

電子相関 (electron correlation)

分子軌道法での電子間クーロン斥力の扱い

配置間相互作用

⊕ 固体における電子相関

Hubbard model

Stoner model

Mott絶縁体

Hubbard modelの厳密解

磁気相互作用 J の起源 ← Hubbard modelからの導出

電荷整列: half-filled以外の場合

Hubbard modelのHartree-Fock近似

超交換相互作用

電荷密度波

近藤効果

乱れた系における局在

電子相関 (electron correlation)

分子軌道法での電子間クーロン斥力の扱い

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

電子間の斥力を考慮した分子軌道法

一般に N 電子系では Slater行列式

$$\Psi(1,2,\dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P^{(-)}} \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N)$$

電子の番号のあらゆる置換。

1 ⇔ 2 と 1 個の置換をすることにより - をつける。

- 電子 1 ⇔ 2 を交換 → 1, 2 列が入れ代わる → - がつく。(反対称)
- ϕ_1 と ϕ_2 が同じ → 1, 2 行が同じ → 行列式 = 0
→ 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

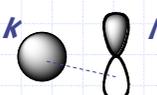
$$\int \Psi H \Psi d\tau = \sum_k \int \Psi \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \frac{Z_n e^2}{r_{ni}} \right] \Psi d\tau + \int \Psi \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi d\tau$$

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

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

1 電子部分
 k は分子軌道の番号

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

クーロン積分 

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

電子分布 ρ_k をもった分子軌道 k と、分子軌道 l の間の平均の電子反発。

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

交換積分
1 と 2 を入れ替えたもの

(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排他原理のため同一スピンは同じ場所に来ない (Fermi孔)。

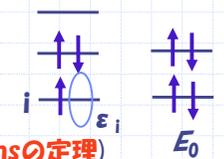
この分クーロン反発が少ないので、この分を J_{kl} から補正。

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

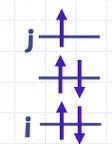
(3) i 番目の軌道から 1 個の電子を取り去った場合。

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

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 $E_0 = \sum_i \epsilon_i$ 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 

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

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

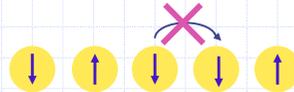
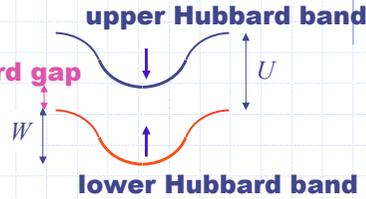
(1) $t \ll U$

↑と↓のエネルギーバンドが U 程度分裂する。

$U \gg W$ だとHubbard gapができ、half-filledだと絶縁体になる。
 U が W を超えるのがMott転移。

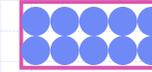
lower Hubbard bandには1個までしか電子が入らない。(通常は2個)

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。



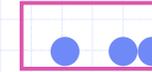
Hubbard modelはhalf-filledの場合のみ絶縁体を与える。(他はすべて金属。)

Fully Occupied



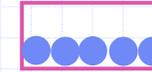
Insulator

Partially Occupied (less than half filled)



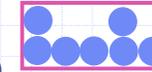
Metal

Half Filled



Mott Insulator ($U \neq 0$)

Partially Occupied (more than half filled)



Metal

自由電子モデルに U を加えてみると・・・

Hubbard modelの平均場解 (Stoner model)

図のように↑電子と↓電子の数が異なる強磁性金属になるとする。磁化は

$$m = n_{\uparrow} - n_{\downarrow} = \int_{E_F - \Delta}^{E_F + \Delta} D(E) dE = 2D\Delta$$

$$D = D(E_F)$$

この移動による運動エネルギーの増分は

$$\Delta E = \int_0^{E_F + \Delta} E D dE + \int_0^{E_F - \Delta} E D dE - 2 \int_0^{E_F} E D dE$$

$$= \int_{E_F - \Delta}^{E_F + \Delta} E D dE = D \Delta^2 = \frac{m^2}{4D} = \frac{1}{4} W m^2$$

上式より

バンド幅 $W \sim 1/D$ とすると

このスピン分極による U の項の得点は、 $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$, $m = n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$

$$\text{を使って } E = U n_{\uparrow} n_{\downarrow} = \frac{U}{4} (n^2 - m^2)$$

上2式を加えると

$$E = \frac{W - U}{4} m^2 + \frac{U}{4} n^2$$

n は全電子数なので一定

$W > U$ E 極小は $m=0$ 常磁性金属

$W < U$ E 極小は $m \neq 0$ 磁性金属

Stoner, J. Phys. Radium, 12, 372 (1931).

