

固体電子構造特論レポート

1518511 川瀬 拓実

2018 年 8 月 4 日

1 問 1 平均のクーロン相互作用の導出

$$\bar{U} = \frac{1}{9}(U + 8U' - 4J_H)$$

電子数が4つなので、10個の軌道から4つ選ぶのは ${}_{10}C_4 = 210$ 通りある。電子の状態各々について、エネルギーを足し合わせ、平均のクーロン相互作用を求める。アップスピンに着目すると、4つ全てがアップスピンの場合、3つがアップスピンの場合、2つがアップスピンの場合、1つのみがアップスピンの場合、1つもアップスピンが存在しない場合が存在するが、対称性から4つがアップスピンの場合と、3つがアップスピンの場合をそれぞれ2倍した場合と2つがアップスピンの場合を考えればいいことがわかる。

■ ↑↑↑↑の場合

全てがアップスピンの場合、同一軌道に入ることはないので、5つの軌道から4つを選ぶ場合の数とすると ${}_5C_4 = 5$ 通りとなる。この場合のクーロン相互作用は $(6U' - 6J_H)$ で、和は $5 \times (6U' - 6J_H)$ となる。

■ ↑↑↑↓の場合

3つがアップスピンの場合、まず5つの軌道から3つを選ぶ場合の数なので ${}_5C_3 = 10$ 通りとなる。ここでダウンスピン1つの入れ方により、2つの場合に分かれる。

↓が↑と同じ軌道に入る場合

3つのアップスピンどれかと同じ軌道に入る場合の数なので ${}_3C_1 = 3$ から、合計で $10 \times 3 = 30$ 通りとなる。この場合のクーロン相互作用は $(U + 5U' - 3J_H)$ で、和は $30 \times (U + 5U' - 3J_H)$ となる。

↓が↑と異なる軌道に入る場合

残り2つの軌道のどちらかに入る場合の数なので ${}_2C_1 = 2$ から、合計で $10 \times 2 = 20$ 通りとなる。この場合のクーロン相互作用は $(6U' - 3J_H)$ で、和は $20 \times (6U' - 3J_H)$ となる。

■ ↑↑↓↓の場合

2つがアップスピンの場合、まず5つの軌道から2つを選ぶ場合の数なので ${}_5C_2 = 10$ 通りとなる。ここでダウンスピン2つの入れ方により、3つの場合に分かれる。

2つの↓が↑と同じ軌道に入る場合

2つのアップスピンの場所が決まれば、残り2つのダウンスピンの場所は自動的に決まるので ${}_2C_2 = 1$ から、合計で $10 \times 1 = 10$ 通りとなる。この場合のクーロン相互作用は $(2U + 4U' - 2J_H)$ で、和は $10 \times (2U + 4U' - 2J_H)$ となる。

1つの↓が↑と同じ軌道に入り、もう1つの↓が↑と異なる軌道に入る場合

2つのアップスピンに対して、片方がアップスピンどちらかと同じ軌道、もう片方がアップスピンのない軌道を選ぶ場合の数なので ${}_2C_1 \times {}_3C_3 = 6$ から、合計で $10 \times 6 = 60$ 通りとなる。この場合のクーロン相互作用は $(U + 5U' - 2J_H)$ で、和は $60 \times (U + 5U' - 2J_H)$ となる。

2つの↓が↑と異なる軌道に入る場合

2つのアップスピンが入っていない軌道から2つ選ぶ場合の数なので ${}_3C_2 = 3$ から、合計で $10 \times 3 = 30$ 通りとなる。この場合のクーロン相互作用は $(6U' - 2J_H)$ で、和は $30 \times (6U' - 2J_H)$ となる。

以上から、全ての場合についてのクーロン相互作用を足しあげると

$$\begin{aligned}
sum &= 2 \times 5 \times (6U' - 6J_H) + 2 \times 30 \times (U + 5U' - 3J_H) + 2 \times 20 \times (6U' - 3J_H) + 10 \times (2U + 4U' - 2J_H) \\
&\quad + 60 \times (U + 5U' - 2J_H) + 30 \times (6U' - 2J_H) \\
&= 140U + 1120U' - 560J_H
\end{aligned}$$

全ての場合の数 210 で割ると、平均のクーロン相互作用 \bar{U} は

$$\begin{aligned}
\bar{U} &= \frac{1}{210}(140U + 1120U' - 560J_H) \\
&= \frac{2}{3}(U + 8U' - 4J_H)
\end{aligned}$$

2 問 2 電子相関ギャップと電荷移動ギャップの導出

2.1 電荷移動ギャップの導出

HS 状態での基底状態エネルギーから、各 n についてのエネルギーギャップは以下ようになる。

$$\begin{aligned}
\Delta_{gap}(1) &= (2\varepsilon_d^0 - 8Dq + U' - J_H) - (\varepsilon_d^0 - 4Dq) \\
&= \varepsilon_d^0 - 4Dq + U' - J_H \\
\Delta_{gap}(2) &= (3\varepsilon_d^0 - 12Dq + 3U' - 3J_H) - (2\varepsilon_d^0 - 8Dq + U' - J_H) \\
&= \varepsilon_d^0 - 4Dq + 2U' - 2J_H \\
\Delta_{gap}(3) &= (4\varepsilon_d^0 - 6Dq + 6U' - 6J_H) - (3\varepsilon_d^0 - 12Dq + 3U' - 3J_H) \\
&= \varepsilon_d^0 + 6Dq + 3U' - 3J_H \\
\Delta_{gap}(4) &= (5\varepsilon_d^0 - 10Dq - 10J_H) - (4\varepsilon_d^0 - 6Dq + 6U' - 6J_H) \\
&= \varepsilon_d^0 + 6Dq + 4U' - 4J_H \\
\Delta_{gap}(5) &= (6\varepsilon_d^0 - 4Dq + U + 14U' - 10J_H) - (5\varepsilon_d^0 - 10Dq - 10J_H) \\
&= \varepsilon_d^0 - 4Dq + U + 4U' \\
\Delta_{gap}(6) &= (7\varepsilon_d^0 - 8Dq + 2U + 19U' - 11J_H) - (6\varepsilon_d^0 - 4Dq + U + 14U' - 10J_H) \\
&= \varepsilon_d^0 - 4Dq + U + 5U' - J_H \\
\Delta_{gap}(7) &= (8\varepsilon_d^0 - 12Dq + 3U + 25U' - 13J_H) - (7\varepsilon_d^0 - 8Dq + 2U + 19U' - 11J_H) \\
&= \varepsilon_d^0 - 4Dq + U + 6U' - 2J_H \\
\Delta_{gap}(8) &= (9\varepsilon_d^0 - 6Dq + 4U + 32U' - 16J_H) - (8\varepsilon_d^0 - 12Dq + 3U + 25U' - 13J_H) \\
&= \varepsilon_d^0 + 6Dq + U + 7U' - 3J_H \\
\Delta_{gap}(9) &= (10\varepsilon_d^0 + 5U + 40U' - 20J_H) - (9\varepsilon_d^0 - 6Dq + 4U + 32U' - 16J_H) \\
&= \varepsilon_d^0 + 6Dq + U + 8U' - 4J_H
\end{aligned}$$