

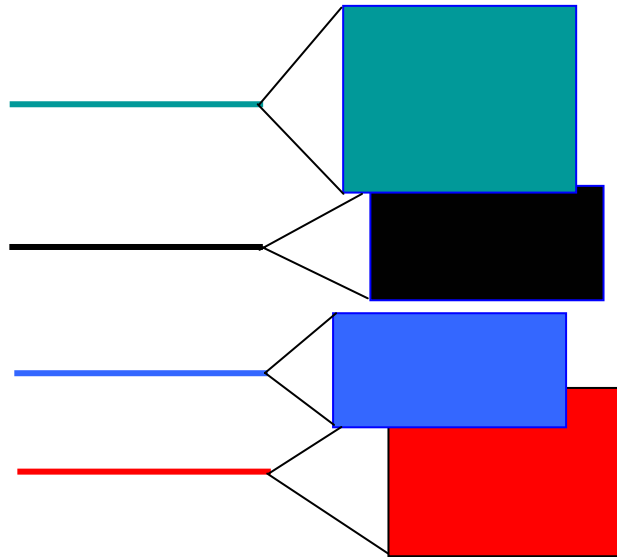
3 . 交換相互作用

- 1 . モット絶縁体、ハバード・モデル
- 2 . 交換相互作用
- 3 . 共有結合性 (covalency)
- 4 . 超交換相互作用、
- 5 . 異方的交換相互作用

3-1 モット絶縁体、ハバード・モデル

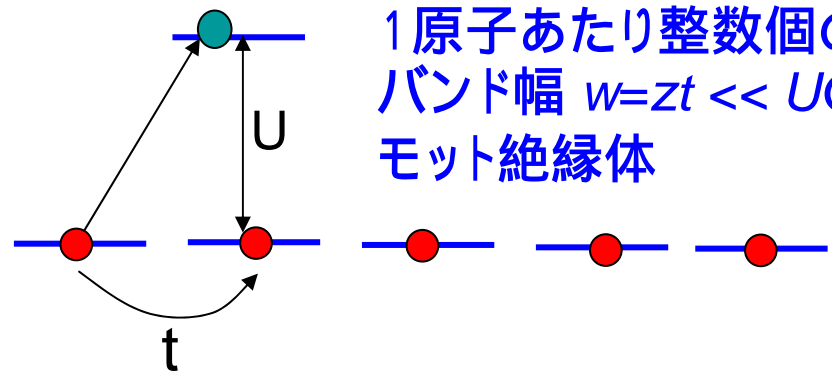
金属、絶縁体、モット絶縁体

バンド理論 (tight binding model)



odd number of electrons : metals
even number of electrons: insulators or (semi)metals

電子相関 (electronic correlation)



1原子あたり整数個の電子
バンド幅 $w=zt \ll U$ のとき、
モット絶縁体

ハバード・モデル(単一バンド)

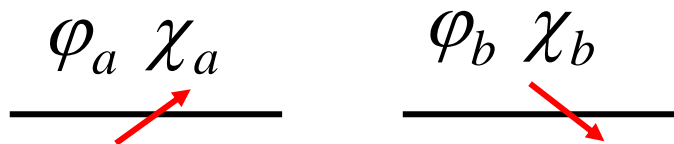
$$H = \sum_{\vec{i}, \vec{j}} t_{\vec{i}, \vec{j}} c_{\vec{i}+\vec{j}, \sigma}^* c_{\vec{j}, \sigma} + U \sum_{\vec{n}} n_{\vec{i}\uparrow} n_{\vec{i}\downarrow} \quad \frac{zt}{U} \approx 1 : \text{Mott transition}$$

$$n_{\vec{i}, \sigma\uparrow} = c_{\vec{i}, \sigma}^* c_{\vec{i}, \sigma}$$

絶縁体: t を摂動として考える。

3-2 交換相互作用

直接交換相互作用

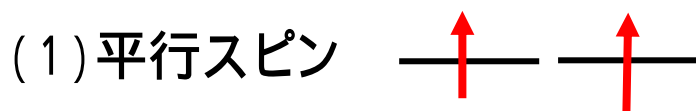


クーロン相互作用の期待値

$$H = K_{ab} - J_{ab} \left(\frac{1}{2} + 2 \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 \right)$$

$$J_{ab} = \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_a(1) \varphi_b(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

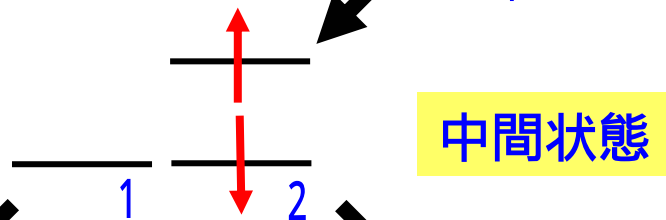
超交換相互作用 (transferの2次摂動)



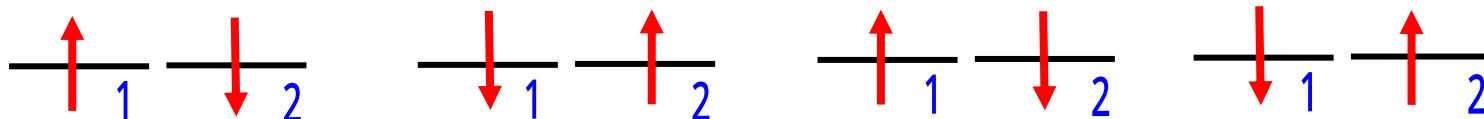
Pauli原理によりホップできない。
(2次摂動のプロセスはない。)



始状態



中間状態



終状態

スピンに関する縮退がある場合の2次摂動エネルギー

$$\langle f | H_{\text{eff}} | i \rangle = \sum_m \frac{\langle f | H_{\text{eff}} | m \rangle \langle m | H_{\text{eff}} | i \rangle}{E_i - E_m}$$

$$H_{\text{eff}} = -\frac{2t^2}{U} \left(\frac{1}{2} - 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \right)$$

