

#### 第 4 問 固体物理：結晶場分裂・禁制遷移

[1]

(a)

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{4}}(3\cos^2 - 1) = \sqrt{\frac{5}{4}} \frac{3r^2 \cos^2 - r^2}{r^2} \propto 3z^2 - r^2 \quad (1.1)$$

より (ii)

(b)

$$Y_{22} + Y_{2-2} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \sin\theta(e^{2i\varphi} + e^{-2i\varphi}) = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \frac{r^2 \sin^2\theta \cos^2\varphi - r^2 \sin^2\theta \sin^2\varphi}{r^2} \propto x^2 - y^2 \quad (1.2)$$

より (v)

(c)

$$Y_{21} + Y_{2-1} = -\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \cos\theta \sin\theta(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}) = -i\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \frac{r \cos\theta r \sin\theta \sin\varphi}{r^2} \propto yz \quad (1.3)$$

より (iii)

(d)

$$Y_{21} - Y_{2-1} = -\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \cos\theta \sin\theta(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) = -\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \frac{r \cos\theta r \sin\theta \cos\varphi}{r^2} \propto zx \quad (1.4)$$

より (iv)

(e)

$$Y_{22} - Y_{2-2} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \sin\theta(e^{2i\varphi} - e^{-2i\varphi}) = i\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \frac{r \sin\theta \cos\varphi \times r \sin\theta \cos\varphi}{r^2} \propto xy \quad (1.5)$$

より (i)

[2]

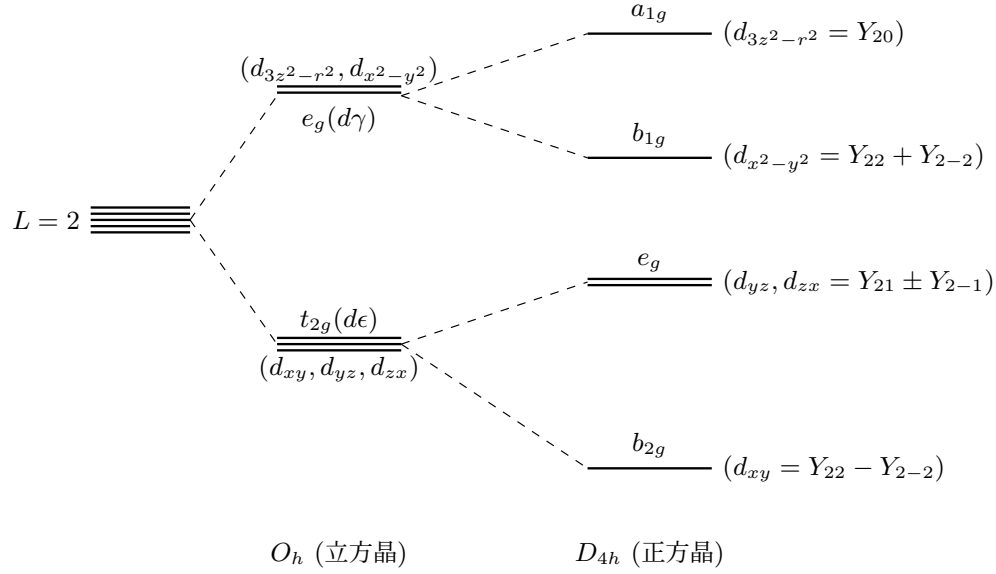


図: 結晶場分裂による軌道準位の変化

[3]

電気双極子相互作用のハミルトニアンを以下のように 1 階の球テンソルに分けて考える。

$$\begin{aligned}
 H_E &= exE_x + eyE_y + ezE_z = e \left( -\frac{x+iy}{\sqrt{2}} \right) \left( -\frac{E_x+iE_y}{\sqrt{2}} \right)^* + ezE_z + e \left( \frac{x-iy}{\sqrt{2}} \right) \left( \frac{E_x-iE_y}{\sqrt{2}} \right)^* \\
 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} er (Y_{1,1}E_+^* + Y_{1,0}E_z + Y_{1,-1}E_-^*)
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

これは円偏光  $E_{\pm 1}$  を入れたときに電気双極子  $P_{\pm 1} \propto rY_{1m}$  が活性になるというように読み替えたものに対応する。

これらはの要素は独立であるので、

$$H_{Em} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} r Y_{1m} E_{1m}^* \tag{3.2}$$