W (Stoner limit)以上に U が大きくなると、電子は分極して磁性金属になる。

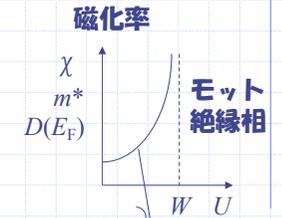
弱い磁場 h を加えると

$$E = \frac{W - U}{4} m^2 + \frac{U}{4} n^2 - mh$$

$$\text{したがって } \frac{1}{\chi} = \frac{\partial h}{\partial m} = \frac{W - U}{2}$$

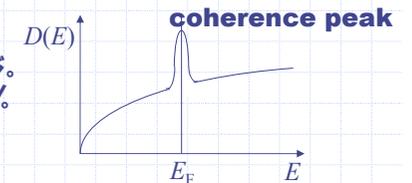
(あるいはスピン系のエネルギーが $\frac{1}{2\chi} m^2$ であることより。)

$U \rightarrow W$ で磁化率は ∞ に発散する。
(有効質量 m^* や状態密度 $D(E_F)$ も同様)



$$\chi = \frac{2}{W - U} = \frac{\chi_0}{1 - U D_0}$$

強磁性体が T_c から T_c に近づくとときと同じ。
ただしここでの議論は $T=0$ で、横軸は U/W 。



RPAによる同様の結果

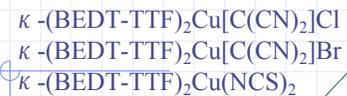
W. F. Brinkman and T. M. Rice, Phys. Rev. B 2, 4302 (1970).

固体における電子相関で実際に起こること：

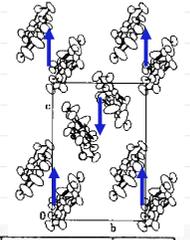
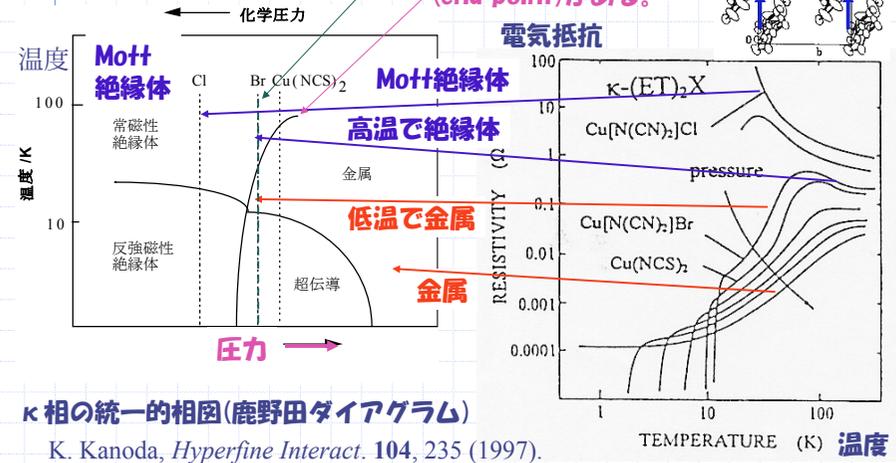
電子が1個ずつまった状態でエネルギーバンドを考えると



