

電子相関 (electron correlation)

電子間のクーロン反発を考慮した分子軌道法

$$H = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \frac{Z_n e^2}{r_{ni}} \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

電子についての和 核からの引力 電子間反発

「量子力学では同種粒子を区別できない。」

粒子1, 2の番号を付け替えたとき $\Psi(1,2) = \pm \Psi(2,1)$
 + (対称) Bose粒子 スピン整数 光子, フォノン, ^4He
 - (反対称) Fermi粒子 スピン半整数 電子, 陽子, 中性子

反対称にするには

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{vmatrix}$$

電子の番号 状態(分子軌道)の番号

一般にN電子系では

$$\Psi(1,2,\dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad \text{Slater行列式}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum P^{(-1)} \varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N)$$

電子の番号のあらゆる置換。
 $1 \leftrightarrow 2$ と1個の置換をするごとに-をつける。

- (1) 電子1 \leftrightarrow 2を交換 \rightarrow 1,2列が入れ代わる \rightarrow -がつく。(反対称)
- (2) φ_1 と φ_2 が同じ \rightarrow 1,2行が同じ \rightarrow |行列式|=0
 \rightarrow 2つの電子(フェルミ粒子)は同一状態に入れれない。(Pauliの排他原理)

Slater行列式を $E = \int \Psi^* H \Psi d\tau$ に入れると

$$E = \sum_k H_k + \sum_{k \neq l} (J_{kl} - K_{kl})$$

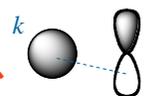
$$H_k = \int \varphi_k^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \frac{Z_n e^2}{r_n} \right] \varphi_k d\tau$$

一電子部分
 kは分子軌道の番号

Hartree-Fock法での電子系の全エネルギー (分子軌道法での全エネルギー)

$$E = 2 \sum_k^{occ} H_k + 2 \sum_{k \neq l}^{occ} J_{ik} - \sum_{k \neq l}^{occ} K_{ik}$$

$$J_{kl} = \int \varphi_k^*(1)\varphi_l^*(2) \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \varphi_k(1)\varphi_l(2) d\tau$$

クーロン積分 

$$= \int \frac{e^2 \rho_k(1)\rho_l(2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\tau > 0$$

分布 ρ_k, ρ_l をもつ分子軌道kとlの間の平均的クーロン反発

$$K_{kl} = \int \varphi_k^*(1)\varphi_l^*(2) \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \varphi_k(2)\varphi_l(1) d\tau > 0$$

交換積分
 電子#1と#2を交換

ϕ は全占有軌道(分子軌道)について

- (1) $\int \alpha(1)\beta(1)d\tau = 0$ なので、逆向スピンの場合には $K_{kl} = 0$
 Pauli排他原理のため同スピンは同じ場所に来れない(Fermi孔)。
 この分クーロン反発が少ないので、この分を J_{kl} から補正。

- (2) 1つの分子軌道に2電子の場合 $E = 2H_1 + J_{11}$

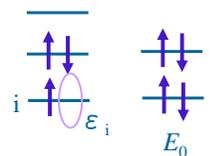


- (3) i番目の軌道から1個の電子を取り去った場合。

$$E = E_0 - [H_i + \sum_k (J_{ik} - K_{ik})]$$

ε_i

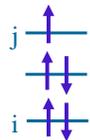
i番目の電子のエネルギーと思えばよい。
 (Koopmansの定理)



全エネルギーは $E_0 = \sum_i \varepsilon_i$ と、一電子エネルギーであるかのように扱える。

j番目の分子軌道に余分の電子を加えた状態は

$$E = E_0 + [H_j + \sum_k (J_{jk} - K_{jk})] = E_0 + \varepsilon_j$$

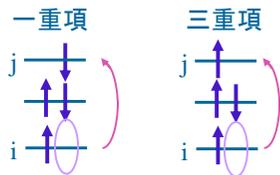


(4) $i \rightarrow j$ と励起すると

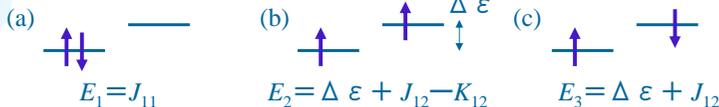
一重項 $\Delta E = \epsilon_j - \epsilon_i - (J_{ij} - K_{ij})$

