

Hubbard理論によるD⁻バンドとその磁場効果

清水立生(金沢大工)

(12月11日受理)

§ 1. D⁻バンドとその磁場効果

中間濃度領域の不純物伝導においてみられる activation energy ϵ_2 の正体として、有力なモデルとされているのが Fritzsche によって提唱された⁽¹⁾ D⁻バンドである。ドナーに電子が2個入った状態はイオン化エネルギーが小さく、波動関数の半径が大きいために、波動関数間の重なりが大きく、バンドを形成するというものである。Nishimura によってD⁻バンドが理論的に取り⁽²⁾扱われている。実験的には ϵ_2 の磁場効果が見出されており、磁場Hが弱いときには

$$\epsilon_2(H) = \epsilon_2(0) + rH^2 \text{-----} (1)$$

強いときには

$$\epsilon_2(H) = r_0 + r_1 H \text{-----} (2)$$

のように表すことが出来る。^(3,4,5)

Yamanouchi は(1)のような磁場効果を次のようなモデルで説明した。⁽⁴⁾すなわち、D⁻バンドは up spin と down spin が対をなしている状態だから、ゼーマン分離をしない。基底状態は電子1個をとらえた孤立したドナーであるからゼーマン分離をする。そのようなレベル構造への電子の分配を統計力学的に取り扱って、近似的に温度にあまりよらない r を得ており、実験値との一致も悪くない。

このようなD⁻バンドに対する考え方には1電子エネルギー・スペクトルと多電子スペクトルの混同があるように思われ、何となくすっきりしない。その辺の事情をはっきりさせるために、電子相関によってバンドが2つに分れると^(6,7,8)いう Hubbard のせまいバンドに対する理論に基づいてD⁻バンドおよびその磁場効果を考えてみる。その結果、得られた重要な結論は、“いわゆるD⁻

バンドは磁場によってゼーマン分離をする、『スピンの対をなしているから分離はしない』というこれまでの考え方は1電子エネルギーと多電子エネルギーの混同から生じたものである^(注)”ということである。

§ 2. Hubbard理論に基づくD⁻バンドの計算

D⁻バンドの問題に本質的な役割を果たしているのは randomness ではなく、電子相関であると思われるので、ここでは表面上は randomness を全く無視する。そこで次のようなモデルを考える。周期的に水素原子が配列しており、一定の外部磁場が加わっている。そのような system の1電子 (pseudo particle) 励起スペクトルを電子相関を考り、して Hubbard にしたがって求める。Hubbard は電子相関による励起状態の混りを無視しているが、D⁻バンドの場合にはその混りを考えることが本質的に必要である。なぜならば、ドナーに電子が1個入っているときと2個入っているときとで、それらの波動関数が異なることが必要だからである。さらに Hubbard は磁場のある場合を計算していないが、ここでは磁場によるゼーマン効果を考えた。その他の磁場による効果、波動関数の収縮、イオン化エネルギーの変化などは無視した。したがって得られる結果は定量的には信用出来ないが、定性的な重要な結論には変更はないと思われる。

電子相関に関する近似は励起状態の混りを考り、したことを除いては、Hubbard の (6), (7) の論文と同じである。すなわち、電子相関は同じドナーの上だけで考り、し、電子相関は強いとして、グリーン関数の最低次のみを計算した。いわゆる Mott transition は Hubbard の (8) の論文にあるようにもっと高次の効果を取り入れないと出て来ない。しかし今の問題にはその

脚注 Yamanouchi が⁽⁴⁾ Γ を計算した方法は、1電子エネルギー・スペクトルに電子を分配するというやり方ではないので、1電子エネルギーと多電子エネルギーの混同はなく、正しい方法と思われる。ただ、 $\epsilon_2 \gg kT$ であり、D⁻バンドの中が kT より小さい時には、D⁻バンドの中を無視しても良いとして、孤立D⁻状態としてとりあつかっている点が問題だと思われる。我々の計算結果(34)式と異なる原因はそこにあると思われる。また Yamanouchi の論文⁽⁴⁾に書いてあるD⁻バンドと基底状態の図(文献(4)の Fig. 6)は1電子エネルギーと多電子エネルギーを混同させるものであり、意味がはっきりしないように思われる。

