

学位論文

一次元電荷密度波状態における二量体化歪とスピン
パイエルズドメインによる非断熱量子揺らぎ

2019年12月

山形大学大学院理工学研究科

渡邊 侑子

目次

第 1 章	序論	6
1.1	有機電荷移動錯体	6
1.2	低次元電子系のパイエルス不安定性	6
1.3	電荷密度波・スピン密度波・スピンパイエルス状態	7
1.4	擬一次元有機電荷移動錯体 TTF-CA	7
1.4.1	イオン性相ドメインの光生成ダイナミクス	9
1.4.2	電子型強誘電性	11
1.4.3	テラヘルツ光を用いた物性の制御	11
1.5	電子と格子の量子揺らぎ	14
1.6	研究目的	14
第 2 章	モデルハミルトニアン	16
2.1	ハバードモデル	16
2.2	SSH 型モデル	17
2.3	TTF-CA のモデルハミルトニアン	18
2.4	格子の量子化	19
2.5	パラメーター	21
第 3 章	計算手法	22
3.1	共鳴ハートリー・フォック法	22
3.2	格子のコヒーレント状態表示	24
3.3	非断熱共鳴ハートリー・フォック法	25
3.4	非断熱共鳴ハートリー・フォック波動関数の最適化	26
第 4 章	結果と考察	29
4.1	非断熱共鳴ハートリー・フォック解析	29
4.1.1	非断熱共鳴ハートリー・フォック波動関数の解析方法	29
4.1.2	$N = 50, N_S = 7$ の計算結果	29
4.1.3	計算結果の λ 依存性	31
4.1.4	$N = 122, N_S = 35$ の計算結果	31
4.2	非直交 CI 解析	33

4.2.1	スピンパイエルズドメイン基底 P 空間における非直交 CI 解析	35
4.2.2	二量体化歪基底 Q 空間における非直交 CI 解析	37
4.2.3	$(P + Q)$ 空間における非直交 CI 解析	39
4.3	ポンププローブ実験との関連	43
第 5 章	まとめ	45
付録 A	変位励起機構	46
付録 B	非断熱共鳴ハートリー・フォック波動関数を生成する電子格子状態の構造	48
付録 C	有効ハミルトニアン の 導出	55
参考文献		56
謝辞		58

研究概要

物質の性質を微視的な視点から理解するためには、量子力学を用いて多数の電子や原子、分子の振る舞いを記述する必要がある。これは量子多体問題と呼ばれ、理論・実験の双方から研究が続けられている。近年、電子間相互作用と電子-格子相互作用の両方が重要な物質として、有機電荷移動錯体が注目を集めている。有機電荷移動錯体は、ドナー分子 (D 分子) とアクセプター分子 (A 分子) から構成される分子性物質であり、電子間相互作用と電子-格子相互作用の協力や競合によって多彩な電子-格子相を持つほか、相互作用を媒介とした光誘起協力現象や超高速な電子状態の変化を示すことが報告されている。このような量子多体系を理論的に研究する上で、解析的な計算だけでは限界があり、計算科学的アプローチが有効となる。強相関電子系を扱う代表的な計算手法としては、厳密対角化法や密度行列繰り込み群法、量子モンテカルロ法や変分モンテカルロ法などが挙げられる。しかし、これらの計算手法には、大きな系の計算ができない、次元にしか適用できない、負符号問題などが存在することに加え、取り込まれた量子多体効果の背景にある物理が見えにくいという欠点がある。

本研究では、電子相関と非断熱電子-格子相互作用を精度よく計算でき、尚且つ、量子揺らぎを可視化することができる非断熱共鳴ハートリー・フォック (resonating Hartree-Fock, ResHF) 法 [1, 2] を用いて、有機電荷移動錯体テトラシアフルバレン-クロラニル (TTF-CA) の電荷密度波相 (中性相) の基底状態を解析した。非断熱 ResHF 法では、多体の波動関数を、電子状態を表すスレーター行列式とフォノンのコヒーレント状態の直積を重ね合わせることで近似する。従来の配置間相互作用法と異なり、各スレーター行列式に独立な分子軌道を与えることに加え、格子のコヒーレント状態も配置ごとに異なるものを用いるため、少ない配置数で電子間相互作用と非断熱的電子格子相互作用を効率よく取り込むことができる。TTF-CA は、D 分子から A 分子への電荷移動量が $T_c = 81\text{K}$ で大きく変わる中性-イオン性相転移を示すことが知られている。中性相は電荷密度波状態であるが、テラヘルツ電場を照射すると、サブピコ秒の時間スケールで高速に電気分極が生成されることが報告されている。更に、テラヘルツ電場による反射率変化の時間発展は、テラヘルツ電場によって誘起された分子間の電荷移動量の変化と、イオン性相ドメインの伸縮運動で説明できることが指摘されている。イオン性相と中性相は電子状態と格子構造の両方が異なるため、このようなドメインの高速ダイナミクスについては未解決な問題が残っている。本研究では、中性相の基底状態における量子揺らぎの特徴を明らかにするこ

とで、テラヘルツ電場応答におけるイオン性相ドメインの高速ダイナミクスについても考察する。モデルハミルトニアンとしては、D 分子と A 分子の違いを表す交替ポテンシャル [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9] と、中性相とイオン性相の格子構造の違いを記述する SSH 型電子-格子相互作用 [10, 11, 12, 13] を含む 1 次元拡張ハバードモデルを採用した。

非断熱 ResHF 波動関数を解析した結果、電荷密度波相の基底状態では、格子が結合交代したスピン密度波であるスピンパイエルス状態のドメイン（スピンパイエルスドメイン）が量子揺らぎとして現れることが明らかになった。また、電荷密度波状態でありながら格子が結合交代したドメイン（二量体化歪ドメイン）も量子揺らぎとして存在することがわかった。有限サイズスケリングの結果、無限系に外挿しても無限に広いスピンパイエルスドメインは現れないが、有限幅のドメインを含む基底を対称操作させた無限個の状態が重ね合わさり、電子相関や非断熱電子-格子相互作用が取り込まれることが示唆された。

本研究では、非断熱 ResHF 解に現れた 2 種類のドメインの特徴と関係性を明らかにするため、Löwdin-Feshbach 分割法 [14, 15, 16, 17, 18, 19] に基づく非直交 CI 解析も行った。これは、スピンパイエルスドメインを持つ空間と、歪んだ電荷密度波ドメインを持つ空間を分割し、歪んだ電荷密度波ドメインがスピンパイエルスドメインに及ぼす影響を明らかにするものである。解析の結果、スピンパイエルスドメインは、幅が狭いとエネルギーの安定化に強く効くが、幅が広がると不安定化する量子揺らぎであることがわかった。一方、二量体化歪ドメインは、エネルギーの安定化に殆ど寄与しないが、幅が自由に広がる量子揺らぎであることがわかった。また、異なる幅を持つスピンパイエルスドメイン基底間には、直接的な相互作用に加え、二量体化歪ドメイン基底を介した間接的な相互作用も生じることが明らかになった。量子揺らぎに関する以上の結果は、電荷移動励起やテラヘルツ電場照射に対する反射率変化の初期応答において、格子歪の無いイオン性相ドメインに加え、二量体化したイオン性相ドメイン（スピンパイエルスドメイン）も高速に生成し得ることを示唆する。このように、量子揺らぎの特徴と関係性を明らかにすることで、TTF-CA の中性相におけるイオン性相ドメインの高速ダイナミクスを考察した理論は、本研究が初めてである。

第 1 章

序論

1.1 有機電荷移動錯体

1970 年代, 擬一次元の有機電荷移動錯体 TTF-TCNQ (テトラチアフルバレン-テトラシアノキノジメタン) が合成された. この有機電荷移動錯体は, A. J. Heeger らが約 60K で超伝導の揺らぎを示すと主張したことで注目を集めたが [20], その後の正確な測定により, 約 60K より低温では絶縁体となることがわかった. 超伝導ではなかったものの, A. J. Heeger らの主張が注目を集めたことで, 様々な有機電荷移動錯体が合成され, 実験・理論の両面から精力的に研究が行われるようになった. 有機電荷移動錯体は, 電子-格子相互作用が物性に大きく影響することに加え, 電子間相互作用も強いいため, 強相関電子系の舞台として重要視されている.

有機電荷移動錯体は, 分子の積層の仕方によって 2 つのタイプに分類される. 1 つは, D 分子と A 分子が別々に積層する「分離積層型」, もう 1 つは, D 分子と A 分子が交互に積層する「交互積層型」である. 前者の物質は, それぞれ, もしくは片方の積層系が伝導系や局在スピン系を形成することにより, 電気伝導性や超伝導性, 磁性に関する物性を発現することが多い. 一方, 後者の物質は, 電荷の異なる分子が交互に配列することにより, 電気分極が発生しやすく, 誘電性に関する物性を発現することが多い.

1.2 低次元電子系のパイエルス不安定性

原子や分子が周期的に並んだ結晶では, その周期性に応じて電子の占有状態に対する分散関係 (バンド) が得られる. 結晶構造が変われば, バンド構造も変わる. 通常, 金属では, バンドの一部まで電子が占有しており, 電場の印可に対し, 占有状態から非占有状態への電子遷移が容易に起こる. 一方, バンド絶縁体では, 電子がバンドを完全に占有しており, 電場を印可しても電子遷移が起こらない. バンドギャップは, 結晶の周期性に応じて, 逆格子ベクトルが自由電子のギャップのないバンド状態を結びつけることで生じる. このような逆格子ベクトルによるバンド状態間の結合は, 低次元, 特に一次元系で極めて重要な役割を果たす. 一次元系のフェルミ面は波数空間で面的な結合を可能にするため, $Q = 2k_F$

の結合に不安定である。このような結合をネスティングと言うが、一次元系では面的なネスティングが生じることになる。これを完全ネスティングという。一次元系ではネスティングの結果、 $2k_F$ でつながるバンド状態にギャップが開く。 $2k_F$ ネスティングの起源は格子の結合交代として現れる場合もあれば、電子的な秩序として現れる場合もある。このように、波数 $2k_F$ の周期的秩序が生じて電子系のフェルミ面が消失する（ギャップが生じる）ことをパイエルス不安定性と呼ぶ。

1.3 電荷密度波・スピン密度波・スピンパイエルス状態

一次元系におけるパイエルス不安定性の起源と、その結果生じる電子格子状態を簡単に分類する。電子数が格子点の数に等しい場合を half-filling と言うが、この時のフェルミ波数は $k_F = \pi/2$ であり、 $Q = 2k_F = \pi$ となる。これは、half-filling の系では、2 倍周期の構造に対して不安定性を持つことを意味する。この不安定性を持つ格子構造としては、2 倍周期の格子変位を持つ状態が考えられる。これは、分子（格子点）間の距離が長短交互に変化する構造を意味しており、結合交代という。分子が変位すれば、分子上にある電子も一緒に変位するので、電荷分布の周期性も変化する。分子間の距離が短ければ電荷分布は密になり、分子間の距離が長ければ電荷分布は疎になる。このように、2 倍周期の格子変位に伴い、電荷の空間分布が密の領域と疎の領域が交互に並んだ状態を結合交代密度波 (bond-order-wave, BOW) 状態と呼ぶ。

次に、同一サイト間クーロン相互作用が強い場合を考える。この場合、電子は同一サイトに 2 重占有することを避け、各サイトに上向き、もしくは下向きスピンのいずれかが 1 つずつ占有することを好む。電子が隣接サイトに伝搬できる可能性を考えると、隣のサイトにいるスピンは、注目しているサイトの向きと逆向きであることが好ましい。なぜなら、隣接サイトの電子が同じ向きのスピンを持っていると、パウリの排他原理によって伝搬できないからである。したがって、電子状態は、電子のスピンの上向き下向き、と格子点ごとに向きを変える状態をとる。このような状態はスピン密度波 (spin-density-wave, SDW) 状態と呼ばれ、SDW 状態におけるスピンの構造は $Q = 2k_F = \pi$ の周期構造を持つ。また、SDW 状態において、格子変位によって接近した 2 個の電子対が合成スピンゼロの状態を形成することがある。このようなスピンと格子構造が結合した状態はスピンパイエルス状態と呼ばれる。

一方、最隣接サイトクーロン相互作用が強い場合、電子は二重占有と空の状態を交互に繰り返した方がエネルギー的に得である。これは、電荷密度波 (charge-density-wave, CDW) と呼ばれ、この電荷の構造は $Q = 2k_F = \pi$ の周期構造を持つ。

1.4 擬一次元有機電荷移動錯体 TTF-CA

有機電荷移動錯体 TTF-CA (テトラチアフルバレン-クロラニル) は、D 分子の TTF 分子と、A 分子の CA 分子が交互に並んだ擬一次元の交互積層型電荷移動錯体である (図

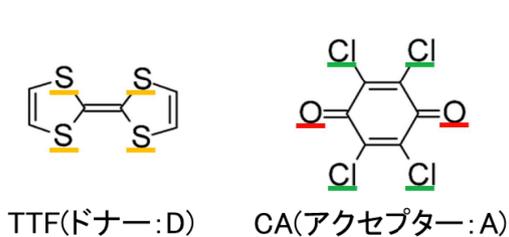


図 1.1 TTF 分子と CA 分子

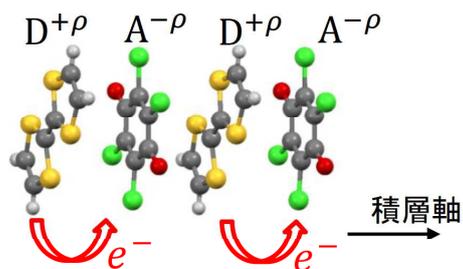


図 1.2 交互積層型電荷移動錯体 TTF-CA

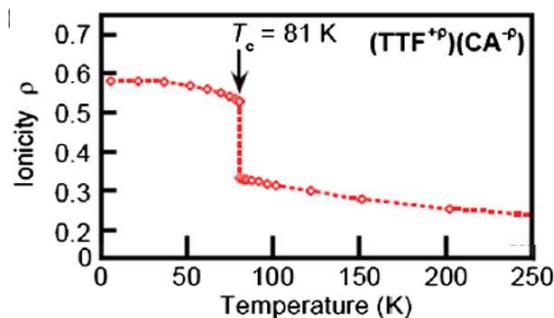


図 1.3 C=O 伸縮モードから見積もった TTF-CA の電荷移動量 ρ . 文献 [24] より許諾を得て転載. © 2012 American Physical Society.

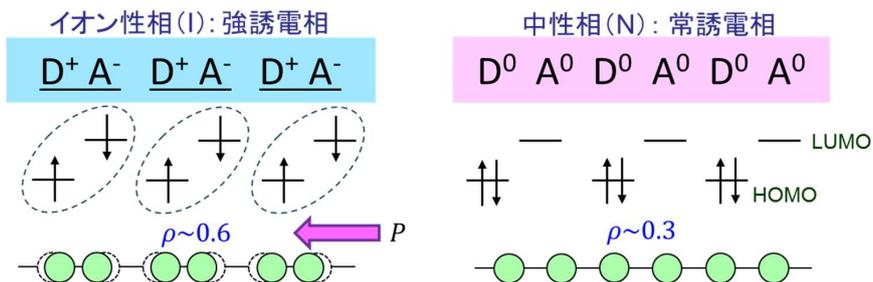


図 1.4 TTF-CA の電子状態と格子構造

1.1, 1.2). 赤外域の分子振動スペクトルから、高温において $D^{+\rho}A^{-\rho}$ で表される平均の電荷移動量 ρ は $\rho = 0.3$ と少なく、これを中性相と呼ぶ。この物質の興味深い点は、温度を低下させると、転移温度 $T_c = 81$ Kにおいて TTF 分子から CA 分子への電荷移動が一斉に起こり、低温相では電荷移動量は $\rho = 0.6$ まで増加する (図 1.3) [21, 22, 23, 24]. この電荷移動量の大きい状態をイオン性相と呼ぶ。つまり、 $T_c = 81$ Kにおいて、中性のファンデルワールス結晶からイオン性結晶へと変化するのである。このような相転移を、中性-イオン性相転移という。DA 分子間に働く電子間相互作用によって、完全な中性 ($\rho = 0$)、あるいはイオン性 ($\rho = 1.0$) 結晶にはならない。TTF-CA は、中性-イオン性相転移に伴い格子構造も変化する。中性相では各分子が等間隔に並んでいるが、イオン性相では、D 分子と A 分子が積層内で互いにペア (二量体) を作るように分子が変位する。図 1.4 に示すように、TTF 分子の最高占有軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) と CA

分子の最低非占有軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) に注目すると、中性相の電子状態は、TTF の HOMO から CA の LUMO へ電荷がほとんど移動しない電荷密度波 (CDW) 状態とみなすことができる。一方、イオン性相は各サイトをほぼ1個の電子が占有していることと、格子の二量体化歪が生じることを考慮すると、スピンパイエルス状態とみなすことができる。二量体化した一次元鎖には $\underline{DA DA DA}$ と $\underline{AD AD AD}$ のように、極性が正反対の2通りの構造が存在するが、イオン性相における二量体化歪は三次元秩序を有しており、強誘電性を示すことが明らかとなっている。

1.4.1 イオン性相ドメインの光生成ダイナミクス

TTF-CA では、光照射によっても、イオン性から中性 (イオン性→中性)、中性からイオン性 (中性→イオン性) への双方向への相転移 (光誘起中性-イオン性相転移) を示す。最近、H. Uemura らは 15fs のレーザーパルスを用いたポンププローブ実験を行い、光誘起中性 → イオン性相転移におけるイオン性相ドメインの超高速ダイナミクスを観測した [25]。ポンプ-プローブ実験とは、物質を励起するポンプ光と、光反応を観測するプローブ光の時間差 (遅延時間) を変化させて光反応の時間発展を観測する実験手法である。H. Uemura らは、2.25eV のプローブ光を用いて、反射率変化の時間発展を観測した。このプローブエネルギーの反射率は、DA 分子間の電荷移動量 ρ の大きさに依存して敏感に変化し、反射率の増加は ρ の増加に対応する。

電荷移動励起による中性相 (90K) の反射率変化の時間発展 $\Delta R(t)/R$ を図 1.5 に白丸で示す。図 1.5 において、 $\Delta R(t)/R$ は増加しており、光励起によって中性 → イオン性相転移が生じていることを表している。 $\Delta R(t)/R$ の大きさより、光照射によって中性状態からイオン性状態へ変化した分子の割合は約 70% と見積もられた。また、ポンプ光の光子密度より、1 個の光子で生成するイオン性相ドメインは 10 DA 対 (20 分子) 程度であると見積もられた。グラフ右上の挿入図には、光励起によるイオン性相ドメインの形成を特徴づける時定数 τ_d が、0fs, 20fs, 40fs の場合の反射率変化の立ち上がりを再現する関数をそれぞれ赤色、緑色、青色の実線で示してある。ただし、これらの関数は、測定系の時間分解能を表す応答関数 (網掛け部分) を用いて計算された。これらの関数と実験結果を比較すると、イオン性相ドメインの形成を特徴づける時間スケールは 20fs よりもわずかに短いことがわかる。TTF-CA における電荷ダイナミクスを支配する飛び移り積分^{*1}は約 0.2eV であるが、これは約 20fs の時間スケールに対応する。以上より、光励起によるイオン性相ドメインの初期形成過程は、格子構造の変化を伴わない純粋な電子的過程であると推測される。

初期の高速な立ち上がりについて、 $\Delta R(t)/R$ には複雑な振動構造が観測された。バックグラウンドの滑らかな反射率変化を差し引いて抽出した振動成分 $\Delta R_{\text{osc}}(t)/R$ を図 1.6 に

*1 詳しくは第 2 章で説明する。

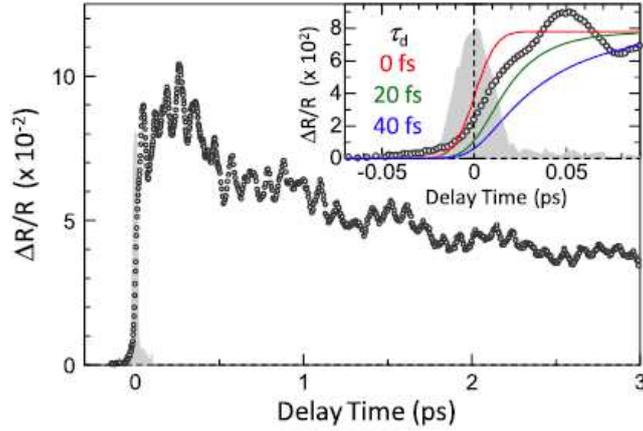


図 1.5 光誘起中性 → イオン性相転移を反映する反射率変化の時間発展 $\Delta R(t)/R$ (中性相:90K). 文献 [25] より許諾を得て転載. © 2010 American Physical Society.

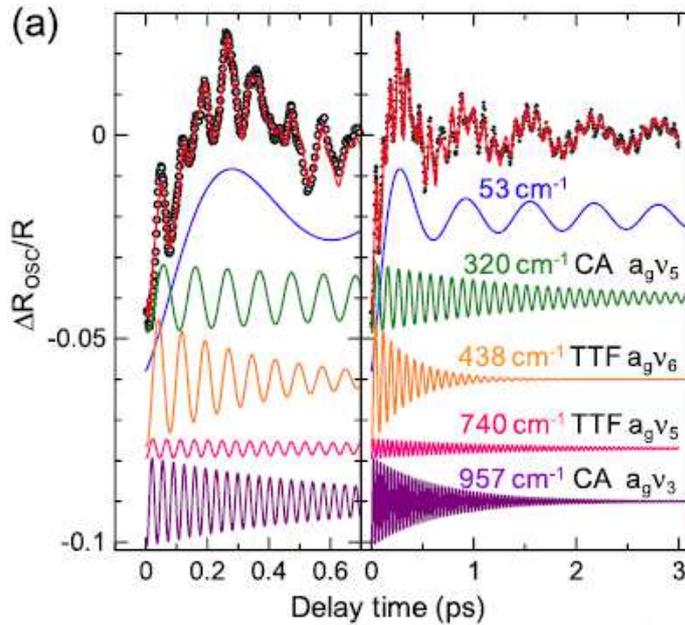


図 1.6 反射率変化の時間発展 (図 1.5) から抽出した振動成分 $\Delta R_{\text{osc}}(t)/R$ (白丸) とそのフィッティング曲線 (赤線). フィッティング曲線は, 下部の 5 つの振動成分を装置関数で畳み込んだものの和である. 文献 [25] より許諾を得て転載. © 2010 American Physical Society.

白丸で示す. 解析の結果, $\Delta R_{\text{osc}}(t)/R$ は, 指数関数的に減衰するコサイン型関数の和

$$\frac{\Delta R_{\text{osc}}}{R}(t) = - \sum_{i=1}^5 A_i \cos(\omega_i t + \phi_i) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (1.1)$$

を用いて再現されることがわかった. ここで A_i , ω_i , ϕ_i , τ_i は, 各モードの振幅, 振動数, 初期位相, 減衰時間である. 上式のフィッティング曲線, 及び各モードの振動成分も図 1.6 に示す. 5 つの振動の初期位相 ϕ_i は小さく, 振動の開始時である時間原点で振幅がほぼ最大となっている. これは, 光キャリア生成によって分子の平衡位置が瞬時に変化した時に

生じる振動であり, 変位型励起 (Displacive excitation of coherent phonon: DECP) [26] によるコヒーレント振動と呼ばれる*2. 5つの振動モードは, TTF-CA のイオン性相におけるラマンスペクトルにすべて対応し, 中でも 53cm^{-1} の振動モードはイオン性相ドメイン内の分子の二量体化に対応することが明らかになった. これは, 純粋な電子的過程で生成したイオン性相ドメインがスピンパイエルス二量体化歪で安定化することを示唆する.

1.4.2 電子型強誘電性

自発的な電気分極が巨視的秩序を形成する物質を強誘電体という. その方向は電場により変化させることができる. 代表的な物質としては, チタン酸バリウム BaTiO_3 や亜硝酸ナトリウム NaNO_2 などがあり, 強誘電体メモリーや赤外線センサー, 圧電センサーなどに応用されている. これらの電気分極の起源は, 陽イオンと陰イオンの相対的な変位や, 分子がもつ永久双極子の協力的な配向であり, それぞれ「変位型強誘電体」, 「秩序-無秩序型強誘電体」と呼ばれている.

TTF-CA もイオン性相において結合交代を伴うため変位型強誘電体と考えても不思議ではないのだが, 実験による分極の測定結果は $\mathbf{P}_{\text{obs}} \sim 7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり, イオン分子の相対的な変位から見積もられる分極値 $\mathbf{P}_{\text{ion}} \sim 0.3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ に比べ, 20 倍以上も大きいことがわかり, 従来とは異なるタイプの強誘電体であることが分かった [24].

K. Kobayashi らは, 放射光 X 線回折実験を行い, 分子の絶対配置を決定し, TTF-CA の分極起源が, 二量体化に付随する分子間の電荷移動に由来していることを明らかにした [24]. このような物質群は「電子型強誘電体」と呼ばれ, その分極発現機構から, 従来の強誘電体よりもはるかに速い電場応答が見込まれる.

1.4.3 テラヘルツ光を用いた物性の制御

T. Miyamoto らは電子型強誘電性に注目し, 励起光としてテラヘルツ (THz) 光を用いたポンププローブ実験を TTF-CA のイオン性相で行った [27]. THz 電場による分極 \mathbf{P} の巨視的な変化を検出するには, 第 2 高調波発生 (Second Harmonic Generation, SHG) を用いるのが有効である. そこで, THz ポンプ-SHG プローブ測定が行われた. その概念図を図 1.7 に, THz 電場波形 $E_{\text{THz}}(t)$ を図 1.8 に赤線で示す. 電場は積層軸に平行, その最大値は $36\text{kV}/\text{cm}$ であり, ピーク周波数は $0.75\text{THz} (\sim 25\text{cm}^{-1})$ である. 1.3eV の光を入射した時に生じる SHG の強度 I_{SHG} の THz 電場による変化の時間発展 $\Delta I_{\text{SHG}}(t)/I_{\text{SHG}}$ を図 1.8 に青丸で示す. 図 1.8 より, $\Delta I_{\text{SHG}}(t)/I_{\text{SHG}}$ は $E_{\text{THz}}(t)$ とよく一致していることがわかる. このことから, 巨視的な分極の変化が THz 電場に比例する形で生じることが確かめられる.

また, THz 電場による微視的な分極変調を調べるには, ρ の時間変化を調べるのが有効である. そこで, 2.2eV のプローブ光を用いて, 反射率変化の時間発展が観測された. こ

*2 DECP 機構によるコヒーレント振動の位相がコサイン型であることは, 付録 A で説明する.

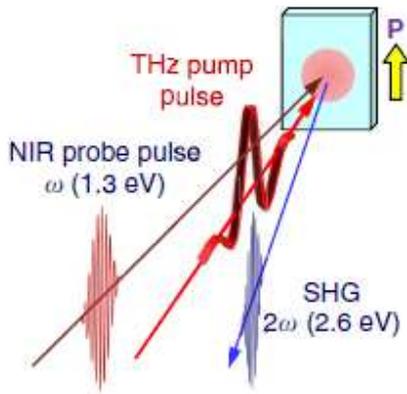


図 1.7 THz ポンプ-SHG プローブ測定の実験概念図. 文献 [27] より CC ライセンスのもとに転載.

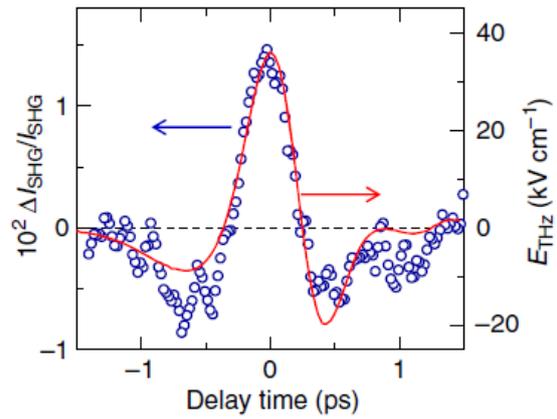


図 1.8 THz 光ポンプによる SHG の強度変化 $\Delta I_{\text{SHG}}/I_{\text{SHG}}$ (イオン性: 65K) とテラヘルツ電場波形. 文献 [27] より CC ライセンスのもとに転載.

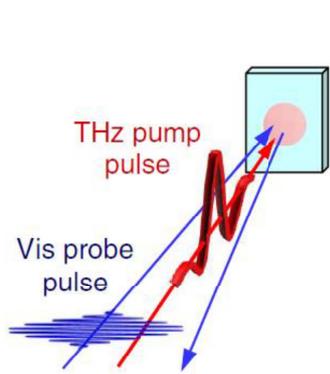


図 1.9 THz ポンプ可視プローブ測定の実験概念図. 文献 [27] より CC ライセンスのもとに転載.

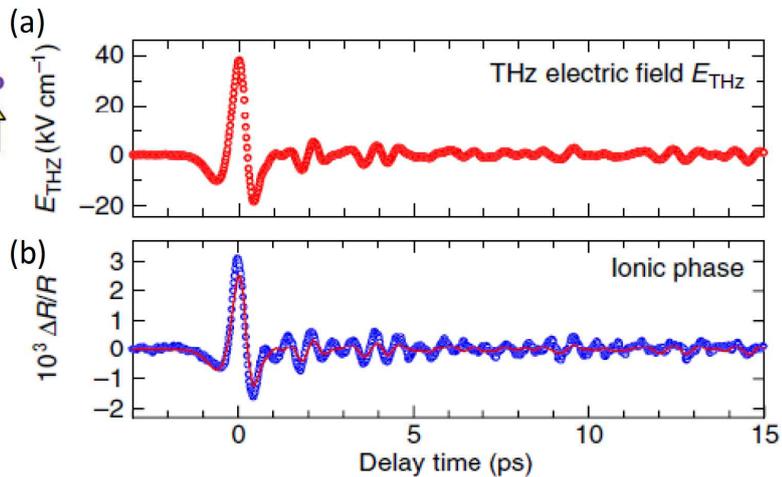


図 1.10 (a)THz パルスの電場波形 E_{THz} (b)THz 光ポンプによる反射率変化 $\Delta R/R$ (イオン性相: 78K). 文献 [27] より CC ライセンスのもとに転載. (ただし, 文献 [27] の Fig.2c と Fig.2d に, Fig.2f 下の横軸の目盛を貼り付けた.)

のプローブエネルギーの反射率は, ρ の大きさに依存して敏感に変化し, 反射率の増加は ρ の増加に対応する. 実験の概念図を図 1.9 に, THz 光の電場波形を図 1.10(a) に示す. ただし, 電場は積層軸 (a 軸) に平行, その最大値は 38kV/cm である. 図 1.10(b) に, イオン性相 (78K) において測定した 2.2eV での $\Delta R/R$ の時間発展を青丸で示す. 図 1.10(b) における赤い実線は, THz 電場波形 $E_{\text{THz}}(t)$ を規格化したものである. 遅延時間 $t = 0$ 付近の $\Delta R/R$ は, $E_{\text{THz}}(t)$ とほぼ一致しており, ρ が THz 電場に対して遅延することなく追従していることがわかる. これより, 電場による ρ の変化は, 格子変形を伴わない電子的な応答によって生じると考えられ, THz 電場による DA 二量体内の電荷移動量の増加に起因するものと解釈される. すなわち, ρ の変調を介して, 強誘電分極の振幅をサブピコ秒の時間スケールで変調できたことを示している.

また, 1ps 以降の時間領域では, 周期が 0.6ps (周波数 54cm^{-1}) の振動成分が検出された. これは, 1.4.1 節で述べたコヒーレント振動の振動数とほぼ一致する. T. Miyamoto らは, この振動が, ρ の高速変調によって生じた二量体変位に対応するコヒーレント振動であると指摘した.

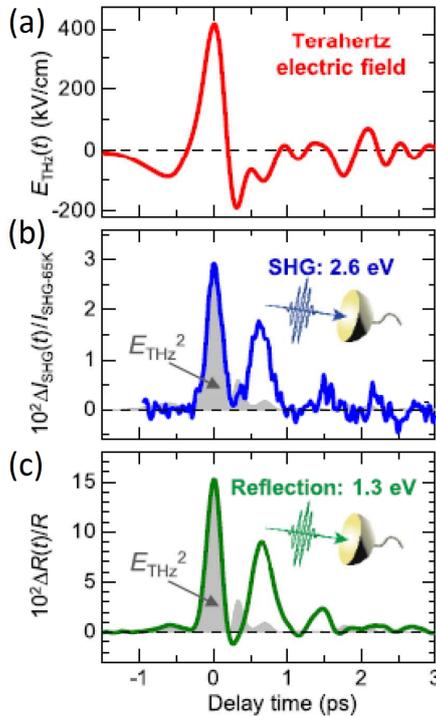


図 1.11 (a)THz 電場波形, (b)THz 光ポンプによる SHG 強度の変化 $\Delta I_{\text{SHG}}/I_{\text{SHG}-65\text{K}}$ (中性相: 90K), (c)THz 光ポンプによる反射率変化 $\Delta R/R$ (中性相: 90K). 文献 [28] より許諾を得て転載. © 2017 American Physical Society.

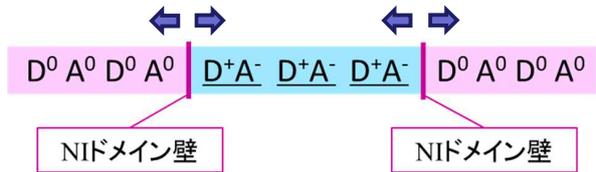


図 1.12 NI ドメイン壁対の伸縮運動

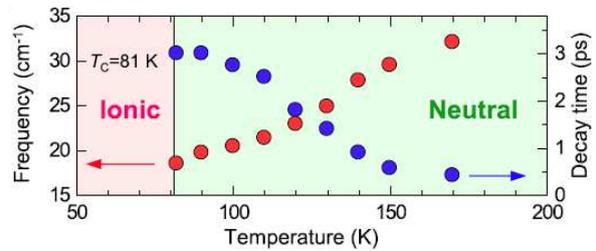


図 1.13 NI ドメイン壁の振動数と減衰時間の温度変化. 文献 [28] より許諾を得て転載. © 2017 American Physical Society.

一方, T. Morimoto らは, THz 光を用いたポンプ-プローブ実験を TTF-CA の中性相で行った [28]. 図 1.11(a) に THz 光の THz 電場波形を示す. 電場は積層軸に平行, その最大値は 415kV/cm である. 図 1.11(b) に電気分極の変化に対応する SHG の強度変化 $\Delta I_{\text{SHG}}/I_{\text{SHG}-65\text{K}}$ ($I_{\text{SHG}-65\text{K}}$ はイオン性相 (65K) における SHG 強度) の時間発展を, 図 1.11(c) に電荷移動量 ρ の変化に対応する反射率変化 $\Delta R/R$ の時間発展をそれぞれ示した. 図 1.11(b), 1.11(c) を見ると, 微視的にも巨視的にも中性相 TTF-CA に電気分極が生成していることが確かめられる. 遅延時間 $t = 0$ 付近の $\Delta I_{\text{SHG}}/I_{\text{SHG}-65\text{K}}$, 及び $\Delta R/R$ は, 図の網掛け部分に示した $E_{\text{THz}}^2(t)$ とほぼ一致している. これは, THz 電場による電気分極生成の初期過程は純粋な電子的過程であることを示唆する. 一方, 0.3ps 以降の時間領域の反射率変化 $\Delta R/R$ は $E_{\text{THz}}^2(t)$ から大きくずれ, 新たな振動モードが現れている. T. Morimoto らは, この新たに生じた振動成分が, NI ドメイン壁対のコヒーレント振動 (図 1.12) に起因すると指摘した. この新たに生じた振動モードの周波数と減衰時間の温度依存性を図 1.13 に示す. 図 1.13 より, 温度低下に伴い, 振動モードの周波数は減少

し、減衰時間は増加していることがわかる。これは、転移温度に近づくにつれて、中性相内に存在するイオン性相ドメインが安定化し、NI ドメイン壁対の振動がゆっくり長く続くことに対応する。更に、反射率変化の時間発展では、2.6ps から 15ps の長い時間領域において、周期が 0.6ps (周波数 54cm^{-1}) の振動成分が検出された。これは、イオン性相ドメイン内の二量体変位に対応するコヒーレント振動であると考えられる。T. Morimoto らは、このイオン性相ドメイン内の格子変位に伴い、NI ドメイン壁対のコヒーレント振動が減速することも指摘した。

以上をまとめると、中性相 TTF-CA に THz 光を照射した際に生じる反射率変化は

1. THz 電場による分子間の電荷移動量 ρ の変化
2. THz 電場による NI ドメイン壁対のコヒーレント振動

の 2 つの要素によって説明することができる。本研究では、この中性相における量子揺らぎに注目する。

1.5 電子と格子の量子揺らぎ

電荷移動錯体 TTF-CA は、イオン性相がスピンパイエルス状態を示すため、電子間相互作用と電子-格子相互作用の両方が重要な役割を担うと考えられる。また、中性相を光照射すると、イオン性相ドメインが生成するが、このドメイン内ではスピンパイエルス二量体化歪が生じるため、母体の中性相とは異なる格子構造を持つ。このように柔軟な格子構造を持つ系を理論的に扱う上では、断熱近似を超えた格子の揺らぎを取り込む計算手法が望ましい。また、電子間相互作用の強い系では、電子の量子揺らぎも大きい。したがって、TTF-CA では、電子と格子の双方の量子揺らぎが大きいことが示唆され、物性理論研究の分野において大変挑戦的な研究対象といえる。

本研究では、電子相関と非断熱電子-格子相互作用の両方を精度よく記述できる非断熱共鳴ハートリー・フォック法 [1, 2] を TTF-CA の中性相に適用した。理論の詳細は第 3 章で述べるが、波動関数を構成するスレーター行列式とコヒーレント状態の構造から、量子揺らぎを視覚化し、物理的なイメージを得ることが出来る。

1.6 研究目的

本研究では、非断熱共鳴ハートリー・フォック法を用いて、TTF-CA の CDW 相 (中性相) の基底状態における電子と格子の量子揺らぎを明らかにし、実験で観測されたイオン性相ドメインのダイナミクスへの基礎的知見を広げることを目的とする。これまで、TTF-CA の電子状態は平均場近似で記述されることが多く、多体効果がどのように現れるかは分かっていなかった。具体的な結果を少し紹介すると、共鳴ハートリー・フォック波動関数から、CDW 相にはスピンパイエルス状態のドメイン (スピンパイエルスドメイン) が現れることが分かった。こうしたドメインは、平均場近似においては励起状態にのみ現

れるが、共鳴ハートリー・フォック波動関数では、量子揺らぎとして基底状態に現れる。ドメインが並進運動や伸縮運動をすることで共鳴エネルギーを稼ぎ、基底状態のエネルギーを下げるのである。このような物理的描像は、平均場近似では決して得ることができない。また、このスピンパイエルドメインは、系のサイズを大きくしてもドメイン幅が大きく広がらないことが分かった。これは、熱力学的な極限において、スピンパイエルドメインの密度が0になることを意味する。本研究では、このスピンパイエルドメインによる量子揺らぎが熱力学極限で有限の相関エネルギーを生み出す理由についても考察する。また、スピンパイエルドメインに加え、結合交代した CDW ドメインも量子揺らぎとして現れることが分かった。CDW 相の基底状態では格子が歪まないため、このような格子の揺らぎは、断熱近似を超えた計算手法を用いたことで記述できた揺らぎである。本研究では、Löwdin-Feshbach 分割法に基づく非直交 CI 解析により、結合交代した CDW ドメインが基底状態のエネルギーをほとんど下げないことを示す他、なぜこのようなドメインが量子揺らぎとして現れるかについても考察する。

第2章

モデルハミルトニアン

2.1 ハバードモデル

第2量子化した電子系のハミルトニアンは以下のように与えられる.

$$H = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \left(c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l,\sigma,\sigma'} V_{ijkl} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma'}^\dagger c_{l,\sigma'} c_{k,\sigma} \quad (2.1)$$

ここで $c_{i,\sigma}^\dagger$ ($c_{i,\sigma}$) はスピン σ の電子の生成 (消滅) 演算子で以下の反交換関係を満たす.

$$\{c_{i,\sigma}, c_{j,\sigma'}^\dagger\} = c_{i,\sigma} c_{j,\sigma'}^\dagger + c_{j,\sigma'}^\dagger c_{i,\sigma} = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \quad (2.2)$$

$$\{c_{i,\sigma}, c_{j,\sigma'}\} = \{c_{i,\sigma}^\dagger, c_{j,\sigma'}^\dagger\} = 0 \quad (2.3)$$

また, (2.1) 式におけるパラメーター $t_{i,j}$, $V_{i,j,k,l}$ は基底関数 $\phi_l(\mathbf{x})$ を用いて以下のように与えられる.

$$\left\{ \begin{array}{l} t_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{x}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right\} \phi_j(\mathbf{x}) dx \\ V_{ijkl} = \int \int \phi_i^*(\mathbf{x}) \phi_j^*(\mathbf{x}') v(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|) \phi_k(\mathbf{x}) \phi_l(\mathbf{x}') d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \end{array} \right. \quad (2.4)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} t_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{x}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right\} \phi_j(\mathbf{x}) dx \\ V_{ijkl} = \int \int \phi_i^*(\mathbf{x}) \phi_j^*(\mathbf{x}') v(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|) \phi_k(\mathbf{x}) \phi_l(\mathbf{x}') d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \end{array} \right. \quad (2.5)$$

ここで, $2\pi\hbar$ はプランク定数, m は電子の質量, $V(\mathbf{x})$ は格子が作るポテンシャル, $v(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|)$ は電子間クーロン相互作用を表す.

電子の局在性が強く, 物性に寄与する軌道が各格子点で1つだけの場合を考える. この場合, 基底関数 $\phi_l(\mathbf{x})$ は l 番目の格子点に局在した関数を用いて表され, ハミルトニアン (2.1) は同一サイトと最隣接サイト間の項だけで近似できる. 等間隔格子の場合, 運動エネルギーと外場に関する項 T は

$$\left\{ \begin{array}{l} T = \sum_{l,\sigma} \epsilon_l n_{l,\sigma} + \sum_{l,\sigma} t_{l,l+1} \left(c_{l,\sigma}^\dagger c_{l+1,\sigma} + c_{l+1,\sigma}^\dagger c_{l,\sigma} \right) \\ \epsilon_l = \int \phi_l^*(\mathbf{x}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right\} \phi_l(\mathbf{x}) dx \\ t_{l,l+1} = \int \phi_l^*(\mathbf{x}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right\} \phi_{l+1}(\mathbf{x}) dx \end{array} \right. \quad (2.6)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T = \sum_{l,\sigma} \epsilon_l n_{l,\sigma} + \sum_{l,\sigma} t_{l,l+1} \left(c_{l,\sigma}^\dagger c_{l+1,\sigma} + c_{l+1,\sigma}^\dagger c_{l,\sigma} \right) \\ \epsilon_l = \int \phi_l^*(\mathbf{x}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right\} \phi_l(\mathbf{x}) dx \\ t_{l,l+1} = \int \phi_l^*(\mathbf{x}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right\} \phi_{l+1}(\mathbf{x}) dx \end{array} \right. \quad (2.7)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T = \sum_{l,\sigma} \epsilon_l n_{l,\sigma} + \sum_{l,\sigma} t_{l,l+1} \left(c_{l,\sigma}^\dagger c_{l+1,\sigma} + c_{l+1,\sigma}^\dagger c_{l,\sigma} \right) \\ \epsilon_l = \int \phi_l^*(\mathbf{x}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right\} \phi_l(\mathbf{x}) dx \\ t_{l,l+1} = \int \phi_l^*(\mathbf{x}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right\} \phi_{l+1}(\mathbf{x}) dx \end{array} \right. \quad (2.8)$$

と表せる. ここで, $c_{l,\sigma}^\dagger$ は l 番目のサイト (格子点) にスピン σ の電子を生成する演算子, $n_{l,\sigma} = c_{l,\sigma}^\dagger c_{l,\sigma}$ は l 番目のサイトに局在するスピン σ の電子の数演算子に対応する. (2.7) 式で定義される $\epsilon_l (= t_{l,l})$ は, 非相互作用下における単一電子のエネルギー期待値である. ϵ_l は, 単一分子から成る系ではサイトに依存しないが, TTF-CA のように 2 種類の分子が交互に積層した系ではサイトに依存する. (2.8) 式で定義される $t_{l,l+1}$ は

$$t_{l,l+1} = t_{l+1,l}^*$$

を満たすが, 位相の差は生成消滅演算子に繰り込むことで, 実数パラメーター $t_{l,l+1} = -t$ として扱うことができる. このパラメーター t を飛び移り積分という.

次に, 同一サイト上での相互作用を考える. Pauli の排他律から, アップスピンとダウンスピンの電子間相互作用だけが残るので, 同一サイト上でのクーロン相互作用 (オンサイトクーロン相互作用) に関する項 V_0 は

$$\begin{aligned} V_0 &= \sum_l \sum_\sigma V_{l,l,l,l} c_{l,\uparrow}^\dagger c_{l,\downarrow}^\dagger c_{l,\downarrow} c_{l,\uparrow} \\ &= \sum_l \sum_\sigma V_{l,l,l,l} c_{l,\uparrow}^\dagger c_{l,\uparrow} c_{l,\downarrow}^\dagger c_{l,\downarrow} \\ &\equiv U \sum_l \sum_\sigma n_{l,\uparrow} n_{l,\downarrow} \end{aligned} \quad (2.9)$$

と表せる.

ここまでの近似で得られた, 最隣接サイトへの飛び移り積分とオンサイトクーロン相互作用のみを考慮したハミルトニアン

$$H = \sum_{l,\sigma} \epsilon_l n_{l,\sigma} - t \sum_{l,\sigma} \left(c_{l,\sigma}^\dagger c_{l+1,\sigma} + c_{l+1,\sigma}^\dagger c_{l,\sigma} \right) + U \sum_l n_{l,\uparrow} n_{l,\downarrow} \quad (2.10)$$

はハバード (Hubbard) モデルと呼ばれる. ハバードモデルに対して, 最隣接サイト間のクーロン相互作用の項

$$V \sum_{l=1}^N n_{l+1} n_l, \quad n_l = \sum_\sigma n_{l,\sigma} \quad (2.11)$$

を加えたモデルを拡張ハバードモデルと呼ぶ.

2.2 SSH 型モデル

等間隔格子の場合, 飛び移り積分 (2.8) は, 格子が作る外場 $V(\mathbf{x})$ の並進対称性 $V(x+na) = V(x)$ (n : 整数, a : 格子定数) により, サイト番号 l に依存しない. しかし, 格子点が等間隔の格子構造からずれた場合, $V(\mathbf{x})$ の並進対称性が破れるため, (2.8) は格子点の変位に依存したパラメーターとなる.

l 番目の格子点の変位 (ずれ) を q_l とすると, 外場 $V(\mathbf{x})$ は各格子点で作るポテンシャルの和

$$V(\mathbf{x}) = \sum_l v_0(x - la - q_l) \quad (2.12)$$

として表されるので, q_l の 2 次以上を無視すると

$$\begin{aligned}
-t_l &= \int \phi_l^*(\mathbf{x}) \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_{l+1}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\
&+ \int \phi_l^*(\mathbf{x}) \{v_0(x - (l+1)a - q_{l+1}) + v_0(x - la - q_l)\} \phi_{l+1}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\
&\approx -t - \int \phi_l^*(\mathbf{x}) \left\{ q_{l+1} \frac{dv_0(-a/2)}{dx} + q_l \frac{dv_0(a/2)}{dx} \right\} \phi_{l+1}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (2.13)
\end{aligned}$$

が得られる. ここで干渉項 $\phi_l^*(\mathbf{x})\phi_{l+1}(\mathbf{x})$ は区間 $[la, l(a+1)]$ に値を持つため, 近似として $x = (l+1/2)a$ の値から 2 行目を得た. 更に,

$$\frac{dv_0(-a/2)}{dx} = -\frac{dv_0(a/2)}{dx}$$

が成り立つため, 格子の変位に依存した飛び移り積分として, 以下の式を得る.

$$\begin{cases} -t_l = -t + \alpha(q_{l+1} - q_l) & (2.14) \\ \alpha = \int \phi_l^*(\mathbf{x}) \left\{ \frac{dv_0(a/2)}{dx} \right\} \phi_{l+1}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} & (2.15) \end{cases}$$

ここで α は電子-格子間相互作用の強さを表すパラメーターで, 電子-格子結合定数と呼ばれる.