κ 相有機伝導体の金属-絶縁体転移

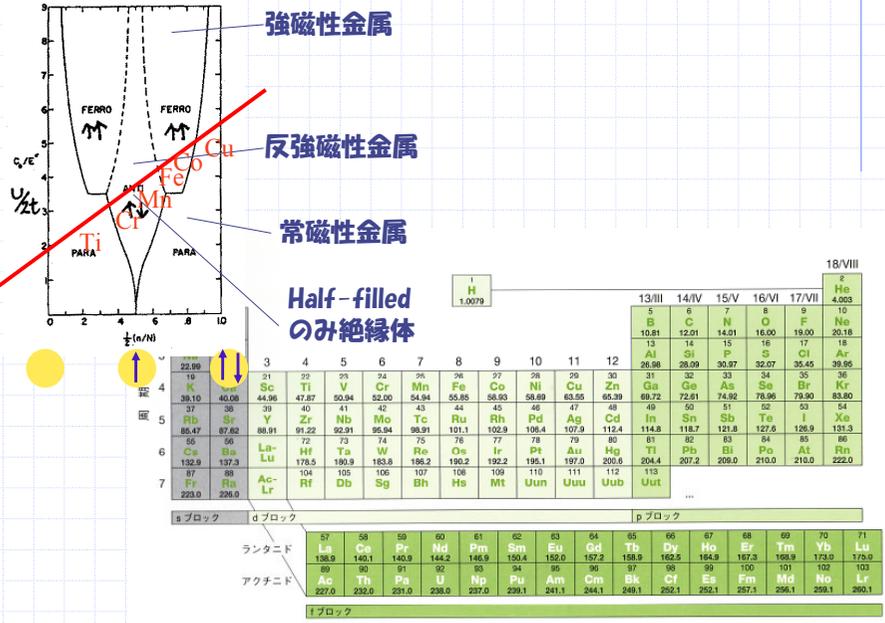


熱収縮のため境界が左にシフト
 液-気線と同様臨界点(end point)がある。

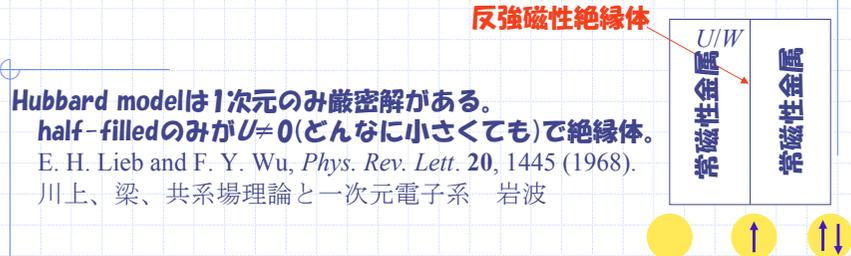


平均場近似での解

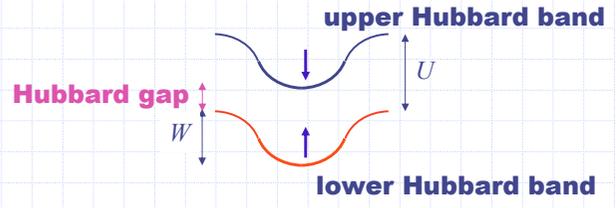
D. R. Penn, *Phys. Rev.* 142, 350 (1966).



Hubbard modelの厳密解



2次元以上では数値計算
 J. E. Hirsch, *Phys. Rev. B* 31, 4403 (1985).



磁気相互作用Jの起源←ハバードモデルからの導出

2サイト 2電子 のハバードモデル シングレットの解

$$\begin{matrix} \textcircled{1} & \begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline -E & t & 0 & t \\ \hline \end{array} \\ \textcircled{2} & \begin{array}{|c|} \hline \uparrow\uparrow \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline t & U-E & t & 0 \\ \hline \end{array} \\ \textcircled{3} & \begin{array}{|c|} \hline \downarrow\uparrow \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 0 & t & -E & t \\ \hline \end{array} \\ \textcircled{4} & \begin{array}{|c|} \hline \downarrow\downarrow \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline t & 0 & t & U-E \\ \hline \end{array} \end{matrix} = 0$$

$4C_2=6$ 状態 トリプレットの解

$$\begin{matrix} \begin{array}{|c|} \hline \uparrow\uparrow \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline \downarrow\downarrow \\ \hline \end{array} \\ \hline E = 0, 0 \end{matrix}$$

