電子物性におけるリーマン幾何学効果

尾 上 順

東京工業大学原子炉工学研究所 ☎ 152-8550 東京都目黒区大岡山 2 丁目 12-1

(2012 年 9 月 25 日受付; 2012 年 10 月 4 日掲載決定)

Riemannian Geometrical Effects on the Electronic Properties of Condensed Matters

Jun ONOE

Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550

(Received September 25, 2012; Accepted October 4, 2012)

A. Einstein first applied Riemannian geometry to develop the general theory of relativity almost one hundred years ago and succeeded in understanding astronomical-scale phenomena such as the straining of time-space by a gravitational field. It is of great interest to reveal whether or not Riemannian geometry affects the electronic properties of condensed matters on a much smaller scale. Although Riemannian geometry has been applied to quantum mechanics since the 1950s, nobody has yet answered this question, because the electronic properties of materials with Riemannian geometry have not been examined experimentally. We report here the prediction and observation of Riemannian geometrical effects on the electronic properties of one-dimensional metallic uneven peanut-shaped C_{60} polymer.

KEYWORDS : one-dimensional peanut-shaped C_{60} polymer, Riemannian geometric effects, Tomonaga-Luttinger liquid, photoemission spectroscopy, Gaussian curvature

1. は じ め に

1916 年, アインシュタインはリーマン幾何学を取り入れることにより一般相対論を完成させ, 重力場により時空間が歪むことを予想した¹⁾. 1920 年, 光の重力レンズ効果 (曲がった空間を動く光子) の観測²⁾により, アインシュタインの予想は見事に実証された。

1950 年代に, リーマン幾何学 (簡単に言えば, 曲がった空間を取り扱う幾何学のこと) を取り入れた量子力学が取り扱われ³⁾, 周期的凹凸曲面上の粒子の運動エネルギー項の中に理論上現れる幾何曲率項が電子物性に影響するかどうか興味を持たれてきたが, この幾何曲率効果 (リーマン幾何学効果) を発現しそうな周期的凹凸曲面をもった物質が無かったため, 効果の有無を実証できなかった。この状況は電磁気学で現れるベクトルポテンシャルと良く似ている。ベクトルポテンシャルは長年数学的に導入されたものと考えられてきたが, アハラノフとボームによりベクトルポテンシャルが電子の波動関数

の位相に影響することを理論的に示し (AB 効果)⁴⁾, その後電子線ホログラフィーを用いて, 外村らにより AB 効果が実証された⁵⁾。

筆者らは, 超高真空中で作製した C_{60} 薄膜に電子線を照射することにより, Fig. 1 に示すような 1 次元 (1D) 周期的凹凸曲面構造を有するポリマーが生成することを見いだしてきた⁶⁻¹⁸⁾。

このナノカーボンは幾何学的な観点から興味深い (トラス構造等トポロジカルな構造をもつ物質については, 本誌手塚氏の解説記事を参照されたい)。Table 1 に幾何学数量であるガウス曲率¹⁹⁾を用いて, ナノカーボンファミリーを整理した。グラフェンは $k=0$, ナノチューブは $k=0$ (両端がキャップされている場合は, 端の部分のみ $k>0$), フラーレンは $k>0$ と分類される。このほかに, 仮想構造として, $k<0$ をもつ Mackay 結晶²⁰⁾が提案され (合成に成功した報告例はない), 負のガウス曲率曲面により磁性が発現することが理論予想されている²¹⁾。Fig. 1 に示す 1 次元周期的凹凸曲面構造を有する C_{60} ポリマーは, 正と負のガウス曲率を有する実在する物質であることから, フラーレン, ナノチュー

Fig. 1. (color online). Schematic illustration of a one-dimensional metallic C_{60} polymer with an uneven peanut-shaped structure [Ref. 18)]. Here, δr denotes the degree of uneven deformation, and k is a Gaussian curvature.

Table 1. (color online). Classification of nanocarbon allotropes based on Gaussian curvature [Ref. 18)]. Here, “+” and “-” indicate positive and negative, respectively.