以上から, 電子-格子系に関するモデルは

$$\begin{aligned}
H &= - \sum_{l,\sigma} \{t - \alpha(q_{l+1} - q_l)\} (c_{l+1,\sigma}^\dagger c_{l,\sigma} + c_{l,\sigma}^\dagger c_{l+1,\sigma}) \\
&+ \sum_l \frac{p_l^2}{2M} + \frac{K}{2} \sum_l (q_{l+1} - q_l)^2 \quad (2.16)
\end{aligned}$$

と与えられる. ここで追加された最後の 2 項は, 格子に関するハミルトニアンである. このモデルは, 1981 年に Su, Schrieffer, Heeger が, パイエルス転移に伴って格子が変位する電子-格子系を取り扱うために用いたモデルであり, SSH 型モデル [29] と呼ばれる.

2.3 TTF-CA のモデルハミルトニアン

本研究では, TTF-CA のモデルハミルトニアンとして, 以下の式を用いる.

$$\begin{aligned}
H &= - \sum_{l=1}^N \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} [t - \alpha(q_{l+1} - q_l)] (c_{l+1,\sigma}^\dagger c_{l,\sigma} + c_{l,\sigma}^\dagger c_{l+1,\sigma}) + \Delta \sum_{l=1}^N (-1)^l n_l \\
&+ \sum_{l=1}^N \left[\frac{p_l^2}{2M} + \frac{K}{2} (q_{l+1} - q_l)^2 \right] + U \sum_{l=1}^N n_{l,\uparrow} n_{l,\downarrow} + V \sum_{l=1}^N n_{l+1} n_l, \quad (2.17)
\end{aligned}$$

ここで N は系のサイズである. $c_{l,\sigma}^\dagger$ ($c_{l,\sigma}$) は l 番目のサイトにスピン σ の電子を生成する生成 (消滅) 演算子であり, 数演算子 $n_{l,\sigma}$ は $n_{l,\sigma} = c_{l,\sigma}^\dagger c_{l,\sigma}$ で与えられる. (2.17) 式の第 1 項は, SSH 型の電子-格子結合を含む飛び移り積分を表す. パラメーター t は等間隔

格子における飛び移り積分, α は電子-格子結合定数である. 演算子 q_l は l 番目のサイトの等間隔格子からの変位を表す. ここで, q_l は格子定数でスケールされているため, α はエネルギーの次元を持つ. $\alpha(q_{l+1} - q_l)$ は SSH 型の電子-格子相互作用を表す. SSH 型の電子-格子相互作用は格子変位が小さい場合に有効な相互作用である. TTF-CA の場合, 中性子散乱実験 [22] により, CDW 状態が等間隔格子であること, スピンパイエルズ状態における格子変位が格子定数の数 % 程度であることが明らかになっているため, 十分有効であるといえる. 第 2 項における n_l は l 番目のサイトの全電子数の数演算子で $n_l = n_{l,\uparrow} + n_{l,\downarrow}$ で与えられる. l が奇数の場合, l 番目のサイトは中性の TTF 分子の最高占有軌道 (HOMO) に対応する一方, l が偶数の場合は中性の CA 分子の最低非占有軌道 (LUMO) に対応する. 2Δ はこれらの分子軌道のエネルギー差を表す. 第 3 項は格子ハミルトニアン H_{ph} を表し, TTF と CA の両方の格子点の質量を M に等しいと近似した. p_l は l 番目の格子点の運動量, K は格子の弾性定数である. ただし, 前述のとおり q_l が格子定数でスケールされているため, K はエネルギーの次元を持つ. 第 4 項の U はオンサイトクーロン相互作用, 第 5 項の V は再隣接のクーロン相互作用を表す. 本研究では, 周期的境界条件を課しており,

$$c_{N+1,\sigma}^\dagger = c_{1,\sigma}^\dagger, \quad q_{N+1} = q_1, \quad p_{N+1} = p_1, \quad (2.18)$$

である.

2.4 格子の量子化

TTF-CA に関する先行研究では, しばしば格子は古典的なパラメーターとして扱われてきた. 本研究では, 電子と格子の両方を量子力学に基づいて扱うため, (2.17) 式における格子点の変位 q_l , 及び運動量 p_l の量子化を行う.

q_l と p_l のフーリエ変換は以下の式で与えられる

$$q_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{-\pi < k \leq \pi} Q_k e^{ikl}, \quad (2.19)$$

$$p_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{-\pi < k \leq \pi} P_k e^{-ikl}. \quad (2.20)$$

ここで $\sum_{-\pi < k \leq \pi}$ は,

$$k = -\frac{(N-2)}{N}\pi, -\frac{(N-4)}{N}\pi, \dots, \frac{(N-4)}{N}\pi, \frac{(N-2)}{N}\pi, \pi \quad (2.21)$$

を満たす k の総和を表す. Q_k と P_k に関して, q_l, p_l の Hermite 性 $q_l^\dagger = q_l, p_l^\dagger = p_l$ から

$$Q_k^\dagger = Q_{-k}, \quad P_k^\dagger = P_{-k} \quad (2.22)$$

を得る. また, q_l と p_l の交換関係

$$[q_l, p_{l'}] = q_l p_{l'} - p_{l'} q_l = i\hbar \delta_{l,l'}, \quad [q_l, q_{l'}] = [p_l, p_{l'}] = 0 \quad (2.23)$$

から

$$[Q_k, P_{k'}] = i\hbar\delta_{k,k'}, \quad [Q_k, Q_{k'}] = [P_k, P_{k'}] = 0 \quad (2.24)$$

を得る. 式 (2.19), (2.20) を用いると格子ハミルトニアン

$$H_{\text{ph}} = \sum_{l=1}^N \left\{ \frac{p_l^2}{2M} + \frac{K}{2} (q_{l+1} - q_l)^2 \right\} \quad (2.25)$$

は以下のように書き表せる

$$H_{\text{ph}} = \sum_{-\pi < k \leq \pi} \left[\frac{1}{2M} P_k P_k^\dagger + \frac{M}{2} \left(\frac{4K}{M} \sin^2 \frac{k}{2} \right) Q_k^\dagger Q_k \right]. \quad (2.26)$$

ここで

$$\omega_k = \omega \left| \sin \frac{k}{2} \right|, \quad \omega = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \quad (2.27)$$

を導入すると

$$H_{\text{ph}} = \sum_{-\pi < k \leq \pi} \left(\frac{1}{2M} P_k P_k^\dagger + \frac{M}{2} \omega_k^2 Q_k^\dagger Q_k \right) \quad (2.28)$$

と書き表せる. 更に $\omega_{-k} = \omega_k$ を用いて変形すると, 以下の式を得る.

$$H_{\text{ph}} = \frac{1}{2M} \sum_{-\pi < k \leq \pi} \left(-iP_k + M\omega_k Q_k^\dagger \right) \left(iP_k^\dagger + M\omega_k Q_k \right) + \sum_{-\pi < k \leq \pi} \frac{\hbar\omega_k}{2} \quad (2.29)$$

ここで, モード k のフォノンの生成演算子 b_k^\dagger と消滅演算子 b_k を以下のように導入する.

$$b_k^\dagger = \frac{-iP_k + M\omega_k Q_k^\dagger}{\sqrt{2M\hbar\omega_k}}, \quad b_k = \frac{iP_k^\dagger + M\omega_k Q_k}{\sqrt{2M\hbar\omega_k}} \quad (2.30)$$

(2.30) 式を用いると, 格子のハミルトニアンは

$$H_{\text{ph}} = \sum_{-\pi < k \leq \pi} \hbar\omega_k \left(b_k^\dagger b_k + \frac{1}{2} \right) \quad (2.31)$$

と表せる. ただし, 実際の計算では, 零点エネルギーをエネルギーの基準点として

$$H_{\text{ph}} = \sum_{-\pi < k \leq \pi} \hbar\omega_k b_k^\dagger b_k \quad (2.32)$$

とする. また, 量子化された格子点の変位 q_l と運動量 p_l は, フォノンの生成消滅演算子を用いて

$$q_l = \sum_{-\pi < k \leq \pi} \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_k}} (b_k + b_{-k}^\dagger) e^{ikl}, \quad (2.33)$$

$$p_l = \sum_{-\pi < k \leq \pi} i\sqrt{\frac{M\hbar\omega_k}{2N}} (b_k^\dagger - b_{-k}) e^{-ikl}. \quad (2.34)$$

と表される.

2.5 パラメーター

本研究では TTF-CA の CDW 状態を記述するため、以下のパラメーターを用いる:

$$t = 1, \quad U = 10, \quad V = 4.5, \quad \Delta = 0.65, \quad \omega = 0.07. \quad (2.35)$$

また, TTF-CA の中性相とイオン性相の格子構造を再現するため, 電子-格子結合定数 α と格子の弾性定数 K として以下の値を用いる:

$$\alpha = 0.35, \quad K = 0.4. \quad (2.36)$$

先行研究 [30] では, 無次元電子-格子結合定数 λ [31] として

$$\lambda = \frac{\alpha^2}{tK} = 0.55 \quad (2.37)$$

という値が用いられている. 一方, 本研究で用いる値は $\lambda = 0.31$ である. 先行研究の値に比べて小さいにもかかわらず, 計算結果は定性的に変わらない (詳細は第 4 章参照). これは, U, V , そして Δ のパラメーター領域が中性-イオン性相境界から離れていることに起因すると考えられる. ハミルトニアン (2.17) に対してこれらのパラメーターを用いると, CDW 状態が基底状態になる. 本研究では, エネルギーをトランスファーエネルギー t でスケールしている. TTF-CA に対して, t はバンド計算より $t = 0.17\text{eV}$ と見積もられている [32]. この値は参考文献 [33] の値とも一致する. また, U と V は $t = 0.17\text{eV}$ のもとで 0.5eV 周辺の光学ギャップをほぼ再現するように決めている [9]. 最後に, ω は参考文献 [27] のラマンスペクトルの値を用いて見積もっている.

第3章

計算手法

3.1 共鳴ハートリー・フォック法

共鳴ハートリー・フォック (resonating Hartree-Fock, ResHF) 理論は, H. Fukutome によって提唱された波動関数理論である [37]. この理論では, フェルミ粒子系の波動関数を非直交なスレーター行列式の重ね合わせで記述する.

初めに, 基底の組 $\chi = \{\chi_i\}$, $i = 1, 2, \dots, N$ を用意する. TTF-CA のモデルハミルトニアンにおける χ_i は, i が奇数の場合は TTF 分子の HOMO を表し, i が偶数の場合は CA 分子の LUMO を表す. f 番目のスレーター行列式のスピン σ の占有分子軌道 $\varphi_{f,\sigma} = [\varphi_{f,\sigma}]_\alpha$ を以下の線形結合で構築する.

$$(\varphi_{f,\sigma})_\alpha = \sum_{i=1}^N (U_{f,\sigma})_{i,\alpha} \chi_i, \quad (3.1)$$

ここで $U_{f,\sigma} = [(U_{f,\sigma})_{i,\alpha}]$ は $N \times N_\sigma$ 行列で以下の関係式を満たす.

$$U_{f,\sigma}^\dagger U_{f,\sigma} = I \quad (3.2)$$

ただし, N_σ はスピン σ の電子数である. ResHF 波動関数では, スピンの向きで軌道が異なる DODS (Different Orbital for Different Spin) 型のスレーター行列式を用いるため, χ 空間に対応する生成演算子を $c_{i,\sigma}^\dagger$ と定義すると, $\varphi_{f,\sigma}$ 空間に対応する生成演算子 $f_{\alpha,\sigma}^\dagger$ は以下のように与えられる.

$$f_{\alpha,\sigma}^\dagger = \sum_{i=1}^N (U_{f,\sigma})_{i,\alpha} c_{i,\sigma}^\dagger \quad (3.3)$$

これより, f 番目のスレーター行列式は以下のように定義することが出来る.

$$|\psi_f\rangle = \prod_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \prod_{\alpha}^{occ} f_{\alpha,\sigma}^\dagger |0^{(e)}\rangle, \quad (3.4)$$

ここで $|0^{(e)}\rangle$ は電子の真空状態である. ResHF 法では, このようなスレーター行列式の重

ね合わせで波動関数を構築する.

$$|\Psi\rangle = \sum_{f=1}^{N_S} C_f \sum_G^{N_G} P^G |\psi_f\rangle \quad (3.5)$$

ここで C_f は重ね合わせの係数, N_S はスレーター行列式の数である. $|\psi_f\rangle$ は対称性が破れた DODS 型のスレーター行列式を用いているので, 射影演算子 P^G を用いて対称性を回復させる. (3.5) 式における N_G は, これらの射影演算子の総和である. 実際の計算では, Peierls-Yoccoz の射影演算子 [34] を用いて, $D_{N/2}$ で表される系の空間対称性を回復している. また, 波動関数として近似的なスピン三重項状態を得るため, ハーフプロジェクション [35, 36] を用いている. 以上から, 波動関数の重ね合わせの総数は, $N_S \times N/2$ ($C_{N/2}$ 対称性を回復する並進操作) $\times 2$ (サイト中心の空間反転対称性を回復する操作) $\times 2$ (スピン三重項成分を取り除くためのハーフプロジェクション) の $2N_S N$ となる.

ResHF 波動関数を生成するスレーター行列式は, 互いに非直交であり, 異なるスレーター行列式間の重なり積分は以下のように与えられる.

$$\langle \psi_f | \psi_g \rangle = \prod_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \det(\mathbf{Z}_{fg,\sigma}) \neq 0, \quad \mathbf{Z}_{fg,\sigma} \equiv \mathbf{U}_{f,\sigma}^\dagger \mathbf{U}_{g,\sigma} \quad (3.6)$$

また, $N \times N$ 行列

$$\mathbf{W}_{fg,\sigma} = \mathbf{U}_{g,\sigma} \mathbf{Z}_{fg,\sigma}^{-1} \mathbf{U}_{f,\sigma}^\dagger \quad (3.7)$$

を定義すると, TTF-CA のモデルハミルトニアン (2.17) 式の期待値を求める際に用いる $\langle \psi_f | c_{l,\sigma}^\dagger c_{l+1,\sigma} | \psi_g \rangle$, $\langle \psi_f | n_{l,\sigma} | \psi_g \rangle$, $\langle \psi_f | n_{l,\uparrow} n_{l,\downarrow} | \psi_g \rangle$, $\langle \psi_f | n_l n_{l+1} | \psi_g \rangle$ は以下のように与えられる.

$$\langle \psi_f | c_{l,\sigma}^\dagger c_{l+1,\sigma} | \psi_g \rangle = (\mathbf{W}_{fg,\sigma})_{l+1,l} \langle \psi_f | \psi_g \rangle \quad (3.8)$$

$$\langle \psi_f | n_{l,\sigma} | \psi_g \rangle = (\mathbf{W}_{fg,\sigma})_{l,l} \langle \psi_f | \psi_g \rangle \quad (3.9)$$

$$\langle \psi_f | n_{l,\uparrow} n_{l,\downarrow} | \psi_g \rangle = (\mathbf{W}_{fg,\uparrow})_{l,l} (\mathbf{W}_{fg,\downarrow})_{l,l} \langle \psi_f | \psi_g \rangle \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_f | n_l n_{l+1} | \psi_g \rangle &= \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \left\{ (\mathbf{W}_{fg,\sigma})_{l+1,l+1} (\mathbf{W}_{fg,\sigma})_{l,l} - (\mathbf{W}_{fg,\sigma})_{l+1,l} (\mathbf{W}_{fg,\sigma})_{l,l+1} \right\} \langle \psi_f | \psi_g \rangle \\ &+ \left\{ (\mathbf{W}_{fg,\uparrow})_{l+1,l+1} (\mathbf{W}_{fg,\downarrow})_{l,l} + (\mathbf{W}_{fg,\downarrow})_{l+1,l+1} (\mathbf{W}_{fg,\uparrow})_{l,l} \right\} \langle \psi_f | \psi_g \rangle \end{aligned} \quad (3.11)$$

ResHF 波動関数では, 重ね合わせの係数 C_f だけではなく, 軌道の最適化も行う (詳しい最適化の方法については, 3.4 節で説明する). 電子相関が小さい場合は, 摂動法や, 単一の分子軌道の組を用いた低次の配置間相互作用 (configuration interaction, CI) 法によって, 系を十分に記述することが出来る. しかし, 電子相関が非常に大きい場合, 最高占有軌道よりもエネルギーが低い分子軌道の構造さえ, 相互作用による変調を受ける. このような摂動法や低次の CI 法で十分に取込めない多体効果を静的相関効果と呼ぶ. ResHF 波動関数では, スレーター行列式毎に異なる分子軌道の組を用いるため, 静的相関効果を効率良く記述することができる [38, 39]. 更に, ResHF 法は, 波動関数を構成する状態間の干渉効果と言う視点から, 量子揺らぎに物理的描像を与える. この目的のため, ResHF

波動関数を数値解析する際は、まず初めに、ハートリー・フォック (Hartree-Fock, HF) 近似を用いて基底状態と励起状態を解析する。そして、得られた解から、基底状態において量子揺らぎに寄与する状態を推測し、試行関数として用いるスレーター行列式を構築する。仮に誤ったスレーター行列式を試行関数として用いても、ResHF 法における軌道の最適化によって正確な波動関数を得ることが出来る。ResHF 解として得られたスレーター行列式の構造を調べることで、基底状態における量子揺らぎを視覚化することが出来る。

ResHF 波動関数の精度を確認するために、TTF-CA のモデルハミルトニアン (2.17) 式で厳密対角化 (exact diagonalization, ED) 計算との比較を行った。ただし、簡単のため、このベンチマーク計算では断熱的に固定された等距離格子を使用した。\$N = 14\$ における HF 法, ResHF 法, ED 法の基底状態エネルギー \$E\$, および相関エネルギー \$E_{\text{CORR}}\$ を表 I に示す。ただし、相関エネルギー \$E_{\text{CORR}}\$ は以下のように定義した。

$$E_{\text{CORR}} = E_{\text{HF}} - E \quad (3.12)$$

ここで \$E_{\text{HF}}\$ は HF エネルギーを表す。表 3.1 より、スレーター行列式が \$N_S = 3\$ 個の ResHF 解は、厳密な相関エネルギーの 93% を記述することがわかる。また、スレーター行列式が \$N_S = 15\$ 個の ResHF 解は、厳密な相関エネルギーの 99% を記述することがわかる。以上より、本モデルハミルトニアンに対しても、ResHF 法は精度の高い波動関数を構築できると言える。

表 3.1 HF 法, ResHF 法, ED 法から得られたエネルギー \$E\$ と相関エネルギー \$E_{\text{CORR}}\$ の比較 (\$U = 10, V = 4.5, \Delta = 0.65, N = 14\$)

計算手法	\$E\$	\$E_{\text{CORR}}\$	(%)
HF	55.580	0	0
ResHF(\$N_S = 3\$)	55.217	0.363	93
ResHF(\$N_S = 15\$)	55.195	0.385	99
ED	55.191	0.389	100

3.2 格子のコヒーレント状態表示

非断熱 ResHF 法では、格子を量子的に扱うために格子のコヒーレント状態表示

$$|\phi_f\rangle = e^{-|z_f|^2/2} e^{z_f \cdot \mathbf{b}^\dagger} |0^{(ph)}\rangle, \quad (3.13)$$

を用いる。ここで、

$$\mathbf{z}_f = (z_{f,1}, z_{f,2}, \dots, z_{f,N}), \quad \mathbf{b}^\dagger = (b_1^\dagger, b_2^\dagger, \dots, b_N^\dagger). \quad (3.14)$$

である。ただし、\$|0^{(ph)}\rangle\$ はフォノンの真空状態であり、\$z_{f,k}\$ は \$f\$ 番目の格子状態のモード \$k\$ の確率振幅である。コヒーレント状態は非直交性を持ち、以下の関係式が成り立つ。

$$\langle \phi_f | \phi_g \rangle = \exp \left[\mathbf{z}_f^* \cdot \mathbf{z}_g - \frac{|\mathbf{z}_f|^2 + |\mathbf{z}_g|^2}{2} \right] \neq 0. \quad (3.15)$$

コヒーレント状態 $|\phi_f\rangle$ は消滅演算子 b_k の固有状態であり、対応する固有値は $z_{f,k}$ である。

$$b_k|\phi_f\rangle = z_{f,k}|\phi_f\rangle. \quad (3.16)$$

(3.16) 式を用いると、第 2 章の (2.33), (2.34) 式で与えられる q_l, p_l の期待値として以下の式を得る。

$$\langle\phi_f|q_l|\phi_f\rangle = \sum_{-\pi < k \leq \pi} \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_k}} (z_{f,k} + z_{f,-k}^*) e^{ikl}, \quad (3.17)$$

$$\langle\phi_f|p_l|\phi_f\rangle = \sum_{-\pi < k \leq \pi} i \sqrt{\frac{M\hbar\omega_k}{2N}} (z_{f,k}^* - z_{f,-k}) e^{-ikl}. \quad (3.18)$$

本研究では、固体状態を考えるため、(3.18) 式における運動量の期待値 $\langle\phi_f|p_l|\phi_f\rangle$ は 0 となることから、以下の関係式が得られる：

$$z_{f,-k}^* = z_{f,k}. \quad (3.19)$$

(3.19) 式を用いると、(3.17) 式は以下のように書き表せる：

$$\langle\phi_f|q_l|\phi_f\rangle = \sum_{-\pi < k \leq \pi} \sqrt{\frac{2\hbar}{MN\omega_k}} z_{f,k} e^{ikl}. \quad (3.20)$$

これは、 $\{z_{f,k}\}$ から格子構造を決定できることを示す。

3.3 非断熱共鳴ハートリー・フォック法

非断熱 ResHF 波動関数は、電子の非直交なスレーター行列式 $|\psi_f\rangle$ と格子のコヒーレント状態 $|\phi_f\rangle$ の直積で構築される。

$$|\Psi\rangle = \sum_{f=1}^{N_S} C_f \left[\sum_G^{N_G} P^G (|\psi_f\rangle \otimes |\phi_f\rangle) \right] = \sum_{f=1}^{N_S} C_f \sum_G^{N_G} P^G |\psi_f, \phi_f\rangle, \quad (3.21)$$

ここで C_f は重ね合わせの係数、 N_S は非直交基底 $\{|\psi_f, \phi_f\rangle\}$ の数である。(3.21) 式において、 $\{C_f | f = 1, \dots, N_S\}$, $\{\mathbf{U}_{f,\sigma} | f = 1, \dots, N_S, \sigma = \uparrow, \downarrow\}$, そして $\{z_f | f = 1, \dots, N_S\}$ が変分的に決定される。すなわち、電子状態と格子構造はエネルギー

$$E = \frac{\langle\Psi|H|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \quad (3.22)$$

を最小にするように最適化される (詳しい最適化の方法については、3.4 節で説明する)。非断熱 ResHF 波動関数では、異なる電子格子状態の重ね合わせにより、電子と格子の量子揺らぎを効率的に記述することが出来る。

TTF-CA のモデルハミルトニアン (2.17) で HF 励起状態を解析した結果、CDW 基底状態において、スピンパイエルドメインが量子揺らぎとして寄与することが予想された。そこで、CDW 状態に異なる幅のスピンパイエルドメインを持つ状態を用意し、ResHF

解析を行った。得られた ResHF 解により、CDW 基底状態には、スピンパイルドドメインが量子揺らぎとして現れることが明らかになった。また、二量体化した CDW ドメインも量子揺らぎとして現れることが分かった。ResHF 解に対する試行関数の依存性を調べるため、CDW ソリトンや格子ソリトンなど、様々な欠陥を含む状態を用いた解析も行ったが、これらのソリトンは最適化によって消滅し、スピンパイルドドメインと二量体化した CDW ドメインの 2 種類のドメインのみが現れることがわかった。

3.4 非断熱共鳴ハートリー・フォック波動関数の最適化

(3.5) 式の波動関数に対して、以下のラグランジアンを考える。

$$L = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{f=1}^{N_S} \sum_{g=1}^{N_S} C_f^* C_g \{ \langle \psi_f, \phi_f | H | \psi_g, \phi_g \rangle - E \langle \psi_f, \phi_f | \psi_g, \phi_g \rangle \} \quad (3.23)$$

ここで E は規格化条件

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (3.24)$$

を満たすための Lagrange の未定乗数であり、状態 $|\Psi\rangle$ のエネルギーという意味も含んでいる。また、簡単のため、本節では射影演算子 P^G を省略する。

重ね合わせの係数に関する方程式は、(3.23) 式の係数 C_f^* に関する変分から得られる。

$$\sum_{g=1}^{N_S} C_g \{ \langle \psi_f, \phi_f | H | \psi_g, \phi_g \rangle - E \langle \psi_f, \phi_f | \psi_g, \phi_g \rangle \} = 0 \quad (3.25)$$

これは一般化固有値問題であり、行列の対角化によって解を求めることが出来る。

格子のコヒーレント状態 $|\phi_f\rangle$ の最適化では、(3.23) 式の z_f^* に関する変分から得られる方程式を最急降下法を用いて解く。すなわち、

$$G(z_f) = \sum_{g=1}^{N_S} C_g \{ \langle \psi_f, \phi_f | H | \psi_g, \phi_g \rangle - E \langle \psi_f, \phi_f | \psi_g, \phi_g \rangle \} \quad (3.26)$$

とし、 z_f を次のように更新する。

$$z_f^{(new)} = z_f - \tau \nabla_{z_f^*} G(z_f) \quad (3.27)$$

ここで τ は小さな正の定数で、勾配の方向で $G(z_f)$ が極小値となるものを採用する。

軌道に関しても同様な変分は可能であるが、本研究ではエネルギーの極小値を求める直接最適化法を用いる [40, 41]。はじめに、サウレス変換によってスレーター行列式 $|\psi_f\rangle$ のスピン σ の軌道を $|\psi_f(\Lambda_{f,\sigma})\rangle$ へ微小変化させる。

$$|\psi_f(\Lambda_{f,\sigma})\rangle = \exp \left[\sum_{\mu=1}^{N-N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_e} (\Lambda_{f,\sigma})_{\mu,\alpha} \left(\tilde{f}_{\mu,\sigma}^\dagger f_{\alpha,\sigma} - f_{\alpha,\sigma}^\dagger \tilde{f}_{\mu,\sigma} \right) \right] |\psi_f\rangle \quad (3.28)$$

ここで、 $\tilde{f}_{\mu,\sigma}^\dagger$ はスピン σ の非占有軌道に電子を生成する演算子で、

$$\tilde{f}_{\mu,\sigma}^\dagger = \sum_{i=1}^N (\mathbf{U}_{f,\sigma})_{i,\mu} c_{i,\sigma}^\dagger \quad (3.29)$$

と表される。 $\mathbf{\Lambda}_{f,\sigma}$ に対するラグランジアンの変分は

$$(\mathbf{B}_{f,\sigma})_{\mu,\alpha} = \sum_{g=1}^{N_S} C_g \left[\langle \psi_f, \phi_f | f_{\alpha,\sigma}^\dagger \tilde{f}_{\mu,\sigma} H | \psi_f, \phi_f \rangle - E \langle \psi_f, \phi_f | f_{\alpha,\sigma}^\dagger \tilde{f}_{\mu,\sigma} | \psi_f, \phi_f \rangle \right] \quad (3.30)$$

となる。これは、 $|\psi_f\rangle$ の変化に対するエネルギー曲線の接線方向を表しているので、 $\mathbf{B}_{f,\sigma}$ 方向に軌道を変化させていくことが基本方針となる。

行列 $\mathbf{B}_{f,\sigma}$ の次元は各スレーター行列式に対して $(N - N_\sigma) \times N_\sigma$ であるが、これでは計算コストが高すぎるため、以下の手続きを行う。今、 $N_\sigma \leq (N - N_\sigma)$ の場合を考え、長方形行列 $\mathbf{B}_{f,\sigma}$ の特異値分解が以下のように表せるとする

$$\mathbf{B}_{f,\sigma} = \tilde{\mathbf{L}}_{f,\sigma} \mathbf{B}'_{f,\sigma} \mathbf{L}_{f,\sigma}^\dagger. \quad (3.31)$$

ここで、 $\mathbf{L}_{f,\sigma}$ は N_σ 次ユニタリ行列、 $\tilde{\mathbf{L}}_{f,\sigma}$ は $(N - N_\sigma)$ 次ユニタリ行列をそれぞれ表す。また、 $\mathbf{B}'_{f,\sigma}$ は、対角成分に長方形行列 $\mathbf{B}_{f,\sigma}$ の特異値が並ぶ長方形行列である。占有 (非占有) 軌道同士のユニタリ変換

$$f_{a,\sigma}^\dagger = \sum_{\alpha=1}^{N_\sigma} f_{\alpha,\sigma} (\mathbf{L}_{f,\sigma})_{\alpha,a}, \quad \tilde{f}_{a,\sigma}^\dagger = \sum_{\mu=1}^{N_\sigma} \tilde{f}_{\mu,\sigma} (\tilde{\mathbf{L}}_{f,\sigma})_{\mu,a} \quad (3.32)$$

に対してスレーター行列式 $|\psi_f\rangle$ は不変であるが、この変換に伴い、 $\mathbf{B}_{f,\sigma}$ は (a, a) 成分 ($a = 1, 2, \dots, N_\sigma$) 以外が 0 の長方形行列 $\mathbf{B}'_{f,\sigma}$ になる。これは、 a 番目 ($a = 1, 2, \dots, N_\sigma$) の占有軌道、及び非占有軌道の混成によってのみ軌道が最適化され、他の軌道同士の入れ替えは考えなくても良いことになる。特に、 $a > N_\sigma$ の非占有軌道は最適化に全く寄与しない。これで、接線ベクトルの次元は $(N - N_\sigma) \times N_\sigma$ から N_σ にまで下がり、最適化の計算量を大幅に軽減できる。今や (3.28) 式は、

$$|\psi_f(\boldsymbol{\lambda}_{f,\sigma})\rangle = \exp \left[\sum_{a=1}^{N_\sigma} (\boldsymbol{\lambda}_{f,\sigma})_a \left(\tilde{f}_{a,\sigma}^\dagger f_{a,\sigma} - f_{a,\sigma}^\dagger \tilde{f}_{a,\sigma} \right) \right] |\psi_f\rangle \quad (3.33)$$

$$= \prod_{a=1}^{N_\sigma} \left\{ f_{a,\sigma}^\dagger \cos(\boldsymbol{\lambda}_{f,\sigma})_a + \tilde{f}_{a,\sigma}^\dagger \sin(\boldsymbol{\lambda}_{f,\sigma})_a \right\} \prod_{\alpha'=1}^{N_{\bar{\sigma}}} f_{\alpha',\bar{\sigma}}^\dagger |0^{(e)}\rangle \quad (3.34)$$

となる。ここで、 $\bar{\sigma}$ は、 σ と逆向きのスピンを表す。この変換された軌道について、2 次の変分まで考慮して最適化を進める。各スレーター行列式を $\boldsymbol{\lambda}_{f,\sigma}$ に関して 2 次まで展開すると、エネルギーは $\boldsymbol{\lambda}^T = (\dots, \boldsymbol{\lambda}_{f,\sigma}^T, \dots)$ に対して

$$E = \langle \Psi(\boldsymbol{\lambda}) | H | \Psi(\boldsymbol{\lambda}) \rangle \approx \mathbf{E}^{(0)} + \mathbf{E}^{(1)} \boldsymbol{\lambda} + \boldsymbol{\lambda}^\dagger \mathbf{E}^{(2)} \boldsymbol{\lambda} \quad (3.35)$$

という形になり、極値条件から $\boldsymbol{\lambda} = -\mathbf{E}^{(2)^{-1}} \mathbf{E}^{(1)} / 2$ となる。これは、quadratic steepest descent 法と呼ばれる。実際の計算では、ステップ長パラメーターを r とした $|\Psi(r\boldsymbol{\lambda})\rangle$ に

対して, $-1 < r < 1$ の範囲で $r = 0$ を含める 5 点のエネルギーを計算し, その結果からエネルギー曲線を 4 次曲線で近似する. そして, エネルギーが最小になる最適なステップ長 $r = \eta$ を決定し, 新しいスレーター行列式の占有軌道

$$(\mathbf{U}_{f,\sigma})_{i,a}^{(new)} = (\mathbf{U}_{f,\sigma} \mathbf{L}_{f,\sigma})_{i,a} \cos \eta (\boldsymbol{\lambda}_{f,\sigma})_a + \left(\tilde{\mathbf{U}}_{f,\sigma} \tilde{\mathbf{L}}_{f,\sigma} \right)_{i,a} \sin \eta (\boldsymbol{\lambda}_{f,\sigma})_a \quad (3.36)$$

を計算する.

最後に, 非断熱 ResHF 法のアルゴリズムを以下に示す.

1. $\{|\psi_f\rangle\}$ と $\{|\phi_f\rangle\}$ の試行関数の組を用意する.
2. $\langle \bar{\psi}_f, \bar{\phi}_f | H | \bar{\psi}_f, \bar{\phi}_f \rangle$, $\langle \bar{\psi}_f, \bar{\phi}_f | \bar{\psi}_f, \bar{\phi}_f \rangle$ を計算する.
(ここで $|\bar{\psi}_f, \bar{\phi}_f\rangle \equiv \sum_G^{N_G} P^G |\psi_f, \phi_f\rangle$ とした.)
3. ResCI 方程式を解いて $\{C_f\}$ を決定する.
4. サウレス変換を用いた変分法により $\{|\psi_f\rangle\}$ を決定する.
5. 変分方程式に最急勾配法を用いて $\{|\phi_f\rangle\}$ を決定する.
6. エネルギーが収束するまでステップ 2 からステップ 5 を繰り返す.

第 4 章

結果と考察

4.1 非断熱共鳴ハートリー・フォック解析

4.1.1 非断熱共鳴ハートリー・フォック波動関数の解析方法

非断熱 ResHF 波動関数 $|\Psi\rangle$ における量子揺らぎを視覚化するため、最適化されたスレーター行列式とコヒーレント状態の直積 $\{|\psi_f, \phi_f\rangle\}$ を用いて、以下の物理量を計算する。

$$Q_f(l) = \langle \psi_f, \phi_f | q_l | \psi_f, \phi_f \rangle, \quad (4.1)$$

$$CD_f(l) = \langle \psi_f, \phi_f | (n_l - 1) | \psi_f, \phi_f \rangle, \quad (4.2)$$

$$SD_f(l) = \frac{1}{2} \langle \psi_f, \phi_f | (n_{l,\uparrow} - n_{l,\downarrow}) | \psi_f, \phi_f \rangle \quad (4.3)$$

$Q_f(l)$ は、 f 番目の電子格子状態 $|\psi_f, \phi_f\rangle$ の l 番目の格子点の等間隔位置からの変位である。 $Q_f(l)$ の符号が正 (負) ならば、 l 番目の格子点が右 (左) 向きに変位したことを表す。また、 $CD_f(l)$ と $SD_f(l)$ は、 f 番目の電子格子状態 $|\psi_f, \phi_f\rangle$ の l 番目の電荷密度とスピン密度をそれぞれ表す。ただし、 $CD_f(l)$ は各サイトに 1 つの電子が占有している状態を基準としている。

加えて、 f 番目の電子格子状態 $|\psi_f, \phi_f\rangle$ のウェイト W_f を、以下の式を用いて求める。

$$W_f = \frac{|\sum_G^{N_G} \langle \Psi | P^G | \psi_f, \phi_f \rangle|^2}{\sum_{f=1}^{N_S} |\sum_G^{N_G} \langle \Psi | P^G | \psi_f, \phi_f \rangle|^2} \quad (4.4)$$

ただし、基底 $\{|\psi_f, \phi_f\rangle\}$ の非直交性より、(4.4) 式の分母は 1 にならないことに注意する。

4.1.2 $N = 50, N_S = 7$ の計算結果

系のサイズが $N = 50$ の非断熱 ResHF 波動関数を、 $N_S = 7$ 個のスレーター行列式とコヒーレント状態の直積を重ね合わせて生成した。典型的な 2 つのスレーター行列式とコヒーレント状態の構造を図 4.1 に示す。図 4.1(a) に示した 1 番目の電子格子状態 $|\psi_1, \phi_1\rangle$ は最も大きいウェイトを持つ。図 4.1(b) に示した 2 番目の電子格子状態 $|\psi_2, \phi_2\rangle$ は 2 番

目に大きなウェイトを持つことに加え，以下で説明するドメインの幅が最も広い状態である．これらの電子格子状態の対称性は破れているが，(3.21) 式の射影演算子 P^G により，非断熱 ResHF 波動関数 $|\Psi\rangle$ の対称性は回復している．図 4.1(a) の CD_1 と SD_1 のグラフを見ると，25～26 番目のサイト周辺で CDW 構造が抑制され，SDW 構造が生じていることがわかる．加えて， Q_1 のグラフを見ると，25～26 番目のサイト周辺で二量体化歪が生じているため，この電子格子状態に表れている欠陥はスピンパイエルドメインとみなすことができる．一方，図 4.1(b) に示した電子格子状態 $|\psi_2, \phi_2\rangle$ は，24～27 番目のサイト周辺に， $|\psi_1, \phi_1\rangle$ よりもわずかに広いスピンパイエルドメインを持っている．波動関数を構成する他の電子格子状態も同様の構造を持っているが，スピンパイエルドメインのサイズや格子歪みの振幅がわずかに異なる (付録 B 参照)．したがって，ResHF 波動関数より，TTF-CA の CDW 基底状態にはスピンパイエルドメインが量子揺らぎとして存在することがわかる．更に，波動関数には，図 4.1(a) と 4.1(b) のように，サイズの異なるスピンパイエルドメインを含む状態が重ね合わさるので，CDW 基底状態における量子揺らぎはスピンパイエルドメインの量子的な伸縮で記述される．また，Peierls-Yoccoz 射影演算子より，図 4.1 に示す状態を 2 サイト，4 サイト， \dots ，48 サイト並進した状態も波動関数に重ね合わさることから，CDW 基底状態の量子揺らぎはスピンパイエルドメインの並進運動でも記述される．

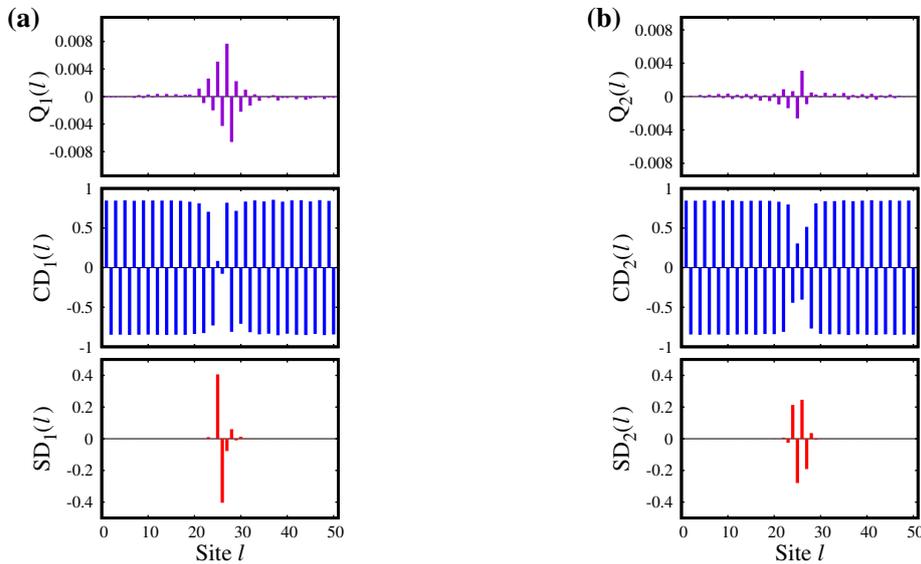


図 4.1 $(N, N_S) = (50, 7)$ の非断熱 ResHF 波動関数を生成する，典型的な 2 つのスレーター行列式とコヒーレント状態 ((a) $|\psi_1, \phi_1\rangle$ と (b) $|\psi_2, \phi_2\rangle$) の構造．各状態のウェイトはそれぞれ $W_1 = 0.1914$ ， $W_2 = 0.1658$ である．文献 [42] より転載．© 2019 American Physical Society.

4.1.3 計算結果の λ 依存性

無次元電子格子結合定数 λ が, 先行研究 [30] で用いられている値 $\lambda = 0.55$ の計算結果を図 4.2 に示す. 図 4.2 と $\lambda = 0.31$ の結果 (図 4.1) を比較すると, 計算結果が定性的に変わらないことが確かめられる.

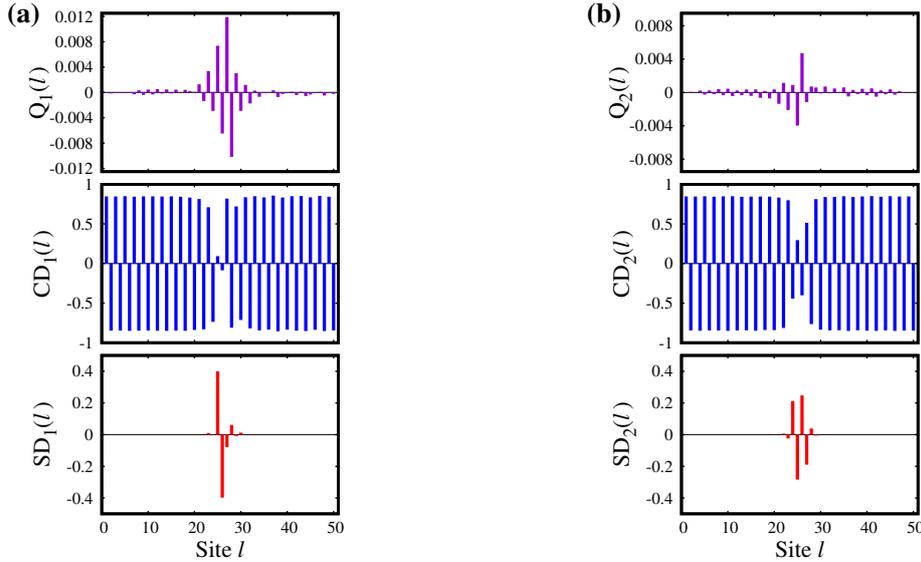


図 4.2 $(U, V, \Delta, N, N_S, \lambda) = (10, 4.5, 0.65, 50, 7, 0.55)$ の非断熱 ResHF 波動関数を生成する, 典型的な 2 つのスレーター行列式とコヒーレント状態 ((a) $|\psi_1, \phi_1\rangle$ と (b) $|\psi_2, \phi_2\rangle$) の構造.

4.1.4 $N = 122, N_S = 35$ の計算結果

系のサイズが $N = 122$ の非断熱 ResHF 波動関数を, $N_S = 35$ 個のスレーター行列式とコヒーレント状態の直積を重ね合わせて生成した. 典型的な 3 つのスレーター行列式とコヒーレント状態の構造を図 4.3 に示す. 図 4.3(a) に示した 1 番目の電子格子状態 $|\psi_1, \phi_1\rangle$ は最も大きいウェイトを持ち, 図 4.3(b) に示した 2 番目の電子格子状態 $|\psi_2, \phi_2\rangle$ は最も広いスピンプイエルドメインを持つ. これら 2 つの状態にはスピンプイエルドメインしか現れていないが, 図 4.3(c) に示した 3 番目の電子格子状態 $|\psi_3, \phi_3\rangle$ を見ると, スピンプイエルドメイン (63~66 番目のサイト周辺) に加え, 5~20 番目, 及び 95~110 番目のサイト周辺に二量体化した CDW 状態のドメインが現れている. これ以後, このような二量体化した CDW 状態のドメインのことを「二量体化歪ドメイン」と呼ぶ.

波動関数を構成する他の電子格子状態も, 図 4.3 に示した電子格子状態と同様の構造を持っているが, ドメインのサイズや格子歪みの振幅がわずかに異なる (付録 B 参照). 以上から, CDW 基底状態における量子揺らぎは, スピンプイエルドメインと二量体化歪

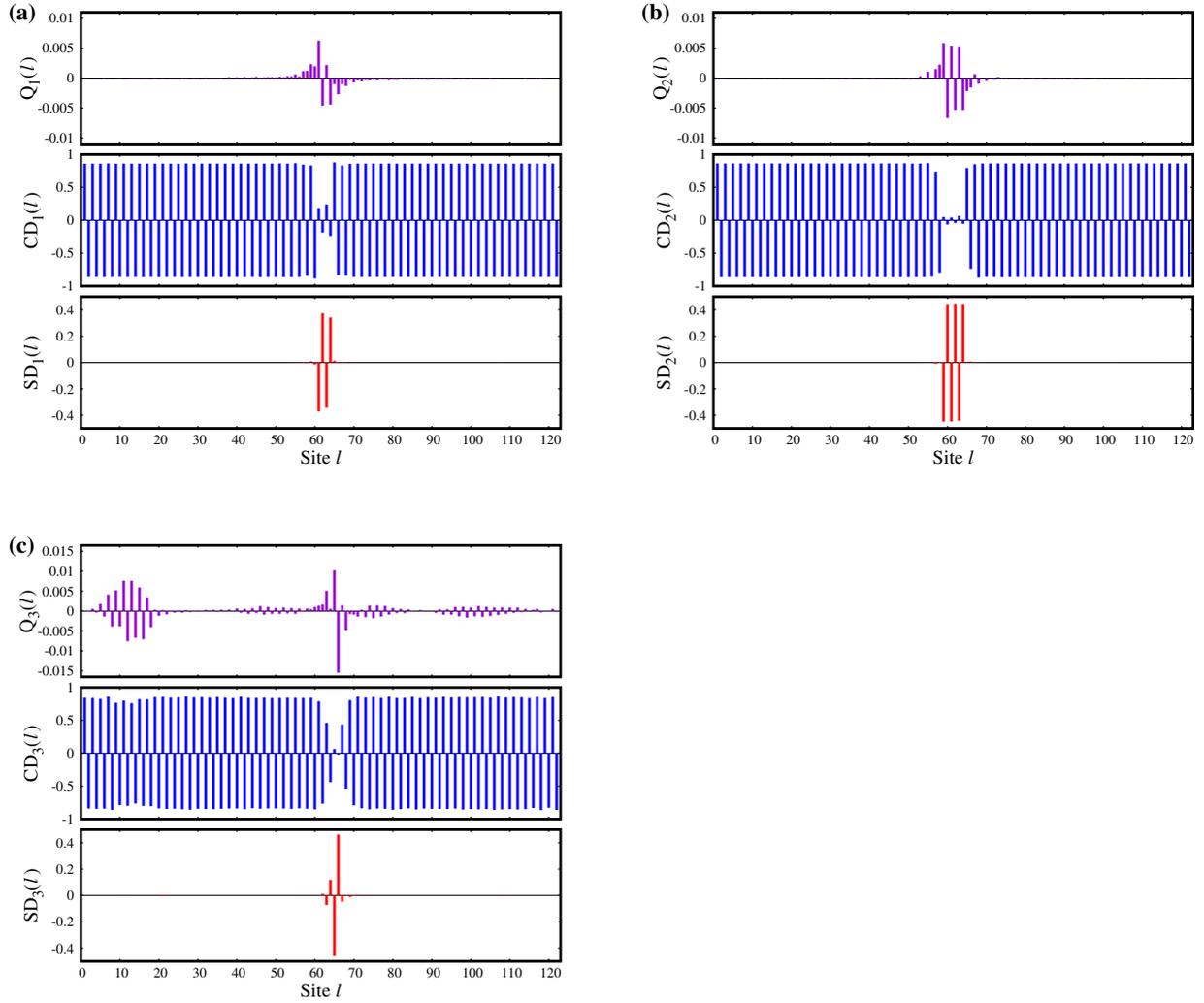


図 4.3 $(N, N_S) = (122, 35)$ の ResHF 波動関数を生成する 3 つのスレーター行列式とコヒーレント状態 ((a) $|\psi_1, \phi_1\rangle$, (b) $|\psi_2, \phi_2\rangle$, (c) $|\psi_3, \phi_3\rangle$) の構造. 各状態のウェイトはそれぞれ $W_1 = 0.0664$, $W_2 = 0.0629$, $W_3 = 0.0188$ である. 文献 [42] より転載.
© 2019 American Physical Society.

