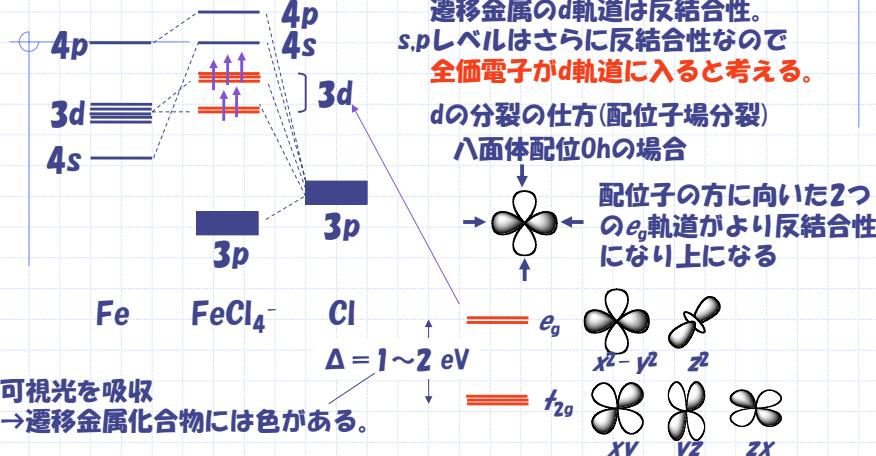
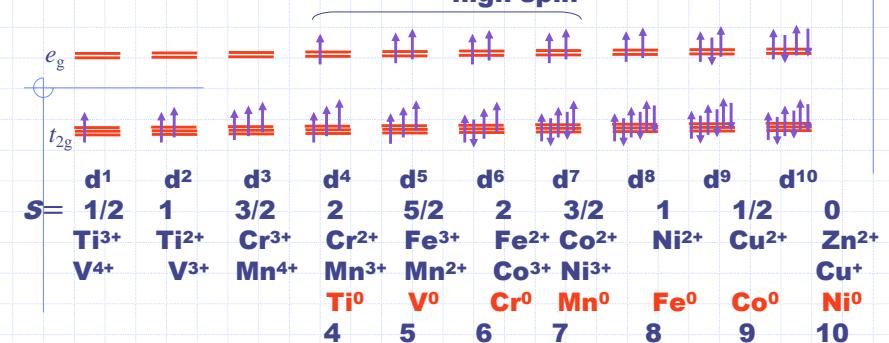


磁性

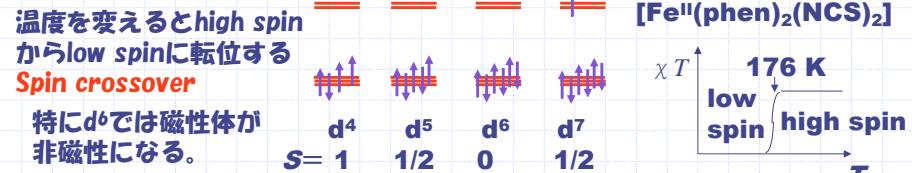
遷移金属化合物の分子軌道：配位子の軌道が結合性となるので
遷移金属のd軌道は反結合性。
s,pレベルはさらに反結合性なので
全価電子がd軌道に入ると考える。



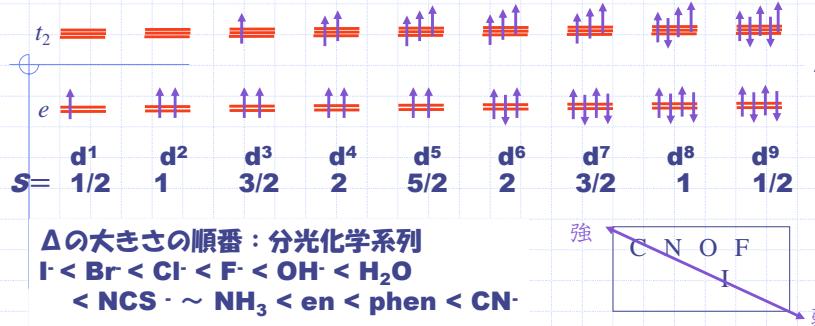
八面体配位Ohの場合



d=4~7では結晶場がフント則より強いと下のようなlow spin状態となる。

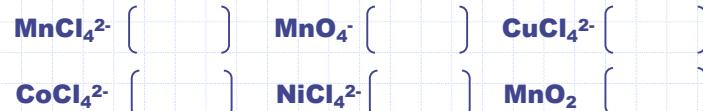


四面体配位Tdの場合：上下逆になる。必ずhigh spin



例えばFeCl₄⁻ではFe³⁺なのでFe⁰のd⁸から3を引いてd⁵、よってS=5/2

練習 次の錯体のスピンを求めよ。

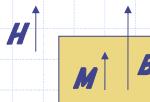


周期表

		18/VIII																		He 4.003	
		1 2		3 4		5 6		7 8		9 10		11 12		13/III 14/IV		15/V 16/VI		17/VII		He 20.18	
周期	族	Li	Be	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	In	Sn	Pb	Bi	At	H 1.0079	He 20.18	
		6.941	8.002	44.96	47.87	50.94	52.00	54.94	55.85	56.93	58.69	63.59	68.72	74.92	78.96	83.90	88.33	93.54	98.95		
3	Na	22.99	24.30																	He 4.003	
	Mg	31.10	31.10																		
4	K	39.10	40.08	44.96	47.87	50.94	52.00	54.94	55.85	56.93	58.69	63.59	68.72	74.92	78.96	83.90	88.33	93.54	98.95		
	Rb	85.47	87.62	91.91	91.22	92.91	95.94	98.91	101.1	102.9	106.4	107.9	112.4	114.6	118.7	121.6	127.6	132.9	137.3		
5	Ca	55.56	56.99	La-Lu	Hf	Ta	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
	Sr	87.87	88.88	127.6	128.9	130.9	132.8	136.2	139.2	142.2	145.1	149.7	153.6	157.6	161.6	165.6	169.6	173.6	177.6		
6	Cs	132.9	137.3	Ac-Lr	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	
	Rf	223.0	226.0		Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uuu	Uub	Uut									
s ブロック		d ブロック																			
ランタニド		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
アクチニド		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103					
f ブロック		Ag	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

磁化率

外部磁場 H を物質にかけると磁化 M が生じるため
物質内部の磁束密度 B は $B = \mu_0(H + M)$ となる。



$$\chi = M / H \quad \text{磁化率}$$

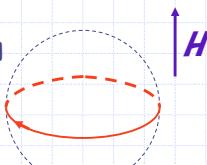
$$\begin{array}{ll} x < 0 & B < \mu_0 H \\ x > 0 & B > \mu_0 H \end{array} \quad \begin{array}{ll} \text{反磁性} & \text{不対電子のない物質} \\ \text{常磁性} & \text{不対電子のある物質} \end{array}$$

原子の反磁性

不対電子のない物質 → 原子軌道による回転運動

$$I = (-Ze) \left(\frac{1}{2\pi} \frac{eB}{m} \right) \frac{1}{2}$$

電荷 サイクロトロン振動数 ω_c



(磁気モーメント) = χ (円の面積)

$$\mu = -\frac{Ze^2 B}{4m} \langle x^2 + y^2 \rangle = -\frac{Ze^2 B}{6m} \langle r^2 \rangle$$

$$\text{よって } \frac{2}{3} \langle r^2 \rangle$$

$$\chi = \frac{N\mu}{B} = -\frac{NZe^2}{6m} \langle r^2 \rangle \quad \text{原子によって決まる反磁性 } \chi < 0$$

常磁性を求める場合も原子あたりの反磁性の和(Pascal反磁性)を補正する。

キュリー常磁性

不対電子スピンによる磁気モーメント

$$\mu = \gamma \hbar S = -g \mu_B S$$

磁場 H をかけるとエネルギーがゼーマン分裂

$$E = -g \mu_B H S = -\mu H$$

$S=1/2$ とすると2つに分裂。熱平衡で

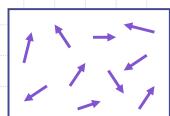
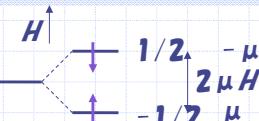
$$\frac{N_\uparrow}{N} = \frac{e^{\mu H / k_B T}}{e^{\mu H / k_B T} + e^{-\mu H / k_B T}} \quad \frac{N_\downarrow}{N} = \frac{e^{-\mu H / k_B T}}{e^{\mu H / k_B T} + e^{-\mu H / k_B T}}$$

より

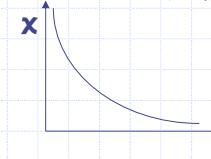
$$M = \mu_B (N_\uparrow - N_\downarrow) = N_\uparrow \tanh \frac{\mu H}{k_B T} \approx N_\uparrow \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) \leftarrow \frac{\mu H}{k_B T} \ll 1 \text{ だから}$$

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N\mu^2}{k_B T} = \frac{C}{T} \quad \text{キュリー定数}$$

$S=1/2$ 以外のときも $= \frac{NS(S+1)g^2\mu_B^2}{3k_B}$ は S だけが決まる。



スピンはランダム
磁場をかけると方向がそろう。
低温ほどそろいやすい。



誘電体: コンデンサ



$$E_0 = \frac{-Q}{\epsilon_0 A}$$

$$E = E_0 - 4\pi P$$

$$\rightarrow D = E + 4\pi P = \epsilon E \quad \text{常に } P > 0$$

Si $\epsilon = 11.9 \rightarrow \infty E = 0$ 金属
実際かかっている E は D の $1/11.9$

(a) 誘電体



$$D = E + 4\pi P$$

$$D = \epsilon_0 E + P$$

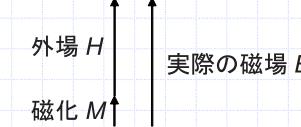
磁性体

$$\begin{aligned} B &= H + 4\pi M \\ &= \chi H \end{aligned}$$

弱い 強い
常磁性 強磁性
 $M > 0$ H を増加させる
 $M < 0$ H を打ち消す

P と M は逆符号
通常 $\chi \sim 10^{-4}$
実際かかっている $B \sim H$

(b) 磁性体



$$\begin{aligned} B &= H + 4\pi M && \text{cgs} \\ B &= \mu_0 H + M && \text{MKS} \end{aligned}$$

パウリ常磁性

(金属自由電子の磁化率)

磁場をかけると下よりも上の方が安定になる。

$$E_\uparrow = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu H$$

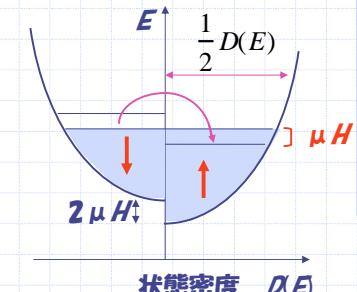
$$E_\downarrow = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \mu H$$

磁化 $M = \mu(N_\uparrow - N_\downarrow)$

$$= \frac{1}{2} D(E) \times 2\mu H$$

磁化率 $\chi = \frac{M}{H} = \mu^2 D(E_F)$

金属の常磁性 $\chi > 0$
は温度によらず一定
(パウリ常磁性)



磁化率

↑ 温度

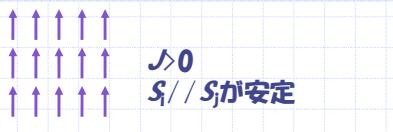
電子比熱係数

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} D(E_F) k_B^2 \quad \text{だから} \quad \frac{\chi}{\gamma} = \left(\frac{3\mu^2}{\pi^2 k_B^2} \right) = \text{一定} \quad \text{Wilson比}$$

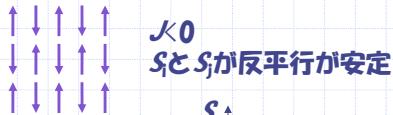
有効質量が変わっても χ と γ の比は一定。

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



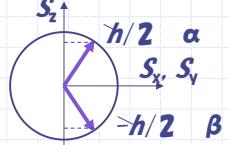
反強磁性：スピンが全部反平行
antiferromagnetism



スピンハミルトニアン

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

相互作用 ゼーマン分裂



S_i は(S_x, S_y, S_z)といったベクトルである(Heisenberg model)。
しかし磁気異方性が大きい(結晶場などにより)スピンが常に
一方向(S_z)を向いているとき)は S_z のみ考えることができる。
(Ising model)