電子を1個飛ばすと
①から④に行ける
④はUだけ
エネルギーが高い

これを解くと

$$\begin{vmatrix} -E & 2t \\ 2t & U-E \end{vmatrix} = 0$$

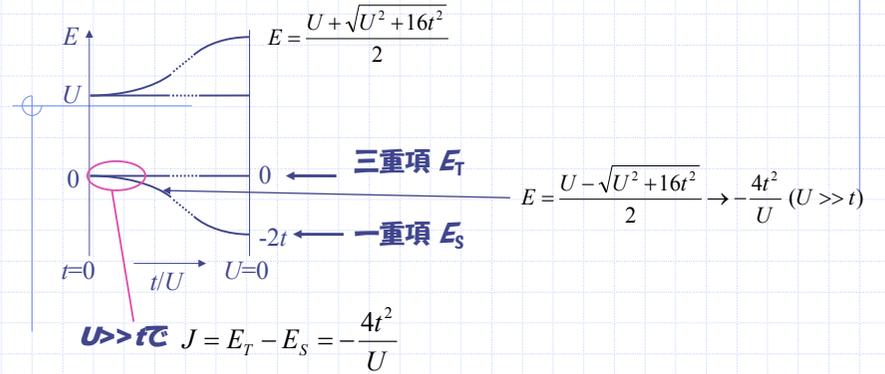
$$\begin{vmatrix} -E & 0 \\ 0 & U-E \end{vmatrix} = 0$$

$$E = \frac{U \pm \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2}$$

ただしE=0の解は $\Psi = \frac{\textcircled{1}-\textcircled{2}}{\sqrt{2}}$ のように
反対称なので三重項に入っていく。

2サイト 2電子 のハバードモデル

上村 電子物性論 培風館(1995), p30.



三重項の場合は交換積分Kだけ低くなるはずなので

$$J = K - \frac{4t^2}{U}$$

Potential exchange
 $J > 0$ 強磁性的

Kinetic exchange
 $J < 0$ 反強磁性的

$$J = K - \frac{4t^2}{U}$$

(1) Potential exchange

縮退した2レベル：三重項の方が交換積分

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

→スピンは強磁性的に。(Hundの規則)

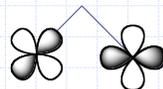


(2) Kinetic exchange

隣合った原子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)の方がだけ安定(摂動論的解釈)。

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→0になるため(2)→0で(1)だけが残って強磁性J>0になる。(Kanamori-Goodenough則)



電荷整列：half-filled以外の場合

ハバードモデルがハーフフィルドだけモット絶縁体になるのはおかしい？
→ on-site Uだけ考えているための artifact?

$$H = \sum_{i \neq j} t_{ij} a_i^\dagger a_j + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V \sum_{i \neq j} n_i n_j$$

拡張Hubbardモデル



隣のサイトに来るとV(off-site Coulomb repulsion)だけエネルギーが高くなる。

1/4-filledの場合でも、電子が1個おきに並んだ状態が安定。

電荷整列(電荷秩序charge order)による絶縁化。



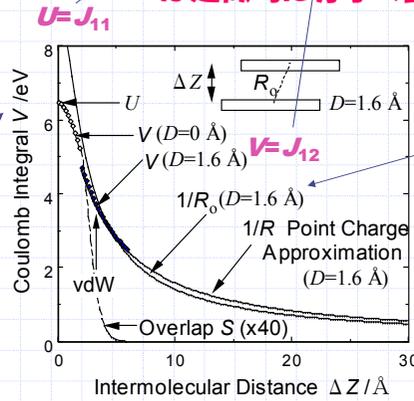
2倍周期 (一次元系の場合の4k_F電荷密度波に相当)

(cf. Mott絶縁体では何も新しい周期は出ない)

拡張ハバードモデル：Vの入ったハバードモデル

$$H = \sum_{i \neq j} t_{ij} a_i^\dagger a_j + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V \sum_{i \neq j} n_i n_j$$

Vは近似的に分子の重心間距離の逆数



2つの軌道が真上に来る → U

Coulomb repulsionは本来 $\propto 1/r$ で、on-siteのみではない。
距離をボーア半径(0.52 Å)単位で表して逆数→Hartree単位(26.6 eV)のV