ドメインの並進運動と伸縮で記述できる. 図 4.3 より, 二量体化歪ドメインは 10 サイト以上の広い幅を持つのにに対し, スピンパイエルスドメインはあまり広がらない性質を持つことが分かる. これは, 現在用いているパラメーターでは, スピンパイエルス状態の方が CDW 状態に比べてエネルギーがかなり高いことに起因すると考えられる. すなわち, 幅が広いスピンパイエルスドメインはエネルギーを不安定化させるため, 基底状態における量子揺らぎとして現れないと考えられる. したがって, 熱力学的極限において, スピンパイエルスドメインの濃度は 0 になることが示唆される. それでは, 密度が 0 になるスピンパイエルスドメインの量子揺らぎは, 熱力学的極限においてどのような役割を担うのだろうか. 非断熱 ResHF 波動関数では, 全ての電子格子状態 $|\psi_f, \phi_f\rangle$ に対し, 対称性を回復する射影演算子 P^G を適用する. 熱力学的極限では, 各状態に対して Peierls-Yoccoz 射影演算子によって, 有限幅のスピンパイエルスドメインを含む基底を 2 サイト, 4 サイト,

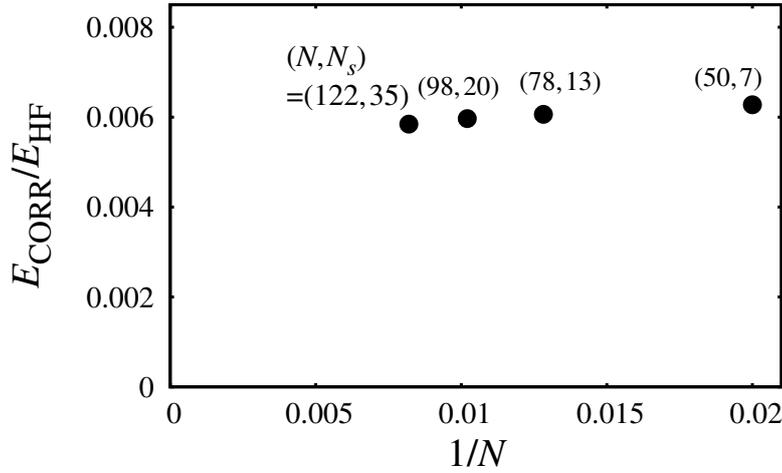


図 4.4 $E_{\text{CORR}}/E_{\text{HF}}$ のサイズ依存性. 文献 [42] より転載. © 2019 American Physical Society.

..., N サイトの並進操作をした状態や, 格子変位の位相が逆になる反転操作をした状態など, 無数の状態が波動関数に重なることになる. このような無数の状態の重ね合わせにより, 熱力学的極限における有限の相関エネルギーが取り込まれると推測される. 以上の考察を確かめるため, 図 4.4 に相関エネルギー E_{CORR} (第 3 章の (3.12) 式) と HF エネルギー E_{HF} の比 $E_{\text{CORR}}/E_{\text{HF}}$ の系のサイズ依存性を示した. 図 4.4 からわかるように, $E_{\text{CORR}}/E_{\text{HF}}$ の比はほぼ一定であり, 無限系に外挿 ($1/N \rightarrow 0$) すると, 非零の有限値に収束するように見える. したがって, 熱力学的極限では, 有限幅のスピンプイエルドメインを含む基底を対称操作させた無数の状態が重ね合わさり, 有限の相関エネルギーが取り込まれると考えられる.

一方, 二量体化歪ドメインのサイズはスピンプイエルドメインに比べてかなり大きく, その密度は熱力学的極限においても有限になると考えられる. 二量体化歪ドメインが CDW 基底状態において担う役割に関しては, 次節以降に考察する.

4.2 非直交 CI 解析

非断熱 ResHF 解には, スピンプイエルドメインと二量体化歪ドメインの 2 種類のドメインが量子揺らぎとして現れた. これらのドメインの物理的特徴と関連性を明らかにするため, スピンプイエルドメインを含む基底群 (スピンプイエルドメイン基底群), 二量体化歪ドメインを含む基底群 (二量体化歪ドメイン基底群) をそれぞれ用意し, 非直交 CI 解析を行った. ここで, 非直交 CI 解析とは, 非断熱 ResHF 波動関数において, 重ね合わせの係数だけを最適化する解析方法である. この解析方法では, スレーター行列式の軌道 $\{\mathbf{U}_{f,\sigma}\}$ とコヒーレント状態のフォノンの確率振幅 $\{z_f\}$ の最適化を実行しないため, 用意した電子格子状態に基づいて量子揺らぎの効果を考察することができる.

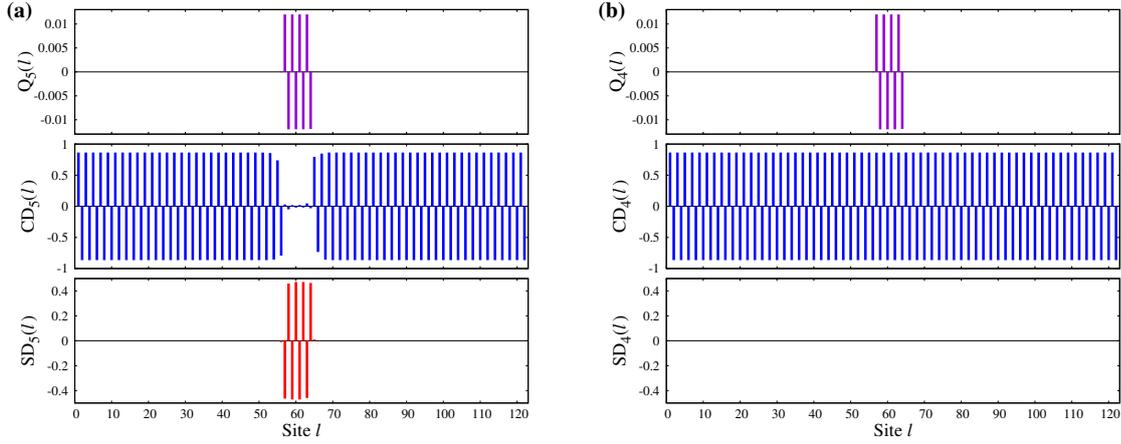


図 4.5 8 サイトに広がるドメインをもつ非直交 CI 基底の構造 ($N = 122$) : (a) スピンパイエルドメイン基底 $|\Phi_5^P\rangle$, (b) 二量体化歪ドメイン基底 $|\Phi_4^Q\rangle$. 文献 [42] より転載. © 2019 American Physical Society.

本研究では, 非直交 CI ヒルベルト空間を, スピンパイエルドメイン基底群で張られる部分空間 (P 空間) と二量体化歪ドメイン基底群で張られる部分空間 (Q 空間) に分割する. P 空間を張る基底群は

$$|\Phi_1^P\rangle, |\Phi_2^P\rangle, \dots, |\Phi_{\dim(P)}^P\rangle \quad (4.5)$$

と定義し, $|\Phi_1^P\rangle$ は HF 近似での CDW 基底状態, 残りの基底 ($i = 2, 3, \dots, \dim(P)$) は $2(i-1)$ サイトに広がるスピンパイエルドメインを含む基底とする. また, HF エネルギーを E_{CDW} と表す. 一方, Q 空間を張る基底群は

$$|\Phi_1^Q\rangle, |\Phi_2^Q\rangle, \dots, |\Phi_{\dim(Q)}^Q\rangle \quad (4.6)$$

と定義し, 基底 $|\Phi_i^Q\rangle$ は $2i$ サイト ($i = 1, 2, \dots, \dim(Q)$) に広がる二量体化歪ドメインを含む基底とする. P 空間と Q 空間の非直交 CI 基底 ((4.5) 式と (4.6) 式) は, ResHF 解のスピンパイエルドメインと二量体化歪ドメインの電荷密度, スピン密度, 格子変位を参照して用意した. $N = 122$ の非直交 CI 基底のうち, 8 サイトに広がるスピンパイエルドメインをもつ基底 $|\Phi_8^P\rangle$ の構造を図 4.5(a) に, 8 サイトに広がる二量体化歪ドメインをもつ基底 $|\Phi_8^Q\rangle$ の構造を図 4.5(b) にそれぞれ示した. シンプルな物理的描像を抽出するため, 非直交 CI 基底は, 均一な構造をもつスピンパイエルドメイン, 及び二量体化歪ドメインを HF 基底状態の CDW 相に挿入して構築した. そのため, ResHF 解 (図 4.1, 4.3) と比較すると, ドメインの境界周辺の構造が不連続に変化している.

本節では, $N = 122$ で P 空間の次元が $\dim(P) = 25$, Q 空間の次元が $\dim(Q) = 24$ の計算結果を示す. これは, 各部分空間を張る基底の中で, 最も広いドメインの幅が 48 サイト*¹ であることを意味する. 波動関数を構成するスレーター行列式とコヒーレント状態の

*¹ より広いドメイン幅の基底を含む解析も行ったが, 定性的な結果が変わらなかったため, この次元を採用した.

最適化を行わないことに加え、用いる電子格子状態の数が $\dim(P) = 25$, $\dim(Q) = 24$ と少ないことにも関わらず, $(P+Q)$ 空間における $N = 122$ の非直交 CI 解は, ResHF 解の 37% の相関エネルギーを与えた. これは, 非直交 CI 解が ResHF 波動関数を定性的に理解する上で十分有用であることを示す.

4.2.1 スピンパイエルドメイン基底 P 空間における非直交 CI 解析

P 空間を張る非直交 CI 基底 $\{|\Phi_i^P\rangle\}$ のエネルギーを図 4.6(a), ハミルトニアン行列 \mathbf{H}^P の二次元射影図を図 4.6(b), 重なり行列 \mathbf{S}^P の二次元射影図を図 4.6(c) にそれぞれ示す. ただし,

$$(\mathbf{H}^P)_{ij} = \langle \Phi_i^P | H | \Phi_j^P \rangle, \quad (\mathbf{S}^P)_{ij} = \langle \Phi_i^P | \Phi_j^P \rangle \quad (4.7)$$

であり, 基底 $\{|\Phi_i^P\rangle\}$ は射影演算子 P^G によって対称性が回復している. 図 4.6(a) を見ると, ドメイン幅が広がるほど, エネルギーが高くなるのが分かる. ドメイン幅が 2 サイトと 4 サイトに広がる非直交 CI 基底 ($|\Phi_2^P\rangle$ と $|\Phi_3^P\rangle$) に注目すると, HF 近似の基底状態 $|\Phi_1^P\rangle$ に比べてエネルギーが低くなっている. これは, Peierls-Yoccoz 射影演算子によるスピンパイエルドメインの対称操作に起因すると考えられる. また, 図 4.6(b), 4.6(c) を見ると, ハミルトニアン行列 \mathbf{H}^P と重なり行列 \mathbf{S}^P は, 同じようなドメイン幅を持つ基底同士のみで有限の非対角成分を持つことが分かる.

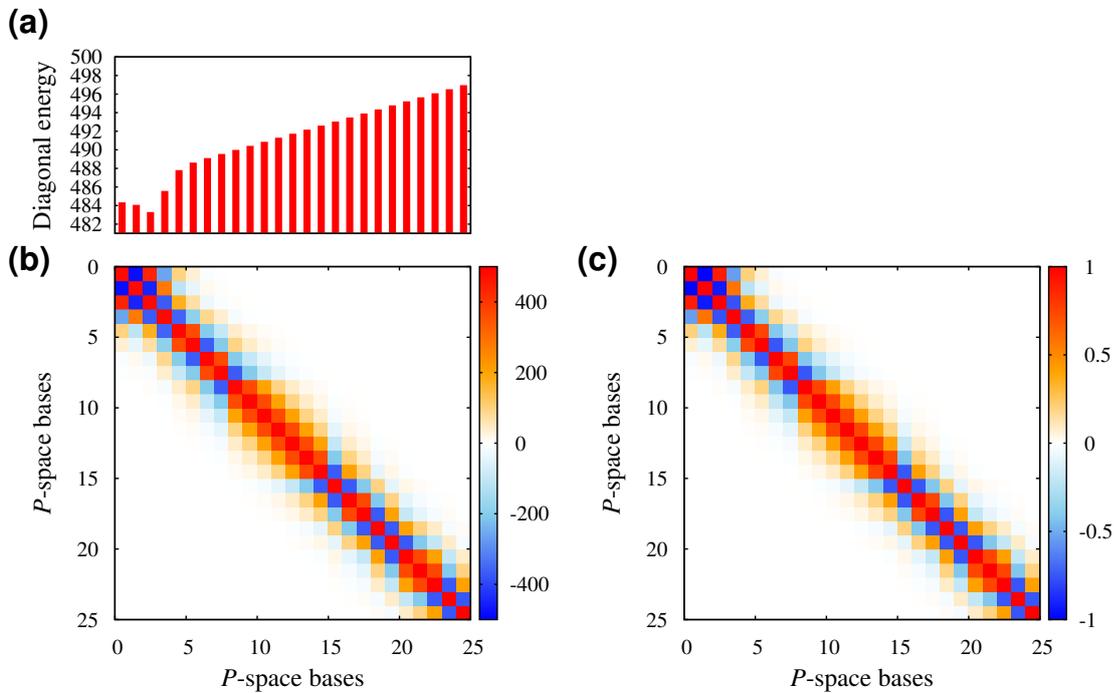


図 4.6 P 空間の非直交 CI 基底 $\{|\Phi_i^P\rangle\}$ の (a) エネルギー, (b) ハミルトニアン行列 \mathbf{H}^P と (c) 重なり行列 \mathbf{S}^P の二次元射影図. 文献 [42] の Supplemental Material より転載. © 2019 American Physical Society.

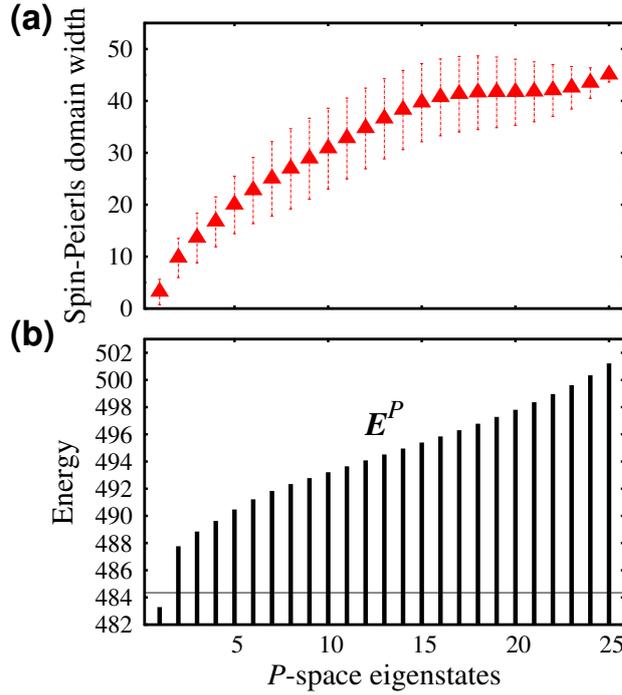


図 4.7 P 空間内の固有ベクトル $\{|\Psi_k^P\rangle\}$ の (a) スピンパイエルドメイン幅の期待値 (三角) と標準偏差 (縦線), (b) 固有エネルギー. (b) における横線は CDW 状態 $|\Phi_1^P\rangle$ のエネルギー $E_{CDW} = 484.342683$ を表す. 文献 [42] より転載. © 2019 American Physical Society.

非直交 CI 方程式

$$\mathbf{H}^P \mathbf{C}^P = \mathbf{S}^P \mathbf{C}^P \mathbf{E}^P \quad (4.8)$$

を解き, P 空間内の固有状態 $\{|\Psi_k^P\rangle\}$ を求めた. 得られた固有状態 $\{|\Psi_k^P\rangle\}$ のスピンパイエルドメイン幅の期待値

$$DW_{\text{sp}} = \frac{\sum_{i=1}^{25} 2(i-1) |\langle \Psi_k^P | \Phi_i^P \rangle|^2}{\sum_{j=1}^{25} |\langle \Psi_k^P | \Phi_j^P \rangle|^2} \quad (4.9)$$

とその標準偏差

$$\sigma_{\text{sp}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{25} \{2(i-1) - DW_{\text{sp}}\}^2 |\langle \Psi_k^P | \Phi_i^P \rangle|^2}{\sum_{j=1}^{25} |\langle \Psi_k^P | \Phi_j^P \rangle|^2}} \quad (4.10)$$

の結果を図 4.7(a) に示す. また, P 空間内の固有エネルギーが昇順に並ぶ対角行列 \mathbf{E}^P の対角成分を図 4.7(b) に示す. 図 4.7 から, スピンパイエルドメインは幅が広がるとエネルギーが不安定になることがわかる. 図 4.7(b) を見ると, スピンパイエルのドメイン幅の標準偏差が小さいが, これは図 4.6(b) と 4.6(c) に示した \mathbf{H}^P と \mathbf{S}^P において, 同じようなドメイン幅を持つ非直交 CI 基底同士のみが非対角成分を持つことに起因する. P 空間内で最も安定な固有状態 $|\Psi_1^P\rangle$ は, HF 近似の CDW 状態に加え, 2 サイトや 4 サイトな

どの小さい幅のスピンプイエルドメインを持つ基底の重ね合わせで記述される。これらの異なる幅のスピンプイエルドメイン基底の重ね合わせは、スピンプイエルドメインが伸縮することに対応する。 $|\Psi_1^P\rangle$ における伸縮では、 $DW_{\text{sp}} = 3.18$, $\sigma_{\text{sp}} = 2.45$ より、ドメイン幅はあまり大きく広がらないが、エネルギーの安定化に大きく寄与する (相関エネルギーは 1.052)。以上の結果は、前節の ResHF 解の結果とも一致する。

4.2.2 二量体化歪基底 Q 空間における非直交 CI 解析

Q 空間を張る非直交 CI 基底 $\{|\Phi_i^Q\rangle\}$ のエネルギーを図 4.8(a)、ハミルトニアン行列 \mathbf{H}^Q の二次元射影図を図 4.8(b)、重なり行列 \mathbf{S}^Q の二次元射影図を図 4.8(c) にそれぞれ示す。ただし、

$$(\mathbf{H}^Q)_{ij} = \langle \Phi_i^Q | H | \Phi_j^Q \rangle, \quad (\mathbf{S}^Q)_{ij} = \langle \Phi_i^Q | \Phi_j^Q \rangle \quad (4.11)$$

であり、基底 $\{|\Phi_i^Q\rangle\}$ は射影演算子 P^G によって対称性が回復している。図 4.8(a) を見ると、二量体化歪ドメインの幅が広がっても、エネルギーはほとんど変化しないことがわかる。また、図 4.6(b), 4.6(c) を見ると、ハミルトニアン行列 \mathbf{H}^P と重なり行列 \mathbf{S}^P は、ドメインのサイズに依らず、非常に大きい非対角成分を持つことが分かる。これらは、二量体化歪ドメインにおける格子変位の振幅が小さいことに起因すると考えられる。

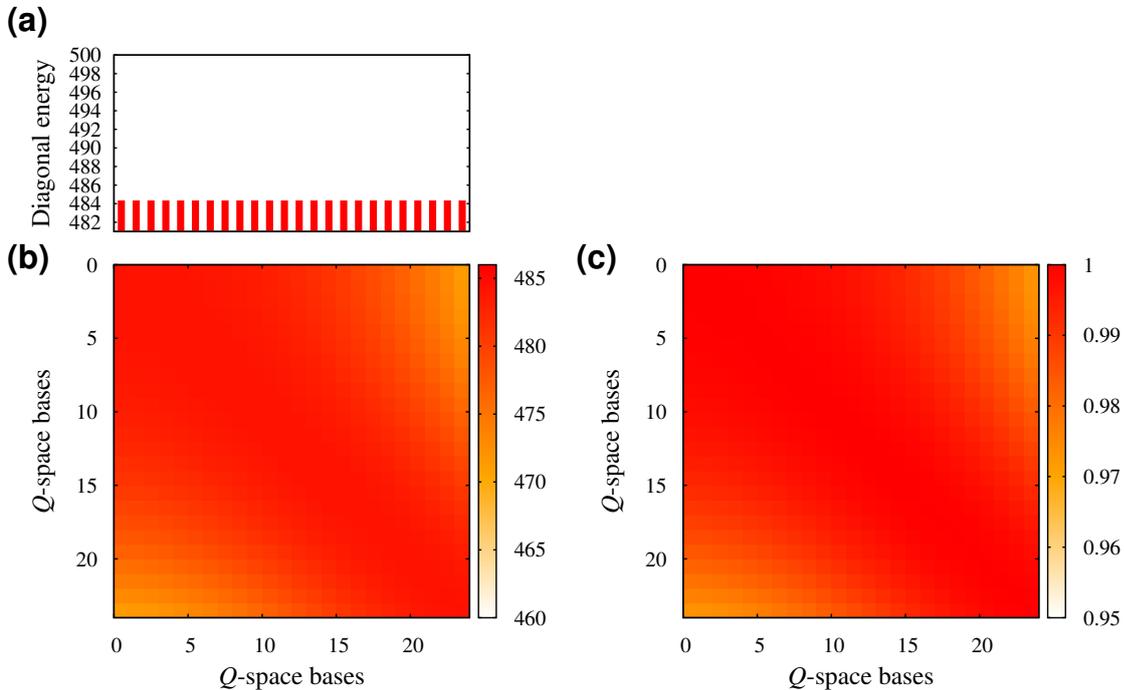


図 4.8 Q 空間の非直交 CI 基底 $\{|\Phi_i^Q\rangle\}$ の (a) エネルギー, (b) ハミルトニアン行列 \mathbf{H}^Q と (c) 重なり行列 \mathbf{S}^Q の二次元射影図。文献 [42] の Supplemental Material より転載。© 2019 American Physical Society.

