

ヤーンテラー系 $E_g \times e_g$ 光スペクトル解析のための 新しい断熱ポテンシャルモデルの提案

千葉大学理学部物理学科 峯田洋輔、夏目雄平

(2011年3月30日受理)

1. 序

P.W.Andersonが著書Concepts of solids[1]で述べているように、断熱性・断熱過程の理解は、物性論の根幹でもある。最近、倉辻比呂志も「幾何学的量子力学」[2]において、「断熱性というある意味素朴な概念が、物性理論全体を通して貫徹する原理と位置づけられる」と述べている。

具体的には、量子系の数値解に対して、断熱過程という操作でどこまで描像を作れるかが、理解の鍵を握っているという例は極めて多い。ここで、対象とする系が縮退していない場合は、断熱的な操作では状態は変わらず、操作に伴ってその1つの状態の持つ位相のみが変化するという断熱定理が成り立つ。あるいは、このような扱いが成立するようなゆっくりとした変化を断熱過程という。次に、対象とする系が縮退している場合は、その系がユニタリ変換を受けて、その縮退状態内で変化することが可能になり、さらに多彩な効果が生まれる。

そのなかの典型例が、電子系 ($10^{15} \sim 10^{14}$ Hz) と振動系 ($10^{11} \sim 10^{12}$ Hz) が結合したバイブロニック問題といえる。実際、我々は、電子状態のような速い動きに対して、原子核 (格子) の振動のような、おそい動きを分離して考える。それによって、後者の変数を前者に対するパラメータとしてそのエネルギー一面を扱う方法が用いられる。それが断熱ポテンシャルの方法である。[3] 特に電子系に2重の縮退、振動系にも2重の縮退があって、両者が結合している場合、この断熱ポテンシャルには極めて特異的な変形が生じる。第1に、エネルギー的な安定点が一点に定まらず、ある半径を持った円環状の溝になることである。第2には、その円環の中心において、力学エネルギー的には高い位置に、「円錐交差(conical intersection)」と呼ばれる特異的な「準位交差点」が生まれることである。その回りをゆっくりと回す操作によって、系はユニタリ変換を受ける。その変換性は角運動量 $= \frac{1}{2}$ のスピノール的なものになる。群論的にはSU(2)になる。そのような、ゆっくりとした回転操作によって、操作の幾何学を反映した幾何学的な「巨視的位相」が付くことが知られている。[4] その特

徴は、力学エネルギー的な観点からは、その交差点に近づくことが無くても、その点を囲む領域での幾何学的操作によって必ず獲得する位相であり、Berry phase[5]として理解されている。このような、「準位交差」と幾何学的位相の関係は、ゲージ場の概念で一般的に説明できる[2]が、結果としてスピノール型の変換性を持つ角運動量が $\frac{1}{2}$ （一般的には半奇数）の状態が現れることは、Berryの指摘[5]の26年前に、既に文献[6]によって動的ヤーンテラー効果として明らかにされていた。その意味で物性物理学としては、特に新しい事象とは言えないが、多くの個別の課題が、共通の用語で解釈されるようになってきたことの意義は大きい。

本論文では、このようなヤーンテラー系[6, 7, 8, 9, 10]の光スペクトル計算について報告する。ここで扱うモデルは正方対称（点群 D_{4h} ）の系において2重に縮退した電子状態（ E_g ）が2重に縮退した振動モード（ e_g ）と結合している系である。（他の対称性においてもこれと等価な系は多い）

ここでは、量子計算での数値的光スペクトルと拡張された断熱ポテンシャル近似での計算結果（一部解析解）との比較を行う。量子計算での数値解を理解するものとして従来までは運動エネルギーの項をまったく考えない静的な断熱ポテンシャル近似の解析解で対応付けられていた。それに対して、本論文では運動エネルギーの項のなかで、「ポテンシャル」の形の項を取り込んだ「拡張された断熱ポテンシャル近似」の数値解（一部解析解）と量子系数数値計算の結果との比較を試みる。結果として、量子計算の数値光スペクトルに、従来の静的断熱ポテンシャル近似よりもより対応している結果を得ることができた。特に強結合の場合には、ここでの扱いは有効である。

2. 量子系数数値解

まず、この章では、電子と振動の結合した系を完全に量子系として扱い、数値的に得られた光スペクトルについて論じる。全系の状態は電子軌道と2次元振動子の各量子状態で展開できる。2重に縮退した電子状態を Ψ_u, Ψ_v とし、振動モードを Q_1, Q_2 とする。振動系は2次元調和振動子であり各準位の状態を χ_{nm} とする。 n が動経方向の量子数、 m が面内回転に関する量子数である。このような、電子系と振動系が結合した系のハミルトニアンは、次式となる。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial Q_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial Q_2^2} \right) \mathbf{I} + \frac{1}{2} M \omega^2 (Q_1^2 + Q_2^2) \mathbf{I} + k \begin{bmatrix} Q_1 & Q_2 \\ Q_2 & -Q_1 \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

基底は行列の Ψ_u, Ψ_v である。電子系と振動系とのバイブロニック結合定数を k とする。

この行列に次のような基底の変換を行う。

$$k \begin{pmatrix} Q_1 & Q_2 \\ Q_2 & -Q_1 \end{pmatrix} \rightarrow k \begin{pmatrix} 0 & Q_1 + iQ_2 \\ Q_1 - iQ_2 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

結果として、相互作用行列は

$$k \begin{pmatrix} 0 & \rho e^{i\theta} \\ \rho e^{-i\theta} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

のようになる。ここで2次元平面(Q_1, Q_2)を極座標(ρ, θ)で表している。各行列要素において、 $\rho e^{\pm i\theta}$ を χ_{nm} ではさむので ρ について n が1つ変化し、 $e^{\pm i\theta}$ で m が一つ変化する。つまり、電子系と振動系の結合によって、2つの電子準位 Φ^+ 、 Φ^- が1つ異なる振動量子 n によって結合することになる。その際 Φ^+ 、 Φ^- に付随する m は次式のように1つ異なることになる。

$$\langle \chi_{n,m} | \rho e^{-i\theta} | \chi_{n+1,m+1} \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} (n + m + 1) \quad (2.4)$$

$$\langle \chi_{n,m} | \rho e^{-i\theta} | \chi_{n-1,m+1} \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} (n - m - 1)$$

この結合の様子を模式的に図1に示す。この状態を $l=\frac{1}{2}$ とすると、 $l=-\frac{1}{2}$ も全く同じ構造になり、クラーメス(Kramers)縮重となっている。この2状態は、(Φ^- , $m=1$)と(Φ^+ , $m=0$)が結合することによって、 θ 方向の回転に対して、スピノール(spinor) (角運動量 = 1/2) の変換性

$$\begin{cases} \Psi_- = \psi_u \cos \frac{\theta}{2} - \psi_v \sin \frac{\theta}{2} \\ \Psi_+ = \psi_u \sin \frac{\theta}{2} + \psi_v \cos \frac{\theta}{2} \end{cases} \quad (2.5)$$

を持つことが特徴である。[2, 7, 8, 9, 11]

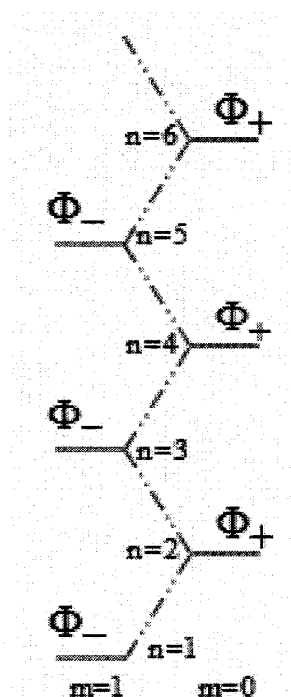


図1. $\Phi^+(n, m)$ と $\Phi^-(n, m)$ が相互作用によって結合する様子。

ここで、ハミルトニアン(2.1)を電子系と結合した調和振動子の全基底で展開したハミルトニアン行列は、 $l=\frac{1}{2}$ の部分に関して、次のように表現される。

$$\begin{array}{c}
 \Phi_+ n=1 \quad \Phi_- n=2 \quad \Phi_+ n=3 \quad \Phi_- n=4 \quad \Phi_+ n=5 \\
 H = \begin{bmatrix}
 1 & k\sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \dots \\
 k\sqrt{1} & 2 & k\sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\
 0 & k\sqrt{1} & 3 & k\sqrt{2} & 0 & \dots \\
 0 & 0 & k\sqrt{2} & 4 & k\sqrt{2} & \dots \\
 0 & 0 & 0 & k\sqrt{2} & 5 & \dots \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots
 \end{bmatrix}
 \end{array}
 \quad (2.6)$$

ここで、結合が無い場合の電子系のエネルギー準位をエネルギーがゼロの点としている。

このハミルトニアン行列(2.6)の固有状態として記述されるバイプロニック準位を終状態とする光学遷移を考える。始状態は、電子系が全対称(A_g)で、振動状態が基底準位にあるとする。この遷移に対応する光吸収スペクトルを数値的に求める。ここでは、光学遷移の時間は極めて短く(10^{-14} sec程度)、その間に

