

講義ノート

量子固体Ⅱ

京大・基研 長岡 洋介

§ 4. 基底状態

前にも述べたように、量子固体では原子のゼロ点振動が大きく、その基底状態は単純な調和近似で扱うことができない。このことは、つぎのような事情を見れば一目瞭然である。かりに、各原子が各格子点に静止しているとして、一つの原子がある格子点（原点に選ぶ）付近で感じるポテンシャルを求める。式に書くと、

$$V_c(\mathbf{r}) = \sum_{j(\neq 0)} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (4 \cdot 1)$$

$\mathbf{R}_j$ ($j \neq 0$) は原点以外の格子点である。(4・1)を固体 He の場合に図示すると、図 6 a のようになる。このように、 $V_c(\mathbf{r})$ は原点で極小にならず極大になる^{*)}。これは、

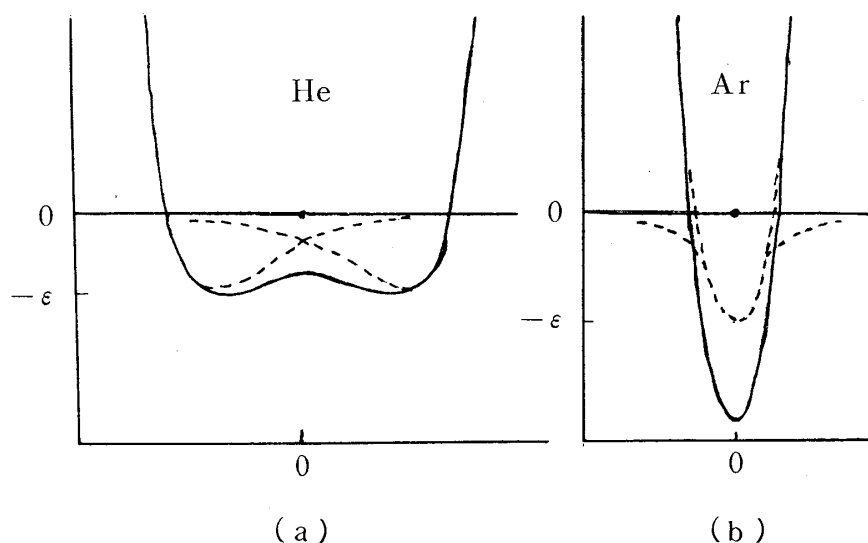


図 6. 格子点に静止した原子のつくるポテンシャル
a. He の場合, b. Ar の場合

^{*)} このことは、He の場合原子間相互作用のポテンシャルが最小になる距離は $2^{1/6} \sigma = 2.76 \text{ \AA}$ であるのに、固体 ^3He では bcc 構造、 $V = 20 \text{ cm}^3/\text{mol}$ のときの最隣接原子間距離は $3.5 \text{ \AA}$ となることから明らかである。

長岡洋介

この原子が古典的に考えても原点に静止することができないことを意味している。つまり、各原子が各格子点に静止しているという抽象は self-consistent でない。同じことを固体 Ar について見ると図 6 b のようになり、ポテンシャルは原点が深い極小になっていて、各原子は各格子点にほぼ静止していると見なしてよいことを示している。

このような量子固体の基底状態を self-consistent に扱うもっとも簡単な近似は、Hartree 近似であろう。さし当りは、波動関数の粒子の置換に対する対称性まで考慮した Hartree-Fock 近似をとる必要はない。基底状態のエネルギーは 1 原子当り数 10 K の程度であるのに対し、粒子置換の対称性からくる“交換相互作用”のエネルギーは 10^{-3} K の程度に過ぎないからである。もちろん、 ^3He の場合、核スピンの自由度まで含めて基底状態がどうなるかを定めるのには、この交換相互作用が本質的な役割を担うことになるが、その議論は後まわしにして、この節では原子の重心運動のみについて基底状態を論じる。したがって、 ^3He 、 ^4He の区別は単に質量の差としてのみ入ることになる*¹⁾。

Hartree 近似には粒子の相関が全く入っていないから、それでよい結果が得られるとは期待できない。そこで、つぎにはどのようにして相関の効果を取り入れるかが問題になる。以下、もっとも簡単な Hartree 近似から話をはじめ、だんだんに高い近似に話を進めて、最後に実験との比較について触れたい。

4-1 Hartree 近似¹⁾

固体を Hartree 近似で扱うには、まず結晶格子を選び、各格子点に局在した原子の波動関数を $\phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i)$ として、全系の波動関数を

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i) \quad (4 \cdot 2)$$

ととる。その上で、エネルギー

$$E = \frac{\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (4 \cdot 3)$$

が最小になるように ϕ の形を決めるのである。〔さらに、外圧 p のもとで実現する状

*) 同じ理由によって、 ^3He と ^4He の固相における相図の違いは質量の差のみによって説明されるべきものである。ただし、液相においては量子統計性が重要であるから、低温における融解曲線には、両者の統計の差も効くことになる。

態を求めるには、原理的にいえば、結晶構造と格子定数（体積）をいろいろに変えてみて、エンタルピー $H = E + pV$ （ V は体積）が最小になるような状態を求めなければならない。] (4・3) を最小にするという条件から、 ϕ のみたすべき方程式として、いわゆる Hartree 方程式が得られる：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{r}) = \epsilon \phi(\mathbf{r}) \quad (4 \cdot 4)$$

$$V_H(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq 0} \int V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \phi(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_j)^2 d\mathbf{r}_j \quad (4 \cdot 5)$$

(4・5) で ϕ^2 を δ 関数におくと、 V_H は V_c になる。(4・4), (4・5) を self-consistent に解いたときに得られる $V_H(\mathbf{r})$ は、 $V_c(\mathbf{r})$ のように原点で極大にはならず、極小になる。したがってこの近似では、半定量的なことで満足するのであれば、 $V_H(\mathbf{r})$ を原点のまわりで展開して調和ポテンシャルで近似することも可能になる。すなわち、

$$V_H(\mathbf{r}) \cong \text{const.} + \frac{1}{2} K r^2 \quad (4 \cdot 6)$$

この場合は、それに対応して (4・4) の解は調和振動子の基底状態の波動関数、すなわちガウス関数

$$\phi(\mathbf{r}) = e^{-\frac{A}{2} r^2} \quad (4 \cdot 7)$$

になる。したがって、この近似ははじめから波動関数を (4・6) に選び A を変分パラメータとして変分計算を行うのと同様である。

この近似では、各原子は独立に各格子点のまわりで調和振動をしているのであるから、格子振動の Einstein 模型に対応している。ただし、単純な Einstein 模型では、ポテンシャルは (4・1) を展開して得られる調和ポテンシャルとしてあらかじめ与えられるのであるが、いまの近似では、ポテンシャルは self-consistent に決められなければならない。これは、self-consistent Einstein 近似とでも呼ぶべきものである。

4-2 Self-consistent 調和近似²⁾

(4・5), (4・6) のような調和近似を行うのであれば、Einstein から Debye へ進むのは容易であろう。調和近似では、一般に格子の基準振動の座標 Q_k に関しては運動が独立になるから、波動関数は

$$\prod_k e^{-\frac{1}{2} A_k Q_k Q_{-k}} \quad (4 \cdot 8)$$

の形になる。 Q_k は各原子の格子点からの変位 $\mathbf{u}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i$ の一次結合で書かれるから、波動関数は各原子の座標に戻して

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{G}_{ij} \cdot \mathbf{u}_j \right] \quad (4 \cdot 9)$$

の形に書かれる。普通の格子振動の理論では、ポテンシャルは最小値のまわりの展開によってあらかじめ与えられ、 $\mathbf{G}_{ij}$ はそれによって決るのであるが、ここでは $\mathbf{G}_{ij}$ を変分パラメーターとして変分を行うのである。

これに相当する近似は、普通の固体の格子振動の場合にも、高温において非調和項の効果を取り入れるもっとも簡単な近似として用いられることがある。

この近似はすでに Hartree 近似を離れており、粒子間の相関が取り入れられている。self-consistent に決められる振動数を ω_k とすれば、 $A_k \propto \omega_k$ であるから、 $\mathbf{G}_{ij} \propto \sum_k \omega_k \exp [i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)]$ となる。これは比較的短距離の相関ではあるが、最隣接原子に限らずその外まで広がっている。しかし、調和近似がよい近似であるためには、ゼロ点振動の振幅があまり大きくてはいけない。とくに、極端に非調和的な hard core の斥力の効果を、この近似で正しく取り入れることはできない。実際、この近似で得られる基底状態のエネルギーは実験値に比べてかなり高い。これは、2 原子が接近する確率を高く見積りすぎていて、そのために斥力ポテンシャルの寄与が実際より大きく見積られた結果であると考えられる。そこでつぎには、2 原子が接近したときの hard core ポテンシャルによる近距離相関の効果を取り入れなければならない。

4-3 Jastrow 型の変分理論

Jastrow³⁾ は、強い斥力で相互作用している多体系を論じるのに

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i>j} f(r_{ij}) \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \quad (4 \cdot 10)$$

の形の波動関数による変分理論を展開している。Nosanow⁴⁾ は固体 He における hard core による短距離相関の議論に、Jastrow にならって (4・10) の形の波動関数を採用した。ただし、この場合は原子が格子を組んでいることも explicit に取り入れて、

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i) \prod_{i > j} f(r_{ij}) \quad (4 \cdot 11)$$

ととる。Nosanow自身は ϕ としてガウス関数(4・7)を用いている。

(4・11)では関数 $f(r)$ が短距離の相関を表している。 $f(r)$ の性質としては、原子間距離が σ より近づいたところではhard coreによって波動関数 Ψ は0にならなければならないから、 $f(r)$ も $r < \sigma$ で0。また原子間距離が十分離れたところでは相関が消えるので $f(r) \simeq 1$ である。すなわち

$$f(r) \simeq \begin{cases} 0 & r < \sigma \\ 1 & r \gg \sigma \end{cases} \quad (4 \cdot 12)$$

残念ながら、(4・11)による変分計算を完全に遂行することはできない。 f 自身は2原子の座標の関数にすぎないが、(4・11)にはその積が入っているから、エネルギー(4・3)の計算を行うとき多数の原子の座標を含んだ積分が現れるからである。JastrowもNosanowもその積分の見積りにクラスター展開の方法を用いた。すなわち、 $f(r_{ij})$ が1と異なる値をとるのは、2原子が接近した狭い領域に限られるから、

$$f(r_{ij}) = 1 + [f(r_{ij}) - 1]$$

とおいて、 $(f - 1)$ に関して展開する。多数の原子が接近する確率は高くないと考えれば、この展開は低次で止めることができる。Nosanowは最低次の2体クラスターまでの計算を行っている。(3体クラスターからの寄与の検討はその後行われている。)

さらに、 $f(r)$ の形自身を変分によって決めることは、計算が複雑になるからという理由でやられていない。かわりに、

$$f(r) = e^{-K\eta(r)} \quad (4 \cdot 13)$$

とおき、 $f(r)$ が(4・12)の性質を満たすように $\eta(r)$ の形を決めた上で、 K を変分パラメータとして変分を行うのである。Nosanowが選んだ $\eta(r)$ は

$$\eta(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \quad (4 \cdot 14)$$

である。このとき、 $f(r)$ は確かに(4・12)の性質を満たすが、 ϕ としてガウス型を

長岡洋介

選ぶのとは違って、(4・14)の形自身はなんの物理的意味もないと思う。単にポテンシャルと同じ形にしておけば計算のとき便利である、というだけのことであろう*)。

このような近似のもとで行われた計算の結果は、Hartree 近似で相互作用のポテンシャルを $V(r)$ から

$$V_{\text{eff}}(r) = f^2(r) \left[V(r) - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 \ln f(r) \right] \quad (4 \cdot 15)$$

におきかえたものになる。hard coreポテンシャルは相関の効果によって effective にソフト化するのである。

このように Jastrow-Nosanow の理論は、

[Hartree 近似] + [Jastrow 型の相関] + [クラスター展開 (2体まで)]

という構造をしている。その改良はいろいろな点で考えられる。第一はクラスター展開を先に進めて3体相関等の効果を考慮することがあるが、直感的に固体ではこのような多体相関が効くようには思われない。実際、多体相関の効果はあまり重要でないことが示されているようである。また、Hartree 近似をやめて self-consistent 調和近似に代えることも可能である⁵⁾。その計算結果は実験との比較のところで見ることにしよう。

どうせクラスター展開をして2体相関までしか考えないのであれば、はじめから2体相関だけに限定し、そのかわりにそれをもっときちんと取り入れる近似も考えられる。それがつぎに述べる t 行列の理論である。

4-4 t 行列の理論

多体問題における t 行列の方法は、核物質において hard core の効果を取り入れるために Brueckner らによってはじめられたものである。この方法は、hard core を含む2体の相互作用ポテンシャルを、2体問題を完全に解いて得られる t 行列でおきかえるという方法である。量子固体の問題にこの方法をはじめて適用したのは岩本・生井沢⁶⁾であった。

固体の中で2個の原子に注目する。これらの原子が他の原子から受けるポテンシャルを $U(r)$ とするとき、2原子に対するハミルトニアンは

*) 理論的には $r \rightarrow 0$ で $f \rightarrow \exp(-\text{const}/r^5)$ となるべきである、とのことである⁴⁾。(4.14)はそれにあっていない。

$$\mathcal{H}_{12} = -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + U(\mathbf{r}_1) + U(\mathbf{r}_2) + V(r_{12}) \quad (4 \cdot 16)$$

である。この2原子問題

$$\mathcal{H}_{12} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \epsilon \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (4 \cdot 17)$$

を完全に解いたとすると、2原子の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ には hard core による相関もすべて含まれている。そこで t 行列を

$$V(r_{12}) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = t(r_{12}) \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) \phi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) \quad (4 \cdot 18)$$

の形で定義する。ここで Ψ に含まれていた相関効果は t に押し込められたわけである。 V が hard core を含んでいればそこで Ψ は 0 になるから、 t では hard core が減殺されソフト化されている。この t を相互作用の有効ポテンシャルとして V の代りに用いて Hartree 近似による計算を行う。計算を self-consistent にするためには、 $U(\mathbf{r})$ も他原子との相互作用を t に置き換えてつくっておけばよい。これが t 行列の方法による計算のプログラムである。この近似でも、Hartree 近似の部分を self-consistent 調和近似に変えて改良することが可能である。

4-5 計算結果、実験との比較

以上をまとめると、計算方法はつぎのように分類できる。

- 1) 中距離相関について $\left\{ \begin{array}{l} \text{Hartree 近似 or 一体近似 (SP)} \\ \text{Self-consistent 調和近似 (SCH)} \end{array} \right.$
- 2) 短距離相関について $\left\{ \begin{array}{l} \text{Jastrow-Nosanow 理論 (JN)} \\ t \text{ 行列理論 (T)} \end{array} \right.$

1), 2) の組合せでできる4通りの方法について、bcc 構造の固体 ^3He に関する計算結果を図7に示す⁷⁾。図の曲線は体積を変えて計算された基底状態のエネルギーの値である。予想どおり、SPよりはSCHが、JNよりはTが低いエネルギーを与え、SCH-JNの組合せがもっとも低いエネルギーを与えている。もっとも、これらの計算は完全な変分計算ではないから、低いエネルギーを与えるほどよい理論であるという保証はない。

