフォノンの有効的二重井戸型ポテンシャルと、それによって作られる有効二準位系を示唆した。³⁴⁻³⁷⁾ 更にこの系はアンダーソン模型や近藤模型と等価に扱える点から、近藤効果、ひいては重い電子状態を示すのではないかとの提案がなされ、注目を集めた。³⁸⁻⁴⁰⁾

専ら超伝導との係わり合いが強い電子-格子間相互作用であるが、A15化合物に関連して提案された有効二準位近藤問題を始めとして、近年ではより広い興味の視点で捉えられる様になった。アルカリドーブフラレン⁴¹⁾ や、 MgB_2 超伝導体⁴²⁾、マンガン化合物⁴³⁾ などでも、電子-格子間相互作用の重要性が示唆される異常物性が見付かっている。そして2000年代以降、充填スクッテルダイト化合物⁴⁴⁻⁶⁵⁾ やクラスレート化合物^{51, 66-71)}、 β -パイロクロア酸化物⁷²⁻⁸⁷⁾などの、カゴ状の結晶構造を含む物質群で示唆される、内包イオンの巨大な非調和振動『ラットリング』が、様々な異常物性との関連から注目を集めている。特に、充填スクッテルダイト化合物 $SmOs_4Sb_{12}$ では、強磁場中の重い電子状態が報告されている。⁵⁶⁾ これは一般的な磁気由来の機構とは異なるエキゾチックな重い電子状態を意味しており、Smによる価数揺らぎ、ラットリングによる電子-格子相互作用、そしてそれらの強い結合によって起きている可能性が考えられる。

こうした背景から、電子と格子の織り成す物理の理論は、非調和フォノンの問題も絡みつつ、近年重要になってきた。しかしながら、こうした研究は、電子と格子の自由度の両方を適切に取り扱う必要性から困難であり、更に非調和効果の議論についても、過去の研究では不十分な点が多い。本研究は、未だ発展途上にある電子-格子間相互作用の問題を、強相関係の物理の議論に有効な動的平均場理論を用い、非調和フォノンの影響も含めつつ、精度良く計算し、議論するものである。

本論文は以下の様に構成される。第1章では研究の背景として、重い電子状態とラットリングの基本的な性質と、関連の理論・実験、そして本研究の目的についてまとめる。第2章では本研究全般で用いられる計算手法、動的平均場理論について説明する。第3章、第4章ではそれぞれ調和フォノン、非調和フォノンの場合に対する、いくつかの物理量の計算結果を示し、重い電子状態へのラットリングの寄与について議論する。第5章ではこれらの系における秩序状態について簡単に議論する。最後に第6章にて本研究で得られた結果を総括する。

以降で本研究の背景について述べる。まず本研究のキーワードのひとつである『重い電子状態』について、従来型の機構と、電子-フォノン相互作用によるエキゾチックな機構のそれぞれについて触れる。次いでもう一つのキーワードである『ラットリング』の概要を述べる。ここで、実験の背景として、ラットリングの報告されているカゴ状物質、充填スクッテルダイト化合物やクラスレート化合物、 β -パイロクロア酸化物について紹介する。充填スクッテルダイト化合物 $SmOs_4Sb_{12}$ と β -パイロクロア酸化物 KOs_2O_6

については、本研究との関わりが大きい事から、詳しい説明を試みる。その後、関連の理論について述べる。そして最後の節で、本研究の目的について触れる。

1.1 従来型の重い電子状態

重い電子状態は、ランタノイド系の $4f$ 軌道やアクチノイド系の $5f$ 軌道などに、局在性の電子を持つ元素の金属化合物によく見られる現象である。重い電子状態では、大きな電子比熱係数、大きなパウリ常磁性帯磁率、そして多体効果の散乱に起因する、大きな電気抵抗 $\rho = \rho_0 + AT^2$ の温度の二乗項の係数 A が示される。フェルミ液体論では、相互作用のある系の準粒子の状態密度を、有効質量を用いて書く事が出来、また電子比熱係数は準粒子の密度そのものである為、重い電子状態にある物質は、大きな有効質量を示す事になる。一般に重い電子系の物質では、自由電子と比較し、 $10\sim 1000$ 倍の有効質量が示される。温度と比熱の比 C/T がエントロピーの温度微分と等しい事を考えると、大きな低温比熱を示す重い電子状態は、低エネルギーの励起が密集による大きなエントロピーが存在する事を意味する。

重い電子状態での、この大きなエントロピーの要因は、一般に RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) 相互作用と近藤効果による、スピンの自由度 (局在モーメント) の変化から説明される。重い電子では、RKKY 相互作用は高温側にて顕著に示され、伝導電子を介し局在電子間に有効的な相互作用が働く事により、局在モーメントを安定化させる現象である。一方、近藤効果は低温側で示され、伝導スピンと逆向きの局在スピントで近藤シングレットを形成した準粒子を作り出し、局在モーメントは消失させる現象である。RKKY 相互作用と近藤効果は、共に局在軌道の電子と遍歴性の伝導電子との性質から導かれるものであり、従って両者は競合する。この競合の影響は近藤効果の現れる温度 (近藤温度) T_K で起き、その周辺温度では局在モーメントの大きな変化や、これに伴うエントロピーの変化、ひいては重い電子状態が示される。

今日、理解されている重い電子状態は、上記のスピン自由度による議論が一般的であるが、その理解に至る過程では、スピンの自由度以外を重要視した研究もある。例えば、Sm や Sm 化合物で顕著な価数揺らぎの効果や、カゴ状物質などで注目される電子-格子間相互作用がそれに当たる。近年では、後述の $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ で強磁場中の重い電子状態が発見されており、同物質が価数揺らぎや電子-格子間相互作用の重要性の認められる物質である事から、このエキゾチックな重い電子状態との関連の興味が高まりつつある。

1.2 強い電子-格子間相互作用による重い電子状態

強い電子-格子間相互作用の系は、従来の磁気機構に依らない重い電子状態の可能性として長年に渡って研究されている問題である。このエキゾチックな重い電子状態の理論研究の先駆けとして、Yu, Anderson ら、及び、松浦、三宅による、強い電子-格子間相互作用による有効的二重井戸型ポテンシャルの形成と、それによる系の有効二準位近藤模型への焼き直しについての議論がある。³⁴⁻⁴⁰⁾

強い電子-格子間相互作用がある場合、格子のイオンは相互作用の効果の繰り込みによって作られた有効的二重井戸型ポテンシャルの中で運動するものと扱える。この二重井戸型ポテンシャルの各井戸が十分深い場合、イオンは左の井戸と右の井戸の底に安定して存在しつつ、両者の間を飛び移る事になる。この

時、系は左の井戸にイオンがある状態 $|L\rangle$ と、右の井戸にイオンがある状態 $|R\rangle$ 、そして両者の間の飛び移りで記述される有効二準位系として扱う事が出来る。各井戸の状態は、二準位近藤模型、或いはアンダーソン模型における、局在電子と伝導電子の状態とに対応付けする事が出来る。即ち、これら模型において低温で示される近藤効果や重い電子状態などが、強い電子-格子間相互作用の系においても実現の可能性が示唆される。

Yu, Anderson ら、及び、松浦、三宅らの提案したこの有効二準位系は、その後も様々な視点から議論され続け、発展を続けている。例えばその一つに、楠瀬、三宅らによる不純物模型の数値計算研究がある。⁸⁸⁾ それ以前の有効二準位系の研究は、その多くが十分深い井戸を持った（言い換えると、非調和性のかなり強い）有効ポテンシャルを仮定しており、電子とフォノンの自由度が適切に扱われていないという問題があった。楠瀬らは電子-格子間相互作用を取り入れた不純物模型を対象に数値計算を行っている。その結果、系は二準位近藤問題に焼き直され、近藤温度や有効フォノン振動数、電子とイオンの質量比、及び電子-フォノン相互作用の強い関連が示された。図 1.1, 1.2 は、近藤温度、及びフォノンの有効振動数の、電子とイオンの質量比依存性と電子-フォノン相互作用依存性を示す。電子-フォノン相互作用が強くなるにつれ、近藤温度は高くなり、フォノンの有効振動数は小さくなっているのが分かる。フォノンの有効振動数の減少は、電子-フォノン相互作用の増強による繰り込みによる影響であり、フォノンの有効ポテンシャルの二重井戸型化と関連付ける事が出来る。また、電子とイオンの質量比が大きくなるとともに、近藤温度が高まり、フォノンの有効振動数が増大する事が示されている。

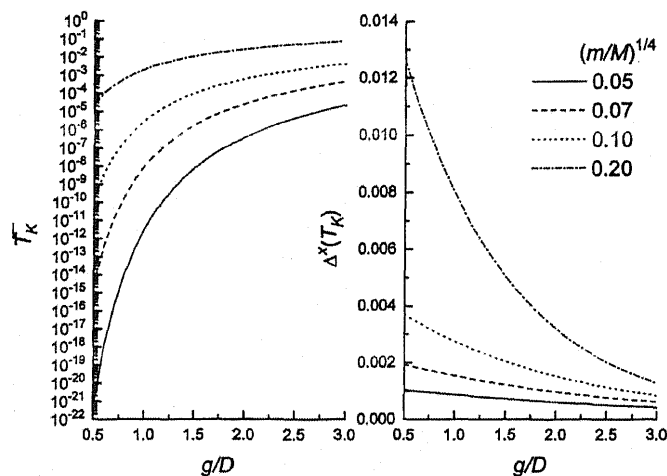


図 1.1 楠瀬らの示す電子-フォノン相互作用による近藤問題。⁸⁸⁾ いくつかのイオンの質量比 m/M 、近藤温度 T_K とフォノンの有効振動数 Δ^x の電子-フォノン相互作用 g/D 。ここで、 D は伝導バンドの半幅、 m, M はそれぞれ電子とイオンの質量を示す。

また発展的な二準位系問題の試みとして、服部らの四準位近藤模型による、より現実的な問題への拡張研究が挙げられる。⁶³⁾ Yu, Anderson ら、及び、松浦、三宅らの示す有効二準位系³⁴⁻³⁷⁾ は、一次元の非調和二重井戸型ポテンシャルの問題に対応する。一方、現実の系について触れてみると、その多くは三次元の構造であり、複数の安定点を持った非調和ポテンシャルの取扱いが鍵となる。従って、より現実的な物質の議論には、より高位の準位の問題を取り扱いが必要である。服部らは図 1.3(a) の様な二次元面上安定点の間を、不純物イオンが飛び回る模型を対象とし、摂動理論、及び数値的繰り込み群法による数値

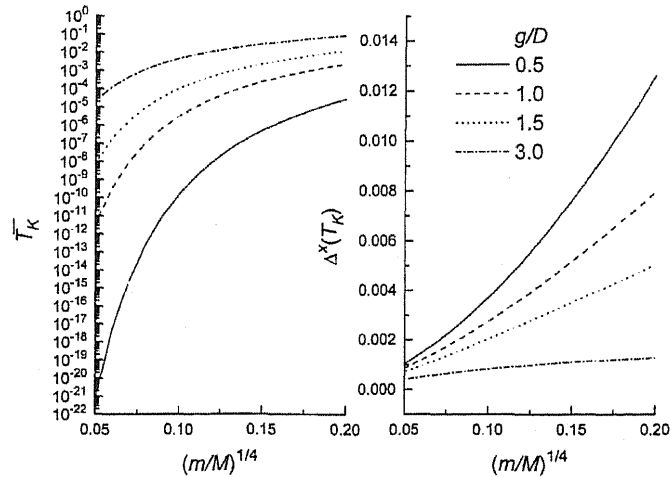


図 1.2 楠瀬らの示す電子-フォノン相互作用による近藤問題。⁸⁸⁾ いくつかの電子-フォノン相互作用 g/D に対する、近藤温度 T_K とフォノンの有効振動数 Δ^x の電子とイオンの質量比 m/M 依存性。

計算を行った。これにより、スピンの非依存の重い電子状態が示され (図 1.4)、また電子やイオンの揺らぎが大きい場合に、複数のフォノンのモードが低励起状態に強く寄与し得る事が示された。

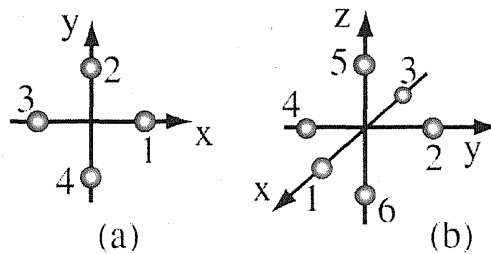


図 1.3 服部らの取り扱った二次元・四安定点の模型 (a)。⁶³⁾ イオンは原点 $(0,0)$ を中心に、 x 軸、 y 軸上に等方的に配置される。より現実的な系を考えれば、例えば六安定点の模型 (b) などの三次元の問題の取扱いが要請される。

上記の研究は不純物模型を対象としたものである為、多体効果によって発現する重い電子状態を議論するには、若干の不安要素が残っている。重い電子状態は、ハバード模型や周期的アンダーソン模型、ホルスタイン模型などの周期模型でより適切な議論する事が出来る。これら周期模型の研究は、主要なものについて、『関連の理論』の節で議論する。

1.3 ラットリング

幼児や猫が遊ぶ玩具に『ガラガラ』(英語では"Rattler")と呼ばれるものがある。これはカゴ状の容器の中に鈴やボールが内包されるものであり、振ったり転がしたりする事によりガラガラと音が鳴る(英語で"Rattling")機能を持っている。これを語源とする現象に、本研究の重要な要素のひとつである『ラットリング』がある。ラットリングは、イオンを内包するカゴ状の結晶構造を持つ物質で多く示される現象であり、内包イオンが外的要素の影響により巨大な原子振動を示すものである。ラットリングの正確な定

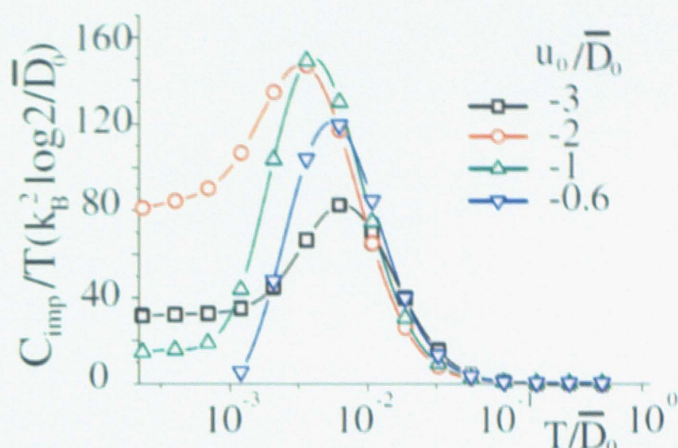


図 1.4 服部らの示す数値的繰り込み群法による四準位近藤模型の重い電子状態。⁶³⁾ 不純物比熱 C_{imp}/T の温度 T 依存性を示す。ここで u_0 と D_0 はそれぞれ電子間相互作用係数、相互作用の含まれない伝導バンド幅である。図の中では、 $u_0 = -2$ の場合に最も大きな低温の温度比熱を示し、重い電子状態を表している。

義については、2010年現在に諸説あるが、本研究では『局所フォノンの巨大な非調和振動』の意味としたい。ラットリングを示す物質の多くでは、比熱や抵抗、NMRの緩和時間、超音波散乱などの異常物性が示される。また内包イオンの振動による熱の散乱効果が予想される事から、熱電性能の高い材料開発の側面からも近年注目される現象である。

一般的な固体物性で言われるフォノンは、固体の中を波として伝搬する、原子の熱振動の素励起として記述される。基本模型であるアインシュタイン模型では、全ての原子を同一の共鳴振動数 ω_0 を持つ調和振動子であると仮定する事により、高温の固体の比熱をよく説明し、また低温の実験値とのずれは、周波数の異なる調和振動子を複数考慮したデバイの模型でよく再現された。一方、ラットリングの場合、内包イオンはカゴを構成する原子が作るポテンシャルの中で振動する。内包イオンの可動範囲は一般のフォノンの振幅に比べて大きく、またイオンが感じるポテンシャルは、カゴの構造に大きく依存したものになる事から、ラットリングは巨大な振幅を伴った非調和型の局所フォノンとして見なす事が出来る。

ラットリングの興味深いところは、電子と非調和フォノンの結合による、様々な量子揺らぎの現象である。次の『関連の実験』の節にて触れるカゴ状物質は、ラットリングを示すものが多く存在しており、この量子揺らぎと関連する様々な異常物性を示す事から近年注目を集めている。

1.4 関連の実験

1.4.1 A15 化合物

A15 化合物 A_3B は 1950 年代の発見から 1970 年代の長年に渡り注目され、研究されてきた金属間化合物である。A15 化合物の結晶構造は、A15 構造、もしくは β -W 構造と呼ばれており、図 1.5 に示す様に、非遷移金属 B (Si, Ge, Sn, Al, Ga など、金属の場合もある) を体心立方構造の原子の位置に配置し、立方体各面にそれぞれ 2 つずつ遷移金属 A (V, Nb など) を置いた形で描かれる。同物質系は V_3Si

や Nb₃Ge など、高い転移温度・臨界磁場を示す高温超伝導物質であることから注目を集めたが、同時に異常に大きな電気抵抗や、Debye-Waller 因子などを示す点でも興味の対象となった。図 1.6 にある様に、高温では温度増大に対して抵抗増大傾向が飽和的となる異常が示されており、強い電子-フォノン相互作用による散乱の効果が示唆されている。³³⁾ また Debye-Waller 因子は原子振動変位の二乗に関連した物理量であることから大振幅の局所フォノンが考えられ、これを裏付ける様に、イオンチャネリング法³⁰⁾ や X線散乱³¹⁾ による実験で、A イオンの大きな非調和振動も報告されている。

こうした A15 化合物の電子-フォノン相互作用や非調和フォノンなどに関連した異常物性は、その起因を巡り、数多くの議論が展開された。Yu, Anderson らによる有効二準位系の提唱³⁴⁻³⁷⁾ は、この A15 化合物を舞台にして生まれている。

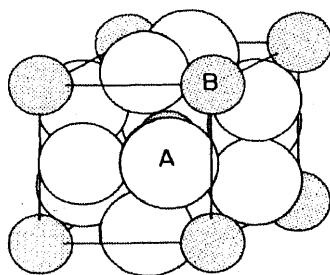


図 1.5 A15 化合物 A₃B の結晶構造。β-W 構造とも呼ばれる。非遷移金属 B が立方体中心と各頂点に配置し、遷移金属 A を各面にそれぞれ 2 つ置いた構造である。²⁶⁾

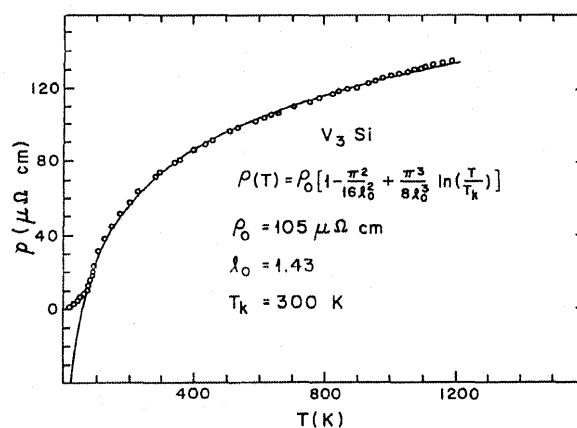


図 1.6 A15 化合物 V₃Si における電気抵抗の温度依存性²⁶⁾ と、Yu, Anderson らによる有効二準位系³⁴⁻³⁷⁾ を前提としたフィットの結果。フィットに用いられた関数は、有効二準位系で予想される近藤効果の特性温度 T_K を含む。フィットの結果は、電子-フォノン相互作用による大きな散乱効果が予想される高温側で非常に良い一致を示す。

1.4.2 充填スクッテルダイト化合物

近年、その多様な物性から注目されるカゴ状物質であるが、その火付けとなったとも言えるのが、充填スクッテルダイト化合物 RT₄X₁₂ である。充填スクッテルダイト化合物 RT₄X₁₂ は、希土類イオン R が

体心立方格子状に展開し、その周囲を12個のプニクトゲン X が囲み、更にその周囲を8つの遷移金属 T が包む結晶構造を持っている (図 1.7)。図 1.7 から容易に見て取ることが出来るが、この物質は希土類イオン R を内包する 20 面体のカゴ状構造を保有している。この R、T、X による三原系物質は、様々な組み合わせをとって、非常に多くの結晶サンプルが作られている。希土類イオン R では La, Ce, Pr などのランタノイド系その他、U などのアクチノイド系や、アルカリ金属 Na, K, Ca など、遷移金属 T では Fe, Ru, Os など、そしてプニクトゲン X では P, As, Sb など結晶が合成されている。興味深いのは、これらの結晶構造が共通であるにもかかわらず、元素の組み合わせに応じて、超電導、半導体、多極子秩序、強磁性、反強磁性、重い電子状態などの多様な物性が示されるという事である。充填スクッテルダイト化合物の保有するカゴ状結晶構造は大きい為、内包イオンの大振幅非調和局所振動 (ラットリング) が考えられ、実際に多くの物質で関連の異常物性が確認されている。

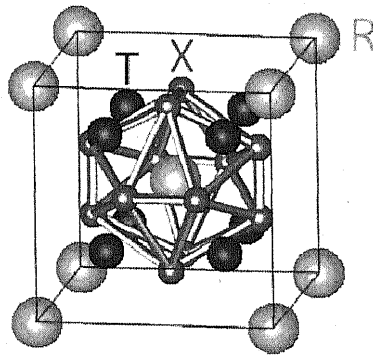


図 1.7 充填スクッテルダイト化合物の結晶構造。希土類イオン R が、12 個のプニクトゲン X によって作られる 20 面体のカゴ状構造に内包されており、そのカゴの周囲に 8 つの遷移金属 T が配置される。

充填スクッテルダイト化合物は、文部科学省の特定領域研究「充填スクッテルダイト構造に創出する新しい量子多電子状態の展開」により日本国内で精力的に研究されてきたが、その中でも $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$ のグループ、特に $\text{R}=\text{Pr}$ は、初期に発見された重い電子状態の超伝導や多様な異常物性などへの興味から、特筆に値する注目を集めており、その研究の数も多い。以下では重い電子超伝導を示す $\text{R}=\text{Pr}$ と、本研究に特に関連する $\text{R}=\text{Sm}$ について、もう少し掘り下げて紹介を行う。

充填スクッテルダイト化合物 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$

$\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ は Pr 化合物としては初めて発見された重い電子超伝導を示す物質である事から注目を集めた。 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ は $T_c = 1.85\text{K}$ で超伝導転移を示すが (図 1.8)、この周辺温度の比熱に注目すると、 $\gamma = 310 \sim 750\text{mJ/molK}^2$ もの大きな電子比熱係数が見積もられる。この値をもとに有効質量を算出すると、自由電子に比べ 50 倍に相当する重い電子状態が示される。⁴⁴⁻⁴⁸⁾ $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ は重い電子状態の超伝導の他、例えば磁場によって誘起される四重極秩序⁴⁷⁾ といった様な、 f 電子や結晶場に関連した異常物性を示し、これらにおいても精力的な研究がなされている。以下では、これらの研究の内、本研究に取り分け関連性の強い $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の超音波実験について簡単に説明する。

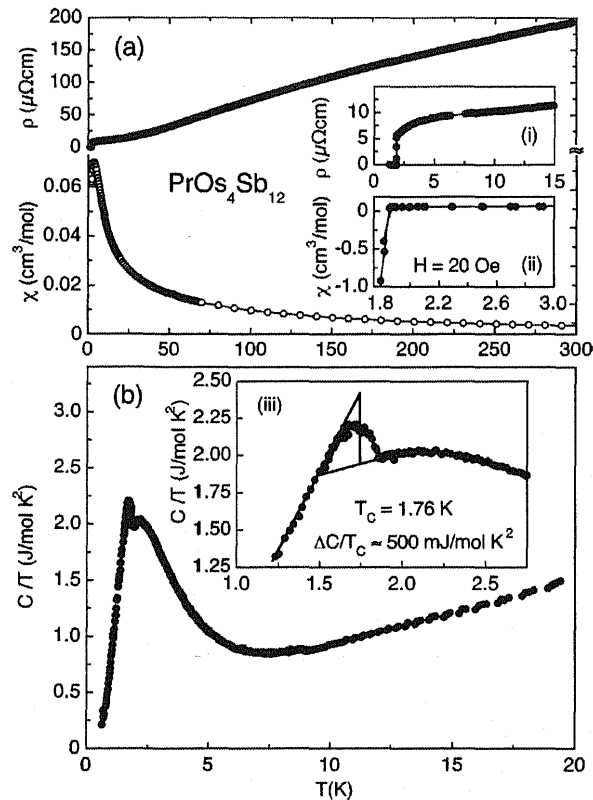


図 1.8 充填スクッテルダイト化合物 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の重い電子超伝導を示す実験結果。⁴⁶⁾ 電気抵抗 ρ と磁化感受率 χ (a) と比熱 C/T (b) の温度依存性を示しており、 $T_c = 1.85\text{K}$ の超伝導転移温度が確認出来る。(a) のインセットは低温の拡大であり、(i) は $H = 5\text{kOe}$ における電気抵抗、(ii) は $H = 20\text{Oe}$ における磁化感受率を示す。磁性はキュリーワイス則に基づいて説明出来る。また (b) のインセット (iii) は超伝導転移に伴うショットキー比熱の拡大図である。図中の実直線はエントロピーに関連する比熱の傾きを表しており、 $\Delta C/T_c \sim 500\text{mJ/mol K}^2$ の大きな値を示す。

超音波実験では、電気信号が圧電素子を通じて超音波に変換する事で、試料内部に伝搬させ、また超音波も圧電素子から電気信号に変換する事で、試料の情報を解析する。つまり超音波実験では、超音波が一種の歪み場として入力され、電荷的な（電気四極子的な）応答を通じ、弾性定数（四極子感受率）の形で情報が出力される。 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ に対する超音波実験は後藤らによって行われた。^{49,50)} その結果、30K 周辺の温度領域で、図 1.9 に示す様な弾性定数の超音波周波数依存の分散が観測された。弾性定数の分散は、デバイ型の分散式 $C_L(\omega) = C_L(\text{inf}) - \{C_L(\text{inf}) - C_L(0)/(1 + \omega^2\tau^2)\}$ で解析出来る。また、図 1.10 に示すが、分散は Γ_{23} 対称性に関連する C_{11} モードと $(C_{11} - C_{12})/2$ モードでは現れる一方、 Γ_{23} 対称性に関連しない C_{44} モードでは異常が現れない。 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ では、ラットリングによる（内包イオンが感じる）非調和ポテンシャルの形状に応じた電荷分布の偏りが予想されており、弾性定数の分散は、この電荷揺らぎと電気四極子の結合によって現れている可能性が考えられる。なお低温では、 Γ_{23} 対称性に関連するモードの弾性定数にソフト化が見られる。ソフト化とはフォノン（格子振動）が低温で振幅が小さくなり、振動が凍結する事を意味しており、通常では弾性定数は降温に対して単調減少を示す。しかし $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の弾性定数はある温度で最小値を示し、一般のソフト化とは異なる、ソフト化の停止という異

常を起こす。このソフト化停止の温度は超伝導転移温度 $T_c = 1.85\text{K}$ とほぼ一致する事から、電子に由来する超伝導の転移によるフォノン物性への影響という観点を見出すことが出来、電子とフォノンの相互作用による現象であると考えられる。

こうした弾性定数の異常は、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ におけるラットリングの証拠のひとつとして考えられる。 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ におけるラットリングの証拠は、超音波実験以外にもいくつか挙げられ、例えば中性子散乱実験における atomic displacement factor (の温度依存性) などにも見ることが出来る。

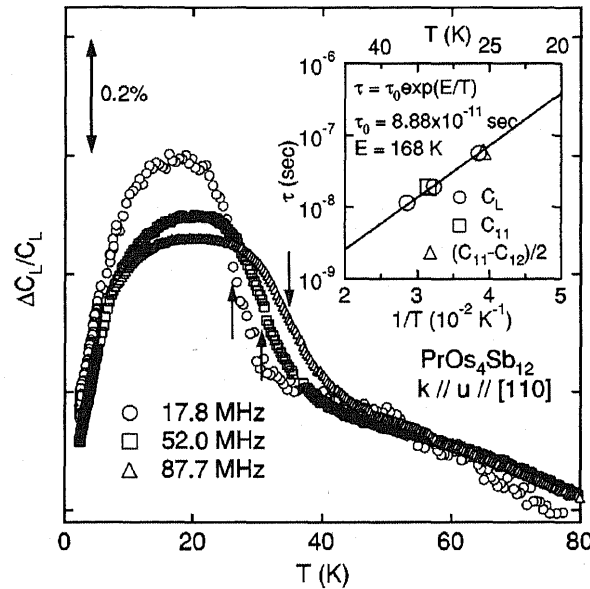


図 1.9 後藤らの超音波実験による $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の弾性定数異常。⁴⁹⁾ 30K 周辺の温度領域で弾性定数 ($C_L = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$ モード) に、超音波の周波数に依存した分散が確認出来る。表示の超音波周波数は、17.8, 52.0, 87.7 MHz である。インセットは緩和時間 τ を示しており、熱活性型 (アレニウス型) の緩和時間 $\tau = \tau_0 \exp(E/k_B T)$ 、 $E = 168\text{K}$ 、 $\tau_0 = 8.88 \times 10^{-11}\text{sec}$ の導入により良いフィットが得られる。

充填スクッテルダイト化合物 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$

$\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ はエキゾチックな重い電子状態を示すことから、近年、特に注目されている物質のひとつである。⁵⁶⁾ $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ では大きな電子比熱係数 $\gamma = 820\text{mJ/mol K}^2$ が低温で示され、重い電子状態の実現が分かっている。ここで興味深いのは、相当強力な外部磁場を印加したにもかかわらず、低温比熱に大きな変化が現れないという事である。(図 1.11) 図 1.12 に、 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ における低温の電子比熱係数 γ と電気抵抗 $\rho = \rho_0 + AT^2$ で書かれる係数 A の外部磁場 $\mu_0 H$ 依存性を示すが、電子比熱係数 γ は 8T の強い外部磁場にあっても、外場が無い場合と殆ど変わらない値を示しているのが分かるはずである。『従来型の重い電子状態』の項でも触れたが、一般に知られる重い電子状態は、局在電子と遍歴電子の織りなす磁気的な相互作用である RKKY 相互作用と近藤効果の競合によって発現するものである。磁場によるスピンの自由度への影響は、近藤効果の抑制を引き起こす事から、通常は γ は磁場印加とともに減少を示すはずである。ところがこの $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の重い電子状態は外部磁場に対して明確に強固である事を示しており、従来の理解からの説明は困難である。このエキゾチックな重い電子状態の発現機構を巡り、

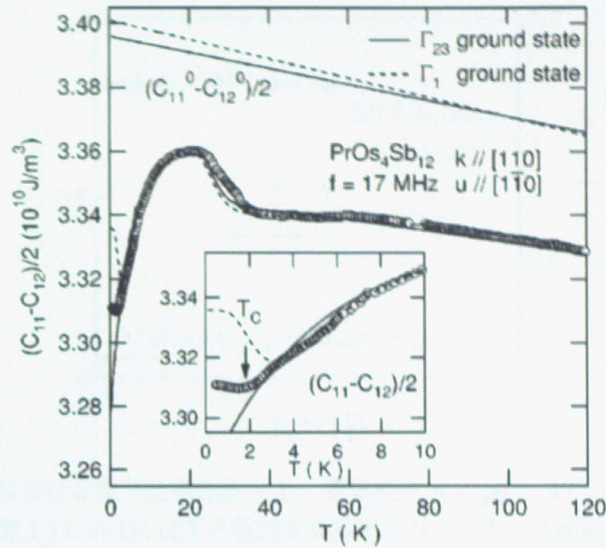


図 1.10 後藤らの超音波実験による $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の弾性定数異常。⁴⁹⁾ 超音波周波数 17.8MHz における、 $(C_{11} - C_{12})/2$ モードの弾性定数の温度依存性を示す。 $(C_{11} - C_{12})/2$ モードは Γ_{23} 対称性に関連しており、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ のラットリングによる電荷揺らぎとの関係が推測される。また低温で弾性定数はソフト化し、温度の降下とともに減少するが、超伝導転移温度 $T_c = 1.85\text{K}$ で最小値となる異常を示す。

後述の『関連の理論』にある様な、多様な理論が展開されている。

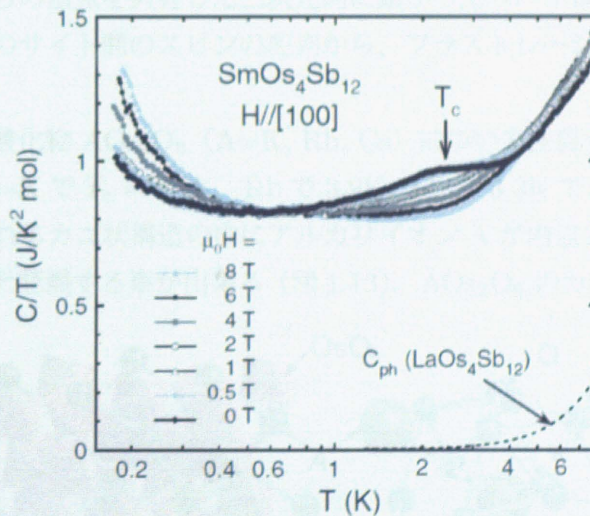


図 1.11 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ における温度比熱 C/T の温度 T 依存性。⁵⁶⁾ 低温領域に限定した対数表示の上、0~8T のいくつかの外部磁場 ([100] 方向) 別に結果が示されている。 C/T の磁場に依存しない振舞いが低温、特に 0.3~3K の範囲で顕著に見られる。外場無し ($\mu_0 H = 0$) では $T_c \sim 3\text{K}$ に超伝導転移によるピークが見られるが、磁場増大に伴い、超伝導が破壊され、ピークは消失する。

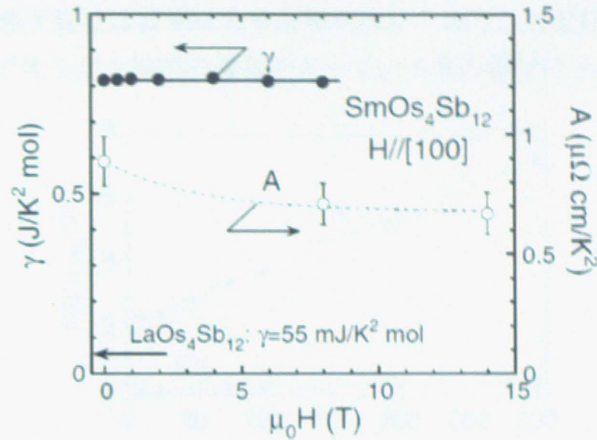


図 1.12 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ における電子比熱係数 γ と、電気抵抗 $\rho = \rho_0 + AT^2$ の A の外部磁場 $\mu_0 H$ 依存性。電子比熱係数は図 1.11 の 1K 以下の低温から算出されている。外部磁場に殆ど依存しない電子比熱係数の振る舞いが見取れ、即ち、磁場に強固な重い電子状態を示唆する。

1.4.3 β -パイロクロア酸化物

パイロクロア酸化物は一般組成式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 、または AB_2O_6 で書かれる遷移金属酸化物であり、前者は α -パイロクロア酸化物、後者は β -パイロクロア酸化物と呼称される。パイロクロア酸化物は、B イオンで作られる正四面体とそれらの頂点を共有した三次元的に繋がった『パイロクロア構造』を示すものが多く見られ、各正四面体頂点のサイト間のスピンの配列から、フラストレーションの典型系として知られている。

ここで、 β -パイロクロア酸化物 AOs_2O_6 ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) について注目する。⁷²⁻⁷⁷⁾ AOs_2O_6 は超伝導を示し、その転移温度は $\text{A}=\text{K}$ で $T_c = 9.6\text{K}$ 、 Rb で 3.9K 、 Cs で 3.3K である。 AOs_2O_6 は 12 個の Os と 18 個の O によって作られるカゴ状構造の中にアルカリイオン A が内包される結晶構造を持っており、カゴ状物質のひとつであると認識する事が出来る (図 1.13)。 AOs_2O_6 のカゴ状構造は大きく、内包 A イ

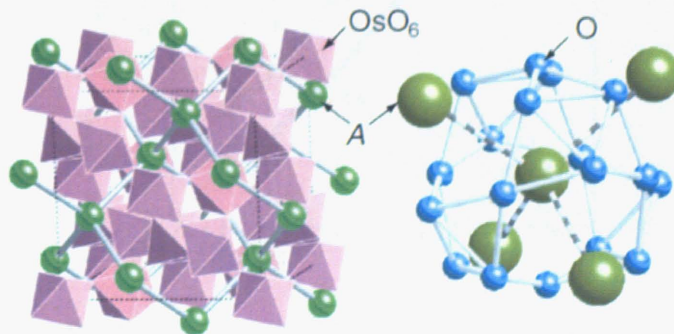


図 1.13 β -パイロクロア酸化物 AOs_2O_6 の結晶構造。⁷⁶⁾ 右図は A と O のみを表示したものであり、18 個の O によって作られるカゴ状構造と、これに内包される A イオンの様子を見ることが出来る。

オンのラットリングが考えられる。図 1.14 は、 $\text{A}=\text{K}$ の場合の X 線散乱実験の結果であるが、Os、O の

示す原子変位に比べ、K の原子変位は非常に大きな値を示しており、比較的強固な Os, O によって作られるカゴ状構造の中で、K イオンが大振幅の運動をとっている事の裏付けとなっている。

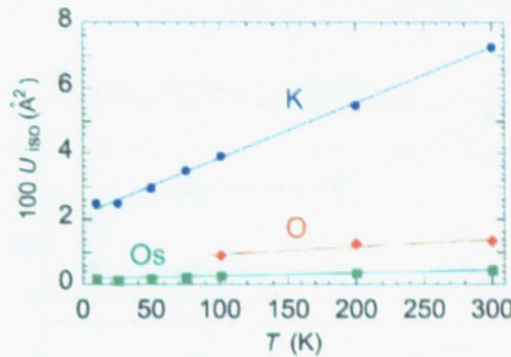


図 1.14 β -パイロクロア酸化物 KOs_2O_6 に対する X 線散乱実験の結果。⁷⁷⁾ K, Os, O のそれぞれに対する原子変位の温度依存性を示している。原子変位は Os, O, K の順番に大きく、特に K では大きな温度依存の結果が確認出来る。これは、比較的強固な Os, O によるカゴ状構造の中で、K イオンの大振幅運動（ラットリング）の可能性を示唆している。

AOs_2O_6 では様々な異常物性が報告されている。図 1.15 は AOs_2O_6 の電気抵抗の温度依存性を示す。図の高温側に注目すると、電気抵抗の \sqrt{T} に比例する振る舞いを見る事が出来る。この振る舞いは、強い電子間斥力による散乱の効果 ($\rho \propto T^2$) や、格子による散乱の効果 ($\rho \propto T^5$) で説明出来ない異常である。これに似た電気抵抗の振る舞いは、A15 化合物でも確認されている。A15 化合物は非調和ポテンシャルや強い電子-フォノン相互作用が示唆されており、 AOs_2O_6 で示唆される A イオンのラットリングとの関連性が見出される。図 1.16 は α -パイロクロア酸化物 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ と、 β -パイロクロア酸化物 AOs_2O_6

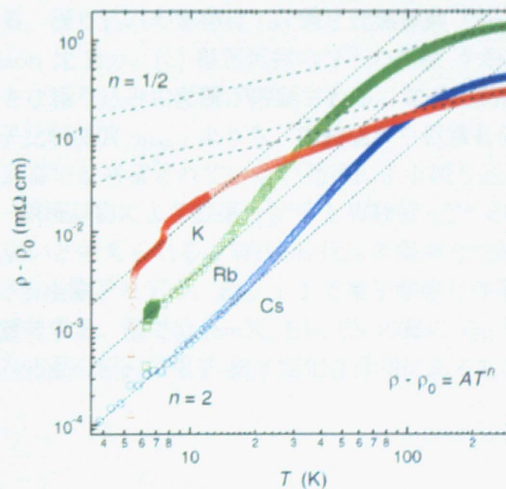


図 1.15 β -パイロクロア酸化物 AOs_2O_6 の電気抵抗。⁷⁶⁾ A=K, Rb, Cs のそれぞれに対する、残留抵抗を除去した電気抵抗 $\rho - \rho_0$ の対数表示温度 T 依存性を示す。10K 以上はゼロ磁場、10K 以下は 14T の外部磁場における結果を示す。高温側で電気抵抗 $\rho - \rho_0$ の \sqrt{T} に比例した振る舞いが見られるが、これは電子や格子の寄与としては説明出来ず、電子と格子の間の相互作用の重要性が示唆される。⁸²⁾ 類似の電気抵抗の振る舞いは、A15 化合物でも確認されている。(図 1.6)

の繰り込みの影響を示している。繰り込みの影響は A イオンの半径が小さい程に強まり、A=K で最も顕著な値が示される。繰り込みの起因は、Wilson 比 $R_W < 1$ の結果より、電子-格子間相互作用によるものであると考えられる。

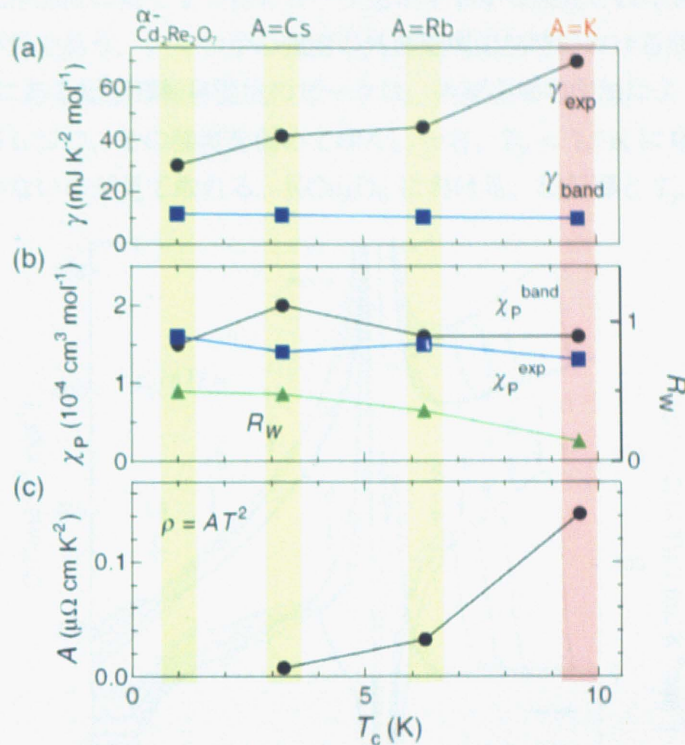


図 1.16 パイロクロア酸化物の繰り込みの影響。⁷⁶⁾ α -パイロクロア酸化物 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ と、 β -パイロクロア酸化物 AOs_2O_6 (A=K, Rb, Cs) のそれぞれの特徴温度 (超伝導転移温度 T_c) 周辺における、繰り込みの影響を示している。繰り込みの影響は (a) 電子比熱係数 (Sommerfeld 係数) γ 、(b) パウリ常磁性感受率 χ_P と Wilson 比 R_W 、(c) 電気抵抗の T^2 の係数 A から議論された。係数 A から、A=K, Rb, Cs の順番に大きな繰り込みの影響が確認される。電子比熱係数 γ に注目すると、第一原理計算から見積もられた電子比熱係数 γ_{band} よりも、実験値から見積もられた電子比熱係数 γ_{exp} の方が大きいことから、第一原理計算では考慮されていない効果による繰り込みの影響が考えられる。パウリ常磁性感受率 χ_P は、第一原理計算による結果 χ_P^{band} と実験値 χ_P^{exp} の違いが小さいことから、磁性に起因する繰り込みの影響は弱いと考えられる。Wilson 比は帯磁率と比熱の比で表され ($R_W = \text{帯磁率 } \chi_P / \text{比熱 } \gamma$)、 $R_W = 1$ で自由電子モデル、 $R_W > 1$ で電子間相互作用の支配性、 $R_W < 1$ で電子-格子間相互作用の支配性を意味する。図では A=K, Rb, Cs の順に R_W の減少が見られ、その値が 1 未満であることから、繰り込み効果の起因は電子-格子間相互作用にあるものと考えられる。

β -パイロクロア酸化物 KO_2O_6

β -パイロクロア酸化物 KO_2O_6 は、 RbOs_2O_6 、 CsOs_2O_6 に比べ、電子-格子間相互作用による繰り込みの影響が強く働いており、電気抵抗などの物理量で顕著な異常性を示している。超伝導転移温度は $T_c = 9.6\text{K}$ であり、BCS 値 1.43 を超える $\Delta C / \gamma T_c = 2.9$ 、 $2\Delta / k_B T_c = 5.0$ が示されることから、強結合超伝導である事が窺える。繰り込みの影響により、有効質量は自由電子の 10 倍程度と見積もられる。また前述の様に K イオンのラットリングが示唆されている。第一原理計算に基づくポテンシャルの計算に

よると、K イオンが感じるポテンシャルは、隣接の K イオンの存在する計 4 つの方向に浅い井戸を持つ非調和ポテンシャルが報告されており、この 4 方向へのラットリングが考えられる。^{80,81)}