は原子核の位置は動かないとするフランク-コンドン(Frank-Condon)原理に基づいている。数値計算では、2000次元程度の行列の対角化計算を行い、スペクトル形状に次元の大きさの影響が無いことを確認してある。結果は、図2のようになる。結合が中程度である $k=4$ ではピークが2つの2山構造であるが、結合の強い $k=10$ の場合は、3山のピークが見られる。これは先行研究[12, 13]にある結果と一致している。このような振動的振る舞いは、電子的に縮退した系における振動準位間の干渉によるもので、スロンゼウスキー共鳴(Slonzewski resonance)として知られている。この量子干渉効果自体は、文献[6]のなかでも、推察・指摘されている。文献[6]の持つ先見性は驚くべきものがある。

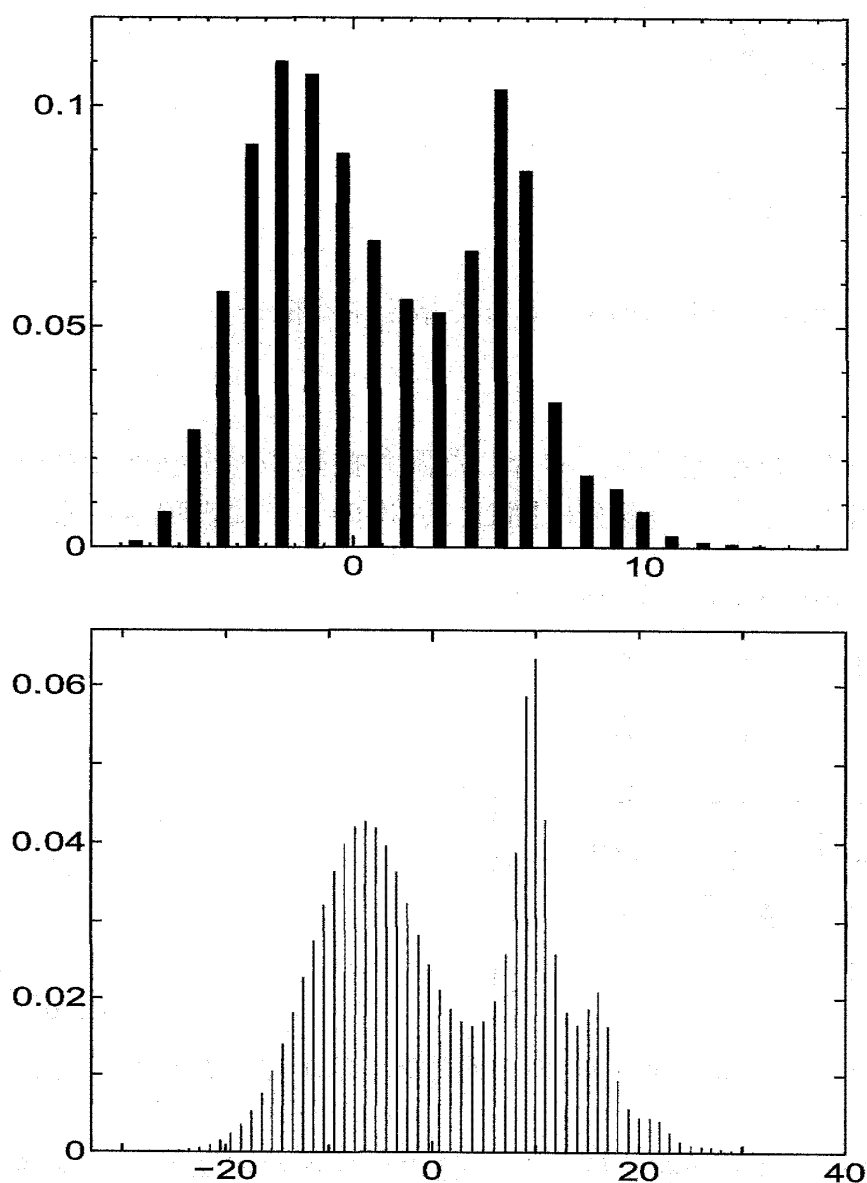


図2. 数値計算で求められた光スペクトル。始状態 A_{1g} からの遷移で終状態 E_g における結合定数は上図が $k=4$, 下図が $k=10$ 。横軸の単位は $\hbar\omega$ 。

3. 断熱ポテンシャルの扱い

次に、2次元調和振動子の運動エネルギー部とポテンシャル部を切り離す断熱ポテンシャル近似、および拡張した断熱ポテンシャル近似を考える。まず、スピノールの変換性を考え、ハミルトニアン(2.1)を ρ と θ の関数として記述する。

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2M} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \left(-\frac{1}{4} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \right\} + \frac{M\omega^2}{2} \rho^2 \pm A\rho \right] \Psi_{\pm}(\rho) = \varepsilon \Psi_{\pm}(\rho) \quad (3.1)$$