等方的ハイゼンベルグ相互作用

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

$$H_{\text{eff}} = -\frac{t^2}{U} \sum_{\sigma, \sigma'} \left(a_{1\sigma}^* a_{2\sigma'} a_{2\sigma}^* a_{1\sigma} + a_{2\sigma}^* a_{1\sigma'} a_{1\sigma}^* a_{2\sigma} \right)$$

$$\sum_{\sigma, \sigma'} a_{1\sigma}^* a_{2\sigma'} a_{2\sigma}^* a_{1\sigma} = \left(a_{1\uparrow}^* a_{2\uparrow} + a_{1\downarrow}^* a_{2\downarrow} \right) \left(a_{2\uparrow}^* a_{1\uparrow} + a_{2\downarrow}^* a_{1\downarrow} \right)$$

$$\begin{aligned} &= a_{1\uparrow}^* a_{2\uparrow} a_{2\uparrow}^* a_{1\uparrow} &= a_{1\uparrow}^* a_{1\uparrow} - a_{1\uparrow}^* a_{1\uparrow} a_{2\uparrow} a_{2\uparrow}^* &= n_{1\uparrow} - n_{1\uparrow} n_{2\uparrow} \\ &+ a_{1\uparrow}^* a_{2\uparrow} a_{2\downarrow}^* a_{1\downarrow} &- a_{1\uparrow}^* a_{1\downarrow} a_{2\downarrow}^* a_{2\uparrow} &- S_1^+ S_2^- \\ &+ a_{1\downarrow}^* a_{2\downarrow} a_{2\uparrow}^* a_{1\uparrow} &- a_{1\downarrow}^* a_{1\uparrow} a_{2\uparrow}^* a_{2\downarrow} &- S_1^- S_2^+ \\ &+ a_{1\downarrow}^* a_{2\downarrow} a_{2\downarrow}^* a_{1\downarrow} &+ a_{1\downarrow}^* a_{1\downarrow} - a_{1\downarrow}^* a_{1\downarrow} a_{2\downarrow} a_{2\downarrow}^* &+ n_{1\downarrow} - n_{1\downarrow} n_{2\downarrow} \end{aligned}$$

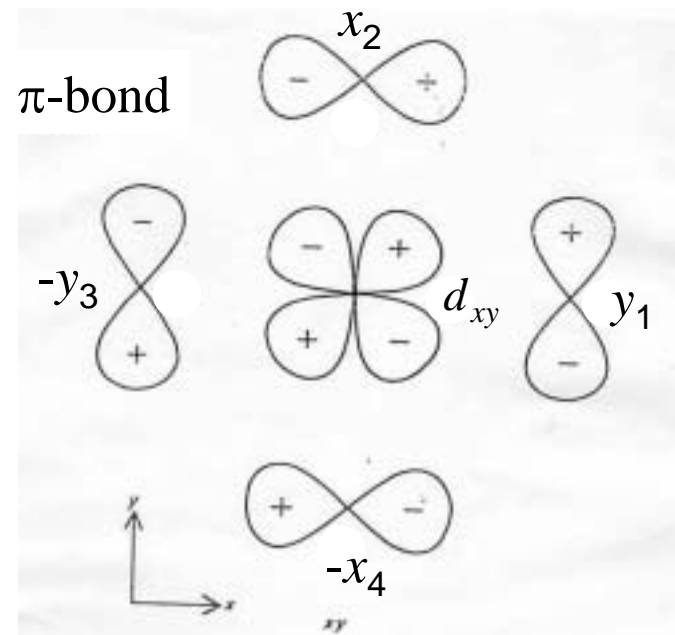
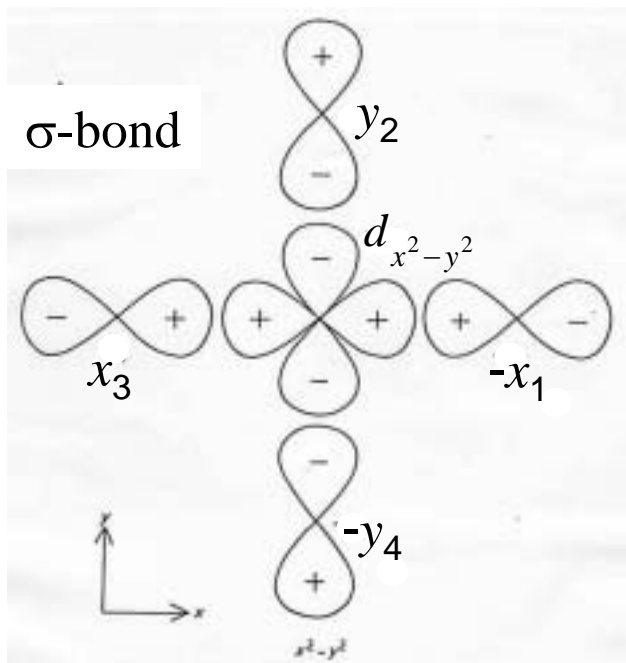
$$= \underbrace{(n_{1\uparrow} + n_{1\downarrow})}_1 - \frac{1}{2} (n_{1\uparrow} + n_{1\downarrow}) (n_{2\uparrow} + n_{2\downarrow}) - \frac{1}{2} \underbrace{(n_{1\uparrow} - n_{1\downarrow})}_{2S_1^z} \underbrace{(n_{2\uparrow} - n_{2\downarrow})}_{2S_2^z} - S_1^+ S_2^- - S_1^- S_2^+$$

$$= \frac{1}{2} - 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

3-3 共有結合性 (covalency)

殆どのイオン結晶中では磁性イオンは陰イオンを介して結ばれている。
 交換相互作用のベースとなる軌道 (スピンの乗っている軌道)

→ d - p 混成軌道 (分子軌道)



$$|d_{x^2-y^2}\rangle$$

$$|p_\sigma\rangle = \frac{1}{2}(-|x_1\rangle + |y_2\rangle + |x_3\rangle - |y_4\rangle)$$

$$\Psi = \alpha |d_{x^2-y^2}\rangle + \beta |p_\sigma\rangle$$

$$|d_{xy}\rangle$$

$$|p_\pi\rangle = \frac{1}{2}(|y_1\rangle + |x_2\rangle - |y_3\rangle - |x_4\rangle)$$

$$\Psi = \alpha |d_{xy}\rangle + \beta |p_\sigma\rangle$$

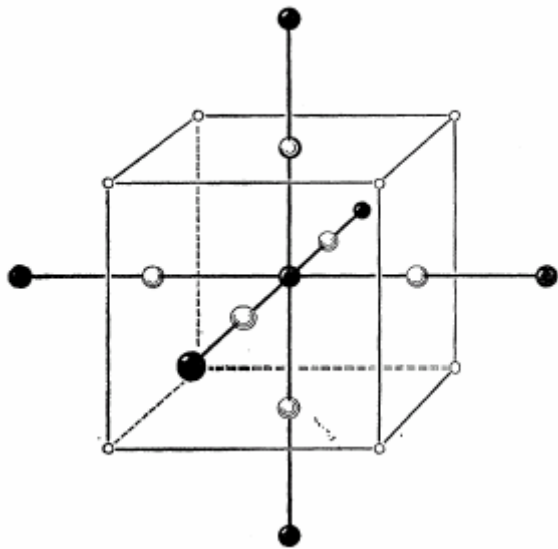
スピン密度は反結合軌道上に分布する。

陰イオン p_{σ} 軌道のスピン偏極度 $f_{p\sigma} = \frac{\lambda^2}{4} = \frac{t^2}{4(E_d - E_p)^2}$