KO_2O_6 を特徴付ける異常物性として、 $T_p = 7.5\text{K}$ の一次転移が挙げられる。この一次転移は比熱の温度依存性から、超伝導転移温度に続く 2 つ目のピークを示す事から発見された図 1.17 は KO_2O_6 の温度比熱 C/T の温度 T 依存性であり、いくつかの強度の外部磁場印加時における振る舞いを表している。ゼロ磁場時に $T_c = 9.6\text{K}$ にある超伝導転移温度のピークは、外部磁場の印加により超伝導状態が抑制され、その位置をより低温に移しつつ、その強度を弱めてゆく。一方、 $T_p = 7.5\text{K}$ に見られるピークは、外部磁場の影響を殆ど受けていないのが見て取れる。 KO_2O_6 における、超伝導と T_p の異常について、温度と

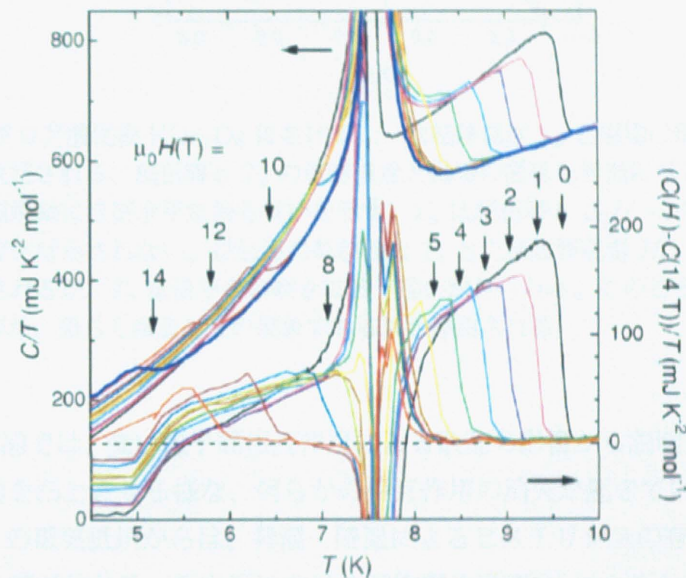


図 1.17 β -パイロクロア酸化物 KO_2O_6 における温度比熱の結果。⁷⁵⁾ いくつかの外部磁場 (0~14T) 印加時に対する温度比熱 C/T の温度 T 依存性を示す。図中、上側のグラフは左軸に示す無補正の物理量に対応し、下側のグラフは右軸のゼロ磁場を基準とした物理量に対応する。ゼロ磁場時には、超伝導転移に伴う比熱のピークが $T_c = 9.6\text{K}$ に、第二のピークが $T_p = 7.5\text{K}$ に見られる。磁場印加に伴い、超伝導転移のピーク位置は低温にシフトして行き、強度も弱まる。一方、 $T_p = 7.5\text{K}$ のピークは磁場に殆ど影響を受けていない。これは T_p で起きている何らかの異常が、磁場・磁性に非依存である事を意味している。

磁場の関係を表したのが図 1.18 である。温度比熱のグラフ (図 1.17) と同様に、磁場への非依存を意味する、殆ど磁場軸に水平な T_p の振る舞いを見る事が出来る。超伝導と T_p は、 7.5K 、 $\mu_0 H \sim 6\text{T}$ で衝突するが、 T_p への影響は殆ど見られず、超伝導の上部臨界磁場 H_{c2} の減少のみが示される。この結果より、 T_p が非電子的な、恐らく構造に由来する機構の異常である事が推測される。ここで $\sim 6\text{T}$ 以上の外部磁場印加の環境では、 $T_p > T_c$ となる事に注意したい。

T_p 周辺における異常は、特に電気抵抗の温度依存性に顕著に見る事が出来る。 T_p よりも高温側では、電気抵抗は A15 化合物にも見られる様な上向きに凸 (concave-downward) の振る舞いを示している (図 1.19)。 T_p よりも低温については、ゼロ磁場の場合、 T_p で既に超伝導状態であるが、約 6T 以上の外部磁場の場合、 $T_c < T_p$ となる為、電気抵抗の情報を得る事が出来る。強い磁場印加における低温では、 $T_c < T < T_p$ の温度領域で電気抵抗が T^2 に比例する様子を見る事が出来る (図 1.20)。電気抵抗の T^2

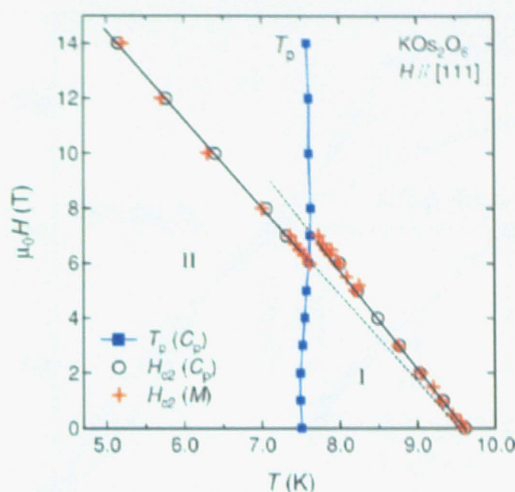


図 1.18 β -パイロクロア酸化物 KOs_2O_6 における、一次転移温度 T_p と磁場の関係。⁷⁵⁾ 比熱 (磁化) のピーク位置から決定される、超伝導と T_p の転移温度と磁場の関係を相図に示している。 T_p は磁場に殆ど依存せず、磁場軸にほぼ水平な振る舞いを示す。 T_p は超伝導と $\mu_0 H \sim 6\text{T}$ で衝突するが、その前後に目立った変化は示されない。超伝導の転移温度 T_c と上部臨界磁場 H_{c2} のデータは、一次関数で良くフィットされるが、 T_p 前後でその傾きに若干違いが見られる。このことから T_p における異常は、スピン非依存な、恐らく構造由来の現象である事が推測される。

の比例は、フェルミ液体論では、強い電子間相互作用による散乱の影響から説明されており、即ち T_p の前後では、電気抵抗を上向き凸とさせる様な、何らかの相互作用の消滅が起きている事が考えられる。また強磁場における $T \sim T_p$ の電気抵抗からは、昇温・降温によるヒステリシスの存在が確認されており、 T_p の異常が一次転移である事が分かる。圧力下における同物質の研究⁸³⁾ によると、僅かに圧力 (0.02GPa) を加えただけで、 T_p の一次転移が消失する事が報告されている。このような T_p の一次転移の消失は、結晶の純良性が悪い場合にも確認されている。⁷⁴⁾

上記の様に、 KOs_2O_6 はラットリングを示すカゴ状物質として考えられており、強結合超伝導や $T_p = 7.5\text{K}$ の一次転移などの異常物性の起因・機構への興味から、様々な理論が展開されている。特にこの超伝導と T_p の一次転移は、共にラットリングによって実現しているとの意見から、ラットリング超伝導、ラットリング転移との認識があり、その解明が待たれている。

1.4.4 クラスレート化合物

ラットリングによる異常物性は、クラスレート化合物においても報告されている。クラスレートとは、三次元的な結晶格子によって作られる空間に、他の物質原子 (分子) が内包された構造を持つ物質の事を意味し、包摂化合物とも呼ばれる。即ちクラスレート化合物に分類される物質は、皆が一種のカゴ状物質であり、潜在的なラットリングの可能性を秘めるとも言える。

$\text{R}_3\text{Pd}_{20}\text{X}_6$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Ce}, \dots, \text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$) もクラスレート化合物の一つである。この物質系の結晶構造は、結晶学的に異なる2つの希土類サイト 4a と 8c とで作られる (図 1.21)。カゴはそれぞれ 4a で O_h 、8c で T_h となる対称性の良い結晶構造を持っている。それにも関わらず、4a のサイトに内包される R イオンはラットリングが示唆されており、これに関連した異常物性が調べられている。R=La における後

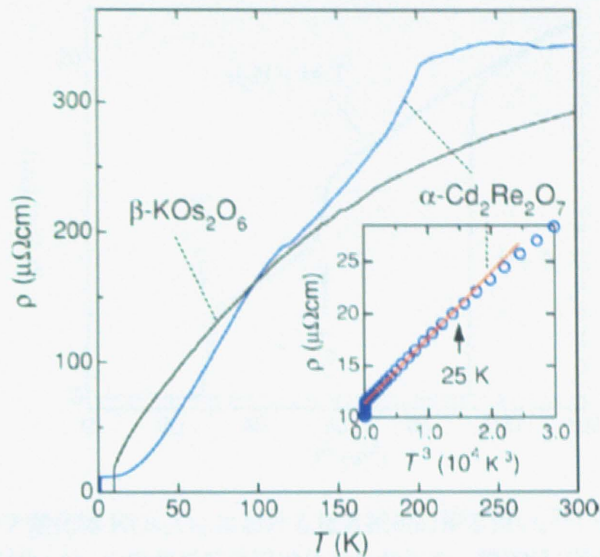


図 1.19 β -パイロクロア酸化物 KO_2O_6 における電気抵抗の振る舞い。⁷⁵⁾ ゼロ磁場、常温程度までの温度範囲における、 β -パイロクロア酸化物 KO_2O_6 と α -パイロクロア酸化物 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の電気抵抗の温度依存性を示す。 KO_2O_6 の電気抵抗は、高温にて上向きに凸 (concave-downward) な振る舞いを示しており、従来のフェルミ液体論では説明されない相互作用の影響を示唆している。これに類似した振る舞いは A15 化合物でも報告されており、そこでは強い電子-格子間相互作用による影響が示唆されている。 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は KO_2O_6 と異なり、下向き凸の T^2 に比例する様な電気抵抗を低温で示している。なお、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の電気抵抗に見られる $T \sim 120\text{K}$ と $T \sim 200\text{K}$ の異常は構造転移によるものである。インセットは、 $T < 20\text{K}$ の低温における $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ が示す T^3 に比例した電気抵抗を意味するが、ここでの説明は省く。

藤らの超音波実験^{51,67,68)} では、前述の充填スクッテルダイトの場合と同様に弾性定数の散乱 (図 1.22) や、低温のソフト化が見付かっている。低温のソフト化は、ラットリングによる非調和振動により作られる Γ_5 三重縮退状態の影響が、電荷揺らぎを伴いながら、低温まで残っている事を意味する。また $\text{R}=\text{Ce}$ の場合、弾性定数の散乱の他、低温のソフト化はある温度で最小値を示すことが確認されている。ソフト化の停止には、 f 電子とラットリングの結合の寄与が考えられる。

また、type-I クラスレート化合物 $\text{X}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ($\text{X}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Eu}$) でもラットリングの影響が示唆される異常が報告されている。図 1.23 から分かる様に、この物質も 2 種類のカゴ状構造を含んでいる。 $\text{X}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ のラットリングは、例えば中性子散乱実験などによって示されている。^{70,71)} 図 1.24 は中性子散乱実験の結果であり、カゴ内のある面 (x - y 面) における、 $\text{X}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Eu}$ の確率密度分布の射影を表す。 $\text{X}=\text{Eu}$ ではかごの中心からずれた位置に大きな値を持つ事が分かり、非調和オフセンターポテンシャルの重要性が議論されている。また $\text{X}=\text{Ba}$ では、オフセンター位置の大きな存在確率が見られないが、上述の一部のカゴ状物質に見られた温度降下によるソフト化の停止も確認されている。

クラスレート化合物は、多様なラットリングが示唆されており、ラットリング物性の議論の場として重要な立ち位置を持っている。また、結晶学的に異なる複数のサイトで構成されている事から、各カゴの間の相互作用による物性という発展的な興味もある。

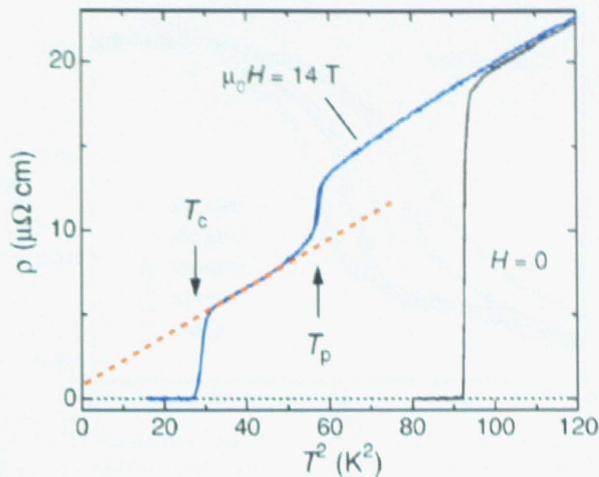


図 1.20 β -パイロクロア酸化物 KOs_2O_6 における電気抵抗の振る舞い。⁷⁵⁾ ゼロ磁場と強磁場 (14T) のそれぞれに対する、 KOs_2O_6 の電気抵抗の温度依存性を示す。横軸が $T^2(\text{K}^2)$ でスケールされている事に注意。ゼロ磁場では超伝導により、低温における電気抵抗の情報が得られないが、強磁場では超伝導と T_p の転移温度が逆転し、 T_p 周辺の情報が議論出来る。強磁場の場合、 $T_c < T < T_p$ の温度領域において、電気抵抗は強い電子間相互作用を意味する T^2 に比例関係を示す。高温の電気抵抗の振る舞いは上向き凸であるので (図 1.19)、 T_p 前後で何らかの相互作用の消失が起きている事が考えられる。また、昇温・降温によるヒステリシスが T_p にて確認されており、一次転移が示されている事が分かる。

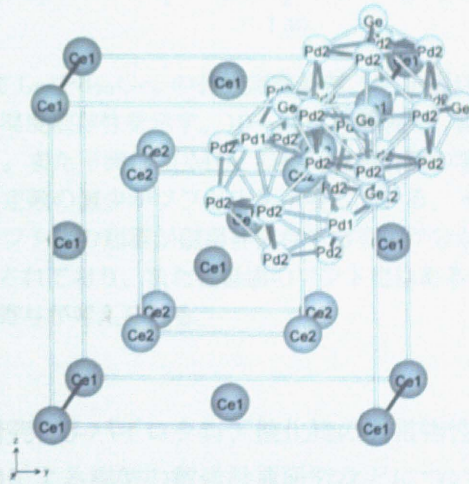


図 1.21 クラスレート化合物 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の結晶構造。⁶⁷⁾ 結晶構造は、結晶学的に異なる 2 つの希土類サイト 4a (面心立方構造を作る Ce1 を中心とするカゴ状構造) と 8c (正四面体構造を作る Ce2 を中心とするカゴ状構造) とで作られる。

1.5 関連の理論

カゴ状物質は非調和ポテンシャル、内包イオンの巨大振動 (ラットリング)、強い電子- (局所) フォノン相互作用などの興味から、これまで様々な理論が展開されている。以下では、 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の磁場に強

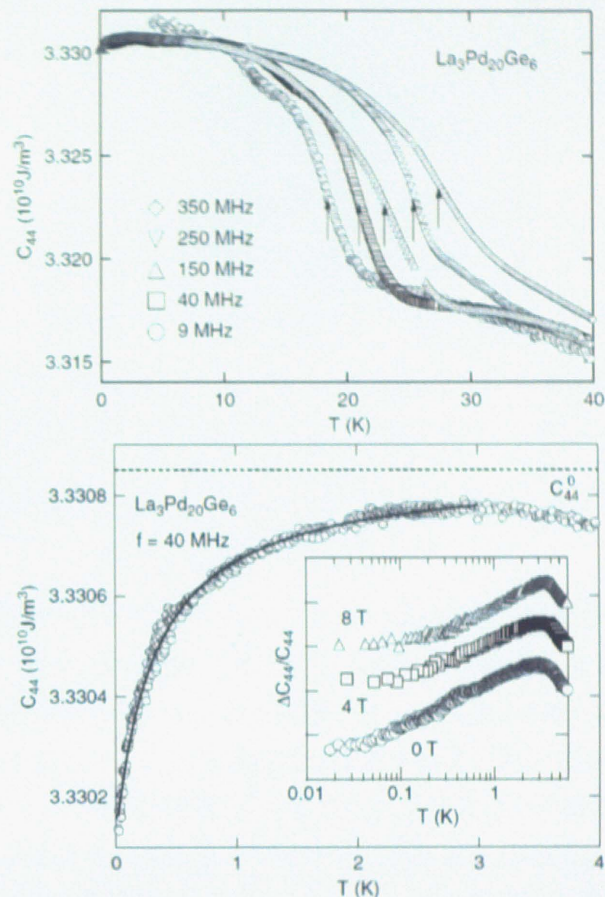


図 1.22 クラスレート化合物 $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の弾性定数異常。⁵¹⁾ 上図はいくつかの超音波周波数に対し、 C_{44} モードの弾性定数の温度依存性を示す。10~35K の範囲で、顕著な周波数依存による弾性定数の分散を見ることが出来る。また下図は 40MHz の超音波周波数の場合の極低温の振る舞いを表しており、温度低下に伴う弾性定数の減少がソフト化を示唆している。インセットは磁場依存性を示すが、大きな変化は現れず、ソフト化の起源が磁場非依存である事が分かる。なお $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ では、類似の弾性定数の分散が確認されており、また極低温のソフト化はある有限の温度で最小値を示し、 f 電子とラットリングの結合の寄与が考えられる。

固な重い電子状態に関する先行研究、 β -パイロクロア酸化物の異常物性の説明を試みた研究、そして本研究に特に関連する動的平均場理論による模型の数値計算研究などについて簡単に触れてゆく。

1.5.1 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の磁場に強固な重い電子状態に関する先行研究

充填スクッテルダイト $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ は、強磁場環境にもかかわらず低温で大きな温度比熱を示す重い電子系の物質である。⁵⁶⁾ 一般的な理解からすれば、重い電子状態は磁性に依存した機構による現象であり、磁場印加によって破壊されるはずであるが、この物質では殆どその傾向が示されない。この磁場に強固な重い電子状態の解明の為、様々な機構による説明が試みられている。 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ には、カゴ状物質、ラットリング、Sm の価数揺動、 f 軌道電子などの特徴を挙げる事が出来、これらの効果による重い電子状態の発現の可能性が議論されている。本研究が特筆する研究として、服部らによる理論⁶³⁾ と堀田によ

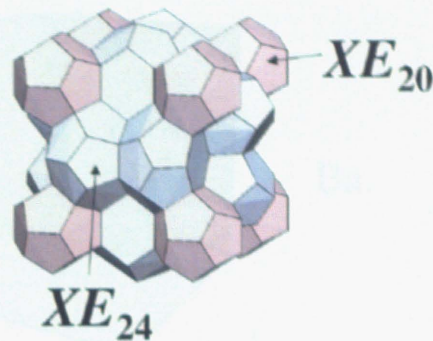


図 1.23 type-I クラスレート化合物 $X_8Ga_{16}Ge_{30}$ の結晶構造。^{70,71)} 結晶構造は $Pm\bar{3}n$ 空間群で表される。図の結晶は $X_8E_6E_{10}E_{30}$ であるが、 E_6E_{10} を Ga_{16} に、 E_{30} を Ge_{30} に対応させると該当物質を再現出来る。ここで X は Na, K, Rb, Cs, Ba, Sr, Eu など、E は Si, Ge, Sn, Al, Ga, In などである。結晶構造は、結晶学的に異なる 2 つのカゴ状のサイト (XE_{20} 及び XE_{24}) で構成される。

る理論^{59,61,62)}、三本らの理論⁶⁵⁾ が挙げられる。これらの概要を以下に記す。

服部らの理論は⁶³⁾、『強い電子-格子間相互作用による重い電子状態』の項に詳細するが、強い電子-格子間相互作用を理由とする非調和ポテンシャルを前提とし、二次元上の四つの状態が競合する四準位（不純物）モデルを議論するものである。スピンの自由度が記述されていないモデル ($S = 1/2$) を対象とした議論であったが、強い電子-フォノン相互作用によって作られる擬スピンの擬似的な近藤効果などを再現し、重い電子状態が起きる事が示された。また電子やイオンの揺らぎが低励起フォノンに大きく影響する事も示されており、ラットリングや価数揺動を示す $SmOs_4Sb_{12}$ との関連性を裏付けている。

一方堀田は、カゴ状構造の作る非調和ポテンシャルを重視した理論を提唱している。⁶²⁾ この研究は、顕わに裸のポテンシャルの非調和性を導入し、非調和フォノンによる結合の効果を考慮したアンダーソンモデルを数値的繰り込み群を用いて調べたものである。服部らの理論が、相互作用の繰り込みによる有効非調和四重井戸型ポテンシャルを前提としていた点、大きな差異が見出せる。堀田は図 1.25 に示す次元非調和フォノンと、電子と非調和フォノンの結合の項を取り扱ったモデルを調べ、近藤温度などの物理量を明らかにした。この結果、空間的に広く、かつ浅い井戸を持つポテンシャルで、近藤温度の顕著なピークを示された。この現象は、スピン揺らぎと電荷揺らぎの両方の寄与から実現している様である（図 1.26）。驚くべきなのは、この近藤温度が、磁場に対して強固な性質を示す事である。この事は図 1.27 にある、十分大きく、かつ磁場に殆ど依存しない電子比熱係数 γ の振る舞いから見て取れる。

また Sm は f 軌道の電子を持っている事から、Sm 系スクッテルダイト化合物では多極子秩序の発現も考えられる。堀田は Sm 系の多極子秩序を調べるべく、スピンと軌道の結合の効果を考慮した 7 軌道アンダーソンモデルの研究を行っている。⁶¹⁾ ここで、Sm イオンの価数が +2 価ないしは +3 価であるにもかかわらず、7 軌道モデルが考慮されているのは、スピン-軌道結合の考慮の要請から、各運動量の z 成分 $m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ の取扱いが必要な為である。モデルには多極子秩序の対称性を議論する為、三次元の磁場が導入されている。堀田はこの研究より、同系の四極子・八極子秩序の可能性を提示した他、多極子秩序による比熱のピーク、エントロピーの発散を議論した。この比熱、エントロピーの振る舞いは、磁気を印加されても鋭敏な反応を示さない事も議論している。この事から、 $SmOs_4Sb_{12}$ の磁場に強固な重い電子状態への多極子の関連も提案されている。

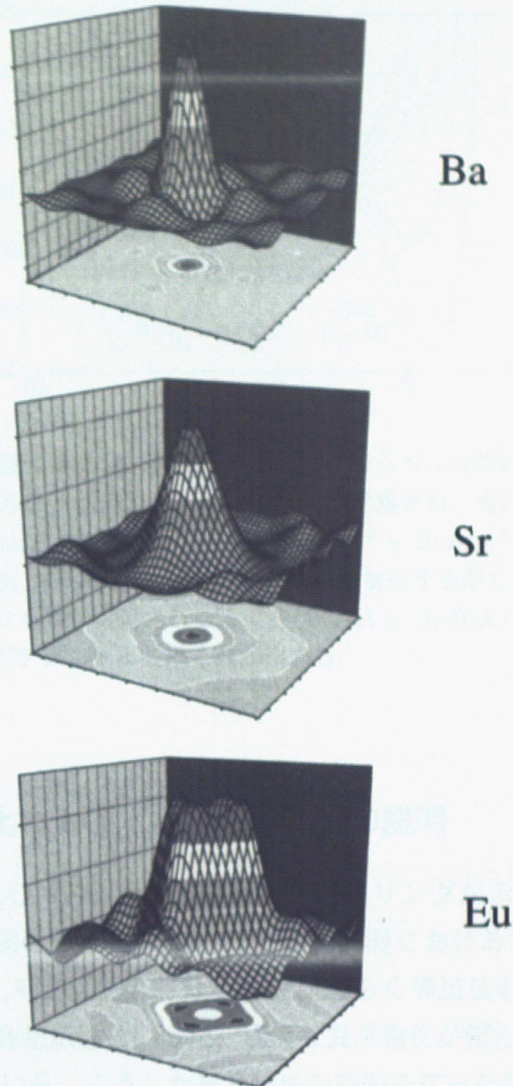


図 1.24 type-I クラスレート化合物 $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ における、X 原子の確率密度分布。^{70,71)} X=Ba, Sr, Eu のそれぞれに対し、カゴの x-y 面の射影を示す。X=Ba, Sr ではカゴの中心位置に強い存在確率を示すが、X=Eu では中心からずれた位置にこれを見出す事が出来る。この為、非調和オフセンターポテンシャルが考えられる。

最後にラットリングにおける対称性に重きを置いて、ヤーンテラー (Jahn-Teller) フォノンとして扱った理論を挙げたい。^{59,65)} 堀田は数値的繰り込み群により、Sm の結晶場と動的ヤーンテラーフォノンを考慮したアンダーソン模型を調べ、三本らは動的平均場理論により、二種類のヤーンテラーフォノンを結合させた二軌道周期アンダーソン模型を議論している。前者では、ヤーンテラーフォノンによる多極子秩序の安定化と、それによるエントロピーの発散、ひいては磁場に強固な重い電子状態の可能性が提示された。また後者では、クーロン相互作用と電子-フォノン相互作用の協力効果による有効質量の増大の実現が議論された。この現象は軌道揺らぎと格子揺らぎの増大、電荷揺らぎとスピン揺らぎの抑制を伴う事から、磁気機構で無い重い電子状態の可能性が提案されている。

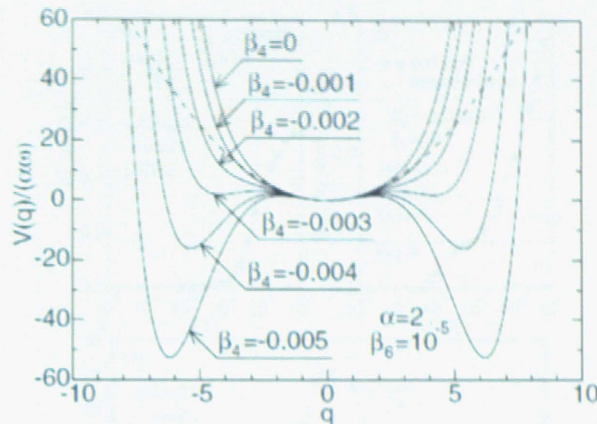


図 1.25 堀田の議論した非調和ポテンシャル。⁶²⁾ このポテンシャルは相互作用による繰り込みを含まない、裸のポテンシャルである。ポテンシャルは一次元で定義され、変位 q 、裸のフォノンの振動数 ω 、 q の 2, 4, 6 乗項の係数 α, β_4, β_6 を用い、 $V(q) = \alpha\omega(q^2 + 16\alpha\beta_4q^4 + 64\alpha^2\beta_6q^6)$ の式で書かれる。ここで、 $\beta_4 < 0$ かつ $\beta_6 > 0$ の場合（厳密には α にも依存するが）、非中心位置にポテンシャルの井戸を持つ非調和ポテンシャルが議論される事に注意したい。 β_4 がより負の側に大きく程、空間的に広く、井戸の深い非調和ポテンシャルを描く事が出来る。

1.5.2 β -パイロクロア酸化物 KOs_2O_6 の異常物性の説明

β -パイロクロア酸化物 KOs_2O_6 では、前述の様にラットリングが示唆されている。この物質では、低温における NMR の緩和時間の温度依存性にピーク、高温における電気抵抗に上向き凸 (concave-downward) 的な温度依存性、スピンを起因としない、恐らく構造依存の $T_p = 7.5\text{K}$ の一次転移や、 $T_c = 9.6\text{K}$ (ゼロ磁場) の強結合超伝導といった、様々な異常物性が報告されており、これらとラットリングの関連性に注目が集まっている。こうした異常物性の説明を試みた先行研究として、以下に Dahm、上田の自己無撞着調和近似の理論と、服部らによるラットリング模型の研究について紹介したい。これらの理論は非調和フォノン (ラットリング) に強い関連性を持っている。

Dahm、上田による自己無撞着調和近似の理論

Dahm、上田は、電子と非調和フォノンの結合の問題を考え、 KOs_2O_6 で示された電気抵抗と NMR の緩和時間の温度依存性の説明を試みた。⁸²⁾ 非調和フォノンの議論の際、その基底関数は調和フォノンの基底関数よりも複雑であり、その理解には困難を伴う。Dahm、上田は、その簡便で有用な解析手段として、平均場近似を用いた自己無撞着調和近似を提示した。

簡単の為、一次元の変位 x で記述される非調和振動子 $V(x) = ax^2/2 + bx^4/4$ を考え、この手法を紹介する。この非調和振動子で表されるイオンのハミルトニアンは

$$H = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2}ax^2 + \frac{1}{4}bx^4 \quad (1.1)$$

で表される。 p と M は運動量とイオンの質量である。さて恐らく殆どの人は、上のハミルトニアンで記述される非調和フォノンを直ぐには理解出来ないだろうと思われる。例えば、この非調和フォノン振動数

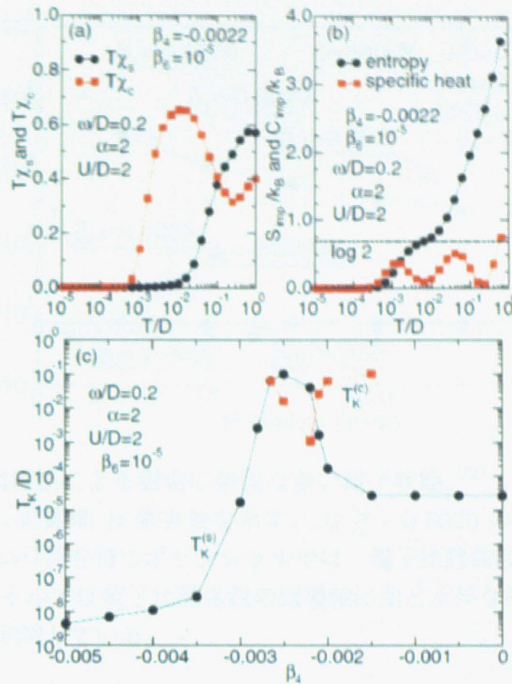


図 1.26 堀田の示した非調和性による近藤温度の依存性。⁶²⁾ ポテンシャルの非調和ファクターを固定 ($\beta = -0.0022, \gamma = 10^{-5}$) した場合の、スピン感受率 χ_s と電荷感受率 χ_c の温度依存性 (a)、エントロピーと比熱の温度依存性 (b)、そして (b) をもとに計算された近藤温度 T_K の非調和ファクター β_4 依存性 (c) を示す。固定のポテンシャルは、空間的に広く、井戸は浅いという形状であり、またオンサイトクーロン相互作用よりフォノンからの寄与が大きい、有効引力系の議論である事に注意。比熱のグラフに2つのピークが見られるが、低温側のピークはオンサイトクーロンによるスピン感受率の減少と、バンド幅程度の温度に起因する電荷感受率の増大によるものであり、高温側は電子の占有なし状態と二重占有状態の縮重によるエントロピーによるものである。前者は $T_K^{(s)}$ 、後者は $T_K^{(c)}$ で定義される。(c) はこれらの β_4 依存性であるが、浅い井戸を持った空間的に広くポテンシャルを記述する領域で、近藤温度の増大を見ることが出来る。

がどの程度であるか、などがそれである。理解を容易にする為には、我々の良く知る基底関数で表してやるのが妥当な考えであり、この要請から調和フォノンの基底関数を考える。非調和フォノンと調和フォノンで表すには、前者を展開して、後者で対応付けする手法もあるが、自己無撞着調和近似では平均場近似的を用いて両者を直接対応付ける。即ち、非調和効果を繰り込んだ有効振動数 ω_{eff} で振動する調和フォノンを導入し、そのハミルトニアン

$$H_{eff} = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2}M\omega_{eff}^2 x^2 \tag{1.2}$$

との対応を考えてやるのである。

$$H = H_{eff} + V \tag{1.3}$$

$$V = \frac{1}{2}(a - M\omega_{eff}^2) + \frac{1}{4}bx^4 \tag{1.4}$$

指数関数 $\exp(x)$ が下向き凸の振る舞いを示す事に注意しつつ、分配関数 $Z = \sum \exp(-\beta H)$, $Z_{eff} =$

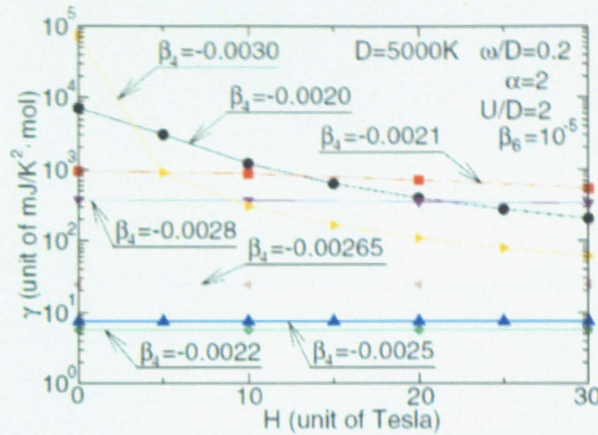


図 1.27 堀田の示した非調和性による磁場に強固な重い電子状態。⁶²⁾ いくつかの非調和ファクター β_4 に対する電子比熱係数 γ の磁場 H 依存性を示す。 $\beta_4 \gtrsim -0.0020$ の調和寄りのポテンシャルや、 $\beta_4 \lesssim -0.0030$ の比較的深い井戸を持つポテンシャルでは、電子比熱係数の磁場依存性が確認出来る。一方、その中間のポテンシャルでは電子比熱係数の磁場軸に殆ど水平な振る舞いを見る事が出来、磁場に強固な重い電子状態を示唆している。

$\sum \exp(-\beta H_{\text{eff}})$, $\beta \equiv (k_B T)^{-1}$ の比を考えると、

$$\begin{aligned} Z/Z_{\text{eff}} &= \sum \exp\{-\beta(V + H_{\text{eff}})\} / \sum \exp(-\beta H_{\text{eff}}) \\ &= \langle \exp(-\beta V) \rangle \\ &\leq \exp(-\beta \langle V \rangle) \end{aligned} \quad (1.5)$$

の不等号式が考えられる。分配関数から自由エネルギー F への変換を行うと、

$$F \leq F_0 + \langle V \rangle \equiv F_{\text{eff}} \quad (1.6)$$

が成り立つ。(1.4) 式から $\langle V \rangle$ 、ひいては F_{eff} を計算し、その最小値を調べることで非調和フォノンの自由エネルギー F を得る事が出来る。この最小の F_{eff} を与える ω_{eff} を変分によって決定する近似が自己無撞着調和近似法である。なお例に挙げた有効振動数 ω_{eff} は、この後若干の計算を経て、以下の様に得られる。

$$\frac{1}{2} M \omega_{\text{eff}}^2 = \frac{1}{2} a + \frac{3}{2} b \langle x^2 \rangle \quad (1.7)$$

右辺第二項の係数 $3b/2$ は、平均場近似により x^4 を $x^2 \langle x^2 \rangle$ で置き換える場合の数 3 に対応する。

Dahm、上田は、この自己無撞着調和近似を用いる事により、非調和フォノンの効果を繰り込んだ調和フォノンの問題を調べ、 KOs_2O_6 で示される電気抵抗と NMR の緩和時間の異常を議論した (図 1.28)。その結果、非調和性が強い程に顕著に現れる電気抵抗の上向き凸な温度依存性と、NMR の緩和時間の温度依存性に見られた低温のピークを良く再現出来る事が分かった。これらの一致性は、 KOs_2O_6 における非調和フォノンの重要性を強く印象付けるものである。

服部らによるラットリング模型の研究

KOs_2O_6 で示される T_p の一次転移については、ラットリングの関連を主軸とした形で、服部らによって議論されている。⁸⁴⁾ この研究は、 β -パイロクロア酸化物の結晶と同じ対称性の格子と、オンセンター位

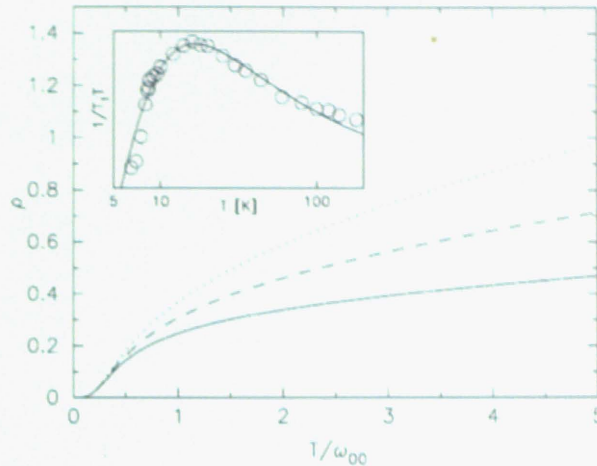


図 1.28 Dahm、上田による自己無撞着調和近似による非調和フォノン物性の議論。⁸²⁾ 電気抵抗 ρ と NMR の緩和時間 $1/T_1T$ (インセット) の温度 T 依存性を示す。電気抵抗のグラフでは、いくつかの非調和ファクター b に対するグラフを描いており、これらの振る舞いが上向きに凸 (concave-downward) を示す事から、実験を良く説明している。インセットには実験⁷⁸⁾ のデータと、そのフィットが示されている。自己無撞着調和近似による非調和効果を繰り込んだこのフィットは、実験の結果を良く再現する。

置とオフセンター位置 4 つからなる副格子を導入した模型 (図 1.29) を、平均場近似の範囲で議論したものである。研究結果のひとつとして図 1.30 に示すのは、電子のエネルギーに対する温度の相図である。図中点線で示される $t'/t = 0.4$ の結果は、オフセンター位置の間を飛び回るラットリング的な状態と対応付けられるが、エネルギーの大きい側で一次転移を示している。この一次転移は電子占有数の変化などを伴う、対称性の破れを伴わない liquid-gas 型の転移である事から、 KOs_2O_6 の T_p の一次転移が『ラットリング転移』である可能性を示唆している。なお、この相図のより大きなエネルギーの側では、一次転移はクロスオーバーに変化し、消失する事が報告されている。 KOs_2O_6 の T_p 転移は圧力印加や結晶純良性に伴う消失が報告されており、これら効果がエネルギースケールの変化を伴う点に注目すると、より多くの関連性を見出す事が出来る。

1.5.3 動的平均場理論による基本模型の研究

物性物理学では、多くの問題が、現象論や第一原理計算などによる情報を発想の起点として始まり、簡単な模型を対象とした議論を通じて理解に導かれている。しかしながら、それらの本質は、最終的に基本模型の解析によって結論付けられて来た様に思われる。この節では、こうした基本模型を対象とした研究の中でも、本研究に特に関わり合いの深い、動的平均場理論を用いた研究に触れて行く。

ハバード・ホルスタイン模型

強相関物性に欠かせない相互作用といえばクーロン相互作用が挙げられる。このクーロン相互作用を取り扱った周期模型がハバード (Hubbard) 模型である。ハミルトニアンは

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1.8)$$

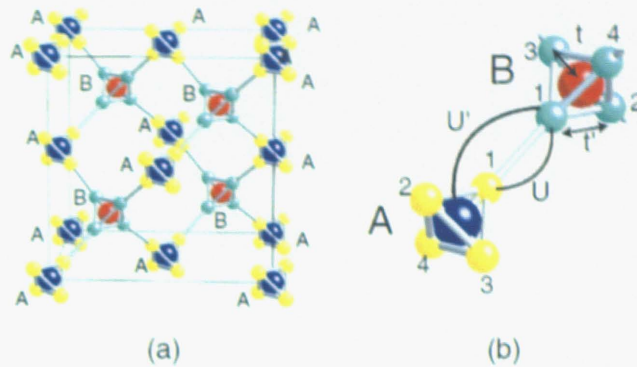


図 1.29 服部らのラットリング模型。⁸⁴⁾ β -パイロクロア酸化物の結晶と同じ T_h 対称性のダイヤモンド構造をとっている。模型は副格子 A, B が隣接する様に作られており、それぞれオンセンターイオンと、それを取り囲む 4 つのオフセンターイオンで構成される。各副格子でオン-オフセンターイオン間の飛び移り t と、オフ-オフセンターイオン間の飛び移り t' が記述されており、 t'/t が大きいときに (オフセンター位置の間を飛び回る) イオンのラットリングが考えられる。また副格子間のオフ-オフセンターイオン間クーロン相互作用 U と、オン-オフセンターイオン間クーロン相互作用 U' が模型に導入されている。

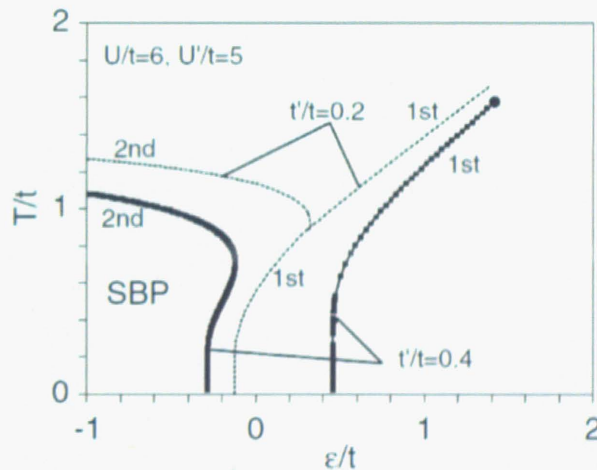


図 1.30 服部らのラットリング模型の相図。⁸⁴⁾ $t'/t = 0.2$ 及び 0.4 における、電子のエネルギー ϵ に対する温度のダイアグラムを示す。この模型では一次転移 (1st) と二次転移 (2nd) の 2 つの転移が示され、前者は ϵ の大きい側で、後者は小さい側で示される。ラットリング的な環境を示す $t'/t = 0.4$ の場合、 $t'/t = 0.2$ では接続していた一次転移と二次転移が分裂する。一次転移はより大きな ϵ でクロスオーバーとなり消失する。なお二次転移は対称性の破れを伴う相 (SBP) への転移である。

の様に、サイト間の飛び移りの項 t_{ij} と、電子間に働くクーロン相互作用 U の項で書かれる。ここで $c_{i\sigma}^\dagger$ はサイト i 、スピン σ の電子の生成演算子であり、また $n_{i\sigma} = n_{i\sigma}^\dagger n_{i\sigma}$ である。ハバード模型では、運動エネルギーよりも強いクーロン相互作用の場合、電子の運動が阻害によって絶縁体となるモット転移⁸⁹⁾ や、パウリの定理により偶数・奇数サイトに反対向きのスピンの整列する事で起きる反強磁性 (AF: Anti-Ferromagnetic) 転移などが現れる。

一方、ホルスタイン (Holstein) 模型⁹⁰⁾ は 1950 年代後半にホルスタインによって提唱された模型であり、クーロン相互作用の代わりに局所格子振動 (アインシュタインフォノン) と、伝導電子と局所振動の

結合の効果が含まれている。

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_i \frac{p_i^2}{2M} + \sum_i \frac{M\omega^2 x_i^2}{2} + g \sum_i x_i \sum_\sigma \left(n_{i\sigma} - \frac{1}{2} \right) \quad (1.9)$$

ここで g, ω は電子-フォノン相互作用、フォノンの振動数、 x_i と p_i は i 番目の励起フォノンの変位演算子と運動量演算子である。なお、(1.9) 式はハーフフィリングを前提としており、右辺最終項の $-1/2$ はこれに起因する。フォノンの生成・消滅演算子 b_i^\dagger, b_i を導入の上、 $x_i \equiv (b_i^\dagger - b_i)/\sqrt{2M\omega}$, $p_i \equiv (b_i^\dagger + b_i)/\sqrt{2M\omega}$ と定義する事で、(1.9) 式は

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \omega \sum_i b_i^\dagger b_i + \tilde{g} \sum_i (b_i^\dagger + b_i) \sum_\sigma \left(n_{i\sigma} - \frac{1}{2} \right) \quad (1.10)$$

と簡単な形に変換させる事も出来る。ホルスタイン模型では、強い電子-フォノン相互作用による引力の結果、電子の集まった $|\uparrow\downarrow\rangle$ の状態と、電子の奪われた $|0\rangle$ の二状態が、同じサイト上で揺らぎながら共存するバイポーラロン状態への転移

$$|\text{bipolaron}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\downarrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |0\rangle \quad (1.11)$$

(これは非常に極端な場合である。殆どの場合、1 サイト 2 スピンで作られる 4 種類の基底の非等確率な線形結合で作られる『バイポーラロニック状態』の方が一般的であると思われる。) や、電子がフォノンの振動と結合し、周期的な電荷密度分布が複数サイトに渡って展開する電荷密度波 (CDW: Charge Density Wave) 転移が現れる。またホルスタイン模型をもとにした研究から、多くの格子揺らぎ、電荷揺らぎに関連する発見が見付かっている。

これら二つの模型を統合したものとして、ハバード・ホルスタイン模型が与えられる。

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \omega \sum_i b_i^\dagger b_i + \tilde{g} \sum_i (b_i^\dagger + b_i) \sum_\sigma \left(n_{i\sigma} - \frac{1}{2} \right) \quad (1.12)$$

クーロン相互作用 U は斥力的な働きであるのに対し、電子-フォノン相互作用 g はフォノンを媒介とした電子の引力的な働きである事から、これらの相互作用は互いに競合し、大きな量子揺らぎを生み出す。この大きな量子揺らぎによる物性、特に高温超伝導への興味から、ハバード・ホルスタイン模型は精力的に議論されてきた。

さて量子揺らぎの問題では、相互作用の繰り込みの効果、自己エネルギーは切っても離せない存在であるが、平均場近似を始めとする初等的な計算手法による解析では、これを正しく見積もる事が困難である事が多い。基本模型で繰り込みの効果をより望ましく議論する為には、相互作用の取扱いに優れる計算手法の導入が重要であり、数値的繰り込み群 (NRG: Numerical Renormalization Group) や乱雑位相近似 (RPA: Random Phase Approximation) などの採用が考えられる。本研究はこうした発展的な計算手法のひとつとして、動的平均場理論 (DMFT: Dynamical Mean Field Theory) を取り上げたい。詳細は後述するが、動的平均場理論では無限次元の模型を想定する事により精度の良い繰り込みを実現させる手法である。無限次元模型では、波数の自由度による寄与が完全に落ちてしまうが、代わりに自己エネルギーを局所的に取り扱う事が出来る様になる為、局所的な問題に関しては非常に精度の良い議論が可能である。