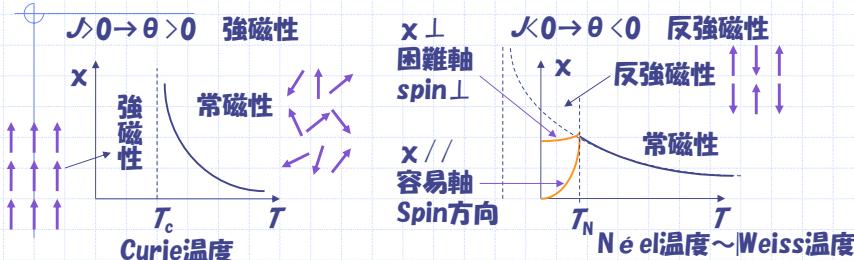
$S_i = 1/2, S_j = 1/2$ を入れると(相互作用) = $-J/2$
 $S_i = 1/2, S_j = -1/2$ を入れると(相互作用) = $J/2$] エネルギー差 J

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。

$$\theta = \frac{1}{k_B} \sum_j 2J_{ij} = \frac{2zJ}{k_B}$$

← 最近接の j のみ考えて、配位数を z とすると。

Weiss温度



$T \rightarrow T_c$ で $x \rightarrow \infty$
 $T < T_c$ では $H=0$ でも $M \neq 0$

自発磁化→強磁性

T_c Fe 1043 K Ni 627 K

通常の強磁性体は磁区と呼ばれるドメインごとに勝手な
方向を向いている。これを磁場をかけてそろえると、
バルクの磁石になる。

分子場近似

スピンハミルトニアンで j の Σ だけ先に計算
できるとする。

$$H = \sum_i S_i (-\sum_j 2J_{ij} S_j - g\mu_B H) = -g\mu_B (H_{\text{eff}} + H) \sum_i S_i$$

$$H_{\text{eff}} = \frac{1}{g\mu_B} \sum_j 2J_{ij} < S_j >$$

は周囲のスピン S_j との相互作用を、
 S_j が i の位置につくる磁場(有効磁場
or 内部磁場)に置き換えたもの。

S_j は本来場所によって刻一刻変化するが、平均値 $< S_j >$ で置き換えて
よければ、上のように簡単になる(分子場近似 or 平均場近似)。
キュリー常磁性のときと同様に統計分布を考えると

$$M = \frac{N\mu^2 H}{k_B T} \xrightarrow{H \rightarrow H_{\text{eff}} + H} M = x_0 (H_{\text{eff}} + H)$$

ところで $M = Ng\mu_B < S_j >$ だから、

$$\sum_j 2J_{ij} < S_j >$$

$$H_{\text{eff}} = \frac{1}{N(g\mu_B)^2} M = aM$$

これを上の式に入れて

$$M = x_0 (aM + H)$$

$$M [(1 - x_0 a)] = x_0 H \rightarrow \chi = \frac{M}{H} = \frac{x_0}{1 - x_0 a} = \frac{C}{T - \theta}$$

Curie-Weiss則

分子磁場係数



$Cu^{2+} Mn^{2+}$

$S = 1/2, 5/2$

フェリ磁性 ferrimagnetism

長さの異なるスピン(例えは異種金属)を
交互に並べると、 $J<0$ で交互に反平行でも
全体として磁気モーメントが残る。

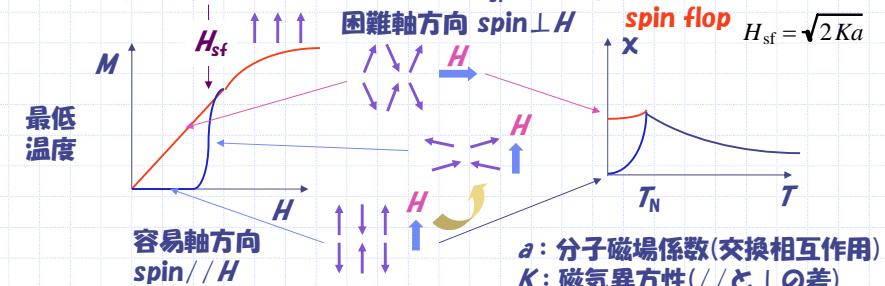
フェライト Fe_3O_4 の磁性 Fe^{3+} と Fe^{2+} が混じっている。
ほとんどの分子磁性体の原理。

反強磁性体の容易軸

反強磁性になったときスピンが結晶軸の特定方向を向く。

1) 双極子相互作用 2) 結晶場 のため。

容易軸方向の H を大きくしていくと H_{sf} で急に $spin \perp H$ になる。



低次元ゆらぎ

一次元磁性体は不可能である。(Landau, Lifshitz 統計物理学 最終節)

一次元強磁性体(長さ L 原子)に n 個の界面があるとき
の統計的重率は

$$W = \frac{L!}{(L-n)!n!}$$

$$\ln W = L \ln L - (L-n) \ln(L-n) - n \ln n$$

$$= L \ln \frac{L}{L-n} + n \ln \frac{L-n}{n} \approx -n \ln \frac{n}{L} \quad n \ll L \text{より第1項} \sim 0$$

自由エネルギーは $G = G_0 - TS + nJ = G_0 + k_B T n \ln \frac{n}{L} + nJ$

実現される G は G を最小にするものだから

$$\frac{\partial G}{\partial n} = k_B T \ln \frac{n}{L} + J = 0$$

n/L が小さいとき $\ln(n/L)$ は負の大きい値だから $J \sim 0$ の近くで $\frac{\partial G}{\partial n} < 0$
したがって J が増加すると G は減少する。よって有限の $n \neq 0$
に G の最小値がある。