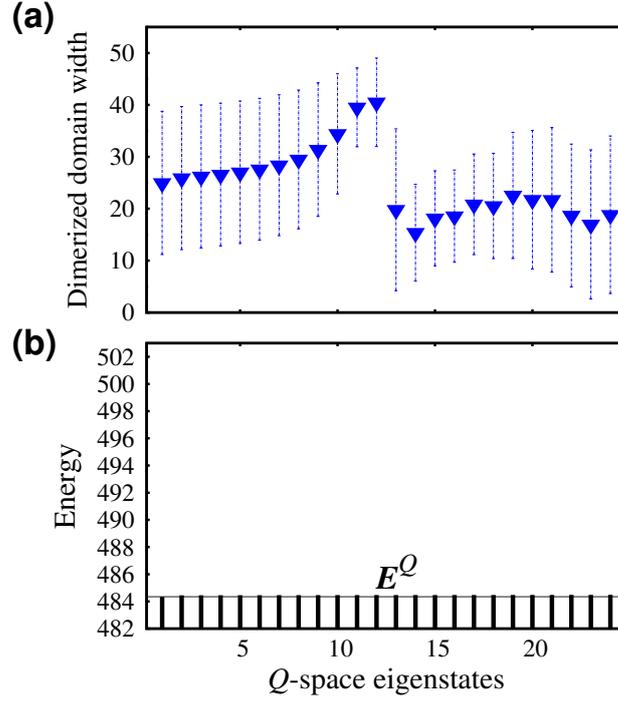


図 4.9 Q 空間内の固有ベクトル $\{|\Psi_l^Q\rangle\}$ の (a) 二量体化歪ドメイン幅の期待値 (下三角) と標準偏差 (縦線), (b) 固有エネルギー. (b) における横線は CDW 状態 $|\Phi_1^P\rangle$ のエネルギー $E_{\text{CDW}} = 484.342683$ を表す. 文献 [42] より転載. © 2019 American Physical Society.

非直交 CI 方程式

$$H^Q C^Q = S^Q C^Q E^Q \quad (4.12)$$

を解き, Q 空間の固有状態 $\{|\Psi_k^Q\rangle\}$ を求めた. 得られた固有状態 $\{|\Psi_k^Q\rangle\}$ の二量体化歪ドメイン幅の期待値

$$DW_{\text{dim}} = \frac{\sum_{i=1}^{24} 2i |\langle \Psi_l^Q | \Phi_i^Q \rangle|^2}{\sum_{j=1}^{24} |\langle \Psi_l^Q | \Phi_j^Q \rangle|^2} \quad (4.13)$$

とその標準偏差

$$\sigma_{\text{dim}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{24} (2i - DW_{\text{dim}})^2 |\langle \Psi_l^Q | \Phi_i^Q \rangle|^2}{\sum_{j=1}^{24} |\langle \Psi_l^Q | \Phi_j^Q \rangle|^2}} \quad (4.14)$$

の結果を図 4.9(a) に示す. また, Q 空間の固有エネルギーが昇順に並ぶ対角行列 E^Q の対角成分を図 4.9(b) に示す. 図 4.9(a) より, Q 空間の固有状態は, P 空間の固有状態に比べてドメイン幅が広く, 標準偏差も大きいことがわかる. 例えば, 最も安定な固有状態 $|\Psi_1^Q\rangle$ では, $DW_{\text{dim}} = 24.98$, $\sigma_{\text{dim}} = 13.81$ である. これは, 1 つの固有状態に様々なドメイン幅の非直交 CI 基底 $\{|\Phi_i^Q\rangle\}$ が重ね合わさり, 二量体化歪ドメインの幅の自由度が大きいことを表す. このような結果となったのは, 二量体化歪ドメインの大きさによらず, Q 空間の基底群 $\{|\Phi_i^Q\rangle\}$ のエネルギーが押しなべて E_{CDW} に近く, また, 小さな二量体

化歪に起因してハミルトニアン行列と重なり行列の双方で非対角要素が大きくなるためである。次に、図 4.9(b) を見ると、 Q 空間内の固有エネルギーは、全て E_{CDW} に近いままである。 Q 空間で最も安定な $|\Psi_1^Q\rangle$ のエネルギーでさえ、 E_{CDW} に比べて 0.009 しか低くない。これは、二量体化歪ドメインの伸縮と並進運動は、エネルギーの安定化にほとんど寄与しないことを意味する。以上の結果より、二量体化歪ドメインは、スピンパイエルドメインと対照的な性質を持つことが分かる。

4.2.3 ($P + Q$) 空間における非直交 CI 解析

最後に、異なる性質を持つ 2 種類のドメイン間の関係性を調べるため、($P + Q$) 空間における非直交 CI 解析を行う。解析を簡単にするため、($P + Q$) 空間は、 P 空間内の固有状態と Q 空間内の固有状態で張ることにする。

$$|\Psi_1^P\rangle, |\Psi_2^P\rangle, \dots, |\Psi_{25}^P\rangle, |\Psi_1^Q\rangle, |\Psi_2^Q\rangle, \dots, |\Psi_{24}^Q\rangle. \quad (4.15)$$

ここで、 P 空間内の固有ベクトル同士、及び Q 空間内の固有ベクトル同士は直交しており、

$$\langle \Psi_i^P | \Psi_j^P \rangle = \delta_{i,j}, \langle \Psi_i^Q | \Psi_j^Q \rangle = \delta_{i,j}, \quad (4.16)$$

が成り立つが、 P 空間内の固有ベクトルと Q 空間内の固有ベクトルは必ずしも直交しない。(4.15) 式の基底で張られるハミルトニアン行列と重なり行列の二次元射影図を図 4.10 に示す。

($P + Q$) 空間の基底状態に注目すると、非直交 CI 波動関数は

$$|\Psi_{\text{gs}}\rangle = \sum_{k=1}^{25} D_k^P |\Psi_k^P\rangle + \sum_{l=1}^{24} D_l^Q |\Psi_l^Q\rangle \quad (4.17)$$

で表され、その展開係数とエネルギー E_{gs} は以下の方程式から求められる:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E}^P & \mathbf{H}^{PQ} \\ \mathbf{H}^{QP} & \mathbf{E}^Q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{D}^P \\ \mathbf{D}^Q \end{pmatrix} = E_{\text{gs}} \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{S}^{PQ} \\ \mathbf{S}^{QP} & \mathbf{I} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{D}^P \\ \mathbf{D}^Q \end{pmatrix}. \quad (4.18)$$

ここでは、非直交 CI 方程式を直接解く代わりに、 P 空間を注目するモデル空間、 Q 空間を外部空間として、Löwdin-Feshbach 分割法 [14, 15, 16, 17, 18, 19] を適用した。この解析により、二量体化歪ドメイン基底群 (Q 空間) が、スピンパイエルドメイン基底群 (P 空間) に及ぼす影響を明らかにすることができる。(4.18) 式に Löwdin-Feshbach 分割法を適用すると、モデル P 空間に対する固有値方程式は以下のように与えられる

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} \mathbf{D}^P = E_{\text{gs}} \mathbf{D}^P. \quad (4.19)$$

ここで \mathbf{H}_{eff} は

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{E}^P + (\mathbf{H}^{PQ} - E_{\text{gs}} \mathbf{S}^{PQ}) (E_{\text{gs}} \mathbf{I} - \mathbf{E}^Q)^{-1} (\mathbf{H}^{QP} - E_{\text{gs}} \mathbf{S}^{QP}) \quad (4.20)$$

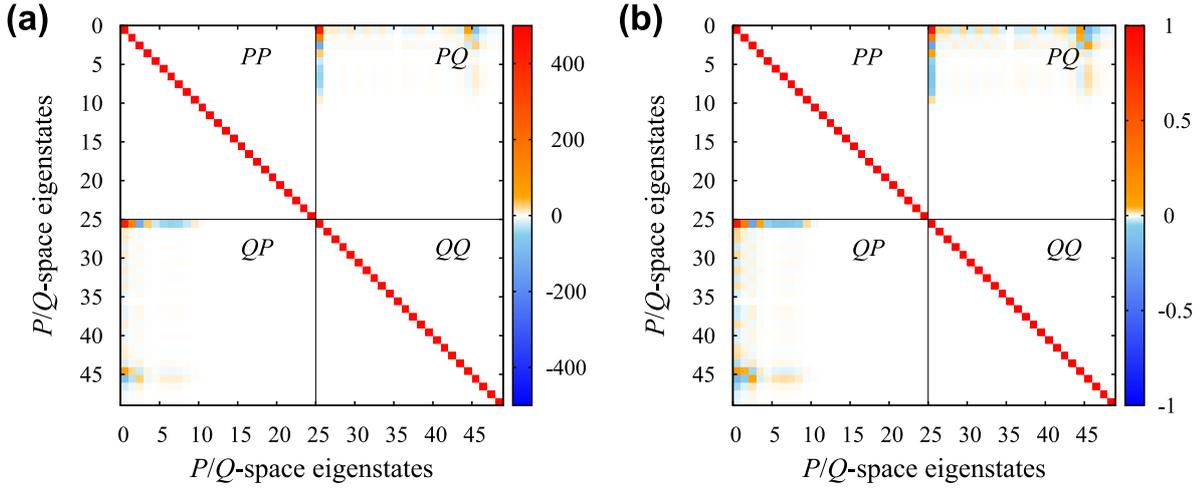


図 4.10 $(P + Q)$ 空間における (a) ハミルトニアン行列と (b) 重なり行列の二次元射影図. 1 番目から 25 番目の基底は P 空間内の固有ベクトル $\{|\Psi_i^P\rangle\}$, 26 番目から 49 番目の基底は Q 空間内の固有ベクトル $\{|\Psi_i^Q\rangle\}$ である. 文献 [42] の Supplemental Material より転載. © 2019 American Physical Society.

で定義される有効ハミルトニアン行列である*2. (4.19) 式は, 有効ハミルトニアン \mathbf{H}_{eff} を固有状態 \mathbf{D}^P に作用させると, $(P + Q)$ 空間の基底状態のエネルギー E_{gs} が得られることを示す. 故に, 方程式 (4.19) から求められるエネルギー E_{gs} の固有状態

$$|\Psi_{\text{gs}}^{\text{eff}}\rangle = \sum_{k=1}^{25} D_k^P |\Psi_k^P\rangle \quad (4.21)$$

は, $(P + Q)$ 空間の基底状態 $|\Psi_{\text{gs}}\rangle$ をモデル空間 (P 空間) に射影したものに相当する. (4.20) 式において, 有効ハミルトニアン行列 \mathbf{H}_{eff} から右辺第 1 項の \mathbf{E}^P を引いた行列

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} - \mathbf{E}^P = (\mathbf{H}^{PQ} - E_{\text{gs}} \mathbf{S}^{PQ}) (E_{\text{gs}} \mathbf{I} - \mathbf{E}^Q)^{-1} (\mathbf{H}^{QP} - E_{\text{gs}} \mathbf{S}^{QP}) \quad (4.22)$$

を考えると, \mathbf{E}^P は既に対角化されているため, Q 空間の影響がなければ $\mathbf{H}_{\text{eff}} - \mathbf{E}^P$ はゼロとなる. したがって, 行列 $\mathbf{H}_{\text{eff}} - \mathbf{E}^P$ の構造から, 二量体化歪ドメイン基底 $\{|\Psi_l^Q\rangle\}$ がスピンパイエルドメイン基底群 $\{|\Psi_k^P\rangle\}$ に及ぼす影響を調べることが出来る.

行列 $\mathbf{H}_{\text{eff}} - \mathbf{E}^P$ の対角成分を図 4.11(a), 2 次元射影図を図 4.11(b) にそれぞれ示す. 図 4.7(d) より, $l = 1, 2, \dots, \dim(Q)$ に対して $E_l^Q \approx E_{\text{CDW}}$ であり, 行列 $\mathbf{H}_{\text{eff}} - \mathbf{E}^P$ は

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} - \mathbf{E}^P \approx \frac{(\mathbf{H}^{PQ} - E_{\text{gs}} \mathbf{S}^{PQ}) (\mathbf{H}^{QP} - E_{\text{gs}} \mathbf{S}^{QP})}{E_{\text{gs}} - E_{\text{CDW}}} \quad (4.23)$$

と近似できる. (4.23) 式より, 図 4.11(b) に示した $\mathbf{H}_{\text{eff}} - \mathbf{E}^P$ 行列の構造は, \mathbf{H}^{PQ} , \mathbf{S}^{PQ} , \mathbf{H}^{QP} , \mathbf{S}^{QP} の特徴から決まることがわかる. 図 4.10 に示したハミルトニアンと重なり行列の PQ , QP ブロックを見ると, 幅が小さいスピンパイエルドメイン基底と,

*2 (4.19) 式, 及び (4.20) 式の詳しい導出は付録 C に記した.

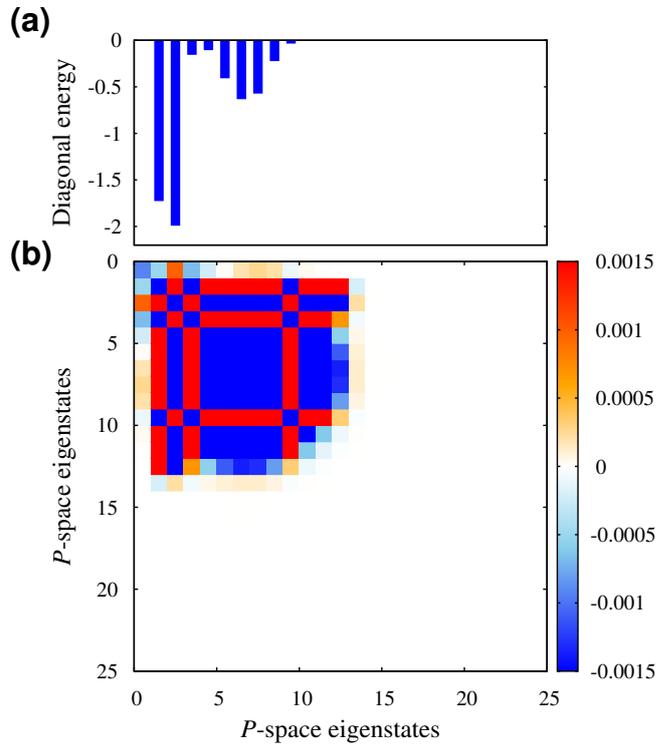


図 4.11 スピンパイエルドメイン基底 P 空間が二量体化歪基底 Q 空間に及ぼす影響: P 空間内の固有ベクトル $\{|\Psi_k^P\rangle\}$ で張られた行列 $\mathbf{H}_{\text{eff}} - \mathbf{E}^P$ の (a) 対角エネルギーと (b) 二次元射影図. 文献 [42] より転載. © 2019 American Physical Society.

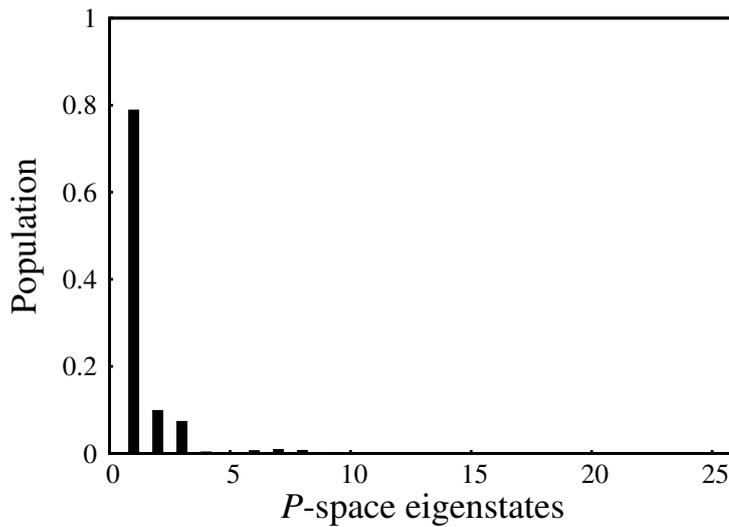


図 4.12 有効ハミルトニアン \mathbf{H}_{eff} の基底状態におけるスピンパイエルドメイン基底 $|\Psi_k^P\rangle$ の確率分布 $|D_k^P|^2$. 文献 [42] より転載. © 2019 American Physical Society.

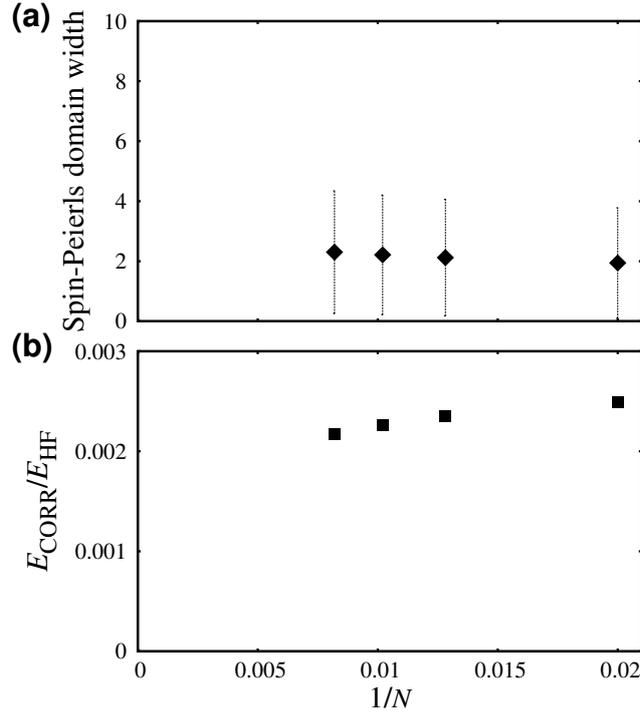


図 4.13 基底状態における性質のサイズ依存性 ($N = 50, 78, 98, 122$): (a) スピンパイエルスドメイン幅の期待値 (菱形) と標準偏差 (縦線) と (b) エネルギー比 $E_{\text{CORR}}/E_{\text{HF}}$. ここで $\dim(P) = 25$, $\dim(Q) = 24$ である. 文献 [42] より転載. © 2019 American Physical Society.

様々な幅を持つ二量体化歪ドメイン基底間の非対角成分が有限の値を持つことがわかる。したがって、行列 $\mathbf{H}_{\text{eff}} - \mathbf{E}^P$ における小さいスピンパイエルスドメインのブロック (図 4.11(b) の左上の領域) は、二量体化歪ドメイン Q 空間の影響により、非零の要素を持っていると考えられる。また、図 4.11(a) をみると、 $\mathbf{H}_{\text{eff}} - \mathbf{E}^P$ の (1, 1) 成分はほぼ 0 である。これは、 P 空間で最も安定な固有状態 $|\Psi_1^P\rangle$ のエネルギーは、 Q 空間の影響をほとんど受けないことを表す。一方で、 $\mathbf{H}_{\text{eff}} - \mathbf{E}^P$ の (2, 2) 成分と (3, 3) 成分は、大きな負の値を示している。これは、固有状態 $|\Psi_1^P\rangle$ とわずかに異なる幅のスピンパイエルスドメインを持つ $|\Psi_2^P\rangle$ と $|\Psi_3^P\rangle$ が二量体化歪ドメイン基底の影響で大きく安定化することを示している。加えて、 $|\Psi_1^P\rangle$, $|\Psi_2^P\rangle$, $|\Psi_3^P\rangle$ は行列 $\mathbf{H}_{\text{eff}} - \mathbf{E}^P$ の非対角項を介して互いに相互作用する。これらの対角、及び非対角成分への Q 空間の影響により、基底状態 $|\Psi_{\text{gs}}^{\text{eff}}\rangle$ には、3 つの P 空間基底の混ざりあいが生じる。ただし、 $P + Q$ 空間の基底状態のエネルギー E_{gs} は、 P 空間内の基底状態よりも 0.002 しかエネルギーが下がらず、 Q 空間によって生じる干渉効果は、相関エネルギーにほとんど影響しないことがわかる。以上をまとめると、二量体化歪ドメイン状態の存在は、通常の CDW 状態と様々な幅のスピンパイエルスドメイン状態との間の重ね合わせに影響を与える。これは、次節で説明するように、電場応答を解釈するとき重要な役割を担う可能性がある。

($P + Q$) 空間における非直交 CI 解のサイズ依存性を図 4.13 に示す。図 4.13(a) より、

熱力学的極限において、スピンパイエルズドメイン幅はわずかに広がるが、無限大に発散する様子はみられない。これはスピンパイエルズドメインの濃度が、ゼロになることを示唆する。一方、図 4.13(b) を見ると、熱力学的極限において、 $E_{\text{CORR}}/E_{\text{HF}}$ は非零の有限値に収束しており、この量子揺らぎが相関エネルギーに影響を及ぼす様子が見られる。これらの非直交 CI 解析の結果は、前節の ResHF 解析の結果と一致する。

4.3 ポンププローブ実験との関連

TTF-CA の中性相における近年のポンプ-プローブ実験に注目する [25, 28]。1 つは、光誘起中性 \rightarrow イオン性相転移におけるダイナミクスを観測した実験 [25]^{*3}で、もう 1 つは、THz 電場によって高速に生成した分極を観測した実験 [28]^{*4}である。どちらの実験においても、電荷移動量 ρ の最適なプローブである過渡反射率は、コヒーレントフォノンが励起される変位励起 (DECP) 機構 [26] によって説明される。この機構は逐次的プロセスとして理解され、(i) 瞬時の分子間電荷移動と (ii) コヒーレント振動を伴う緩和過程の 2 つから成る。光誘起中性 \rightarrow イオン性相転移を観測した実験では、最初のプロセスとして、二量体化歪の無いイオン性相ドメインが 20fs 以内に生成されると指摘された [25]。THz ポンプ-プローブ実験においても、初期の応答は純粋な電子的過程で、格子の変位は伴わないと指摘された [28]。実験結果とは対照的に、本研究では、中性相基底状態の非断熱 ResHF 波動関数を生成する電子格子状態において、二量体化したイオン性相ドメイン (スピンパイエルズドメイン) と中性状態で二量体化したドメイン (二量体化歪ドメイン) を見つけた:

$$\begin{aligned}
 |\Psi\rangle = & C_1 |\cdots \underline{D^0 A^0} \underline{D^0 A^0} \cdots\rangle \\
 & + C_2 |\cdots \underline{D^0 A^0} \underline{D^+ A^-} \underline{D^+ A^-} \underline{D^0 A^0} \cdots\rangle \\
 & + C_3 |\cdots \underline{D^0 A^0} \underline{D^+ A^-} \underline{D^+ A^-} \underline{D^+ A^-} \underline{D^0 A^0} \cdots\rangle \\
 & + C_4 |\cdots \underline{D^0 A^0} \underline{D^0 A^0} \underline{D^0 A^0} \underline{D^0 A^0} \cdots\rangle \\
 & + C_5 |\cdots \underline{D^0 A^0} \underline{D^0 A^0} \underline{D^0 A^0} \underline{D^0 A^0} \underline{D^0 A^0} \cdots\rangle + \cdots, \quad (4.24)
 \end{aligned}$$

ここで下線は格子の二量体化を表す。(4.24) 式における各電子格子状態のウェイトがポンプ光によって瞬時に変化したとすると、二量体化したイオン性相ドメインの期待値もそれに応じて変化し得る。例えば、二量体化した中性相ドメインのフランク-コンドン励起は、二量体化したイオン性相ドメインを生成する。これは、 $|C_2|^2$ と $|C_3|^2$ の分布が増加し、 $|C_4|^2$ と $|C_5|^2$ の分布が減少することに対応する。したがって、フェムト秒パルスによって、格子が等間隔なイオン性相ドメインだけではなく、二量体化したイオン性相ドメインも瞬時に生成し得る。

次に、コヒーレント振動を伴うその後のプロセスについて議論する。双方の実験において、 54cm^{-1} の波数をもつコヒーレント振動は、純粋な電子的過程で生成したイオン性相ドメイン内でのスピンパイエルズ二量体化歪に起因すると指摘されている [25, 28]。THz

^{*3} 1.4.1 節参照

^{*4} 1.4.3 節参照

ポンプ-プローブ実験では更に，イオン性相ドメインの伸縮運動 (NI ドメイン壁対の伸縮振動) が格子の変位を伴って減速することが指摘された [28]. これらの実験結果は，中性相におけるイオン性相ドメインはスピンパイエルス機構によって安定化することを示しており，ResHF 解に現れたスピンパイエルスドメインと矛盾しない. 非直交 CI 解析より，スピンパイエルスドメイン基底は， P 空間のハミルトニアン行列，及び重なり行列の非対角要素を介して直接的に相互作用することが明らかになった. また，有効ハミルトニアンを用いた解析から，スピンパイエルスドメイン基底が，二量体化歪ドメイン基底を介して間接的に相互作用することも明らかになった. これらの異なるスピンパイエルスドメイン基底間にはたらく直接および間接的な相互作用は，THz 電場下での NI ドメイン壁の動きを促進する役割を果たすと考えられる.