動的平均場理論を用いたハバード・ホルスタイン模型の研究として、先ず Koller、Meyer、大野、Hewson らによる絶対零度における相図を取り上げたい。⁹¹⁾ 図 1.31 にクーロン相互作用と電子-フォノン相互作用の平面上に展開した、正常状態における転移点とその性質を記述した相図を提示する。前述の様に、クーロン相互作用が強い領域ではモット転移が、電子-フォノン相互作用が強い領域ではバイポーラロニック転移が現れる。絶対零度では、これらの転移は二次転移である。また、クーロン相互作用も電子-フォノン相互作用も強い領域では、バイポーラロニック一次転移が報告された。

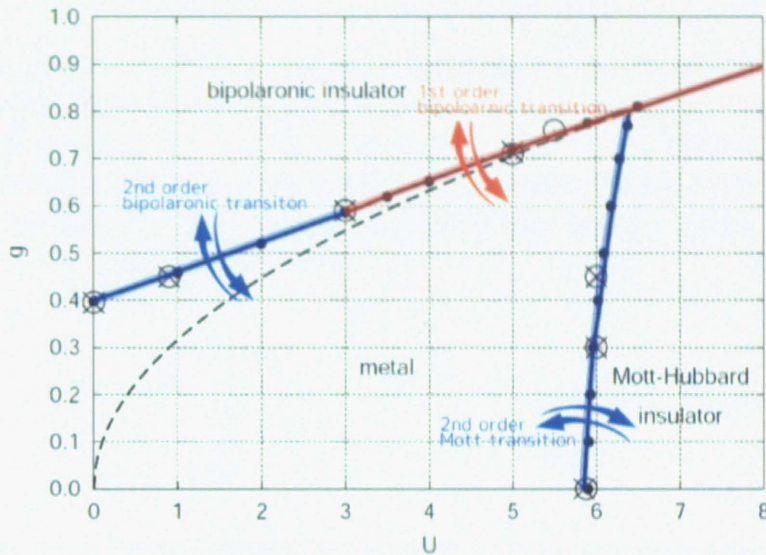


図 1.31 Koller、Meyer、大野、Hewson らによる絶対零度のハバード・ホルスタイン模型の相図。⁹¹⁾ 横軸がクーロン相互作用 U 、縦軸が電子-フォノン相互作用 g としたときの、正常状態における転移点とその性質を示す。相図はいくつかの DMFT ソルバーを用いて検証されており、実線は 2 サイト動的不純物近似、 \times は 4 サイト動的不純物近似、 \circ は数値的繰り込み群、 \bullet は厳密対角化法の結果に対応している。また、この相図は伝導バンドの幅が $W = 4$ で定義される。 U がバンド幅の 1.5 倍程度大きい領域ではモット二次転移、 g が大きい領域ではバイポーラロニック二次転移、 U も g 大きい領域ではバイポーラロニック一次転移が示される。(一次転移で、二次転移は青で表した。) なお、破線は U と g が競合する $U_{\text{eff}} \equiv U - 2g^2/\omega = 0$ の曲線を示す。

正常状態、有限温度で示されるモット転移についても議論がある。図 1.32 は、ある 2 つの温度に対する二重占有率のクーロン相互作用依存性 U を示す。低温のグラフは U の増大と減少のそれぞれで異なる値が示される二解共存領域 ($U_{c1} < U < U_{c2}$) が存在する。これは実験で示されるヒステリシス的な性質に対応しており、領域内のある U の一次転移点を意味している。一方、高温のグラフでは、この二解共存領域の消失が見られるが、これは一次転移の消失とクロスオーバーへの変化を意味している。二解共存領域と温度の依存性からモット一次転移の相図を求めたのが図 1.33 である。二解共存領域は U - T 平面上で傾げた三角形の様な形状となり、その二頂点の間を弓なりに一次転移点が走っている。モット一次転移の臨界温度はバンド幅の $O(1/100)$ と見積もられる。

有限温度のホルスタイン模型についての研究は、量子モンテカルロ法による議論が挙げられる。⁹⁴⁾ この研究では伝導バンド幅の $1/100$ 程度の高温 (伝導バンドを $1\text{eV} \sim 10000\text{K}$ と換算すれば、 100K オーダー) を議論しているが、バイポーラロン転移は確認されていない。ここで、(斥力) ハバード模型が引力ハバード

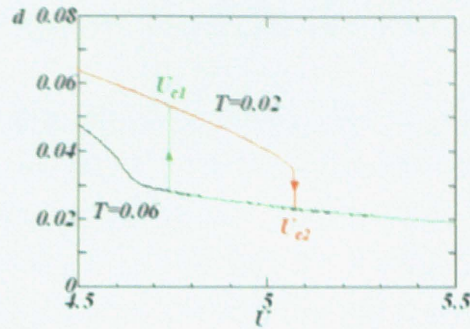


図 1.32 大野によるハバード模型のモット転移と二解共存領域。ある 2 つの温度 $T = 0.02, 0.06$ に対する、ハバード模型で典型的な物理量である二重占有率 $d = \langle n_{\uparrow} n_{\downarrow} \rangle$ のクーロン相互作用 U 依存性を示している。低温 $T = 0.02$ では、 U の増大・減少に対し、端点 U_{c1}, U_{c2} で急激な d の変化を伴う二解共存領域が示される。二解共存領域はヒステリシス的な多価関数であるとみなす事が出来、その内側には一次転移点が存在する。高温 $T = 0.06$ では二解共存領域が無くなっており、これは一次転移の消失とクロスオーバーへの変化を意味している。

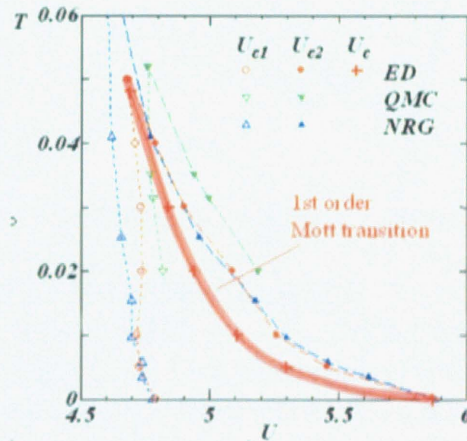


図 1.33 ハーフフィリングのハバード模型のモット転移の相図。クーロン相互作用 U と温度 T の平面上に、いくつかの DMFT のソルバーを通じて得られたモット一次転移に関する二解共存領域端点 U_{c1}, U_{c2} と一次転移点が見られている。大野による厳密対角化 (ED)、J. Joo らによる量子モンテカルロ法 (QMC)⁹²⁾、R. Bulla らによる数値的繰り込み群 (NRG)⁹³⁾ の 3 つの DMFT のソルバーの場合の結果を示したが、若干のずれこそ見られるものの、振る舞いはおおよそ同様である。二解共存領域はひしゃげた三角形の様な分布をとっており、その二頂点の間を弓なりに一次転移点が走っている。モット一次転移の臨界点は図中左上に見る事が出来、その臨界温度はバンド幅の $O(1/100)$ と見積もられる。

ド模型と対応付ける事が出来る事を考える。この 2 つの模型間関係を見るに、磁気・電荷感受率は変換によって対応を失うが、これらによる繰り込みの影響は不変である。従って、繰り込みの効果に強く関連する斥力ハバード模型のモット一次転移は、引力ハバード模型でも議論する事が出来る。更に今度は、ホルスタイン模型と引力ハバード模型の対応を考える。ホルスタイン模型の電子-フォノン相互作用は、有効引力クーロン相互作用 $\tilde{U} = 2g^2/\omega$ への変換により、引力ハバード模型と対応付ける事が出来る。⁹⁵⁾ これらの事を考えると、ホルスタイン模型でも引力ハバード模型の一次転移と同様に、電子-フォノン相互

作用に起因するバイポーラロン一次転移や、その高温における消失の可能性を考える事が出来る。

今度はハバード・ホルスタイン模型の秩序状態の研究に注目する。動的平均場理論による絶対零度にある同模型の秩序状態の相図は、Bauer らによって報告されている⁹⁶⁾ (図 1.34)。秩序状態では、クーロン相互作用が支配的な領域で反強磁性 (AFM) 秩序が、電子-フォノン相互作用が支配的な領域で電荷密度波 (CDW) 秩序が示される。クーロン相互作用も電子-フォノン相互作用も大きく、これらが競合する領域では、反強磁性と電荷密度波の共存した秩序状態が示された。この共存秩序状態の示される領域は、絶対零度正常状態の相図でバイポーラロニック一次転移が示される領域と良く重なる。

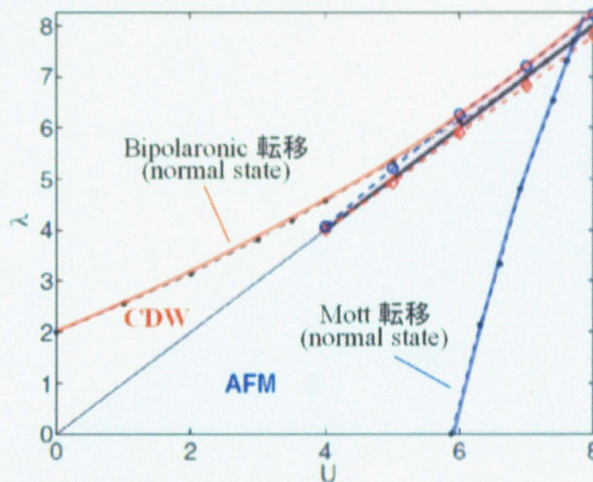


図 1.34 ハバード・ホルスタイン模型の秩序状態の相図⁹⁶⁾。クーロン相互作用 U に対する、電子-フォノン相互作用 g に起因した有効引力係数 $\lambda \equiv 2g^2/\omega$ の平面上の秩序相図を示す。ここで ω は局所フォノンの振動数である。比較の為、モット転移とバイポーラロニック転移の振る舞いも示されているが、これらは正常状態で示される物性である事に注意したい。また、バイポーラロニック転移の振る舞いが、図 1.31 のそれと若干違う様に見えるが、これは縦軸が有効引力係数 λ で表されているのが原因である。 U と λ が釣り合い競合する $U \sim \lambda$ の直線をおおよその境として、二種類の秩序状態が実現する。クーロン相互作用が支配的な $U \gtrsim \lambda$ の領域では反強磁性 (AFM) 秩序状態が、電子-フォノン相互作用が支配的な $\lambda \gtrsim U$ の領域では電荷密度波 (CDW) 秩序状態が示される。また U と λ が両者ともに大きい場合、 $U \sim \lambda$ の周辺で、反強磁性と電荷密度波の秩序が共存する事も示されている。

図 1.34 には、参考として正常状態で示されるモット転移点とバイポーラロン転移点も示してあるが、これらは秩序状態と競合する現象であり、基本的にどちらかの性質しか現れない。これら現象の優位性の議論も兼ねて、今度は有限温度における秩序状態のハバード模型の相図について見てみたい。図 1.35 は動的平均場理論の計算を通じて得られた有限温度のハバード模型の秩序状態の相図である。⁹⁷⁾ 反強磁性転移温度は、クーロン相互作用の増大に対して急速な増大を示しつつ、やがてピークとなり、その後緩やかな減少とともに一定値に漸近する様な振る舞いを示す。ピーク手前の反強磁性の増強は、クーロン相互作用によって電子状態が反強磁性的になる事に起因し、またピーク以降の抑制は、反強磁性秩序の起源である超交換相互作用、電子の運動エネルギーを上回るクーロン相互作用によって阻害される為である。ここでモット転移との関係に注目すると、かなり近いクーロン相互作用に反強磁性転移のピークとモット転移点がある事が分かる。更にその臨界温度に注目すると、反強磁性転移温度よりも低温側にこれを見つける

事が出来る。この場合、温度低下により先に反強磁性転移が示され、正常状態の物性であるモット転移は実現しない。しかし、現実の物質で少なからず影響するフラストレーションを考えると、サイト偶奇で逆向きのスピン整列を阻害する効果から、反強磁性転移が抑制され、転移温度の降下が現れる。十分強いフラストレーションの下では、モット転移の臨界温度異化の反強磁性転移温度が考えられ、この場合にモット転移が現れる可能性が実現する。

モット一次転移はいくつかの物質で観測されており、その転移温度は、例えば遷移金属酸化物 V_2O_3 ではおよそ $400K^{98)}$ 、有機導体 $\kappa-(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ では約 $35K^{99)}$ である。これらの転移温度のスケールは伝導バンドの幅と関連が報告されており、前者の伝導バンド幅は $1eV$ のオーダー、後者は $0.1eV$ のオーダーと、良く対応付けする事が可能である。これらの物質では、フラストレーションの影響により磁気秩序が抑制され、その結果モット転移が現れている。

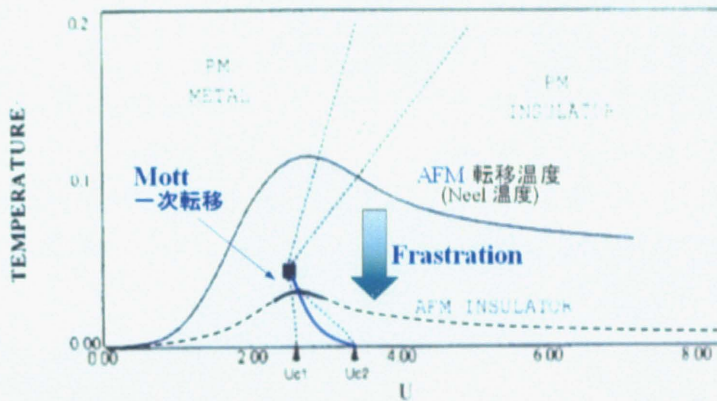


図 1.35 有限温度のハバード模型で示される秩序状態の相図。⁹⁷⁾ 横軸がクーロン相互作用 U 、縦軸が温度の平面上に、反強磁性 (AFM) 転移温度 (Néel 温度) とこれによる反強磁性相を示す。また、図にはフラストレーションが考慮された場合の反強磁性転移温度の他、正常状態で示されるモット転移の振る舞いも表示してある。反強磁性の転移温度は、 U の増大に伴い急速な増大した後、ピークを示す。更にその後、緩やかな減少とともに一定値に漸近する様な振る舞いを示す。このピークはクーロン相互作用による反強磁性秩序と、超交換相互作用の抑制の効果に起因する。モット転移との関係に注目すると、反強磁性転移温度のピークとモット転移の臨界点がかなり近い U に存在している事が分かる。またモット転移の臨界温度に注目すると、フラストレーションを考えない場合の反強磁性転移温度よりも低温である事が見て取れる。この場合、温度の減少に際し、先に反強磁性転移が起きる事を意味しており、モット転移は実現しない。ここで、フラストレーションの影響を考えると、スピンの周期的な並びを抑制させる影響から、反強磁性転移温度が低温側にシフトした結果が得られる。十分なフラストレーションの効果により、モット転移の臨界温度よりも低い反強磁性転移温度が実現したとき、モット転移の可能性が現れる。

秩序状態、有限温度におけるホルスタイン模型の研究については、Freericks, Jarrell らの研究がある。⁹⁴⁾ 量子モンテカルロ法によって $100K$ オーダーの高温を対象に、電荷密度波秩序の転移温度の相図が調べられた。これにより得られた転移温度の振る舞いは、有限温度ハバード模型 (図 1.35) で示された反強磁性秩序のそれと良く似ており、電子-フォノン相互作用の増大とともに急速な増大、ピーク、緩やかな減少を示す。この振る舞いは、電子-フォノン相互作用による電荷密度波状態の構成と、強すぎる相互作用による電子の局在化で説明する事が出来る。パイポーラロン転移との関係に関しては、正常状態が満

足に議論されていない事もあり、十分な議論は成されていない。

周期的アンダーソン・ホルスタイン模型

アンダーソン模型は f 電子などの局在電子を取り扱う際に有効であり、近藤効果を記述する事から多くの研究で利用されている。¹⁰⁰⁾ これをより現実的な模型にしたものに、周期的アンダーソン模型がある。周期的アンダーソン模型では、伝導電子の周期的配列と、これに付随する f 電子が記述され、即ち周期的に並ぶ伝導電子を媒介とした RKKY 相互作用の取扱いが可能である。従って、周期的アンダーソン模型は重い電子系や f 電子系の議論が可能なミニマムな模型であると言える。周期的アンダーソン模型は次の様なハミルトニアンで記述される。

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{i\sigma} \epsilon_f f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} (V_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} f_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} + h.c.) + U \sum_i f_{i\uparrow}^{\dagger} f_{i\uparrow} f_{i\downarrow}^{\dagger} f_{i\downarrow} \quad (1.13)$$

ここで $c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$ ($f_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$) は波数 \mathbf{k} 、スピン σ の伝導電子 (f 電子) の生成演算子である。また i はサイトの位置を意味している。 $\epsilon_{\mathbf{k}}$ は伝導電子のエネルギーの分散、 ϵ_f は f 電子のエネルギーレベル、 $V_{\mathbf{k}\sigma}$ は伝導電子と f 電子の混成を表し、 U は f 電子間に働くクーロン相互作用である。周期的アンダーソン模型は拡張が容易であり、軌道揺らぎや磁場などを始めとする多くの効果が議論されている。この模型にホルスタイン模型に類似の局所フォノンによる寄与を加えたものが周期的アンダーソン・ホルスタイン模型である。

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{i\sigma} \epsilon_f f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} (V_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} f_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} + h.c.) + U \sum_i f_{i\uparrow}^{\dagger} f_{i\uparrow} f_{i\downarrow}^{\dagger} f_{i\downarrow} + \omega \sum_i b_i^{\dagger} b_i + g \sum_i (b_i^{\dagger} + b_i) \sum_{j\sigma} \left(f_{j\sigma}^{\dagger} f_{j\sigma} - \frac{1}{2} \right) \quad (1.14)$$

周期的アンダーソン・ホルスタイン模型では、伝導電子ではなく f 電子が局所フォノンと結合する様に記述される。

動的平均場理論による周期的アンダーソン・ホルスタイン模型は、三本、大野らによって絶対零度のもとで研究されている。¹⁰¹⁾ 図 1.36 はこの研究の結果のひとつであり、いくつかの物理量に対するクーロン相互作用 U と電子-フォノン相互作用 g 依存性を示している。これにより、 g の増大に伴う急激な繰り込み、格子揺らぎの増大や、有効的な局所フォノン振動数の減少が示された。クーロン相互作用が強い場合、これらの変化はより急峻に現れる。この結果はラットリングによる振幅の増大や、ラットリングと f 電子の結合に伴う重い電子状態、低温におけるフォノンのソフト化などに対応付ける事が出来、 f 電子を含む充填スクッテルダイト化合物やクラスレート化合物の物性に強く関連する様に思われる。この他、電子-フォノン相互作用を媒介とした有効引力の計算により、繰り込みの大きな領域で強結合超伝導の可能性が示唆され、更に電子-フォノン相互作用を繰り込んだ有効ポテンシャルの議論より、Yu, Anderson らが指摘していた強い電子-フォノン相互作用による非調和ポテンシャル³⁴⁻³⁷⁾ を提示した (図 1.37)。顕著な繰り込みの効果が現れる g の付近では、浅く広い二重井戸型の有効ポテンシャルが示される。

1.6 本研究の目的

この章では、近年注目される充填スクッテルダイト化合物や β -パイロクロア酸化物などのカゴ状物質を中心とし、そこで示される大振幅の非調和フォノン『ラットリング』と、これに関連する現象、理論を

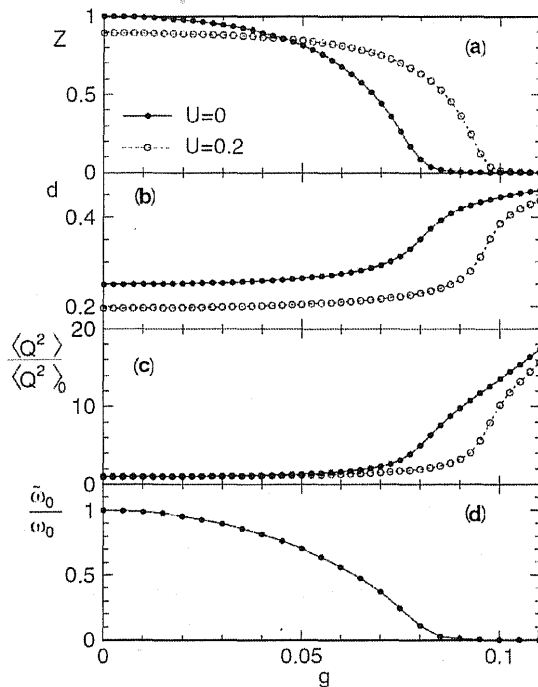


図 1.36 三本、大野らによる周期的アンダーソン・ホルスタイン模型で示された物性。¹⁰¹⁾ $U = 0, 0.2$ の 2 つの f 電子間クーロン相互作用の場合における、いくつかの物理量: (a) 相互作用の繰り込みを意味し、絶対零度では電子の有効質量の逆比に対応する繰り込み因子 Z 、(b) 電子の二重占有率 d 、(c) 格子揺らぎ $\sqrt{\langle Q^2 \rangle} / \sqrt{\langle Q^2 \rangle_0}$ 、(d) 局所フォノンの有効振動数 $\tilde{\omega}_0 / \omega_0$ に対する電子-フォノン相互作用 g 依存性を示す。 g の増大とともに、 Z 、 $\tilde{\omega}_0 / \omega_0$ は減少、 d 、 $\sqrt{\langle Q^2 \rangle} / \sqrt{\langle Q^2 \rangle_0}$ は増大を示しており、特に $U = 0$ 、 $g \sim 0.08$ や $U = 0.2$ 、 $g \sim 0.1$ では急激な変化を見る事が出来る。

紹介してきた。先ず実験について振り返って見ると、カゴ状物質では電子とラットリングの結合に起因すると予想される異常物性が観測されており、充填スクッテルダイト化合物、クラスレート化合物における超音波散乱実験での弾性定数の周波数分散、 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ で示された磁場に強固な重い電子状態、A15 化合物や β -パイロクロア酸化物における電気抵抗の上向きに凸な温度依存性、スピン非依存かつ構造由来と予想される正体不明の一次転移など、非常に多彩である。次いで理論を見てみると、アンダーソン模型を始めとする様々な模型の計算により、実験で観測された異常物性の説明がなされてきた事が分かる。Dahm、上田による自己無撞着調和近似による上向き凸の電気抵抗の説明、服部らによるラットリング模型の導入と liquid-gas 型のラットリング一次転移の提示、堀田によるベアな非調和フォノンの問題による磁場に強固な重い電子状態の再現三本、大野らによる周期的アンダーソン・ホルスタイン模型の計算による電子-フォノン相互作用から作られる物性の系統的な議論など枚挙に尽きない。この中でも本研究が取り分け強い興味を持つ現象は、 β -パイロクロア酸化物 KOs_2O_6 で示された T_p の一次転移の正体と、充填スクッテルダイト化合物 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の磁場に強固な重い電子状態の機構の二点である。

KOs_2O_6 の $T_p = 7.5\text{K}$ の一次転移に関しては、服部らがラットリングを記述する模型から議論しており、ラットリングが有効的である領域に、実験と対応し得る一次転移を見出している。しかしながら、この結果はラットリングによる一次転移の可能性を提示するものであり、その詳細や本質を議論するものとは若干異なる。より一般的な模型で一次転移が議論出来れば、より望ましい現象の理解へと連繋させられ

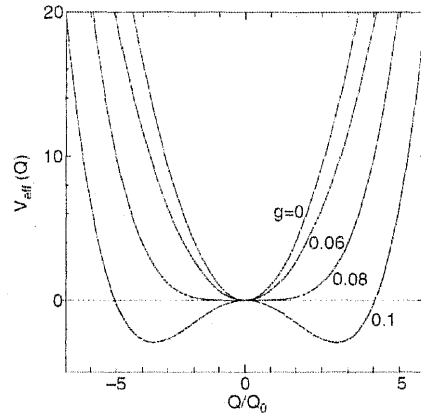


図 1.37 三本、大野らによる電子-フォノン相互作用の繰り込みを考慮した有効ポテンシャル。¹⁰¹⁾ 有効ポテンシャル $V_{\text{eff}}(Q)$ は四橋らが提示した手法¹⁰²⁾ を用いて計算されている。電子-フォノン相互作用 g が小さい場合には有効ポテンシャルは調和的な形状となる。一方、 g が大きい場合、有効ポテンシャルは空間 (Q は空間変位、基準振動の振幅 Q_0 でスケールされている) 的に広く、比較的井戸の浅い、二重井戸型の形状となる。Yu、Anderson らは、強い電子-フォノン相互作用による二重井戸型の有効ポテンシャルを指摘している。³⁴⁻³⁷⁾

るはずである。現象論的に KOs_2O_6 の重要な相互作用を考えれば、Dahm、上田らの示唆する強い (非調和) フォノンがまず思い浮かぶ。フォノンを取り扱う一般的な模型としてはホルスタイン模型がこれに該当する。ホルスタイン模型では低温の物理量は満足に議論されていないものの、(I) 絶対零度のバイポーラロン二次転移と、100K 程度の高温における転移無しが判明している事、及び、(II) ホルスタイン模型に関連する (引力) ハバード模型では有限温度におけるモット一次転移が報告されている事の二点から、低温の一次転移の可能性が期待される。即ち、 T_p の一次転移とバイポーラロン転移の関連の可能性を見出せる。

充填スクッテルダイト化合物 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の磁場に強固な重い電子状態は、ラットリングの関与が良く議論されている。これは Yu、Anderson らによる電子-フォノン相互作用系初期の研究が誘導するひとつの筋書きによるものであり、これによると、強い電子-フォノン相互作用によって作られる有効二準位系が磁気機構に依存しない近藤効果、ひいては重い電子状態を導くというものである。近年では、Yu、Anderson らに発した有効二準位系問題は大きな進展を迎えており、三本らによる基本模型・周期的アンダーソン模型の系統的な議論や、服部ら、堀田の示す不純物模型の研究により得られた顕著な有効質量の増強とその磁気鈍感な性質など、本質に迫りうる結果が得られている。これらの理論では f 電子がある場合が議論されており、これらで示される重い電子状態は、 f 電子に関わる何らかの形で、例えば f 電子の揺らぎと格子の揺らぎの協力的な増強により発現している様に思われる。それではラットリングの非調和性についての議論はどうであろうか? f 電子が無い場合、即ちイオンの非調和フォノンそのもののみを議論して、重い電子状態の可能性を調べてみてはどうだろうか? $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ のエキゾチックな重い電子状態を、より穿った視点調べて見たいという興味が存在する。この問題は、Yu、Anderson や松浦、三宅ら、楠瀬らの有効二準位系における重い電子状態の議論の再審議であるとも言える。非調和フォノンの問題は、過去に様々な観点から議論されてきたが、重い電子状態への寄与を議論した研究は、これまでに無かった様に思われる。¹⁰³⁻¹⁰⁹⁾

以上の二点の興味をより望ましい形で議論する為には、模型と手法が適当である事が重要である。模型には一般性が求められ、即ち基本模型による本質の探求が要請させる。またこれらは強相関係の問題であり、相互作用の繰り込みの効果を適切に扱える計算手法が重要である。これらを考えると、自己エネルギーを局所的に扱う限りで厳密である動的平均場理論を用い、(非調和)フォノンを取り扱える様に拡張した基本模型・ホルスタイン模型を対象に、系統的な計算を行うのがひとつの筋道として浮かび上がる。

本研究では、低温(絶対零度)の電子状態を精度良く取り扱える厳密対角化法を結合した動的平均場理論を用い、調和フォノンの場合、及び、非調和フォノンの場合のホルスタイン模型を調べる。温度依存性や非調和性の依存性を系統的に調べ、そこで現れる特性(バイポーラロン転移、重い電子状態など)への影響を議論する。これにより、未だ十分に理解されていない、同模型の低温物性の基礎的理解を構築し、またカゴ状物質のラットリング異常物性の理解を深め、そして既存の重い電子の理論を再評価する事が目的である。

第2章

計算手法・動的平均場理論

現実の系は空間次元3次元における多電子系で記述され、従って多くの研究対象は3次元系、量子力学的多体問題である。しかしながら、この問題は一般に解くことは困難であり、殆どの理論は何らかの近似計算を元にこれを扱う。さて、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無くなる為、局所問題に限定して正確な解を得る事が可能である。得られた無限大次元の結果は、3次元系における振る舞いの第0近似として考えることができる。これに立脚し、空間次元無限大において厳密となる、強相関物理学に有効な理論に動的平均場理論がある。¹¹⁰⁾ この章では動的平均場理論について説明する。

2.1 無摂動グリーン関数

この節では、電子の無摂動 (相互作用をしていない) 温度グリーン関数について考える。簡単のためスピンの表示を省略すると、このグリーン関数はサイト表示で、

$$G_{ij}^0(\tau) \equiv -\langle T_\tau c_i(\tau) c_j^\dagger \rangle_0 \equiv \langle i|G(\tau)|j \rangle \quad (2.1)$$

で定義できる。ここで、 $\langle \dots \rangle_0$ は無摂動である場合の電子の大正準集合に対する熱力学平均である。また、 τ は虚時間であり、 $-\beta < \tau < \beta$ の範囲に値をとる。 $\beta = 1/k_B T$ である。 T_τ は虚時間 τ に対する時間順序積である。これは、後ろに続く演算子を τ の大きさの順に並べ替えることを意味する演算子であり、並べ替えの際、奇数回の置換が必要な場合はマイナス、偶数回の置換が必要な場合はプラスの符号を付加するものである。

波数 \mathbf{k} 表示の場合、グリーン関数は、

$$G_{\mathbf{k}}^0(\tau) \equiv -\langle T_\tau c_{\mathbf{k}}(\tau) c_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle_0 \equiv \langle \mathbf{k}|G(\tau)|\mathbf{k} \rangle \quad (2.2)$$

の様に対角成分のみで表される。先ず $G_{\mathbf{k}}^0(\tau)$ の大きさを評価したい。無摂動である場合、即ち自由電子の場合を考えると、

$$c_{\mathbf{k}}(\tau) = e^{-H_0\tau} c_{\mathbf{k}} e^{H_0\tau} \quad (2.3)$$

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} \quad (2.4)$$

より、

$$c_{\mathbf{k}}(\tau) = c_{\mathbf{k}} e^{-\epsilon_{\mathbf{k}}\tau} \quad (2.5)$$

が成り立つ。従って、 $G_{\mathbf{k}}^0(\tau)$ は、

$$\begin{aligned}
 G_{\mathbf{k}}^0(\tau) &= -\theta(\tau)\langle c_{\mathbf{k}}\tau c_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle_0 + \theta(-\tau)\langle c_{\mathbf{k}}^\dagger a g c_{\mathbf{k}}(\tau) \rangle_0 \\
 &= -\theta(\tau)\langle c_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle_0 e^{-\epsilon_{\mathbf{k}}\tau} + \theta(-\tau)\langle c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} \rangle_0 e^{-\epsilon_{\mathbf{k}}\tau} \\
 &= -\theta(\tau) \frac{e^{-\beta\epsilon_{\mathbf{k}}}}{e^{-\beta\epsilon_{\mathbf{k}}}+1} e^{-\epsilon_{\mathbf{k}}|\tau|} + \theta(-\tau) \frac{1}{e^{-\beta\epsilon_{\mathbf{k}}}+1} e^{\epsilon_{\mathbf{k}}|\tau|} \\
 &= -\theta(\tau) \frac{e^{-\beta\epsilon_{\mathbf{k}}/2} e^{-\epsilon_{\mathbf{k}}|\tau|}}{e^{\beta\epsilon_{\mathbf{k}}/2} + e^{\beta\epsilon_{\mathbf{k}}/2}} + \theta(-\tau) \frac{e^{\beta\epsilon_{\mathbf{k}}/2} e^{\epsilon_{\mathbf{k}}|\tau|}}{e^{\beta\epsilon_{\mathbf{k}}/2} + e^{\beta\epsilon_{\mathbf{k}}/2}}
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

と変形できる。 $\theta(\tau)$ は階段関数

$$\theta(\tau) = \begin{cases} 1 & (\tau \geq 0) \\ 0 & (\tau < 0) \end{cases} \tag{2.7}$$

である。また、 $G_{\mathbf{k}}^0(\tau)$ の分子の絶対値について見てみると、 τ が正 ($0 \leq \tau \leq \beta$) のとき、

$$\begin{aligned}
 e^{\beta\epsilon_{\mathbf{k}}/2} e^{\epsilon_{\mathbf{k}}|\tau|} &= e^{(\beta/2-|\tau|)\epsilon_{\mathbf{k}}} \\
 &\leq e^{\beta|\epsilon_{\mathbf{k}}|/2}
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

となり、 τ が負 ($\beta \leq \tau \leq 0$) のとき、

$$\begin{aligned}
 e^{-\beta\epsilon_{\mathbf{k}}/2} e^{\epsilon_{\mathbf{k}}|\tau|} &= e^{(-\beta/2-|\tau|)\epsilon_{\mathbf{k}}} \\
 &\leq e^{\beta|\epsilon_{\mathbf{k}}|/2}
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

となる。従って、

$$|G_{\mathbf{k}}^0(\tau)| \leq \frac{e^{\beta|\epsilon_{\mathbf{k}}|/2}}{e^{\beta\epsilon_{\mathbf{k}}/2} + e^{-\beta\epsilon_{\mathbf{k}}/2}} \leq 1 \tag{2.10}$$

であることが分かる。このことより $G_{ij}^0(\tau)$ の大きさを評価することができる。

次にサイト表示でのグリーン関数について考える。対角和はサイト表示と波数表示で変化はないので、

$$\sum_{i=1}^N \langle i|G|i \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k}|G|\mathbf{k} \rangle \tag{2.11}$$

である。ここで、 N は格子点の数であり、これはブリルアン・ゾーン内の \mathbf{k} の数に等しい。また、今は周期系の場合を考えているため、全てのサイトは同等であるとして扱える。

$$\sum_{i=1}^N \langle i|G|i \rangle = N \langle i|G|i \rangle \tag{2.12}$$

これより、

$$\begin{aligned}
\sum_j |G_{ij}^0|^2 &= \sum_j |\langle i|G|j\rangle|^2 \\
&= \sum_j \langle i|G|j\rangle \langle j|G|i\rangle \\
&= \langle i|G^2|i\rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_i \langle i|G^2|i\rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k}|G^2|\mathbf{k}\rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} |\langle \mathbf{k}|G|\mathbf{k}\rangle|^2 \\
&\leq 1
\end{aligned} \tag{2.13}$$

と評価する事が出来る。ここで、空間次元を d とすると、最近接サイトの数は $2d$ 、次近接サイトの数は $2d^2$ であるので、

$$\sum_j |G_{ij}^0|^2 = |G_{ii}^0|^2 + 2d|G_{ij}^{0(\text{nearest})}|^2 + 2d^2|G_{ij}^{0(2\text{nd-nearest})}|^2 + \dots \leq 1 \tag{2.14}$$

と表す事が出来る。それぞれのサイトにおけるグリーン関数のオーダーは次元 d に関係しており、次のように書かれる。

$$\begin{aligned}
G_{ij}^0 &\sim O(1) \\
G_{ij}^{0(\text{nearest})} &\sim O\left(\frac{1}{\sqrt{2d}}\right) \\
G_{ij}^{0(2\text{nd-nearest})} &\sim O\left(\frac{1}{\sqrt{2d}}\right)
\end{aligned} \tag{2.15}$$

$i \neq j$ である非対角成分のオーダーは次元に依存しており、無限大次元 ($d \rightarrow \infty$) では影響を及ぼさなくなる事が分かる。これより、無限大次元における無摂動グリーン関数は、対角成分しか持たない事が分かる。

2.2 自己エネルギーの局所性

前節では、無限大次元での無摂動グリーン関数が、対角成分のみ持つことを示した。この節では無限大次元における自己エネルギーの局所性についてを示したい。

自己エネルギー Σ_{ij} は、ファインマン・ダイアグラムを用いて、図.2.1 の様に展開される。

ここで、実線は無摂動グリーン関数 G_{ij}^0 を、点線は相互作用を示している。第1項はハートリー項であり、 $i = j$ であるので、1のオーダーである。第2項の二次の自己エネルギーの部分についてを考える。 $i = j$ のとき、同一サイト上に存在するグリーン関数 G_{ii}^0 が3本あるので、自己エネルギーのオーダーは $1 \times 1^3 = 1$ となる。 $i \neq j$ のとき、異なるサイトを結ぶグリーン関数 G_{ij}^0 が3本ある。 j について和をと

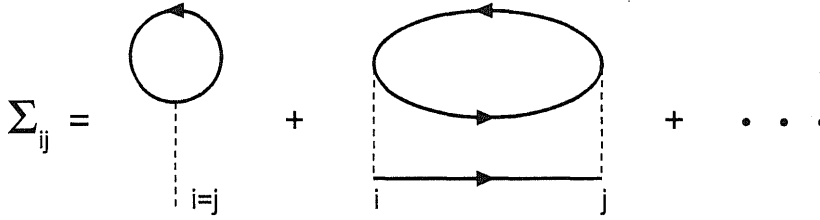


図 2.1 展開された自己エネルギー。実線は無摂動グリーン関数 G_{ij}^0 を、点線は相互作用を示している。

ると、自己エネルギーのオーダーは、

$$d \times \left(\frac{1}{\sqrt{d}} \right)^3 = \frac{1}{\sqrt{d}} \quad (2.16)$$

となる。これにより、無限大次元においては、この項の重要性を無視することが出来る。同様に、相互作用に関する高次項に関しても、異なるサイト間の自己エネルギーは、 $d \rightarrow \infty$ でゼロとして扱え、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課程のものしか関与しなくなる。

$$\Sigma_{ij} \rightarrow \Sigma \delta_{ij} \quad (2.17)$$

(2.17) 式をフーリエ変換し、波数表示で表すと、

$$\begin{aligned} \Sigma_{\mathbf{k}} &= \sum_j \Sigma_{ij} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \\ &= \sum_j (\Sigma \delta_{ij}) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \\ &= \Sigma \end{aligned} \quad (2.18)$$

と書く事が出来、波数依存性が無いことが分かる。

2.3 相互作用があるときのグリーン関数

この節では、無限大次元における、相互作用を取り込んだグリーン関数が従うべき方程式について注目したい。

相互作用の効果を含む温度グリーン関数 $G_{ij}(\tau)$ は、

$$G_{ij}(\tau) \equiv -\langle T_\tau c_i(\tau) c_j^\dagger \rangle \quad (2.19)$$

と定義される。ここで $\langle \dots \rangle$ 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。この式をフーリエ変換することにより、

$$G_{ij}(i\omega_n) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n \tau} G_{ij}(\tau) \quad (2.20)$$

を得る。 ω_n は松原振動数であり、フェルミ粒子を考えている場合には、 $\omega_n = (2n + 1)\pi/\beta$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) となる。

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

$$G_{ij}(i\omega_n) = G_{ij}^0(i\omega_n) + \sum_{kl} G_{ik}^0(i\omega_n) \Sigma_{kl}(i\omega_n) G_{lj}(i\omega_n) \quad (2.21)$$

と表される。無限大次元においては、自己エネルギーがその局所性より、波数やサイトに依存しなくなることから、

$$G_{ij}(i\omega_n) = G_{ij}^0(i\omega_n) + \sum_l G_{il}^0(i\omega_n) \Sigma(i\omega_n) G_{li}(i\omega_n) \quad (2.22)$$

となる。

ここで、サイト i での自己エネルギーを取り除いたグリーン関数 $\tilde{G}_{ij}(i\omega_n)$ を導入する。これは、

$$\tilde{G}_{ij}(i\omega_n) = G_{ij}^0(i\omega_n) + \sum_{l \neq i} G_{il}^0(i\omega_n) \Sigma(i\omega_n) \tilde{G}_{li}(i\omega_n) \quad (2.23)$$

というダイソン方程式を満たす。図示的には、図.2.2 の表される。

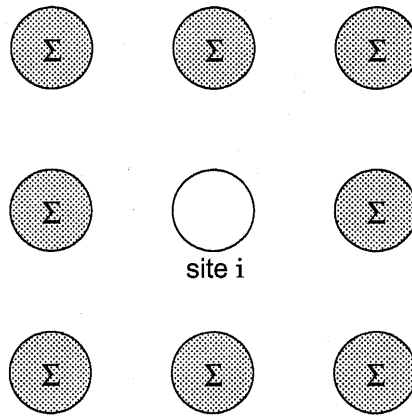


図 2.2 サイト i には相互作用の効果 (自己エネルギー) が入っていない。他のサイトには相互作用の効果が含まれている。

ここで、 $\tilde{G}_{ii}(i\omega_n)$ を無摂動グリーン関数とみて、サイト i の相互作用を取り込ませると、

$$G_{ii}(i\omega_n) = \tilde{G}_{ii}(i\omega_n) + \tilde{G}_{ii}(i\omega_n) \Sigma(i\omega_n) G_{ii}(i\omega_n) \quad (2.24)$$

と出来る。 $G_{ii}(i\omega_n)$ は、

$$G_{ii}(i\omega_n) = \frac{1}{\tilde{G}_{ii}(i\omega_n)^{-1} - \Sigma(i\omega_n)} \quad (2.25)$$

で表され、また、 $\tilde{G}_{ii}(i\omega_n)$ について逆に解くと、

$$\tilde{G}_{ii}(i\omega_n) = \frac{1}{G_{ii}(i\omega_n)^{-1} - \Sigma(i\omega_n)} \quad (2.26)$$

と表される。これは、次節に説明する 1 不純物アンダーソン模型の様な 1 不純物問題と等価に扱える。

2.4 1 不純物アンダーソン模型

1 不純物アンダーソン模型は、金属中に 1 個の磁性不純物がある系を考え、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、

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_d d_{\sigma}^\dagger d_{\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} V_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\sigma} + h.c.) + U \hat{n}_{d\uparrow} \hat{n}_{d\downarrow} \quad (2.27)$$

と書かれる。ここで、 $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ 、 d_{σ}^\dagger はそれぞれ伝導電子、d 電子の生成演算子であり、占有数演算子は $n_{d\sigma} = d_{\sigma}^\dagger d_{\sigma}$ である。また、 $\epsilon_{\mathbf{k}}$ は伝導電子のエネルギー、 ϵ_d は局在 d 電子の原子準位、 $V_{\mathbf{k}}$ 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、

$$G_{dd}^0(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_d - \Gamma(i\omega_n)} \quad (2.28)$$

$$\Gamma(i\omega_n) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{|V_{\mathbf{k}}|^2}{i\omega_n - \epsilon_{\mathbf{k}}} \quad (2.29)$$

と書く事が出来る。 $\Gamma(i\omega_n)$ は、d 電子と伝導電子との混成強度である。

今度は相互作用が含まれた ($U \neq 0$) 場合を考える。 U が有限のとき、自己エネルギー $\Sigma(i\omega_n)$ が生じることより、相互作用を取り込んだグリーン関数の dd 成分 $G_{dd}(i\omega_n)$ は、

$$\begin{aligned} G_{dd}(i\omega_n) &= \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_d - \Gamma(i\omega_n) - \Sigma(i\omega_n)} \\ &= \frac{1}{G_{dd}^0(i\omega_n)^{-1} - \Sigma(i\omega_n)} \end{aligned} \quad (2.30)$$

と表せる。この式より、ダイソン方程式は、

$$G_{dd}(i\omega_n) = G_{dd}^0(i\omega_n) + G_{dd}^0(i\omega_n) \Sigma(i\omega_n) G_{dd}(i\omega_n) \quad (2.31)$$

の様に見える。得られたこのダイソン方程式を見るに、(2.24) 式と対応している。従って、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記述する事が分かった。1 不純物アンダーソン模型は、数値的にも厳密に解くことが出来ることから無限大次元系の問題についても同様に、厳密計算が可能になったと言える。

2.5 1 不純物アンダーソン模型へのマッピング

この節では、解くべき 1 不純物問題を、1 不純物アンダーソン模型へとマップする方法を説明する。

前節、式(2.29) で表される、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、

$$G_{dd}^0(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_d - \sum_{l=1}^{n_s} \frac{|V_l|^2}{i\omega_n - \epsilon_l}} \quad (2.32)$$

と表す事が出来る。 ϵ_k を有限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厳密に解くことが出来る。

この $\epsilon_d, V_l, \epsilon_l (l = 1, 2, \dots, n_s)$ をパラメータとし、1不純物問題のグリーン関数 $\tilde{G}_{ii}(i\omega_n)$ を無摂動グリーン関数 $G_{dd}^0(i\omega_n)$ へフィッティングする。フィッティングの手段に最小2乗法を用いる場合には、

$$\chi^2 = \frac{1}{n^{max} + 1} \sum_{n=0}^{n^{max}} \left| \tilde{G}_{ii}(i\omega_n)^{-1} - G_{dd}^0(i\omega_n)^{-1} \right|^2 \quad (2.33)$$

を最小にするような $\epsilon_d, V_l, \epsilon_l$ を探し出し、決定する事になる。

ところで、これまで述べてきた、式.(2.27) のハミルトニアンで作られる模型は、star model と呼ばれており、次の図.2.3 の様な形で表される。

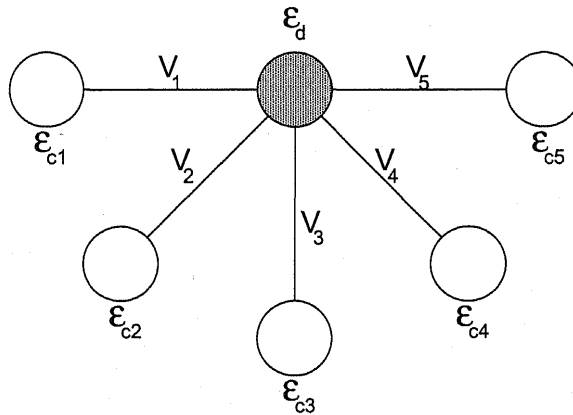


図 2.3 1不純物アンダーソン模型 (star model)

