強相関電子系と Hubbard モデルについて
重い電子系と近藤効果について

(作成日)2007/8/17
物理講義室・改 管理人
のまネコ (量産型)

目次

1　強相関電子系のエッセンス

1.1　タイトバインディングモデル

タイトバインディング (強く束縛された電子のモデル) では固体内の電子状態を原子内電子からアプローチする。強相関電子系は磁性イオンの不完全殻内の電子が特異な物性を起源に持ちその不完全殻の波動関数の広がりが小さいために原子内の波動関数 (タイトバインディングモデル) が良い出発点となる。

$*$ モデルの簡単化のため $3d, 4f$ の軌道縮退を無視する。(s 軌道を考える)

Bloch 関数を用いてエネルギーを計算する。

$$\psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_i e^{ikR_i}\phi(r-R_i) \tag{1}$$

ただし、$\phi(r-R_i)$ は位置 R_i の原子に束縛された軌道である。(1) 式より電子の運動エネルギー ε_k は一体のハミルトニアン $\mathscr{H}$ の期待値として求められる。

$$\varepsilon_k = \int \psi_k^*(r)\mathscr{H}\psi_k(r)dr \tag{2}$$

また、異なる原子間の軌道によるハミルトニアンの期待値を

$$t_{il} = \int \phi^*(r-R_i)\mathscr{H}\phi(r-R_j)dr \qquad \text{(跳び移り積分)} \tag{3}$$

で定義すれば (2) 式の電子のエネルギーは

$$\varepsilon_k = \frac{1}{N}\sum_{i,j} e^{-ik(R_i-R_j)}t_{ij} \tag{4}$$

ここで、電子の飛び移りを最近接に限定すると $t_{ij} = -t$ これより

$$\varepsilon_k = -2t[\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] \tag{5}$$

と電子の運動エネルギー (分散関係) が求まる。

1.2　Hubbard モデル

まず、ハミルトニアンを定義する前に不完全殻軌道内電子間 Coulomb 積分を考える。

$$\langle ij|V_{int}|kl\rangle = e^2 \iint \frac{\phi^*(r-R_i)\phi^*(r'-R_j)\phi(r-R_k)\phi(r'-R_l)}{|r-r'|}drdr' \tag{6}$$

この積分の中で最も寄与が大きい要素は

$$\langle ii|V_{int}|ii\rangle \sim 20eV \qquad \text{(同原子軌道内の斥力)} \tag{7}$$

よって、同原子軌道内の電子間 Coulomb 斥力エネルギー U を定義する。

$$U \equiv e^2 \iint \frac{\phi^*(r-R)\phi^*(r'-R)\phi(r-R)\phi(r'-R)}{|r-r'|} dr dr' \tag{8}$$

この U とタイトバインディングモデルの t_{ij} から最も簡単な「相互作用する電子系」の理論モデルを構成できる。

[Hubbard ハミルトニアン]

$$\mathscr{H} = \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} (t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + H.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \qquad [\langle ij \rangle : ij \text{ の組についての和}] \tag{9}$$

第一項:電子の格子点 j から i への飛び移りを表し、運動エネルギーに対応する項

第二項:同じ原子上のスピン ↑ スピン電子と ↓ スピンの電子間に働く斥力を表す項

ここで、第一項を Fourier 変換し波数表示にする。

$$c_{i\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k c_{k\sigma}^\dagger e^{-ikR_i} \tag{10}$$

$$c_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k c_{k\sigma} e^{ikR_i} \tag{11}$$

を第一項に代入し対角化を行うと

$$\mathscr{H} = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_\sigma^\dagger c_{k\sigma} + U \sum_i n_{i\downarrow} n_{i\uparrow} \tag{12}$$

第一項は波表示で対角的 (波動性)、第二項は実空間で対角的 (粒子性) よって、第一項と第二項は同時に対角化できないことがわかる。まとめると

[Hubbard 第一項]

$$\mathscr{H}_k = \sum_{k.\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \tag{13}$$

・波動性 (遍歴性)

・磁気モーメント相殺 (スピンを出さない)

・金属になる可能性がある

[Hubbard 第二項]

$$\mathscr{H}_I = U\sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \tag{14}$$

・粒子性 (局在性)
・磁気モーメント活性 (スピンが出現する)
・絶縁体になる可能性がある

Hubbard モデルは第一項と第二項が競合してどのような性質がでるか自明ではない。このことが多様な物理を生む原因となっている。

1.3 Mott 絶縁体

バンド理論による金属と絶縁体の区別は以下のようにされる。
エネルギーの低い状態から電子を詰めていくと $\cdots$

[絶縁体]
上のバンドとの間にギャップがある状態

[金属]
バンドが完全に占有されない状態、または上のバンドとの間にギャップがない状態

NaCl などはバンド理論に従い絶縁体であることがわかる。しかし、MnO のようにバンド理論では金属となるが実際には絶縁体となる物質が存在していることがわかった。このような物質ではバンド理論が適用できず、電子間相関効果を考えなければならないことが Mott と Peiers によって指摘された。