Nanocarbon allotropes	Gaussian curvature k	Geometrical shape
graphene	0	
fullerenes	+	
nanotubes	0 (body), + (cap)	
Mackay crystal (hypothetical)	-	
1D peanut-shaped polymer	+, -	

ブ、グラフェンにはない曲率を持ち、これらとは異なる物性を示すことが期待される。

筆者らは、まず始めに 1D 中空チューブ表面を動く自由電子系を用いて、幾何曲率が具体的に物性値にどのように影響するかを、電子物性の一つである Tomonaga-Luttinger 液体挙動を特徴づける指数 α について調べ、周期的凹凸度 (δr) に対する依存性を理論予測した¹³⁾。次に、Fig. 1 に示す 1D 周期的凹凸曲面 C_{60} ポリマーの光電子スペクトルの温度依存性の解析から求めた指数 α の値が理論予測と一致することを示し、電子物性に対するリーマン幾何学効果を初めて実証することに成功した¹⁸⁾。本稿では、これらの研究成果を紹介し、最後に現代幾何学と物質科学との新たな融合分野への展望について触れる。本誌 2009 年 12 月号に「曲面量子系のサイエンス」が特集されており、合わせて参照されたい²²⁾。

2. 電子に対するリーマン幾何学効果

1D 凹凸周期曲面上を動く電子はユークリッド空間よ

Fig. 2. (color online). Schematic 1D hollow tube with a periodic deformed modulation [Ref. 13)].

りもリーマン空間で取り扱うほうが物理的意味を理解しやすい。これは、水素原子の電子の振る舞いを取り扱う場合と似ている。水素原子をシュレディンガー方程式で解く際に、電子の空間座標をデカルト座標 (x, y, z) から極座標 (r, θ, ϕ) に変換する。この座標変換により、電子の運動エネルギーに関するラプラス演算子 Δ は、

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1)$$

から

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Lambda \quad (2)$$

と変換される。ここで、 Λ はルジャンドル演算子を表す。座標変換することにより、動径に関する演算子 (第 1 項) と角度に関する演算子 (第 2 項) に分けることができ、その結果、電子の波動関数はエネルギーや存在確率に関する動径関数とオービタルの形に関する球面調和関数の積で表され、波動関数の物理的意味が容易に理解できる²³⁾。

いま簡単のために、1D 金属ピーナツ型フラーレンポリマーの電子の動きを炭素原子のネットワークを無視して (次節 Fig. 7 で炭素原子ネットワークを考慮した場合について述べる)、Fig. 2 に示すような滑らかな 1D 凹凸周期曲面上を動く電子に焼き直して考える。

ここで、Fig. 2 に示す 1D 周期的凹凸曲面構造における自由電子のハミルトン演算子をユークリッド空間 (H_E) からリーマン空間 (H_R) に焼き直すと、

$$H_E = H_R = H_{normal} + H_{lateral} \quad (3)$$

と変換でき、曲面に対して垂直方向 (H_{normal}) と横方向 ($H_{lateral}$) のハミルトン演算子に分けることができる。いま曲面上を動く電子の運動に注目しているの、横方向のみのハミルトン演算子だけ考えれば良い。ハミルトン演算子 $H_{lateral}$ は、ある曲線座標系 (q^1, q^2) を用いて、

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{1}{\sqrt{g}} \sum_{i,j=1}^2 \frac{\partial}{\partial q^i} \left(\sqrt{g} g^{ij} \frac{\partial}{\partial q^j} \right) + (h^2 - k) \right] \quad (4)$$

で与えられる²⁴⁾。ここで、 m^* は電子の有効質量、 g^{ij} は行列 $[g_{ij}]$ の逆行列成分、 g は行列 $[g_{ij}]$ の行列式を表

す。 h と k はそれぞれ曲面の平均曲率とガウス曲率を表し、計量テンソル g_{ij} の関数でもある。したがって、曲面の形状が決まれば、その形状を記述する計量テンソル g_{ij} が決まり、(4)式のハミルトン演算子が一意に決まることになる。上記ハミルトン演算子の[]内の第1項は、通常のシュレディンガー方程式でお目にかかるラプラス演算子 Δ の極座標表示と同じで、曲線座標系を平面系に逆変換しても現れるもので、系の曲面とは直接関係しない。これに対して、第2項は $(h^2 - k)$ で表される新しいスカラーポテンシャル項で、曲面の幾何曲率が誘起するポテンシャルである。このポテンシャルが物性に影響を与えるかどうか理論的研究が数多く報告されているが^{25~34)}、実験的検証は調べる限りにおいて報告されていない。

3. 1次元エキゾチックナノカーボン

3.1 理論予想

ピーナッツ型フラーレンポリマーが1D金属である場合、Fig. 3に示すように、電子はフェルミ液体挙動（フェルミ分布関数に従う）を示さず、代わりに朝永・ラッティンジャー液体（Tomonaga-Luttinger Liquid: TLL）として振る舞うことが理論的に予想されている³⁵⁾。この場合、光電子スペクトル形状はエネルギーや温度に対してべき乗（power-law）則を示し、そのTLL指数 α は1未満になる。