のように円偏光を入れたときの遷移を調べ、これの重ね合わせによって他の遷移を表すことができる。

始状態と終状態を  $|2, m_i\rangle = R_{32}(r)Y_{2m_i}(\Omega)$ ,  $|2, m_f\rangle = R_{32}(r)Y_{2m_f}(\Omega)$  とおいて、遷移要素  $\langle 2, m_f | H_{Em} | 2, m_i \rangle$  を調べる。

$$\langle 2, m_f | H_{Em} | 2, m_i \rangle = \int_0^\infty r^2 dr P_{32}^2(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} er \int d\Omega Y_{2m_f}^*(\Omega) Y_{1m}(\Omega) Y_{2m_i}(\Omega) \tag{3.3}$$

角度方向の積分だけ注目すると Gaunt 積分と呼ばれる積分になる。

$$\int d\Omega Y_{2m_f}^* Y_{1m} Y_{2m_i} = \sqrt{\frac{5 \times 3 \times 5}{4\pi}} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 2 \\ m_f & m & m_i \end{pmatrix} \tag{3.4}$$

1 つ目の 3j 記号の列の反対称性によりこの積分は 0 になるので、3d 電子内での双極子相互作用による遷移はどの準位間での生じない。

実は、こんな大道具使わずとも d 電子が偶関数、双極子が奇関数であるので、遷移要素を計算する被積分関数のパリティが奇になるので、全領域で積分すると 0 となるから電気双極子遷移が生じないという説明で十分である。

### 3j 記号について

3j 記号は角運動量の合成にあらわれる Clebsh-Gordan 係数を拡張したようなものになっている。

$$\langle l_1 m_1; l_2 m_2 | L, M \rangle = (-1)^{l_1-l_2+M} \sqrt{2L+1} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \tag{3.5}$$

角運動量の合成の合成であるので 3j 記号内の数字の組で、角運動量の合成則を守らないようなときには値が 0 になる。具体的には、

$$m_1 + m_2 - M = 0, \quad l_1 + l_2 + L \in \mathbb{Z}, \quad |l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2 \quad (3.6)$$

である。

3j は列の奇置換に関して位相因子が表れる。これは角運動量の空間反転の対称性のようなものである。

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_3 & j_2 \\ m_1 & m_3 & m_2 \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

また磁気量子数の反転に関しても位相因子が表れる。これは角運動量の時間反転の対称性のようなものである。

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

[4]

磁気双極子相互作用は

$$\begin{aligned} H_M &= \mu_B H_x l_x + \mu_B H_y l_y + \mu_B H_z l_z \\ &= \mu_B \underbrace{\left( -\frac{H_x + iH_y}{\sqrt{2}} \right)^*}_{H_1^*} \left( -\frac{l_x + il_y}{\sqrt{2}} \right) + \mu_B H_z^* l_z + \mu_B \underbrace{\left( \frac{H_x - iH_y}{\sqrt{2}} \right)^*}_{H_{-1}^*} \left( \frac{l_x - il_y}{\sqrt{2}} \right) \end{aligned} \quad (4.1)$$

と書ける。

問題文で与えられているのは光電場の偏光のほうこうなので、磁場に読み替える必要がある。ファラデーの式をフーリエ変換したものより、

$$\begin{aligned} -\frac{\partial B}{\partial t} &= \nabla \times E \\ i\omega \mu H &= ik \times E \\ H &\propto k \times E \end{aligned} \quad (4.2)$$

磁場と光の偏光の向きの関係がわかる。

この式より、 $x$  方向に進む光電場が  $y$  方向の直線偏光を持っているとすると、磁場は  $z$  方向に振動する。なので、このときの磁気双極子相互作用は

$$H_M = \mu_B H_z^* l_z \quad (4.3)$$

である。これより

$$\begin{aligned} l_z |d_{3z^2-r^2}\rangle &\propto l_z Y_{20} = 0 \\ l_z |d_{x^2-y^2}\rangle &\propto l_z (Y_{22} + Y_{2-2}) \propto Y_{22} - Y_{2-2} \propto |d_{xy}\rangle \\ l_z |d_{yz}\rangle &\propto l_z (Y_{21} + Y_{2-1}) \propto Y_{21} - Y_{2-1} \propto |d_{zx}\rangle \\ l_z |d_{zx}\rangle &\propto l_z (Y_{21} - Y_{2-1}) \propto Y_{21} + Y_{2-1} \propto |d_{yz}\rangle \\ l_z |d_{xy}\rangle &\propto l_z (Y_{22} - Y_{2-2}) \propto Y_{22} + Y_{2-2} \propto |d_{x^2-y^2}\rangle \end{aligned} \quad (4.4)$$