ことは重要ではない。

モデル・ハミルトニアン

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i + \sum_{i,j} \sum_{\mu,\nu} t_{ij}^{\mu\nu} c_{i\mu}^+ c_{j\nu} \quad (3)$$

ここで

$$\mathcal{H}_i = \sum_{\mu} T_{\mu} c_{i\mu}^+ c_{i\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mu,\nu, \\ \tau,\sigma}} (\mu i, \nu i | \frac{1}{r} | \sigma i, \tau i) c_{i\mu}^+ c_{i\nu}^+ c_{i\tau} c_{i\sigma} \quad (4)$$

および

$$t_{ij}^{\mu\nu} = T_{ij}^{\mu\nu} - T_{\mu} \delta_{\mu\nu} \delta_{ij} \quad (5)$$

ここで i, j はドナーの位置を指定し, μ, ν, τ, σ はスピン状態を含めた孤立ドナーの1電子状態を指定する。 $T_{ij}^{\mu\nu}$ は μ と ν が異なるときは j であり, $\mu = \nu$ のとき, i にはよらないので T_{μ} と書いた。したがって

$$t_{ii}^{\mu\nu} = 0 \quad (6)$$

である。(3), (4), (5) 式で与えられるハミルトニアンは T_{μ} が μ によることを除いては, 文献(7)の Hubbard のモデル・ハミルトニアンと同じである。したがって, 以下の計算は(21)式まで Hubbard と全く同じように実行出来る。

グリーン関数 $\langle\langle X^{(i)}; c_{j\nu}^+ \rangle\rangle_E$ を次のように定義する。 $X^{(i)}$ は $c_{i\mu_1}^+, c_{i\mu_2}^+, \dots, c_{i\mu_{n-1}}^+, c_{i\mu_n}^+$ のようなオペレータの1次結合である。 $c_{i\mu}^+, c_{i\mu}$ などはそれぞれ, i 番目の格子点に μ という状態の電子を作るオペレータと消すオペレータである。

$$\begin{aligned} \langle\langle X^{(i)}; c_{j\nu}^+ \rangle\rangle_E &= \langle\langle X^{(i)}; c_{j\nu}^+ \rangle\rangle_E^{(+)} && \text{if } \text{Im}E > 0 \\ &= \langle\langle X^{(i)}; c_{j\nu}^+ \rangle\rangle_E^{(-)} && \text{if } \text{Im}E < 0, \end{aligned} \quad (7)$$

Hubbard理論によるDバンドとその磁場効果

$$\langle\langle X^{(i)}; c_{j\nu}^+ \rangle\rangle_E^{(\pm)} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle\langle X^{(i)}(t); c_{j\nu}^+(0) \rangle\rangle^{(\pm)} e^{iEt} dt \quad (8)$$

$$\langle\langle X^{(i)}(t); c_{j\nu}^+(0) \rangle\rangle^{(\pm)} = \mp i\theta(\pm t) \langle [X^{(i)}(t), c_{j\nu}^+(0)]_+ \rangle \quad (9)$$

ここで $\theta(x)$ は階段関数で $x > 0$ のとき1で、その他のときは0である。また

$$A(t) = e^{i\mathcal{H}t} A(0) e^{-i\mathcal{H}t} \quad (\hbar = 1 \text{の単位で})$$

であり、

$$\langle A \rangle = Z^{-1} \text{tr} \{ A e^{-(\mathcal{H} - \mu N)/kT} \} \quad (10)$$

$$Z = \text{tr} \{ e^{-(\mathcal{H} - \mu N)/kT} \} \quad (11)$$

である。ここで N は全電子数オペレータであり、 μ は化学ポテンシャルである。

今、このようなグリーン関数に対する運動方程式を作ると、(5), (4),

(5)式ハミルトニアンを使って次のようになる。

$$\begin{aligned} E \langle\langle X^{(i)}; c_{j\nu}^+ \rangle\rangle_E &= \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} \langle [X^{(i)}, c_{i\nu}^+]_+ \rangle \\ &+ \langle\langle [X^{(i)}, \mathcal{H}_i]; c_{j\nu}^+ \rangle\rangle_E \\ &+ \sum_k \sum_{\sigma, \tau} t_{ik}^{\sigma\tau} \langle\langle [X^{(i)}, c_{i\sigma}^+]_+ c_{k\tau}^+; c_{j\nu}^+ \rangle\rangle_E \\ &- \sum_k \sum_{\sigma, \tau} t_{ik}^{\sigma\tau} \langle\langle c_{k\tau}^+ [X^{(i)}, c_{i\sigma}^+]_+; c_{j\nu}^+ \rangle\rangle_E \quad (12) \end{aligned}$$

近 似

$$\langle\langle [X^{(i)}, c_{i\sigma}^+]_+ c_{k\tau}^+; c_{j\nu}^+ \rangle\rangle_E \approx \langle [X^{(i)}, c_{i\sigma}^+]_+ \rangle G_{kj}^{\tau\nu}(E) \quad (13)$$

$$\langle\langle c_{k\tau}^+ [X^{(i)}, c_{i\sigma}^+]_+; c_{j\nu}^+ \rangle\rangle_E \approx 0 \quad (14)$$

ただし $i \neq k$ であり、

$$G_{kj}^{\tau\nu}(E) = \langle\langle c_{k\tau}; c_{j\nu}^+ \rangle\rangle_E \quad \text{----- (15)}$$

(13), (14)式の近似をしてしまうと Mott transition はおこらず, すべて絶縁体となる。Mott transition を説明するためにはもっと近似を上げなければならない⁽⁸⁾。さらに

$$\langle\langle X^{(i)}; c_{j\nu}^+ \rangle\rangle_E = \sum_{p,q} A_{pq}^{\nu ij} \frac{(p|X^{(i)}|q)}{E+E_p-E_q} \quad \text{----- (16)}$$

とおく。ここで, $|p\rangle, |q\rangle$ は \mathcal{X}_i の固有関数 (電子数は固定されない, 任意の整数であって良い) であり, E_p, E_q はそれらに対する固有値である。 E_p, E_q は i にはよらないが, $|p\rangle, |q\rangle$ は正確には $|p, i\rangle, |q, i\rangle$ と書くべきものである。

(13), (14), (16)式および(16)式の $X^{(i)}$ を $[X^{(i)} \mathcal{X}_i]$ とした式を(12)式に代入して, $X^{(i)} = (p, i)(q, i) = X_{pq}^{(i)}$ とおけば, $A_{pq}^{\nu ij}$ が次のように求まる。

$$A_{pq}^{\nu ij} = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} \langle [X_{pq}^{(i)}, c_{i\nu}^+]_+ \rangle + \sum_{\sigma} \langle [X_{pq}^{(i)}, c_{i\sigma}^+]_+ \rangle \sum_{k,\tau} t_{ik}^{\sigma\tau} G_{kj}^{\tau\nu} \quad \text{----- (17)}$$

次に(16)式の $X^{(i)}$ を $c_{i\mu}$ とおき, (17)式を代入すれば

$$G_{ij}^{\mu\nu}(E) - \sum_{\sigma} D_{\mu\sigma}(E) \sum_{k,\tau} t_{ik}^{\sigma\tau} G_{kj}^{\tau\nu}(E) = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} D_{\mu\nu}(E) \quad \text{----- (18)}$$

を得る。ここで

$$D_{\mu\sigma}(E) = \sum_{p,q} \frac{(p|c_{\mu}|q)}{E+E_p-E_q} \langle [X_{pq}, c_{\sigma}^+]_+ \rangle \quad \text{----- (19)}$$