1次元の電荷整列：原子極限 ($t \rightarrow 0$)

$$H = \sum_{i \neq j} t_{ij} a_i^\dagger a_j + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V \sum_{i \neq j} n_i n_j$$

$$\langle n_\uparrow \rangle = \langle n_\downarrow \rangle = n/2$$

(a) 金属 $n=1/2$ スピン分極なし

$n=1/2$



$$E = U \times \frac{1}{4} \times \frac{1}{4} + V \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{U}{16} + \frac{V}{4}$$

(b) 電荷整列 $n=1$ スピン分極なし



$$E = \frac{1}{2} [U \times (\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} + 0 \times 0) + 2V \times 1 \times 0] = \frac{U}{8}$$

$n=1, 0$

$$\frac{U}{16} + \frac{V}{4} > \frac{U}{8}$$

4V > U

電荷整列状態の方が均一な金属状態よりも安定

φは全占有軌道(分子軌道)について

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

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

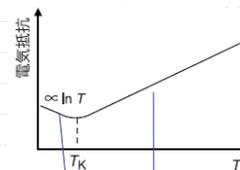
V

異なった分子上の同一MO (例えばHOMO) についての J_{ij}

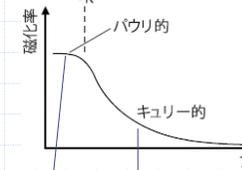
固体物理の多くの興味ある物性はこれらから出る

近藤効果：金属中の磁性不純物が(T_K 以下の低温で)スピンを失う

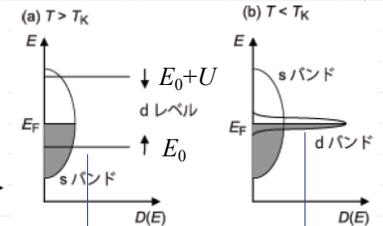
Au + 数%Fe



Auにより金属バンドが狭くなるので抵抗上昇



FeによりCurie Feも混成した状態密度の大きいパウリ常磁性



Lower Hubbardのみ占有→局在スピン

Feスピンを周囲のAuが取り囲んで打ち消している

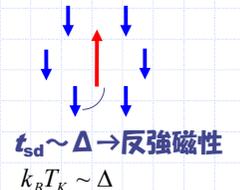
狭いdバンドの状態密度:

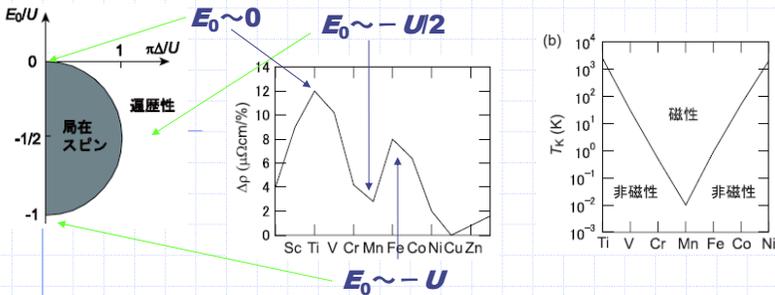
$$D(E) = \frac{1}{\pi (E - E_0 - nU)^2 + \Delta^2}$$

ストナーモデルの局在条件 $UD(E) > 1$

$$\frac{\Delta}{\pi (E_0 + nU)^2 + \Delta^2} > 1$$

$E_0 = -U/2$: dレベルが E_F の下 $U/2$ →最も局在しやすい





対数発散の計算はすくたいへん 抵抗極小 $T_K = \Delta \exp(-1/D(E_F)|J|)$

Cu: $T_K \sim 1000 \text{ K} > rt$ 常温でもスピン消失 \rightarrow 非磁性金属
有機でも $\text{Cu}(\text{DMDCNQI})_2$ の $\text{Cu}^{4/3+}$ は混成して非磁性 (混合原子価)

Mn: $T_K \sim 0.01 \text{ K} \rightarrow$ 磁性金属
 $\text{K}-(\text{BETS})_2\text{FeBr}_4$ も最後まで局在 (組成からして $S=5/2$ のスピンを消せないが)

