S4-27

N. プロジェクト量子理論・計算班の試み
量子論の新概念と光 － 物質相互作用の新展開
Recent progress in Quantum Theory and Computation Group
New frontiers in quantum theory and light-matter interaction

佐甲徳栄 [1]
Tokuei Sako[1]

Abstract: This paper reports on the recent progress in Quantum Theory and Computation Group of *N*. Research Project, which aims at understanding interaction between light and nano-materials. Among several other major outcomes of this group the author focuses in his talk mainly on the new concept of *conjugate Fermi hole*, which was introduced recently by the author to rationalize the origin of Hund's multiplicity rule.

１．序 － 量子理論・計算班の試み －

量子理論・計算班では理工学部, 量子科学研究所, 文理学部にまたがる五つの研究グループが連携を取りつつ「光とナノ物質との相互作用」の解明を中心テーマとし, ナノ構造体近傍での電磁波の散乱, 光の場と結合したドレスト状態の解明, ナノ細線の伝導物性, 量子力学の基本概念の深化等の研究を進めている. 本発表では, 最新の研究成果の中から, (i) 不確定性原理と量子暗号通信, (ii) 共役フェルミ孔の存在とフントの規則, (iii) Maxwell-Schrödinger 方程式の同時解法について紹介する. 本稿では特に, 上記(ii)の「共役フェルミ孔とフントの規則」について概要を述べる.

２．フントの第一規則

フントの第一規則[1]は, 同じ軌道配置を持ち, スピンが異なる状態間のエネルギー順序を予言する規則であり, 原子のみならず, 分子や人工原子[2]についても成り立つことが知られている. 例えば, 二つの電子を持つヘリウム原子の 1 電子励起電子配置(1*s*)(*nl*)を考えると, 二つの電子スピンが平行な三重項と反平行な一重項状態が存在し, フントの第一規則によれば, スピン多重度が大きい三重項状態の方が一重項状態よりも低いエネルギーを持つ. この三重項状態が一重項状態よりも低いエネルギーをとる理由については, 1929 年の Slater による歴史的論文から今日に至るまで, 非常に長い間議論が続いるにもかかわらず, 未だ統一した見解が得られていない. Slater の論文[3]に基づく所謂「伝統的解釈」によると, 一重項よりも三重項状態が低いエネルギーを持つ理由は, 三重項状態ではフェルミ孔が存在し, そのため電子間反発が少さくなるためである. 一方, 1964 年の Davidson に端を発するその後の量子化学計算によって, He 原子の三重項状態は一重項状態よりも, 伝統的解釈とは逆に, 電子間反発が大きいことが示されている[4]. すなわち, 三重項状態が一重項状態よりも低いエネルギー値をとる理由は, 電子間反発が小さいからではなく, 電子密度がより核付近に収縮することによって, 核引力ポテンシャルによるエネルギー低下が大きいためであることが示されている.

一方, この三重項状態が一重項状態よりもコンパクトな電子密度分布を持つ理由については, 核電荷の "less-screening" モデル[5]が Boyd らによって提案されている. このモデルによると, 三重項状態では, フェルミ孔の存在によって二電子間角度 $\angle e-\alpha-e$ が一重項状態よりも大きくなり, 互いの電子が核電荷の遮蔽を受けにくくなる. それにより, 平均的に電子が核に近づくことができる, というものである. 一方, Moiseyev らは最近, He 原子の一電子励起状態のエネルギー構造を電子状態計算で再現するためには, 高次の角運動量を持つ関数を基底関数に入れる必要がないこと, すなわち, フント則を再現するためには二電子の角度相関が重要ではないことを示し, Boyd らのモデルに疑問を呈している[6]. 最近我々は, He 原子に対応する二電子人工原子においてフントの第一規則が成り立つ起源を明らかにするための研究に取り組み, 内部波動関数の節構造を解析することによって, 三重項状態が一重項状態よりもコンパクトな電子密度分布を持つ理由を明らかにしている[2]. 本研究では, この内部波動関数の構造を調べるという発想の下に, 未だ解決を見ていない He 原子におけるフントの第一規則の起源を明らかにすることを目指して, He 原子および He 様原子イオンの内部波動関数を求め, その構造の詳細な解析を行った.

１：理工学部一般教育物理教室, Laboratory of Physics, CST, Nihon Univ.