また、これとは別に、chain model と呼ばれる模型も存在する。その場合、混成強度 $\Gamma(i\omega_n)$ を有限個に近似する際の無摂動グリーン関数は、

$$G_{dd}^0(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_d - \frac{|V_1|^2}{i\omega_n - \epsilon_1 - \frac{|V_2|^2}{i\omega_n - \epsilon_2 - \frac{|V_3|^2}{\dots}}}} \quad (2.34)$$

の様に連分数の形で与えられ、その模型の形は次の図.2.4 の様に表される。

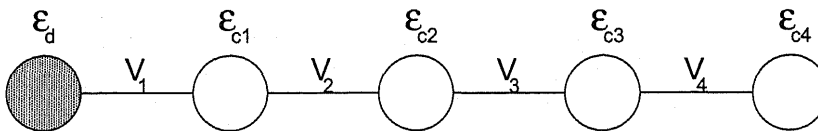


図 2.4 1不純物アンダーソン模型 (chain model)

この他にもいくつか1不純物アンダーソン模型を再現する模型が存在する。とはいえ、模型に応じて計算結果が変わるということはない。これらの模型は等価であることが示される。

2.6 厳密対角化法によるグリーン関数の解法

動的平均場理論を利用するに際し、何らかの計算手法（ソルバー）を用いて1不純物模型アンダーソン模型を解き、そのグリーン関数を導出してやる必要がある。不純物模型の解法には、量子モンテカルロ法や数値的繰り込み群法、厳密対角化法など、様々なソルバーが用途に応じて用いられる。例えば量子モンテカルロ法の場合、乱数を用いて単一の電子状態を決定する為、巨大なヒルベルト空間の用意が不要であり、従って有限温度計算が得意である。しかしながらこの手法は万能とは言えず、低温計算は負符号問題から正しい解が求まらないという問題もある。近年では量子モンテカルロ法の発展として、連続時間量子モンテカルロ法¹¹¹⁻¹¹³がソルバーとして導入され、より低温における精度良い計算結果が報告されている。

この節では、厳密対角化法をソルバーとして用いる場合、グリーン関数を求める方法について説明する。厳密対角化法では非常に大きなヒルベルト空間を必要とするが、有限温度低温、あるいは絶対零度の計算結果を（用意した不純物模型の範囲で）厳密に得る事が出来る。

2.6.1 温度グリーン関数

温度グリーン関数 $G(i\omega_n)$ は、ハミルトニアン H の対角化によって得られた固有ベクトル、固有エネルギーを用いて計算する事が出来る。式に書けば、次のように表せる。

$$G(i\omega_n) = \sum_{lm} W_m \langle \Psi_m | A | \Psi_l \rangle \langle \Psi_l | A^\dagger | \Psi_m \rangle \frac{1}{i\omega_n - E_l + E_m} (e^{-\beta(E_l - E_m)} + 1) \quad (2.35)$$

$$W_m \equiv e^{-\beta E_m} \quad (2.36)$$

ここで、 $|\Psi_m\rangle$ は系の第 m 励起状態の固有ベクトル、 E_m はその固有エネルギーであり、また A は演算子である。 A には、伝導電子の応答関数を議論したい場合には電子の生成（消滅）演算子を、フォノンの応答関数の場合はフォノンのそれを導入する。 $|\Psi_m\rangle$ 、及び E_m は、厳密対角化法を用い、不純物模型を表すハミルトニアン行列を解く事によって得られる。厳密対角化法では不純物模型の自由度（例えばクラスター数）に応じた数の励起状態を扱う事が出来る。これにより、高いエネルギー状態について議論出来る。

ところで、この温度グリーン関数の計算手法には、巨大なヒルベルト空間の取扱いに必要な記録領域が計算機に必要とされる事や、対角化計算に大きな時間を必要とする事など、運用上の欠点がいくつか存在する。以下で説明する絶対零度グリーン関数は、基底状態のみを正しく決定し、記録領域や計算時間の削減する手法である。

2.6.2 絶対零度グリーン関数

絶対零度グリーン関数は $\omega > 0$ のとき、

$$G(\omega) \equiv \langle \Psi_0 | A \frac{1}{\omega - H + E_0} A^\dagger | \Psi_0 \rangle \quad (2.37)$$

と定義することが出来る。 H は系のハミルトニアン、 $|\Psi_0\rangle$ は基底状態の固有ベクトル、 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のハミルトニアンを解く事で得られる。絶対零度では、基底状態のみ注目すれば良い為、計算機に求められる環境や計算時間の問題を、ある程度緩和する事が出来る。

この絶対零度のグリーン関数は以下の様な連分数展開の形で書き表す事ができる。

$$G(\omega) = \frac{\langle \Psi_0 | A A^\dagger | \Psi_0 \rangle}{\omega - a_1 - \frac{b_1^2}{\omega - a_2 - \frac{b_2^2}{\omega - a_3 - \dots}}} \quad (2.38)$$

ここで $a_i (i = 1, 2, \dots, n)$ 及び $b_i (i = 1, 2, \dots, n-1)$ はハミルトニアンの三重対角形 H_{TD} の行列要素であり、そのインデックスは次式の様な対応している。

$$H_{TD} = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 & & & 0 \\ b_1 & a_2 & b_2 & & \\ & b_2 & \ddots & \ddots & \\ 0 & & \ddots & a_{n-1} & b_{n-1} \\ & & & b_{n-1} & a_n \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

この H_{TD} は、 $A^\dagger |\Psi_0\rangle$ を初期ベクトルとし、Lanczos 法を用いることにより作られる。Lanczos 法とは、実対称行列 (n 行 n 列) を三重対角行列に変換する方法である。

$\omega < 0$ に対するグリーン関数は、

$$G(\omega) \equiv \langle \Psi_0 | A^\dagger \frac{1}{\omega + H - E_0} A | \Psi_0 \rangle \quad (2.40)$$

$$G(\omega) = \frac{\langle \Psi_0 | A^\dagger A | \Psi_0 \rangle}{\omega - a_1 - \frac{b_1^2}{\omega - a_2 - \frac{b_2^2}{\omega - a_3 - \dots}}} \quad (2.41)$$

から求めることが出来る。

ここで、 $\omega \rightarrow i\omega_n$ とし、 $G(\omega)$ を虚軸上に解析接続したグリーン関数 $G(i\omega_n)$ を導入する。これは、(2.33) 式の 1 不純物アンダーソン模型へのフィッティングや、次節に述べるグリーン関数の自己無撞着方程式の解法に必要である。 $i\omega_n$ は方程式便宜的に、

$$i\omega_n \equiv \frac{i(2n+1)\pi}{\beta_{fic}} \quad (2.42)$$

と虚軸にメッシュを刻む形に定義しておく。 $1/\beta_{fic}$ はメッシュの刻み幅であり、数値計算のエネルギー分解能を決定する。

2.7 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、 $\tilde{G}_{ii}(i\omega_n)$ を決定する自己無撞着方程式を導出する。

ハバード模型のハミルトニアンは、

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.43)$$

で与えられる。また、その無摂動グリーン関数 $G_{\mathbf{k}}^0(i\omega_n)$ は、

$$G_{\mathbf{k}}^0(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_{\mathbf{k}}} \quad (2.44)$$

と表される。相互作用を繰り込んであるグリーン関数の対角成分 $G_{ii}(i\omega_n)$ は、無摂動グリーン関数 $G_{\mathbf{k}}^0(i\omega_n)$ に相互作用を繰り込む事でも作られるので、

$$\begin{aligned} G_{ii}(i\omega_n) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{G_{\mathbf{k}}^0(i\omega_n)^{-1} - \Sigma(i\omega_n)} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{i\omega_n - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(i\omega_n)} \\ &= \int d\epsilon \frac{\rho_0(\epsilon)}{i\omega_n - \epsilon - \Sigma(i\omega_n)} \end{aligned} \quad (2.45)$$

と書くことが出来る。 $\rho_0(\epsilon)$ は無摂動での状態密度である。この (2.45) 式が自己無撞着方程式である。

2.8 半円形状態密度の導入と自己無撞着方程式

一般的な動的平均場理論では、無限大次元の超立方格子を採用の上、格子に応じた解析計算から決定される形状の状態密度を用いて計算の簡略化が成される。状態密度の形状は、長方形型や矩形型など多々挙げられるが、本研究では状態密度 $\rho_0(\epsilon)$ に半円形のものを採用する。これは式にすれば、

$$\begin{aligned} \rho_0(\epsilon) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \beta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}) \\ &= \frac{2}{\pi W} \sqrt{1 - \left(\frac{\epsilon}{W}\right)^2} \end{aligned} \quad (2.46)$$

の様に表せる。 W はバンド半幅である。この状態密度は、無限大次元の Bethe 格子を扱う場合に対応する。Bethe 格子は、各格子点が connectivity z と等しい線分によって、隣接する格子点と接続する形で描かれる。無限大次元の場合、 $z \rightarrow \infty$ である。例として、 $z = 3$ の場合、図.2.5 の様に作られる。

確認のため、ここで Bethe 格子における状態密度などについて触れておく。相互作用を含まない場合における、あるサイト o 、 o に隣接するサイト i 、及び i に隣接するサイト j について注目する。隣接サイト間のトランスファー t_{ij} が、どのサイト間も均等に $t_{ij} = t/\sqrt{z}$ で与えられるとすると、サイト o のグリーン関数 $G_{oo}(i\omega_n)$ と、サイト o の効果を除外したサイト i のグリーン関数 $G_{ii}^{(o)}$ は、次のような関係式

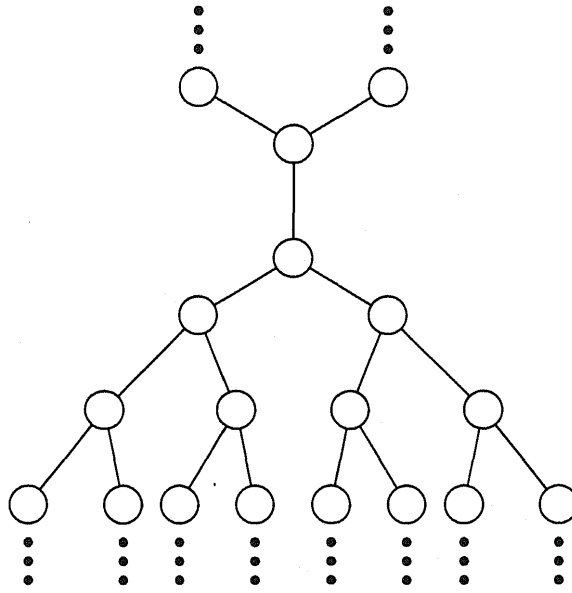


図 2.5 connectivity $z = 3$ の Bethe 格子模型。どの 1 格子点を見ても、 $z = 3$ の接続が存在し、同じ構造で描かれる。

で与えられる。

$$\begin{aligned}
 G_{oo}^{-1} &= i\omega_n - \sum_i |t_{oi}|^2 G_{ii}^{(o)}(i\omega_n) \\
 &= i\omega_n - \frac{t^2}{z} \sum_i G_{ii}^{(o)}(i\omega_n) \\
 &= i\omega_n - t^2 G_{ii}^{(o)}(i\omega_n)
 \end{aligned} \tag{2.47}$$

また、 $G_{ii}^{(o)}$ と、サイト i の効果を除外した、サイト j のグリーン関数 $G_{jj}^{(i)}$ は、両者が同じ格子で与えられることを利用して ($G_{ii}^{(o)} = G_{jj}^{(i)}$ である事を用いて)、

$$\begin{aligned}
 G_{ii}^{(o)-1} &= i\omega_n - \frac{t^2}{z} \sum_{j \neq 0} G_{jj}^{(i)}(i\omega_n) \\
 &= i\omega_n - \frac{z-1}{z} t^2 G_{jj}^{(i)}(i\omega_n) \\
 &= i\omega_n - \frac{z-1}{z} t^2 G_{ii}^{(o)}(i\omega_n)
 \end{aligned} \tag{2.48}$$

の関係式で与えられる。両辺に $G_{ii}^{(o)}$ をかけ、整理すると、

$$\frac{z-1}{z} t^2 G_{ii}^{(o)2} - i\omega_n G_{ii}^{(o)} + 1 = 0 \tag{2.49}$$

が得られ、 $G_{ii}^{(o)}$ について解けば、

$$G_{ii}^{(o)}(i\omega_n) = \frac{i\omega_n \pm \sqrt{(i\omega_n)^2 - 4 \frac{z-1}{z} t^2}}{2 \frac{z-1}{z}} \tag{2.50}$$

が分かる。これを (2.47) 式に代入すると、

$$G_{oo}^{-1}(i\omega_n) = \frac{(z-2)i\omega_n \pm \sqrt{(i\omega_n)^2 - 4\frac{z-1}{z}t^2}}{2(zt^2 - (i\omega_n)^2)} \quad (2.51)$$

を得ることが出来る。また、ここから状態密度 $\rho_0(\epsilon) = -\text{Im } G_{oo}(\epsilon + i0^+)/\pi$ も計算でき、

$$\rho_0(\epsilon) = \frac{\sqrt{-\epsilon^2 + 4(z-1)t^2/z}}{2\pi(t^2 - \epsilon^2/z)} \quad (2.52)$$

となる事が分かる。無限大次元 $z \rightarrow \infty$ では、

$$\rho_0(\epsilon) = \frac{\sqrt{-\epsilon^2 + 4t^2}}{2\pi t^2} \quad (2.53)$$

となることから半円形の状態密度である事が確認出来る。また、(2.46) 式との対応より、 $W = 2t$ の関係がある事が分かる。

さて、ここで半円形状状態密度を採用した場合における自己無撞着方程式を導きたい。(2.51) 式に相互作用を入れてやれば ($i\omega_n \rightarrow i\omega_n - \Sigma$ と置き換える)、無限大次元 $z \rightarrow \infty$ における相互作用を含むグリーン関数の対角成分 $G_{ii}(i\omega_n)$ を計算することができ、

$$G_{ii}(i\omega_n) = \frac{2}{i\omega_n - \Sigma(i\omega_n) + i\text{sgn}(\omega_n)\sqrt{W^2 + (\omega_n + i\Sigma(i\omega_n))^2}} \quad (2.54)$$

とすることができる。ここで、 $\text{sgn}(\omega_n)$ は $\omega_n \geq 0$ のとき $+1$ 、 $\omega_n < 0$ のとき -1 である。この式に、更に手を加えて行く。

$$\begin{aligned} 2G_{ii}(i\omega_n)^{-1} &= i\{\omega_n + i\Sigma(i\omega_n)\} + i\text{sgn}(\omega_n)\sqrt{W^2 + (\omega_n + i\Sigma(i\omega_n))^2} \\ 2G_{ii}(i\omega_n)^{-1} - i\{\omega_n + i\Sigma(i\omega_n)\} &= +i\text{sgn}(\omega_n)\sqrt{W^2 + (\omega_n + i\Sigma(i\omega_n))^2} \end{aligned} \quad (2.55)$$

上式の両辺を2乗すると、

$$\begin{aligned} 4G_{ii}^{-2} - 4G_{ii}^{-1}i(\omega_n + i\Sigma) - (\omega_n + i\Sigma)^2 &= -W^2 - (\omega_n + i\Sigma)^2 \\ 4G_{ii}^{-2} - 4G_{ii}^{-1}i(\omega_n + i\Sigma) &= -W^2 \\ 4G_{ii}^{-1} - 4i(\omega_n + i\Sigma) &= -W - 2G_{ii} \end{aligned} \quad (2.56)$$

となり、最終的に、

$$G_{ii}^{-1}(i\omega_n) = i\omega_n - \Sigma(i\omega_n) - \frac{W^2}{4}G_{ii}(i\omega_n) \quad (2.57)$$

の形に変形する事が出来る。 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、

$$G_{ii}^{-1}(i\omega_n) = \tilde{G}_{ii}^{-1}(i\omega_n) - \Sigma(i\omega_n) \quad (2.58)$$

で表せる事から、(2.57) 式は、

$$\tilde{G}_{ii}^{-1}(i\omega_n) = i\omega_n - \frac{W^2}{4}G_{ii}(i\omega_n) \quad (2.59)$$

と、より簡潔な形で書くことが出来る。この (2.59) 式が動的平均場理論の核とも言える自己無撞着方程式である。求めるべき $G_{ii}(i\omega_n)$ は、厳密対角化法から計算される $\tilde{G}_{ii}^{-1}(i\omega_n)$ に i サイトでの相互作用の効果を取り込んでやる事から決定される。

2.9 秩序状態の計算の場合

秩序状態には反強磁性秩序や電荷密度波秩序、軌道秩序などいくつか挙げられるが、これらは各サイトのスピンの占有を調べる事で議論する事が出来る。複雑な秩序状態を考えないで良いのであれば、例えば反強磁性秩序の場合、隣接サイトを辿りながらスピンの占有支配性を見ると、 $\uparrow, \downarrow, \uparrow, \downarrow, \dots$ の様に交互に並ぶはずである。また電荷密度波秩序の場合、電子数が多いサイトと少ないサイトが交互に並ぶのが考えられる。従って、秩序状態を議論したい場合には、二種類の特性のサイトが交互にならぶ模型を考えてやれば良い。より具体的には、副格子サイト A、B を導入し、A から B、B から A への飛び移りを考えてやるのである。

さて、前節では半円型状態密度の場合の自己無撞着方程式を (2.59) 式のように導出したが、これは単一の不純物サイトのグリーン関数を厳密に得る手法であり、従って議論は正常状態の場合に限定される。秩序状態の議論の場合には、これを拡張し、隣接する副格子サイト A、B のグリーン関数を取り扱う必要が有る。サイト A (B) 以外の相互作用を含んだグリーン関数を $\tilde{G}^A(i\omega_n)$ ($\tilde{G}^B(i\omega_n)$) とすると、これらのグリーン関数は、正常状態の場合と同様に各種ソルバーを用いて別々に計算される。求めるべきサイト A (B) のグリーン関数 $G^A(i\omega_n)$ ($G^B(i\omega_n)$) はこれらは副格子サイト A-B 間の飛び移りを考慮した自己無撞着方程式を用いて、

$$\begin{aligned}\tilde{G}^A(i\omega_n) &= \left(i\omega_n - \frac{W^2}{4} G^B(i\omega_n) \right) \\ \tilde{G}^B(i\omega_n) &= \left(i\omega_n - \frac{W^2}{4} G^A(i\omega_n) \right)\end{aligned}\tag{2.60}$$

から決定される。

なお、ハーフフィリングなど、電子状態に対称性が見込める場合には、状況に応じて $\tilde{G}^A(i\omega_n)$ 、 $\tilde{G}^B(i\omega_n)$ の簡略計算が可能な場合がある事を書き付けておきたい。

第3章

ホルスタイン模型の有限温度における正常状態

本章では、動的平均場理論を用いて得られた（調和）ホルスタイン模型の有限温度における正常状態の結果を示す。簡単の為、本研究で行う議論は電子の占有がハーフフィリングである場合に限定するものとする。本章は以下の様に構成される。第一節では、結果で示すいくつかの物理量の定義について簡単に触れる。第二節では、調和フォノンの場合のホルスタイン模型についての結果を示す。また第三節では、伝導電子間のクーロン相互作用の興味から、ハバード・ホルスタイン模型における結果について言及する。

3.1 ホルスタイン模型

ホルスタイン模型⁹⁰⁾ は局所フォノンを扱う上での基本模型の一つであり、ハーフフィリングの場合、ハミルトニアンは以下の様に表される。

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \omega_0 \sum_i b_i^{\dagger} b_i + g \sum_i (b_i^{\dagger} + b_i) \left(\sum_{\sigma} \hat{n}_{i\sigma} - 1 \right), \quad (3.1)$$

ここで $c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$ は波数 \mathbf{k} 、スピン σ の伝導電子の生成演算子である。また i はサイトの位置を意味している。また b_i^{\dagger} は i 番目の励起状態の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の分散、 g は伝導電子と局所フォノンの相互作用、 ω_0 はそれぞれ局所フォノンの振動数を意味する。局所フォノンは一種類のみ扱い、これは例えば A_{1g} 的なフォノンモードに対応する。

3.2 議論する物理量の定義

本章ではいくつかの物理量を用いて模型の特性を議論する。ここではこれらの物理量の簡単な説明を行う。

3.2.1 格子揺らぎ $\sqrt{\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0}$

格子揺らぎ $\langle Q^2 \rangle$ を以下の様に定義する。

$$\langle Q^2 \rangle \equiv \langle (\hat{Q}_i - \langle \hat{Q}_i \rangle)^2 \rangle = \langle \hat{Q}_i^2 \rangle - \langle \hat{Q}_i \rangle^2 \quad (3.2)$$

$\langle \dots \rangle$ は量子統計平均を意味する。格子変位の演算子 \hat{Q}_i は、

$$\hat{Q}_i = Q_0(b_i^\dagger + b_i) \quad (3.3)$$

で表される。ここで b_i^\dagger はフォノンの第 i 励起状態の生成演算子、 Q_0 は調和フォノンの零点振動の振幅であり、フォノンの質量 M と振動数 ω_0 を用いて $Q_0 \equiv 1/\sqrt{2M\omega_0}$ で定義した。以降で示す結果では、グラフの読み取りの簡単の為、 $\langle Q^2 \rangle_0$ を用いて規格化した平方根の形 $\sqrt{\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0}$ で格子揺らぎを示すものとする。

3.2.2 二重占有率 d

二重占有率は、同一のサイト上でアップとダウンの両方の電子が存在する確率を示すものであり、次の様に計算される。

$$d = \langle \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \rangle \quad (3.4)$$

ここで、 $\hat{n}_{i\sigma} \equiv c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ である。本研究はハーフフィリングの議論に限定して行われており、1サイトあたりの平均の電子数は1である。本研究の定義では二重占有率 d は0から0.5の範囲の値を示す。例えば相互作用が無い場合の電子状態は、とりうる4つの状態 $|0\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle$ が、等価な確率で線形結合を作るので $d = 0.25$ であり、また完全なバイポーラロン状態では、電子状態が $|\text{Bipolaron}\rangle = 1/\sqrt{2}|0\rangle + 1/\sqrt{2}|\uparrow\downarrow\rangle$ で書かれる事から、 d は最大値の0.5を示す。なお、二重占有率 d は局所電荷揺らぎと関連性を持っており、

$$\begin{aligned} \hat{n}_i &= \hat{n}_{i\uparrow} + \hat{n}_{i\downarrow} & (3.5) \\ \langle \hat{n}_{i\sigma}^2 \rangle &= \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle \\ &= \langle -c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle \\ &= \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle \\ &= \langle n_{i\sigma} \rangle & (3.6) \end{aligned}$$

の関係式を用いると、局所電荷揺らぎ $\langle (\hat{n}_i - \langle \hat{n}_i \rangle)^2 \rangle$ は、

$$\begin{aligned} \langle (\hat{n}_i - \langle \hat{n}_i \rangle)^2 \rangle &= \langle \hat{n}_i^2 \rangle - \langle \hat{n}_i \rangle^2 \\ &= \langle \hat{n}_{i\uparrow}^2 \rangle + \langle \hat{n}_{i\downarrow}^2 \rangle + 2\langle \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \rangle - \langle \hat{n}_i \rangle^2 \\ &= \langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle + \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle + 2\langle \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \rangle - \langle \hat{n}_i \rangle^2 \\ &= 2\langle \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \rangle + \langle \hat{n}_i \rangle - \langle \hat{n}_i \rangle^2 & (3.7) \end{aligned}$$

の形に変形する事が出来る。ハーフフィリングの場合、 $\langle \hat{n}_i \rangle = \langle \hat{n}_i \rangle^2 = 1$ であるので、

$$\langle (\hat{n}_i - \langle \hat{n}_i \rangle)^2 \rangle = 2\langle \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \rangle = 2d \quad (3.8)$$

の様に、両者の関係を示す事が出来る。同様に局所磁気モーメント $\langle \hat{s}_i^2 \rangle$ 、 $\hat{s}_i^2 = \sum_{j=x,y,z} \hat{s}_{ji}^2$ 、 $\hat{s}_{zi} = (\hat{n}_{i\uparrow} - \hat{n}_{i\downarrow})/2$ とも対応付けする事が出来、

$$\begin{aligned} \langle \hat{s}_{zi}^2 \rangle &= \frac{1}{4} \langle (\hat{n}_{i\uparrow} - \hat{n}_{i\downarrow})^2 \rangle \\ &= \frac{1}{4} (\langle \hat{n}_{i\uparrow}^2 \rangle + \langle \hat{n}_{i\downarrow}^2 \rangle - 2\langle \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \rangle) \\ &= \frac{1}{4} (\langle \hat{n}_{i\uparrow}^2 \rangle + \langle \hat{n}_{i\downarrow}^2 \rangle - 2d) \\ &= \frac{1}{4} (\langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle + \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle - 2d) \\ &= \frac{1}{4} (\langle \hat{n}_i \rangle - 2d) \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\langle \hat{s}_i^2 \rangle = \frac{3}{4} (1 - 2d) \quad (3.10)$$

で表される。

3.2.3 局所スピン感受率

局所スピン感受率 χ_s^{loc} は以下の様に定義した。

$$\chi_s^{\text{loc}} = \int_0^\beta \langle T_\tau \hat{s}_{zi}(\tau) \hat{s}_{zi}(0) \rangle d\tau \quad (3.11)$$

ここで τ は虚時間、 T_τ は虚時間に対する時間順序積を意味している。上式は、若干の変形を経て、次式の様子得られる。

$$\chi_s^{\text{loc}} = \sum_{lnm} \frac{|\langle n_l | \hat{n}_{1\uparrow} - \hat{n}_{1\downarrow} | m_l \rangle|^2}{E_{ml} - E_{nl}} (e^{-\beta E_{nl}} - e^{-\beta E_{ml}}) / Z \quad (3.12)$$

ここで $|n\rangle$ は l 番目の励起フォノンと結合した n 番目の電子の状態であり、その固有エネルギーは E_{nl} で表した。 l, m, n の順番は、系を記述するケットの張り方に依りて任意に決定される。また Z は分配関数であり、 $Z = \sum_{ln} e^{-\beta E_{nl}}$ である。これらは不純物模型を厳密対角化する事によって得られる。なお簡単の為、局所スピン感受率は不純物サイト $i=1$ のみ考えるものとし、磁化の演算子を $\hat{s}_{z1} = \hat{n}_{1\uparrow} - \hat{n}_{1\downarrow}$ として扱った。

3.2.4 局所電荷感受率

局所電荷感受率 χ_c^{loc} は以下の様に定義した。

$$\chi_c^{\text{loc}} = \int_0^\beta \langle T_\tau \hat{n}_i(\tau) \hat{n}_i(0) \rangle d\tau \quad (3.13)$$

上式は局所スピン感受率の場合と同様に变形する事が出来、実際に計算に用いる式は次の様に得られる。

$$\chi_s^{\text{loc}} = \sum_{lnm} \frac{|\langle n_l | \hat{n}_1 | m_l \rangle|^2}{E_{ml} - E_{nl}} (e^{-\beta E_{nl}} - e^{-\beta E_{ml}}) / Z \quad (3.14)$$

3.2.5 電子と局所フォノンの相関関数 σ_{e-l} , σ_{e-p}

本研究は電子とフォノンの相互作用を重要性を議論するものである。この事から、電子と局所フォノンの相関関数を導入し、上記の物理量とともに扱いたいと思う。本章では、2種類の電子-局所フォノン相関関数を議論する。ひとつは電子-格子相関関数 σ_{e-l} であり、

$$\sigma_{e-l} = \langle (b_i^\dagger + b_i)(\hat{n}_i - \langle \hat{n}_i \rangle) \rangle \quad (3.15)$$

で定義される。¹¹⁴⁾ また、もうひとつは電子-フォノン密度相関関数 σ_{e-p} であり、

$$\sigma_{e-p} = \langle b_i^\dagger b_i (\hat{n}_i - \langle \hat{n}_i \rangle) \rangle \quad (3.16)$$

で定義される。¹¹⁵⁾

3.2.6 有効ポテンシャル V_{eff} の導出

強い電子-フォノン相互作用のもとでは、その強い繰り込みの効果によって（有効）ポテンシャルの形状が変化する事が Yu, Anderson らによって指摘されている。³⁴⁻³⁷⁾ この有効ポテンシャルの変化については、四橋らによる手法の提示と議論¹⁰²⁾ があり、また三本らによる動的平均場理論による議論でも調べられている。¹⁰¹⁾ この手法では、有効ポテンシャルは、変分波動関数と格子揺らぎのフィットから決定される。

調和フォノンの波動関数 $\Psi(Q)$ が次式の様に指数関数で表されているとする、

$$|\Psi(Q)|^2 = A \exp(-Bq^2), \quad q \equiv Q/Q_0 \quad (3.17)$$

ここで指数関数の肩の関数は、調和フォノンのポテンシャル $V(Q)$ と同義である事から、

$$V(Q) = \log \left[|\Psi(0)|^2 / |\Psi(Q)|^2 \right] \quad (3.18)$$

と表す事が出来る。ここで非調和フォノンの考慮として、式 (3.17) の指数関数の肩に非調和ポテンシャルが乗っている式を考えてみる。様々な形の非調和ポテンシャルが考えられるが、簡単の為、 q^{2n} ($n = 1, 2, 3, \dots$) の項と、その変分係数 B, C, D, \dots で表されるものを議論する。この時、変分波動関数は

$$|\Psi_{\text{eff}}(Q)|^2 = A \exp \left[- (Bq^2 + Cq^4 + Dq^6 + \dots) \right] \quad (3.19)$$

と表される。これにより、調和フォノンの場合と同様の計算、

$$V_{\text{eff}}(Q) = \log \left[|\Psi_{\text{eff}}(0)|^2 / |\Psi_{\text{eff}}(Q)|^2 \right] \quad (3.20)$$

から有効ポテンシャルを議論する事が出来る。つまり、変分波動関数 $\Psi_{\text{eff}}(Q)$ が正しく記述出来れば有効ポテンシャルの決定が可能であり、問題は変分パラメータ A, B, C, D, \dots の決定に帰着される。

変分パラメータの決定には、動的平均場理論から得られた格子揺らぎ $\langle Q^{2n} \rangle$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) を用いる。格子揺らぎは式 (3.19) の変分波動関数からも計算する事が出来る。

$$\begin{aligned}\langle Q^2 \rangle &= Q_0^{-2} \int q^2 |\Psi_{\text{eff}}(Q)|^2 dq \\ \langle Q^4 \rangle &= Q_0^{-4} \int q^4 |\Psi_{\text{eff}}(Q)|^2 dq \\ \langle Q^6 \rangle &= Q_0^{-4} \int q^6 |\Psi_{\text{eff}}(Q)|^2 dq \\ &\vdots\end{aligned}\tag{3.21}$$

変分波動関数から計算された格子揺らぎが動的平均場理論のそれを再現する様に、フィットを試み、変分パラメータ A, B, C, D, \dots が決定される。

3.2.7 繰り込み因子

繰り込み因子 Z は次の様に定義される。

$$Z = \left(1 - \left. \frac{\partial \Sigma(\omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega=0} \right)^{-1}\tag{3.22}$$

ここで $\Sigma(\omega)$ は自己エネルギーである。繰り込み因子は文字通り、相互作用による準粒子への繰り込みの効果を意味している。また繰り込み因子は、準粒子の有効質量 m^* とも関連しており、自由電子の質量 m を用いて、

$$\frac{m^*}{m} = \left(1 - \left. \frac{\partial \Sigma(\omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega=0} \right) = Z^{-1}\tag{3.23}$$

の関係式で表される。即ち Z が小さい程、大きな繰り込みの効果により、重い準粒子が作られる。

ここで、『繰り込みの効果』とは抽象的な表現であるので、グリーン関数の変形から少し説明を試みたい。相互作用の影響として、自己エネルギー $\Sigma(\omega, \mathbf{k})$ を含むグリーン関数を、

$$G(\omega, \mathbf{k}) = \frac{1}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\omega, \mathbf{k})}\tag{3.24}$$

の様に導入する。 \mathbf{k} は波数であり、動的平均場理論では一般に非依存である。自己エネルギー $\Sigma(\omega, \mathbf{k})$ をフェルミレベル ($\omega = 0, \mathbf{k} = \mathbf{k}_F$) 近傍でテーラー展開すると、

$$\Sigma(\omega, \mathbf{k}) \approx \text{Re}\Sigma(0, \mathbf{k}_F) + \left. \frac{\partial \text{Re}\Sigma}{\partial \omega} \right|_{\omega=0} \cdot \omega + \left. \frac{\partial \text{Re}\Sigma}{\partial \mathbf{k}} \right|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_F} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_F) + i\text{Im}\Sigma(\omega, \mathbf{k})\tag{3.25}$$

で表すことが出来、これを上のグリーン関数に代入すると、次の様に変形する事が出来る。

$$G(\omega, \mathbf{k})^{-1} = \left(\omega - \left. \frac{\partial \text{Re}\Sigma}{\partial \omega} \right|_{\omega=0} \cdot \omega \right)\tag{3.26}$$

$$\begin{aligned}& - \left(\epsilon_{\mathbf{k}} + \text{Re}\Sigma(0, \mathbf{k}_F) + \left. \frac{\partial \text{Re}\Sigma}{\partial \mathbf{k}} \right|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_F} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_F) \right) - i\text{Im}\Sigma(\omega, \mathbf{k}) \\ & = Z^{-1} (\omega - \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}} + i\gamma)\end{aligned}\tag{3.27}$$

$$G(\omega, \mathbf{k}) = \frac{Z}{\omega - \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}} + i\gamma} \quad (3.28)$$

ここで、 $\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}$ と γ は

$$\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}} \equiv Z \left(\epsilon_{\mathbf{k}} + \text{Re}\Sigma(0, \mathbf{k}_F) + \left. \frac{\partial \text{Re}\Sigma}{\partial \mathbf{k}} \right|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_F} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_F) \right) \quad (3.29)$$

$$\gamma \equiv -Z \text{Im}\Sigma(\omega, \mathbf{k}) \quad (3.30)$$

である。エネルギー ϵ 、寿命が τ の自由電子のグリーン関数が

$$G^0(\omega, \mathbf{k}) = \frac{1}{\omega - \epsilon + \frac{i}{\tau}} \quad (3.31)$$

で書かれる事を思い出すと、(3.28) 式のグリーン関数は、エネルギー $\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}$ 、寿命が γ^{-1} 、そして Z の『重み』を持った準粒子を記述するものであると見なせる。グリーン関数の分子は状態密度と関連する事から、 Z はフェルミ面近傍の状態密度という物理的意味合いを持ち、また状態密度が電子の運動に密接である点を考えると、(3.23) 式の有効質量 m^*/m との対応付けが可能である。

3.2.8 超伝導応答関数、有効引力相互作用

一般的にある演算子 $O(\mathbf{R}, \tau)$ に対応した応答関数 $\chi(\mathbf{q}, i\omega_n)$ は、

$$\chi(\mathbf{q}, i\omega_n) = - \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n \tau} \sum_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j} \langle T_\tau O(\mathbf{R}_j, \tau) O^\dagger(\mathbf{0}, 0) \rangle \quad (3.32)$$

で書かれる。一重項のクーパー対の生成演算子 $O^\dagger(\mathbf{q}, \tau) = c_{\mathbf{q}\uparrow}^\dagger(\tau) c_{-\mathbf{q}\downarrow}^\dagger(\tau)$ の様に導入すると、

$$\begin{aligned} O^\dagger(\tau) &= \sum_{\mathbf{q}} O^\dagger(\mathbf{q}, \tau) \\ &= \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}\uparrow}^\dagger(\tau) c_{-\mathbf{q}\downarrow}^\dagger(\tau) \\ &= \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger(\tau) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j c_{j\downarrow}^\dagger(\tau) e^{-j\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j} \\ &= \sum_i O^\dagger(\mathbf{R}_i, \tau) \end{aligned} \quad (3.33)$$

より、クーパー対の応答関数は

$$\chi(\mathbf{q}, i\omega_n) = - \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n \tau} \langle T_\tau O(-\mathbf{q}, \tau) O^\dagger(\mathbf{q}, 0) \rangle \quad (3.34)$$

のようになる。この応答関数をバーテックス Γ を用いて展開してやると、図 3.1 の様に表す事が出来る。こ

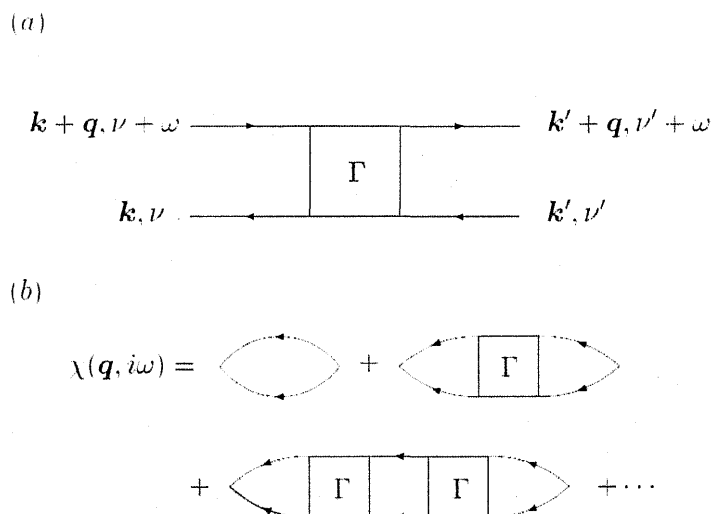


図 3.1 (a)2 粒子の規約バーテックス関数 Γ 、(b) クーパー対の応答関数の展開図。

の内、バーテックス Γ を含まない応答関数 $\chi^{(0)}(i\omega_n)$ は、次の様に変形する事が出来る。

$$\begin{aligned}
 \chi^{(0)}(i\omega_n) &= - \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n\tau} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \langle T_\tau c_{-\mathbf{q}\downarrow}(\tau) c_{\mathbf{q}\uparrow}(\tau) c_{\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger(0) c_{-\mathbf{q}'\downarrow}^\dagger(0) \rangle \\
 &= - \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n\tau} \sum_{\mathbf{q}} G_\uparrow(\mathbf{q}, \tau) G_\downarrow(-\mathbf{q}, \tau) \\
 &= - \int_0^\beta d\tau \sum_{\mathbf{q}lm} e^{i(\omega_n - \omega_l - \omega_m)\tau} T^2 G_\uparrow(\mathbf{q}, i\omega_l) G_\downarrow(-\mathbf{q}, i\omega_m) \\
 &= -T \sum_{\mathbf{q}l} G_\uparrow(\mathbf{q}, i\omega_l) G_\downarrow(-\mathbf{q}, i\omega_n - i\omega_l) \tag{3.35}
 \end{aligned}$$

同様に一次のバーテックスを含む応答関数 $\chi^{(1)}(i\omega_n)$ を整理すると、

$$\begin{aligned}
 \chi^{(1)}(i\omega_n) &= T \sum_{\mathbf{q}l} G_\uparrow(\mathbf{q}, i\omega_l) G_\downarrow(-\mathbf{q}, i\omega_n - i\omega_l) \Gamma T \sum_{\mathbf{k}l'} G_\uparrow(\mathbf{k}, i\omega_{l'}) G_\downarrow(-\mathbf{k}, i\omega_n - i\omega_{l'}) \\
 &= \chi^{(0)}(i\omega_n) \Gamma \chi^{(0)}(i\omega_n) \tag{3.36}
 \end{aligned}$$

の様に、 $\chi^{(0)}(i\omega_n)$ とバーテックス Γ で表す事が出来る。応答関数 $\chi(i\omega_n)$ は、これらを無限次までの和で表されるので、これも整理すると、

$$\begin{aligned}
 \chi &= \chi^{(0)} + \chi^{(1)} + \chi^{(2)} + \dots \\
 &= \chi^{(0)} + \chi^{(0)} \Gamma \chi^{(0)} + \chi^{(0)} \Gamma \chi^{(0)} \Gamma \chi^{(0)} \dots \\
 &= \chi^{(0)} + \chi^{(0)} \Gamma \left(\chi^{(0)} + \chi^{(0)} \Gamma \chi^{(0)} + \chi^{(0)} \Gamma \chi^{(0)} \Gamma \chi^{(0)} \dots \right) \\
 &= \chi^{(0)} \Gamma \chi \\
 &= \chi^{(0)} (1 + \Gamma \chi) \tag{3.37}
 \end{aligned}$$

$$\chi = \frac{1}{\chi^{(0)-1} - \Gamma} \tag{3.38}$$

$$\Gamma = \chi^{(0)-1} - \chi^{-1} \quad (3.39)$$

の関係式が得られる。さて、バーテックス Γ は、クーパー対を形勢する二電子間の相互作用の大きさを表しており、 $\Gamma < 0$ の場合に引力となる。また超伝導状態は χ が発散によって記述される。従って、超伝導転移温度 T_c は (3.38) 式の分母が 0 となる条件から決定され、

$$\Gamma \chi^{(0)} \Big|_{T=T_c} = 1 \quad (3.40)$$

より求まる。

以上の計算式からホルスタイン模型における超伝導転移温度の議論が可能である。しかしながら、専ら計算時間と計算精度の観点から、本研究では超伝導の性質を、電子間の有効引力相互作用 $-Z\Gamma$ の形で議論する。BCS 理論における超伝導転移温度 T_c は、

$$T_c \propto \exp\left(-\frac{1}{\tilde{V}\tilde{\rho}}\right) \quad (3.41)$$

の比例関係が指摘されている。ここで \tilde{V} と $\tilde{\rho}$ はそれぞれ準粒子間の有効相互作用と準粒子の状態密度である。またこれらは Z 、 Γ 、伝導電子のバンド幅 W を用いて、

$$\tilde{V} = -Z^2\Gamma \quad (3.42)$$

$$\tilde{\rho} = \frac{1}{\pi ZW} \quad (3.43)$$

の様に表す事が出来る事から、超伝導転移温度 T_c は

$$T_c \propto \exp\left(\frac{\pi W}{Z\Gamma}\right) \quad (3.44)$$

の関係で書き直される。従って、 $-Z\Gamma$ が大きい程に、超伝導を担うクーパー対の形勢傾向が強いと云える。

3.3 ホルスタイン模型、計算結果

この節では、調和フォノンの場合におけるホルスタイン模型の、有限温度の場合の正常状態について、動的平均場理論を用いて得られた計算結果を提示し、また議論して行く。本研究では、動的平均場理論のソルバーに厳密対角化法を用いた。調べたホルスタイン模型は有限個数サイズのクラスターで構成される。また本研究で扱う局所フォノンは、厳密には無限大の励起状態が考えられるが、数値計算の簡単の為、低励起の状態のみに限定して採用した。以降で示す結果はクラスターサイズが 5、励起フォノンのカットオフが 12 の場合のものである。なおサイズ効果の検証として、クラスターサイズが 6、カットオフが 15 の場合についても調べており、これによる結果が殆ど変わり無い事が分かっている。本研究では、議論をホルスタイン模型のハーフフィリング $\langle \hat{n}_i \rangle = \langle \sum_{\sigma} \hat{n}_{i\sigma} \rangle = 1$ の場合に限定し、またフォノンの振動数 ω_0 は伝導バンドの幅 $W = 1$ の $1/10$ である 0.1 に固定する。

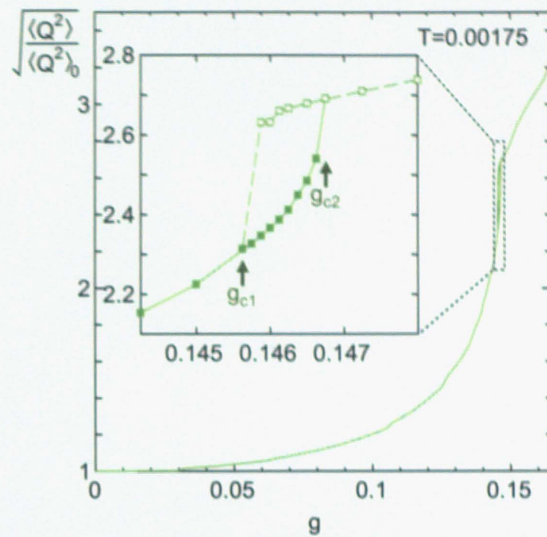


図 3.2 $T = 0.00175$ における、格子揺らぎ $\sqrt{\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0}$ の電子-フォノン相互作用 g 依存性。インセットは $g \sim 0.15$ の拡大図であり、小さな格子揺らぎの解 (□) と大きな格子揺らぎの解 (■) の二つの解が共存する、二解共存領域を示している。二解共存領域の端点は g が小さい方から g_{c1} , g_{c2} とし、格子揺らぎの非連続性から定義した。

3.3.1 いくつかの物理量の電子-フォノン相互作用依存性

最初に図 3.2 に示す、ある温度 $T = 0.00175$ における格子揺らぎ $\sqrt{\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0}$ の電子-フォノン相互作用 g 依存性のグラフから議論を始めたい。格子揺らぎ $\sqrt{\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0}$ は g が大きくなるにつれて、始めは緩やかな増大を示した後、徐々に加速的に傾斜を強めながら急激な増大に至り、そして $g \sim 0.15$ 周辺を境にして、一次関数的な増大へと変化する。ここでグラフの異常が見られた $g \sim 0.15$ 周辺の振る舞いに注目したい。図 3.2 のインセットは $g \sim 0.146$ の拡大図であるが、興味深い事に、格子揺らぎの小さい解と大きい解の 2 つが共存する二解共存領域が、 $g_{c1} < g < g_{c2}$ の範囲に渡って確認出来る。なお二解共存領域の端点を、 g が小さい方から順に g_{c1} , g_{c2} とし、格子揺らぎの非連続性を用いて定義した。 $g < g_{c1}$ ($g > g_{c2}$) では、大きい (小さい) 格子揺らぎの解が消えてなくなり、小さい (大きい) 格子揺らぎの解のみが実現する。この二解共存領域は、実験におけるヒステリシスと対応付け出来る現象であり、即ち一次転移の存在を意味している。ところで、一次転移が起きる電子-フォノン相互作用の大きさは $g \sim 0.15$ 程度であったが、比較として二解共存領域の g の領域の広さを見ると、 $|g_{c1} - g_{c2}| \sim O(0.001)$ の非常に小さい値である事が分かる。このスケールの大きな違いは、一次転移の起因となる温度スケールが非常に小さい事を意味しており、即ち臨界温度のかなり低い一次転移が予想される。