たとえば、金属的性質を示す単層ナノチューブ（SWCNTs）の場合、光電子スペクトル形状はエネルギーおよび温度に対してべき乗則を示し、そのTLL指数 α の値は理論予想値（0.5）³⁶⁾とほぼ同じ値であることが報告されている³⁷⁾。

さて、(4)式のハミルトン演算子を使って、Fig. 2の自由電子系の電子状態密度 $n(\omega)$ を求めると次式が得られる¹³⁾。

Fig. 3. (color online). Schematic illustration of a power-law dependence of electron density-of-states on binding energy for 1D metal.

$$n(\omega) \propto |\hbar\omega - E_F|^\alpha$$

$$\alpha = \frac{K + K^{-1}}{2} - 1 \quad (5)$$

ここで、TLL 指数 α は電子間相互作用の強さを表すTLL パラメーター K (>0) により決まる。詳細は文献13)を参照されたい。

Fig. 4に結果を示す。 $\delta r = 0$ （凹凸が無いストレートチューブ）のとき、TLL 指数 α の値が0.5になるように種々のパラメーターを調整してある。 δr の値を大きくしていくと、すなわち、凹凸の度合い（曲率）を大きくしていくと、TLL 指数 α の値が単調に増加することがわかる。この増加の原因は、(4)式の右辺第2項の曲率ポテンシャル項によるものである。

3.2 光電子スペクトル

銅基板上に作製したピーナッツ型フラーレンポリマー膜（膜厚 20 nm 程度）の E_F 近傍における *in situ* 高分解能（エネルギー分解能：12 meV）光電子スペクトルの

Fig. 4. (color online). Plot of TLL exponent α as a function of the radial modulation degree δr .

Fig. 5. (color online). Temperature dependence of the photoemission spectra of a 1D uneven peanut-shaped C_{60} polymer in the vicinity of the Fermi level (E_F) [Ref. 18)].

温度依存性 (30~350 K) を Fig. 5 に示す。実験条件の詳細については、紙面の関係で割愛したので、詳細は文献 18) を参照されたい。

350 K では、熱的分布による影響のため、スペクトルがフェルミ端 (E_F) を横切っているのに対して、30 K では、熱的分布の影響がほとんどなくなり、スペクトルが束縛エネルギーに対してフェルミ端からベキ乗則に従った依存性を示すことがわかる。TLL 指数 α を求めるために、エネルギーおよび温度と状態密度に関して、log-log プロットした結果を Fig. 6 に示す。

SWCNTs 同様に、エネルギーと温度に対してベキ乗則を示したことから、ピーナツ型フラーレンポリマーは 1D 金属であり、その TLL 指数 α の値は約 0.6 であることが得られた¹⁸⁾。1D 周期的凹凸ピーナツ型構造 (Fig. 1) の凹凸度 δr は *in situ* 赤外分光スペクトルと第一原理計算から 0.14 nm である。Fig. 4 に示すように、 $\alpha=0.6$ を与える凹凸度は $\delta r=0.16$ nm であることから、光電子分光の結果と理論予測結果とは大変良い一致を示すことがわかる。

Fig. 6. (color online). The power law dependence of the PES spectral function shown in Fig. 2 on the binding energy (a) and temperature (b) [Ref. 18)].

Fig. 7. (color online). The effective charge of P08 C₁₂₀ isomer obtained using GAUSSIAN03 [Ref. 18)].

TLL 指数 α は周期的に変調された外部電場に対しても変化することが報告されている³⁸⁾。この系では外部電場はもちろん無いが、ポリマー内での分極による内部電場が指数 α に影響する可能性がある。そこで、ポリマー内の内部電場を見積もるために、実際の炭素原子のネットワーク構造の凹凸周期構造の節面に近い P08 の C₁₂₀ 構造異性体 (一般化 Stone-Wales 転移により得られる 24 個の C₁₂₀ 安定構造異性体³⁹⁾ の一つ) の第一原理計算した結果を Fig. 7 に示す¹⁸⁾。電荷の偏りは、 ± 0.05 程度とほとんど分極していないことから、この 1D 周期的凹凸曲面構造においても同程度の分極しか起こっていないと考えて差し支えない。この程度の分極による周期的電場は大変小さく、TLL の α の値を変化させることはできない (数 10 eV 必要)³⁸⁾。

以上の結果から、1D 周期的凹凸曲面構造を有するピーナツ型フラーレンポリマー (1D エキゾチックナノカーボン) の光電子分光から、50 年以上前に理論予測されてきた電子に対するリーマン幾何学効果を初めて実証することに成功したと筆者らは考えている。