X_{pq}, c_{μ} などには正確にはそえ字 i がついているが, 結果は i によらないので省略した。(18)式から分るようにドナー間の相互作用がないとき ($t_{ik}^{\sigma\tau} = 0$),

Hubbard理論によるD-バンドとその磁場効果

$$G_{ij}^{\mu\nu} = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} D_{\mu\nu} \quad (20)$$

(19) 式をフーリエ変換して

$$G_{\mathbf{K}}^{\mu\nu} - \sum_{\sigma, \tau} D_{\mu\sigma} t_{\mathbf{K}}^{\sigma\tau} G_{\mathbf{K}}^{\tau\nu} = \frac{1}{2\pi} D_{\mu\nu} \quad (21)$$

を得る。ここで $G_{\mathbf{K}}^{\mu\nu}$, $t_{\mathbf{K}}^{\mu\nu}$ は次式で与えられている。

$$G_{ij}^{\mu\nu} = N^{-1} \sum_{\mathbf{K}} G_{\mathbf{K}}^{\mu\nu} e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \quad (22)$$

$$T_{ij}^{\mu\nu} = N^{-1} \sum_{\mathbf{K}} T_{\mathbf{K}}^{\mu\nu} e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \quad (23)$$

$$t_{\mathbf{K}}^{\mu\nu} = T_{\mathbf{K}}^{\mu\nu} - T_{\mu} \delta_{\mu\nu} \quad (24)$$

ここで N は全原子数 (今の場合はドナーの数 N_D), \mathbf{K} は波数 Vector, \mathbf{R}_i , \mathbf{R}_j は格子点の位置 Vector である。

(21) 式において

$$t_{\mathbf{K}}^{\sigma\tau} \simeq t_{\mathbf{K}}^{\sigma} \delta_{\sigma\tau} \quad (25)$$

と近似する。また $D_{\mu\sigma}$ は (19) 式によって計算される。もし有限個の励起状態を考えれば, (21) 式は $G_{\mathbf{K}}^{\mu\nu}$ に関する有限元の連立 1 次方程式であるから, 原理的にはとける。簡単のために, ここでは励起状態の混りの効果を定性的にしらべ
るために 1s 状態と 2s 状態だけを考える。それぞれの状態は磁場によって spin up と down の 2 つのレベルに分離しているものとする。 $D_{\mu\nu}$ は異なるスピン状態の間にマトリックス要素を持たないから, spin up と down に関する式は (21) 式において分離されている。(19), (21) 式より, $G_{\mathbf{K}}^{\mu\nu}$ は E が大きいとき $1/E$ のような変化をすることが分る。したがって $G_{\mathbf{K}}^{\mu\nu}$ は次のように書ける。

$$G_{\mathbf{K}}^{\mu\nu} = \sum_i \frac{A_{\mathbf{K}i}^{\mu\nu}}{E - E_{\mathbf{K}i}} \quad (26)$$

$G_{\mathbf{K}}^{\mu\nu}$ が求まれば

$$\begin{aligned} \rho(E) &= i N_D^{-1} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \sum_{\mu, \mathbf{K}} \{ G_{\mathbf{K}}^{\mu\mu}(E+i\epsilon) - G_{\mathbf{K}}^{\mu\mu}(E-i\epsilon) \} \\ &= 2\pi N_D^{-1} \sum_{\mathbf{K}} \sum_{i, \mu} A_{\mathbf{K}i}^{\mu\mu} \end{aligned} \quad (27)$$