三重項 $\Delta E = \epsilon_j - \epsilon_i - J_{ij}$

三重項の方が K_{ij} だけ安定。



(5) 2レベル2電子の安定性



$J_{11} < \Delta \epsilon + J_{12} - K_{12}$ の場合(a)一重項が安定→化学結合など。
 $J_{11} > \Delta \epsilon + J_{12} - K_{12}$ の場合(b)三重項が安定→特に $\Delta \epsilon = 0$ のときHundの規則
 エネルギーが縮退すると三重項が安定となる。triplet instability

エネルギーバンドを考えると部分占有はすべて磁性体でなく金属になる



絶縁体

$\rho \propto \exp(E_g/k_B T)$

磁性体(Curie-Weiss則)
 $\chi = C/(T - \theta)$

局在(localized)
 イオン性の寄与小
 原子価結合法的

電子相関によるポテンシャル
 エネルギー > 運動エネルギー

電子密度小 バンド幅小
 電子雲の重なり小



half-filled band

金属

$\rho \propto T$

磁性なし(Pauli常磁性)
 $\chi = \text{一定}$

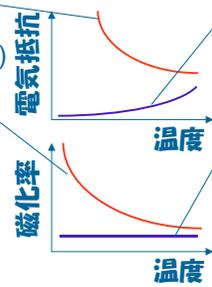
非局在(遍歴性itinerant)
 イオン性の寄与大
 分子軌道法的

電子相関によるポテンシャル
 エネルギー < 運動エネルギー

電子密度大 バンド幅大
 電子雲の重なり大



圧力などで t を大きく
 していくと絶縁体から
 金属へ転移(Mott転移)



ハーフフィルドを金属でなく絶縁体にする方法 → モット絶縁体

U がバンドの形を変えないと近似すると

$E_{\uparrow} = 2t \cos ka$ 1個目の電子のバンド

$E_{\downarrow} = 2t \cos ka + U$ 2個目の電子のバンド

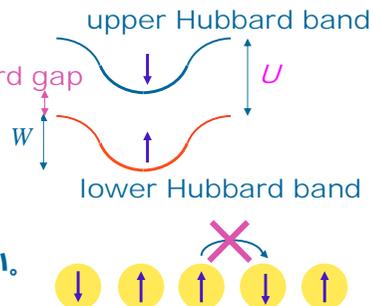
(1) $t \ll U$

↑と↓のエネルギーバンドが U 程度
 分裂する。

$U > W$ だとHubbard gapができ、
 half-filledだと絶縁体になる。
 U が W を越えるのがモット転移。

lower Hubbard bandには1個まで
 しか電子が入らない。(通常は2個)

スピンの向きはランダム(常磁性)でよい。
 いずれ低温で反強磁性になる。



Hubbard modelはhalf-filledの場合のみ絶縁体を与える。(他はすべて金属。)

ハーフフィルドを金属でなく絶縁体にする方法 → モット絶縁体

U がバンドの形を変えないと近似すると

$E_{\uparrow} = 2t \cos ka$ 1個目の電子のバンド

$E_{\downarrow} = 2t \cos ka + U$ 2個目の電子のバンド

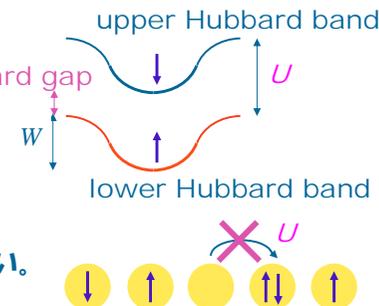
(1) $t \ll U$

↑と↓のエネルギーバンドが U 程度
 分裂する。

$U > W$ だとHubbard gapができ、
 half-filledだと絶縁体になる。
 U が W を越えるのがモット転移。

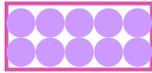
lower Hubbard bandには1個まで
 しか電子が入らない。(通常は2個)

スピンの向きはランダム(常磁性)でよい。
 いずれ低温で反強磁性になる。



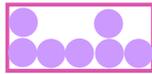
Hubbard modelはhalf-filledの場合のみ絶縁体を与える。(他はすべて金属。)

完全占有



絶縁体

部分占有
(ハーフフィールド以上)



金属

ハーフフィールド



モット絶縁体
($U \neq 0$)

部分占有
(ハーフフィールド以下)



金属

クーロン相互作用 $U \rightarrow$ モット絶縁体 (電子相関)

分子軌道法における電子相関

$$H_2 \quad \alpha - \beta \quad \text{---} \quad \phi = \chi_A - \chi_B$$

水素分子では結合軌道に2電子が入っている(右図)ので、分子全体では

$$\alpha + \beta \quad \uparrow\downarrow \quad \phi = \chi_A + \chi_B$$

$$\Psi = (\chi_A(1) + \chi_B(1))(\chi_A(2) + \chi_B(2))(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1))$$

Slater行列式にするとスピン部分のみ反対称 \rightarrow 一重項 \rightarrow この部分は無視

$$\rightarrow \chi_A(1)\chi_A(2) + \chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_B(1)\chi_A(2) + \chi_B(1)\chi_B(2)$$

電子が2つとも
AのH上にある
H-H⁺イオン性



共有結合性



電子が2つとも
BのH上にある
H⁺H-イオン性



分子軌道法ではイオン性の寄与が50%もあり、明らかに過大である。これは他の電子の影響を平均場近似でならしてしまっただけのため、電子が互いに避けあう効果(電子相関electron correlation)が入っていないため。

原子価結合法Valence Bond Theory (Heitler Lindon法)

$$\Psi \text{の代わりに} \quad \Psi = \chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_B(1)\chi_A(2) \text{ を使う。}$$

配置間相互作用

CI (configuration interaction)

分子軌道法で電子相関を取り入れるため励起状態の寄与を線形結合

$$\Psi = \Psi_1 + c\Psi_2$$

$$= (\chi_A(1) + \chi_B(1))(\chi_A(2) + \chi_B(2)) + c(\chi_A(1) - \chi_B(1))(\chi_A(2) - \chi_B(2))$$

$$= (1+c)(\chi_A(1)\chi_A(2) + \chi_B(1)\chi_B(2)) + (1-c)(\chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_B(1)\chi_A(2))$$

イオン性

共有結合性

$c = -1$ とすると原子価結合法と同様、(イオン性)=0

$c = 0$ とするとイオン性50%の通常の分子軌道法

エネルギー最小になるように c を決める。 ($-1 < c < 0$)

分子軌道計算でも励起状態を求めるためにはCI計算を行なう。

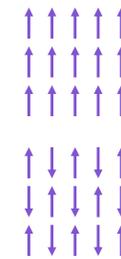


$$\Psi = \Psi_1 + c\Psi_2$$

磁性体の磁気秩序

強磁性: スピンが全部平行
物質が全体として磁石となる。
ferromagnetism

反強磁性: スピンが全部反平行
antiferromagnetism



$$-\sum_{i,j} 2J_{ij} \bar{S}_i \bar{S}_j$$

$J > 0$
 S_i/S_j が安定

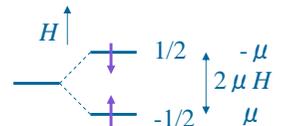
$J < 0$
 S_i と S_j が反平行が安定

$$-\sum_{i,j} 2J_{ij} \bar{S}_i \bar{S}_j$$

スピンハミルトニアン

$$\hat{H} = -\sum_{i,j} 2J_{ij} \bar{S}_i \bar{S}_j - g\mu_B H \sum_i \bar{S}_i$$