この一次転移周辺の物理量を調べ、その性質を議論してみたい。図 3.3 は、3 つの温度 $T = 0.001$, 0.00175 , 0.003 のそれぞれにおける、いくつかの物理量の電子-フォノン相互作用 g 依存性を示している。グラフに表示の範囲は二解共存領域の起きる g 周辺に限定しており、表示外の物理量の振る舞いが示されていないが、基本的に温度依存性による顕著な変化が見られない事を述べておく。

図 3.3(a) は格子揺らぎ $\sqrt{\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0}$ を議論している。 $T = 0.001$ の結果に注目すると、この温度でも二解共存領域 $g_{c1}(T) < g < g_{c2}(T)$ が確認出来る。この二解共存領域を $T = 0.00175$ のそれと比較してみると、より広い領域に二解共存領域が広がっている事が見て取ることが出来る。一方、高温の結果 $T = 0.003$ を見てみると二解共存領域が消えてなくなり、小さい g の領域の小さな格子揺らぎの解と、大きな g の領域の大きな格子揺らぎの解とが滑らかに接続されたクロスオーバーへと変化しているのが分かる。

図 3.3(b) は二重占有率 $d = \langle \hat{n}_i \hat{n}_i \rangle$ の電子-フォノン相互作用 g 依存性を示す。 g の増大についてを見ると、二重占有率は相互作用の無い $g = 0$ で $d = 0.25$ で始まり、小さい g で緩やかな d 増大の後、 $g \sim g_{c1(2)}$ 周辺で急激な変化を示しつつ、最終的に一次関数的な増大となる振る舞いを示す。格子揺らぎ $\langle Q^2 \rangle$ の場合と同様に、小さい d の解と大きな d の解による二解共存領域 $g_{c1}(T) < g < g_{c2}(T)$ と、温度増大に伴う共存領域の縮小、高温における共存領域の消失とクロスオーバー化を見る事が出来る。ここで d の値を注目してみたい。 $g < g_{c2}$ の d が小さい解では、 $d \sim 0.35 \sim 0.4$ の比較的小さい値が示されており、相互作用によってスピン間の有効引力が働いた状態を記述するポーラロニックな状態を示す。これに対し、 $g > g_{c1}$ の d の大きい解の側では $d \sim 0.42 \sim 0.45$ とかなり大きい値であり、電子状態がバイポーラロニックな状態である事を意味している。この大きい d は同時に局所電荷揺らぎの増強を意味するものであり $(\langle (\hat{n}_i - \langle \hat{n}_i \rangle)^2 \rangle = 2d)$ 、また局所磁気モーメント $\langle s_i^2 \rangle = 3(1 - 2d)/4$ の抑制を示唆するものでもある。

上で示されたスピンと電荷の性質をより直接的に議論する為、今度は局所スピン感受率と電荷感受率を見てみたい。図 3.3(c) と (d) はそれぞれ局所スピン感受率 χ_s^{loc} と電荷感受率 χ_c^{loc} の電子-フォノン相互作用 g 依存性を示す。 χ_s^{loc} (χ_c^{loc}) は g 増大に対し、小さな g で緩やかな減少 (増大) を、 $g \sim g_{c1(2)}$ 周辺で急激なそれを、最後に大きな g で一次関数的な減少 (増大) を示す。この様な χ_s^{loc} (χ_c^{loc}) の依存性は、上の二重占有率 d で述べた局所電荷揺らぎ (局所磁気モーメント) の振る舞いにコンシステントである。なお、局所電荷感受率 χ_c^{loc} は大きな g 側のバイポーラロニック解で、温度の増大に対し顕著な抑制の効果を示している。この振る舞いについては、後の温度依存性の節でより詳細に触れるが、ハバード模型におけるモット相の電子状態でも似た様な振る舞いが示されており、関連が考えられる。局所スピン感受率と局所電荷感受率の大きさの違いを見てみると、前者の最大値が $\chi_s^{\text{loc}} \sim 0.5$ である一方、後者は低温程大きな値になり、図中では $\chi_c^{\text{loc}} \sim 200$ 程度のものが示されている。つまり圧倒的に電荷感受率の方が大きく、電荷揺らぎの支配性と、スピン揺らぎに関連する物性の相対的弱体化が考えられる。

電荷揺らぎと格子 (フォノン) の間の相関効果を調べるため、図 3.3(e)、(f) に示す電子-格子相関関数 $\sigma_{e-l} = \langle (b_i^\dagger + b_i)(\hat{n}_i - \langle \hat{n}_i \rangle) \rangle$ と電子-フォノン密度相関関数 $\sigma_{e-p} = \langle b_i^\dagger b_i (\hat{n}_i - \langle \hat{n}_i \rangle) \rangle$ についても議論する。 σ_{e-l} と σ_{e-p} の g 依存性は、それぞれ格子揺らぎ $\sqrt{\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0}$ や二重占有率 d (言い換えれば局所電荷揺らぎ $\langle (\hat{n}_i - \langle \hat{n}_i \rangle)^2 \rangle = 2d$) のそれ (図 3.3(a), (b)) と非常に近い振る舞いを示している。これらの結果は、電荷と格子の相関効果が、大きな格子・電荷揺らぎの示されるバイポーラロニック状態に重要である事を意味している。

ここで、電子-フォノン相互作用 g による繰り込みの効果 Z とともに、超伝導の可能性を調べてみたい。図 3.4 はそれぞれ、クーパー対の応答関数への繰り込みの効果 (バーテックス) Γ 、伝導電子への繰り込みの効果 Z 、準粒子間の有効引力相互作用 $-Z\Gamma$ の g 依存性を示している。三つの温度に対しても議論し

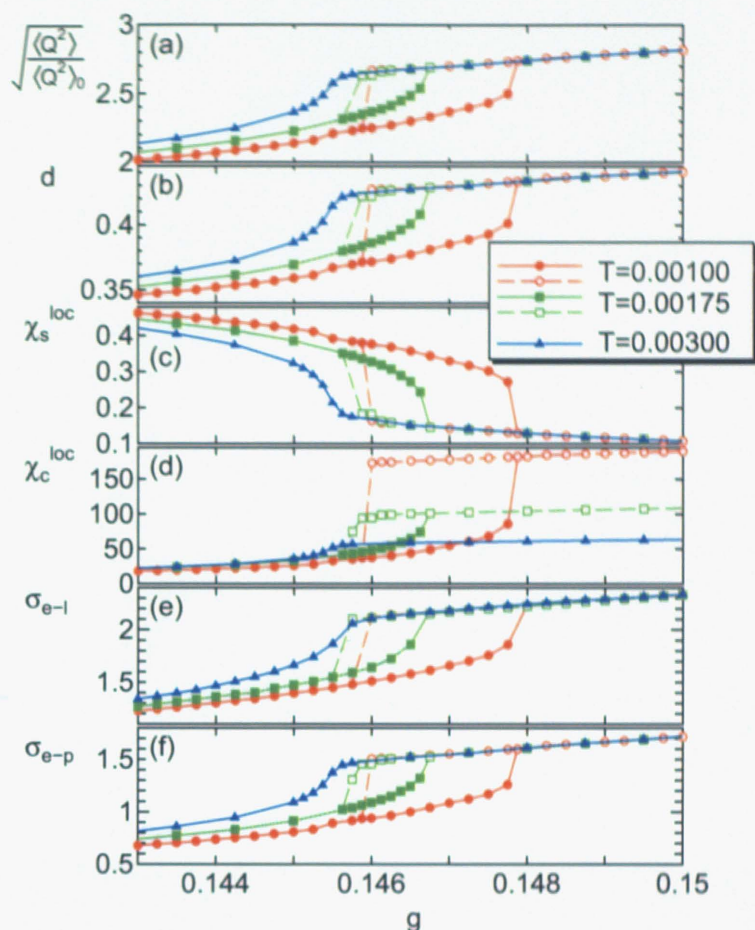


図 3.3 3つの温度 $T = 0.001, 0.00175, 0.003$ のそれぞれにおける、いくつかの物理量に対する二解共存領域周辺の g 依存性。議論の物理量はそれぞれ、格子揺らぎ $\sqrt{\langle Q^2 \rangle} / \langle Q^2 \rangle_0$ (a)、二重占有率 d (b)、局所スピン感受率 χ_s^{loc} (c)、局所電荷感受率 χ_c^{loc} (d)、電子-格子相関関数 σ_{e-l} (e)、電子-フォノン密度相関関数 σ_{e-p} (f) である。二解共存領域の存在する $T = 0.001, 0.00175$ に関しては、 g の増大と減少に対するグラフを区別して描いてあり、それぞれ実線と破線で示している。

ているが、変化は一次転移（クロスオーバー）が起きる g 周辺にのみ現れており、またその違いは大きくない。

まず Γ を見ると、全ての g の範囲で負であり、 g による引力を意味している。 g 増大とともに、緩やかに Γ は減少して行き、二解共存領域（クロスオーバー）周辺で急激な減少を示した後、一次関数的な減少傾向となる。

続いて Z の振る舞いを見てみると、 $g = 0$ の $Z = 1$ （繰り込みの効果が無い）から始まり、 g 増大に対して上向きに凸となる様な減少の振る舞いを示す。この振る舞いは、殆ど温度に影響されていない。二解共存領域では、ポーラロニックな解で比較的大きな Z が、バイポーラロニックな解で小さな Z が示される。（詳細は非調和ホルスタイン模型の場合を参照されたい）。 $g \sim 0.15$ で一次転移（クロスオーバー）によりバイポーラロニック状態へと移行すると、強い g による局在化の影響により $Z \rightarrow 0$ が示される。ここで興味があるのは、 Z が小さい場合の大きな繰り込みの効果、 $Z^{-1} = m^*/m$ で書かれる準粒子の有効質量、即ち重い電子状態の件である。小さく有限な Z は、一次転移（クロスオーバー）の起きる g より、

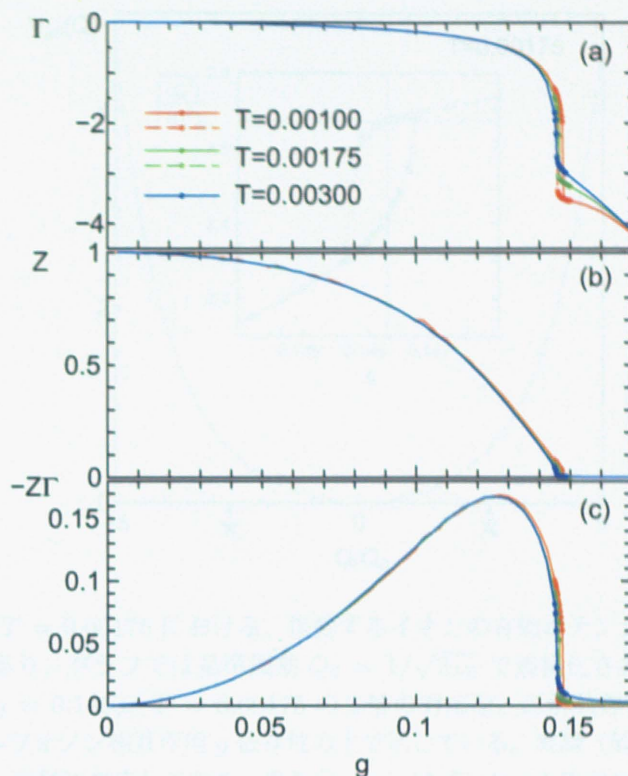


図 3.4 ホルスタイン模型における、繰り込みの効果と電子の有効引力相互作用。3つの温度 $T = 0.001, 0.00175, 0.003$ のそれぞれにおける、(a) クーパー対の応答関数への繰り込みの効果（パーテックス） Γ 、(b) 伝導電子の繰り込み因子 Z 、(c) 準粒子間の有効引力相互作用 $-Z\Gamma$ の g 依存性を示している。 Γ は一次転移（クロスオーバー）の $g \sim 0.15$ 周辺で急激な増大を示す。一方、 Z は上向きに凸な振る舞いを示しており、パイポーラロニック状態への移行後 $g \gtrsim 0.15$ 、局在性から $Z \rightarrow 0$ を示す。この為、有効引力相互作用 $-Z\Gamma$ は転移周辺では小さく、また一次転移手前の g でピークを示し、電子対形成傾向の高さを示す。 Z の振る舞いは、ハバード模型でも似たものが報告されている。⁹⁷⁾

僅かに小さな g の領域で確認出来る。しかしながら、 Z が上向き凸である事、二解共存領域の小さい g の側の端点周辺 $g \sim g_{c1}$ では、安定状態が比較的大きな Z を示すポーラロニックな解である傾向が強い事を考えると、殆ど小さな Z が示される領域がないという事が分かる。後述の非調和ホルスタイン模型の場合との比較の為、ホルスタイン模型では重い電子状態が実現しない（しにくい）という事を覚えておきたい。なお似た様な Z の振る舞いは、 g のかわりにクーロン相互作用 U が扱われるハバード模型でも報告されており、⁹⁷⁾ 両者の関連が考えられる。

さて、準粒子間の有効引力相互作用 $-Z\Gamma$ を議論してみる。 g 増大とともに、 $-Z\Gamma$ は緩やかに増大して行き、一次転移（クロスオーバー）の起きる g よりも少し手前でピークを示す。即ち、(BCS 理論の範囲の理解では) 一次転移手前の領域で顕著な電子対形成傾向から、高い超伝導転移温度が期待される。ピークの後、急激に $-Z\Gamma$ は減少し、一次転移（クロスオーバー）以降では殆どのゼロの値が示される。この領域では Γ が強い引力を示しているが、準粒子状態密度に関連する繰り込み因子が局在性より $Z \rightarrow 0$ となる事から、電子対の形成は抑制される。

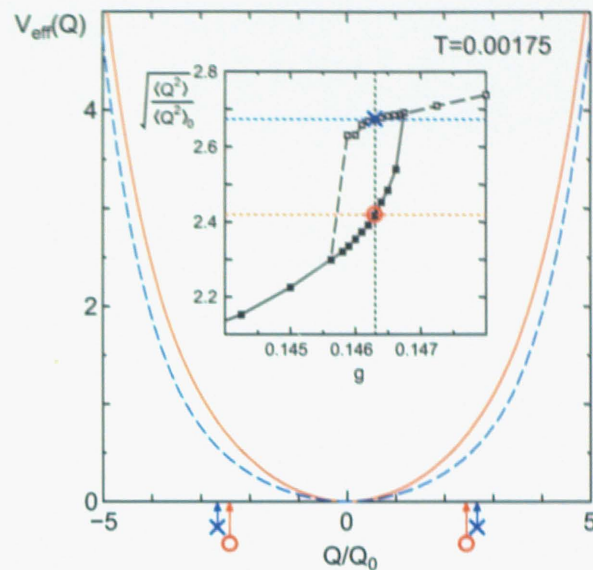


図 3.5 $g = 0.1463$ 、 $T = 0.00175$ における、振動するイオンの有効ポテンシャル $V_{\text{eff}}(Q)$ を示す。 Q はイオンの変位であり、グラフでは基準振動 $Q_0 = 1/\sqrt{2\omega_0}$ で規格化された Q/Q_0 の形で描かれる。インセットは $g = 0.1463$ 、 $T = 0.00175$ の二解の対応を、二解共存領域周辺の格子揺らぎ $\sqrt{\langle Q^2 \rangle} / \sqrt{\langle Q^2 \rangle_0}$ の電子-フォノン相互作用 g 依存性の上で示している。実線 (破線) はポーラロニック (バイポーラロニック) な解に対応しており、また \circ (\times) はインセット表示の格子揺らぎの値を示している。

電子-フォノン相互作用の繰り込みの影響によって作られる、イオンの有効ポテンシャルについても調べてみる。イオンの有効ポテンシャルは、四橋らの変分波動関数を用いた手法を踏襲する。図 3.5 は $T = 0.00175$ 、 $g = 0.1463$ の二解における有効ポテンシャルを示している。ここで図のインセットに示す様に、 $T = 0.00175$ は二解共存領域が現れる温度であり、また $g = 0.1463$ はポーラロニックな解とバイポーラロニックな解の共存する領域内の一点である。即ち、この図から、 $g \sim 0.1463$ 周辺で起きると予想される一次転移の前後における、有効ポテンシャルの変化について議論する事が出来る。(格子揺らぎの大きい) バイポーラロニックな解の有効ポテンシャルは、(格子揺らぎの小さい) ポーラロニックな解のそれと比べて、空間的に広がっており、非調和性の僅かな増大の傾向が見られる。この結果から、バイポーラロニック一次転移は有効ポテンシャルの非調和性の変化を伴う事が分かる。

3.3.2 バイポーラロニック一次転移相図と温度依存性

前節では、いくつかの物理量の電子-フォノン相互作用 g 依存性を示した上で、バイポーラロニック一次転移の存在とその性質について議論した。この節では、その相図を示しつつ、温度 T 依存性についても簡単に議論してみたい。

図 3.6 はポーラロニック状態とバイポーラロニック状態の $g - T$ 相図を示している。 $g - T$ 面上には、二解共存領域の端点 $g_{c1}(T)$ 、 $g_{c2}(T)$ をプロットしてある。 $g(T) < g_{c1}(T)$ の領域ではポーラロニックな状態が、 $g(T) > g_{c2}(T)$ の領域ではバイポーラロニックな状態が存在し、 $g_{c1}(T) < g(T) < g_{c2}(T)$ ではこれらの状態が共存している。温度増大時の振る舞いについて見てみると、 $g_{c1}(T)$ はあまり変化を示さな

いが、 $g_{c2}(T)$ に顕著な減少が見られる。二解共存領域の範囲 $|g_{c1}(T) - g_{c2}(T)|$ は温度増大に伴って急速に小さくなって行き、やがて臨界温度 $T_{cr} \sim 0.0025$ で消失する。これより高温側では二解共存領域は存在せず、ポーラロニックな状態からバイポーラロニックな状態へのクロスオーバーが観測される。さて、二解共存領域内には一次転移の存在が考えられる。伝導電子間のクーロン相互作用 U を取り扱える基本模型、ハバード模型の $U-T$ 相図を思い出しみると (図 1.33)、ある臨界温度よりも低温に二解共存領域 $U_{c1}(T) < U(T) < U_{c2}(T)$ が存在しており、 $U_{c1}(T)$ は温度依存性が弱く、 $U_{c2}(T)$ は温度増大に対して減少を示していたはずである。ここで g を U に置き換えて見てみると、本研究のホルスタイン模型の相図はハバード模型の二解共存領域の振る舞いに良く似ている事が分かり、両者の間の関連性を察することが出来る。本研究では計算精度の面から一次転移温度を計算していないが、この関連性に注目し、ハバード模型の二解共存領域内で示されるモット転移の振る舞いを参考に、予想されるバイポーラロニック一次転移温度 T_p を記入した。予想されるバイポーラロニック転移は、 $T = 0$ の g_{c2} で二次転移の形に始まり、下向き凸の弧を描きながら一次転移を示し、臨界点 (g_{cr}, T_{cr}) で消失する。

さて、これまで主軸に置いてきた電子-フォノン相互作用 g 依存性は、実際の実験では直接観測し難い物理量依存性である。今度はより一般的な温度 T 依存性から、このバイポーラロニック一次転移の性質を議論してみたい。一次転移の起きる二解共存領域内の一点として $g = 0.1463$ の場合を対象とし、いくつかの物理量に対して増大と減少の両面から温度依存性を調べたのが図 3.7 である。温度依存性で見ると、ポーラロニック状態とバイポーラロニック状態の二解共存領域は $T \lesssim 0.002$ の低温でのみ現れ、一方、高温側では $T \gtrsim 0.002$ の領域でバイポーラロニック状態の単一解が存在する。図 3.6 の $g-T$ 相図で示した様に、この系では高温側 $T > T_p$ でバイポーラロニックな状態、低温側 $T < T_p$ でポーラロニック

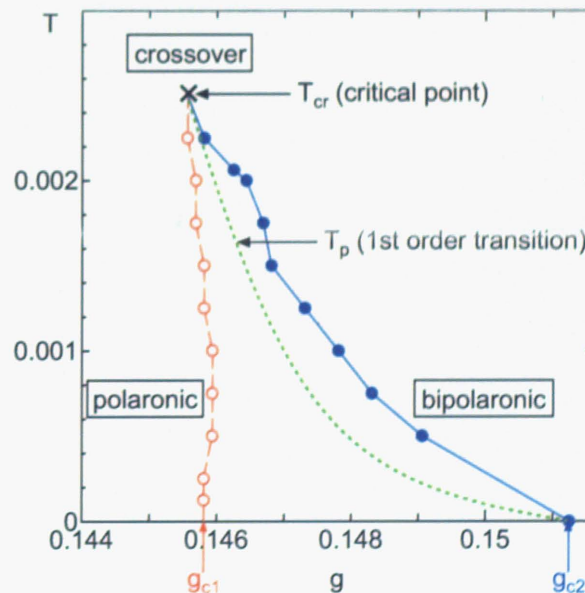


図 3.6 ポーラロニック状態とバイポーラロニック状態の $g-T$ 相図。二解共存領域である $g_{c1} < g < g_{c2}$ では、ポーラロニックな解とバイポーラロニックな解とが共存して存在する。領域内の点線は、予想される一次転移温度 T_p であり、また \times マークは一次転移の臨界温度 $T = T_{cr}$ を意味する。臨界温度 $T = T_{cr}$ より高温の領域では、一次転移は消失し、ポーラロニック状態からバイポーラロニック状態へのクロスオーバーが観測される。

な状態が現れる。これらを議論する為、予想される転移温度 $T_p \sim 0.00175$ を導入し、図 3.7 に点線でプロットした。

ポーラロニックな状態では、 $\langle Q^2 \rangle$ 、 d 、 χ_c^{loc} 、 σ_{e-l} 、及び σ_{e-p} は温度 T 増大とともに緩やかな増大を示しており、また χ_s^{loc} は減少する。これはフォノンの熱励起で説明される。一方でバイポーラロニックな状態では、 $\langle Q^2 \rangle$ 、 d 、 χ_c^{loc} 、 σ_{e-l} 、 σ_{e-p} は殆ど温度 T に非依存的であり、これは量子的な格子揺らぎと電荷揺らぎが強相関効果によって強く増強され、フォノンの熱励起の影響は相対的に抑制されているものと考えられる。ここで、バイポーラロニック状態の局所電荷感受率が温度 T 減少に対する増大と、バイポーラロンが殆ど局所化してしまう低温における $\chi_c^{loc} \propto 1/T$ のキュリー則的な振る舞いに注目したい。これはモット絶縁体でしめされるスピンの局在化するモット絶縁体相の場合に近い振る舞いである。モット相の電子状態では、温度依存性において、局所スピン感受率も $\chi_s^{loc} \propto 1/T$ のキュリー則的な振る舞いが示される。バイポーラロニック状態とモット状態では、影響を受ける物理量が異なるものの、似たような感受率の振る舞いが示される。これは、ホルスタイン模型とハバード模型の相図が似た様な形となる事の裏付けであるとも言える。

3.4 調和フォノンにおけるハバード・ホルスタイン模型の結果

絶対零度におけるハバード・ホルスタイン模型の相図では、伝導バンド幅程度のクーロン相互作用 U がある場合、大きな電子-フォノン相互作用 g の領域でバイポーラロニックな一次転移が報告されている。この節ではこの一次転移を有限温度の計算から議論してみたい。以降に示す結果は、伝導バンド幅 $W = 1$ の半円型状態密度を前提として、これと同程度のクーロン相互作用 U を用い、局所フォノンの振動数を $\omega_0 = 0.05$ とした場合のものである。また、不純物模型のクラスター数は 4 つであり、フォノンのカットオフは 20 とした。

まず代表的な物理量の電子-フォノン相互作用 g 依存性から議論を始めたい。図 3.8 は (a) 格子揺らぎ $\sqrt{\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0}$ と (b) 二重占有率 d の電子-フォノン相互作用 g 依存性を示している。 g の増大に対して、 $g = 0$ の基準振動 $\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0$ から始まり、 $\sqrt{\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0}$ は小さな g で緩やかな増大を、 $g \sim 0.16$ で急激な増大を伴う二解共存領域を、大きな g で再び単一解による比較的強い増大傾向を示す。二解共存領域の存在から、この領域内の一次転移の存在が分かる。ここでインセットは二解共存領域の拡大であり、更に 3 つの温度 $T = 0.0025, 0.0075, 0.0125$ の依存性を示している。この拡大を見ると、低温 $T = 0.0025$ に見られる共存領域は、より高温の $T = 0.0075$ で縮小し、更に高温の $T = 0.0125$ では消失、クロスオーバーに変化する。また d の g 依存性と温度依存性についても、おおよそ $\sqrt{\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0}$ と近いものを見ることが出来、 $g = 0$ の $d \sim 0.1$ ($U = 1$ による二重占有率の阻害の影響) から始まり、緩やかな増大と二解共存領域、そして大きな g における $d \sim 0.5$ のバイポーラロニック状態が現れる。これら物理量の振る舞いには、ホルスタイン模型での結果として得られた図 3.3 のそれらとかなり近いものが見出せるが、同時に転移の前後の物理量の跳びや、二解共存領域の範囲などに物理量のスケールに大きな違いも見て取れる。ハバード・ホルスタイン模型のこれら物理量のスケールは、ホルスタイン模型で示されたそれらと比べてかなり大きく、クーロン相互作用による増強の効果を見る事が出来る。これは電子-フォノン相互作用による揺らぎに、大きなクーロン相互作用による揺らぎが合わさり、大きなエントロ

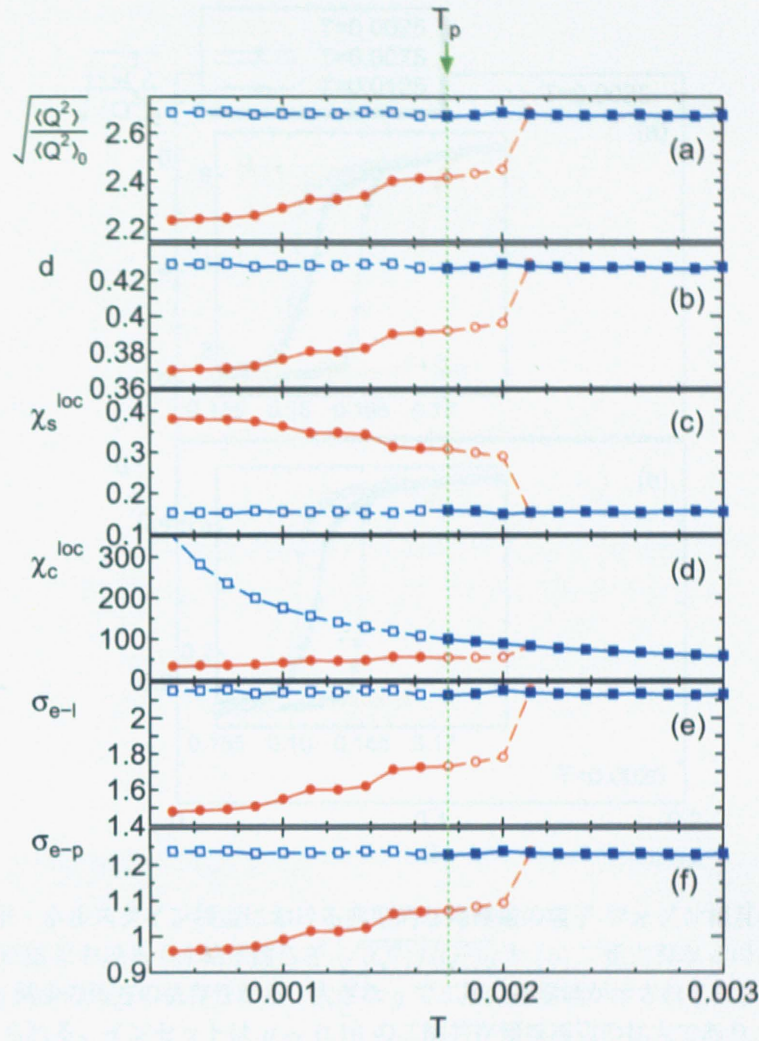


図 3.7 $g = 0.1463$ における、 $\sqrt{\langle Q^2 \rangle} / \sqrt{\langle Q^2 \rangle_0}$ 、 d 、 χ_s^{loc} 、 χ_c^{loc} 、 σ_{e-l} 、及び、 σ_{e-p} の温度 T 依存性。 $T_p \sim 0.00175$ の点線は、図 3.6 で示した予想されるバイポーラロニック一次転移温度を示している。○、● (□、■) はそれぞれ、ポーラロニック (バイポーラロニック) な解を示しており、前者は安定状態の、後者は準安定状態の解を意味する。

ピーの受け皿として機能した為であると考えられる。

今度はハバード・ホルスタイン模型の相図を議論してみたい。図 3.9 は、 $g-T$ 平面上に端点 g_{c1} 、 g_{c2} をプロットした相図である。 $T \lesssim 0.0025$ 程度の低温では、精度の面からか系統性に劣る結果が示されたが、温度増大に対して、 g_{c1} は増大、 g_{c2} は減少の傾向が見て取れる。結果として、 g_{c1} と g_{c2} は温度増大により近づいて行き、臨界温度 $T_{cr} \sim 0.0125$ で $g_{cr} \sim 0.161$ に一致を示し、クロスオーバーとなる。二解共存領域内には一次転移点が存在するが、一次転移は $T = 0$ で g_{c2} から始まり、臨界温度 T_{cr} の g_{cr} で消失する。グラフでは両者の間を曲線で結び、予想される一次転移点を提示してある。ここで一次転移の臨界温度 T_{cr} が $O(1/100)$ である事に注目したい。計算の環境こそ若干違いがあるが、ホルスタイン模型で示された一次転移臨界温度は $O(1/1000)$ 程度の低温であった。従って、ハバード・ホルスタイン模型におけるクーロン相互作用は、一次転移臨界温度の増強の効果も示す事が分かる。

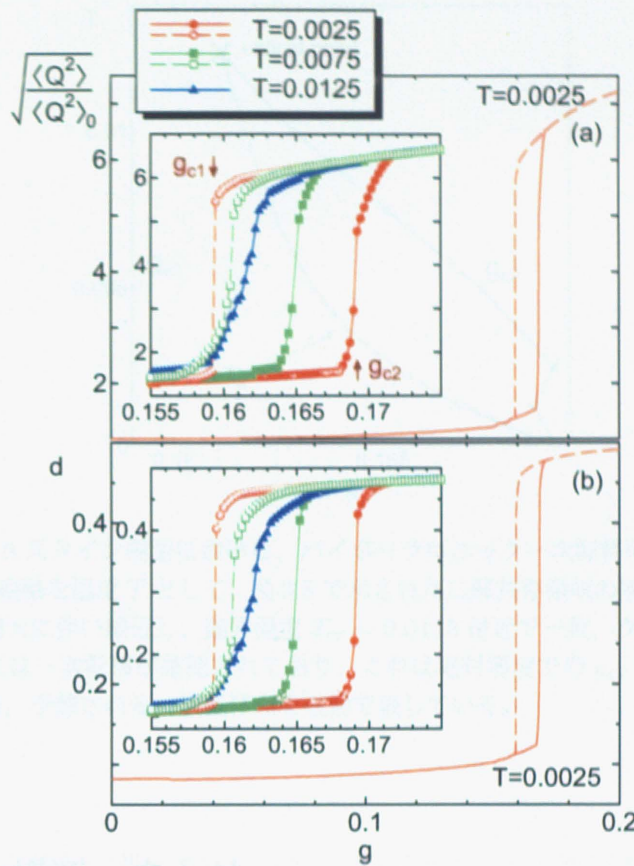


図 3.8 ハバード・ホルスタイン模型における典型的な物理量の電子-フォノン相互作用 g 依存性。⁸⁶⁾ $U = 1, T = 0.0025$ における (a) 格子揺らぎ $\sqrt{\langle Q^2 \rangle} / \langle Q^2 \rangle_0$ と (b) 二重占有率 d の g 依存性を示している。 g 増大、 g 減少の両方の依存性から、大きな g で二解共存領域が示されており、領域内の一次転移の存在が考えられる。インセットは $g \sim 0.16$ の二解共存領域周辺の拡大であり、更に 3つの温度 $T = 0.0025, 0.0075, 0.0125$ の依存性を示している。 g の増大方向の依存性は実線と塗りつぶしの印にて、 g の減少方向は破線と白抜きの印で示してある。低温では広い二解共存領域が示されるが、温度の上昇に伴い、領域は狭まってゆき、高温ではこれが消失、緩やかなクロスオーバーが示される。なお、二解共存領域の端点 g_{c1} と g_{c2} は格子揺らぎの不連続性から決定した。

最後に一次転移の有効ポテンシャルの変化についても議論する。図 3.10 は、低温 $T = 0.0025$ の二解共存点 $g = 0.165$ における格子揺らぎの小さい解と大きい解のそれぞれの有効ポテンシャルを示している。ポーラロニック解とパイポーラロニック解の代表的な二解を対象として、一次転移前後の有効ポテンシャルの変化を議論する。小さな格子揺らぎの解はポーラロニック解に対応しており、底の潰れた一重井戸型の有効ポテンシャルを示す。一方、大きな格子揺らぎの解はパイポーラロニック解に対応し、深い二重井戸を持つ有効ポテンシャルが示される。両者はともに空間的に広い形状である。先の節で議論したホルスタイン模型の結果と比較すると、ハバード・ホルスタイン模型で示される一次転移前後の有効ポテンシャルの変化は劇的である。このことから、クーロン相互作用による影響として、より強い非調和性の増強の効果を見る事が出来る。

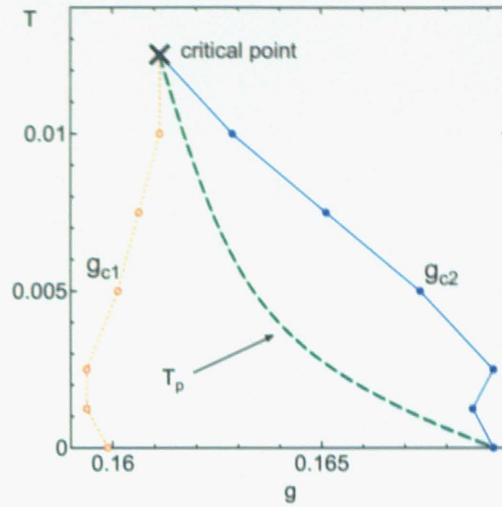


図 3.9 ハバード・ホルスタイン模型における、バイポーラロニック一次転移の相図。⁸⁶⁾ 横軸を電子-フォノン相互作用 g 、縦軸を温度 T として、図 3.8 で示された二解共存領域の端点 g_{c1} と g_{c2} をプロットした。両者は温度増大に伴い接近し、臨界温度 $T_{cr} \sim 0.0125$ 付近で一致、クロスオーバーに変化する。二解共存領域内には一次転移が確認されており、これは絶対零度での g_{c2} から臨界点に向かって一次転移点が存在する。予想される一次転移点を破線で表している。

3.5 ホルスタイン模型、まとめ

この章では厳密対角化法と組み合わせた動的平均場理論を用いて、電子と局所フォノンの相互作用を扱う基本模型・ホルスタイン模型を調べ、ハーフフィリング、正常状態、有限温度における模型の特性を議論した。

いくつかの物理量の電子-フォノン相互作用 g 依存性を調べた結果、ポーラロニック状態からバイポーラロニック状態への一次転移が見付かった。一次転移はポーラロニック状態とバイポーラロニック状態の二つの解が、安定解と準安定解として共存する領域として現れており、バンド幅の $1/1000$ オーダーの低温で確認される。高温では二解共存領域が消失し、二つの解を緩やかに接続するクロスオーバーが現れる。バイポーラロニック状態への一次転移の際、格子揺らぎや二重占有率、電荷揺らぎが増大し、局所スピン揺らぎが減少する他、イオンの有効ポテンシャルの非調和性も僅かながら増大を示す。繰り込み因子の減少がポーラロニックな解で現れたが、重い電子状態といえる様な値は示されない。また伝導電子の有効引力相互作用も調べたが、一次転移が起きる g の手前でピークを示した事から、クーパ対の形成傾向が強い事が分かり、超伝導の可能性が考えられる。

同様に物理量の温度 T 依存性も調べたところ、顕著な変化が局所電荷感受率にて示された。局所電荷感受率は局所スピン感受率と比べて、非常に大きな値を示しており、電荷揺らぎの支配性と、スピン揺らぎによる物性の相対的弱体化が考えられる。バイポーラロニック解における局所電荷感受率の温度依存性ではキュリー則的な振る舞いが示される。この様な温度依存性は、ハバード模型におけるモット電子状態のスピン感受率でも確認されており、両者の関連が考えられる。

二解共存領域 $g_{c1} < g < g_{c2}$ の端点の情報を元に、ポーラロニック状態とバイポーラロニック状態の

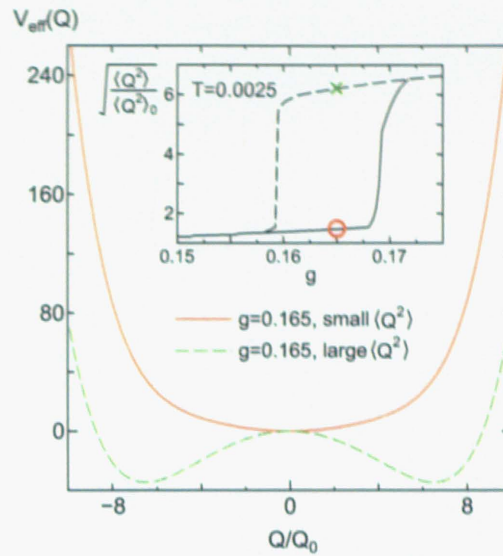


図 3.10 ハバード・ホルスタイン模型における、パイポーラロニック一次転移前後の有効ポテンシャルの変化。⁸⁶⁾ インセットは議論の対象とした、 $U = 1, T = 0.0025$ の格子揺らぎ $\sqrt{\langle Q^2 \rangle} / \langle Q^2 \rangle_0$ の電子-フォノン相互作用 g 依存性であり、 $g = 0.165$ の○と×はそれぞれ、小さな格子揺らぎを示すポーラロニックな解と、大きな格子揺らぎを示すパイポーラロニック解の対応を示している。有効ポテンシャルは、小さな格子揺らぎの解は実線で、大きな格子揺らぎの解は破線で表した。前者は底の潰れた一重井戸型の有効ポテンシャルを、後者は深い二重井戸型の有効ポテンシャルを示す。

g - T を作成した。温度増大に対し、端点 g_{c1} は鈍感であり、 g_{c2} は減少を示す。これに類似する振る舞いが、ハバード模型におけるモット転移の相図でも得られている事から、下向き凸の曲線で描かれる一次転移点予想される。本研究では、バンド幅の $1/10$ の局所フォノン振動数 ω_0 を用いたが、この場合、臨界温度は $T_{cr} \sim 0.0025$ となった。

絶対零度のハバード・ホルスタイン模型では、クーロン相互作用 U と g の両方が大きな領域で、パイポーラロニック一次転移が報告されている。本研究ではこれについても有限温度の範囲で議論を試みた。その結果、 $U = 0$ (ホルスタイン模型) の場合と同様に、ポーラロニック状態からパイポーラロニック状態への一次転移が確認された。 U が大きな場合、一次転移前後の物理量の跳びが大きくなり、一次転移の二解共存領域の拡大や、臨界温度の増大を見る事が出来る。また二解共存領域における有効ポテンシャルの形状を見ると、ポーラロニック解、パイポーラロニック解の両方ともに、ホルスタイン模型の場合よりも非調和性が強まっており、特に後者の場合、広くて深い二重井戸を持つ非調和ポテンシャルが示される。

より大きな ω_0 の場合、ホルスタイン模型は引力ハバード模型⁹⁵⁾ と同等の問題として扱う事が出来、その場合の有効オンサイトクーロン相互作用は $U_{eff} = -2g^2/\omega_0$ で書かれる。ハーフフィリングの場合、物理量の違いこそ現れるが、引力ハバード模型は斥力ハバード模型に変形・対応付けする事が出来、ここでは $T_{cr} = 0.013$ 以下の臨界温度が報告されている。 ω_0 の減少に対し、臨界温度は単調減少関数であり、 $\omega = \infty$ では $T_{cr} = 0.013$ 、 $\omega \rightarrow 0$ では $T_{cr} \rightarrow 0$ となる。同時に ω_0 の減少は、二解共存領域 $g_{c1} < g < g_{c2}$ の縮小や、一次転移前後の物理量の変化量の減少を招く。このような変化はハバード・ホルスタイン模型でも確認された。

モット一次転移は様々な物質で確認されており、例えば V_2O_3 では $T_{cr} \sim 400K$ ⁹⁸⁾、有機導体 κ -

(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl では約 35K⁹⁹⁾ である。ここで、 T_{cr} は伝導電子バンド幅と良く対応する傾向があり、前者では 1eV、後者では 0.1 eV である。これらは強いクーロン相互作用から、より高温の反強磁性秩序の転移温度が予想される。それにもかかわらず、これら物質でモット一次転移が示されるのは、フラストレーションの影響から反強磁性転移温度が抑制され、モット一次転移臨界温度 T_{cr} の方が高温になる為であると考えられている。本研究が示したバイポーラロニック転移においても、強い電子-フォノン相互作用に起因する、より高温の電荷密度波秩序転移が考えられ、またフラストレーションによる抑制から、現実の物質での実現の可能性が考えられる。さて、バイポーラロニック一次転移の有望な候補となる物質として、 KOs_2O_6 が挙げられる。この物質はラットリングへの関連が予想される一次転移が $T_p = 7.5\text{K}$ で見付かっており、これはスピんに殆ど非依存、対称性の破れを伴わない liquid-gas 的な一次転移である。本研究のバイポーラロニック一次転移は臨界温度がバンド幅の 1/1000 のオーダーで見付かっており、同物質で予測されている伝導バンドの幅 $W \sim 3\text{eV}$ とフォノンの振動数 $\omega_0 \sim 30\text{meV}$ ¹¹⁶⁾ を用いた換算より得られる臨界温度 $T_{\text{cr}} \sim 10\text{K}$ は、現実の物質のそれと良い一致性を示す。

圧力の印加を考えると、有効的な相互作用 g/W (U/W) はバンド幅 W の増大の為、減少を示す。この有効的な相互作用を考慮すると、 $g-T$ ($U-T$) 相図に見られた一次転移は、圧力 (バンド幅) の変化により、消失する可能性が考えられる。圧力印加の際の一次転移の消失は、実際に KOs_2O_6 や V_2O_3 でも確認されている。またその代替効果やランダムネスの効果は、有効圧力の印加に対応する事が知られており、¹¹⁷⁾ 同様の一次転移の消失が予想される。実際に、 KOs_2O_6 のいわゆるラットリング一次転移は、純良性の悪い試料では確認されていない。臨界温度スケールや、一次転移前後の物理量の変化、スピン揺らぎの非支配性、一次転移消失の再現性など、様々な状況証拠を見るに、 KOs_2O_6 のラットリング転移と、本研究が示すバイポーラロニック一次転移の関連性が考えられる。

第4章

非調和ホルスタイン模型の有限温度における正常状態

ラットリングは非調和フォノンの巨大振幅運動であり、その興味の対象のひとつとして、非調和フォノンと電子の結合の効果が挙げられる。前章ではホルスタイン模型を議論したが、これは調和フォノンの場合の電子との結合効果を議論するものであり、ラットリングの非調和性の影響は直接議論されていない。この章では、これを記述する基本模型として、非調和ホルスタイン模型を導入し、正常状態、有限温度における模型の特性を議論する。

4.1 非調和ホルスタイン模型

非調和ホルスタイン模型は、ホルスタイン模型を元にしており、調和振動子のポテンシャルの部位 $V(x) = \alpha x^2/2$ を、非調和ポテンシャル $V(x) = (\alpha x^2 + \beta x^4)/2$ に置き換える事で作られる。空間変位 x を変位演算子 $\hat{Q}_i = Q_0(b_i^\dagger + b_i)$ 、基準振動 $Q_0 = \sqrt{1/2M\omega_0}$ 、運動量演算子 $\hat{P}_i = Q_0(b_i^\dagger - b_i)$ を用いて表すと、本章で用いる非調和ホルスタイン模型のハミルトニアンは次式のように表される。

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + g \sum_i \sqrt{2M\omega_0} \hat{Q}_i \left(\sum_{\sigma} n_{i\sigma} - 1 \right) + \frac{\hat{P}_i^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega_0^2 \left\{ \alpha (\hat{Q}_i/Q_0)^2 + \beta (\hat{Q}_i/Q_0)^4 \right\} \quad (4.1)$$