によって1ドナー当りの1電子 (pseudo particle) 励起スペクトルの状態密度が求まる。(19)式において $\langle \dots \rangle$ を求めるのに $\rho(E)$ が必要だから, selfconsistent な計算が必要である。今, 電子は磁場で分離している基底2重項にのみ分布しているものとする。そのとき $D_{\mu\nu}$ は次のように計算される。

$$\begin{aligned} D_{1\beta 1\beta} &= \frac{\langle 1 - \langle n_\alpha \rangle \rangle}{E - (T_1 - \frac{1}{2} g \mu_B H)} + \frac{(1-a)^2 \langle n_\alpha \rangle}{E - (T_1 + I + \frac{1}{2} g \mu_B H)} + \dots \\ D_{1\alpha 1\alpha} &= \frac{\langle 1 - \langle n_\beta \rangle \rangle}{E - (T_1 + \frac{1}{2} g \mu_B H)} + \frac{(1-a)^2 \langle n_\beta \rangle}{E - (T_1 + I - \frac{1}{2} g \mu_B H)} + \dots \\ D_{2\beta 2\beta} &= \frac{a(1-a) \langle n_\alpha \rangle}{E - (T_1 + I - \frac{1}{2} g \mu_B H)} + \dots \\ D_{2\alpha 2\alpha} &= \frac{a(1-a) \langle n_\beta \rangle}{E - (T_1 + I + \frac{1}{2} g \mu_B H)} + \dots \\ D_{1\beta 2\beta} = D_{2\beta 1\beta} &= \frac{\sqrt{a} (1-a)^{3/2} \langle n_\alpha \rangle}{E - (T_1 + I - \frac{1}{2} g \mu_B H)} + \dots \\ D_{1\alpha 2\alpha} = D_{2\alpha 1\alpha} &= \frac{\sqrt{a} (1-a)^{3/2} \langle n_\beta \rangle}{E - (T_1 + I + \frac{1}{2} g \mu_B H)} + \dots \end{aligned} \quad (28)$$

ここで α, β は spin up と down を示し, a は電子相関による $1s$ への $2s$ の混りを表し, n_α, n_β はそれぞれ spin up および down の電子の1ドナー当りの number operator である。また T_1 は $1s$ 状態のエネルギーであり, I はドナーに電子が2個とらえられているときの2電子のエネルギーを $2T_1 +$

Hubbard理論によるD⁻バンドとその磁場効果

Iとおくことによって定義される2電子の相互作用エネルギーである。(28)式には、これから問題にする T_1 および $T_2 + I$ 付近の pole の部分のみを書いておいた。

1s バンドの中を 0 と近似すれば、1s と 2s のみを考えるとき、(21)式から(25)式の近似を行って次式を得る。

$$G_K^{1\beta 1\beta} = \frac{1}{2\pi} \left[D_{1\beta 1\beta} + \frac{D_{1\beta 2\beta}^2 t_K^{2\beta}}{1 - D_{2\beta 2\beta} t_K^{2\beta}} \right],$$

$$G_K^{1\alpha 1\alpha} = \frac{1}{2\pi} \left[D_{1\alpha 1\alpha} + \frac{D_{1\alpha 2\alpha}^2 t_K^{2\alpha}}{1 - D_{2\alpha 2\alpha} t_K^{2\alpha}} \right],$$

$$G_K^{2\beta 2\beta} = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{D_{2\beta 2\beta} - t_K^{2\beta}} \right],$$

$$G_K^{2\alpha 2\alpha} = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{D_{2\alpha 2\alpha} - t_K^{2\alpha}} \right] \quad \text{----- (29)}$$

ここで $t_K^{2\alpha} = t_K^{2\beta}$ で、これらは磁場によらない。(29)式に(28)式を代入すれば、 T_1 および $T_1 + I$ 付近の pole のみに注目すれば次式を得る。

$$G_K^{1\beta 1\beta} = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1 - \langle n_\alpha \rangle}{E - (T_1 - \frac{1}{2} g \mu_B H)} + \frac{(1-a)^2 \langle n_\alpha \rangle}{E - \{T_1 + I - \frac{1}{2} g \mu_B H + a(1-a) \langle n_\alpha \rangle t_K^{2\beta}\}} \right. \\ \left. + \dots \right],$$

$$G_K^{1\alpha 1\alpha} = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1 - \langle n_\beta \rangle}{E - (T_1 + \frac{1}{2} g \mu_B H)} + \frac{(1-a)^2 \langle n_\beta \rangle}{E - \{T_1 + I + \frac{1}{2} g \mu_B H + a(1-a) \langle n_\beta \rangle t_K^{2\alpha}\}} \right. \\ \left. + \dots \right] \quad \text{----- (30)}$$