- Mott の考え

U:陽イオンの電子数変化に伴って増加する Coulomb エネルギー
W:電子が移動する運動エネルギー (バンド幅に対応)

を定義しこれより

$U << W$(バンド幅が広く、電子が動き回り易い) → 金属

$U >> W$(Coulomb 斥力が強く、電子が動きにくい) → 絶縁体

(金属) と　(絶縁体) の間に相転移が存在している。→ Mott 転移まとめると ···
Mott 絶縁体とは、バンド理論 (一体近似) に基づくと金属になると考えられるにも関わらず、電子間相互作用の効果により、実際には絶縁体状態となっている物質である。

2　重い電子系

2.1　近藤効果から重い電子系へ

まず、近藤効果とは「**電気抵抗極小現象**」である。つまり、ある種の不純物を含む金属において電気抵抗が低温領域で単調に現象せず上昇する現象。

- 原因

電気抵抗極小現象は不純物の磁気モーメントに関係している。ただし、磁気モーメントの有無は、磁性不純物が含まれる母体金属の種類によって異なる。Anderson によって微視的理論に基づいた母体金属の種類による磁気モーメントの有無の違いがモデル化された (1961 年)

[Anderson モデル]

$$\mathscr{H}_0 = \sum_{k\sigma} \varepsilon c^\dagger_{k\sigma} c_{k\sigma} + \varepsilon_d \sum_{\sigma} d^\dagger_\sigma d_\sigma + U d^\dagger_\uparrow d_\uparrow d^\dagger_\downarrow d_\downarrow \tag{15}$$

$$\mathscr{H}_{hybrid} = \sum_{k\sigma} (V_{kd} c^\dagger_{k\sigma} + H.c.) \qquad \text{(混成項)} \tag{16}$$

(U:Coulomb 相互作用 ，V:d 電子と伝道電子が混成する度合い)

磁性不純物の 3d 準位は伝導電子のバンドと混成して、有限の幅 (寿命) を持つようになる (共鳴準位) また、3d 準位は遠心力ポテンシャルのせいで局在していて、電子間斥力が相対的に強い → 磁気モーメントの起源

- s-d モデル

混成についての二次摂動により、3d 遷移金属不純物スピンと伝導電子のスピンが反強磁性的な相互作用を行うことがわかった。近藤は s-d モデルにおける反強磁性交換相互作用についての摂動により、電子の不純物散乱を考察し、交換相互作用について二次摂動の過程の中に、低温で $-\ln T$ に比例して増大する重要な項を見出し、電気抵抗極小現象の説明に成功した。

[近藤効果]

$$R(T) = aT^5 + cR_0 - cR_1 \ln T \tag{17}$$

(c:不純物濃度, a:格子振動に依存するパラメータ)

(17) 式より極値を求めると

$$T_{min} = \left(\frac{R_1}{5a}\right)^{1/5} c^{1/5} \tag{18}$$

極値温度 T_{min} は不純物濃度の 1/5 乗に比例するので不純物濃度にあまり依存しないことがわかる。

- 近藤温度 T_K について

局在スピンがあるかないかは観測する速さにかかっている。つまり T_K はスピン揺らぎの「頻度」の目安を表す。

$T >> T_K$:エネルギーが高く瞬間的 $\rightarrow$ スピンが見える (磁気モーメント出現)

$T << T_K$:エネルギーが低く観測時間が長い $\rightarrow$ スピンが見えない (磁気モーメントが消える)

まとめると $\cdots$
近藤効果は高温で存在していた局在スピンが伝導電子との反強磁性的相互作用により一重項 (近藤 *singlet*) を形成して低温で消失する。

2.2 重い電子系

Ce 化合物において、低温まで磁気秩序を示さず、有効質量換算で電子が 1000 倍も「重く」なった系が発見された。一般的には f や d 電子を含む化合物。

- RKKY 相互作用と近藤効果

金属中の磁性不純物間では、局在スピンが伝導電子との s-d 相互作用を媒介して磁気相互作用を及ぼし合う $\rightarrow$RKKY 相互作用 (Ruderman-Kittel-suya-Yosida) 近藤効果と RKKY 相互作用は互いに s-d モデルより導かれるが競合して同時に現れることはない。それぞれの転移温度を T_K, T_{RKKY} とすると

$T_K > T_{RKKY}$: 低温で局在モーメントは現れず、電子系として基底状態に到達 (近藤 *singlet*)

$T_{RKKY} > T_K$: 低温で磁気秩序が生じてスピン系としての基底状態に到達

$T_K > T_{RKKY}$ において特に $\cdots$
低温まで残ったエントロピーを電子系として放出して大きな有効質量を生む $\rightarrow$ 重い電子系