ハミルトニアンはハーフフィリングの場合であり、本研究では議論をこれに限定する。ここで、 $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ は波数 \mathbf{k} 、スピン σ の伝導電子の生成演算子である。また i はサイトの位置を意味している。また b_i^\dagger は i 番目の励起状態の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の分散、 g は伝導電子と局所フォノンの相互作用、 M 、 ω_0 はそれぞれ局所フォノンの質量と振動数を意味する。非調和フォノンのポテンシャルの項は、変位 (\hat{Q}/Q_0) の二乗項と四乗項とで成り、それぞれ α と β の係数が与えられている。本研究では、この α と β の値を変化させる事により、任意の裸の非調和フォノンを導入し、その形状に応じた特性を議論する。ここで、 $\alpha = 1, \beta = 0$ の場合、前章で議論した (調和フォノンの場合の) ホルスタイン模型に対応する。

なお本模型では、一種類のフォノンのみを取り扱っている。これは例えば A_{1g} 的なフォノンに対応し、

極めてシンプルな状況を記述する。なお、ラットリングはヤーンテラーフォノンとの関連も強く示唆されており、より多い種類のフォノンの取扱い（例えば二種類のフォノンによる E_g 的なモードの記述）を必要視する意見も考えられる。著者はヤーンテラーフォノンの問題を、より発展的な課題であるにとらえており、それよりも基礎的な本模型の議論を先行するべきであるとの考えがある。この理由から、本研究では一種類のフォノンのみ扱った模型を議論するものである。

4.2 非調和ホルスタイン模型、計算結果

この章では厳密対角化法と組み合わせた動的平均場理論を用いて、上記の非調和ホルスタイン模型を調べ、ハーフフィリング、正常状態、有限温度における模型の特性を議論した。以降でその計算結果を示して行く。まず議論の対象に据える裸のフォノンの非調和ポテンシャルを紹介し、続いて温度固定の場合の物理量を議論する。その後、温度依存性についても触れ、相図を提示する。以降で示す結果は、クラスターサイズが 5、励起フォノンのカットオフが 12 の場合のものである。なおサイズ効果の検証として、クラスターサイズが 6、カットオフが 15 の場合についても調べており、これによる結果が殆ど変わり無い事が分かっている。本研究では、議論をホルスタイン模型のハーフフィリング $\langle \hat{n}_i \rangle = \langle \sum_{\sigma} \hat{n}_{i\sigma} \rangle = 1$ の場合に集中する。またフォノンの振動数 ω_0 は伝導バンドの幅 $W = 1$ の $1/10$ である 0.1 に固定する。

裸のフォノンの非調和ポテンシャル

まず、計算対象となる裸のフォノンの非調和ポテンシャルから説明する。図 4.1 は $V(Q/Q_0) = \alpha(Q/Q_0)^2 + \beta(Q/Q_0)^4$ で書かれる非調和ポテンシャルを表している。 α と β の値を変化させる事で複数の非調和ポテンシャルを表す事が出来、特に $\alpha < 0$ かつ $\beta > 1$ の場合に非調和二重井戸型ポテンシャルが描かれる。本研究では $\beta = 1$ に固定して、 -7 から $+5$ の α の場合を議論する。(a) はこれらの非調和ポテンシャルの形状を示しており、また (b)-(e) では特徴的な非調和ポテンシャルを、非調和フォノンのエネルギーレベルも含めて表している。それぞれ底の平らな一重井戸型ポテンシャル (b)、浅い二重井戸型ポテンシャル (c)、深い二重井戸型ポテンシャル (d)、更に深い二重井戸型ポテンシャル (e) に対応する。調和振動子的なポテンシャルの違いの観点から、 α がより大きな負の値である程に、強い非調和性が示される。調和ポテンシャルの場合、フォノンのエネルギーレベルは等間隔に並ぶが、この非調和ポテンシャルでは非等間隔である。ポテンシャルの井戸が深くなる程に、フォノンのエネルギーレベルは低エネルギー側に落ち込んで行く。(d) では、フォノンの基底状態と第一励起状態のエネルギーレベルが二重井戸に落ち、井戸の深まりとともに近接し、擬縮退になっているのが示される。また (e) では更に深い井戸の為、第二励起状態と第三励起状態も二重井戸に落ち、エネルギーレベルを近づけているのが見られる。深い二重井戸で見られる、この様な 2 エネルギーレベルで 1 セットの擬縮退的振る舞いは、二重井戸を 2 つの単一井戸の系としてとらえ、各井戸に 1 エネルギーレベル $|L\rangle$ 、 $|R\rangle$ が詰まった問題と認識出来る。これは Yu、Anderson らの提示する有効二準位系³⁴⁻³⁷⁾ と良く対応付けられる。

格子揺らぎ

図 4.2 はいくつかの非調和ポテンシャルにおける格子揺らぎ $\sqrt{\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0}$ の電子-フォノン相互作用 g 依存性を示す。 $\beta = 1$ に固定の上、いくつかの α で作られる非調和ポテンシャルに対し、ある温度

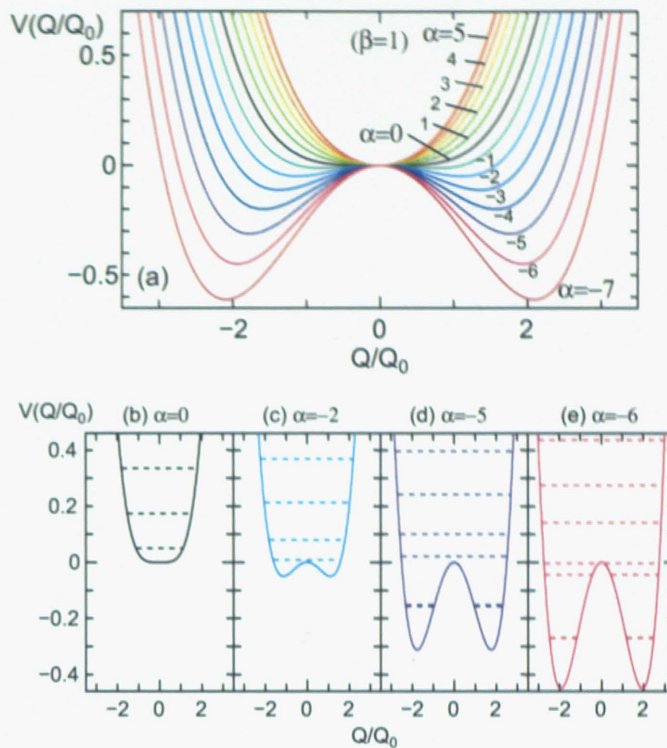


図 4.1 計算対象となる裸のフォノンの非調和ポテンシャル。 $V(Q/Q_0) = \alpha(Q/Q_0)^2 + \beta(Q/Q_0)^4$ で書かれる非調和ポテンシャルを描いている。 $\beta = 1$ に固定し、 -7 から $+5$ の α の場合を示した。(a) はこれらの非調和ポテンシャルの形状を示しており、また (b)-(e) では特徴的な非調和ポテンシャルを、非調和フォノンのエネルギーレベルも含めて示した。それぞれ底の平らな一重井戸型ポテンシャル (b)、浅い二重井戸型ポテンシャル (c)、深い二重井戸型ポテンシャル (d)、更に深い二重井戸型ポテンシャル (e) である。 α がより大きな負の値である程に、強い非調和性が示される。(d) では、フォノンの基底状態と第一励起状態のエネルギーレベルが非常に近く、擬縮退になっている。即ち、Yu、Anderson らの提示する有効二準位系に対応する。³⁴⁻³⁷ また (e) では更に深い井戸の為、第二励起状態と第三励起状態も二重井戸に落ち、エネルギーレベルが比較的近い。

$T = 0.0025$ の場合の振る舞いを示している。格子揺らぎの振る舞いは、大まかに分けて、非調和性が小さい場合 ($\alpha \lesssim -2$) と大きい場合 ($\alpha \gtrsim -3$)、特別なポテンシャルの場合 ($\alpha = -5, -7$) で区別される。非調和性が小さい場合、 g の増大に対して $\sqrt{\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0}$ は緩やかに増大し、二解共存領域を示した後、一次関数的な増加の振る舞いを示す。この様な振る舞いは、調和フォノンの場合に低温のホルスタイン模型やハバード・ホルスタイン模型で示された一次転移のそれに近い。この一次転移は後述の物理量を参照するに、バイポーラロニック一次転移であると言える。二解共存領域は α が大きい程、つまり調和振動的なポテンシャルである程に広い。これは、非調和性 (α) が一次転移の抑制の効果として働いているものとみなせる。また二解共存領域の示される g の値は α が大きい程、大きくなる。一方、非調和性が大きい場合、 g の増大に対し $\sqrt{\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0}$ は比較的急速な増大を示し、緩やかなクロスオーバーを描いた後、最終的に一時間数的な増大の傾向となる。小さな g における $\sqrt{\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0}$ の増大は、 α が小さい程に顕著であり、これは非調和性が小さい場合にも言える。この振る舞いは、調和フォノンの場合に高温で示されたクロスオーバーのそれに近く、非調和性によって転移が消失した事を示す。さ

て、 $\alpha = -5, -7$ では上記に類似しない振る舞いが小さな g で示される。通常、 g の増大に対して緩やかなカーブで描かれる $\sqrt{\langle Q^2 \rangle} / \langle Q^2 \rangle_0$ の増大が示されるが、 $\alpha = -5, -7$ では、殆ど増減無し、もしくは g 増大に対して減少の振る舞いが示される。本研究では、格子揺らぎの異常については解答を設ける事を避けたいが、この $\alpha = -5, -7$ で何かしらの異常物性の可能性が考えられる事を強調したい。実際、これらの非調和ポテンシャルでは、系統性の異なる重い電子状態の兆候が見付かった (図 4.7)。なお、 α の値に応じて $\sqrt{\langle Q^2 \rangle} / \langle Q^2 \rangle_0$ の $g = 0$ における切片の値が異なるが、これは裸のポテンシャルの基底振幅と対応付ける事が出来る。即ち大きな α では底が鋭い為、振幅は小さく、また小さな α では二重井戸の底を飛び移る、ラットリング的な、あるいはトンネリング的な大きな振動・揺らぎが考えられる。

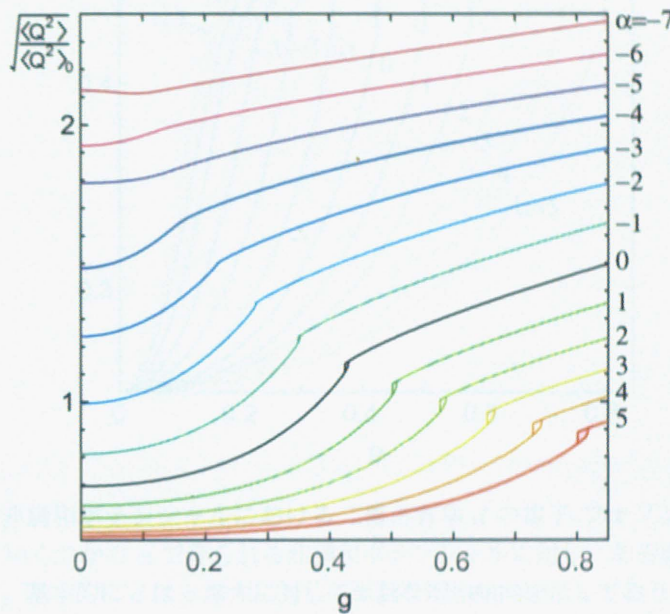


図 4.2 いくつかの非調和ポテンシャルにおける格子揺らぎ $\sqrt{\langle Q^2 \rangle} / \langle Q^2 \rangle_0$ の電子-フォノン相互作用 g 依存性。 $\beta = 1$ に固定の上、いくつかの α で作られる非調和ポテンシャルに対し、ある温度 $T = 0.0025$ の場合の振る舞いを示す。非調和性が小さい場合 ($\alpha \lesssim -2$)、 α が大きい程に広い二解共存領域が示され、また格子揺らぎの振る舞いは、調和フォノンの場合に低温のホルスタイン模型やハバード・ホルスタイン模型で示された一次転移のそれに近い。非調和性が大きい場合 ($\alpha \gtrsim -3$)、二解共存領域は消失し、緩やかなクロスオーバーとなる。この振る舞いは、調和フォノンの場合に高温で示されたクロスオーバーのそれに近い。これらの振る舞いは、非調和性によって一次転移が抑制されている事を意味する。 $\alpha = -5, -7$ では、小さな g で格子揺らぎの g 非依存性、もしくは g 増大に対して減少の振る舞いが示される。この $\alpha = -5, -7$ で何かしらの異常物性の可能性が考えられる。

二重占有率

図 4.3 は温度 $T = 0.0025$ の場合のいくつかの非調和ポテンシャルにおける二重占有率 d の電子-フォノン相互作用 g 依存性を示す。二重占有率はこれまでの模型で示された様に、 g 増大に対して単調な増加傾向を示す。相互作用無しの $g = 0$ でポーラロンの電子状態を意味する $d = 0.25$ から始まり、下向き凸のカーブを描くような増大の後、 α に応じて選択的に二解共存領域 / クロスオーバーを示し、上向き凸のカーブとともに、バイポーラロンの電子状態を意味する $d = 0.5$ に漸近する。 $\alpha \gtrsim -2$ の非調和性が小さ

い場合に二解共存領域が現れ、 α が小さい程にその領域は狭まる。また $\alpha \lesssim -3$ の非調和性が大きい場合にこれが消失、クロスオーバーとなる。小さな g で現れる下向き凸のカーブは α が小さい程に急峻な振る舞いを示しており、非調和フォノンによってパイポーラロニック電子状態が安定的に形成されているのが見て取れる。 g 増大による d の増大は、電荷揺らぎ ($\langle (\hat{n}_i - \langle \hat{n}_i \rangle)^2 \rangle = 2d$) への増強の効果と、局所磁気モーメント ($s_i^2 = 3(1 - 2d)/4$) への抑制の効果に関連する。次はこれらの性質を調べてみる。

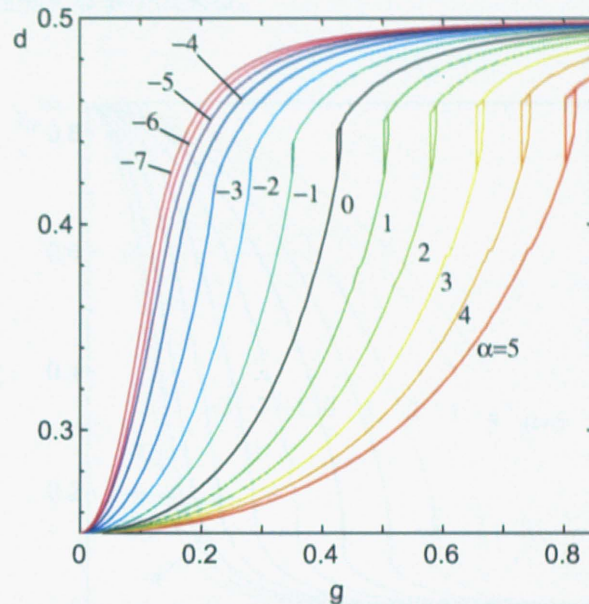


図 4.3 いくつかの非調和ポテンシャルにおける二重占有率 d の電子-フォノン相互作用 g 依存性。 $\beta = 1$ に固定の上、いくつかの α で作られる非調和ポテンシャルに対し、ある温度 $T = 0.0025$ の場合の振る舞いを示す。基本的に d は g 増大に対して単調な増加傾向を示しており、また α が小さい程、小さな g で顕著な変化が現れる。大きな g でグラフは α で記述される非調和性に依って異なる特徴を示し、 $\alpha \gtrsim -2$ の非調和性が小さい場合に二解共存領域が現れ、 $\alpha \lesssim -3$ の非調和性が大きい場合にこれが消失、クロスオーバーが示される。

局所スピン感受率、局所電荷感受率

図 4.4、図 4.4 はそれぞれ局所スピン感受率 χ_s^{loc} 、局所電荷感受率 χ_c^{loc} の温度 $T = 0.0025$ における電子-フォノン相互作用 g 依存性を示す。局所スピン感受率は g 増大に対して単調減少関数であり、また局所電荷感受率は単調増大関数である。これらは二重占有率 d から予想される振る舞いである。ポーラロニック-パイポーラロニック状態間の二解共存領域（一次転移） / クロスオーバーは、およそ $\alpha \sim -3$ を境に分かれており、その周辺の振る舞いは上記のグラフで述べてきたそれに準じている。小さな g に広がるポーラロニックな電子状態では、 g 増大に対してこれらの感受率は大きく変化を示し、局所スピン感受率は上向きに凸の減少を、局所電荷感受率は下向きに凸の増大を示す。また、 $g = 0$ におけるそれぞれの値は、局所スピン感受率が $\chi_s^{\text{loc}} \sim 0.8$ 、局所電荷感受率は $\chi_c^{\text{loc}} \sim 0$ である。一方、大きな g に広がるパイポーラロニックな電子状態では、ポーラロニックな電子状態で見られた感受率の顕著な変化は見られず、局所スピン感受率は $\chi_s^{\text{loc}} \rightarrow 0$ 、局所電荷感受率は $\chi_c^{\text{loc}} \rightarrow \sim 100$ の一定値への漸近を示す。これら 2 つの相の $g = 0$ 及び $g \rightarrow \infty$ の値は α に殆ど依存せず、また局所電荷感受率の増強は、後述の温度依存性で

顕著に示される。 α による依存性は、二解共存領域 / クロスオーバーの起きる g の値に顕著に影響している。さて、両感受率のスケールに注目したい。グラフ中の最大値は局所スピン感受率で $\chi_s^{\text{loc}} \sim 0.8$ 、局所電荷感受率 $\chi_c^{\text{loc}} \sim 100$ であり、圧倒的に後者が大きいのが分かる。これは電荷揺らぎの支配性を意味しており、非調和フォノンにおけるポーラロニック状態-バイポーラロニック状態の推移がスピン揺らぎに（相対的に）殆ど依存しない事を意味している。即ち、ホルスタイン模型の場合と同様に、バイポーラロニック転移前後の性質を理解する事が出来る。

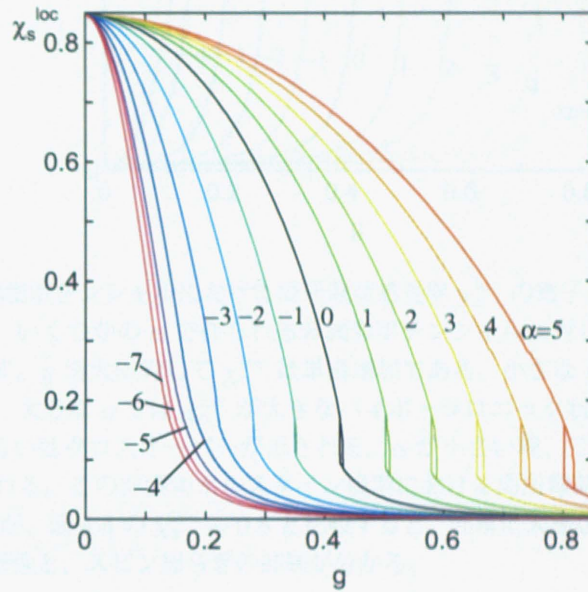


図 4.4 いくつかの非調和ポテンシャルにおける局所スピン感受率 χ_s^{loc} の電子-フォノン相互作用 g 依存性。 $\beta = 1$ に固定の上、いくつかの α で作られる非調和ポテンシャルに対し、ある温度 $T = 0.0025$ の場合の振る舞いを示す。 g 増大に対して χ_s^{loc} は単調減少である。小さな g におけるポーラロニック状態で緩やかなカーブの上向き凸を示し、その後、二解共存領域（一次転移）、あるいはクロスオーバーが現れ、大きな g のバイポーラロニック状態で $\chi_s^{\text{loc}} \rightarrow 0$ への漸近を示す。 α が大きい場合、小さな g における減少傾向は比較的緩やかであるが、 α が小さい程、急激な減少へと変化する。この非調和ホルスタイン模型における局所スピン感受率の最大値は、 $g = 0$ のときに $\chi_s^{\text{loc}} \sim 0.8$ である。これは図 4.5 に示す局所電荷感受率の $\chi_c^{\text{loc}} \sim 100$ と比べると、圧倒的に小さな値である。

電子と格子の相関関数

今度は電子と格子の相関について触れてみる。図 4.6 は温度 $T = 0.0025$ 固定の場合における、いくつかの非調和ポテンシャルに対する電子-格子相関関数 σ_{e-l} の電子-フォノン相互作用 g 依存性を示している。 σ_{e-l} は大きな α の場合、つまり非調和性が弱い場合、小さい g の領域に広がるポーラロニック状態では下向き凸の緩やかに増大し、二解共存領域の出現の後、大きな g のバイポーラロニック状態で一次関数的な増大を示す。また非調和性の大きい、小さい α の場合、ポーラロニック状態では一次関数的ともいえる様な急激な σ_{e-l} が示される。クロスオーバーがこの後に現れ、それ以降の大きな g におけるバイポーラロニック状態では一次関数的な振る舞いが示される。特徴的なのは、 σ_{e-l} が α に非常に大きな影

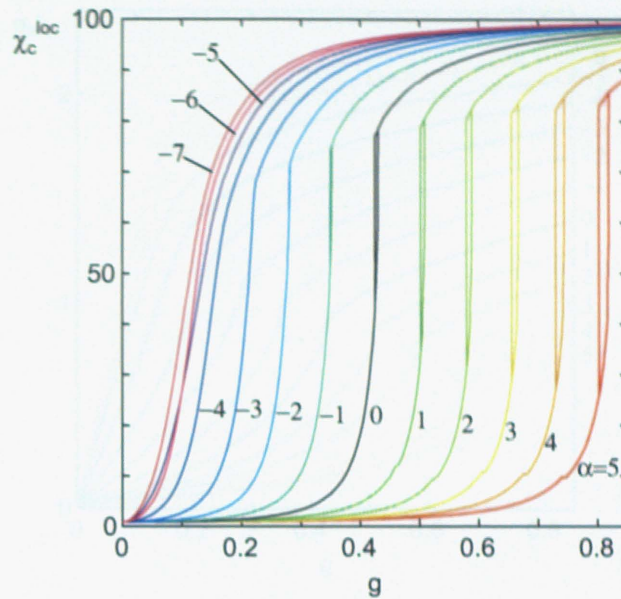


図 4.5 いくつかの非調和ポテンシャルにおける局所電荷感受率 χ_c^{loc} の電子-フォノン相互作用 g 依存性。 $\beta = 1$ に固定の上、いくつかの α で作られる非調和ポテンシャルに対し、ある温度 $T = 0.0025$ の場合の振る舞いを示す。 g 増大に対して χ_c^{loc} は単調増加である。小さな g では χ_c^{loc} の比較的小さなポーラロニック状態、大きな g では χ_c^{loc} が大きなパイポーラロニック状態が存在し、両者の間の g で二解共存領域、あるいはクロスオーバーが示される。 α が小さい程、二解共存領域（クロスオーバー）は小さい g で現れる。この非調和ホルスタイン模型における局所電荷感受率は、 g が大きい場合に $\chi_c^{\text{loc}} \sim 100$ を示すが、図 4.4 の $\chi_s^{\text{loc}} \sim 0.8$ と比較すると、非常に大きな値である事が分かり、即ち顕著な電荷揺らぎの増強と、スピン揺らぎの抑制が分かる。

響を受けている点である。 σ_{e-l} は α が小さい程に（非調和性が強い程に）顕著な増大を示しており、例えば $\alpha = 0$ （底の潰れた一重井戸型ポテンシャル）と $\alpha = -5$ （深い二重井戸型ポテンシャル）では、 g に応じて異なるものの、倍近い、あるいはそれ以上の相関の大きさの差を示している。この事から、非調和効果による極めて強い電子-格子相関の増強の効果を確認する事が出来る。

繰り込み因子

図 4.7 はある温度 $T = 0.0025$ の場合における、いくつかの非調和ポテンシャルにおける繰り込み因子 Z の電子-フォノン相互作用 g 依存性を示す。図 4.7(a) は広い g における振る舞いを示している。大きな α では、 g の増大に対して Z は上向きに凸となる、緩やかな減少を示す。また大きな g では、有限の Z を示すポーラロニック状態 ($g < g_{\text{cr}}$) と $Z \rightarrow 0$ のパイポーラロニック状態 ($g > g_{\text{cr}}$) の間の一次転移を意味する二解共存領域が現れ、それ以上の g ではパイポーラロニック状態の為、 $Z \rightarrow 0$ が示される。上向き凸の振る舞いは、調和フォノンの場合のホルスタイン模型などと類似である。一方、 α が減少すると、二解共存領域の起きる g の減少や領域の縮小の他、 Z の減少傾向の急峻化が現れる。 $\alpha \lesssim -3$ では二解共存領域が消失し、クロスオーバーが示されるが、この周辺を詳しく見てみたい。図 4.7(b) にはクロスオーバー周辺の拡大が示されている。クロスオーバー周辺の Z の g 依存性を見ると、下向き凸の振る舞いを確認する事が出来、即ち $Z \lesssim 0.1$ の小さな繰り込み因子が広い g の領域で示される。ここで $\alpha = -5, -7$

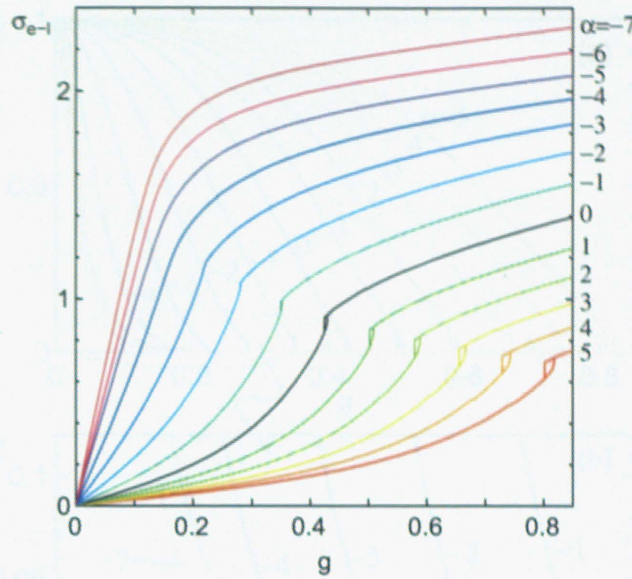


図 4.6 いくつかの非調和ポテンシャルにおける電子-格子相関関数 σ_{e-l} の電子-フォノン相互作用 g 依存性。 $\beta = 1$ に固定の上、いくつかの α で作られる非調和ポテンシャルに対し、ある温度 $T = 0.0025$ の場合の振る舞いを示す。大きな α の場合、小さい g のポーラロニック状態で緩やかな σ_{e-l} の増大、二解共存領域の出現の後、大きな g のバイポーラロニック状態で一次関数的な増大を示す。一方、小さな α の場合、小さい g のポーラロニック状態では、一次関数的ともいえる様な急激な σ_{e-l} が示される。その後、クロスオーバーを経て、大きな g のバイポーラロニック状態で一次関数的な振る舞いが現れる。 σ_{e-l} は α が小さい程に、顕著な増大を示しており、非調和効果による極めて強い電子-格子相関の増強が確認出来る。

の場合に注目したい。上記の格子揺らぎの場合と同じく、 Z でも振る舞いの異常が示される。特に顕著なのは、クロスオーバー周辺の下向き凸の傾きであり、他のポテンシャルの場合と比べてより平坦な形である。この為、より広い g の領域で小さな Z が示される。この様な小さな α の下向き凸の振る舞いは、調和フォノンの場合のホルスタイン模型では見付かっておらず、従って非調和性に起因する現象であると考えられる。ところで、絶対零度における Z^{-1} は電子の有効質量と対応し、即ち小さい Z は電子の有効質量が大きい重い電子状態を記述する。小さな α の場合、特に $\alpha = -5, -7$ の場合は、小さな Z が広い g で示されている為、重い電子状態の可能性が考えられる。ここで示した Z は $T = 0.0025$ の低温のものであり、絶対零度で無い事から直接重い電子状態を議論するものではない。これについては後述の温度依存性の際に議論の補強を試みる。

小さな α で示される Z の下向き凸の振る舞いに関連して、良く似たものが三本らの周期的アンダーソン・ホルスタイン模型でも報告されている (図 1.36)。周期的アンダーソン・ホルスタイン模型では、局所フォノンと結合した f 電子と、 f 電子と伝導電子の混成が記述され、その為、この模型で示される重い電子状態の可能性は、 f 電子の揺らぎ (価数揺らぎ) に強い関連を持つ事が指摘されている。本研究の模型では、 f 電子の記述が無く、非調和フォノンと伝導電子の結合のみが記述される。従って、この模型で示される重い電子状態は、周期的アンダーソン・ホルスタイン模型における f 電子の揺らぎの効果の代替として、非調和効果を用いて実現しているものと考えられる。

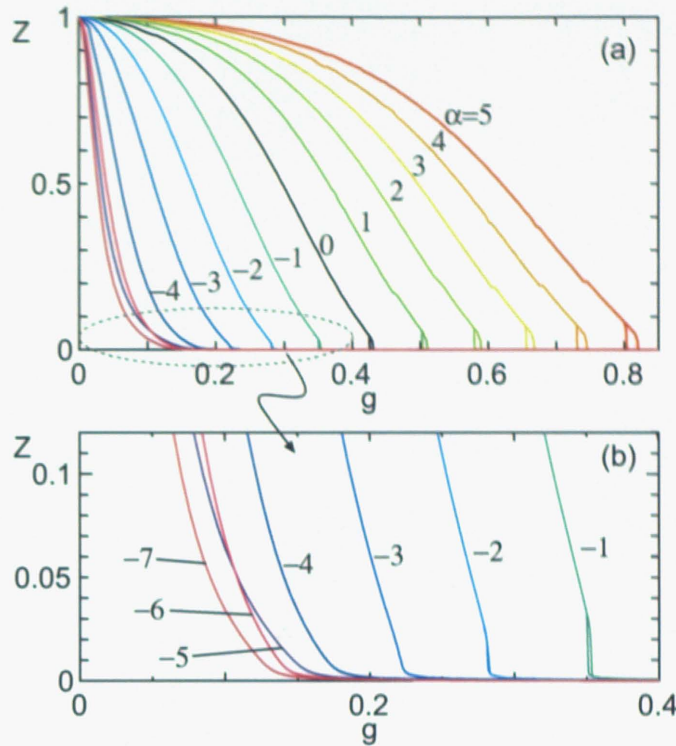


図 4.7 いくつかの非調和ポテンシャルにおける繰り込み因子 Z の電子-フォノン相互作用 g 依存性。 $\beta = 1$ に固定の上、いくつかの α で作られる非調和ポテンシャルに対し、ある温度 $T = 0.0025$ の場合の振る舞いを示す。(a) は $\alpha \leq 5$ の非調和ポテンシャルの全体の振る舞いを示し、また (b) は $\alpha \leq -1$ における小さな Z の拡大を表す。大きな α では、 Z の上向きに凸な g 依存性が描かれ、大きな g の側で二解共存領域（一次転移）の後、パイポーラロニック状態に起因する $Z \rightarrow 0$ が示される。小さな α では、二解共存領域の代わりにクロスオーバーが示されるが、その周辺では $Z \lesssim 0.1$ の小さな Z が示され、また g 増大に対して下向き凸の振る舞いを示す。 $\alpha = -5, -7$ の場合、この下向きの凸が特に平坦であり、広い g の範囲で小さい Z が示される。絶対零度における Z^{-1} は電子の有効質量と対応付け出来る。この振る舞いは、良く似たものが三本らの周期的アンダーソン・ホルスタイン模型でも報告されており、重い電子状態の可能性を意味する。

ここで、より視覚的に Z の振る舞いを議論してみたい。図 4.8 は興味ある小さな Z について、 g - α 平面上に階調表示したものである。重い電子状態は自由電子の $10 \sim 1000$ の有効質量とされる事から、 $10 \leq Z^{-1} \leq 1000$ の領域を青色で示した。また有効質量があまり大きくないと予想される $Z^{-1} < 10$ の領域は濃淡表示の緑色で表す。大きい g で見られる白い領域は $Z^{-1} > 1000$ であり、パイポーラロニック状態と重なりが強い事から準粒子形成の消失が考えられる。また二解共存領域が存在する α については、その端点 g_{c1} と g_{c2} も表示した。比較的大きい $\alpha \gtrsim -3$ までは、二解共存領域の端点 g_{c1} がグラフに一次関数的に分布している。 Z の振る舞いは上向き凸であった為、端点手前 $g \lesssim g_{c1}$ における Z の値は小さくなく、また $g > g_{c2}$ ではパイポーラロニック状態の為、準粒子形成が考えにくい。従ってこの α の領域では、重い電子状態は考えにくい。一方、小さな $\alpha \lesssim -3$ の領域では大きな α の場合とは異なり、クロスオーバー周辺の広い g で青い領域を見る事が出来、重い電子状態の可能性が考えられる。前述した様に、この大きな繰り込みの効果は $\alpha = -5$ 及び -7 の場合に特に顕著であり、 $\alpha \sim -6$ よりも広い g の領

域が青色に染まっている。この $\alpha \sim -6$ の非系統性に関しては後述の有限温度計算で簡単に触れるが、低温におけるバイポーラロン一次転移の存在に関連するものである。

なお、二解共存領域内では Z が大きい解の場合のみ表示している。また二解共存領域の端点 g_{c2} よりも g が大きい側に僅かな青色の領域が見えるが、これは数値的に $Z^{-1} \lesssim 1000$ が残っている為である。伝導電子の有効質量に直接関連する絶対零度の場合などには、この領域はより狭く表示されるか、もしくは消失する。

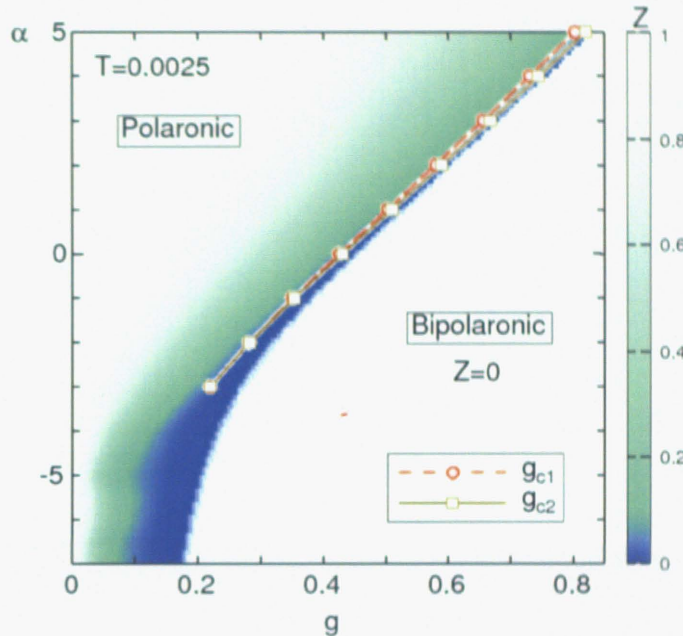


図 4.8 非調和ホルスタイン模型における、温度 $T = 0.0025$ の場合の繰り込み因子の分布。興味ある小さな Z について、 g - α 平面上に階調表示した。一般に言われる重い電子状態に関連する $10 \leq Z^{-1} \leq 1000$ の領域を青色で、有効質量の軽い $Z^{-1} < 10$ の領域を緑色で、大きい g で見られる $Z^{-1} > 1000$ の（準粒子形成の消失が考えられる）領域は白色で示した。 $\alpha \gtrsim -3$ については二解共存領域が存在しており、その端点 g_{c1} と g_{c2} も表示した。大きい α では青色が殆ど無く、重い電子状態は考えにくい。一方、小さい α ではクロスオーバー周辺に広い青色の領域が見られ、重い電子状態が期待される。特に $\alpha = -5$ と -7 の周辺では顕著な青色領域の広がりが確認出来る。

温度依存性とバイポーラロニック一次転移の相図

今度は非調和ホルスタイン模型の温度依存性を調べてみたい。図 4.9 はいくつかの物理量の電子-フォノン相互作用 g 依存性であり、 $T = 0.0005, 0.0015, 0.0025, 0.0040$ の 4 つの温度の依存性を示してある。物理量は格子揺らぎ $\sqrt{\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0}$ 、繰り込み因子 Z 、二重占有率 d 、局所スピン感受率 χ_s^{loc} 、局所電荷感受率 χ_c^{loc} 、電子-格子相関関数 σ_{e-l} を表示した。図では、特徴的な非調和ポテンシャルとして、それぞれ $\alpha = 0, -2, -5$ ($\beta = 1$ に固定) の場合を示している。非調和性が比較的弱い $\alpha = 0$ 及び -2 の場合では、それぞれの物理量の大きな g 周辺の依存性に、低温では二解共存領域（一次転移）が、高温では緩やかなクロスオーバーが確認出来る。この振る舞いは調和ホルスタイン模型のバイポーラロニック一次転移のそれと定性的に共通であり、同じ様に理解する事が出来る。二解共存領域の大きさに注目すると、

$\alpha = 0$ よりも非調和性が強い $\alpha = -2$ の方が、よりその範囲 $|g_{c2} - g_{c1}|$ が小さい事が分かり、非調和性によるバイポーラロニック一次転移の抑制の効果が予想される。この抑制効果の詳細は、次の g - T 相図 (図 4.10) で触れる。一方、非調和性が大きい $\alpha = -5$ の場合では、温度によらず二解共存領域は確認されない。その代わり、ほんの僅かに温度に影響されるクロスオーバーのみが示される。 $\alpha = -5$ のクロスオーバーは、より低温でも存在が確認されており (図 4.12)、非調和性による非常に強いバイポーラロニック一次転移の抑制の効果が考えられる。

殆どの物理量の g 依存性は温度固定の場合で示したグラフの振る舞いに準拠している。その中でも特徴的な振る舞いが見られる事から、繰り込み因子 Z と局所電荷 (スピン) 感受率 χ_c^{loc} (χ_s^{loc}) を注目する。 $\alpha = -5$ における Z の温度依存性は、クロスオーバー周辺の広い領域で現れるが、その変化はほんの僅かである。その振る舞いは温度によらず、下向き凸であり、また非常に広い g のパラメータ領域で小さな Z が示される。この事から、より低温の Z (ひよっとすると絶対零度) でも、 $\alpha = -5$ の非調和ポテンシャルではクロスオーバーであり、その周辺の Z の g 依存性が下向きに凸の振る舞いを維持している可能性が考えられ、ひいては非調和フォノンの場合の重い電子状態を示しているとの考えが持てる。なおクロスオーバーが現れる高温での $\alpha = 0, -2$ を見ると、クロスオーバー周辺の狭い領域で、僅かに下向き凸の小さな Z が示されている。これはクロスオーバー周辺の強い繰り込みの効果を示唆している。局所電荷感受率 χ_c^{loc} を見ると、 g 増大に伴って急激な増大が示されており、高温である程、劇的な変化が現れているのが分かる。特に大きな値が示されるのは、 g が大きな領域に存在するバイポーラロニックな電子状態である。 α の値に応じて、 χ_c^{loc} の振る舞いは定性的に若干変化するが、定量的に見るとおおよそ共通であり、寧ろ温度 T に強い異存を示す。強い温度依存の振る舞いは、調和フォノンの場合におけるホルスタイン模型でも見られており、温度 T 依存性のバイポーラロニック解の振る舞いでは、 $\chi_c^{\text{loc}} \propto 1/T$ のキュリー則的なものが示されている。一方、局所スピン感受率 χ_s^{loc} では温度依存性による定量的な変化は殆ど確認出来ず、またその大きさを χ_c^{loc} と比べるとかなり小さい。この点も調和フォノンの場合のホルスタイン模型と同様である。従って、非調和フォノンの場合のバイポーラロニック一次転移でも同様に、電荷揺らぎが支配的であり、相対的にスピンの揺らぎの影響が殆どない状態である事が理解出来る。

ここで、非調和フォノンの場合のバイポーラロニック一次転移について、もう少し詳細な温度依存性を議論するべく、相図を調べてみた。図 4.10 は電子-フォノン相互作用 g -温度 T 平面上に、二解共存領域の端点 g_{c1}, g_{c2} をプロットしたバイポーラロニック一次転移点の相図である。相図は二解共存領域が確認された特徴的な非調和ポテンシャル $\alpha = 0$ と $\alpha = -2$ ($\beta = 1$ 固定) のそれぞれに対して用意した。 $g < g_{c1}$ ではポーラロニックな電子状態であり、 $g > g_{c2}$ ではバイポーラロニックな電子状態となる。また $g_{c1} \geq g \geq g_{c2}$ の二解共存領域ではポーラロニックな電子状態とバイポーラロニックな電子状態が、安定状態と準安定状態の形で共存しており、これらの安定状態は一次転移点で切り替わる。端点 g_{c1} と g_{c2} は、温度の増大に対してそれぞれ僅かに減少の傾向と大きな減少を示し、臨界温度 T_{cr} で一致する。臨界温度 T_{cr} より高温では、各電子状態が滑らかなクロスオーバーによって接続される。この端点の振る舞いは、 $\alpha = 0$ 及び -2 のそれぞれの場合で同じであり、また調和フォノンの場合のホルスタイン模型における端点の振る舞いや、ハバード模型におけるモット一次転移の相図との形状の共通性を見出す事が出来る。これを理由に、予想される一次転移曲線を一点鎖線として図に加えた。一次転移点は絶対零度で g_{c2} より始まり、臨界温度 T_{cr} の g_{cr} で消滅し、またモット一次転移の相図との類似性から下向きに凸の振る

舞いが予想される。

上記でもいくつかの物理量で指摘したが、非調和性の影響によるバイポーラロニック一次転移の抑制の効果が考えられる。この効果は、この相図で示される二解共存領域の範囲からも確認出来る。非調和性が比較的弱い $\alpha = 0$ の場合、共存領域の g の幅は最も大きい所で約 $|g_{c2} - g_{c1}| \sim 0.028$ 、臨界温度は $T_{cr} \sim 0.004$ である。一方、これより非調和性が強い $\alpha = -2$ では、 $|g_{c2} - g_{c1}| \sim 0.019$ 、 $T_{cr} \sim 0.003$ であり、非調和性による共存領域の収縮が見られる。

非調和性のバイポーラロニック一次転移への影響を詳しく議論するため、一次転移臨界点の α 依存性を見てみたい。図 4.11 は三軸を電子-フォノン相互作用 g 、非調和性を示すファクター α 、温度 T とした三次元プロットであり、各 α に対するバイポーラロニック一次転移の臨界点 g_{cr} 、 T_{cr} を示している。臨界点は図 4.10 の様な g - T 相図から決定した。まず $\alpha \gtrsim -2$ の弱い非調和ポテンシャルの場合を見ると、一次関数的な臨界温度 T_{cr} が予想され、また g_{cr} を示す射影も直線的である。この様な系統的振る舞いから打って変わり、 $\alpha \sim -3$ 周辺では、臨界温度 T_{cr} の急激な減少傾向が現れる。 $\alpha \sim -5$ では更にこれが顕著になり、バンド幅の $1/10000$ オーダーの低温でも一次転移が確認されなくなる。また $\alpha \lesssim -3$ の g_{cr} の振る舞いについては、 $\alpha \gtrsim -2$ の直線的な振る舞いから転じて、折れ曲がった様な射影が確認できる。この結果から、非調和性によるバイポーラロニック一次転移への抑制の効果を確認でき、加えて非調和ポテンシャルの状況に応じて効果の大きさが異なる事が分かる。

さて、 α によって異なる抑制効果の理由を考えてみたい。裸のフォノンのポテンシャル (図 4.1) を思い出すと、 $\alpha \gtrsim -2$ のポテンシャルは比較的調和的であり、フォノンの基底状態のエネルギーレベルは二重井戸に落ち込んでいないのが確認出来る。一方、これよりも非調和性が大きい $\alpha \lesssim -3$ では、エネルギーレベルは二重井戸に落ち込み始めており、特に $\alpha = -5$ では基底状態と第一励起状態とが擬縮退を示している。こうしたエネルギーレベルの二重井戸への落ち込みの様子は、抑制効果に変化が表れる α の値と良く対応している様に思われる。この事から、二重井戸による励起エネルギーの顕著な変化が、この抑制効果の違いを生み出しているとの予想が出来る。

ここで、より大きな α について触れてみる。 $\alpha = -6$ の裸のフォノンのポテンシャル (図 4.1(e)) は、基底状態と第一励起状態の擬縮退を示す。上記の抑制効果の説明から考えれば、 $\alpha = -6$ でも基底の擬縮退の為、一次転移の消失が予想されるが、実際の結果は異なり、再び一次転移が見付かっている。この現象の説明の為、改めて図 4.1(e) に注目したい。このポテンシャルでは、基底擬縮退の他、第二、第三励起状態の二重井戸への落ち込みも確認出来、またこれらはエネルギー的に近い状態でもある。この事から $\alpha = -6$ の一次転移は、基底の擬縮退ではなく、より上位の励起状態に起因するものと考えられる。

なお図に表していないが、 $\alpha = -7$ でも一次転移の消失 (計算温度で見付からない) が確認された。 $\alpha = -7$ の裸のフォノンは、第二、第三励起状態が深い二重井戸の影響から、擬縮退を示しており、これが $\alpha = -5$ の様な非常に強い一次転移温度の抑制 (消失) の効果となったものと考えられる。しかしながら、この様な極端な非調和ポテンシャルは非現実的であると考えられるので、現実に現れる物性には本質的で無い事に留意したい。

最後に 4.11 の $\alpha = -6$ で示された、一次転移の再出現について簡単に触れつつ、本章を締めくくりたい。図 4.12 は $\alpha = -5, -5.5, -6$ のそれぞれについて、典型的な物理量である二重占有率 d の電子-フォノン相互作用 g 依存性を示しており、また温度依存性として $T = 0.0003, 0.0004, 0.0005$ の 3 つの低温