$G_K^{2\beta 2\beta}$, $G_K^{2\alpha 2\alpha}$ の T_1 , $T_1 + I$ 付近の pole の部分の状態密度は $a \rightarrow 0$ で 0 となるので無視することにする。(30) 式において, 分子の中の a は 0 と近似し, 分母の中の a は 1 次までとることにする。そして (27) 式によってエネルギー・スペクトルの概略を書くと第 1 図のようになる。図の中で ΔE は $2s$ バンドの中である。

§ 3. ϵ_2 およびその磁場依存性

(30) 式によってエネルギー・スペクトルが得られたから, それに Fermi 分布関数をかけて加えることによって, 1 ドナー当りの電子数が化学ポテンシャル μ の関数として得られる。

$$\begin{aligned} \frac{N_D - N_A}{N_D} &= 1 - K \\ &= \frac{(1 - \langle n_\alpha \rangle)}{e^{-\left(\frac{1}{2}g\mu_B H + \mu\right)/kT} + 1} + \frac{(1 - \langle n_\beta \rangle)}{e^{\left(\frac{1}{2}g\mu_B H - \mu\right)/kT} + 1} \\ &+ \int \frac{D_\beta(E) dE}{e^{\left(E+I - \frac{1}{2}g\mu_B H - \mu\right)/kT} + 1} + \int \frac{D_\alpha(E) dE}{e^{\left(E+I + \frac{1}{2}g\mu_B H - \mu\right)/kT} + 1} \quad \text{--- (31)} \end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned} \langle n_\alpha \rangle &= \frac{(1 - \langle n_\beta \rangle)}{e^{\left(\frac{1}{2}g\mu_B H - \mu\right)/kT} + 1}, \\ \langle n_\beta \rangle &= \frac{(1 - \langle n_\alpha \rangle)}{e^{-\left(\frac{1}{2}g\mu_B H + \mu\right)/kT} + 1}. \quad \text{--- (32)} \end{aligned}$$

であり, $D_\alpha(E)$ および $D_\beta(E)$ は α および β スピンの D^- バンドの状態密度であり, それぞれ $\langle n_\beta \rangle$, $\langle n_\alpha \rangle$ の関数になっている。またエネルギー E の原点は T_1 にとってある。 N_A はアクセプターの数, K は compensation ratio である。

Hubbard理論によるD⁻バンドとその磁場効果

(32)式から $\langle n_\alpha \rangle$, $\langle n_\beta \rangle$ が求まり, それらを (31)式に代入すれば, μ が T, H, K の関数として求まる。その μ を (31)式の第3項+第4項に代入すれば D⁻バンド内の伝導電子の数 (1ドナー当りの) が T, H, K の関数として求まる。K が小さい場合の H が小さいときおよび大きいときの $\epsilon_2(H)$ はそれぞれ次のようになる。

H 小 ($g\mu_B H \ll kT$)

$$\epsilon_2(H) = \epsilon_2(0) + rH^2,$$

$$\epsilon_2(0) = \frac{I}{2} - \frac{1}{8} a \Delta E, \quad (33)$$

$$r \approx \frac{(2\Delta E g\mu_B)^2}{64 (kT)^3} \quad (a \Delta E \gg kT) \quad (34)$$

H 大 ($g\mu_B H \gg kT$)

$$\epsilon_2(H) = r_0 + r_1 H,$$

$$r_0 = \frac{I}{2} - \frac{1}{4} a \Delta E, \quad (35)$$

$$r_1 = \frac{1}{2} g\mu_B. \quad (36)$$

K が大きい場合の $\epsilon_2(H)$ は, H の大小いずれの場合も上式の2倍になる。 r_1 の値は Shōgenji の実験値⁽⁵⁾ とあまりかけはなれていないが, r の値は T \approx 4°K, $a\Delta E \approx 10^{-2}$ eV とすると, 4×10^{-12} eV/ 0_e^2 となり, 実験値^(3,4) より約1けた大きくなる。

§4. 考 察

ここで得られた重要な結論は §1 の最後にのべたように, いわゆる D⁻バンドがゼーマン分離をするということである。D⁻バンドは spin up と down が対になった状態だから, ゼーマン分離をしないというこれまでの考え方は

1電子エネルギーと多電子エネルギーの混同から生じたものである。いわゆる D^- バンドは決して2電子状態ではなく、すでに電子が1つとらえられているドナーにもう1つの電子がやって来て、バンドを作った1電子 (pseudo particle) の状態である。したがって、それがゼーマン分離をするのは当然である。次のような考察をしてみれば、いわゆる D^- バンドがゼーマン分離をすることが理解出来るであろう。簡単のために $\Delta E \rightarrow 0$ とすれば、第1図から励起エネルギーとして $I - g\mu_B H$, I , $I + g\mu_B H$ の3種類があることが分る。これは第2図に示すような2つのドナーの system の初期状態と終状態の total energy の差に対応している。2つのドナーに1つずつ電子があったのを1つのドナーに2つの電子を対にして入れるさいに、第2図の (b), (c) ではスピンの向きを変えないか、(a) では up spin を down spin に変え、(d) では down spin を up spin に変えている。total energy の差 $I \pm g\mu_B H$ の $\pm g\mu_B H$ は spin 反転に要するエネルギーである。

次に我々の計算のモデルや近似、そして得られた結果と実験事実との対応について考察する。我々の計算で行った近似の中で重要なものは次のようなものである。

- I) randomness の無視。
- II) 1s と 2s だけしか考えない。
- III) 磁場による効果としてゼーマン効果だけしか考えない。

I) に関しては、 ϵ_2 の原因がいわゆる D^- バンド的なものである限り、あまり問題はないと思われる。II) に関しては、定量的結果を得るためにはゆるぎない近似である。 H^- イオンを安定化させるためには、波動関数に correlation r_{12} の項を入れるか、⁽⁹⁾ 2つの電子に対して異なる波動関数を使用することが必要であり、⁽¹⁰⁾ 1s 関数に単に励起状態をませた1電子波動関数を使用したのでは安定な解は得られない。しかし、定性的結論を得るためには、1s に 2s をませるだけで充分だと思われる。III) に関して、ゼーマン効果以外の磁場効果も無視出来ない奇与をしていると思われる。したがって、ここで得られた r の値が実験と合わなくても不思議はない。

次にそもそも ϵ_2 の原因は何か、という点について考えてみよう。本当にその原因がいわゆる D^- バンドによるものかどうかかなり疑問だと思われる。例

Hubbard理論によるD-バンドとその磁場効果

えば, $2s$ のような励起状態で作られたバンドによる伝導はなぜ効かないのだろうか。もし compensation が小さければ, そのようなバンドの状態密度は小さくなるので効かないかも知れない。あるいは ϵ_2 の原因は randomness にあるのかも知れない。これらの問題は今後に残された問題である。

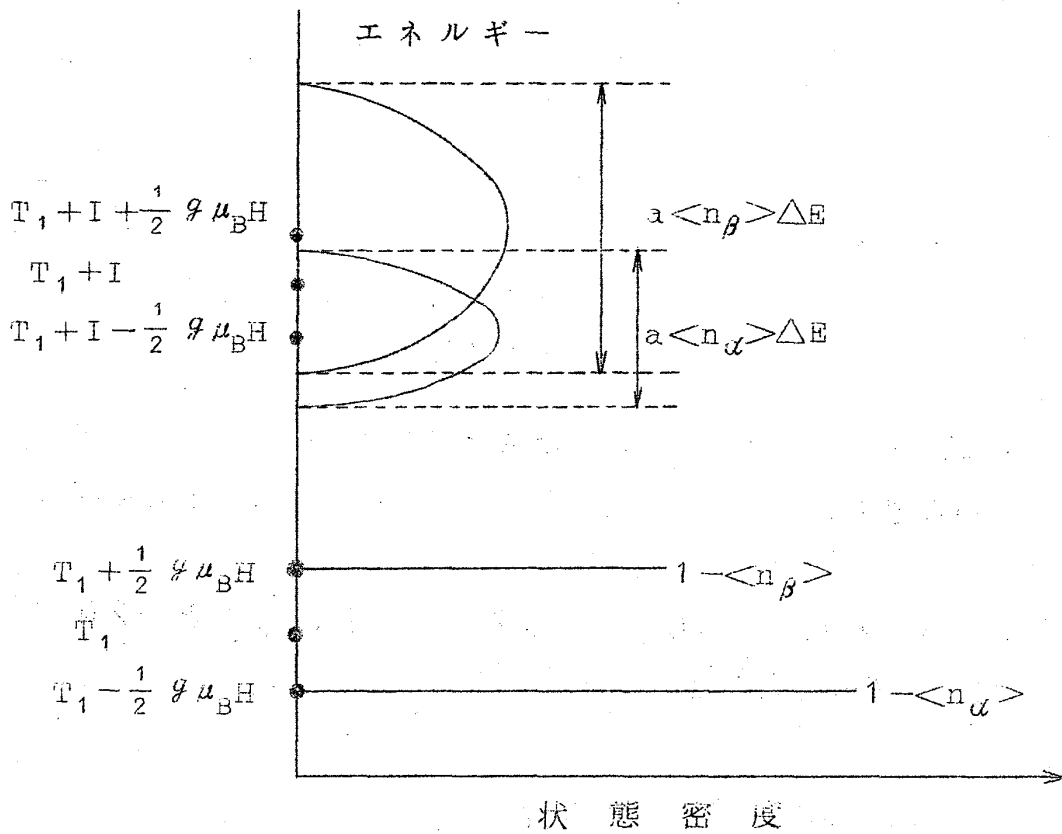
我々の計算結果によると r_1 の値は実験と割合良く合っているが, r の値が実験値より非常に大きく, また T^{-3} のような強い温度依存性を持っている。我々のような単純化した計算結果と, 実験事実との細かい対応を考えるのは無意味かも知れないが, 最近の Lee - Sladek の実験によれば, r は低温で急激に大きくなっており,⁽¹¹⁾ 我々の結果と定性的に一致している。

最後に我々の計算はいわゆる D-バンドの問題にのみ適用出来るのではなく, 一般にせまいバンドや分子における電子相関の問題をあつかうときに適用出来ることをのべておく。我々の理論は Hubbard の理論を励起状態とのまじりまで含めた場合に拡張し, さらに磁場効果をも取り入れたものである。

有益な討論に対して, 木村実・青野茂行の両氏に感謝する。

References

- (1) H. Fritzsche, J. Phys. Chem. Solids 6 (1958) 69.
- (2) H. Nishimura, Phys. Rev. 138 (1965) A815.
- (3) G. Sadasive, Phys. Rev. 128 (1962) 1131.
- (4) C. Yamanouchi, J. Phys. Soc. Japan 13 (1963) 1775.
- (5) K. Shōgenji, to be published および私信。
- (6) J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. 276 (1963) 233.
- (7) J. Hubbard, ibid. 277 (1964) 237.
- (8) J. Hubbard, ibid. 281 (1964) 401.
- (9) H. A. Bethe and E. E. Salpeter, Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms (Academic Press, New York, (1957), p.146.
- (10) S. Chandrasekhar, Astrophys. J. 100 (1944) 176.
- (11) W. W. Lee and R. J. Sladek, Phys. Rev. 158 (1967) 788.



第 1 図

	初期状態	終状態	total energy の 差
(a)	↑ ↑	○ ↓↑	$I - g\mu_B H$
(b)	↓ ↑	○ ↓↑	I
(c)	↑ ↓	○ ↓↑	I
(d)	↓ ↓	○ ↓↑	$I + g\mu_B H$

第 2 図