有限温度 $T \neq 0$ では一次元強磁性体には界面がどんどん入ってしまい、
磁気秩序(long range order)はできない。強磁性に限らない。

多次元になって配位数が大きくなり J の損が大きくなればこうならない。

一般に一次元系は有限温度で相転位しない。



低次元磁性体：1方向または2次元面内だけで J が大きい

Curie 低次元ゆらぎの効果

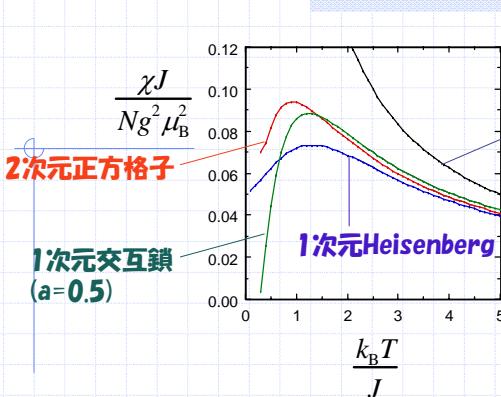
ピークが相互作用が強い方向の J を反映している。
(short range order) しかし相転移は起こらない。

高温でCurieに漸近する。



低次元磁性体の χ （）は数値計算にfittingする。
Bonner & Fischer, Phys. Rev. A 135, 640 (1964).
de Jongh & Miedema, Experiments on Simple Magnetic Model Systems, Taylor (1974).

低温で鎖間(面間)相互作用の
ため3次元(long range) order
(反強磁性)



多項式展開したものに
合わせてfittingする。

1次元Heisenberg, W. E. Estes et al. Inorg. Chem. 17, 1415 (1978).

1次元交互Heisenberg, J. M. Hall et al. Inorg. Chem. 20, 1033 (1981).

2次元正方格子, M. E. Lines, J. Phys. Chem. Solids, 31, 101 (1970);
J. Wang, Phys. Rev. B 44, 2396 (1991).

2次元三角格子, N. Elstner, et al. Phys. Rev. Lett. 71, 1629 (1993);
M. Tamura and R. Kato, J. Phys. Cond. Matter. 14, L729 (2002).

1次元フェリ, R. Georges et al. Magnetism: Molecules to Materials, ed. by
J. S. Miller and M. Drillon, Wiley (2001), p1.

電子相関 (electron correlation)

一般に M 電子系では

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

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

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。

電子 $1 \leftrightarrow 2$ を交換 \rightarrow 1,2列を入れ代わる \rightarrow -がつく。(反対称)
 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

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

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

一電子部分
kは分子軌道の番号

$$J_{kl} = \int \psi_k^*(1)\psi_l^*(2) \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_k(1)\psi_l(2) d\tau$$

クーロン積分

$$= \int \frac{e^2 \rho_k(1)\rho_l(2)}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} d\tau > 0$$

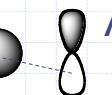
電子分布 ρ_k をもった分子軌道 k と、分子軌道 l との間の平均の電子反発。

$$K_{kl} = \int \psi_k^*(1)\psi_l^*(2) \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_k(2)\psi_l(1) d\tau > 0$$

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。

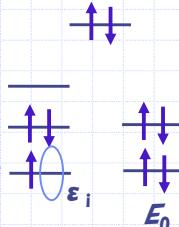
(2) 1つの分子軌道に2電子の場合 $E = 2H_1 + J_{11}$



(3) i番目の軌道から1個の電子を取り去った場合。

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

i番目の電子のエネルギーと思えばよい。
(Koopmansの定理)



分子軌道法における電子相関

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

$$\mathbf{H}_2 \quad \alpha - \beta \quad \psi = \chi_A - \chi_B$$

$$\alpha + \beta \quad \psi = \chi_A + \chi_B$$

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

Slater行列式にするとスピン部分のみ反対称→一重項→この部分は無視

$$\rightarrow \underbrace{\chi_A(1)\chi_A(2)}_{\text{電子が2つともAのH上にいる}} + \underbrace{\chi_A(1)\chi_B(2)}_{\text{共有結合性}} + \underbrace{\chi_B(1)\chi_A(2)}_{\text{電子が2つともBのH上にいる}} + \underbrace{\chi_B(1)\chi_B(2)}_{\text{H+H-イオン性}}$$

電子が2つとも
AのH上にいる
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)

Ψ の代わりに $\Psi = \chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_B(1)\chi_A(2)$ を使う。

占有全エネルギーは $E_0 = \sum_i \varepsilon_i$ 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→jと励起すると

一重項 $\Delta E = \varepsilon_j - \varepsilon_i - (J_{ij} - K_{ij})$

三重項 $\Delta E = \varepsilon_j - \varepsilon_i - J_{ij}$

三重項の方が K_{ij} だけ安定。

(5) 2レベル2電子の安定性

(a)	—	(b)	$\Delta \varepsilon$	(c)
$E_1 = J_{11}$	$E_2 = \Delta \varepsilon + J_{12} - K_{12}$	$E_3 = \Delta \varepsilon + J_{12}$		

$J_{11} < \Delta \varepsilon + J_{12} - K_{12}$ の場合(a)一重項が安定→化学結合など。

$J_{11} > \Delta \varepsilon + J_{12} - K_{12}$ の場合(b)三重項が安定→特に $\Delta \varepsilon = 0$ 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