とわかる。つまり、 $y$  方向の偏光直線偏光によって、

$$|d_{xy}\rangle \leftrightarrow |d_{x^2-y^2}\rangle, \quad |d_{yz}\rangle \leftrightarrow |d_{zx}\rangle \quad (4.5)$$

間の遷移が可能であるとわかる。

$z$  方向の直線偏光の光電場の磁場は  $y$  方向に振動する。なので磁気双極子相互作用は

$$H_M = -i\mu_B H_y l_+ + i\mu_B H_y l_- \quad (4.6)$$

と書ける。これより、

$$\begin{aligned} (-l_+ + l_-) |d_{3z^2-r^2}\rangle &\propto (-l_+ + l_-) Y_{20} = -Y_{21} + Y_{2-1} \propto |d_{zx}\rangle \\ (-l_+ + l_-) |d_{x^2-y^2}\rangle &\propto (-l_+ + l_-) (Y_{22} + Y_{2-2}) \propto Y_{21} - Y_{2-1} \propto |d_{zx}\rangle \\ (-l_+ + l_-) |d_{yz}\rangle &\propto (-l_+ + l_-) (Y_{21} + Y_{2-1}) \propto -Y_{22} + Y_{2-2} \propto |d_{xy}\rangle \\ (-l_+ + l_-) |d_{zx}\rangle &\propto (-l_+ + l_-) (Y_{21} - Y_{2-1}) \propto -Y_{22} - Y_{2-2} + 2Y_{20} \propto |d_{x^2-y^2}\rangle + |d_{3z^2-r^2}\rangle \\ (-l_+ + l_-) |d_{xy}\rangle &\propto (-l_+ + l_-) (Y_{22} - Y_{2-2}) \propto Y_{21} + Y_{2-1} \propto |d_{yz}\rangle \end{aligned} \quad (4.7)$$

とわかる。つまり、 $y$  方向の偏光直線偏光によって、

$$|d_{3z^2-r^2}\rangle, |d_{x^2-y^2}\rangle \leftrightarrow |d_{zx}\rangle, \quad |d_{xy}\rangle \leftrightarrow |d_{yz}\rangle \quad (4.8)$$

間の遷移が可能であるとわかる。

いま、光の吸収が両者であったことから電子は  $|d_{xy}\rangle$  まで詰まっているとわかるため、吸収される入射光のエネルギーが大きい (A) は  $y$  偏光の光電場、吸収される入射光のエネルギーが小さい (B) は  $z$  偏光の光電場とわかる。

## 感想

私の専門なのでニコニコしながら解いてた。そのまま卒論の素材に使いたいのので、必要以上に記述している。J.J. Sakurai の 3 章にある回転の表現や球テンソル演算子については追ったことある人もいるだろうけど、具体例がないのでなかなか馴染めてない人多そう。

ここら辺の光学遷移則は黙って計算するか、結果だけ認めて使うのでも十分ではあるが、球テンソル演算子表記にすると光の角運動量が 1 であるというような表現の由来がわかるのも良い。ベクトルは 1 階のテンソルであり、Wigner-Eckart の定理により回転に対して共変な 1 階の球テンソルは  $L = 1$  の角運動量に比例定数をつけた恰好になるというのが、抽象的な表現論での言い方である。それはこの問題で追ってみたように、1 階の球テンソルは光を独立な円偏光と  $z$  偏光の重ね合わせとみなして、それに対応する演算子は電気双極子だったら  $Y_{1m}$ , 磁気双極子だったら  $l_z, l_{\pm}$  が出てくるのでそれらは角運動量とよく結びついているとわかる。

最後の [4] はこれで合ってるのだろうけど、 $z$  軸のひずみが小さいとしているので、(B) の遷移は大分小さくて見えないんじゃないかなと思う。もしかして  $0 < 1 - \frac{c}{a} \ll 1$  という式は正方晶での結晶場分裂がよく見える程度にはゆがんでいるが、もともとの結晶の形を大きく変化はしていないというのを表しているのだろうか？