相互作用 ゼーマン分裂



古い文献などでは(相互作用) = $-\sum_{i,j} J_{ij} \bar{S}_i \bar{S}_j$ と定義していることがあるので注意。
 J の大きさが2倍になる。

量子化学

分子軌道法 \rightarrow 電子相関なし

原子価結合法 \rightarrow 強相関

固体物理

= バンドモデル

ハバードモデル

磁性で J (交換相互作用)と書いたのが K (交換積分)

(1) 縮退した2レベル(例えば同一分子上の)

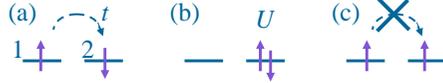


三重項の方が交換積分

$$K_{12} = \int \phi_1^*(1)\phi_2^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_1(2)\phi_2(1) d\tau > 0 \text{ だけ安定 (potential exchange).}$$

→スピンは平行(強磁性的)に。(Hundの規則)←これが本来の交換積分

(2) 隣合った2原子



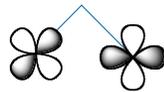
原子1から原子2へ電子が transfer積分 t で飛ぶと、

エネルギーはon-site Coulomb積分 U だけ上昇する(b)。これから(a)の状態に戻ると、(b)を混ぜることで(a)の状態は2次摂動によりだけ安定化する。平行スピン(c)についてはこのような動きが Pauliの排他原理によって禁止されているので、反平行の(a)の方が J だけ安定(kinetic exchange)。

$$J = -\frac{2t^2}{U}$$

通常の原子間では(2)>>(1)なので反強磁性 $J<0$ のほうが安定。

例外: 隣り合う原子の軌道が直交する場合は $t \rightarrow 0$ になるため(2) \rightarrow 0で(1)だけが残って強磁性 $J>0$ になる。(Kanamori-Goodenough則)

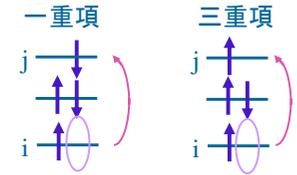


(4) $i \rightarrow j$ と励起すると

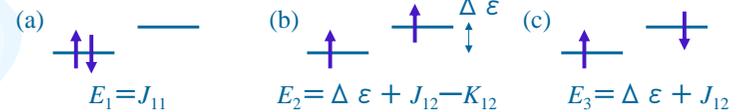
一重項 $\Delta E = \epsilon_j - \epsilon_i - (J_{ij} - K_{ij})$

三重項 $\Delta E = \epsilon_j - \epsilon_i - J_{ij}$

三重項の方が K_{ij} だけ安定。



(5) 2レベル2電子の安定性



$J_{11} < \Delta \epsilon + J_{12} - K_{12}$ の場合(a)一重項が安定→化学結合・反強磁性

$J_{11} > \Delta \epsilon + J_{12} - K_{12}$ の場合(b)三重項が安定→特に $\Delta \epsilon = 0$ のときHundの規則

エネルギーが縮退すると三重項が安定となる。triplet instability

軌道の重なりあり(固体) → 一重項 → 反強磁性
 軌道が直交(特に同一分子) → 三重項

φは全占有軌道(分子軌道)について

$$E = 2 \sum_k^{occ} H_k + 2 \sum_{k \neq l}^{occ} J_{ik} - \sum_{k \neq l}^{\uparrow\uparrow} K_{ik} \text{ 同種スピンについてのみ}$$

固体物理では

U

J

同一分子上の同一MO (例えばHOMO) についての J_{ii}

磁氣的相互作用

固体物理の多くの興味ある物性は これらから出る

分子 分子軌道法

固体 エネルギーバンド

交換積分 K

クーロン積分 U

原子価結合法

磁性体 (モット絶縁体)

軌道の重なり $J < 0$

三重項

反強磁性