ここで断熱ポテンシャル結合定数 A は(2.1)の k と

$$k = \frac{A}{\sqrt{M\omega}\sqrt{\hbar\omega}} \quad (3.2)$$

の関係がある。

ここで、

$$G_{\pm}(\rho) = \frac{1}{\sqrt{\rho}} \Psi_{\pm}(\rho, \theta) \quad (3.3)$$

として、 θ 方向に対しての固有関数を $e^{il\theta}$ とおくと、固有値方程式は、

$$\left[\left(\frac{-\hbar^2}{2M} \right) \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{l^2}{\rho^2} \right\} + \frac{M\omega^2}{2} \rho^2 \pm A\rho \right] G_{\pm}(\rho) = \varepsilon G_{\pm}(\rho) \quad (3.4)$$

となる。今、このバイブロニック状態を終状態として、全対称 (A_g) の状態を始状態とする光学遷移 (吸収) を考える。各エネルギー状態は、

$$\begin{cases} E(E_g) = U_0 + \frac{1}{2} M\omega^2 \rho^2 \mp A\rho \\ E(A_g) = \frac{1}{2} M\omega^2 \rho^2 \end{cases} \quad (3.5)$$

である。

そのスペクトル形状関数は次のようになる。

$$\int_0^\infty d\rho \cdot \rho \cdot \exp(-M\omega^2 \rho^2 / 2k_B T M) \delta[E(E_g) - E(A_g) - \varepsilon] \quad (3.6)$$

ここで温度を T とする。基底状態の振動系はその温度の熱分布をしている。

なお、終状態の電子系のエネルギー準位をエネルギーがゼロの点としている。始状態と終状態のエネルギー差自体は、スペクトルの形状には影響を与えない。

3-1. 従来の断熱ポテンシャル描像

ここで、まず従来の断熱ポテンシャル近似を考える。それは、電子の速い動きに対して、振動の動きを完全に止めて考えることである。そのため、振動の運動エネルギー項は考えていない。この場合、ポテンシャルは調和的であるため、(3.6)は解析解が次のように得られる。これは多くのテキストで論じられている。[7, 8, 10]

$$\frac{\int_0^\infty d\rho \cdot \rho \cdot \exp\left(-\frac{M\omega^2\rho^2}{2k_B T}\right) \delta(U_0 \mp A\rho - \varepsilon)}{\int_0^\infty d\rho \cdot \rho \cdot \exp\left(-\frac{M\omega^2\rho^2}{2k_B T}\right)} = \frac{M\omega^2}{A^2 k_B T} |\varepsilon - U_0| \exp\left[-\frac{M\omega^2(\varepsilon - U_0)^2}{2A^2 k_B T}\right] \quad (3.7)$$

特徴としては、図3に示したように、終状態Egの極小点は半径 $\rho_0 = A/(M\omega^2)$ を持つ円環状の溝を持つメキシカンハット型となる。

その、溝の深さは $E_\pi = A^2/(2M\omega^2)$ である。さらに、 $\rho=0$ の軸上に、円錐交差と呼ばれる特異点が現れることが重要な点である。この状態は基準座標 Q_1 と Q_2 の両者がゼロという「振動の静止」がエネルギーの極小ではなく、ある大きさの動経において、円環状に回る「動的」な状態が極小であることを示している。このことが、「動的ヤーンテラー効果」という名前の由来である。解析的に得られた光スペクトルは図4のようになる。円錐交差点が $\varepsilon = 0$ に対応し、そこでスペクトル強度がゼロになり、この点を中心に対称の2山構造となる。2つの山の間の距離は $2A \{k_B T / (M\omega^2)\}^{1/2}$ になる。円錐交差点の $\varepsilon = 0$ で強度がゼロになるのは、光物性論的には、遷移における選択則の禁制のためであるが、幾何学的位相による干渉の結果としても理解出来る。

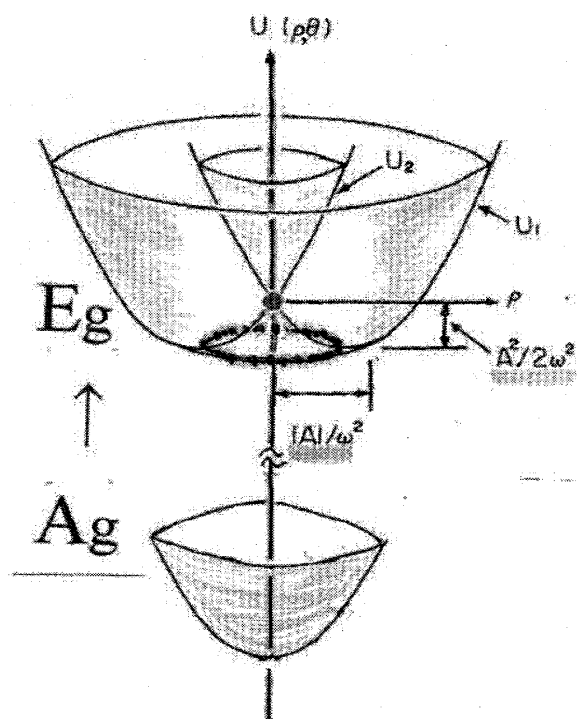


図3. (上図) 終状態 E_g の持つ2つの断熱ポテンシャル面。(下図) 始状態 A_g の断熱ポテンシャル面。

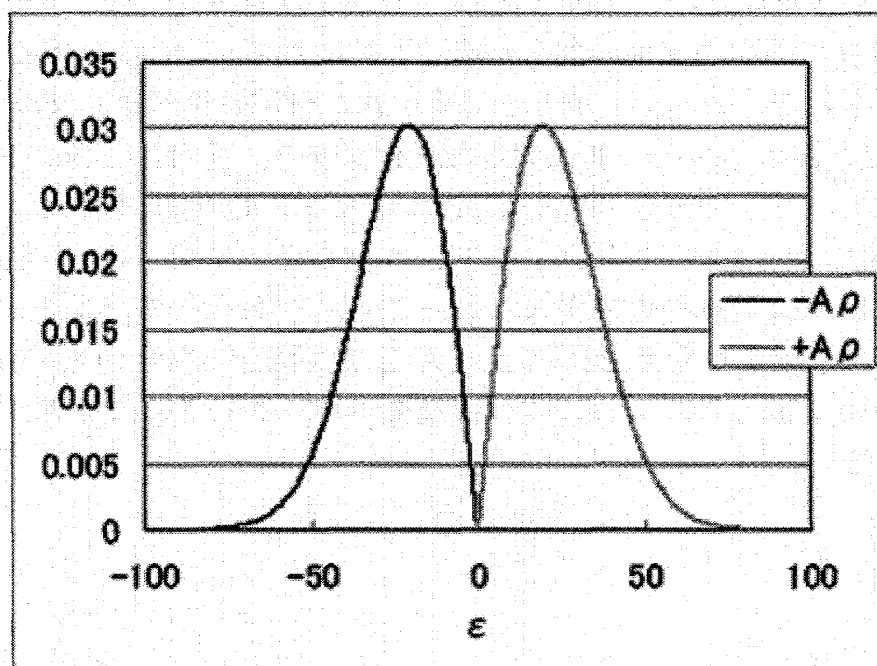


図4. 計算で求めた $A_g \rightarrow E_g$ 遷移の光スペクトルの形状。円錐交差点が $\epsilon = 0$ に対応し、そこでスペクトル強度がゼロになり、この点を中心に対称の2山構造となる。

3-2. 拡張された断熱ポテンシャル描像

次に、拡張された断熱ポテンシャル近似を扱う。固有値方程式(3.4)の運動エネルギーの部分を見ると、慣性モーメントを持った回転子が半整数の角運動量 l を持って θ 方向に回転しているとも解釈できる。そこで、さきほどの、光スペクトル形状関数(3.6)に、このようなスピノール変換に起因した運動エネルギー項において、ポテンシャルの形をした部分を取り入れることにする。その結果

$$\left\{ \begin{array}{l} E(E_g) = U_0 + \frac{1}{2} M \omega^2 \rho^2 \mp A \rho + \frac{\hbar^2}{2M} \cdot \frac{1}{4\rho^2} \\ E(A_g) = \frac{1}{2} M \omega^2 \rho^2 \end{array} \right. \quad (3.8)$$

とする。ここで、 $l=1/2$ とした。即ち、有効的に中心力型斥力ポテンシャルが現れる。全ポテンシャルの模式図を図5にあげる。中心軸($\rho=0$)のあたりに強い中心力斥力相互作用が働いている。この項によって、スペクトル形状関数(3.6)の被積分関数のなかのデルタ関数のなかには ρ についての3次方程式となる。そのため、(3.6)の積分はそれらの中の実根の部分が残ることになる。その根自体は、形式的には解析解が得られる。スペクトルとして得られた数値計算結果を図6に示す。図4と比較すると、高エネルギー側に大きな変化がある。それは、鋭いスパイク状のピークが出来ることである。さらに、低エネルギー側では、強度が、エネルギーが正の領域に染み出す。これによって、エネルギーがゼロの点で強度がゼロになるという円錐公差点の性質が失われることも注目すべきである。従来の断熱ポテンシャル近似よりも、図2の下図で示した強結合の場合の量子計算の結果に、より近づいているといえる。これは運動エネルギーの効果が取り込まれているためである。

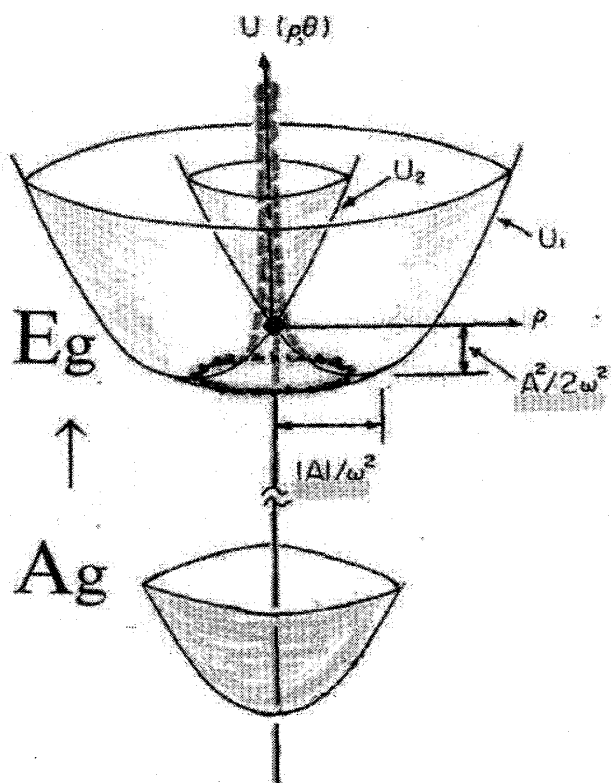


図5. 中心力斥力ポテンシャルを取り込んで拡張された有効ポテンシャル。

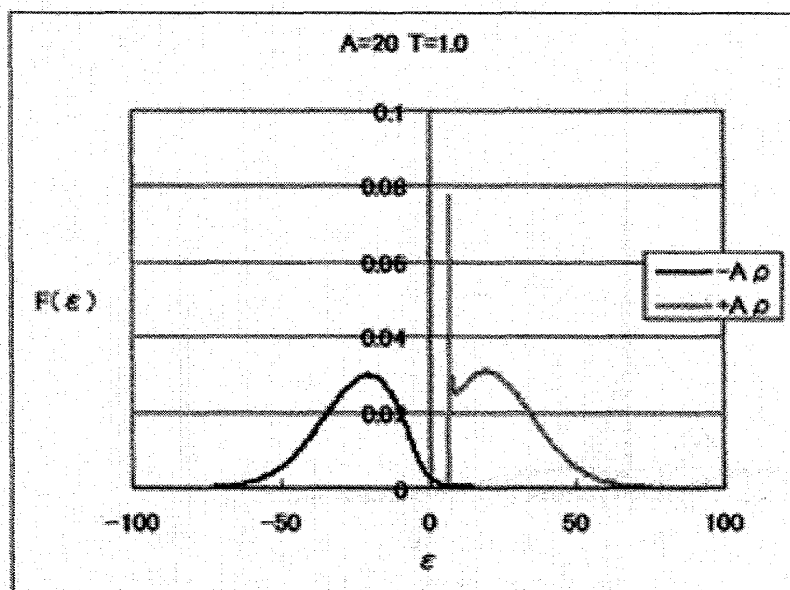


図6. 拡張された有効ポテンシャルに基づく計算による光スペクトルの形状。上半分の部分にスパイク構造が現れる。また、下半分の部分が $\epsilon > 0$ の部分へ染み出している。

ここで、解析解から得られることを述べる。スパイク状のピークでは、3次方程式が3つの実根を持って、かつその内の2つが重根である条件になっている。そのピークを与えるエネルギー ε_c は、

$$\varepsilon_c / (\hbar \omega) = \frac{3}{\sqrt[3]{32}} \left((A)^{2/3} / \sqrt[3]{\hbar \omega \cdot M \omega^2} \right) \quad (3.9)$$

ということがわかる。

実際、図7のように、スペクトル形状が温度によってどう変わるか示すと、スパイクの位置は温度に依らない。しかし、温度が低くなると、スパイク構造の部分が全体に対して相対的に大きくなっていく。これは中心軸 ($\rho=0$) の近くの寄与がより大きくなるためである。次に、スペクトルのA依存性を調べる。図8に結果を示す。Aが小さい程、スパイク構造が内側に ($\varepsilon=0$ の方へ) 寄って来ることがわかる。

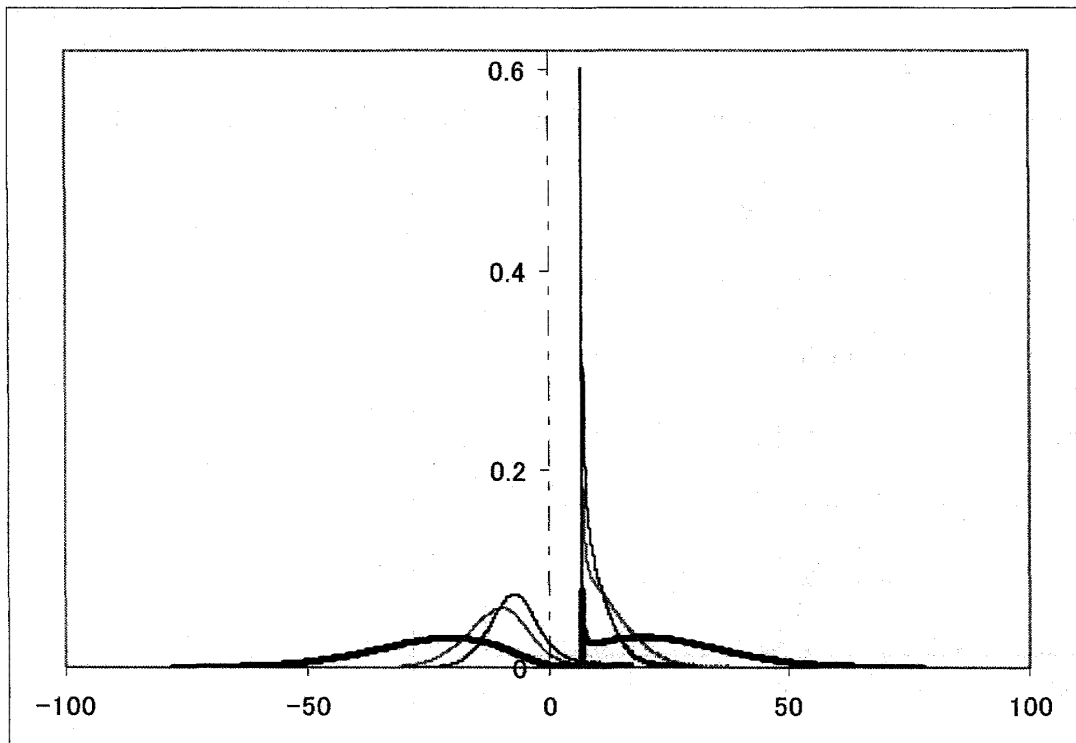


図7. 光スペクトルの温度T依存性。結合定数は、 $A=20$ に固定している。 $T=1.0$ (黒太線), $T=0.2$ (灰色細線), $T=0.1$ (細線) の場合。 $\varepsilon > 0$ でのスパイクは $T=0.1$ で相対的に鋭くなる。

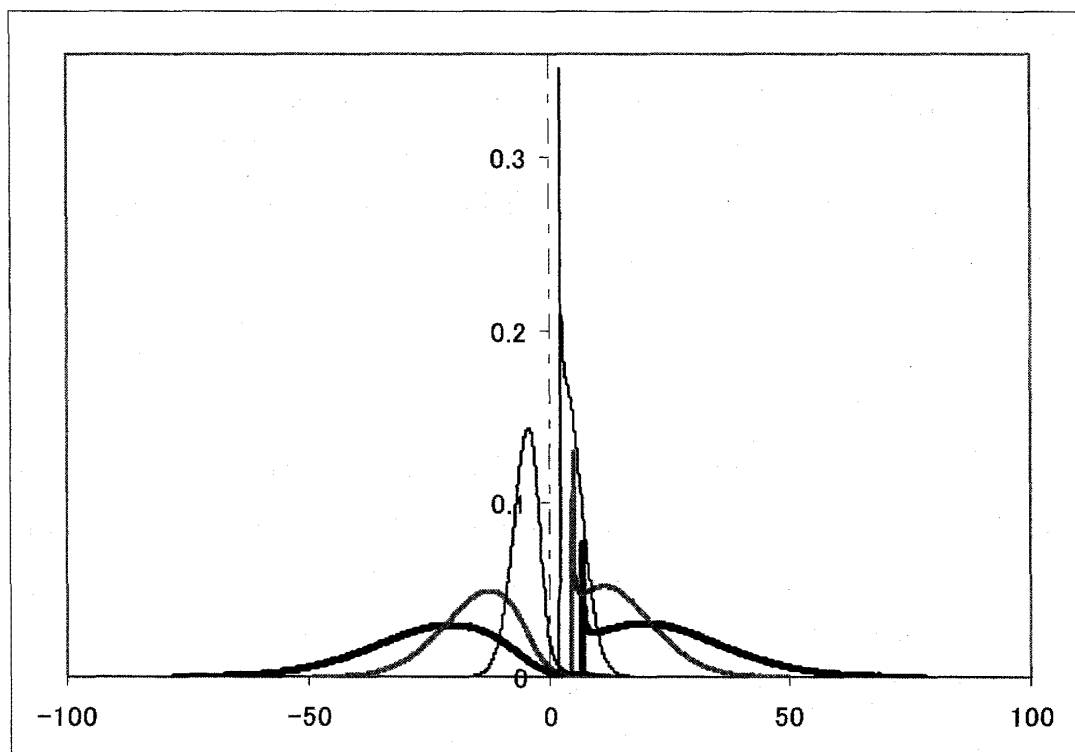


図8. 光スペクトルの定数A依存性。T=1.0に固定。A=20（黒太線），A=12（灰色太線），A=4（細線）の場合。 $\varepsilon > 0$ でのスパイクはA=4 で相対的に鋭くなる。

4. まとめ

以上のようにして、量子計算での光スペクトルの3山構造と対応づけるモデルとして、拡張された断熱ポテンシャル近似を導入することができた。既に教科書的なモデルとなっている従来の断熱ポテンシャルとの違いは、スピノールの変換性に起因した運動エネルギー項を有効的に中心力斥力項として取り入れたことにある。

ここで、そもそも断熱ポテンシャルというのは完全な量子系に対する近似であって、われわれがうまく描像を引き出すための手段であるという立場[2]に立つと、このような高次の効果を運動エネルギー項から取り込むことによって、得られる定量的正確さは、付随する描像の定性的明瞭さ・不明瞭さと考え合わせて、価値を評価すべきであろう。われわれが「理解する」ことの本質に関わる問題が背景にある。この背景の議論は[2]に興味深い議論がある。読者のご意見、ご批判をいただきたい。

今後の課題としては、実験との比較検討、特殊な結合定数での解析解をさらに探すことなどがあげられる。その過程において、解析解の追求が上での述べた「量子系数数値計算と断熱ポテンシャル近似」「描像と理解」の問題に、何ら

かの指針を与えることが期待される。

本論文は峯田洋輔による千葉大学理学部物理学科卒業研究（平成22年度）をまとめたものである。なお、3.1節までは、夏目雄平による、信州大学カーボン科学研究所（工学部）での集中講義（平成22年度）「グラフェンの基礎物理」のなかの＜幾何学的位相効果の例＞に基づいている。

参考文献

- [1] P.W.Anderson, “ Concepts of Solids” W.A.Benjamin,Inc.(1976). この書では、対称性の自発的破れ---相転移という概念の持つ本質的重要性を強調し、それに匹敵するkeynoteとして、断熱接続・断熱過程を論じている。
- [2]倉辻比呂志、「幾何学的量子力学」、シュプリンガー・ジャパン（2005）。
- [3]高田康民、「多体問題」、朝倉書店(1999)。
- [4] San Fu Tuan 編、桜井明夫訳、「J.J.Sakurai 現代の量子力学」、吉岡書店(1989)。
- [5] M.V.Berry, Proc.Roy.Soc.London, A392, **45** (1984).
- [6] H.C.Longuet-Higgins, U. Opik and M.H.L.F.R.S. Pryce, Proc. Roy. Soc. London, **A244**, 1 (1958). この論文が提起した問題は50年以上、繰り返して議論が進められてきている。
- [7] S.Sugano, Y.Tanabe and H.kamimura, “Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals”, Academic Press, (1970).
- [8]上村洸、菅野暁、田辺行人、「配位子場理論とその応用」、裳華房、(1969)。
- [9]田辺行人監修、菅野暁、三須明、品田正樹、山口豪編、「新しい配位子場の科学」、講談社サイエンティフィク(1998)、第6章、小泉康裕著、「バイブロニック相互作用とトポロジカルな位相」。
- [10]Y.Toyozawa and M.Inoue, J.Phys.Soc.Jpn. **21**, 1663 (1966).
- [11]大貫義郎、「量子と位相」、講談社サイエンティフィク(2002)。
- [12]L.Martinelli, M.Passaro and G.P.Parravicini, Phys Rev. **B43**, 8349 (1991), G.Grosso and G.P.Parravicini, “Solid State Physics”, Academic Press(2000); 邦訳、安食博志訳、「固体物理学」、吉岡書店(2004)。
- [13]R.Englman, “The Jahn-Teller effect in Molecules and Crystals”, Wiley-Interscience, 1972. Slonczewski resonances について詳しく論じられている。それが、centrifugal term の寄与であると推測されている。