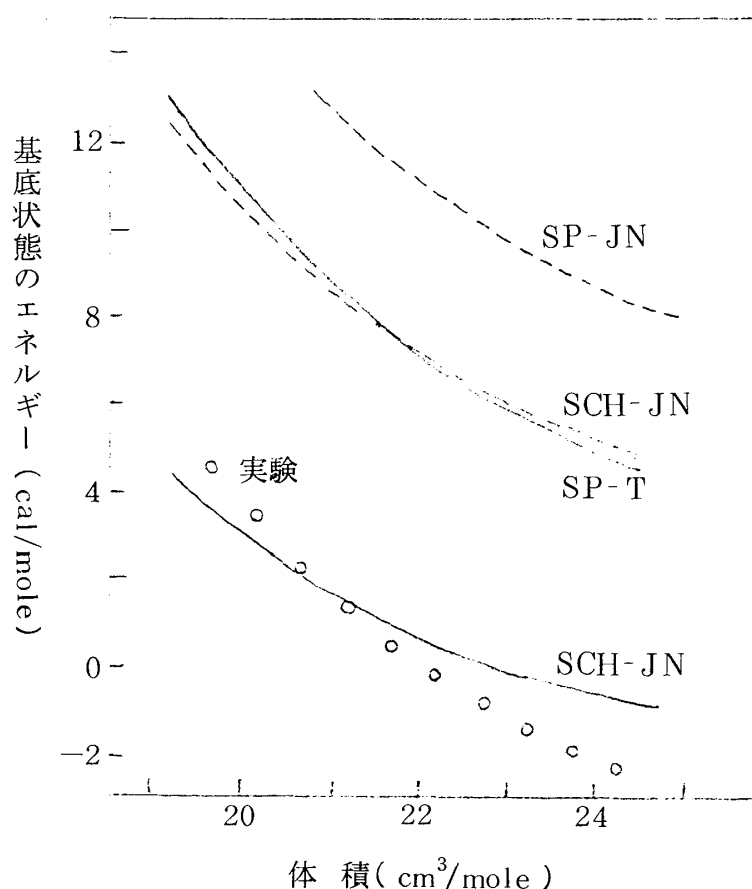


図 7. bcc 構造固体 ^3He の基底状態のエネルギーの体積依存性。理論と実験の比較。

同じ図に実験値⁸⁾も示した。実験値といっても基底状態のエネルギーは直接観測できるものではないから、これらの値は比熱の測定値、融解曲線のデータ等から熱力学の関係によって算出されたものである。データが古いから信頼できるものかどうか分らないが、SCH-JNの計算結果はこれとよく一致している。ただし、圧力 $p = -\partial E / \partial V$ に関しては、図からも分るように一致はよくない。

量子固体ではゼロ点振動の振幅が大きいと何度もくり返してきたが、それでは実際にどの程度になっているのだろうか。同じく bcc 構造の固体 ^3He について、計算結果を表 3 に示した。波動関数は最隣接原子までの距離のおおよそ 30% の広がりを持っている。

以上、理論は基底状態のエネルギーについてはまずまずの結果を与えているといっよい。しかし、エネルギーについて結果がよいことは波動関数も信頼できることを必ずしも意味しない。ここで得られた波動関数がしばしば交換相互作用(次節)の計算に用

表3 固体 ^3He におけるゼロ点振動

最隣接原子間距離 $R(\text{\AA})$	$\langle u^2 \rangle^{1/2}/R$ t 行列	J-N
3.55	0.26	0.34
3.65	0.27	0.32
3.75	0.28	0.33

いられたりするが、この点はとくに注意しなければならない。

量子固体の結晶格子の問題としては、このつぎに格子振動の問題がある。理論の問題としては、通常の格子振動の理論は適用できず、はじめから非調和効果を取り入れた self-consistent な取り扱いをしなければならないという点で単純ではない。しかし、得られる格子振動は普通の固体のそれととくに違ったものではない。実験的にも、フォノンのスペクトル、比熱、弾性的な性質等、量子固体としての異常はなにも見出されていない。したがって、これらの問題に触れることは省略する。

参 考 文 献

- 1) L. H. Nosanow and G. L. Shaw, Phys. Rev. **128** (1962), 546.
- 2) T. R. Koehler, Phys. Rev. Lett. **17** (1966), 89.
- 3) R. Jastrow, Phys. Rev. **98** (1955), 1479.
- 4) L. H. Nosanow, Phys. Rev. **146** (1966), 120.
- 5) これらの近似に関する文献はつぎの review を参照。
H. R. Glyde, Solid Helium (*Rare Gas Solid* ed. M. K. Klein and J. A. Vanable. Academic Press, 1974)
- 6) F. Iwamoto and H. Namaizawa, Prog. Theor. Phys. Supplement No. 37 (1966), 234.
それ以後の文献については、上記 Glyde の review 参照。
- 7) この図は Glyde の review から引用した。
- 8) R. C. Pandorf and D. O. Edwards, Phys. Rev. **169** (1968), 222.