第5章

まとめ

本研究では、非断熱 ResHF 法を用いて、有機電荷移動錯体 TTF-CA の CDW 相（中性相）の基底状態を数値解析した。モデルハミルトニアンとしては、交替ポテンシャルと SSH 型電子-格子相互作用を含む一次元拡張ハバードモデルを用いた。非断熱 ResHF 波動関数の構造を解析した結果、CDW 基底状態において、スピンパイエルズドメイン（二量体化したイオン性相ドメイン）と二量体化歪ドメイン（二量体化した中性相ドメイン）の2種類のドメインが量子揺らぎとして存在することが明らかになった。これまで、中性相とイオン性相をつなぐ NI ドメイン壁は、相境界周辺の物性に寄与することが度々議論されてきた。しかし、これらの物理的描像は、平均場近似や、相互作用の無い単純なモデルの計算に基づいていた。本研究では、非断熱 ResHF 理論に基づき、相境界から離れた中性相においても、NI ドメイン壁が量子揺らぎとして本質的に存在することを明らかにした。また、これまで格子歪が無い状態として考えられていた CDW 相（中性相）において、格子が二量体化したドメインという新しい概念を提唱した。これらのドメインに関する物理的描像は、断熱近似を超えた多体理論から得られている点で、従来の理論研究とは一線を画する。

有限サイズスケーリングの結果、無限系に外挿しても無限に広いスピンパイエルズドメインは現れないが、有限幅のドメインを含む基底を対称操作させた無限個の状態が重ね合わさり、有限の相関エネルギーが取り込まれることが示唆された。一方、二量体化歪ドメインは幅が自由に広がる性質を持つが、相関エネルギーにはほとんど寄与しないことがわかった。更に、Löwdin-Feshbach 分割法に基づく非直交 CI 解析から、異なる幅を持つスピンパイエルズドメイン基底間には、直接的な相互作用に加え、二量体化歪ドメイン基底を介した間接的な相互作用も生じることが明らかになった。量子揺らぎに関する以上の結果は、電荷移動励起やテラヘルツ電場照射に対する初期応答において、格子歪の無いイオン性相ドメインに加え、二量体化したイオン性相ドメインも高速に生成し得ることを示唆する。このように、量子揺らぎの特徴と関係性を明らかにすることで、中性相 TTF-CA におけるイオン性相ドメインの高速ダイナミクスについて考察した理論は、本研究が初めてである。

付録 A

変位励起機構

変位励起 (DECP) 機構で生成されるコヒーレント振動の位相がコサイン型であることを示す*1.

ポンプ光照射によって伝導電子がキャリアとして生成し、電子基底状態に緩和する場合、キャリア密度の時間変化 $n_c(t)$ は以下の式で表すことができる:

$$\frac{\partial n_c(t)}{\partial t} = \rho P_{\text{int}}(t) - \beta n_c(t). \quad (\text{A.1})$$

ここで、右辺第 1 項は伝導帯へのキャリアの生成レート、第 2 項は電子基底状態への緩和レートを表す。 ρ と β は比例定数、 $P_{\text{int}}(t)$ は励起密度である。今、ポンプ光による反射率変化 ΔR の振動成分が、キャリア密度に依存する A_1 モードの格子の安定配置 $Q_0(t)$ に起因して生じると仮定する。ポンプ光で励起する前の格子の平衡位置を $Q_0 = 0$ とし、比例定数 κ を用いて

$$Q_0(t) = \kappa n_c(t) \quad (\text{A.2})$$

と定義すると、 A_1 モードの格子座標 $Q(t)$ の運動方程式は、以下の減衰調和振動の方程式で表すことができる。

$$\frac{\partial^2 Q(t)}{\partial t^2} = -\omega_0^2 \{Q(t) - \kappa n_c(t)\} - 2\gamma \frac{\partial Q(t)}{\partial t} \quad (\text{A.3})$$

ここで ω_0 は A_1 モードの角周波数、 γ は減衰定数である。 ω_0 の光励起による変化は小さく、無視できるとする。ポンプ光が有限のパルス幅を持つことから、

$$n_c(t) = \rho L_{\text{pump}} \int_0^\infty g(t - \tau) e^{-\beta\tau} d\tau \quad (\text{A.4})$$

として、式 (A.3) を解くと

$$Q_0(t) = \frac{\omega_0^2 \kappa \rho L_{\text{pump}}}{(\omega_0^2 + \beta^2 - 2\gamma\beta)} \int_0^\infty g(t - \tau) \left[e^{-\beta\tau} - e^{-\gamma\tau} \left\{ \cos(\Omega\tau) - \frac{\beta'}{\Omega} \sin(\Omega\tau) \right\} \right] d\tau \quad (\text{A.5})$$

*1 この章は、H. J. Zeiger らによる原著論文 [26] に加え、文献 [43] を参考にまとめている。

が得られる。ただし, (A.4), (A.5) 式における励起密度 $P_{\text{int}}(t)$ は,

$$P_{\text{int}}(t) = L_{\text{pump}}g(t) \quad (\text{A.6})$$

である。ここで, L_{pump} は励起光の単位面積当たりの強度, $g(t)$ は規格化されたパルス波形であり,

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(t)dt = 1 \quad (\text{A.7})$$

を満たす。また, 周波数 Ω と比例係数 β' は以下のように定義した。

$$\Omega \equiv \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} \quad (\text{A.8})$$

$$\beta' \equiv \beta - \gamma \quad (\text{A.9})$$

励起する前の反射率を R とすると, 励起光による反射率変化は

$$\frac{\Delta R(t)}{R} = \frac{1}{R} \left[\left(\frac{\partial R}{\partial n_c} \right) n_c(t) + \left(\frac{\partial R}{\partial Q} \right) Q(t) \right] \quad (\text{A.10})$$

と表せる^{*2}。式 (A.4), (A.5), (A.10) に加え, 垂直入射反射率の式

$$R = \frac{(n_1 - 1)^2 + n_2^2}{(n_1 + 1)^2 + n_2^2} \quad (\text{A.11})$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = (n_1 + in_2)^2 \quad (\text{A.12})$$

を用いると, 反射率変化の時間発展は以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R(t)}{R} &= A \int_0^{\infty} g(t - \tau) e^{-\beta\tau} d\tau \\ &+ B \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 + \beta^2 - 2\gamma\beta} \int_0^{\infty} g(t - \tau) \left\{ e^{-\beta\tau} - e^{-\gamma\tau} \left(\cos(\Omega\tau) - \frac{\beta'}{\Omega} \sin(\Omega\tau) \right) \right\} d\tau \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

ここで

$$A = \frac{1}{R} \left[\left(\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_1} \right) \left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial n_c} \right) + \left(\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_2} \right) \left(\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial n_c} \right) \right] \rho L_{\text{pump}} \quad (\text{A.14})$$

$$B = \frac{1}{R} \left[\left(\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_1} \right) \left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial Q} \right) + \left(\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_2} \right) \left(\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial Q} \right) \right] \kappa \rho L_{\text{pump}} \quad (\text{A.15})$$

とした。 $\beta, \gamma \ll \omega_0$ の場合, (A.13) 式の () 内は

$$\cos(\Omega\tau) - \frac{\beta'}{\Omega} \sin(\Omega\tau) \approx \cos(\omega_0\tau) \quad (\text{A.16})$$

と近似できる。また, レーザーのパルス幅が十分に狭ければ, $g(t)$ はデルタ関数として扱えるので, 式 (A.13) は

$$\frac{\Delta R(t)}{R} = Ae^{-\beta t} + B \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 + \beta^2 - 2\gamma\beta} [e^{-\beta t} - e^{-\gamma t} \cos(\omega_0 t)] \quad (\text{A.17})$$

と表せる。以上から, DECP 機構で生成されるコヒーレント振動の位相がコサイン型であることが確かめられた。

^{*2} 文献 [26] では, 電子温度の変化の寄与を表す項も含まれるが, (A.10) 式では簡単のため省略した。

付録 B

非断熱共鳴ハートリー・フォック波動関数を生成する電子格子状態の構造

$(N, N_S) = (50, 7)$ の非断熱 ResHF 波動関数を生成する電子格子状態 $|\psi_f, \phi_f\rangle (f = 3, 4, \dots, 7)$ の構造を図 B.1 から図 B.2 に示す. 加えて, $(N, N_S) = (122, 35)$ の非断熱 ResHF 波動関数を生成する電子格子状態 $|\psi_f, \phi_f\rangle (f = 4, 5, \dots, 35)$ の構造を図 B.3 から図 B.8 に示す. 本付録で示す電子格子状態は, 第 4 章の図 4.1, 及び図 4.3 に示した電子格子状態と類似した構造を持っているが, ドメインのサイズや格子歪みの振幅がわずかに異なることがわかる.

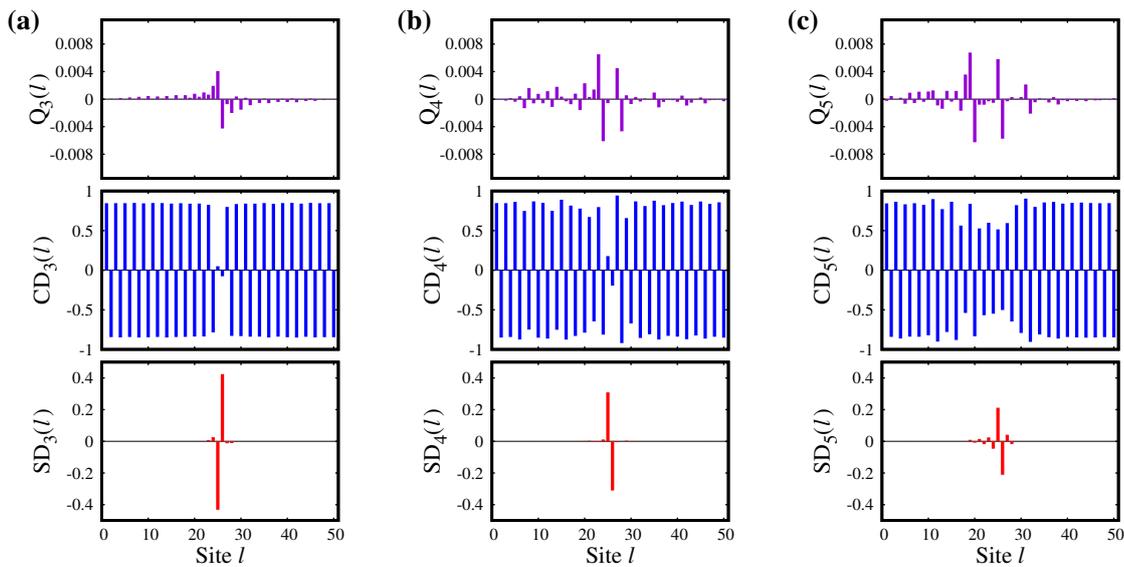


図 B.1 $(N, N_S) = (50, 7)$ の非断熱 ResHF 波動関数を生成するスレーター行列式とコヒーレント状態 ((a) $|\psi_3, \phi_3\rangle$, (b) $|\psi_4, \phi_4\rangle$, (c) $|\psi_5, \phi_5\rangle$) の構造. 各状態のウェイトはそれぞれ $W_3 = 0.0550$, $W_4 = 0.1720$, $W_5 = 0.1605$ である.

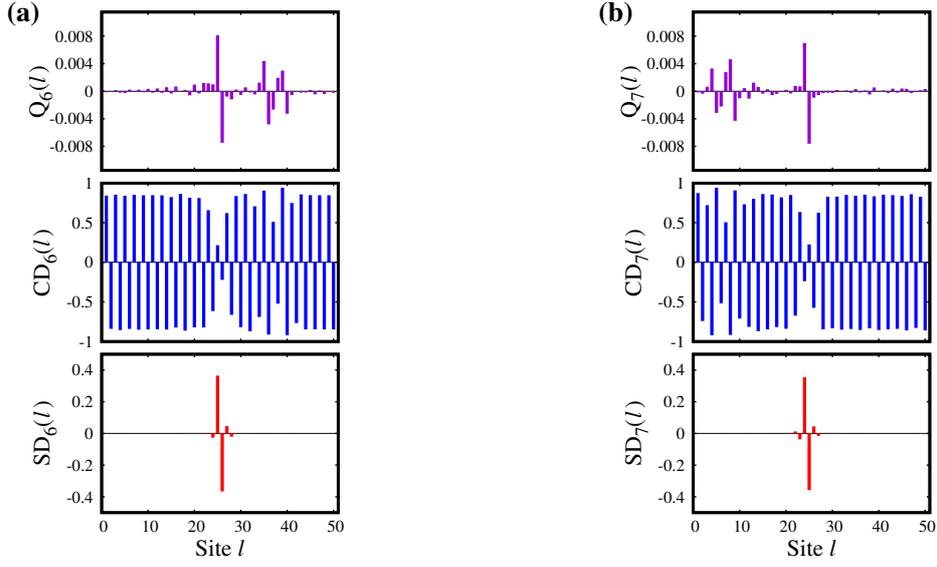


図 B.2 $(N, N_S) = (50, 7)$ の非断熱 ResHF 波動関数を生成するスレーター行列式とコヒーレント状態 ((a) $|\psi_6, \phi_6\rangle$, (b) $|\psi_7, \phi_7\rangle$) の構造. 各状態のウェイトはそれぞれ $W_6 = 0.1261$, $W_7 = 0.1289$ である.

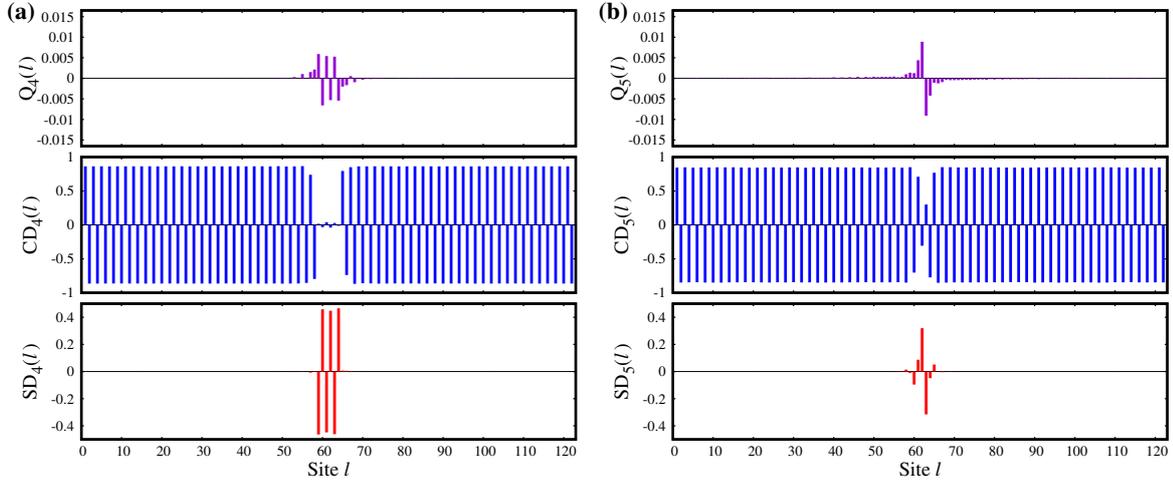


図 B.3 $(N, N_S) = (122, 35)$ の非断熱 ResHF 波動関数を生成するスレーター行列式とコヒーレント状態 ((a) $|\psi_4, \phi_4\rangle$, (b) $|\psi_5, \phi_5\rangle$) の構造. 各状態のウェイトはそれぞれ $W_4 = 0.0664$, $W_5 = 0.0563$ である.

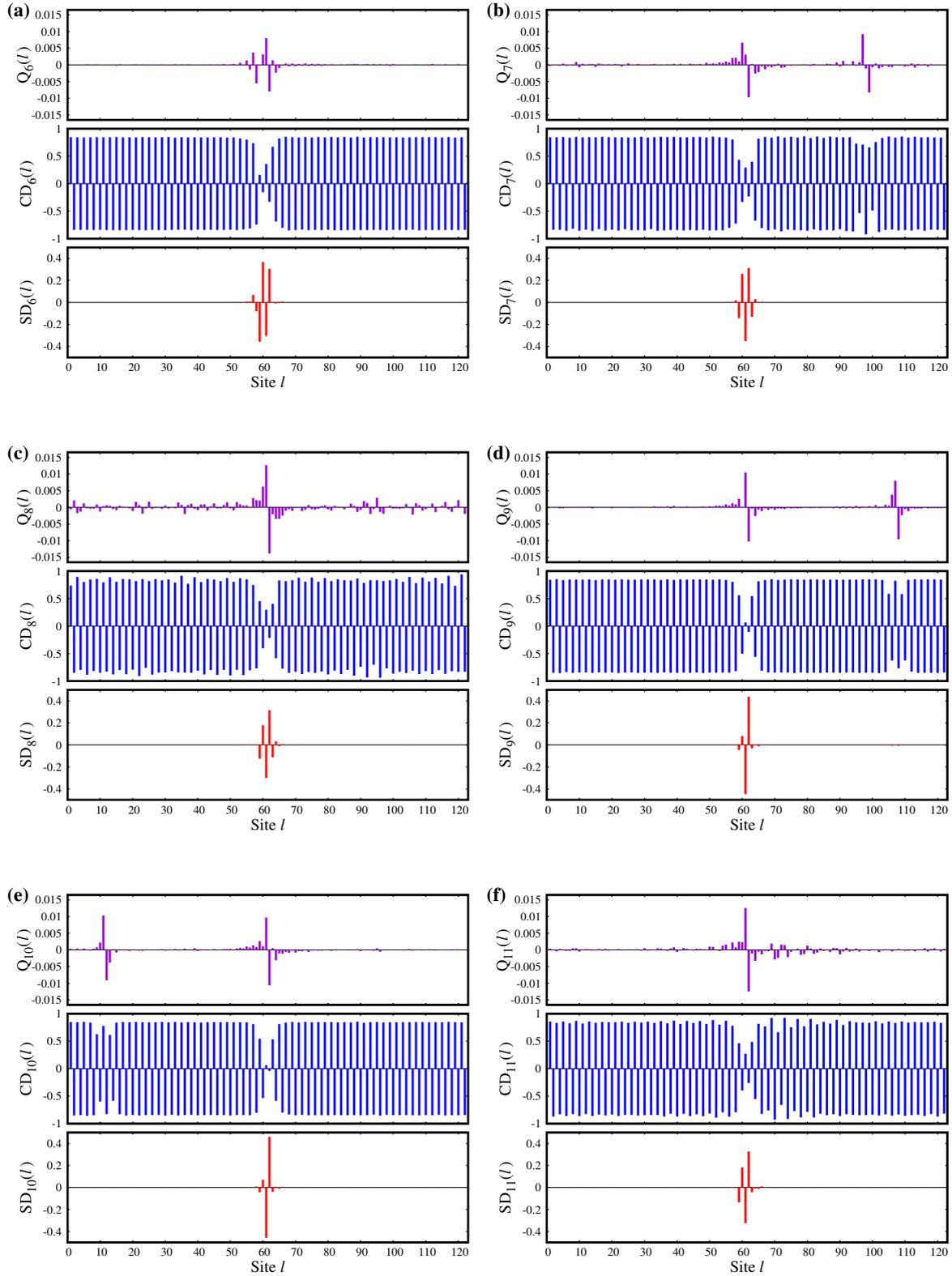


図 B.4 $(N, N_S) = (122, 35)$ の非断熱 ResHF 波動関数を生成するスレーター行列式とコヒーレント状態 ((a) $|\psi_6, \phi_6\rangle$, (b) $|\psi_7, \phi_7\rangle$, (c) $|\psi_8, \phi_8\rangle$, (d) $|\psi_9, \phi_9\rangle$, (e) $|\psi_{10}, \phi_{10}\rangle$, (f) $|\psi_{11}, \phi_{11}\rangle$) の構造. 各状態のウェイトはそれぞれ $W_6 = 0.0443$, $W_7 = 0.0265$, $W_8 = 0.0354$, $W_9 = 0.0072$, $W_{10} = 0.0002$, $W_{11} = 0.0385$ である.

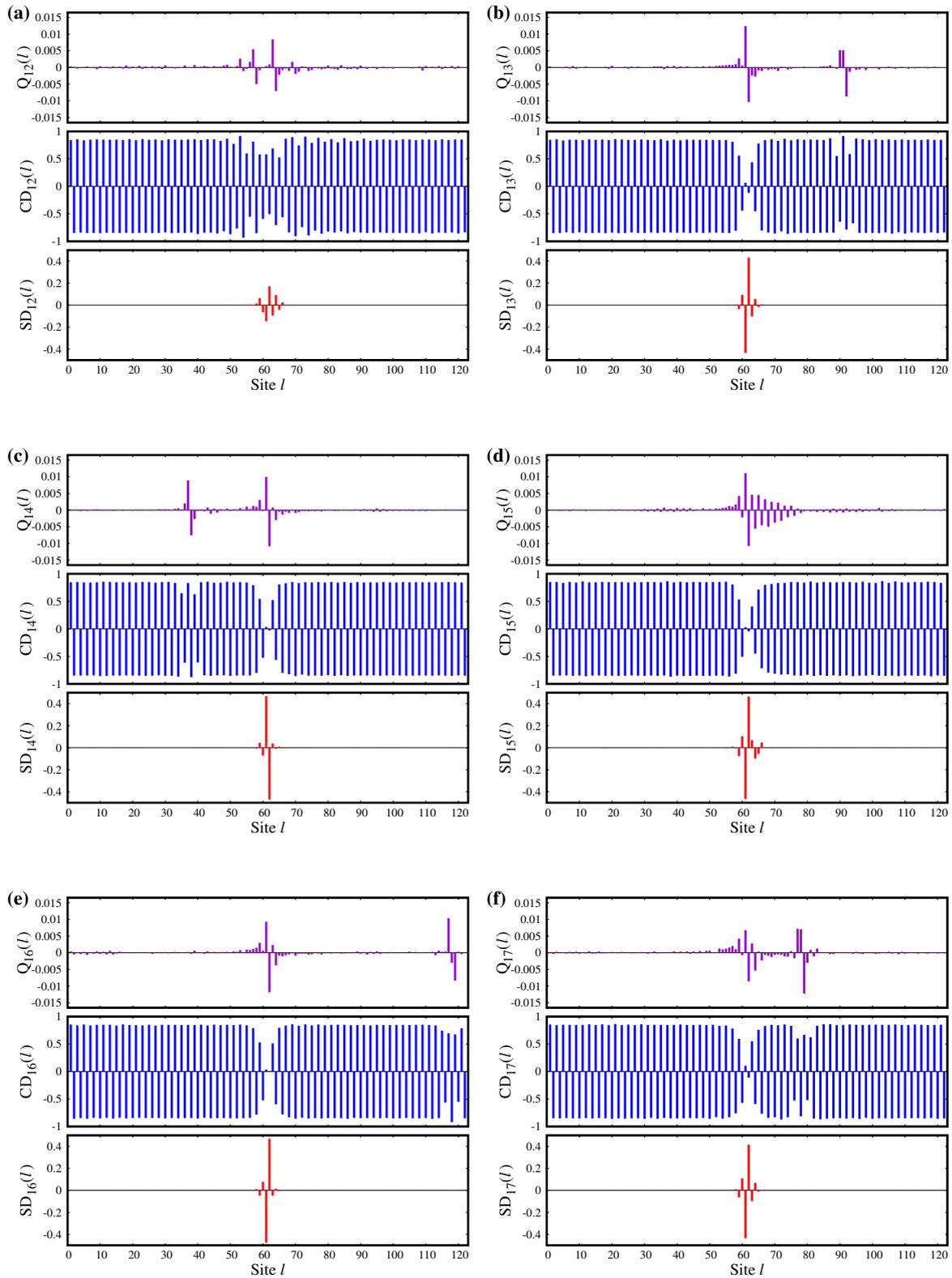


図 B.5 $(N, N_S) = (122, 35)$ の非断熱 ResHF 波動関数を生成するスレーター行列式とコヒーレント状態 $((a)|\psi_{12}, \phi_{12}\rangle, (b)|\psi_{13}, \phi_{13}\rangle, (c)|\psi_{14}, \phi_{14}\rangle, (d)|\psi_{15}, \phi_{15}\rangle, (e)|\psi_{16}, \phi_{16}\rangle, (f)|\psi_{17}, \phi_{17}\rangle)$ の構造. 各状態のウェイトはそれぞれ $W_{12} = 0.0501$, $W_{13} = 0.0047$, $W_{14} = 0.0158$, $W_{15} = 0.0093$, $W_{16} = 0.0442$, $W_{17} = 0.0631$ である.