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

反結合 —

結合 —

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

$c = -1$ 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。

量子化学

分子軌道法 → 電子相関なし

原子価結合法 → 強相関

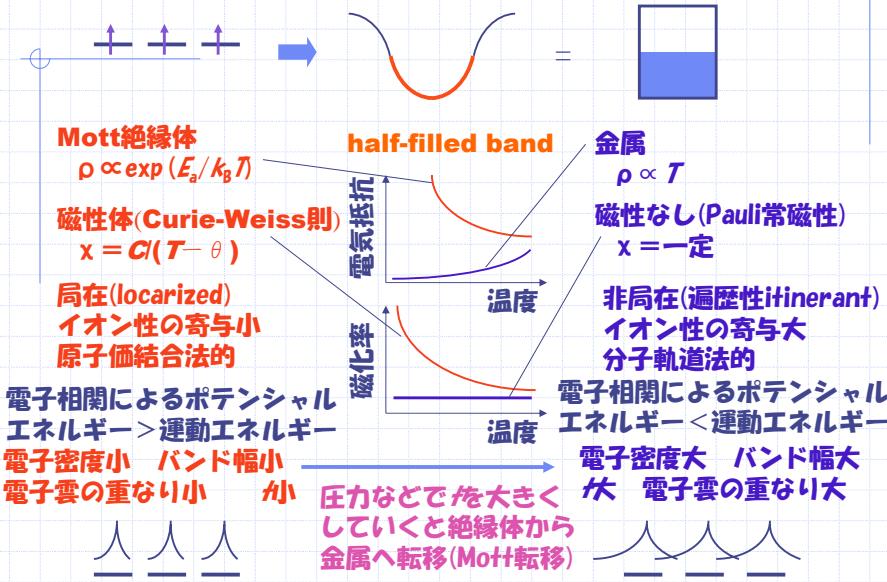
固体物理

= バンドモデル

ハバードモデル

固体における電子相関

電子が1個ずつつまつた状態でエネルギー-bandを考えると



κ 相有機伝導体の金属-絶縁体転移

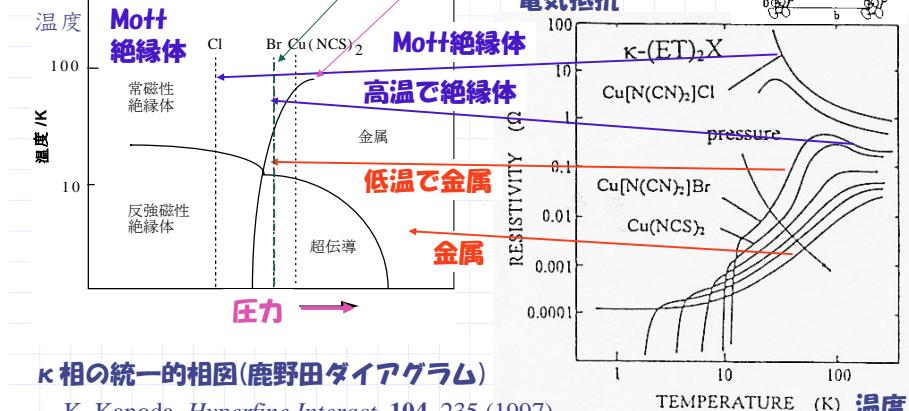
κ -(BEDT-TTF)₂Cu[C(CN)₂]Cl

κ -(BEDT-TTF)₂Cu[C(CN)₂]Br

κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂

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。

電気抵抗



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)

一重項 三重項

$| \uparrow \downarrow |$ $| \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow |$

J_{12} $J_{12} - K_{12}$

三重項の方が交換積分
 $K_{12} = \int \varphi_1^*(1)\varphi_2^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_1(2)\varphi_2(1) d\tau > 0$ 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) 瞒合った2原子

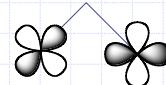
(a) $| \uparrow \downarrow |$ (b) $| \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow |$ (c) $| \times \times |$

原子1から原子2へ電子が transfer 積分で飛ぶと、

エネルギーはon-site Coulomb積分 J 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 $J = -\frac{2t^2}{U}$ 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(kinetic exchange)。

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 $J \rightarrow 0$ 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)



Mott絶縁体を数学的に表現するモデル

(1) Gutzwiller波動関数

$$\Psi_G = \prod_i (1 - \eta n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}) \Psi_0 = \exp(-\eta \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}) \Psi_0$$

波動関数から二重占有状態(イオン性の寄与)を引く。
CIと同じようなもの。しかし具体的な計算はやりにくい。

(2) Hubbardモデル

二重占有状態のエネルギーが J (on-site Coulomb repulsion)だけ大きくなるとする。

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

エネルギー-band サイトiが二重占有だとJだけエネルギーが $2t \cos ka$ と同じ。上がる。 $n_{i\uparrow}, n_{i\downarrow}$ のどちらかが0なら0。

ただし、第二量子化の記号で

a_j : iサイトの電子を消滅させる。 a_i^\dagger : iサイトの電子を生成する。

$n_{i\uparrow} = a_i^\dagger a_i$: iサイトの電子数



Jだけ損

$\langle E \rangle$ がバンドの形を変えないと近似すると

$$E_{\uparrow} = 2t \cos ka$$

$$E_{\downarrow} = 2t \cos ka + U$$

1個目の電子のバンド

2個目の電子のバンド

(1) $U < U$

↑と↓のエネルギー-bandが U 程度分裂する。

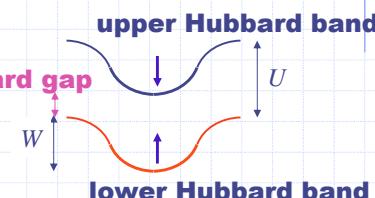
$U < W$ だとHubbard gapができる、Hubbard gap

half-filledだと絶縁体になる。

$U > W$ を越えるのが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。
いざ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。)

(2) $U > U$ から出発した平均場解 Stoner Model →

弱い磁場 h を加えると

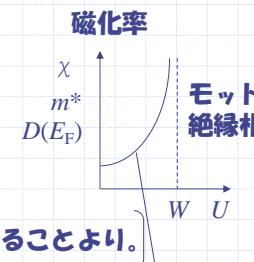
$$E = \frac{W-U}{4} m^2 + \frac{U}{4} n^2 - mh$$

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

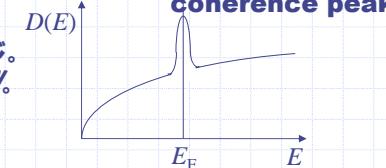
あるいはスピン系のエネルギーが $\frac{1}{2\chi} m^2$ であることより。

$U > W$ 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)



$$\chi = \frac{2}{W-U} = \frac{\chi_0}{1-UD_0}$$



RPAによる同様の結果

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

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

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

$$= \int_{E_F - \Delta}^{E_F + \Delta} EDdE = D\Delta^2 = \frac{m^2}{4D} = \frac{1}{4} Wm^2$$