のグラフを表している。 $\alpha = -5$ では計算範囲の低温ではバイポーラロニック一次転移が確認出来ず、表示の最低温度である $T = 0.0003$ ではクロスオーバーのみが示される。一方、これよりも非調和性が強い $\alpha = -5.5, -6$ を見ると、 $T = 0.0003$ 及び、 0.0004 の低温の場合に限定して二解共存領域が確認でき、一次転移が考えられる。他のバイポーラロニック一次転移と同様に、温度の増大による二解共存領域の縮小と、 $T = 0.0005$ のクロスオーバー化から、相当低温に臨界温度を持つ一次転移が考えられる。 $\alpha = -5$ の場合のみ一次転移が極端な抑制効果を受けるのは非系統的に見えるが、これは恐らく上述の様に、特定の非調和ポテンシャルにおける擬縮退の影響であると考えられる。

4.3 非調和ホルスタイン模型、まとめ

この章では、非調和ホルスタイン模型を導入し、いくつかの裸の非調和ポテンシャルの場合を対象に、厳密対角化法を組み合わせた動的平均場理論を用いて、ハーフフィリング、正常状態、有限温度における模型の特性を議論した。

非調和性が弱いポテンシャルでは、大きな電子-フォノン相互作用 g の領域で顕著な特徴が示された。低温ではポーラロニックな電子状態とバイポーラロニックな電子状態の二つの解が共存する領域が現れ、ポーラロニック-バイポーラロニック一次転移が示された。また高温では二解共存領域は消失し、二つの解を緩やかに接続するクロスオーバーが示される。非調和性が弱い場合のバイポーラロニック一次転移は、調和フォノンの場合のホルスタイン模型で得られたものと、定性的に共通に議論する事が出来る。ポテンシャルの非調和性が強まると、様々な影響が現れ、例えば電子と格子の相関が強まる事で、格子揺らぎの顕著な増大が確認された。非調和性はバイポーラロニック一次転移の抑制の効果として働いており、一次転移の臨界温度の低下や、二解共存領域の収縮が確認された。抑制の効果は裸の非調和フォノンの励起エネルギーと良く対応しており、ある一定の二重井戸の深さを境に、より強力な抑制効果が現れる。興味深いのは基底擬縮退の非調和ポテンシャルの場合であり、計算範囲の低温（バンド幅の $1/10000$ オーダー）でも一次転移は確認出来ず、広いパラメータ領域のクロスオーバーのみが確認された。

特に顕著な結果として、繰り込み因子の振る舞いに見られる、重い電子状態の可能性が見付かった。この重い電子状態は、調和フォノンの場合を記述するホルスタイン模型では現れない。有効質量の増大の兆候は、クロスオーバー周辺のパラメータ領域で強く現れる。非調和性が強い場合、クロスオーバーは低温でより広く分布し、重い電子状態の傾向が強い。特に一次転移が消失する、基底擬縮退の非調和ポテンシャルの場合、非常に広いパラメータ領域で重い電子状態が考えられる。この非調和ポテンシャルは、Yu、Anderson らが示唆する強い電子-格子間相互作用に起因する有効二準位系に良く対応するものであり、同系で指摘される重い電子状態の裏付けとも言える。また良く似た繰り込み因子の振る舞いが三本らによる周期的アンダーソン・ホルスタイン模型でも見付かっている。

強い g に起因する重い電子状態は、Yu、Anderson ら^{34,35)}、松浦、三宅ら^{36,37)} により相互作用の有効的な取扱いを通じて議論されており、また楠瀬ら⁸⁸⁾ によるホルスタイン模型の数値的取扱いからも議論されている。楠瀬らの研究では、 g が強い程、近藤温度 T_K が増強され、それに伴い有効質量（電子とイオンの質量比）が増大する重い電子状態が示されている。一方、本研究がホルスタイン模型で示した Z の g 依存性は上向き凸の振る舞いであり、また小さな Z が示される領域は、バイポーラロニック一次転移が起きる手前の僅かな領域しか存在していない。更に、その領域ですら、重い電子状態を記述するのに十分

な Z の小ささであるとは言えない。つまり本研究と楠瀬らの結果の相違点は、バイポーラロニック一次転移に絡む、重い電子状態の有無であり、この点の理論の焼き直しの点に本研究の意義が見出される様に思われる。本研究では非調和フォノンの場合のホルスタイン模型を議論し、十分非調和性が強い場合、特に二重井戸へのエネルギーレベルの落ち込みによる縮退の場合において、重い電子状態が顕著に現れる事を示した。また三本らの周期的アンダーソン・ホルスタイン模型では、本研究に良く似た Z の g 依存性が示されており、重い電子状態が考えられる。ここから、強い電子-格子間相互作用に起因する重い電子状態は、 g の効果だけでは実現せず、何か他の揺らぎの協力的な作用が重要ではないかと予想される。恐らく、周期的アンダーソン・ホルスタイン模型では f 電子の揺らぎの効果がこれにあたり、また本研究の非調和ホルスタイン模型の場合は、基底縮退による有効二準位系の電荷的な揺らぎが、これを与えたのではないかと考える。

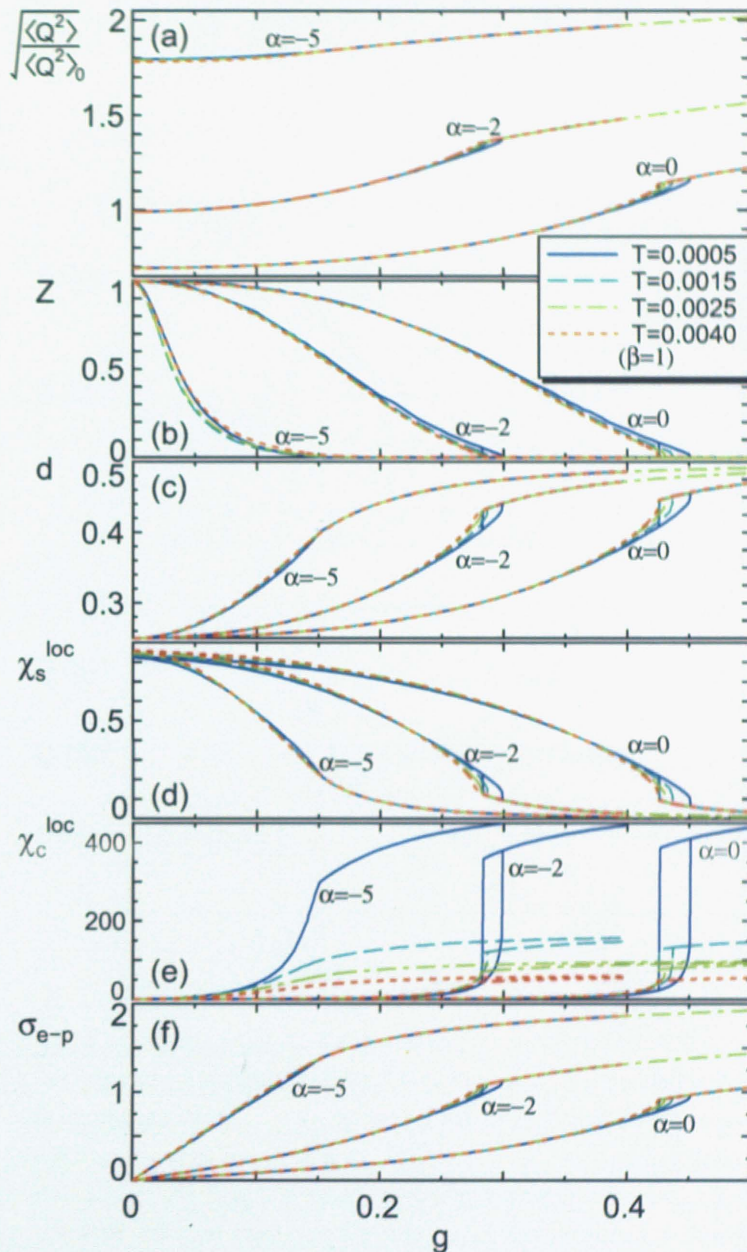


図 4.9 いくつかの物理量の電子-フォノン相互作用 g 依存性、及び温度 T 依存性。 $\beta = 1$ 固定、 $\alpha = 0, -2, -5$ より作られる 3 つの特徴的な非調和ポテンシャルに対し、 $T = 0.0005, 0.0015, 0.0025, 0.0040$ の 4 つの温度の依存性を示した。物理量は上からそれぞれ、(a) 格子揺らぎ $\sqrt{\langle Q^2 \rangle} / \sqrt{\langle Q^2 \rangle_0}$ 、(b) 繰り込み因子 Z 、(c) 二重占有率 d 、(d) 局所スピン感受率 χ_s^{loc} 、(e) 局所電荷感受率 χ_c^{loc} 、(f) 電子-格子相関関数 σ_{e-p} を表している。比較的大きい側の $\alpha = 0, -2$ では二解共存領域が示され、温度増大に伴う領域の収縮と、高温におけるクロスオーバー化が見られる。一方、 $\alpha = -5$ では計算範囲の温度領域で二解共存領域が確認出来ず、僅かに温度に影響されるクロスオーバーのみが示される。

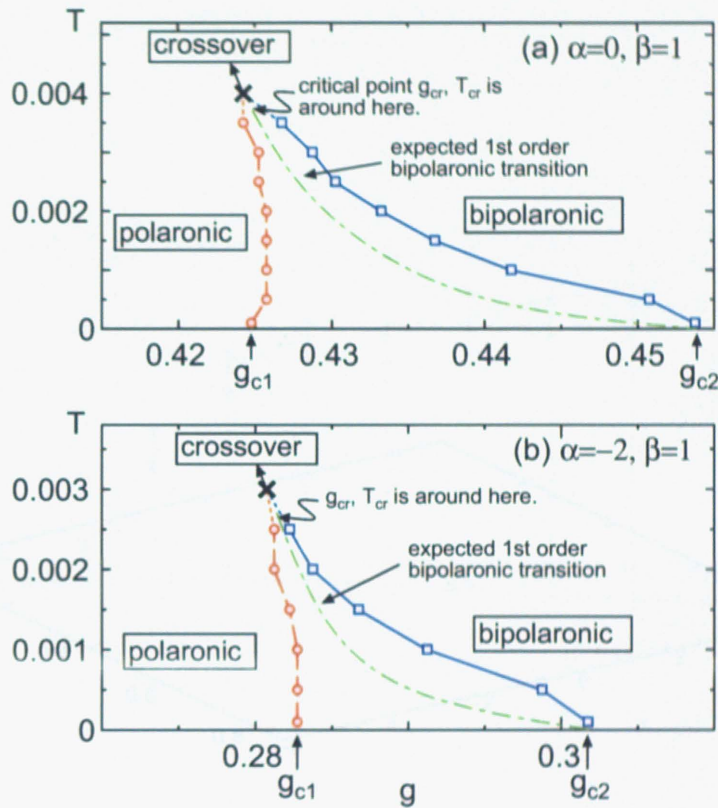


図 4.10 非調和ホルスタイン模型におけるバイポーラロニック一次転移の相図。 $\beta = 1$ 固定の場合の、(a) $\alpha = 0$ 及び (b) -2 で書かれる特徴的な非調和ポテンシャルについて、電子-フォノン相互作用 g -温度 T 平面上に、二解共存領域の端点 g_{c1} , g_{c2} をプロットしてある。電子状態は $g < g_{c1}$ ではポーラロニック、 $g > g_{c2}$ ではバイポーラロニックであり、 $g_{c1} \geq g \geq g_{c2}$ の二解共存領域ではポーラロニックな電子状態とバイポーラロニックな電子状態が、安定状態と準安定状態の形で共存している。安定状態と準安定状態は一次転移点で切り替わるが、これについては予想される一次転移曲線を一点鎖線として図に加えた。 $\alpha = 0$ の共存領域は、より非調和性の大きい $\alpha = -2$ のそれと比べて、その範囲が g 的にも温度的にも収縮しているのが確認できる。これは非調和性によるバイポーラロニック一次転移への抑制の効果を示している。

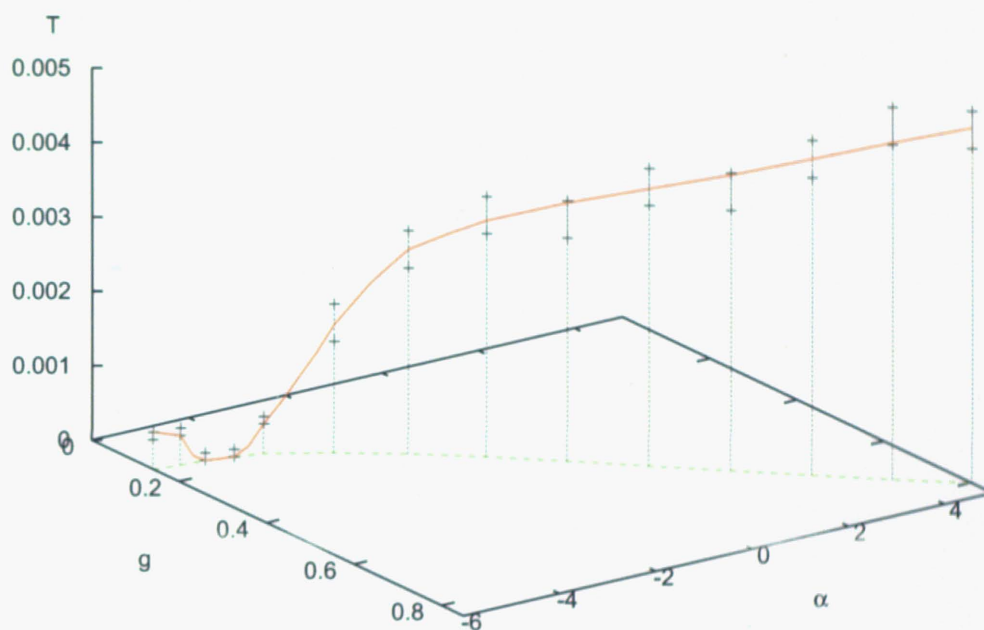


図 4.11 非調和ホルスタイン模型で示される、パイポーラロニック一次転移の推移。電子-フォノン相互作用 g 、非調和性を示すファクター α 、温度 T の三軸を設け、各 α に対するパイポーラロニック一次転移の臨界点 g_{cr} 、 T_{cr} を表した。臨界点は図 4.10 の様な g - T 相図から決定するが、特に T_{cr} は明確な点を決定するのが困難である為、二解共存領域の確認出来る温度とクロスオーバーとなる温度を用い誤差バーの形で議論する。また図中の g - α 平面上の破線は、 g_{cr} を認識する為の射影である。 $\alpha \gtrsim -2$ の弱い非調和ポテンシャルでは、一次関数的な臨界温度 T_{cr} が予想され、また g_{cr} を示す射影も直線的である。 $\alpha \sim -3$ 周辺では、臨界温度 T_{cr} の急激な変化が起こり、 $\alpha \sim -5$ ではバンド幅の $1/10000$ オーダーの低温でも一次転移が確認されなくなる。その後、 $\alpha \sim -6$ で再び一次転移が現れる。これらの異常の際、 g_{cr} は $\alpha \gtrsim -2$ の直線から転じて、折れ曲がった様な射影を示す。

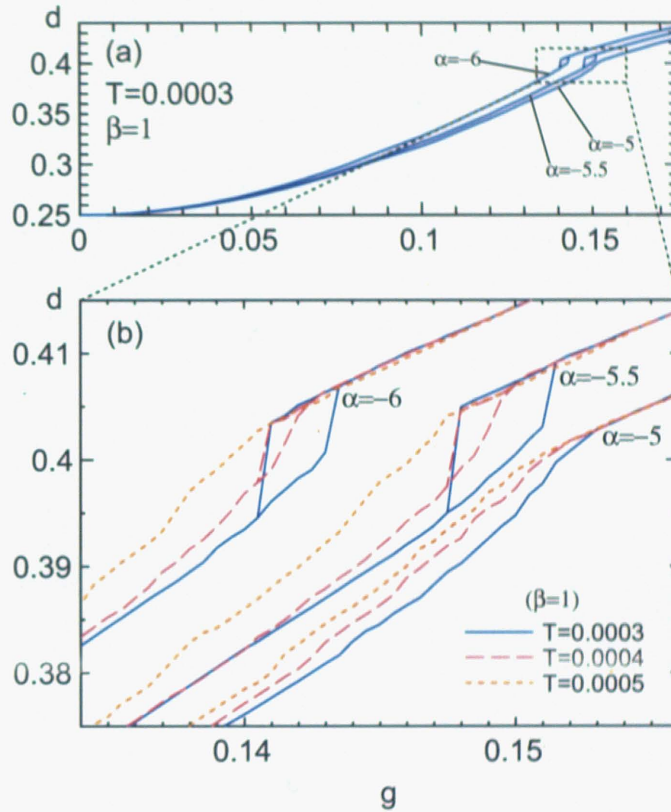


図 4.12 小さな α における一次転移の可能性。 $\beta = 1$ 固定、 $\alpha = -5, -5.5, -6$ のそれぞれについて、典型的な物理量である二重占有率 d の電子-フォノン相互作用 g 依存性を示す。(a) では $T = 0.0003$ における d の振る舞いを広い g の範囲で表示しており、また (b) では二解共存領域周辺における拡大を、 $T = 0.0003, 0.0004, 0.0005$ の 3 つの低温依存性とともを示した。 $\alpha = -5$ では計算範囲の低温で二解共存領域が確認出来ず、非常に強いパイポーラロニック一次転移の抑制の効果、あるいは一次転移の破壊が考えられる。一方、これよりも非調和性の大きい $\alpha = -5.5, -6$ では、低温に限定して二解共存領域が確認できる。この結果は、特定の非調和ポテンシャルの場合のみ、一次転移の抑制の効果が強く働く事を意味している。なお表示していないが、 $\alpha \sim -7$ でも計算範囲温度内で一次転移が見つかっていない。強い一次転移の抑制の可能性が考えられる。

第5章

ホルスタイン模型の電荷密度波と非調和性

これまでの章では、正常状態、有限温度における、調和フォノンの場合、及び非調和フォノンのホルスタイン模型を調べ、バイポーラロニック一次転移や重い電子状態などの特性を議論してきた。秩序状態におけるホルスタイン模型では、数 100K のオーダーに転移温度を持つ電荷密度波秩序 (CDW) が報告されている。バイポーラロニック一次転移と CDW 秩序は、ふたつとも強い電子-フォノン相互作用に起因を持つ現象であり、従って両者の競合が考えられる。

ここでハバード模型の正常状態におけるモット転移と、秩序状態における反強磁性秩序転移を思い出すと、通常ではモット転移温度よりも反強磁性秩序転移の温度の方が高いが、フラストレーションが強い場合では反強磁性が抑制され、モット転移温度の方が高くなる場合がある。強いクーロン相互作用が示唆される V_2O_3 などの物質では、現実にはモット転移が見付かっている。

この章では、バイポーラロニック一次転移と CDW 秩序の関連を議論するべく、秩序状態の (非調和) ホルスタイン模型を厳密対角化法と組み合わせた動的平均場理論を用いて調べる。これにより得られた物理量と、その転移温度相図、非調和性の影響について議論を試みる。以降で示す結果では、クラスターサイズが 5、励起フォノンのカットオフが 15 の場合を扱った。なおサイズ効果の検証として、クラスターサイズが 6、クラスターサイズが 10 の場合も調べてあり、少なくとも調和フォノンの場合における CDW 転移のおきる g までの範囲で、振る舞いの一致の結果が得られている。本研究では、議論をホルスタイン模型のハーフフィリングの場合に限定し、 $\langle \hat{n}_i \rangle = \langle \sum_{\sigma} \hat{n}_{i\sigma} \rangle = 1$ の場合を考える。2つの副格子の取扱いの為、一部の物理量では電子数 $\langle n \rangle \lesssim 2$ が示される。フォノンの振動数 ω_0 は伝導バンドの幅 $W = 1$ の $1/10$ である 0.1 に固定する。

結果を先取りして言うと、CDW 転移はバイポーラロニック一次転移以上の高温で現れ、また強い電子-フォノン相互作用 g では局在化の影響により、秩序状態の抑制効果が現れる。従って CDW 転移の理解には、強いフォノン励起に対するより大きなフォノンのカットオフの要請と、系の局在化傾向が顕著な領域における準安定解の為の解析精度が重要である。この為、厳密対角化法をソルバーに用いる本研究では、深刻なヒルベルト空間の増大と計算時間の増大の為、CDW 秩序の全容の解明は困難である。以降で示す CDW 秩序の結果は、こうした計算手法の限界の為、予備的な範囲に留めるものとする。得られた結果を元に、CDW とバイポーラロニック一次転移の関係や、その物理量を可能な範囲で議論する。

5.1 計算結果

以降で計算結果を示す。議論は調和フォノンの場合に重点を置き、まずこれを議論する。最後に非調和性による影響を議論する。

5.1.1 CDW とその温度依存性

本研究では秩序状態の議論の為に、副格子 (sublattice) A, B を導入し、A サイト、B サイトが交互のならば (非調和) ホルスタイン模型を調べた。これにより、A サイトで電荷が大きく、B サイトで小さい CDW 秩序が記述される。図 5.1 は調和フォノンの場合の各副格子における電子数の期待値 $\langle n_j \rangle$ ($j=A, B$) の電子-フォノン相互作用 g 依存性と、その温度 T による変化を示している。計算結果が領域全体で示されていないのは、手法限界による精度不足が原因である。グラフには確実性の高い結果のみを表示した。小さな g では各副格子の電子数に違いが無いが、ある g の値で $\langle n_j \rangle$ の値に差が発生し、CDW 状態への転移を示す。転移以降、 g 増大とともに副格子 A (B) で急速に電子数は増大 (減少) し、緩やかにその勢いを弱め、ピークを示し、緩やかな減少 (増大) の傾向に変化する。ピーク前の増大 (減少) は強い g による引力の為、電子がより強く空間的に偏り、秩序化が強化される事に由来する。一方、ピークの均衡、及びそれ以降の減少 (増大) は、より強い g による系の局在化による秩序の破壊が原因である。このグラフでは示されていないが、電子数は更なる g の増大とともに緩やかに減少を示し、やがて再び $\langle n_j \rangle = 1$ の正常状態へと元に戻るはずである。今回、議論する系はハーフフィリングであるので、各副格子における電子数の増減は、2 副格子の電子数平均値 1 を境に対象である。

温度依存性を見ると、低温である程、小さな g で正常状態から CDW 状態への転移が確認出来る。これは低温である程、スピンの散乱が弱く、秩序化し易い為である。同様に高温ではスピン散乱により秩序化が破壊され易く、小さな g で電子数のピークが示される。この為、CDW 状態から正常状態への再転移はより小さな g の値で起きる事が期待される。温度が低い場合、電子数のピークが示される g の値は加速度的に大きくなって行き、絶対零度では $g \rightarrow \infty$ でも $\langle n_j \rangle \neq 1$ であり、CDW 状態のままである。⁹⁶⁾ 僅かではあるが、温度増大に伴うピークの高さの減少が見られる。これは CDW の臨界温度以上の高温における、CDW 転移消失を示しており、その場合、全ての g の範囲で $\langle n_j \rangle = 1$ となる。

得られた結果から CDW の相図を議論してみたい。図 5.2 は、計算の範囲の温度における、正常状態から CDW 状態への転移の g の値を g - T 平面上にプロットした相図である。絶対零度 $T = 0$ では、有限の $g = 0_+$ で CDW 転移が報告されている。⁹⁶⁾ CDW の転移温度は g の増大に対して下向き凸な増大傾向を示すが、最も高温の計算範囲温度の周辺では、僅かではあるが、傾きが緩やかになっているのが見て取れる。残念ながら計算の範囲では CDW の臨界温度は得られなかったが、この傾向を鑑みるに、 $g \sim 0.15$ あたりに転移温度のピークが予想出来る。図にも示したが、 $g \sim 0.15$ には、正常状態においてバイポーラロニック一次転移が報告されている。ハバード模型の場合、秩序状態における反強磁性転移の転移温度のピークの位置は、正常状態におけるモット転移おきるクーロン相互作用 U の周辺で報告されている。⁹⁷⁾ 前々章で触れたホルスタイン模型とハバード模型の関連性を考えると、この CDW 転移温度のピークとバ

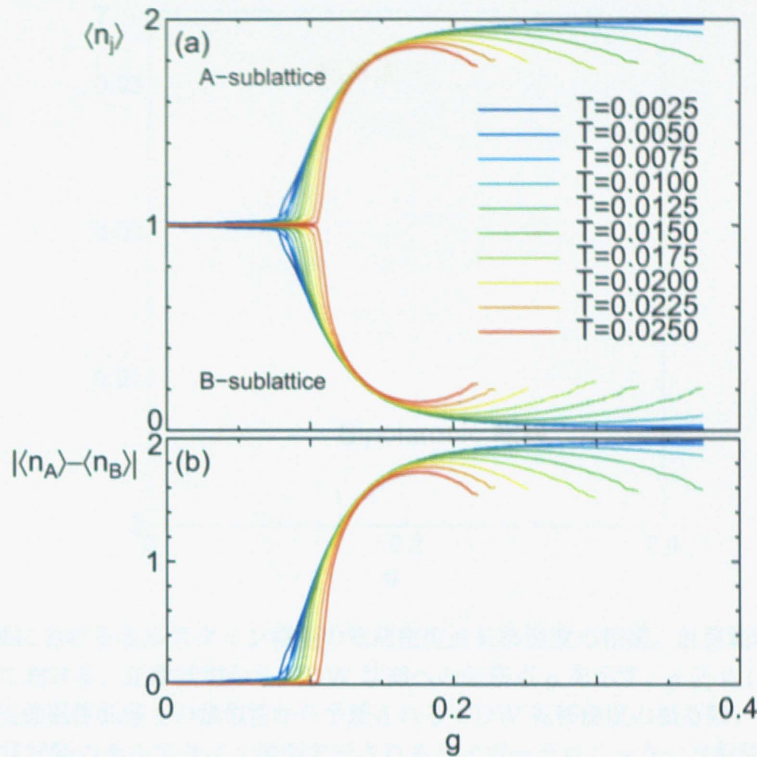


図 5.1 秩序状態におけるホルスタイン模型の電荷密度波転移。(a) 副格子 A, B のそれぞれにおける電子数 $\langle n_j \rangle$ 、 $j = A, B$ の電子-フォノン相互作用 g 依存性を $T \leq 0.0250$ のいくつかの温度に対して示す。また (b) では副格子 A, B 間の電子数の差 $|\langle n_A \rangle - \langle n_B \rangle|$ を示した。小さい g では $|\langle n_A \rangle - \langle n_B \rangle| = 0$ の正常状態を示すが、ある g で CDW 転移が現れ、 $|\langle n_A \rangle - \langle n_B \rangle| > 0$ となる。転移後、暫くは強い g による引力の為、電子がより強く空間的に偏る事で秩序化が強化とともにより大きな $|\langle n_A \rangle - \langle n_B \rangle|$ が示されるが、これは強い g による系の局在化の影響によりある g でピークを迎え、以降は減少していく。低温である程、スピンの散乱が弱い為、秩序化が顕著であり、より小さい g の値で転移が示される。

バイポーラロニック一次転移の g の関係性も妥当と見なせる。図中には、ハバード模型の反強磁性転移温度の振る舞いを参考に、CDW 転移温度の臨界温度以降で予想される振る舞いを描いた。

バイポーラロニック一次転移と CDW の予想臨界温度とを比較すると、本研究で用いたパラメータの場合、前者はバンド幅の $1/1000$ オーダーに、後者は $1/100$ オーダーに予想される。従って通常の場合、温度低下で先に CDW 転移温度が現れ、CDW 状態に転移し、バイポーラロニック一次転移は現れない。本研究では議論していないが、フラストレーションの効果を考えることで、CDW への抑制の効果が期待出来る。これにより CDW 臨界温度が減少し、バイポーラロニック一次転移臨界温度との高低が逆転すれば、然るべき g の範囲でバイポーラロニック一次転移が現れる。

5.1.2 CDW 状態における物理量の振る舞い

今度は調和フォノンの場合のホルスタイン模型における、CDW 状態における特徴的な物理量について議論してみたい。図 5.3 は二重占有率 d の g 依存性を示している。 d は小さい g で $d \sim 0.25$ の正常状態

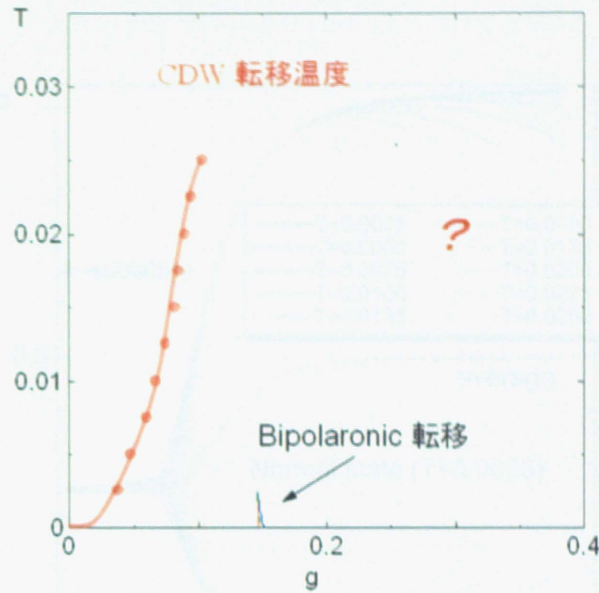


図 5.2 秩序状態におけるホルスタイン模型の電荷密度波転移温度の相図。計算範囲のいくつかの温度 $T \leq 0.0250$ における、正常状態から CDW 状態への転移点 g を示す。 $g \gtrsim 0.1$ の領域の点線は、ハバード模型の反強磁性転移との類似性から予想される CDW 転移温度の振る舞いである。また前々章で得られた正常状態のホルスタイン模型で示されるバイポーラロニック一次転移の相図も示した。CDW 転移は有限の $g = 0_+$ により絶対零度で示される。転移温度は g 増大に対して上向き凸な振る舞いを示すが、高温側では僅かにその傾きが弱まっており、計算範囲温度よりももう少し高温側における臨界温度が予想される。CDW の臨界温度はバイポーラロニック一次転移が示される $g \sim 0.15$ 付近に予想される。臨界点の相互作用の大きさの共通性は、ハバード模型のモット一次転移と反強磁性転移でも確認されている。⁹⁷⁾

を示すが、転移点を境に急激に変化を示し、電子数 $\langle n_j \rangle$ の多い副格子 A では増大を、 $\langle n_j \rangle$ の少ない副格子 B では減少を示す。ここで大きな $d \sim 1$ が示されるのは、平均 1 の電子数を持つ副格子を 2 つ分考えている為である。CDW による空間的な電荷の分布の偏りにより、副格子 A では電子数が多く集まり、強い g の影響によりスピン \uparrow, \downarrow の対が作られやすく、 d が大きい。逆に副格子 B ではその皺寄せとして電子数が奪われ、小さい d が示される。より大きな g では副格子 A で d のピークが示され、またこれよりも小さな g の値で副格子 B の d の最低値が示される。これらは共に、大きな g に伴う系の局在化に起因していると思われるが、電子数の少ない副格子 B では、電子数の多く電子が密集しやすい副格子 A よりも局在化しやすく、より小さな g でその兆候が示されるものと考えられる。

温度依存性を見ると、高温である程、CDW 転移の g が大きく、またピークにおける d の値が小さい。こうした振る舞いは、前節で触れた高温における CDW の抑制効果で理解出来る。

図には、各副格子の平均値も表示した。平均値では、温度依存による転移点や、局在化によるピークの位置、その後の振る舞いなどに違いが殆ど現れない。唯一の温度依存性は、転移点よりも若干大きな g の領域でのみ示され、低温である程、大きな d が示される。更に図には正常状態の低温 $T = 0.0025$ (秩序状態の最低温度) における d の g 依存性も示してある。正常状態と秩序状態では、小さな g と大きな g の領域で振る舞いが良く一致する。 g の小さい領域における振る舞いの一致は、電子状態がともに正常状態的に表される事から、 g の大きい領域の場合は系がともに強い局在性にあるという事から説明出来る。

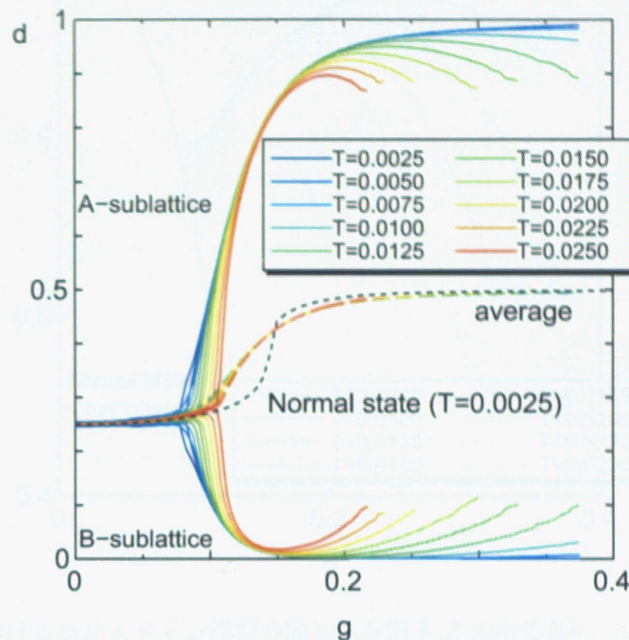


図 5.3 秩序状態におけるホルスタイン模型の二重占有率 d の振る舞い。いくつかの温度における、副格子 A, B の二重占有率 d の電子-フォノン相互作用 g 依存性を示している。また各副格子の平均値と、正常状態の低温 $T = 0.0025$ における d の振る舞いも示してある。小さい g では各副格子ともに $d \sim 0.25$ であるが、転移点の g を境に急激に変化し、副格子 A では増大、B では減少を示す。系の局在化により CDW 状態の破壊が始まり、副格子 A(B) の d は高温である程小さな g で、高温である程小さな (大きな) 最大値 (最小値) を示した後、緩やかな減少 (増大) とともに正常状態化の傾向を示す。

特徴的な物理量のひとつとして、繰り込み因子 Z を見てみたい。図 5.4 は、いくつかの温度に対する繰り込み因子 Z の g 依存性である。小さな g では、 g 増大とともに Z の減少が示され、正常状態の振る舞いとよく一致する。ここで Z の値は副格子 A, B で共通である。CDW 転移とともに変化に違いが現れ、 Z は増大を示す。これは CDW の秩序化に伴う空間非均一な電子配置により、相互作用によるエントロピーを吸収した為と考えられる。より大きな g では系の局在化による Z のピークが示され、以降は再び Z の減少が示される。温度が低い程、CDW は起こりやすく、より小さな g で Z は増大傾向に変化し、より大きな g でそのピークが示される。

今度は秩序状態における格子の物理量を調べてみる。図 5.5 は格子揺らぎ $\sqrt{\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0}$ の電子-フォノン相互作用 g 依存性であり、いくつかの温度についてを示している。格子揺らぎでは副格子 A, B による物理量の違いは現れない。小さな g の領域では、緩やかな $\sqrt{\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0}$ の増大が示されており、正常状態の場合と殆ど同じの振る舞いが示される。CDW 転移が起きる g で $\sqrt{\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0}$ は正常状態のそれよりも急激な増大を示す。この後、正常状態のバイポーラロニック一次転移 (クロスオーバー) が起きる g の周辺で $\sqrt{\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0}$ の大小は逆転し、上向き凸の増大傾向が示される。

温度依存性を見ると、CDW 転移が起きる g の周辺に限定して、僅かな $\sqrt{\langle Q^2 \rangle / \langle Q^2 \rangle_0}$ の変化が現れ

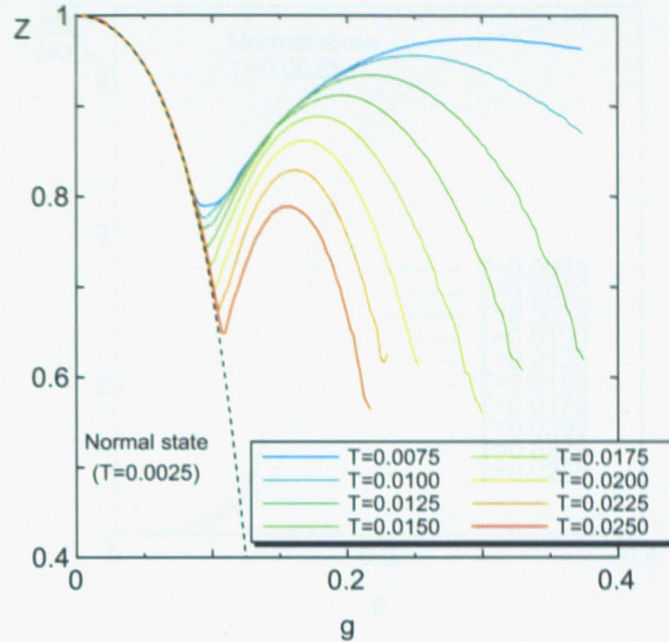


図 5.4 秩序状態におけるホルスタイン模型の繰り込み因子 Z の振る舞い。いくつかの温度における Z の電子-フォノン相互作用 g 依存性を示している。 Z の値は副格子 A, B で共通である。また各副格子の平均値と、正常状態の低温 $T = 0.0025$ における Z の振る舞いも示してある。小さい g では Z の振る舞いは正常状態と共通であるが、転移点の g を境にこれが変化し、 g 増大に対する Z 増大が示される。系の局在化に伴うピークは、他の物理量と同様に Z でも示され、ピーク以降の g では Z は緩やかに減少する。低温である程、より小さな g で Z は増大傾向に変化し、より大きな g でそのピークが示される。

る。これまでに議論した他の物理量では、CDW 転移以降の大きな g で、温度によって異なる曲線や局在化によるピークが示されたが、格子揺らぎの場合ではこの違いは現れず、温度に殆ど依存しない曲線が描かれる。

この節の最後に、図 5.6 に示す電子-格子相関関数 σ_{e-l} の g 依存性を議論する。小さな g の領域では副格子 A, B で σ_{e-l} の違いは殆ど見られないが、CDW 転移を境に大きな違いが現れる。CDW 状態における σ_{e-l} の振る舞いは、図 5.3 に示す二重占有率 d の g 依存性に良く似たものであり、電子数の多い副格子 A では σ_{e-l} の急激な増大による強い相関が、電子数の少ない副格子 B では σ_{e-l} の減少と弱い相関の関係が示される。ここで CDW 転移直後の副格子 B では、小さい値ではあるが $\sigma_{e-l} < 0$ が示され、系の反相関的な振る舞いが見て取れる。副格子 A (B) では局在化に伴う最大値 (最小値) が大きな g で示される。副格子 B の最小値が示される g の値は、副格子 A の最大値の g よりも小さいが、これは副格子 B の電子数の少なさが局在化に有利に働いたものと見なせる。各副格子の平均値は、CDW 転移前の小さな g では正常状態の場合と殆ど共通の振る舞いを示すが、転移以降の g では秩序状態の平均値の方が大きくなる。この大小関係は正常状態におけるパイポーラロニック一次転移 (クロスオーバー) が示される g 周辺まで維持されて、以降は正常状態で大きな σ_{e-l} が示される。

温度依存性を見ると、大きな違いは CDW 転移が起きる g の周辺と、局在化による最大値 (最小値) が

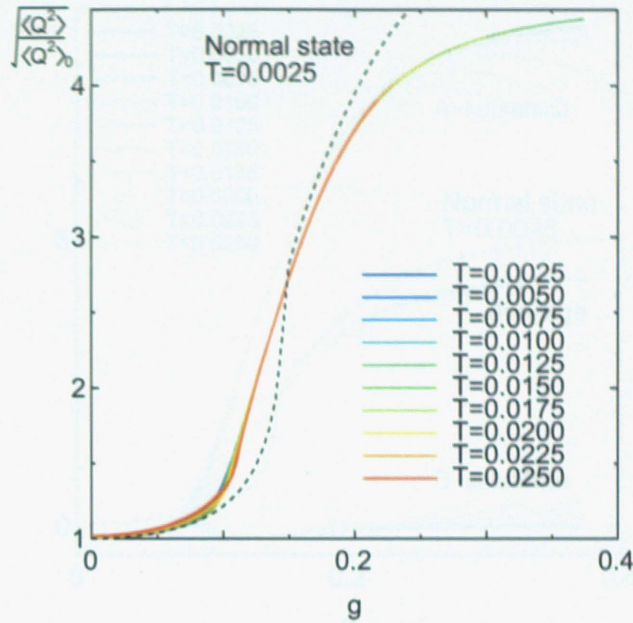


図 5.5 秩序状態におけるホルスタイン模型の格子揺らぎ $\sqrt{\langle Q^2 \rangle} / \langle Q^2 \rangle_0$ の振る舞い。いくつかの温度における $\sqrt{\langle Q^2 \rangle} / \langle Q^2 \rangle_0$ の電子-フォノン相互作用 g 依存性を示す。また比較の為、正常状態における $T = 0.0025$ の格子揺らぎについても併せて表示した。 $\sqrt{\langle Q^2 \rangle} / \langle Q^2 \rangle_0$ の値は副格子 A, B による違いを示さない。 g 増大により、 $\sqrt{\langle Q^2 \rangle} / \langle Q^2 \rangle_0$ は緩やかに増大し、CDW 転移の g でその傾きは急激になる。その後、その傾きを弱めながら、 $\sqrt{\langle Q^2 \rangle} / \langle Q^2 \rangle_0$ は単調増加を示し続ける。顕著な温度依存性は CDW 転移の g 周辺で僅かに示されるが、大きな g では殆ど変化が現れず、他の物理量の振る舞いとは異なる。

示される g 以降の領域で現れる。前者は高温である程大きな g で示され、後者は高温である程小さな g にピークを見出せる。

5.1.3 非調和性による CDW 秩序への影響

ここで非調和フォノンによる CDW 秩序への影響を議論してみたい。前章で議論した非調和ポテンシャルの内、図 4.1(b)-(d) の特徴的なポテンシャルの場合における、秩序状態のホルスタイン模型を議論する。ここで各ポテンシャルは $\alpha = 0, -2, -5$, $\beta = 1$ の係数を用い、 $V(Q/Q_0) = \alpha(Q/Q_0)^2 + \beta(Q/Q_0)^4$ の表式から得る事が出来、それぞれ底の平らな一重井戸型ポテンシャル、浅い二重井戸型ポテンシャル、深い二重井戸型ポテンシャルである。非調和性が強い場合、複雑なイオンの振動に起因して、フラストレーション的な影響が予想され、従って秩序の抑制が考えられる。

図 5.7 は各非調和ポテンシャルにおける、副格子 A, B のそれぞれに対する電子数 $\langle n_j \rangle$, $j = A, B$ の電子-フォノン相互作用 g 依存性を示しており、いくつかの温度の場合も示している。各ポテンシャルの定性的振る舞いは基本的に共通しており、また調和フォノンの場合 (図 5.1) と同様に理解する事が出来る。小さな g では $\langle n_A \rangle = \langle n_B \rangle$ で正常状態であるが、ある g で CDW 転移を示し、 $\langle n_A \rangle \neq \langle n_B \rangle$ となる。 g 増大に対して急激に $\langle n_A \rangle$ は増大 ($\langle n_B \rangle$ は減少) し、より大きな g で系の局在化による最大値 (最小値) を示した後、緩やかな減少 (増大) となる。CDW は低温で顕著に現れ、より小さな g で転移を示し、ま

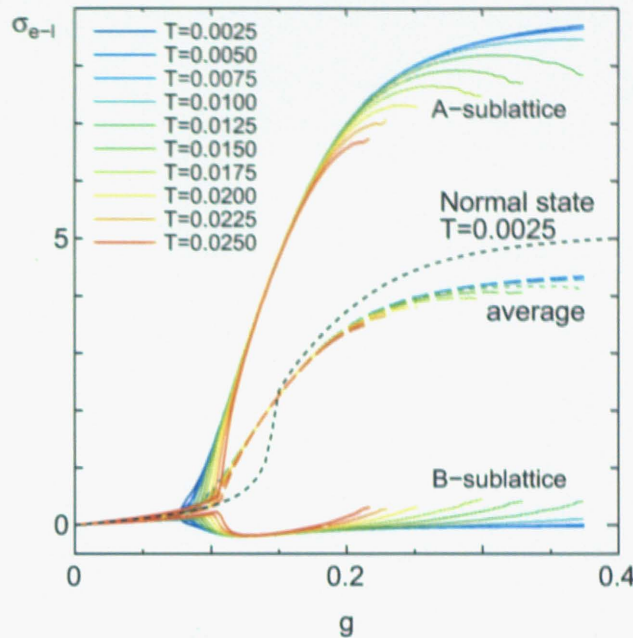


図 5.6 秩序状態におけるホルスタイン模型の電子-格子相関関数 σ_{e-l} の振る舞い。いくつかの温度における σ_{e-l} の電子-フォノン相互作用 g 依存性を、副格子 A, B のそれぞれに対して示す。比較の為、正常状態における $T = 0.0025$ の σ_{e-l} と、秩序状態の各副格子の平均値も表示した。 σ_{e-l} は小さな g では副格子 A, B で殆ど同じ振る舞いであるが、CDW 転移の g 以降、大きな変化が示され、電子数が多い副格子 A では急激な増大が、電子数が少ない副格子 B では減少が示される。

たより大きな g で局在化のピークを示す。

一方、振る舞いを定量的に議論してみると、非調和性が大きい程 (α が小さい程)、より小さな g で CDW 転移が起き、より小さな g で局在化に伴うピークが示されるのが見て取れる。これは強いフォノンの非調和性により、CDW 秩序状態の g の領域が減少する事を意味しており、CDW 秩序化の抑制効果の兆候としてとらえる事が出来る。但し、この抑制効果をより良く議論する為には、より高温の温度依存性、より大きな g における振る舞いを調べる必要がある。即ち、各非調和ポテンシャルにおける CDW の臨界温度の特定が必要である。現時点の計算結果の範囲では最終的な結論に至れず、非調和性による抑制の効果は予想によるものである事を強調しておきたい。

5.2 秩序状態、非調和ホルスタイン模型、まとめ

この章では、調和フォノンの場合と非調和フォノンの場合のそれぞれにおけるホルスタイン模型の有限温度の秩序状態を、厳密対角化法と結合した動的平均場理論を用いて計算し、電荷密度波秩序 (CDW) の温度依存性や、秩序状態における物理量の依存性を、手法の可能な範囲で議論した。

秩序状態は、副格子 A, B が交互に並ぶ模型を対象に計算されるが、CDW 状態では強い電子-フォノン相互作用 g により空間的な電子数の偏りが出来る事から、副格子 A の電子数が多くなり、逆に副格子 B の電子数は少なくなる。電子数の期待値を元に、CDW の転移点を決定したところ、温度が低温である程、電子散乱の影響が小さく、秩序状態が安定的に存在し、より小さな g で CDW 転移が示される。ま

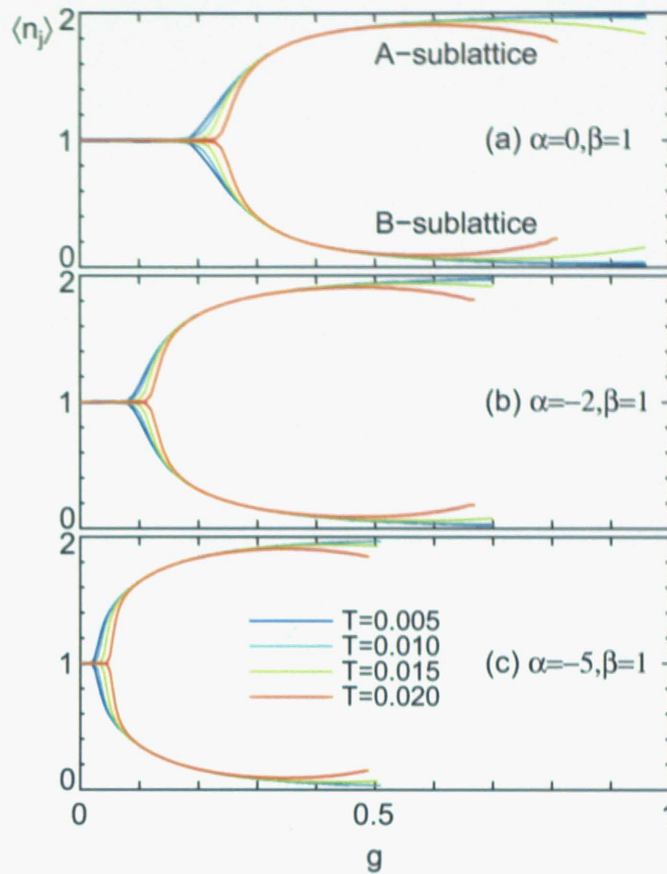


図 5.7 非調和フォノンの場合のホルスタイン模型における電荷密度波秩序転移。 $\beta = 1$ 固定で作られる以下の 3 つの特徴的な非調和ポテンシャル、(a) $\alpha = 0$ の底の平たい一重井戸型、(b) $\alpha = -2$ の浅い二重井戸型、(c) $\alpha = -5$ の深い二重井戸型のそれぞれに対し、いくつかの温度における副格子 $j = A, B$ の電子数の期待値 $\langle n_j \rangle$ の電子-フォノン相互作用 g 依存性を示す。グラフの定性的な振る舞いは (a)-(c) で共通であり、調和フォノンの場合のホルスタイン模型の振る舞いで説明出来る。非調和性が強まる程に (α が小さい程に)、より小さな g で CDW 転移が示され、またより小さな g で局在性に伴うピークが現れる。これは非調和性による CDW の抑制の兆候として考える事も出来る。但し、これはあくまで予備的な計算結果の範囲からの予想であり、最終的な結論には非調和性毎の臨界温度の決定が重要である。

た秩序化は系の局在化によって破壊される為、両者が拮抗する周辺で電子数の最大値（最小値）が示される。このピークの位置も温度に応じて大きく異なり、低温である程大きな g で示される。計算の範囲では得られなかったが、より大きな g の領域では系の非常に強い局在化によって秩序状態が完全に破壊され、再び正常状態へと転移する g の点が存在するはずである。この様な結果を元に、暫定的な CDW 転移温度の g - T 相図を作成した。低温では転移温度は g の増大に対して上向きに凸の振る舞いであるが、高温では僅かながら傾きを弱めるのが示されており、より高温における CDW の臨界温度の存在を示唆している。予想される CDW 臨界点は、正常状態でバイポーラロニック一次転移が見付かった g の領域付近に存在しており、両者の関連が考えられる。似た様な転移温度の振る舞いと、正常状態・一次転移との関係性は、 g をクーロン相互作用 U に置き換えたハバード模型のモット一次転移でも報告されている。本研究で用いたパラメータの場合、CDW 臨界温度はバンド幅の $1/100$ オーダーに予想される。正常状態では

バイポーラロニック一次転移の臨界温度がバンド幅の $1/1000$ オーダーで見付かっているので、フラストレーションなどの影響が弱い場合、秩序状態の方が優位的に現れる。

また、いくつかの物理量を対象に、CDW 状態の特性を議論した。これらでは副格子 A, B の電子数の違いに連動し、様々な振る舞いが示されており、二重占有率と電子-格子相関関数では副格子 A で顕著な増大が、副格子 B で減少がそれぞれ示される。これらはまた、温度に対しても強く影響され、CDW 転移が起きる g の周辺や、系の局在化の影響が顕著に現れる物理量のピーク以降の曲線に大きな違いが現れる。伝導電子の繰り込みの効果と格子揺らぎは副格子毎の物理量の違いを示さない。繰り込み因子は CDW 転移により、一時的に増大の傾向を示すが、より大きな g で再び減少の傾向に戻る。また格子揺らぎは温度に殆ど影響されない。

最後に簡単な範囲で非調和性による CDW への影響を議論した。非調和性が強い場合、イオンの複雑な振動を起因として、系へのフラストレーション的な影響が考えられる。計算範囲の全ての温度と g の範囲で、定性的に共通な電子数の振る舞いが示され、これらは調和フォノンの場合の振る舞いで説明可能である。非調和性が増大するに伴って、CDW 転移が起きる g の値は減少して行き、また局在性に伴うピークが現れる g の位置も減少する。これは CDW 状態の領域が減少している事を意味しており、この現象は、見方によっては、非調和性による CDW 秩序状態への抑制効果の兆候と見なすことが出来る。

本研究は計算手法の限界の為、限定的な温度領域、 g の範囲、パラメータ・設定の元で行われており、それ故、計算結果は不完全である。より望ましい議論は、手法の改善により、これら不備の領域の補完によって成される。特に非調和性による CDW 秩序状態の抑制効果は、高温における計算を通じて、臨界温度を特定する必要がある。これらは今後の課題の一つである。

第6章

まとめ

実験的側面に見る研究の背景

近年の強相関物理学の興味のひとつにラットリングが挙げられる、ラットリングはイオンの巨大な非調和振動であり、充填スクッテルダイト化合物やクラスレート化合物、パイロクロア酸化物などのカゴ状物質で示される。これらの物質では、ラットリングとの関連が示唆される様々な異常物性が報告されている。特に、 β -パイロクロア酸化物 KOs_2O_6 では、磁場に殆ど影響されない、恐らく構造由来の一次転移が低温 $T_p = 7.5\text{K}$ で発見されており、ラットリングによる転移機構が予想されている。また充填スクッテルダイト化合物 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ では強磁場下における重い電子状態が報告されており、スピンの自由度に由来する従来型の重い電子の理論では説明出来ない現象である事から注目を集めている。

理論的側面に見る研究の背景

理論の側面について見てみると、ラットリングの記述に重要な強い電子と格子の相互作用やイオンの非調和ポテンシャルの効果は、Yu、Anderson らによる基本模型の研究に端を発し、強い電子と格子の相互作用の場合には、有効的なイオンのポテンシャルが非調和二重井戸型になる事、その場合、系を有効二準位系で表される事、有効二準位系はアンダーソン模型と等価に扱え、即ち近藤効果と重い電子状態が考えられる事が議論された。この議論は相互作用を有効的に扱ったものであるが、数値的に扱った研究は楠瀬らによって行われている。楠瀬らは不純物模型における、強い電子-フォノン相互作用 g の場合の近藤温度の増強と、有効質量の増大を示した。より一般論的な現象の理解は、シンプルな基本模型を手堅い強相関系の計算手法を用いて解く事から得られるが、これには電子-フォノン相互作用の基本模型、ホルスタイン模型を動的平均場理論によって調べた研究が挙げられる。ホルスタイン模型は絶対零度と数 100K オーダーの高温について調べられており、絶対零度、正常状態では大きな g におけるバイポーラロニック二次転移が、秩序状態では電荷密度波 (CDW) 秩序が見付かっている。一方、高温ではバイポーラロニック転移は見付かっていない。

研究の動機

ラットリングを取り巻く研究は、近年重要性を増しつつあるが、上記の様に理論的には未だ発展の段階にあり、具体的には基本模型の低温物性と、非調和性による影響の議論の重要性が大きい。そこで本研究では、低温の議論に有効な厳密対角化法を組み合わせた動的平均場理論を用い、ラットリングの基本模型

たり得るホルスタイン模型を対象に、これまで未解明であった低温物性、非調和フォノンによる影響などを議論した。議論はハーフフィリングの場合に限定し、また動的平均場理論の要請により、半円型の伝導電子の状態密度を採用した。ラットリングはヤーンテラーフォノンとの関連が議論されており、これは複数のフォノンモードの取扱いを必要とする。しかし本研究は可能な限りシンプルな模型を調べる事から、相互作用の影響の基礎的理解を狙うものである。この為、扱う模型は単一の種類の局所フォノンのみ記述する。これは例えば A_{1g} のフォノンモードに対応すると言える。

調和フォノンの場合のホルスタイン模型

最初に、調和フォノンの場合のホルスタイン模型における正常状態を調べ、後の非調和性の影響を議論・比較する為の土壌を整える事から始めた。いくつかの物理量の電子-フォノン相互作用 g 依存性を調べた結果、ポーラロニック状態からバイポーラロニック状態への一次転移が見付かった。一次転移は、ポーラロニック状態とバイポーラロニック状態の二つの解が、安定解と準安定解として共存する二解共存領域の形で各物理量に現れており、これはバンド幅の $1/1000$ オーダーの低温で確認される。高温では二解共存領域が消失し、二つの解を緩やかに接続するクロスオーバーが現れる。バイポーラロニック状態への一次転移の際、格子揺らぎや二重占有率、電荷揺らぎが増大し、局所スピン揺らぎが減少する他、イオンの有効ポテンシャルの非調和性も僅かながら増大を示す。伝導電子の繰り込み因子 Z の減少がポーラロニック状態で現れ、繰り込みの効果の増大と重い電子状態が期待されたが、重い電子状態といえる程の小さな Z の領域は殆ど無く、バイポーラロニック一次転移が起きる g より小さな g 周辺の僅かなパラメータ領域でのみ示される。伝導電子の有効引力相互作用も調べたところ、一次転移が起きる g の手前でピークが示され、クーパー対の形成傾向が強い事から超伝導の可能性が考えられる。

各物理量の温度 T 依存性も調べたところ、顕著な局所電荷感受率の変化が示された。局所電荷感受率は局所スピン感受率と比べて非常に大きく、電荷揺らぎの支配性と、スピン揺らぎによる物性の相対的弱体化が考えられる。バイポーラロニック解における局所電荷感受率の温度依存性ではキュリー則的な振る舞いが示される。このような温度依存性は、ハバード模型におけるモット電子状態のスピン感受率でも確認されている。

二解共存領域 $g_{c1} < g < g_{c2}$ の端点の情報を元に、ポーラロニック状態とバイポーラロニック状態の g - T を作成した。温度増大に対し、端点 g_{c1} は殆ど変化を示さず、一方 g_{c2} は減少する。これに類似の振る舞いが、ハバード模型におけるモット転移の相図でも得られており、下向き凸の曲線で描かれる一次転移点が予想される。本研究では、バンド幅の $1/10$ の局所フォノン振動数 ω_0 を用いたが、この場合、一次転移が消失し、クロスオーバーに変化する臨界温度は $T_{cr} \sim 0.0025$ となった。

調和フォノンの場合のハバード・ホルスタイン模型

関連の基本模型には、同時にクーロン相互作用 U も取り扱ったハバード・ホルスタイン模型があり、 U と g の競合が織り成す様々な物性の興味から、過去に多くの研究がある。絶対零度のハバード・ホルスタイン模型では、 U と g の両方が大きな領域で、バイポーラロニック一次転移が報告されている。本研究では有限温度計算からこの議論を試みた。その結果、 $U = 0$ (ホルスタイン模型) の場合と同様に、ポーラロニック状態からバイポーラロニック状態への一次転移が確認された。 U が大きな場合、一次転移前後の物理量の跳びが大きくなり、一次転移の二解共存領域の拡大や、臨界温度の増大を見る事が出来る。ま

た二解共存領域における有効ポテンシャルの形状を見ると、ポーラロニック解、バイポーラロニック解の両方ともに、ホルスタイン模型の場合よりも非調和性が強まっており、特に後者の場合、広くて深い二重井戸を持つ非調和ポテンシャルが示される。

より大きな ω_0 の場合、ホルスタイン模型は引力ハバード模型⁹⁵⁾と同等の問題として扱う事が出来、その場合の有効オンサイトクーロン相互作用は $U_{\text{eff}} = -2g^2/\omega_0$ で書かれる。ハーフフィリングの場合、物理量の違いこそ現れるが、引力ハバード模型は斥力ハバード模型に変形・対応付けする事が出来、ここでは $T_{\text{cr}} = 0.013$ 以下の臨界温度が報告されている。 ω_0 の減少に対し、臨界温度は単調減少関数であり、 $\omega = \infty$ では $T_{\text{cr}} = 0.013$ 、 $\omega \rightarrow 0$ では $T_{\text{cr}} \rightarrow 0$ となる。同時に ω_0 の減少は、二解共存領域 $g_{c1} < g < g_{c2}$ の縮小や、一次転移前後の物理量の変化量の減少を招く。この様な変化はハバード・ホルスタイン模型でも確認された。

モット一次転移、バイポーラロニック一次転移の現実の物質との関連性

モット一次転移は様々な物質で確認されており、例えば V_2O_3 では $T_{\text{cr}} \sim 400\text{K}$ ⁹⁸⁾、有機導体 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl では約 35K ⁹⁹⁾ である。ここで、 T_{cr} は伝導電子バンド幅と良く対応する傾向があり、前者では 1eV 、後者では 0.1eV である。これらは強いクーロン相互作用から、より高温の反強磁性秩序の転移温度が予想される。それにもかかわらず、これら物質でモット一次転移が示されるのは、フラストレーションの影響から反強磁性転移温度が抑制され、モット一次転移臨界温度 T_{cr} の方が高温になる為であると考えられている。本研究が示したバイポーラロニック転移においても、強い電子-フォノン相互作用に起因する、より高温の電荷密度波秩序転移が考えられ、またフラストレーションによる抑制から、現実の物質での実現の可能性が考えられる。さて、バイポーラロニック一次転移の有望な候補となる物質として、 KOs_2O_6 が挙げられる。この物質はラットリングへの関連が予想される一次転移が $T_p = 7.5\text{K}$ で見付かっており、これはスピンの殆ど非依存、対称性の破れを伴わない liquid-gas 的な一次転移である。本研究のバイポーラロニック一次転移は臨界温度がバンド幅の $1/1000$ のオーダーで見付かっており、同物質で予測されている伝導バンドの幅 $W \sim 3\text{eV}$ とフォノンの振動数 $\omega_0 \sim 30\text{meV}$ ¹¹⁶⁾ を用いた換算より得られる臨界温度 $T_{\text{cr}} \sim 10\text{K}$ は、現実の物質のそれと良い一致性を示す。

圧力印加の場合を考えると、有効的な相互作用 g/W (U/W) はバンド幅 W の増大の為、減少を示す。この有効的な相互作用を考慮すると、 g - T (U - T) 相図に見られた一次転移は、圧力 (バンド幅) の変化により、消失する可能性が考えられる。圧力印加の際の一次転移の消失は、実際に KOs_2O_6 や V_2O_3 でも確認されている。また代替効果やランダムネスは、有効圧力の印加に対応する事が知られており、¹¹⁷⁾ 同様の一次転移の消失が予想される。実際に、 KOs_2O_6 のいわゆるラットリング一次転移は、純良性の悪い試料では確認されていない。臨界温度スケールや、一次転移前後の物理量の変化、スピン揺らぎの非支配性、一次転移消失の再現性など、様々な状況証拠の共通性から、 KOs_2O_6 のラットリング転移と本研究のバイポーラロニック一次転移の関連性が考えられる。

なお KOs_2O_6 では $T_p = 7.5\text{K}$ のラットリング転移の他、 $T_p = 9.6\text{K}$ の超伝導転移も報告されており、こちらもラットリングとの関連が議論されている。⁷⁶⁾ 本研究で得られた有効引力相互作用は一次転移周辺の g では小さく、むしろ超伝導の兆候はこれよりも小さな g の領域で顕著であり、従ってバイポーラロニック一次転移とラットリング超伝導の統一的な説明は難しい様に見える。これは KOs_2O_6 のフェルミ面で予期されるマルチバンド構造から説明を試みる事が出来る。マルチバンドの場合、複数のバンドはそ

それぞれ異なったフォノンモードと結合し、異なった物性を示す事が考えられる。つまり、あるバンドは一次転移の起きる g に相互作用を持ち、また別のバンドは大きな有効引力相互作用の g に相互作用を持つという状況を考えれば良い。このマルチバンドの問題は、ヤーンテラーフォノンの問題と絡みつつ、今後の課題の一つに数えられる。

非調和フォノンの場合のホルスタイン模型

調和フォノンの場合のホルスタイン模型では、低温のバイポーラロニック一次転移という顕著な結果が得られた。またこの一次転移に伴い、重い電子状態の実現が困難であるという結果も得られた。これは楠瀬らの示した、強い g による恒常的な重い電子状態の増強という結果とは異なる。

本研究はラットリングの理論を補強するべく、発展課題として非調和フォノンの場合のホルスタイン模型を調べ、バイポーラロニック一次転移の非調和性による影響や、重い電子状態の可能性を議論した。

非調和性が弱いポテンシャルの場合、調和フォノンの場合のホルスタイン模型と同様に、低温ではポーラロニックな電子状態とバイポーラロニックな電子状態の二つの解が共存する領域が現れ、ポーラロニック-バイポーラロニック一次転移が示される。高温における二解共存領域の消失と、二つの解を緩やかに接続するクロスオーバー化も同様である。一方、ポテンシャルの非調和性が強まると、様々な変化が現れる。例えば電子と格子の相関の強まる事による、格子揺らぎの顕著な増大がそれである。また非調和性が強い場合、バイポーラロニック一次転移は抑制され、一次転移の臨界温度の低下や、二解共存領域の収縮、臨界点以降のクロスオーバー化が確認された。抑制の効果は裸の非調和フォノンの励起エネルギーと良く対応しており、ある一定の二重井戸の深さを境に、より強力な抑制効果が現れる。興味深いのは基底擬縮退の非調和ポテンシャルの場合であり、計算範囲の低温（バンド幅の $1/10000$ オーダー）でも一次転移は確認出来ず、広いパラメータ領域のクロスオーバーのみが確認された。

強い非調和性の場合における興味深いな結果に、重い電子状態の可能性がある。この重い電子状態は、調和フォノンの場合を記述するホルスタイン模型では現れない。有効質量の増大の兆候は、クロスオーバー周辺のパラメータ領域で強く現れ、そこでは小さな繰り込み因子 Z が広範囲において広がっている。非調和性が強い場合、クロスオーバーは低温でより広く分布する。特に一次転移が消失する、基底擬縮退の非調和ポテンシャルの場合、特に広いパラメータ領域で重い電子状態が考えられる。この非調和ポテンシャルは、Yu、Anderson らが示唆する強い電子-格子間相互作用に起因する有効二準位系に良く対応するものであり、同系で指摘される重い電子状態の裏付けとも言える。また良く似た繰り込み因子の振る舞いが三本らによる周期的アンダーソン・ホルスタイン模型でも見付かっている。

非従来型重い電子状態の起因、現実物質への関連

強い g に起因する重い電子状態は、Yu、Anderson ら^{34,35)}、松浦、三宅ら^{36,37)} により相互作用の有効的な取扱いを通じて議論されており、また楠瀬ら⁸⁸⁾ によるホルスタイン模型の数値的取扱いからも議論されている。楠瀬らの研究では、 g が強い程、近藤温度 T_K が増強され、それに伴い有効質量（電子とイオンの質量比）が増大する重い電子状態が示されている。一方、本研究がホルスタイン模型で示した Z の g 依存性は上向き凸の振る舞いであり、また小さな Z が示される領域は、バイポーラロニック一次転移が起きる手前の僅かな領域しか存在していない。更に、その領域ですら、重い電子状態を記述するのに十分な Z の小ささであるとは言えない。つまり本研究と楠瀬らの結果の相違点は、バイポーラロニック一次

転移に絡む、重い電子状態の有無であり、この点の理論の焼き直しの点に本研究の意義が見出される様に思われる。本研究では非調和フォノンの場合のホルスタイン模型を議論し、十分非調和性が強い場合、特に二重井戸へのエネルギーレベルの落ち込みによる縮退の場合において、重い電子状態が顕著に現れる事を示した。また三本らの周期的アンダーソン・ホルスタイン模型では、本研究に良く似た Z の g 依存性が示されており、重い電子状態が考えられる。ここから、強い電子-格子間相互作用に起因する重い電子状態は、 g の効果だけでは実現せず、何か他の揺らぎの協力的な作用が重要ではないかと予想される。恐らく、周期的アンダーソン・ホルスタイン模型では f 電子の揺らぎの効果がこれにあたり、また本研究の非調和ホルスタイン模型の場合は、基底縮退による有効二準位系の電荷的な揺らぎが、これを与えたのではないかと考える。

充填スクッテルダイト化合物 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ では、非常に強い磁場における重い電子状態が報告されている。そのスピン非依存の非従来型重い電子機構として、軌道の自由度の起因や、ラットリングの寄与、電荷揺らぎやヤーンテラーフォノンの影響などが考えられている。これらは基本的に、 f 電子の寄与が前提の理論である。一方、本研究は f 電子の記述を含まないが、ラットリングの非調和フォノンを選択的に取り扱う事により、重い電子状態を導き出した。この点に本研究の特徴が見出せ、 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の重い電子状態と関連する重要な結論たり得るのではないかとと思われる。上記の様に、様々な理論から、非従来型の重い電子の可能性が議論されているが、筆者はこれらの理論研究は全て本質に触れており、 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の重い電子状態の再現に必要な要素を、それぞれ部分的に内包しているのではないかと考える。 Sm は元々価数揺らぎの典型物質であり、その化合物でも多くの物質がこれを示す事が知られている。また価数揺らぎは格子揺らぎと強く結合し、協力的な関係である事が古くから議論されている。そしてポテンシャルの非調和性は格子揺らぎと強く結合し、大きな影響が現れる事を本研究では示した。こうした3つの（あるいはより多くの）揺らぎの効果は、互いに結合して協力的に振る舞い、より大きく複雑な量子揺らぎを作り出す。この特別な量子揺らぎが、あるいは $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の磁場に鈍感な重い電子状態を作っているのではないかと考えるものである。

ホルスタイン模型における秩序状態

上記の結果は全て、正常状態でのみ起こり得る物性の議論であり、より包括的な議論の為には、秩序状態の議論が重要である。そこで本研究では最後に、調和フォノンの場合と非調和フォノンの場合のそれぞれにおけるホルスタイン模型の有限温度の秩序状態を、厳密対角化法と結合した動的平均場理論を用いて計算し、電荷密度波秩序 (CDW) の温度依存性や、秩序状態における物理量の依存性を、手法が十分な精度を発揮出来る範囲のパラメータ領域に限定して議論した。

秩序状態は、副格子 A, B が交互に並ぶ模型を対象に計算されるが、CDW 状態では強い g により空間的な電子数の偏りが出来る事から、副格子 A の電子数が多くなり、逆に副格子 B の電子数は少なくなる。電子数の期待値を元に、CDW の転移点を決定したところ、温度が低温である程、電子散乱の影響が小さく、秩序状態が安定的に存在し、より小さな g で CDW 転移が示される。また秩序化は系の局在化によって破壊される為、両者が拮抗する周辺で電子数の最大値（最小値）が示される。このピークの位置も温度に応じて大きく異なり、低温である程大きな g で示される。計算の範囲では得られなかったが、より大きな g の領域では系の非常に強い局在化によって秩序状態が完全に破壊され、再び正常状態へと転移する g の点が存在するはずである。この様な結果を元に、暫定的な CDW 転移温度の g - T 相図を作成した。低

温では転移温度は g の増大に対して上向きに凸の振る舞いであるが、高温では僅かながら傾きを弱めるのが示されており、より高温における CDW の臨界温度の存在を示唆している。予想される CDW 臨界点は、正常状態でバイポーラロニック一次転移が見付かった g の領域付近に存在しており、両者の関連が考えられる。似た様な転移温度の振る舞いと、正常状態・一次転移との関係性は、 g をクーロン相互作用 U に置き換えたハバード模型のモット一次転移でも報告されている。本研究で用いたパラメータの場合、CDW 臨界温度はバンド幅の $1/100$ オーダーに予想される。正常状態ではバイポーラロニック一次転移の臨界温度がバンド幅の $1/1000$ オーダーで見付かっているため、フラストレーションなどの影響が弱い場合、秩序状態の方が優位的に現れる。

また、いくつかの物理量を対象に、CDW 状態の特性を議論した。これらでは副格子 A, B の電子数の違いに連動し、様々な振る舞いが示されており、二重占有率と電子-格子相関関数では副格子 A で顕著な増大が、副格子 B で減少がそれぞれ示される。これらはまた、温度に対しても強く影響され、CDW 転移が起きる g の周辺や、系の局在化の影響が顕著に現れる物理量のピーク以降の曲線に大きな違いが現れる。伝導電子の繰り込みの効果と格子揺らぎは副格子毎の物理量の違いを示さない。繰り込み因子は CDW 転移により、一時的に増大の傾向を示すが、より大きな g で再び減少の傾向に戻る。また格子揺らぎは温度に殆ど影響されない。

最後に簡単な範囲で非調和性による CDW への影響を議論した。非調和性が強い場合、イオンの複雑な振動を起因として、系へのフラストレーション的な影響が考えられる。計算範囲の全ての温度と g の範囲で、定性的に共通な電子数の振る舞いが示され、これらは調和フォノンの場合の振る舞いで説明可能である。非調和性が増大するに伴って、CDW 転移が起きる g の値は減少して行き、また局在性に伴うピークが現れる g の位置も減少する。これは CDW 状態の領域が減少している事を意味しており、この現象は、見方によっては、非調和性による CDW 秩序状態への抑制効果の兆候と見なすことが出来る。

厳密対角化法では計算手法の限界の為、限定的な温度領域、 g の範囲、パラメータ・設定の元しか議論出来ず、計算結果は不完全である。より望ましい議論は、手法の改善により、これら不備の領域の補完によって成される。特に非調和性による CDW 秩序状態の抑制効果は、高温における計算を通じて、臨界温度を特定する必要がある。これらは今後の課題の一つである。

今後に残された課題

まず、正常状態、調和フォノンの場合のホルスタイン模型についての議論では、シンプルな模型の範囲で十分な議論が出来た様に思われる。従って今後と考えられるのは、より発展的な模型の議論である。現実の物質では、フェルミ面付近のマルチバンド構造が示されるものがあり、 KOs_2O_6 との関連性の議論にも重要である。同時にこの問題は、ラットリングで重要な複数のフォノンモード、ひいてはヤーンテラーフォノンとの関連が見出せる。これらを考慮した模型を系統的に議論し、現実の物質を再現する事が望まれる。

次に正常状態、非調和フォノンの場合のホルスタイン模型については、非調和ポテンシャルの形状について、議論の余地が残されている様に思われる。ラットリングの方向されるカゴ状物質の多くでは、第一原理計算などで予期されるカゴの内包イオンのポテンシャルが『広いフリースペースと浅い井戸を持つ非調和ポテンシャル』であり、本研究が重要視した『非調和二重井戸型ポテンシャル』は少数派である。また理論研究の多くでも、現象を説明するポテンシャルの形状が、前者にコンセンサスを持つ事が多い様に

思われる。この点から、更に別のポテンシャルを議論する必要がある様に思われる。

最後に秩序状態の議論であるが、兎に角、何より、計算手法の改善が必要である。より高温、より大きな g の領域を議論出来る手法を導入し、相図の完成が望まれる。バイポーラロニック一次転移と、CDW 転移の両者を比較する議論は、これまでに存在しない。更に、非調和性によるフラストレーションの効果と、CDW 転移の抑制の効果の議論もまだ残っている。また非調和性ではなく、模型にフラストレーションを導入する事でも同様の議論が出来る。両者を比較する事で、その特性の違いが見えて来るかも知れない。

謝辞

最初に大野義章教授に感謝致します。先生には指導教官として、大学院博士前期課程2年目より5年の間、理論研究のイロハを御教授して頂きました。また研究内容以外にも、様々な面で親身になって接して頂き、私を支えて頂きました。本研究がこの様に一応の決着を迎えられたのは、ひとえに大野教授のご尽力のおかげです。この場を借りて深く御礼申し上げます。

後藤輝孝教授、根本祐一准教授、金田寛教授には超音波実験の実験結果やその解説、物理の解釈などで相談に乗って頂き、また有用な助言を頂きました。先生方が Off-Center ラットリングを指摘されなければ、都合7年におよぶ私のラットリングフォノンの研究は始まらなかった事だと思います。家富洋教授、柳瀬陽一准教授、奥西功一助教には、研究内容へのご意見や、物性理論研究室での生活などで様々なご支援、ご協力を頂いております。また後藤輝孝教授、根本祐一准教授、家富洋教授、柳瀬陽一准教授には、論文の審査委員を引き受けて頂き、有益な助言を頂く事が出来ました。

岩手大学の吉澤正人教授には、 KO_2O_6 の超音波実験の結果を教えてくださいました。東京工業大学の井澤公一准教授には、 KO_2O_6 の超伝導の圧力依存性について教えて頂いた他、私の研究へのアドバイスを頂いております。東京大学の常次宏一教授、服部一匡助教には、電子-フォノン物性の理論の観点から、本研究への様々な助言を頂いております。首都大学東京の堀田貴嗣准教授には、本研究のゼミでの発表の機会を頂きました。北海道大学の柳澤達也助教には、充填スクッテルダイト化合物の超音波実験結果を教えてください、また議論をさせて頂きました。新潟大学の三本啓介特任助教は、私の研究の直接的な先輩です。三本氏にはラットリング理論の物性や計算手法などで、多々相談をさせて頂きました。有難う御座いました。

本研究は新潟大学物性理論研究室の皆様からの、研究に限定しない、多彩な支援の上に成り立っております。大野研究室の山川洋一氏（博士研究員）、柳有起氏（博士研究員）、山田武見氏（博士後期過程2年、博士研究員）には、研究について踏み込んだ議論の場を多々設けて頂きました。家富研究室の飯野隆史氏（博士後期課程3年）には、プログラミングに関する応用の議論や、計算機の運用についての相談などでご協力頂きました。渡辺直浩氏は、私の大学生活への寄与が取り分け大きく、色々とお世話になった様と思います。この他にも多くの皆様の協賛より、本研究が成り立っております。皆様、大変有難う御座いました。

最後に、私を支えてくださった親族の皆と友人に感謝します。

参考文献

- [1] A. Sumiyama, Y. Oda, H. Nagano, Y. Ōnuki, K. Shibutani and T. Komatsubara, J. Phys. Soc. Jpn. **55**, (1986) 1294.
- [2] J. Kondo, Physica B+C **84**, (1976) 40.
- [3] J. Kondo, Physica B+c **84**, (1976) 207.
- [4] C. M. Varma, Rev. Mod. Phys. **48**, (1976) 219.
- [5] P. D. Dernier, W. Weber, and L. D. Longinotti, Phys. Rev. B **14**, (1976) 3635.
- [6] H. A. Mook, R. M. Nicklow, T. Penney, F. Holtzberg, and M. W. Shafer, Phys. Rev. B **18**, (1978) 2925.
- [7] G. G untherodt, R. Merlin, A. Frey, and M. Cardona, Solid State Commun. **27**, (1978) 551.
- [8] C. M. Varma and V. Heine, Phys. Rev. B **11**, (1975) 4763.
- [9] L L. Hirst, J. Phys. Chem. Solids **35**, (1974) 1285.
- [10] B. Alascio and A. Lopez, Solid State Commun. **14**, (1974) 321.
- [11] P. W. Anderson and S. T. Chui, Phys. Rev. B **9**, (1974) 3229.
- [12] D. Sherrington and S. von Molnar, Solid State Commun. **16**, (1975) 1347.
- [13] D. I. Khomskii, Solid State Commun. **27**, (1978) 775.
- [14] Y. Kuroda and K. H. Bennemann, Phys. Rev. B **23**, (1981) 4114.
- [15] S. Ichinose and Y. Kuroda, Phys. Rev. B **25**, (1982) 2550.
- [16] W. Hanke and D. Schmeltzer, Phys. Rev. B **28**, (1983) 4056.
- [17] T. Ostreich, Phys. Rev. B **43**, 6068 (1991).
- [18] M. Rivas, J. Rossler, M. Kiwi, Phys. Rev. B **43**, 3593 (1991).
- [19] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, (1957) 1175.
- [20] D. J. Scalapino, "Superconductivity" ed. R. D. Parks (New York: Dekker, 1969) Vol. 1, p 449.
- [21] G. M. Eliashberg, Sov. Phys.-JETP **11**, 696 (1960); **12**, (1961) 1000.
- [22] D. J. Scalapino, J. R. Schrieffer, and J. W. Wilkins, Phys. Rev. **148**, (1966) 263.
- [23] W. L. McMillan, Phys. Rev. **167**, (1968) 331.
- [24] P. B. Allen and R. C. Dynes, Phys. Rev. B **12**, (1975) 905.
- [25] M. Wegner and I. B. Goldberg in *Solid State Physics: Advances in Research and Applications* ed. F. Seitz and D. Turnbull (Academic, New York, 1973) Vol. 28, p. 1.
- [26] V. A. Marchenko, Sov. Phys. Solid State **15** 1261 (1973)

- [27] Yu. A. Izymov and Z. Z. Kurmaev, *Sov. Phys. Usp.* **17**, (1974) 356.
- [28] L. R. Testardi, *Physical Acoustics* (Academic, New York, 1973) Vol. 10, p. 193.
- [29] L. R. Testardi, *Rev. Mod. Phys.* **47**, (1975) 637.
- [30] L. R. Testardi, J. M. Poate, W. Weber, and W. M. Augustyniak, *Phys. Rev. Lett.* **39**, (1977) 716.
- [31] J. L. Staudenmann and L. R. Testardi, *Phys. Rev. Lett.* **43**, (1979) 40.
- [32] J. Muller, *Rep. Prog. Phys.* **43**, (1980) 641.
- [33] R. Caton and R. Viswanathan, *Phys. Rev. B* **25**, (1982) 179.
- [34] C. C. Yu and P. W. Anderson, *Phys. Rev. B* **29**, (1984) 6165.
- [35] P. W. Anderson and C. C. Yu, *Proc. Int. School of Physics "Enrico Fermi,"* ed. F. Bassani, F. Fumi, and M. P. Tosi (North-Holland, Amsterdam, 1985) p. 767.
- [36] T. Matsuura and K. Miyake, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, (1986) 29.
- [37] T. Matsuura and K. Miyake, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, (1986) 610.
- [38] K. Vlader and A. Zawadowski, *Phys. Rev. B* **28**, (1983) 1564.
- [39] K. Vlader and A. Zawadowski, *Phys. Rev. B* **28**, (1983) 1582.
- [40] K. Vlader and A. Zawadowski, *Phys. Rev. B* **28**, (1983) 1596.
- [41] O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **69**, (1997) 575.
- [42] A. Y. Liu, I. I. Mazin, and J. Kortus, *Phys. Rev. Lett.* **87**, (2001) 087005.
- [43] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, (1998) 1039.
- [44] M. B. Maple, E. D. Bauer, V. S. Zapf, E. J. Freeman, N. A. Frederick, R. P. Dickey, *Acta Phys. Polon. B*, **32**, (2001) 3291.
- [45] E. D. Bauer, A. Slebarski, E. J. Freeman, N. A. Frederick, B. J. Taylor, C. Sirvent, M. B. Maple, *Physica, B* **312**, (2002) 230.
- [46] E. D. Bauer, N. A. Frederick, P. -C. Ho, V. S. Zapf, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **65**, (2002) 100506.
- [47] M. B. Maple, P. -C. Ho, V. S. Zapf, N. A. Frederick, E. D. Bauer, W. M. Yuhasz, F. M. Woodward and J. W. Lynn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, (2002) Suppl. 23.
- [48] R. Vollmer, A. Fait, C. Pfeleiderer, H. v. Lohneysen, E. D. Bauer, P. -C. Ho, V. Zapf, M. B. Maple, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 057001 (2003).
- [49] T. Goto, Y. Nemoto, K. Sakai, T. Yamaguchi, M. Akatsu, T. Yanagisawa, H. Hazama, and K. Onuki, *Phys. Rev. B* **69**, (2004) 180511(R).
- [50] 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.
- [51] T. Goto, Y. Neoto, T. Yamaguchi, T. Yanagisawa, T. Ueno, T. Watanabe, N. Takeda, O. Suzuki, H. Kitazawa, H. Sugawara, H. Sato, *Physica B*, **383** 115 (2006)
- [52] H. Kotegawa, M. Yogi, Y. Imamura, Y. Kawasaki, G.-q. Zheng, Y. Kitaoka, S. Ohsaki, H. Sugawara, Y. Aoki, and H. Sato, *Phys. Rev. Lett.* **90**, (2003) 027001.
- [53] T. Yanagisawa, P.-C. Ho, W. M. Yuhasz, M. B. Maple, Y. Yasumoto, H. Watanabe, Y. Nemoto,

- and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, (2008) 074607.
- [54] Y. Nakai, K. Ishida, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, (2008) 073701.
- [55] K. Kaneko, N. Metoki, H. Kimura, Y. Noda, T. D. Matsuda, and M. Kohgi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, (2009) 074710.
- [56] S. Sanada, Y. Aoki, H. Aoki, A. Tsuchiya, D. Kikuchi, H. Sugawara, H. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, (2005) 246.
- [57] T. Hotta, *Phys. Rev. Lett.* **96**, (2006) 197201.
- [58] T. Hotta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, (2007) 023705.
- [59] T. Hotta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, (2007) 034713.
- [60] T. Hotta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, (2007) 084702.
- [61] T. Hotta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, (2008) 074716.
- [62] T. Hotta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, (2008) 103711.
- [63] K. Hattori, Y. Hirayama, and K. Miyake, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, (2005) 3306.
- [64] K. Hattori and K. Miyake, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, (2007) 094603.
- [65] K. Mitsumoto and Y. Ōno, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, (2010) 054707.
- [66] T. Goto, Y. Nemoto, T. Yamaguchi, M. Akatsu, and T. Yanagisawa, *Phys. Rev. B* **70**, (2004) 184126.
- [67] Y. Nemoto, T. Yamaguchi, T. Horino, M. Akatsu, T. Yanagisawa, T. Goto, O. Suzuki, A. Dönni, *Phys. Rev. B* **68**, (2003) 184109.
- [68] Y. Nemoto, T. Yanagisawa, Y. Yasumoto, H. Kobayashi, A. Yamaguchi, S. Tsuduku, T. Goto, N. Takeda, A. Ochiai, H. Sugawara, H. Sato, and H. Kitazawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** Supplement A, (2008) 153-158.
- [69] I. Ishii, H. Higaki, S. Morita, M. A. Avila, T. Takabatake, and T. Suzuki, *J. Mag. Mater.* **310**, (2007) 957-959.
- [70] B. C. Chakoumakos, B.C. Sales, D.G. Mandrus, *J. Alloys Compd.* **296**, (2000) 80.
- [71] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, R. Jin, J. R. Thompson, and D. Mandrus, *Phys. Rev. B* **63**, (2001) 245113.
- [72] S. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Matsushita, and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, (2004) 819.
- [73] Z. Hiroi, S. Yonezawa, and Y. Muraoka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, (2004) 1651.
- [74] Z. Hiroi, S. Yonezawa, J. Yamaura, T. Muramatsu, and Y. Muraoka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, (2005) 1682.
- [75] Z. Hiroi, S. Yonezawa, Y. Nagao, and J. Yamaura, *Phys. Rev. B* **76**, 014523 (2007).
- [76] Y. Nagao, J. Yamaura, H. Ogusu, Y. Okamoto, Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 064702 (2009).
- [77] J. Yamaura, S. Yonezawa, Y. Muraoka, and Z. Hiroi, *J. Solid State Chem.* **179** 336 (2006).
- [78] M. Yoshida, K. Arai, R. Kaido, M. Takigawa, S. Yonezawa, Y. Muraoka, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* **98**, (2007) 197002.
- [79] T. Hasegawa, Y. Takasu, N. Ogita, M. Udagawa, J. Yamaura, Y. Nagao, and Z. Hiroi, *Phys.*

- Rev. B **77**, (2008) 064303.
- [80] J. Kuneš, T. Jeong, and W. E. Pickett, Phys. Rev. B **70**, (2004) 174510.
- [81] J. Kuneš and W. E. Pickett, Phys. Rev. B **74**, (2006) 094302.
- [82] T. Dahm and K. Ueda, Phys. Rev. Lett. **99**, (2007) 187003.
- [83] K. Umeo, H. Kubo, J. Yamaura, Z. Hiroi, and T. Takabatake, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, (2009) 123602.
- [84] K. Hattori and H. Tsunetsugu, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, (2009) 013603.
- [85] J. Chang, I. Eremin, and P. Thalmeier, New J. Phys. **11**, (2009) 055068.
- [86] T. Fuse and Y. Ōno, Physica C **470**, Supplement 1, 701-702 (2010).
- [87] T. Fuse and Y. Ōno, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 093702 (2010).
- [88] H. Kusunose and K. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, (1996) 3032.
- [89] R. Bulla, Phys. Rev. Lett. **83**, (1999) 136.
- [90] T. Holstein, Phys. Rev. **113**, (1959) 479.
- [91] W. Koller, D. Meyer, Y. Ōno, A. C. Hewson, Europhys. Lett. **66**, (2004) 559.
- [92] J. Joo and V. Oudovenko, Phys. Rev. B **64**, (2001) 193102.
- [93] R. Bulla, T. A. Costi, and D. Vollhardt, Phys. Rev. B **64**, (2001) 045103.
- [94] J. K. Freericks and M. Jarrell, Phys. Rev. B **48**, 6302 (1993).
- [95] Micnas, R., J. Ranninger, and S. Robaszkiewicz, Rev. Mod. Phys. **62**, (1990) 113.
- [96] J. Bauer and A. C. Hewson, Phys. Rev. B **81**, (2010) 235113.
- [97] M. J. Rozenberg, G. Kotliar, and X. Y. Zhang, Phys. Rev. B **49**, (1994) 10181.
- [98] D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman, and T. M. Rice, Phys. Rev. B **7**, (1973) 1920.
- [99] S. Lefebvre, P. Wzietek, S. Brown, C. Bourbonnais, D. Jerome, C. Meziere, M. Fourmigue and P. Batail, Phys. Rev. Lett. **85**, (2000) 5420.
- [100] P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, (1961),41.
- [101] K. Mitsumoto and Y. Ōno, Physica B **403**, 859 (2008).
- [102] S. Yotsuhashi, M. Kojima, H. Kusunose, K. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 49 (2005).
- [103] J. K. Freericks and G. D. Mahan, Phys. Rev. B **54**, (1996) 9372; Errata **56**, (1997) 11321.
- [104] J. K. Freericks, M. Jarrell, and G. D. Mahan, Phys. Rev. Lett. **77**, (1996) 4588.
- [105] G. D. Mahan, Phys. Rev. B **56**, (1997) 8322.
- [106] P. Grzybowski, Phys. Stat. Sol. (b) **243**, (2006) 146-150.
- [107] M. Zoli, Phys. Rev. B **72**, (2005) 214302.
- [108] J. K. Freericks, V. Zlatić, M. Jarrell, Phys. Rev. B **61**, (2000) R838.
- [109] J. K. Freericks and V. Zlatić, Phys. Rev. B **64**, (2001) 073109.
- [110] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth and M. J. Rozenberg, Rev. Mod. Phys **68** (1996) 13.
- [111] P. Werner, A. Commanac, L. De' Medici, M. Troyer and A. J. Millis, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 076405.
- [112] P. Werner, A. J. Millis, Phys. Rev. B **74** (2006) 155107.

-
- [113] J. Otsuki, H. Kusunose, P. Werner and Y. Kuramoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 114707.
- [114] F. Marsiglio: *Physica C* **244** (1995) 21.
- [115] G. Wellein, H. Röder, and H. Fehske: *Phys. Rev. B* **53** (1996) 9666.
- [116] R. Saniz, J. E. Medvedeva, L-H Ye, T. Shishidou, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **70**, (2004) 100505(R).
- [117] K. Byczuk, W. Hofstetter, and D. Vollhardt, *Phys. Rev. Lett.* **94**, (2005) 056404.