

氏名	Ali Zafor Chowdhury
学位（専攻分野）	博士（理学）
学位記番号	総研大甲第173号
学位授与の日付	平成8年3月21日
学位授与の要件	数物科学研究科 放射光科学専攻 学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	Generalized Hubbard Model for Electronic States of Potassium Doped Zeolite and Barium Bismuthate
論文審査委員	主査 教授 宮原 恒 昱 教授 那 須 奎一郎 教授 下 村 理 助教授 柳 下 明 助教授 河 田 洋

ABSTRACT:

The microscopic nature of electrons mainly arises from the outermost orbiting electrons of the atoms or molecules constituting each crystal. We consider theoretically these electrons in the complicated crystalline systems of alkali doped zeolite and barium bismuthate so as to understand the microscopic origins related to the optical and magnetic properties of these materials. It is widely believed that the Hubbard model stimulates many interesting phenomena such as ferromagnetism, antiferromagnetism, and metal-insulator transition in appropriate circumstances. On the other hand, it is well known that the electron-phonon interaction brings about a sharp metal-insulator transition which doubles the period of the original lattice. In the case of electron-phonon coupling alone, the Peierls type instability occurs and the metal becomes an insulator, which is called the charge density wave (CDW) state. In reality, the aforementioned instabilities stimulate many exotic phenomena in the many-electron system. For this reason, we consider a generalized Hubbard model so as to clarify the microscopic origin related to the optical and magnetic properties of potassium doped zeolite and barium bismuthate.

Recently, alkali doped zeolites have been prepared from Linde's type aluminosilicate (LTA) by standard ion-exchange method. This potassium doped LTA (K-LTA) becomes ferromagnetic depending on electron concentration per α -cage, and the observed small moment favors an itinerant electron picture as the origin of this magnetism rather than the localized one. Both the ferromagnetic and the optical properties of potassium doped zeolite are studied from a unified point of view, using a T_{1u} Hubbard model for electrons donated from potassium to the α -cage of zeolite.

Within the mean-field theory, it is shown that the ferromagnetic state occurs even in the half-filled case, in contrast to the literal non-degenerate Hubbard model, wherein the ground state is widely believed only to become an antiferromagnetic insulator or a paramagnetic metal. This new property is due to the interplay of Coulombic interactions with off-diagonal hybridization between T_{1u} orbitals. The absorption spectrum of the optical transition from a low lying A_{1g} level to this T_{1u} band is also calculated in good agreement with experimental results.

On the other hand, barium bismuthate (BaBiO_3) is a three-dimensional CDW type insulator with an energy gap of about 2 eV. This CDW instability in BaBiO_3 originates from a frozen breathing-type displacement of oxygen atoms around the Bi atoms. In other words, the strong electron-phonon interaction due to the frozen breathing mode of BiO_6 octahedron causes the mixed valence state composed of Bi^{3+} and Bi^{5+} . This new structure appears in all Cartesian

coordinate axes (x, y and z) with twice the period of the original lattice.

In the case of BaBiO_3 , the observed spectral shapes near the visible and infrared regions show a good contrast to a typical absorption edge of an ordinary insulator such as GaAs. The spectral shape near the visible region rather resembles the inter-band excitation across the energy gap of an ordinary insulator. While, we also have a long absorption tail extending even to the near-infrared region. The overall spectrum has a good contrast to the ordinary CDW type insulator in which only a sharp light absorption occurs near the visible region. In view of the aforementioned experimental results, the overall light absorption spectrum in the case of BaBiO_3 is quite exotic.

For this reason, the near-infrared and visible absorption spectra in a three-dimensional charge density wave system of BaBiO_3 are clarified from a unified point of view by using an extended Peierls-Hubbard model. Within this model, we introduce the adiabatic approximation for phonons, and the mean-field approximation for inter-electron interactions. The electron-hole correlation on the Bi atoms and the classical fluctuation of the oxygen sublattice coordinates are also taken into account, so as to obtain the exciton effect as well as the thermal fluctuations of the lattice. It is shown that the two distinct absorption spectra of the optical transitions occur due to the indirect and direct excitons. These results are in good agreements with experiments.

論文の審査結果の要旨

アリ・ザフォー・チャウドハリ君の博士論文の内容は、1) アルカリ金属原子を注入したゼオライトの強磁性と光物性、および、2) $BaBiO_3$ の光吸収スペクトルに関する物性理論の研究である。

ゼオライトは多孔性の物質で、内部に α ケージと呼ばれる球形の空洞があり、この空洞は、相互に細孔で連結され、単純立方格子を形成している。このようなゼオライトに、K や Rb 等のアルカリ金属原子を注入すると、これらの原子は、 K^+ 及び Rb^+ にイオン化し、 α ケージの壁面に吸着する。一方、この時、アルカリ金属原子から放出された電子は、金属イオンの引力によって α ケージ内に出来た束縛状態である s 状態、 $p(T_{1u})$ 状態、d 状態等の各状態を、低い方から順に占有していくが、同時に、細孔を通して結晶全体を遍歴し、伝導電子となる。野末等の実験によれば、ケージ当たりの平均電子数の 5 個になった時、この伝導電子系は、不思議にも、最も強い強磁性を示す。電子の一体的エネルギー帯描像に立てば、これは三重縮重の $p(T_{1u})$ 電子エネルギー帯が半分だけ満たされた場合に相当する。従来までの例では、縮重のない電子帯が、半分だけ満たされた場合、伝導電子系は、反強磁性絶縁体になるか常磁性金属になるかのどちらかのみであり、強磁性の例はほとんど存在しない。従って、これは極めて特異な現象である。この問題に鑑み、チャウドハリ君は、 $p_x p_y p_z$ 間の非対角的で、かつ一体的な混成をも考慮した T_{1u} 型拡張ハバード模型を考案し、半分だけ満たされた場合でも、平均場近似の枠内で強磁性になることを立証した。現在、物性物理学の分野で、純理論的観点から、ハバード模型が如何なる条件下で遍歴的強磁性を与えるかが、様々に議論されている。チャウドハリ君の本研究は、この種の議論にも重要な寄与を与えるものである。さらに、チャウドハリ君は、アルカリ金属原子が極く低濃度に注入された時に現れる $s \rightarrow p(T_{1u})$ 遷移の光吸収スペクトル形状をも計算し、上記モデルが正しいことを、別の側面からも確認した。

一方、 $BaBiO_3$ は、高温超伝導の母体物質として極めて有名ではあるが、フェルミ準位近傍の電子状態の詳細は、現在でも、十分に解明されていない。特に、基本的物性の一つである光吸収スペクトルに関しては、現段階では、可視光領域のスペクトル形状と近赤外光領域のスペクトル形状とを統合できる統一的描像が確立していない。可視域のスペクトルは Bi の 6s 電子の CDW 描像に基づくモデルを支持しており、近赤外域のスペクトル形状は、見かけ上は、CDW 描像によるエネルギー間隙の存在を否定する結果を与えている。この問題に鑑み、チャウドハリ君は、拡張パイエルス・ハバード模型を用い、CDW 描像には基づくが、可視域は直接遷移型励起子が、近赤外域は間接遷移型励起子が、それぞれ支配するという描像で両部分を統一的に解明することに成功した。

以上の研究は、固体物性理論としての専門的観点からみても、総合的で、かつ優秀な研究業績を上げていると判断した。