p状態のスピン密度はNMRによって観測できる。

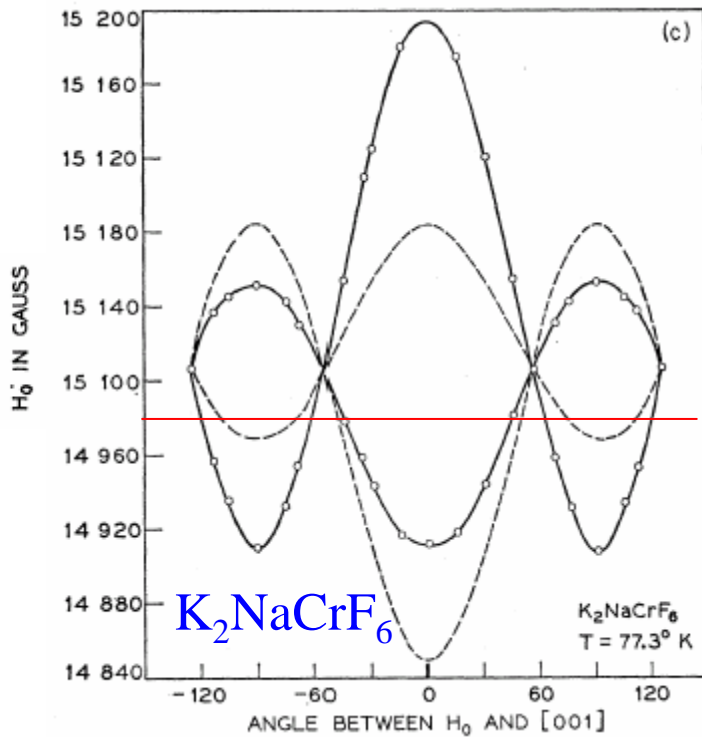
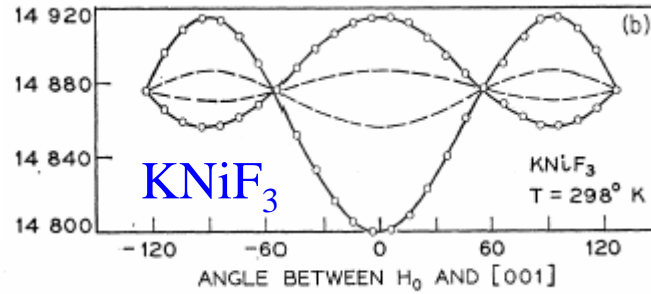
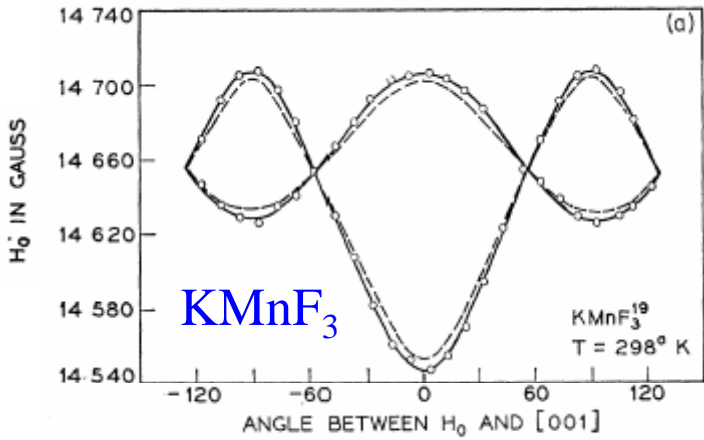
^{19}F NMR in KMnF_3 , KNiF_3 , K_2NaCrF_6

(R. G. Shulman and S. Sugano, Phys. Rev. **130** (1963) 503.)



F原子核の内部磁場の原因

1. 隣接d-スピンからの双極子磁場
2. 偏極したp状態から超微細磁場
双極子磁場
3. 偏極したs状態からの超微細磁場
Fermi contact field

H_{res} 

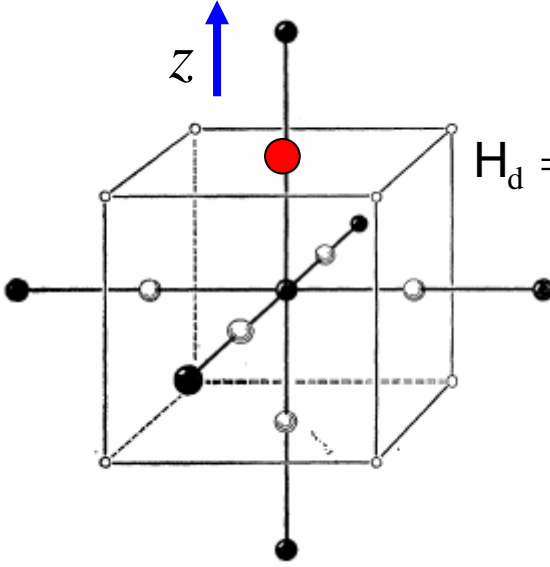
周波数一定: $\omega = 60 \text{ MHz}$
 磁場を掃引

$$H_0 = \frac{\omega}{\gamma_N}, \quad H_{\text{res}}(1 + K) = H_0$$

$$K = \frac{H_0 - H_{\text{res}}}{H_{\text{res}}}$$

$$\omega = 60.000 \text{ MHz}, \quad H_0 = 14979.4 \text{ G}$$

1. 隣接d-スピンとの双極子相互作用



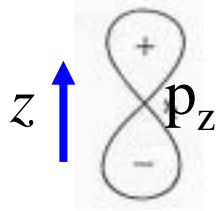
$$H_d = \hbar\gamma_N \left[2A_d \langle S_z \rangle I_z - A_d \langle S_x \rangle I_x - A_d \langle S_y \rangle I_y \right] \quad A_d = g\mu_B \sum_j \frac{1}{2} \left(\frac{3z_j^2}{r_j^5} - \frac{1}{r_j^3} \right)$$

双極子磁場: $\vec{H}_{\text{hf}}^d = (-A_d \langle S_x \rangle, -A_d \langle S_y \rangle, 2A_d \langle S_z \rangle)$

$$= \frac{A_d \chi H_0}{g\mu_B} (-\sin \theta \cos \varphi, -\sin \theta \sin \varphi, 2 \cos \theta)$$

シフト: $K_d = \frac{\vec{H}_{\text{hf}} \cdot \vec{H}_0}{H_0^2} = \frac{A_d \chi}{g\mu_B} (3 \cos^2 \theta - 1)$

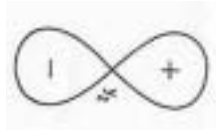
2. 偏極した2pスピンとの双極子相互作用



$$H_p = \hbar\gamma_N \left[2A_p \langle S_z^p \rangle I_z - A_p \langle S_x^p \rangle I_x - A_p \langle S_y^p \rangle I_y \right] \quad A_p = \frac{2}{5} g\mu_B \langle r^{-3} \rangle_{2p}$$

$\langle \vec{S}^p \rangle = 2f_\sigma \langle \vec{S} \rangle$ for p_z

$$\vec{H}_{\text{hf}}(p_z) = 2 \left(-A_p f_\sigma \langle S_x \rangle, -A_p f_\sigma \langle S_y \rangle, 2A_p f_\sigma \langle S_z \rangle \right)$$



$\langle \vec{S}^p \rangle = 2f_\pi \langle \vec{S} \rangle$
for p_x and p_x

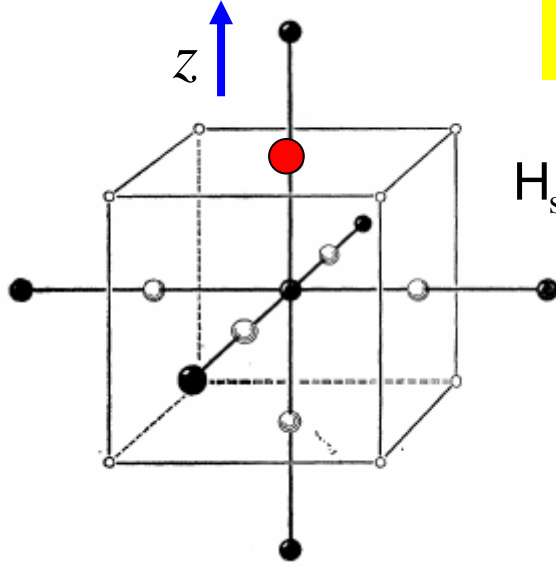
$$\vec{H}_{\text{hf}}(p_x) = 2 \left(2A_p f_\pi \langle S_x \rangle, -A_p f_\pi \langle S_y \rangle, -A_p f_\pi \langle S_z \rangle \right)$$

$$\vec{H}_{\text{hf}}(p_y) = 2 \left(-A_p f_\pi \langle S_x \rangle, 2A_p f_\pi \langle S_y \rangle, -A_p f_\pi \langle S_z \rangle \right)$$

各軌道の寄与を加えて: $\vec{H}_{\text{hf}}^p = 2 \left(-A_p (f_\sigma - f_\pi) \langle S_x \rangle, -A_p (f_\sigma - f_\pi) \langle S_y \rangle, 2A_p (f_\sigma - f_\pi) \langle S_z \rangle \right)$

$$K_p = \frac{2A_p (f_\sigma - f_\pi) \chi}{g\mu_B} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

3. 偏極した2sスピンとの双極子相互作用



$$H_s = \hbar \gamma_N A_s \left[\langle S_x^s \rangle I_x + \langle S_y^s \rangle I_y + \langle S_z^s \rangle I_z \right] \quad A_s = \frac{8\pi}{3} g \mu_B |\varphi_{2s}(0)|^2$$

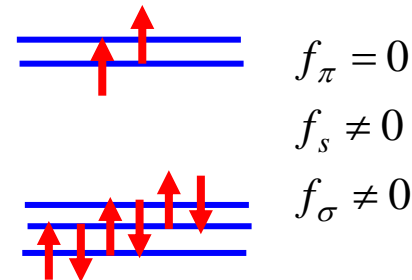
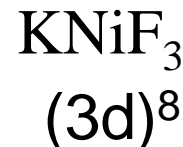
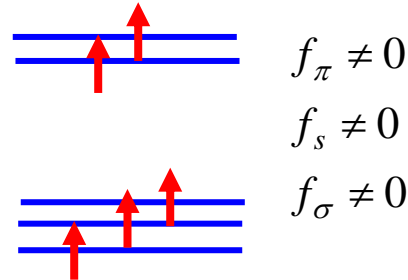
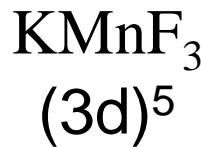
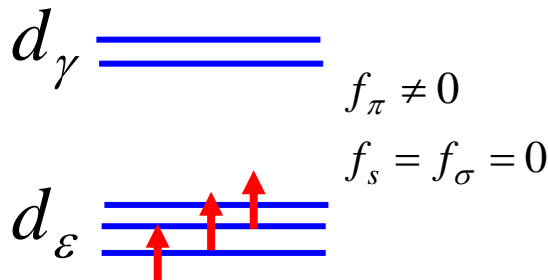
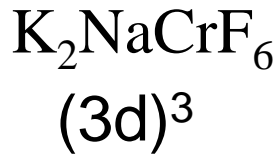
$$\langle \vec{S}^s \rangle = 2 f_s \langle \vec{S} \rangle$$

$$\vec{H}_{\text{hf}}^s = 2 A_s f_s (\langle S_x \rangle, \langle S_y \rangle, \langle S_z \rangle)$$

$$K_s = \frac{2 A_s f_s \chi}{g \mu_B}$$

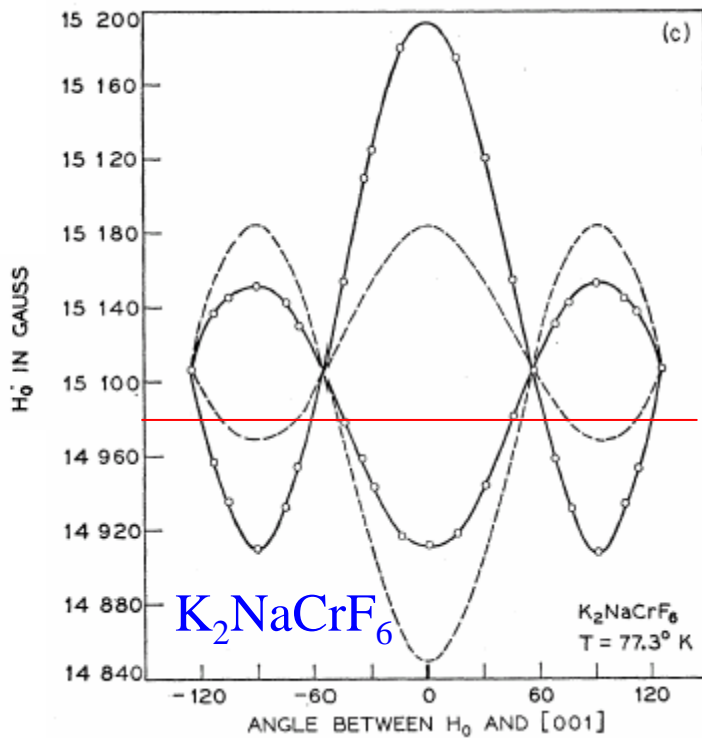
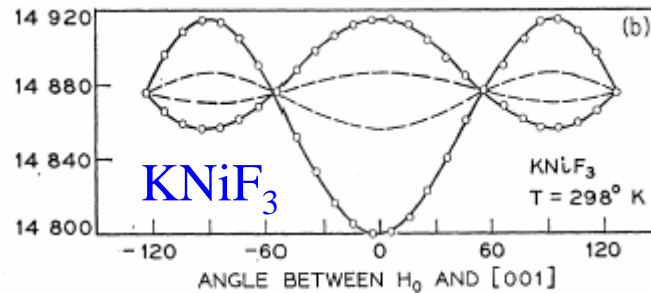
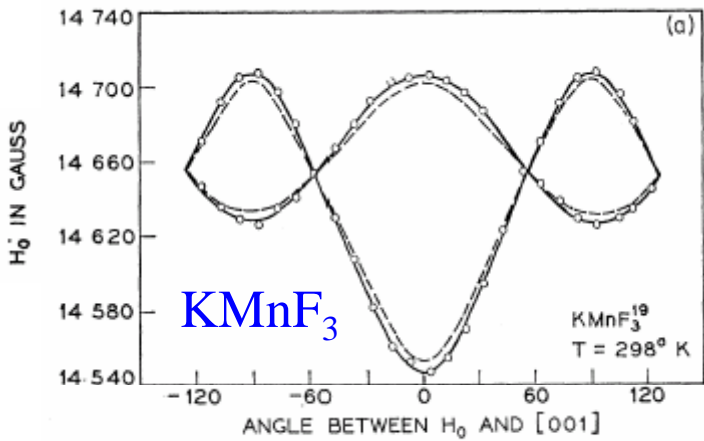
$$K = K_d + K_p + K_s = \frac{\chi}{g \mu_B} \left[2 A_s f_s + \{ A_d + 2 A_p (f_\sigma - f_\pi) \} (3 \cos^2 \theta - 1) \right]$$

実験値より $f_\sigma, f_\sigma - f_\pi$ を決める。



どれも軌道縮退なし

H_{res}



$Mn^{2+}: f_S=0.5 \%, f_\sigma-f_\pi=0.2 \%$

$Ni^{2+}: f_S=0.54 \%, f_\sigma=3.8 \%$

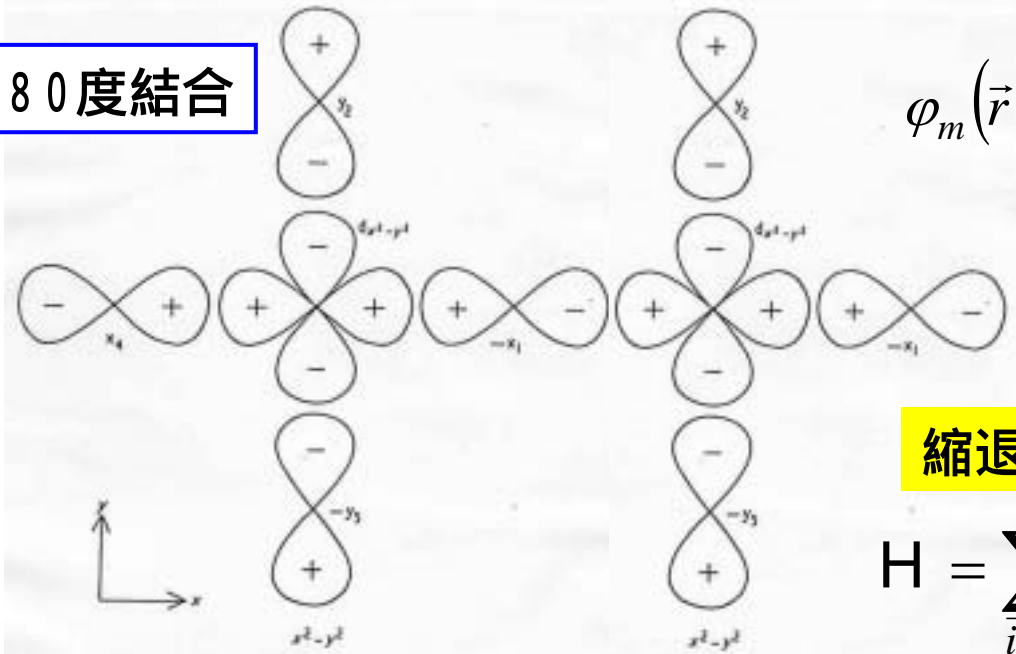
$Cr^{3+}: f_S=0.02 \%, f_\pi=4.9 \%$

H_{res}

3-4 超交換相互作用 (superexchange interaction)

molecular orbital \Rightarrow Wannier orbital

180度結合



$$\varphi_m(\vec{r} - \vec{R}_i) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \varphi_{\vec{k}}^m(\vec{r})$$