4. ま と め

本稿では、幾何学的な観点でこれまでにない新しいナノカーボン同素体としての 1D 金属ピーナツ型フラーレンポリマーについて筆者らの最近の研究成果を紹介した。電子物性では、1 次元金属である Tomonaga-Luttinger 液体 (TLL) 挙動を示すとともに、TLL 指数の値が周期的凹凸曲面構造に起因する曲率が誘起するポテンシャルにより増加することが初めて明らかになった。また、紙面の関係で割愛したが、光学物性では 1D 金属の特徴であるパリエルス転移と良く似た挙動を示す反面、転移温度で緩和時間が発散を示さないなど曲面効果と関係があるかどうか、さらに、電子輸送特性では低温領域における可変領域ホッピング伝導機構の解明など、幾何曲率と電子物性との相関関係の解明が多いに期待される (数学的アプローチについては本誌小谷氏の解説を参照されたい)。

曲面量子物性理論によると、2 次元凹凸周期構造をもつ半導体では低温領域でウムクラップ過程 (この場合、フォノン同士の散乱ではなく電子同士の散乱) による抵抗増大が予測されている⁴⁰⁾。筆者らがこれまで研究している光重合フラーレンポリマーは 2 次元周期的凹凸構造 (Fig. 8 参照) をもつ半導体と見なすことができ^{41~46)}、曲面量子系として取り扱えることが期待できる。1D 金属ピーナツ型フラーレンポリマーとともに、電子輸送特性に対する曲率効果の実証が急がれる。

J.W. Milnor (1962 年フィールズ賞受賞) は、1956 年

Fig. 8. (color online). Schematic illustration of two-dimensional semiconducting dumbbell-shaped photopolymerized C_{60} polymer.

に7次元球面 (seven-hold spherical surface) には位相同相であるが微分同相ではない異なる7次元球面があることを示し, “エキゾチック球面” (exotic spherical surface) と名付けた⁴⁷⁾。電子の運動エネルギー項は微分演算子で表され, リーマン空間で取り扱うことにより1D周期的凹凸構造に沿ったラプラス演算子に現れる曲率項をもつ1Dピーナツ型ナノカーボン⁴⁸⁾は, 曲率ポテンシャルを有しないこれまでのナノカーボンとは異なるという意味で, 筆者らは“エキゾチックナノカーボン” (exotic-nanocarbon) と呼んでいる。

1D周期的凹凸曲面構造だけでなく2次元凸凹周期構造, リング構造, 捻れ構造, Mackay結晶 (Table 1参照) など, リーマン空間の量子系として取り扱うことで初めて理解できる物質群 (物性理論の詳細については本誌島氏の解説を参照されたい) の今後の発見は, 現代幾何学と物質科学の新しい学術領域を切り開くものであり, 今後の発展に大いに期待したい。

最近, 一見無関係と思われていた現代数学が自然科学と密接に関係し, 新しい学際分野が期待されている。たとえば, 素数に関するゼータ関数の非自明なゼロ点の分布式 (リーマン大予想) が原子核のエネルギー間隔を表す式と一致することが偶然発見され, 素数と核物理現象との関連性が指摘されている。また, 8元数 (8種類の実数単位元で表される数) が超ひも理論を解き明かす最も有力な手法として期待されている。

このように, 現代数学とサイエンスとの新たな融合領域はこれからも我々の探究心に刺激を与えてくれるものと筆者は期待している。

謝 辞

本稿で紹介した研究成果は, 伊藤孝寛博士 (名古屋大学), 島弘幸博士 (山梨大学), 吉岡英生博士 (奈良女子大学), 木村真一博士 (分子科学研究所) との共同研究による。また, 文部科学省新学術研究領域 (No. 21200032) の助成により行われた。

文 献

- 1) A. Einstein : Ann. Phys. **49**, 769 (1916).
- 2) F.W. Dyson, A.S. Eddington and C. Davidson : Philos. Trans. Royal Soc. London **220A**, 291 (1920).
- 3) B.S. DeWitt : Phys. Rev. **85**, 653 (1952).
- 4) Y. Aharonov and D. Bohm : Phys. Rev. **115**, 485 (1959).
- 5) A. Tonomura, N. Osakabe, T. Matsuda, T. Kawasaki, J. Endo, S. Yano and H. Yamada : Phys. Rev. Lett. **56**, 792 (1986).
- 6) J. Onoe, T. Nakayama, M. Aono and T. Hara : Appl. Phys. Lett. **82**, 595 (2003).
- 7) J. Onoe, A. Nakao and A. Hida : Appl. Phys. Lett. **85**, 2741 (2004).
- 8) T.A. