

Racah B, C パラメータ

電子間クーロン相互作用 e^2/r_{ij} の 2 電子積分

$$F^k(nl, nl) = e^2 \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \frac{r_1^k}{r_{>}^{k+1}} R_{nl}(r_1)^2 R_{nl}(r_2)^2 \quad (nl = 3d)$$

U : クーロン相互作用の等方部分 $U-U'$: クーロン相互作用の異方部分
 J : 交換相互作用

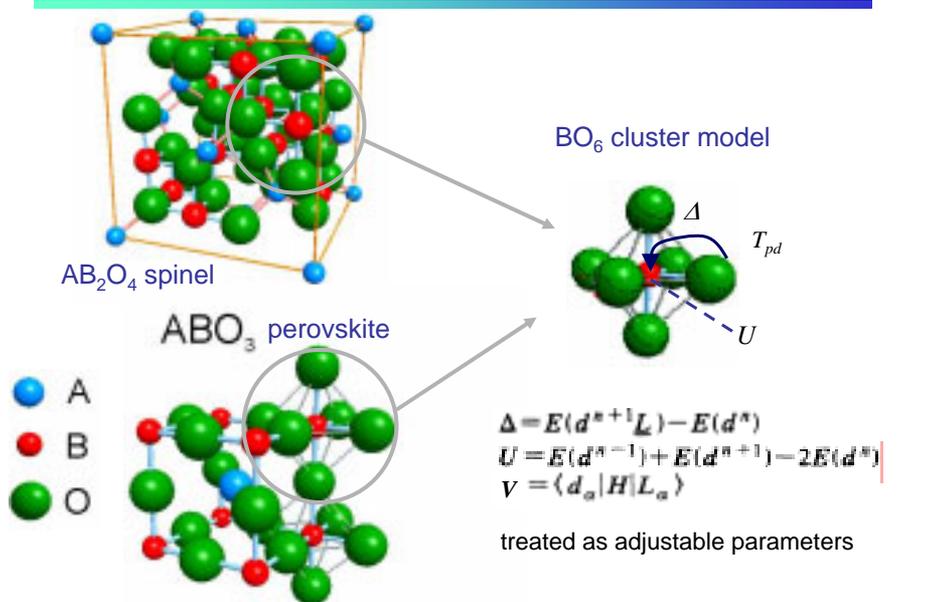
$$F_0 \equiv F^0, \quad F_2 \equiv \frac{1}{49} F^2, \quad F_4 \equiv \frac{1}{144} F^4$$

$\sim U$

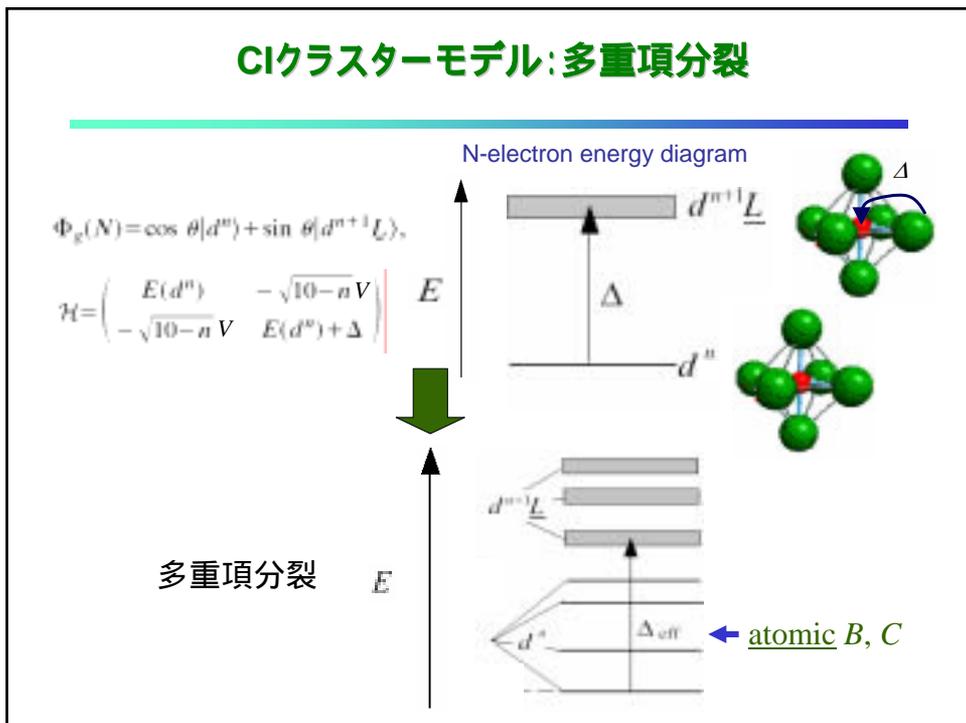
$$A \equiv F_0 - 49F_4, \quad B \equiv F_2 - 5F_4, \quad C \equiv 35F_4$$

p - d 混成の効果: atomic ψ_{3d} $\psi = a \psi_{3d} + b \psi_L$ ($|a|^2 + |b|^2 \simeq 1$)
 atomic A, B, C $\sim |a|^4 A, |a|^4 B, |a|^4 C$
 $|a|^2 \sim 85\%$ $|a|^4 \sim 70\%$ **OK**

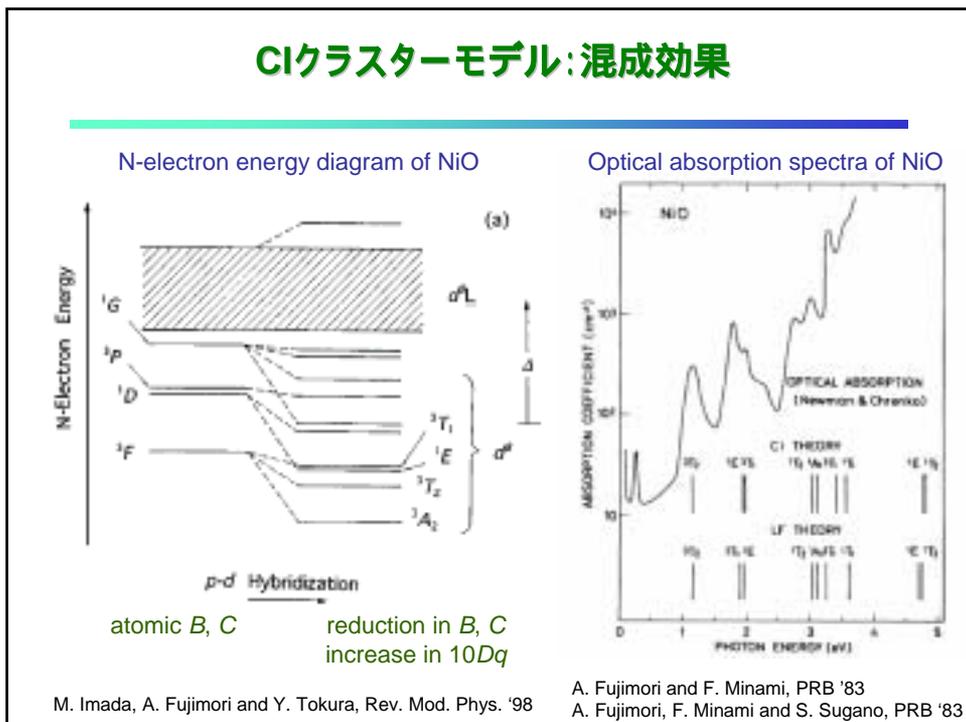
CI クラスタモデル



CIクラスターモデル:多重項分裂



CIクラスターモデル:混成効果



Outline

- ➡ Racahパラメータ B, C の減少
- ➡ Racahパラメータ A (\sim クーロン U) の減少
- 半導体中の遷移金属イオンにおける Haldane-Anderson機構

Racah A パラメータ $\sim U$

電子間クーロン相互作用 e^2/r_{ij} の2電子積分

$$F^k(nl, nl) = e^2 \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \frac{r_1^k}{r_{>}^{k+1}} R_{nl}(r_1)^2 R_{nl}(r_2)^2 \quad (nl = 3d)$$

U : クーロン相互作用の等方部分 $U-U'$: クーロン相互作用の異方部分
 J : 交換相互作用

$$F_0 \equiv F^0, \quad F_2 \equiv \frac{1}{49} F^2, \quad F_4 \equiv \frac{1}{144} F^4$$

$\sim U$

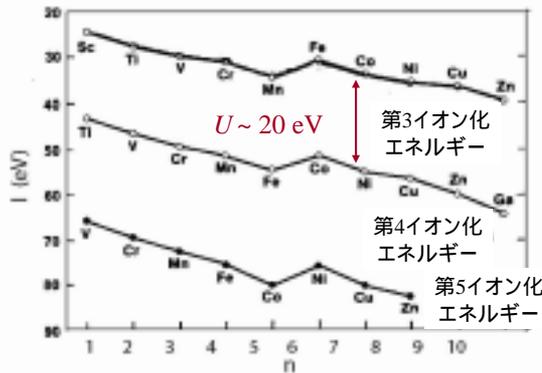
$$A \equiv F_0 - 49F_4, \quad B \equiv F_2 - 5F_4, \quad C \equiv 35F_4$$

p - d 混成の効果: atomic ψ_{3d} $\psi = a \psi_{3d} + b \psi_L$ ($|a|^2 + |b|^2 \simeq 1$)
atomic A, B, C $\sim |a|^4 A, |a|^4 B, |a|^4 C$

$|a|^2 \sim 85\%$ $|a|^4 \sim 70\%$ 減少が足りない

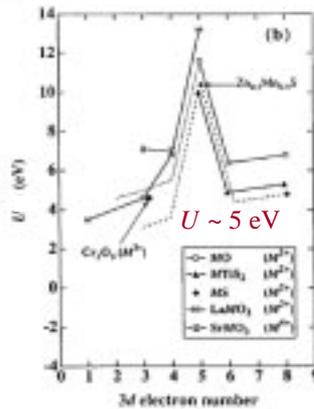
Uに対する固体効果

自由イオン



A. Zunger, Solid State Physics 39 (1986)

酸化物中のイオン



T. Saitoh et al., PRB '95

誘電遮蔽による実効的なRacah A パラメータ~Uの減少

電子間クーロン相互作用 e^2/r_{ij} の2電子積分

$$F^k(nl, nl) = e^2 \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} R_{nl}(r_1)^2 R_{nl}(r_2)^2 \quad (nl = 3d)$$

U : クーロン相互作用の等方部分 $U-U'$: クーロン相互作用の異方部分
 J : 交換相互作用

$$F_0 \equiv F^0, \quad F_2 \equiv \frac{1}{49} F^2, \quad F_4 \equiv \frac{1}{144} F^4$$

$\sim U$

$$A \equiv F_0 - 49F_4, \quad B \equiv F_2 - 5F_4, \quad C \equiv 35F_4$$

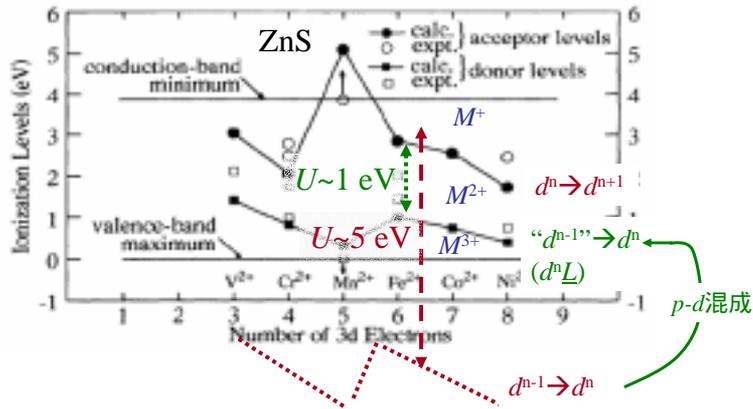
$$A \sim |a|^4 e^2 / \epsilon r_0, \quad \epsilon: \text{誘電率}, r_0: \text{軌道半径}$$

固体中・分子中A ($\sim U$)は誘電遮蔽により小さくなる。
 $U \sim$ 数eVが限界?

Haldane-Anderson機構による実効的な Racah A パラメータ~ U の減少

p - d 混成により, 因子 $|a|^4$ よりはるかに大きな減少が可能である

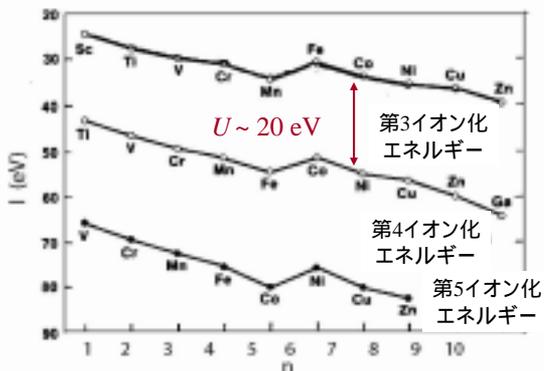
(例)半導体のバンドギャップ中における多重電荷状態の出現



T. Mizokawa and A. Fujimori, PRB '93

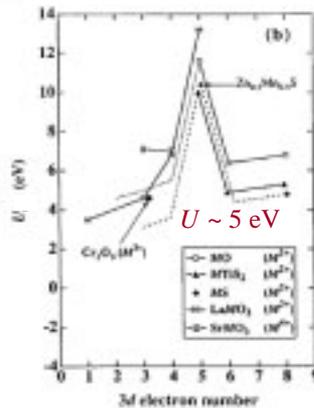
U に対する固体効果

自由イオン



A. Zunger, Solid State Physics 39 (1986)

酸化物中のイオン



T. Saitoh et al., PRB '95

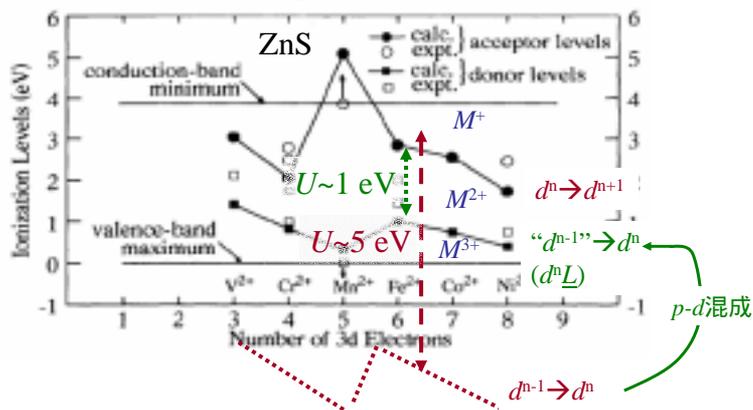
ヘムタンパクでUは減少しているか？

- 誘電遮蔽: ワイド・バンドギャップ分子系では弱い.
- Haldane-Anderson機構 (K. Yamauchi et al., JPSJ '03):
Vは通常だが, Δ が小さいので, 可能性ある.
- 多重電荷状態 (3種類以上の価数) は観測されていない.

Haldane-Anderson機構による実効的な Racah A パラメータ~Uの減少

p - d 混成により, 因子 $|a|^4$ よりはるかに大きな減少が可能である

(例)半導体のバンドギャップ中における多重電荷状態の出現



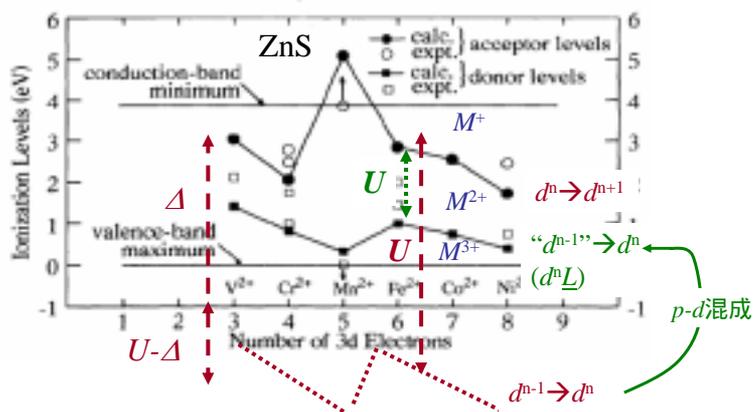
Outline

- Racahパラメータ B, C の減少
- ➡ • Racahパラメータ A (\sim クーロン U) の減少
- ➡ • 半導体中の遷移金属イオンにおける Haldane-Anderson機構