$\varphi_{\vec{k}}^m(\vec{r})$: Bloch関数

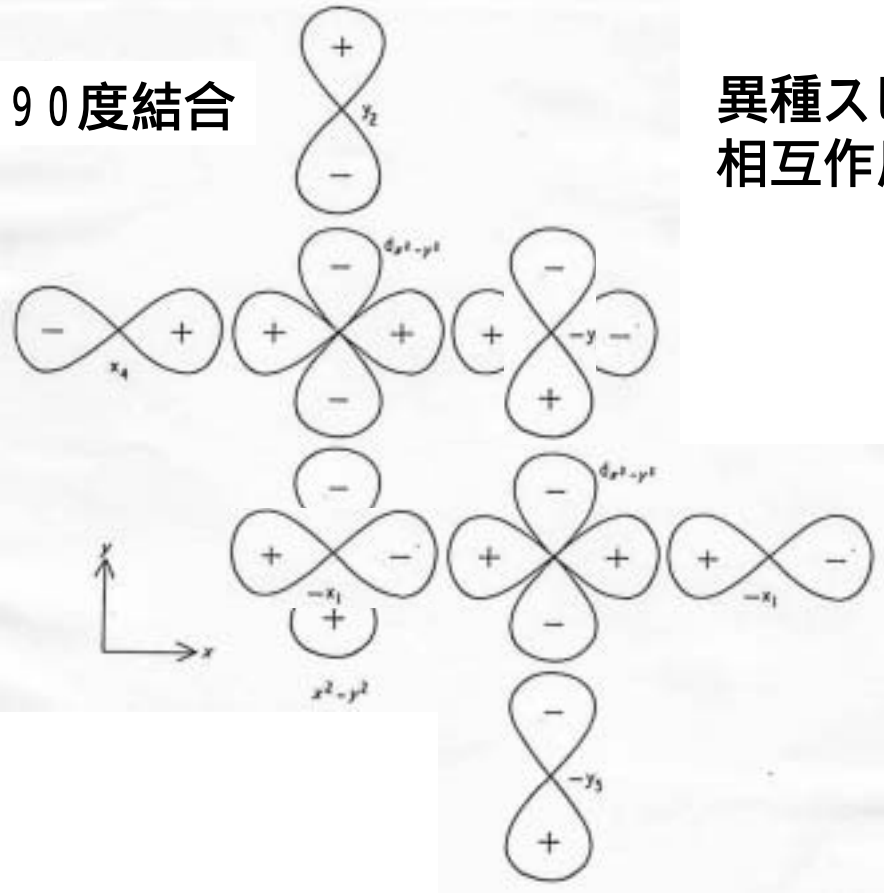
縮退がない場合:

$$H = \sum_{\vec{i}, \vec{j}} b_{\vec{i}} c_{\vec{i}+\vec{j}, \sigma}^* c_{\vec{j}, \sigma} + U \sum_{\vec{n}} n_{\vec{n}\uparrow} n_{\vec{n}\downarrow}$$

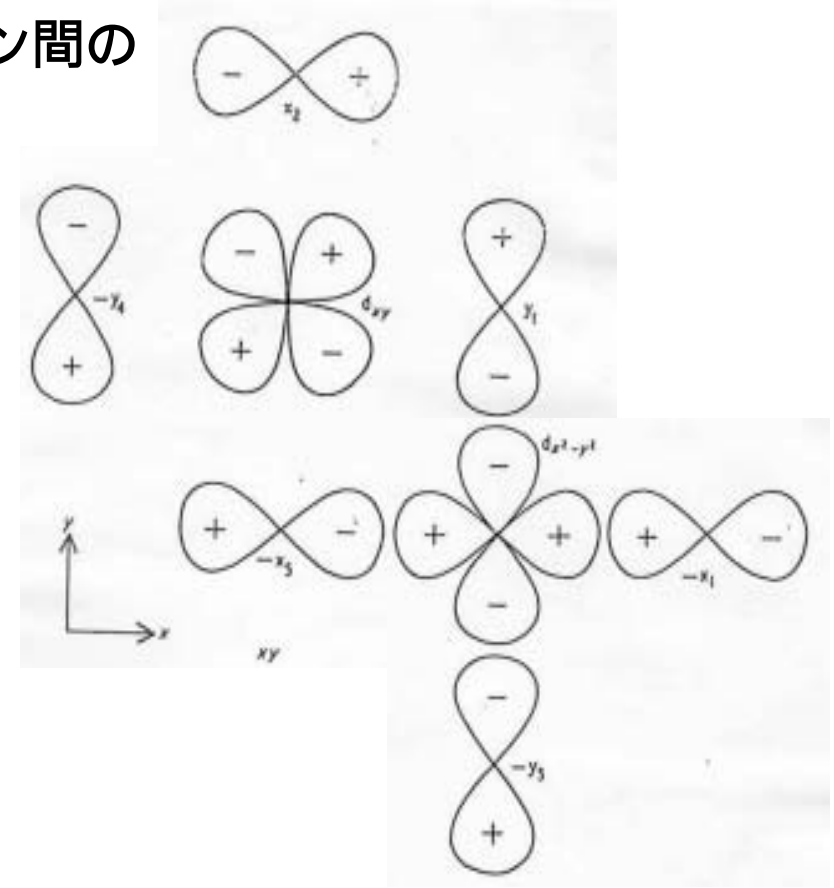
Superexchange (反強磁性): $J = \frac{4b^2}{U}, \quad b \approx \frac{t^2}{E_d - E_p}$

Goodenough-Kanamori rule

90度結合



異種スピン間の相互作用



Hoppingがない。
Direct Exchange (Hund rule)のみ。
強磁性的。

運動交換が支配的 --- 反強磁性的。

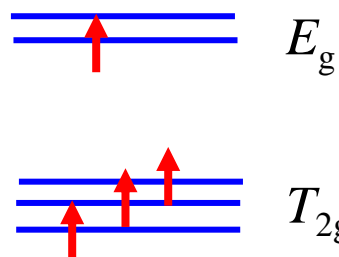
交換相互作用の値は軌道状態に依存する。

軌道縮退がある場合: スピンと軌道自由度の結合

例: 立方対称場中の Mn^{3+} ($3d$)⁴

スピン: $S=1/2$

軌道: 2重に縮退した E_g 状態



擬(軌道)スピン: $\tau=1/2$

$$H = \sum_{ij} \left[\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \left\{ J_s + \vec{\tau}_i \cdot \tilde{J}_{s\tau} \cdot \vec{\tau}_j + \dots \right\} + \vec{\tau}_i \cdot \tilde{J}_\tau \cdot \vec{\tau}_j + \dots \right]$$

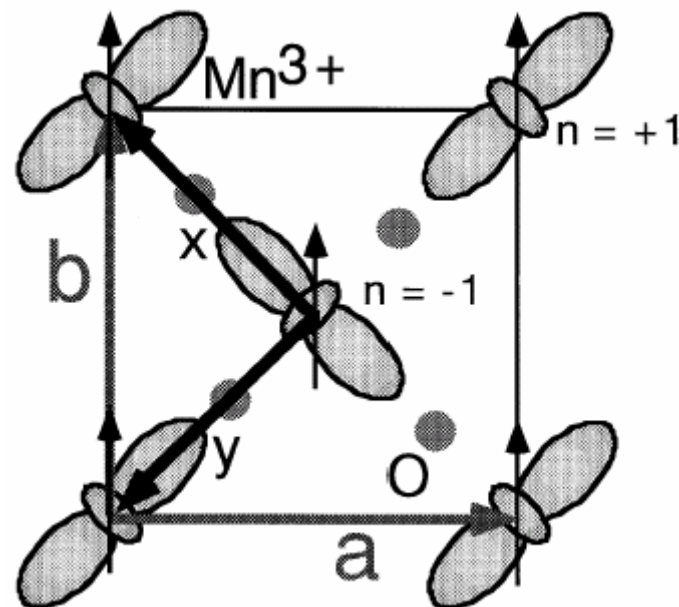
LaMnO₃

スピンと軌道と格子変形が結合した秩序状態

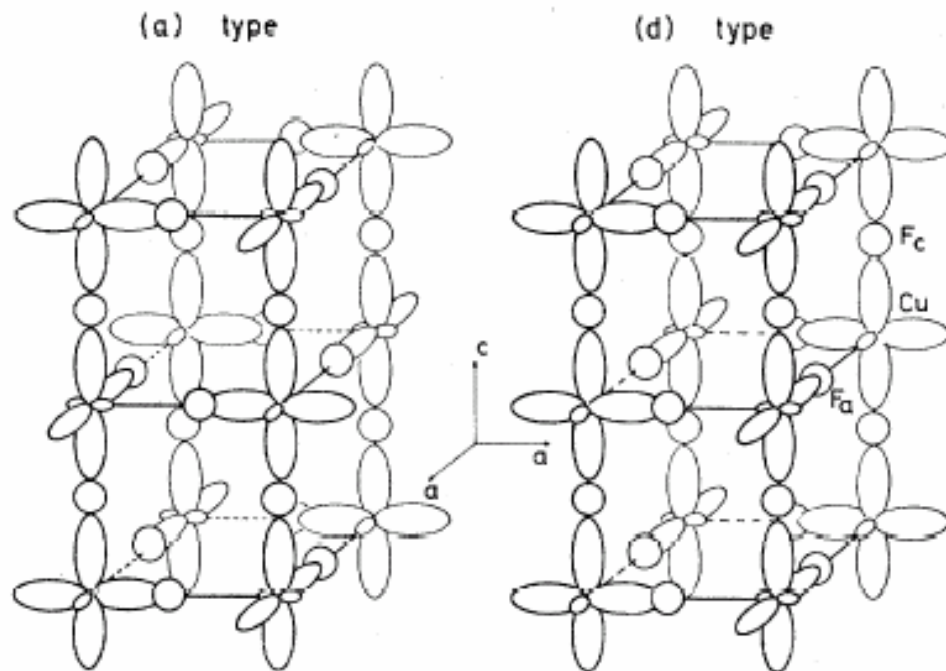
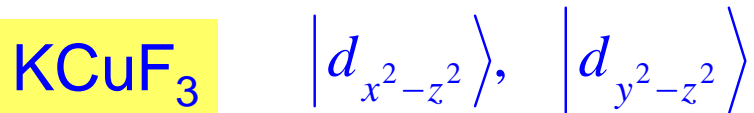
$$\left| d_{3x^2-r^2} \right\rangle, \left| d_{3y^2-r^2} \right\rangle$$

ab面内: 軌道反強秩序、スピン強磁性

c軸方向: 軌道強磁性、スピン反強磁性



交替的Jahn-Teller効果 \longleftrightarrow 反強軌道秩序



c軸方向: 反強磁性
ab面内: 強磁性

良い1次元反強磁性体

3 - 5 異方的交換相互作用

シングル・イオンの異方性(結晶場 + スピン・軌道相互作用)

$$H_{\text{anis}} = -\lambda^2 \left(\Lambda_{xx} S_x^2 + \Lambda_{yy} S_y^2 + \Lambda_{zz} S_z^2 \right) = D S_z^2 + E \left(S_x^2 - S_y^2 \right)$$

$$\Lambda_{\mu\nu} = \sum_n \frac{\langle 0 | L_\mu | n \rangle \langle n | L_\nu | 0 \rangle}{E_n - E_0}$$

$$D = -\lambda^2 \left\{ \Lambda_{zz} - \frac{1}{2} (\Lambda_{xx} + \Lambda_{yy}) \right\}$$
$$E = -\lambda^2 \frac{\Lambda_{xx} - \Lambda_{yy}}{2}$$

$(\Lambda_{zz} > \Lambda_{xx} > \Lambda_{yy})$

異方的相互作用

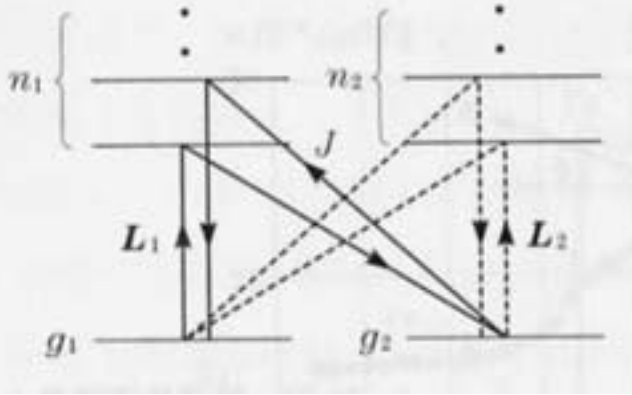
$$H_{\text{ex}} = \sum_{\mu, \nu} S_{1\mu} J_{\mu\nu} S_{2\nu}$$

例: 双極子相互作用

$$H_{\text{dip}} = \frac{(g\mu_B)^2}{r^3} \left(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - 3 \frac{(\vec{S}_1 \cdot \vec{r})(\vec{S}_2 \cdot \vec{r})}{r^2} \right)$$

交換相互作用の異方性

異方的交換相互作用



摂動項 $H' = \lambda \vec{L}_1 \cdot \vec{S}_1 + \lambda \vec{L}_2 \cdot \vec{S}_2 + J(n_1 g_2, n'_1 g_2) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$

3次摂動

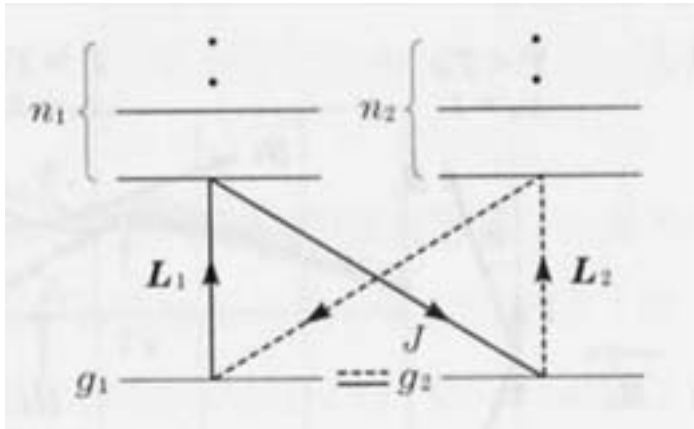
$$J(g_1 n_2, g_1 n'_2) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

$$J_{\text{anis}} \approx \left| \frac{\lambda}{\Delta E} \right|^2 J \cong (g - 2)^2 J$$

2次摂動

反対称性交換相互作用 (Dzyaloshinski-Moriya 相互作用)

$$H_{\text{DM}} = -\lambda \left[\sum_{n1} \frac{\langle g_1 | \vec{L}_1 \cdot \vec{S}_1 | n_1 \rangle J(n_1 g_2, g_1 g_2) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + J(g_1 g_2, n_1 g_2) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \langle n_1 | \vec{L}_1 \cdot \vec{S}_1 | g_1 \rangle}{E_{n1} - E_{g1}} + (1 \leftrightarrow 2) \right]$$



$$\langle g_1 | \vec{L}_1 | n_1 \rangle = \langle n_1 | \vec{L}_1 | g_1 \rangle^* = - \langle n_1 | \vec{L}_1 | g_1 \rangle \quad \text{純虚数}$$

$$[\vec{S}_1, \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2] = -i \vec{S}_1 \times \vec{S}_2 \quad [\vec{S}_2, \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2] = i \vec{S}_2 \times \vec{S}_1$$

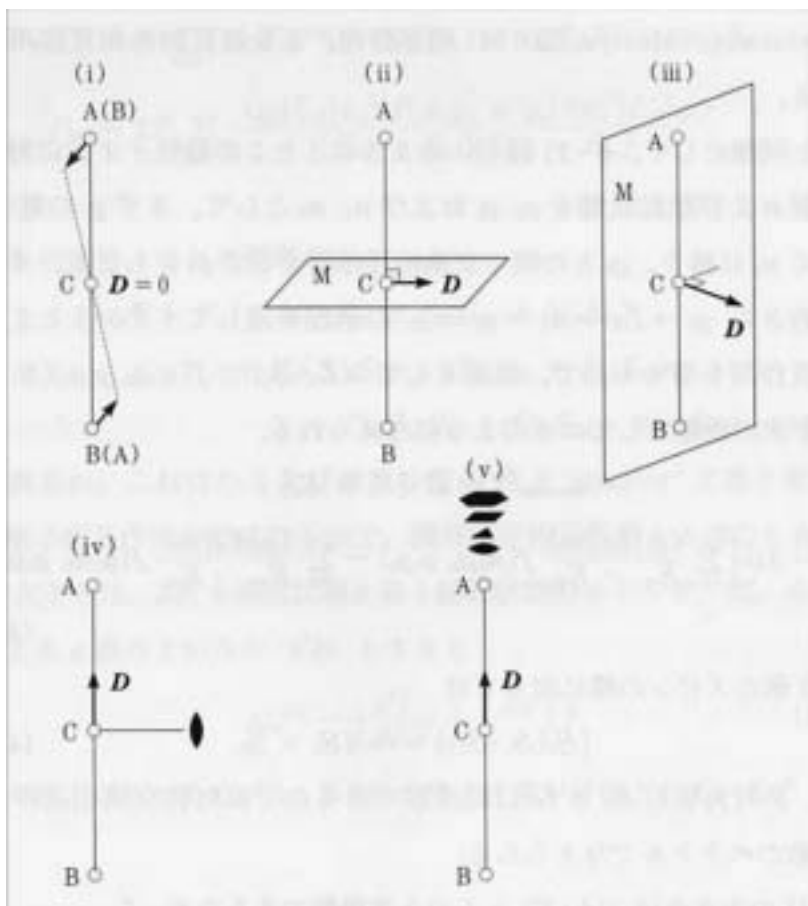
$$H_{\text{DM}} = -2\lambda \left[\sum_{n1} \frac{\langle g_1 | \vec{L}_1 | n_1 \rangle J(n_1 g_2, g_1 g_2) [\vec{S}_1, \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2]}{E_{n1} - E_{g1}} + \sum_{n2} \frac{\langle g_2 | \vec{L}_2 | n_2 \rangle J(g_1 n_2, g_1 g_2) [\vec{S}_2, \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2]}{E_{n2} - E_{g2}} \right]$$

$$H_{\text{DM}} = \vec{D} \cdot [\vec{S}_1 \times \vec{S}_2]$$

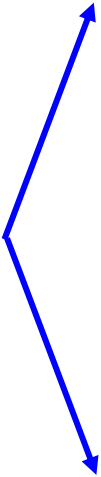
$$\vec{D} = -2i\lambda \left[\sum_{n1} \frac{\langle g_1 | \vec{L}_1 | n_1 \rangle J(n_1 g_2, g_1 g_2)}{E_{n1} - E_{g1}} - \sum_{n2} \frac{\langle g_2 | \vec{L}_2 | n_2 \rangle J(g_1 n_2, g_1 g_2)}{E_{n2} - E_{g2}} \right]$$

$$|D| \approx \left| \frac{\lambda}{\Delta E} \right| J \cong |g - 2| J$$

S 1 と S 2 の中点で結晶の反転対称性があれば $D = 0$



スピン・キャンティング、弱強磁性


$$H = J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{D}[\vec{S}_1 \times \vec{S}_2]$$

$$E = JS^2 \cos \theta + DS^2 \sin \theta$$

$$\tan(\pi - \theta) = \left| \frac{D}{J} \right| \quad \text{でエネルギー最小}$$

弱強磁性(寄生強磁性)