上式より バンド幅 $W \sim 1/D$ とすると

$$\text{このスピン分極による} m \text{の得分は、} m = n_{\uparrow} - n_{\downarrow} \text{を使って } E = Un_{\uparrow}n_{\downarrow} = \frac{U}{4}(n^2 - m^2)$$

上2式を加えると

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

$W > U$ E 極小は $m=0$ 常磁性金属

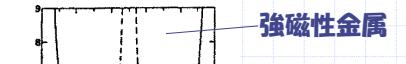
$W < U$ E 極小は $m \neq 0$ 磁性金属

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。

平均場近似での解

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



強磁性金属

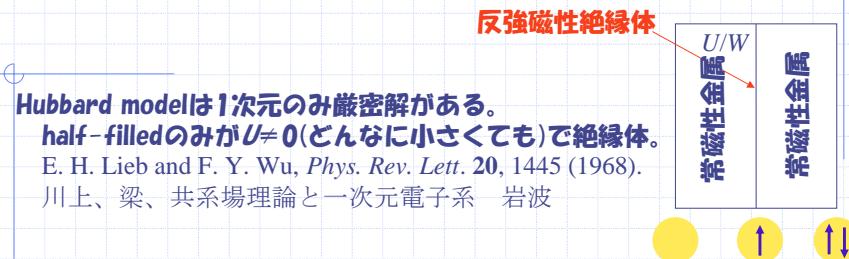
反強磁性金属

常磁性金属

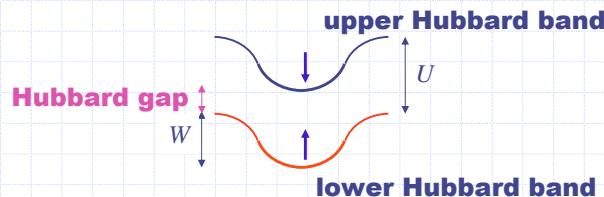
Half-filled
のみ絶縁体



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).



Fully Occupied



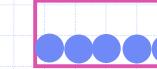
Insulator

Partially Occupied
(less than half filled)



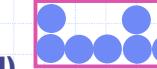
Metal

Half Filled



Mott Insulator
($U \neq 0$)

Partially Occupied
(more than half filled)



Metal

ϕ は全占有軌道(分子軌道)について

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

同種スピンについての式

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}

磁気的相互作用

異なる分子上の同一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

磁気相互作用 J の起源

2-サイト 2-電子 のハーバードモデル
シングレットの解

$$\begin{array}{l} \textcircled{1} \\ \textcircled{2} \\ \textcircled{3} \\ \textcircled{4} \end{array} \left| \begin{array}{cccc} \uparrow\downarrow & & & \\ \uparrow\uparrow & & & \\ \downarrow\uparrow & & & \\ \uparrow\uparrow & & & \end{array} \right| \begin{vmatrix} -E & t & 0 & t \\ t & U-E & t & 0 \\ 0 & t & -E & t \\ t & 0 & t & U-E \end{vmatrix} = 0$$

${}^4C_2=6$ 状態
トリプレットの解



$$E = 0, 0$$

電子を 1 個飛ばすと
①から④に行ける

これを解くと

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

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

④はひだけ
エネルギーが高い

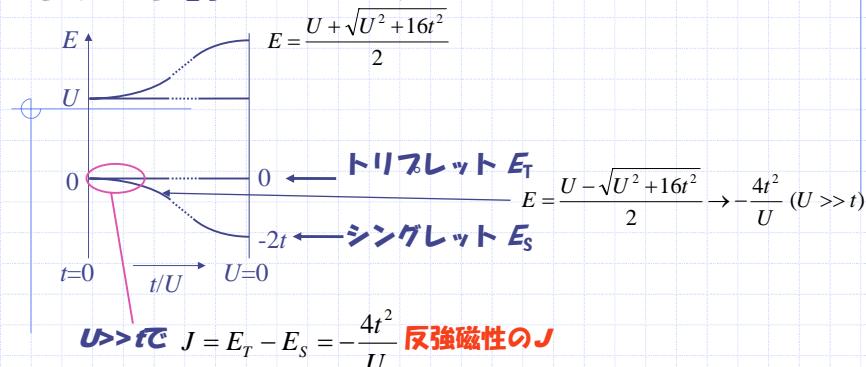
$$\begin{vmatrix} -E & 0 \\ 0 & U-E \end{vmatrix} = 0$$

$E = 0, U$
ただし $E=0$ の解は $\Psi = \frac{\textcircled{1}-\textcircled{2}}{\sqrt{2}}$ のように

反対称なのでトリプレットに入っていく。

2-サイト 2-電子 のハーバードモデル

上村 電子物性論 培風館(1995), p30.



二量体の有効U

$$U_{\text{eff}} = E_S - 2 \left[\begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} \right] = \frac{U - \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2} - (-2t) \rightarrow 0 + 2t = 2t (U \gg t)$$

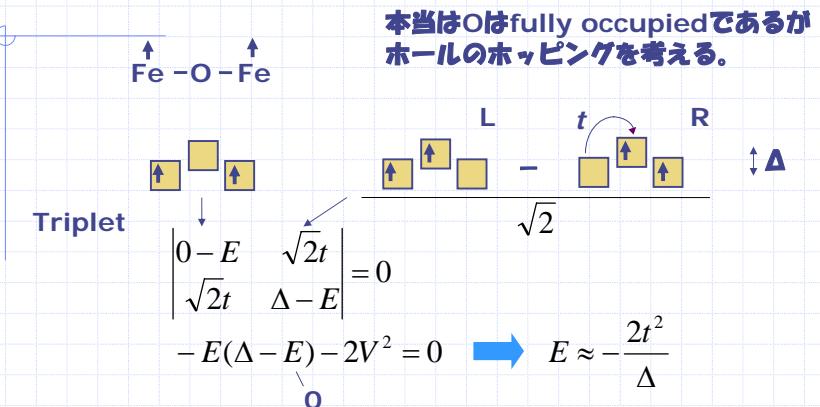
＊塩などの二量体系の U_{eff} は分子の J ではなく二量体内の J の2倍となる。

鹿野田, 固体物理, 30(3), 240 (1995).