Haldane-Anderson機構による実効的な Racah A パラメータ $\sim U$ の減少

p - d 混成により, 因子 $|a|^4$ よりはるかに大きな減少が可能である

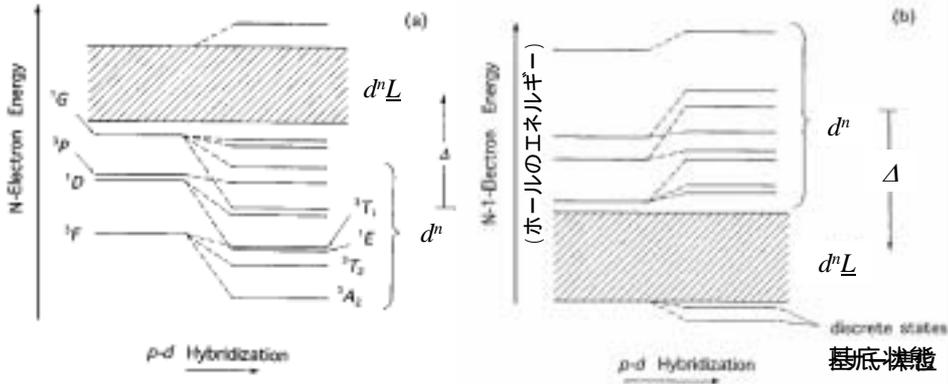
(例)半導体のバンドギャップ中における多重電荷状態の出現



Haldane-Anderson機構による 非常に強いp-d混成をもつ電子状態

M^{2+} イオンのエネルギー準位
(CIクラスターモデル描像)

負の電荷移動エネルギー Δ をもつ
 M^{3+} イオンのエネルギー準位



M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. '98
T. Mizokawa et al., PRL '91

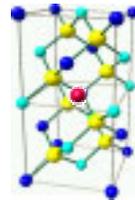
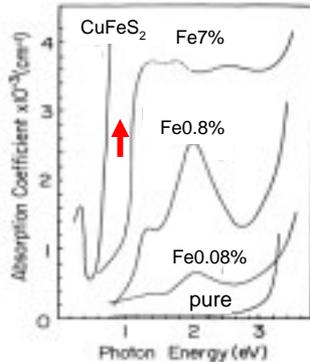
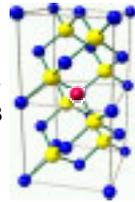
Haldane-Anderson機構による 非常に強いp-d混成をもつ電子状態

II-VI, III-V族半導体

- Mn^{3+} (d^6 + bound hole) in $Ga^{3+}As$ J. Schneider et al., PRL '87
- Co^{2+} (d^7 , hole補償) in $Ga^{3+}P$ D.H. Loescher et al., ICPS Kyoto '66
- Ni^{2+} (d^8 , hole補償) in $Ga^{3+}P$ J.M. Baranowski et al, Phys. Rev. '68

I-III-VI2 (カルコパイライト型) 半導体

Fe^{3+} in $CuAlS_2$, $CuGaS_2$: T. Teranishi, K. Sato, JPSJ '74



cf) $CdGeP_2$:Mn熱拡散系における室温強磁性: K. Sato et al

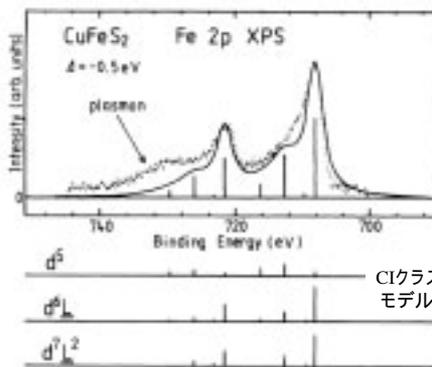
Haldane-Anderson機構による 非常に強いp-d混成をもつ電子状態

価電子帯光電子スペクトル



CIクラスター
モデル計算

Fe内殻光電子スペクトル



CIクラスター
モデル計算

M. Fujisawa et al., PRB '94

結論

- ヘムタンパクのFeの電子構造の特徴は？
 - 小さな(あるいは負の)電荷移動エネルギーに Δ による強いp-d混成？
 - 混成マトリックスVは通常の数
 - 小さな Δ に起因するHaldane-Anderson機構？
広がったホール 電荷移動を助ける？