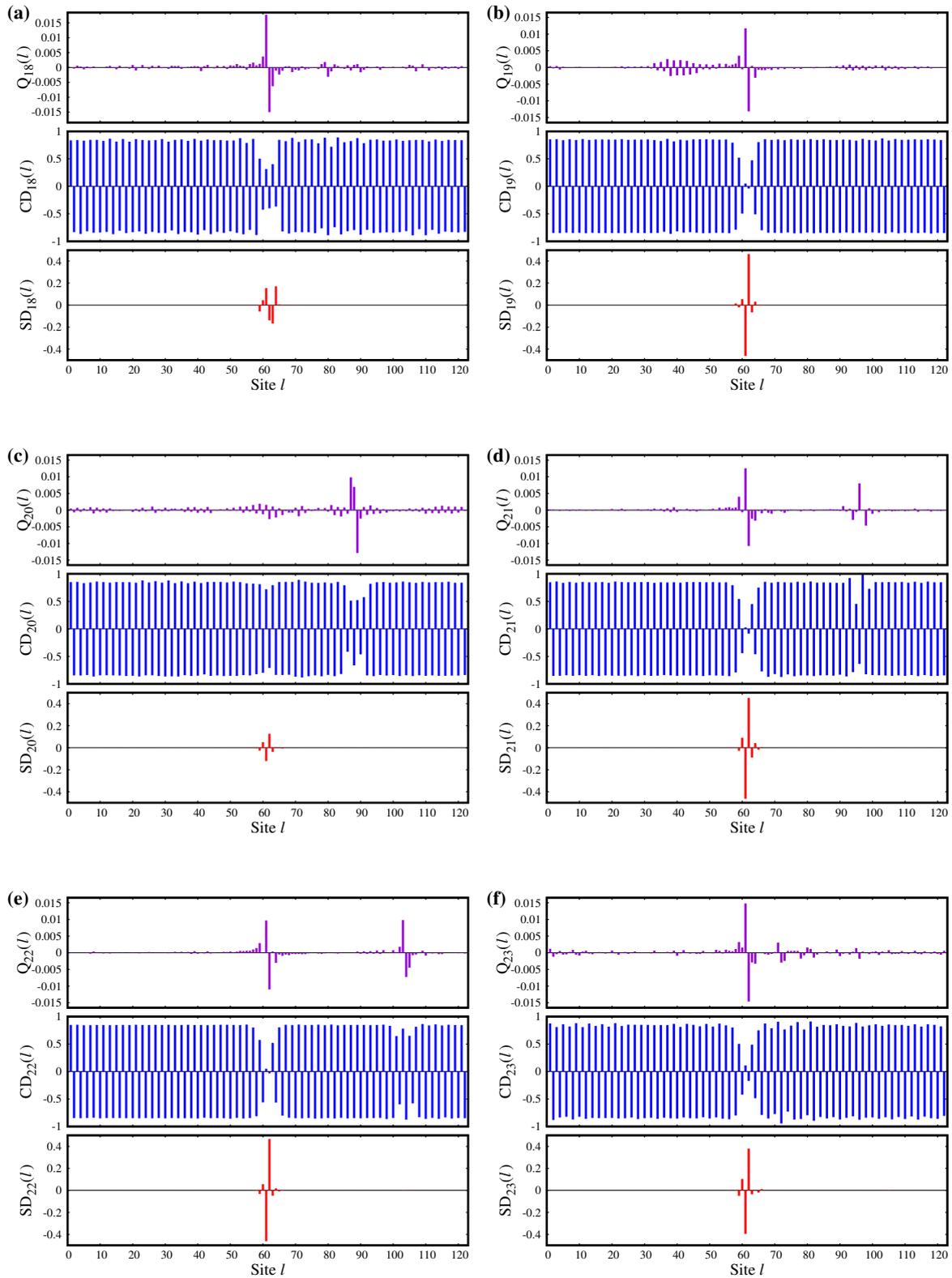


図 B.6 $(N, N_S) = (122, 35)$ の非断熱 ResHF 波動関数を生成するスレーター行列式とコヒーレント状態 ((a) $|\psi_{18}, \phi_{18}\rangle$, (b) $|\psi_{19}, \phi_{19}\rangle$, (c) $|\psi_{20}, \phi_{20}\rangle$, (d) $|\psi_{21}, \phi_{21}\rangle$, (e) $|\psi_{22}, \phi_{22}\rangle$, (f) $|\psi_{23}, \phi_{23}\rangle$) の構造. 各状態のウェイトはそれぞれ $W_{18} = 0.0460$, $W_{19} = 0.0045$, $W_{20} = 0.0521$, $W_{21} = 0.0026$, $W_{22} = 0.0032$, $W_{23} = 0.0257$ である.

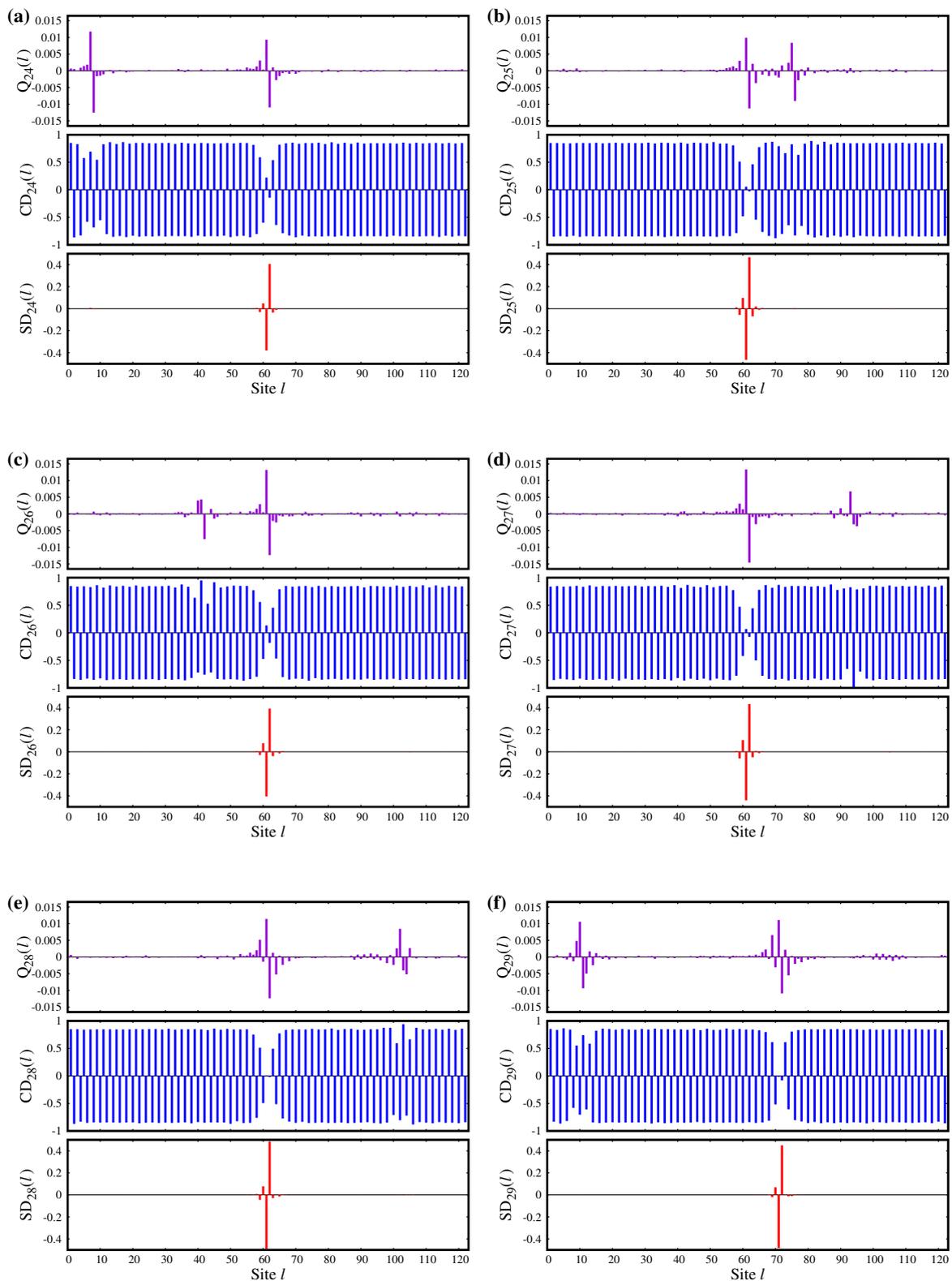


図 B.7 $(N, N_S) = (122, 35)$ の非断熱 ResHF 波動関数を生成するスレーター行列式とコヒーレント状態 ((a) $|\psi_{24}, \phi_{24}\rangle$, (b) $|\psi_{25}, \phi_{25}\rangle$, (c) $|\psi_{26}, \phi_{26}\rangle$, (d) $|\psi_{27}, \phi_{27}\rangle$, (e) $|\psi_{28}, \phi_{28}\rangle$, (f) $|\psi_{29}, \phi_{29}\rangle$) の構造. 各状態のウェイトはそれぞれ $W_{24} = 0.0293$, $W_{25} = 0.0101$, $W_{26} = 0.0256$, $W_{27} = 0.0043$, $W_{28} = 0.0596$, $W_{29} = 0.0599$ である.

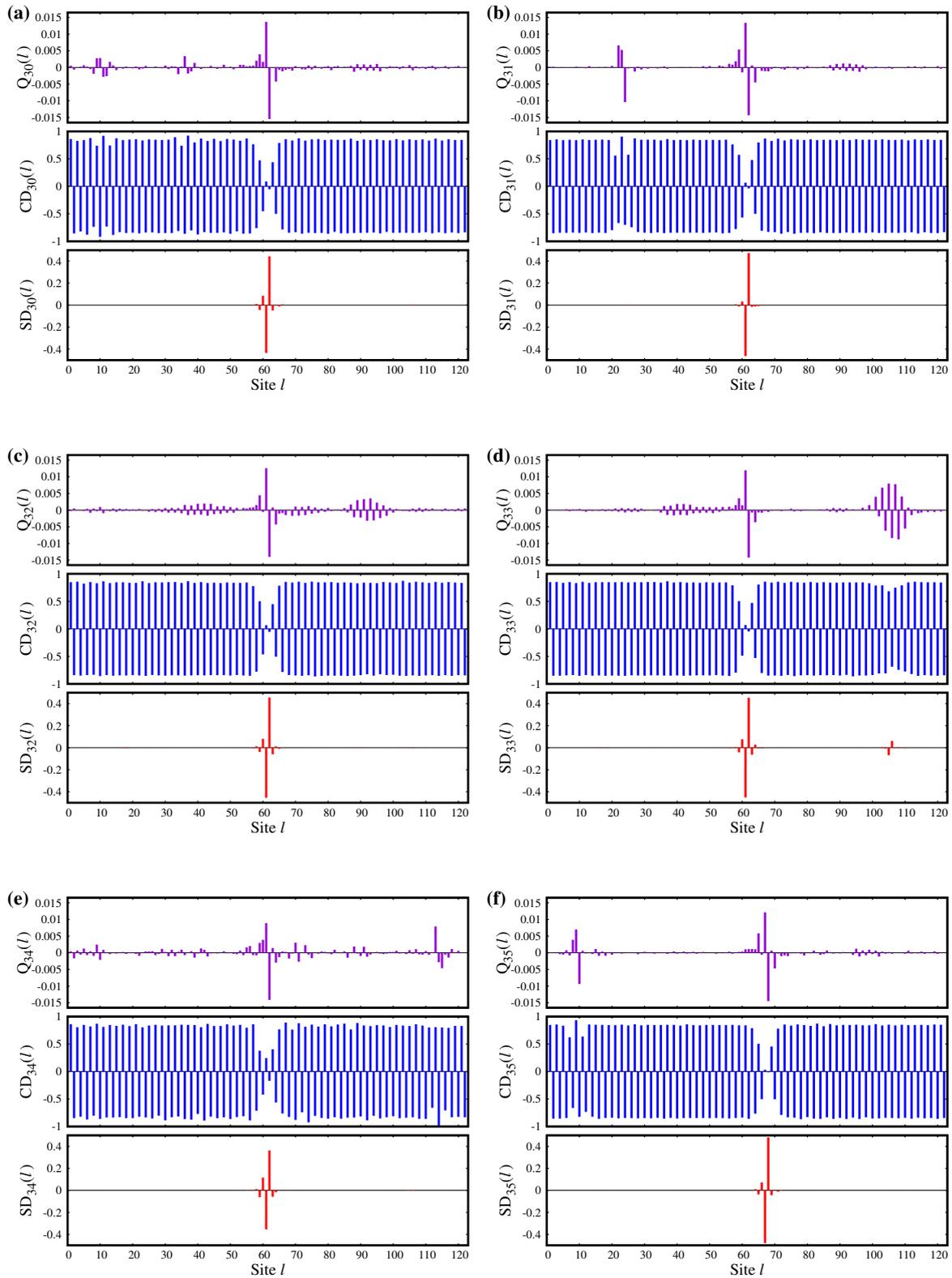


図 B.8 $(N, N_S) = (122, 35)$ の非断熱 ResHF 波動関数を生成するスレーター行列式とコヒーレント状態 ((a) $|\psi_{30}, \phi_{30}\rangle$, (b) $|\psi_{31}, \phi_{31}\rangle$, (c) $|\psi_{32}, \phi_{32}\rangle$, (d) $|\psi_{33}, \phi_{33}\rangle$, (e) $|\psi_{34}, \phi_{34}\rangle$, (f) $|\psi_{35}, \phi_{35}\rangle$) の構造. 各状態のウェイトはそれぞれ $W_{30} = 0.0034$, $W_{31} = 0.0057$, $W_{32} = 0.0001$, $W_{33} = 0.0004$, $W_{34} = 0.0272$, $W_{35} = 0.0424$ である.

付録 C

有効ハミルトニアンの導出

$(P + Q)$ 空間における非直交 CI 方程式

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E}^P & \mathbf{H}^{PQ} \\ \mathbf{H}^{QP} & \mathbf{E}^Q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{D}^P \\ \mathbf{D}^Q \end{pmatrix} = E_{\text{gs}} \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{S}^{PQ} \\ \mathbf{S}^{QP} & \mathbf{I} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{D}^P \\ \mathbf{D}^Q \end{pmatrix} \quad (\text{C.1})$$

から出発し, Löwdin-Feshbach 分割法に基づく有効ハミルトニアンを導出する. (C.1) 式を連立方程式に書き直すと

$$\begin{cases} \mathbf{E}^P \mathbf{D}^P + \mathbf{H}^{PQ} \mathbf{D}^Q = E_{\text{gs}} \mathbf{D}^P + E_{\text{gs}} \mathbf{S}^{PQ} \mathbf{D}^Q \\ \mathbf{H}^{QP} \mathbf{D}^P + \mathbf{E}^Q \mathbf{D}^Q = E_{\text{gs}} \mathbf{S}^{QP} \mathbf{D}^P + E_{\text{gs}} \mathbf{D}^Q \end{cases} \quad (\text{C.2})$$

$$\quad (\text{C.3})$$

となる. 各式を整理すると

$$\begin{cases} (\mathbf{E}^P - E_{\text{gs}} \mathbf{I}) \mathbf{D}^P + (\mathbf{H}^{PQ} - E_{\text{gs}} \mathbf{S}^{PQ}) \mathbf{D}^Q = 0 \\ (\mathbf{H}^{QP} - E_{\text{gs}} \mathbf{S}^{QP}) \mathbf{D}^P + (\mathbf{E}^Q - E_{\text{gs}} \mathbf{I}) \mathbf{D}^Q = 0 \end{cases} \quad (\text{C.4})$$

$$\quad (\text{C.5})$$

となるため, (C.5) 式より

$$\mathbf{D}^Q = -(\mathbf{E}^Q - E_{\text{gs}} \mathbf{I})^{-1} (\mathbf{H}^{QP} - E_{\text{gs}} \mathbf{S}^{QP}) \mathbf{D}^P \quad (\text{C.6})$$

を得る. (C.6) 式を (C.4) 式に代入して整理すると

$$\left[\mathbf{E}^P - (\mathbf{H}^{PQ} - E_{\text{gs}} \mathbf{S}^{PQ}) (\mathbf{E}^Q - E_{\text{gs}} \mathbf{I})^{-1} (\mathbf{H}^{QP} - E_{\text{gs}} \mathbf{S}^{QP}) \right] \mathbf{D}^P = E_{\text{gs}} \mathbf{I} \mathbf{D}^P \quad (\text{C.7})$$

となり,

$$\begin{cases} \mathbf{H}_{\text{eff}} \mathbf{D}^P = E_{\text{gs}} \mathbf{D}^P \end{cases} \quad (\text{C.8})$$

$$\begin{cases} \mathbf{H}_{\text{eff}} \equiv \mathbf{E}^P - (\mathbf{H}^{PQ} - E_{\text{gs}} \mathbf{S}^{PQ}) (\mathbf{E}^Q - E_{\text{gs}} \mathbf{I})^{-1} (\mathbf{H}^{QP} - E_{\text{gs}} \mathbf{S}^{QP}) \end{cases} \quad (\text{C.9})$$

を得る. 以上より, 4章の (4.19), (4.20) 式が得られた. $P + Q$ 空間のハミルトニアン行列、及び重なり行列はエルミート行列であるため, 有効ハミルトニアン \mathbf{H}_{eff} もエルミート行列となる.

参考文献

- [1] K. Shida, Y. Watanabe, H. Gomi, A. Takahashi, and N. Tomita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 124803 (2015).
- [2] N. Tomita and A. Takahashi, *Phys. Rev. B* **99**, 035203 (2019).
- [3] N. Nagaosa and J. Takimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 2735 (1986).
- [4] N. Nagaosa and J. Takimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 2745 (1986).
- [5] T. Iizuka-Sasano and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 671 (1995).
- [6] P. Huai, H. Zheng and K. Nasu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1788 (2000).
- [7] N. Miyashita, M. Kuwabara and K. Yonemitsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) 2282.
- [8] K. Yonemitsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2868 (2004).
- [9] K. Iwano, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 226404 (2006).
- [10] N. Nagaosa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 2754 (1986).
- [11] L. DelFreo, A. Painelli, and Z. G. Soos, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 027402 (2002).
- [12] G. Giovannetti, S. Kumar, A. Stroppa, J. van den Brink, and S. Picozzi, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266401 (2009).
- [13] M. Tsuchiizu, H. Yoshioka, and H. Seo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 104705 (2016).
- [14] H. Feshbach, *Ann. Phys. (N.Y.)* **5**, 357 (1958).
- [15] H. Feshbach, *Ann. Phys. (N.Y.)* **19**, 287 (1962).
- [16] P. O. Löwdin, *J. Math. Phys.* **3**, 969 (1962).
- [17] P. O. Löwdin, *J. Mol. Spectrosc.* **10**, 12 (1963).
- [18] P. O. Löwdin, *J. Mol. Spectrosc.* **14**, 112 (1964).
- [19] P. O. Löwdin, *J. Chem. Phys.* **11**, 1396 (1951).
- [20] L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, and A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **12**, 1125 (1973).
- [21] J. B. Torrance, A. Girlando, J. J. Mayerle, J. I. Crowley, V. Y. Lee, P. Batail, and S. J. LaPlaca, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1747 (1981).
- [22] M. Le Cointe, M. H. Lemeë-Cailleau, H. Cailleau, B. Toudic, L. Toupet, G. Heger, F. Moussa, P. Schweiss, K. H. Kraft, and N. Karl, *Phys. Rev. B* **51**, 3374 (1995).

- [23] S. Horiuchi, Y. Okimoto, R. Kumai, and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1302 (2000).
- [24] K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 237601 (2012).
- [25] H. Uemura and H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 258302 (2010).
- [26] H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng, E. P. Ippen, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **45**, 768 (1992).
- [27] T. Miyamoto, H. Yada, H. Yamakawa, and H. Okamoto, *Nat. Commun.* **4**, 2586 (2013).
- [28] T. Morimoto, T. Miyamoto, H. Yamakawa, T. Terashige, T. Ono, N. Kida, and H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 107602 (2017).
- [29] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1698 (1979).
- [30] G. D'Avino, A. Girlando, A. Painelli, M. H. Lemee-Cailleau, and Z. G. Soos, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 156407 (2007).
- [31] H. Takayama, Y. R. Lin-Liu and K. Maki, *Phys. Rev. B* **21**, 2388 (1980).
- [32] C. Katan, C. Koenig, and P. E. Bröchl, *Solid State Commun.* **102**, 589 (1997).
- [33] G. D'Avino and M. J. Verstraete, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 237602 (2014).
- [34] R. E. Peierls and J. Yoccoz, *Proc. Phys. Soc., London, Sect. A* **70**, 381 (1957).
- [35] Y. G. Smeyers and L. Doreste-Suarez, *Int. J. Quantum Chem.* **52**, 687 (1973).
- [36] A. Igawa, *Int. J. Quantum Chem.* **54**, 235 (1995).
- [37] H. Fukutome, *Prog. Theor. Phys.* **80**, 417 (1988).
- [38] N. Tomita, S. Ten-no, and Y. Tanimura, *Chem. Phys. Lett.* **263**, 687 (1996).
- [39] N. Tomita, *Phys. Rev. B* **69**, 045110 (2004).
- [40] A. Ikawa, S. Yamamoto, and H. Fukutome, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 1653 (1993).
- [41] 富田憲一, 渡辺秀治, 丸山高昭, 「共鳴 Hartree-Fock 法を用いた量子揺らぎの視覚化」, *日本物理学会誌* (2011).
- [42] Y. Watanabe, H. Ando, A. Takahashi, and N. Tomita, *Phys. Rev. B* **100**, 205205 (2019).
- [43] 岩井伸一郎, 「超高速分光と光誘起相転移」, 朝倉書店, 2014.
- [44] 鹿野田一司, 宇治進也, 「分子性物質の物理-物性理論の新潮流-」, 朝倉書店, 2015.
- [45] 小林賢介, 熊井玲児, 「有機強誘電体 TTF-CA におけるイオン変位と逆向きに生じる巨大な電気分極」, 2012.
- [46] 鹿児島 誠一, 長沢博, 三本木孝, 高橋利宏, 「低次元導体—有機導体の多彩な物理と密度波」, 裳華房, 2000.
- [47] I. Mayer, “Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry”, Springer US, 2003.

謝辞

本論文は、主指導教員の富田憲一教授と、副指導教員の安東秀峰講師の指導の下、5年間にわたる研究成果をまとめたものです。これまで、時に優しく時に厳しく、そして何よりも辛抱強くご指導下さったお二人に、心から感謝申し上げます。また、共同研究者である名古屋工業大学の高橋聡教授にも、大変お世話になりました。学内では、副指導教員の北浦守教授、栗原正人教授、学外では、産業技術総合研究所の下位幸弘博士、仙台高等専門学校の松枝宏明教授、奈良女子大学の土射津昌久准教授からご助言頂きました。この場をお借りして、御礼申し上げます。最後に、お世話になった物性理論研究グループの皆さんと支えてくれた家族に感謝いたします。ありがとうございました。