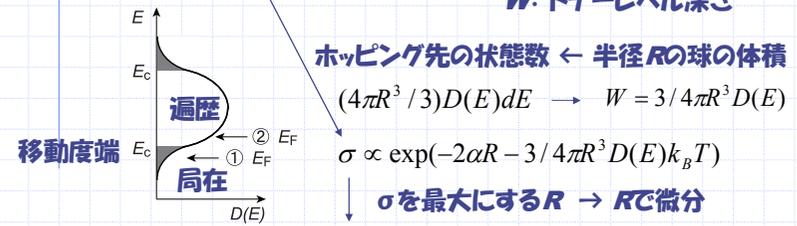
乱れた系における局在 Variable Range Hopping

N. F. Mott, *Phil. Mag.*, 19, 835 (1969).

伝導体 $\sigma \sim 1/L \rightarrow$ 局在 $\sigma \sim \exp(-\zeta/r)$

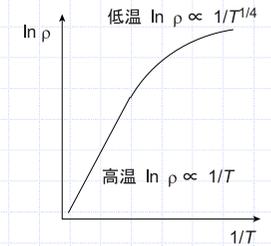
$$\sigma \propto \exp(-2\alpha R - W/k_B T)$$

R : ドーナツ間距離
 W : トナーレベル深さ



局在極限 $R < R_0$ で第一項 $-2\alpha R$ が重要 $\rightarrow R$ について解いて入れる

$$\begin{aligned} \sigma &\propto \exp(-a/T^{1/4}) && \text{3次元} \\ \sigma &\propto \exp(-a/T^{1/3}) && \text{2次元} \\ \sigma &\propto \exp(-a/T^{1/2}) && \text{1次元} \end{aligned}$$



Anderson局在

普通のコンダクタンス $G = \sigma L^{d-2} \rightarrow$ 3次元 $\rho = RS/L \ \Omega\text{cm}$
2次元 $\sim L^0$ シート抵抗

L を ν 倍したとき $\frac{G(\nu L)}{G(L)} = f(G(L), \nu)$ $G(\nu L)$ は $G(L)$ と ν のみで決まる (スケーリング仮説)

対数微分を $\ln \nu$ で割り、 $\nu \rightarrow 1$ の極限

$$\lim_{\nu \rightarrow 1} \frac{\log(G(\nu L)/G(L))}{\log \nu} = \lim_{\nu \rightarrow 1} \frac{\log G(\nu L) - \log G(L)}{\log(\nu L) - \log L} = \frac{d \log G}{d \log L} \equiv \beta(G)$$

G 大 (金属的) $\rightarrow \beta(G) = d-2$ G の L 冪

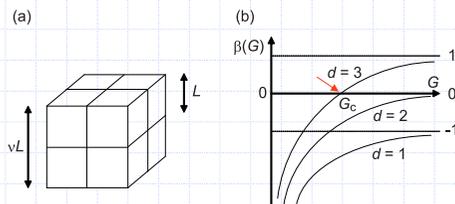
G 小 (局在) $\rightarrow G = G_0 e^{-\alpha L/\xi} \rightarrow \beta(G) = \log(G/G_0) = -\alpha L/\xi$

1次元 $\beta(G) < -1$ 局在

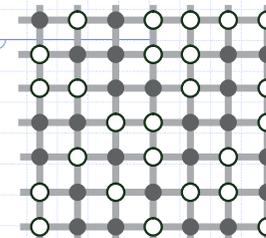
2次元 $\beta(G) < 0$ 弱く局在

3次元 $\beta(G) = 0$ を横切る

Anderson転移



Percolation Theory



黒玉 伝導性
白玉 絶縁性

黒玉クラスターが繋がれば伝導性

黒玉割合 (浸透しきい値) 配位数

3次元	単純立方格子	0.311	6
	体心立方格子	0.246	8
	面心立方格子	0.198	12
2次元	正方格子	0.593	4
	三角格子	0.500	3

1次元 ~ 1.0

1個でも白玉があれば局在

配位数が大きいほどしきい値小