超交換相互作用

非磁性原子をはさんだ磁気的相互作用

3-サイト 2-電子 のハーバードモデル



Zaanen and Sawatzky, Can. J. Phys. 65, 1262 (1987).

Singlet

$$\left| \begin{array}{cccc} 0-E & \sqrt{2}t & 0 & 0 \\ \sqrt{2}t & \Delta-E & \sqrt{2}t & \sqrt{2}t \\ 0 & \sqrt{2}t & 2\Delta-E & 0 \\ 0 & \sqrt{2}t & 0 & U-E \end{array} \right| = 0$$

例えば FeCl_4^- のような分子では
分子軌道間の t を使えばよい

$$E = -\frac{2t^2}{\Delta-E - \frac{2t^2}{U-E} - \frac{2t^2}{2\Delta-E}} \approx -\frac{2t^2}{\Delta} \left(1 + \frac{2t^2}{\Delta U} + \frac{t^2}{\Delta^2} \right)$$

Fe - O - Fe
FeからOへの
分子軌道の
しみ出し

$$J = E_{AF} - E_F = -\frac{2t^2}{\Delta} \left(\frac{2t^2}{\Delta U} + \frac{t^2}{\Delta^2} \right) = -2b^2 \left(\frac{2}{U} + \frac{1}{\Delta} \right)$$

$b = \frac{t^2}{\Delta}$

effective J

$U \gg \Delta$ のとき

$$J = -\frac{2b^2}{\Delta}$$

超交換相互作用(電荷移動型)

電荷整列 : half-filled以外の場合

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

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。



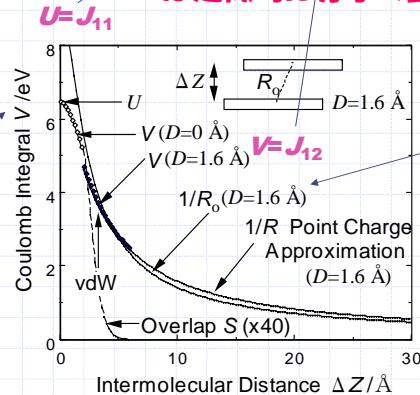
2倍周期

(Mott絶縁体では何も新しい周期は出ない)
(一次元系の場合の $4k_F$ 電荷密度波に相当)

拡張ハーバードモデル : V の入ったハーバードモデル

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

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。
距離をボア半径(0.52 Å)単位で表して逆数→Hartree単位(26.6 eV)の V



V

2次元正方格子の電荷整列

均一金属
 $n = 1/2$

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

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

ストライプ
 $n = 1, 0$

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

$V > 0$ ならチェックカーボードが安定

チェック
ボード
 $n = 1, 0$

$$E = \frac{1}{2} [U \times (\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} + 0 \times 0) + V \times 4 \times 1 \times 0] = \frac{U}{8}$$

$$\frac{U}{16} + \frac{V}{2} > \frac{U}{8}$$

なら金属よりチェックカーボードが安定

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pin分極なし



$n = 1, 0$

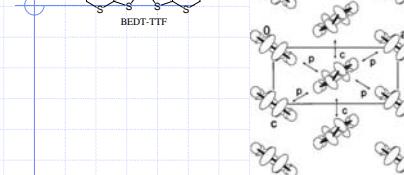
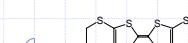
$$E = \frac{1}{2} [U \times (\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} + 0 \times 0) + 2V \times 1 \times 0] = \frac{U}{8}$$

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

$$4V > U$$

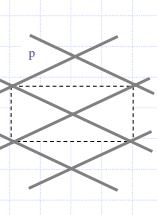
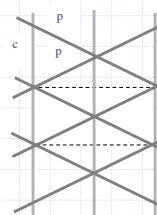
電荷整列状態の方が均一な金属状態よりも安定

θ相の有機伝導体



$p = c$

$c = 0$

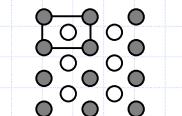


三角格子

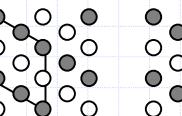
正方格子

θ相における電荷整列

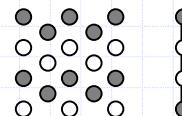
Vertical



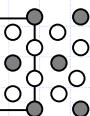
Diagonal



Horizontal



3倍周期



森, 日本物理学会誌, 61, 516 (2006).

拡張Hubbard modelのAtomic Limit

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

Static limit
Classical limit

t の項を無視し、ポテンシャルエネルギーのみを計算

$$n_{i\uparrow} \rightarrow \frac{1}{2} n_i \quad n_{i\downarrow} \rightarrow \frac{1}{2} n_i$$

θ相の
vertical stripe
の場合
 D^+D^0

$$E = \frac{1}{4} U (1 \times 1 + 0 \times 0) + 4V_p 1 \times 0 + V_c (1 \times 1 + 0 \times 0)$$

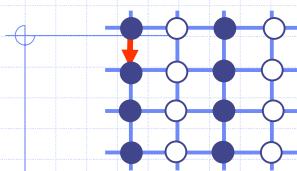
$$= \frac{U}{4} + V_c$$

+ → ↑スピン とみなせば反強磁性イジングモデルと等価
0 → ↓スピン

T. Mori, Bull. Chem. Soc. Jpn. 73, 2243 (2000).

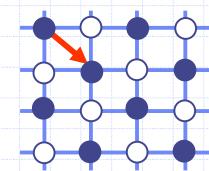
正方格子

ストライプ



電荷を対角線方向
に並べる

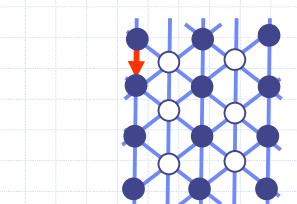
チェックカーボード



cf. 反強磁性

三角格子

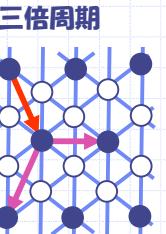
ストライプ



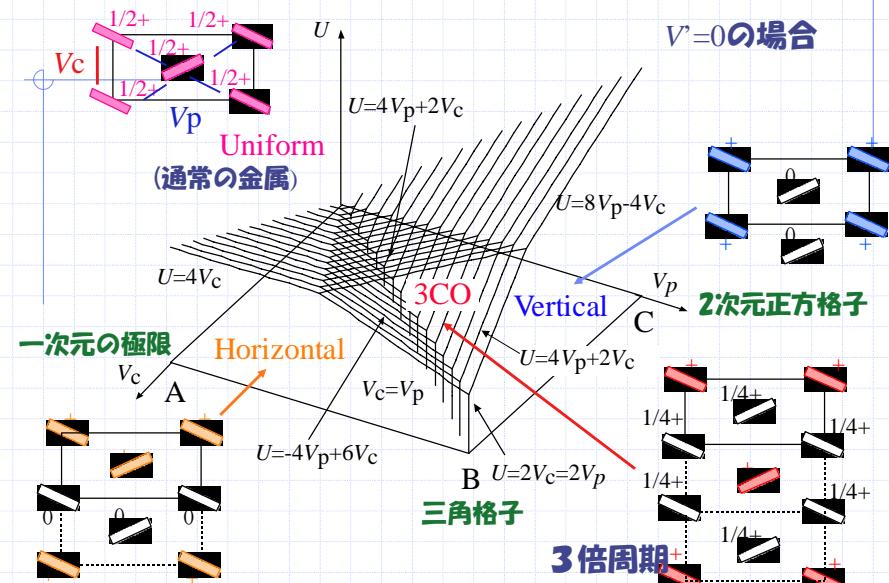
電荷を"対角線方向"
に並べる

三倍周期

2つのボンド
方向の中間方向



θ相の電荷整列相 (拡張ハーバードモデルの $t \rightarrow 0$)



金属-絶縁体転移の原因と実験的区別

	電気抵抗率	静磁化率 (SQUID)	スピノ磁化率 (ESR)	X線散乱
電荷 波(CDW) (Peierls 転移)	ρ 絶縁体 T_{MI}	χ 非磁性絶縁体 T_{MI}	χ_s は同左 線幅は T_{MI} で連続 $\chi \propto \frac{1}{k_B T (3 + e^{E_g/k_B T})}$	$2k_F$ の長周期 $> T_{MI}$ 散漫散乱 $< T_{MI}$ スポット
スピン 密度波 (SDW)	ρ 絶縁体 T_{MI}	χ_\perp 反強磁性絶縁体 T_{MI}	線幅は発散 強度は0へ	なし
モット 絶縁体・ 電荷整列	ρ 絶縁体 T_{MI}	χ 常磁性絶縁体 T_{MI}	χ_s は同左 線幅は T_{MI} で連続	モット:なし 電荷整列: 長周期 通常さらに低温でSDWか spin-Peierlsのどちらかが起こる。
Spin- Peierls 転移	ρ 全温度域で 絶縁体	χ 非磁性絶縁体 T_{MI}	χ_s は同左 線幅は T_{MI} で連続 CDW同様 singlet-triplet model	$2k_F$ の長周期

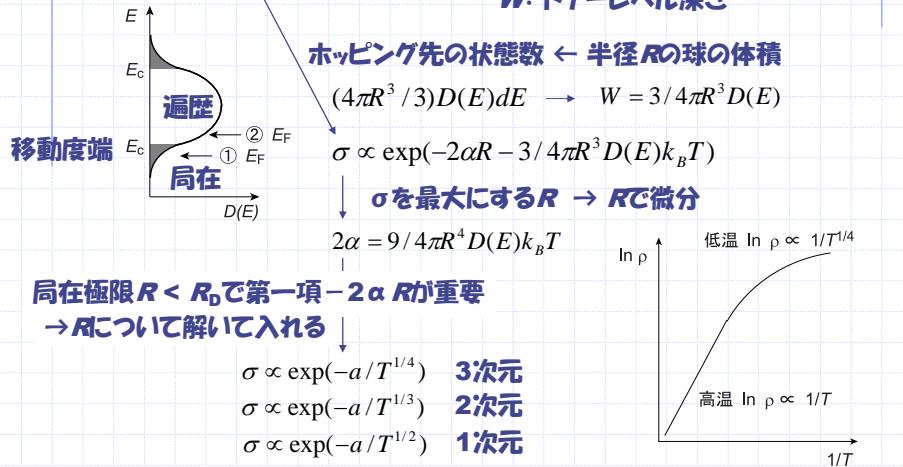
乱れた系における局在

Variable Range Hopping

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

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

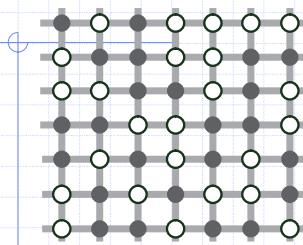
$$\sigma \propto \exp(-2\alpha R - W/k_B T) \quad R: ドーパント間距離
W: トナーレベル深さ$$



$\rightarrow R$ について解いて入れる

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

Percolation Theory



黒玉 伝導性
白玉 絶縁性

黒玉クラスターがつながれば伝導性

	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

Anderson局在

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

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

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

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

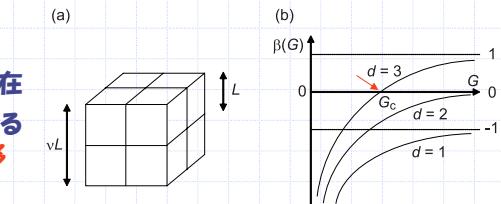
G大(金属的) $\rightarrow \beta(G) = d-2$ **GのL幕**

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



拡張Hubbardモデルの1次元で基底状態 (g -ology)

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

$V < 0$ は超伝導

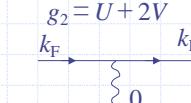
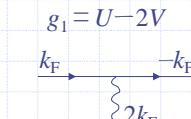
2次元では
 d 波超伝導

TS
 triplet super
 異方的超伝導

$g_1=0$
 超伝導
 singlet super
 SS

$V < 0$ はCDWかSS
 $U < 0$

$$g_1 = 2g_2 \quad U = \frac{g_1 + g_2}{2}$$



このような散乱確率
 に置き換えて計算

$$2V = \frac{g_2 - g_1}{2}$$

$$V < 0 \text{ は密度波}$$