３．理論モデルおよび計算方法

本研究では, 次式で表されるハミルトニアンを用いて電子状態計算を行った:

$$\hat{H} = -\tfrac{1}{2}\sum_{i=1,2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_i^2}\right)-\sum_{i=1,2}\frac{Z}{\sqrt{x_i^2+y_i^2}}+\frac{1}{\sqrt{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2}}. \qquad (1)$$

ここで Z は核電荷を表す. 式(1)のハミルトニアンは, 電子の自由度が, 核の位置を原点とする xy 平面内に限定された「二次元ヘリウム様原子」を表している. この簡略化された二次元ヘリウムを用いる理由は, 内部波動関数の抽出が容易である一方, 通常の三次元ヘリウムが持つエネルギー構造の特徴の全てを再現するからである.[7] 完全 CI 法によって得られた波動関数 $\Psi_{\mathrm{tot}}(x_1,x_2,y_1,y_2)$ において, 全体の回転に対応する角変数 $\phi_+ \equiv (\phi_1+\phi_2)/2$ [$\phi_i \equiv \tan^{-1}(y_i/x_i)$, i = 1,2] の自由度を積分することによって, 内部波動関数の確率密度 $|\Psi_{\mathrm{int}}(r_1,r_2,\phi_-)|^2$ の抽出を行った. ここで, $r_i \equiv \sqrt{x_i^2+y_i^2}$ (i = 1, 2) および $\phi_- \equiv (\phi_1-\phi_2)/2$ である. この内部空間 (r_1,r_2,ϕ_-) において, 波動関数の確率密度およびフント第一規則の鍵となる電子間反発ポテンシャルの表示を行った.

４．共役フェルミ孔とフント則の起源

フントの第一規則について相関する状態, (2s) ^{1}S – (2s) ^{3}S, について内部空間における確率密度分布を調べた. その結果, 一重項状態の内部波動関数において, フェルミ孔が定義される空間領域($r_1 = r_2$)の近くに, 三重項状態よりも必ず確率密度が小さくなる領域「共役フェルミ孔」[7]が存在することが見出された. すなわち, 従来のフェルミ孔は, スピンが平行な三重項状態において, 二つの電子が同じ場所に存在できないことを主張するものであるが, 共役フェルミ孔は逆に, スピンが反平行な一重項状態において, 二つの電子が接近したときに, 二電子が取ることが出来ない空間配置が存在することを主張する. この共役フェルミ孔の存在は, パウリ原理に基づく空間軌道の対称・反対称化によって次のように理解される. 単一スレーター行列式近似の下で, 一重項および三重項状態の空間軌道部分の波動関数は

$$\Psi_{\pm}(r_1,r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2s}(r_2) \pm \varphi_{2s}(r_1)\varphi_{1s}(r_2)], \qquad (2)$$

と表される. +が一重項, -が三重項状態である. 式(2)において $r_1 = r_2$ とおくと, 三重項の波動関数は零となる. これが所謂通常のフェルミ孔であり, このため三重項状態はこの領域において一重項よりも小さな確率密度を持つ. 一方, 2s 軌道の節点をはさむ動径座標 r_a および r_b をとると, $\varphi_{2s}(r_a)$ および $\varphi_{2s}(r_b)$ は, 軌道の零点をはさむため異符号をとる. それ故, これらの座標のペア (r_a, r_b) においては, 対称化された一重項の波動関数は三重項の波動関数よりも, 式(2)の右辺第一項と二項がキャンセルすることにより小さな確率密度を持つことになる. これは従来のフェルミ孔に対して, スピン多重度が小さい一重項の波動関数に確率密度が小さい領域を与えるため, 共役フェルミ孔と呼ばれる. 一方, 電子間反発ポテンシャルが導入されると, $1/r_{21}$ はフェルミ孔が定義される領域 ($r_1 = r_2$) において発散するため, 一重項の確率密度はこの領域から押し出される. 押し出された一重項の確率密度は, フェルミ孔の近くに共役フェルミ孔があるためにこの近傍に留まることができず, より動径座標が大きい領域に移動する. これが一重項状態が三重項状態よりも広がった電子密度分布を持つこと, 言い換えれば, 三重項がよりコンパクトな電子密度分布を持つ起源である.

４．参考文献

[1]「フントの規則」改訂版 物理学辞典, p.1915 (1992).

[2] T. Sako, J. Paldus, and G.H.F. Diercksen, "Origin of Hund's multiplicity rule in quasi-two-dimensional two-electron quantum dots", Phys. Rev. A **81**, 022501(11 pages) (2010).

[3] J.C. Slater, "The Theory of Complex Spectra", Phys. Rev. **34**, 1293 (1929).

[4] E.R. Davidson, "Single-Configuration Calculations on Excited States of Helium", J. Chem. Phys. **41**, 656 (1964); *ibid.* **42**, 4199 (1965).

[5] R.J. Boyd, "A quantum mechanical explanation for Hund's multiplicity rule", Nature (London) **310**, 480 (1984).

[6] Y. Sajeev, M. Sindelka, and N. Moiseyev, "Hund's multiplicity rule: From atoms to quantum dots", J. Chem. Phys. **128**, 061101 (2008).

[7] T. Sako, J. Paldus, A. Ichimura and G.H.F. Diercksen, "Origin of Hund's multiplicity rule in singly excited helium: Existence of a conjugate Fermi hole in the lower spin state", Phys. Rev. A **83**, 032511(11 pages) (2011).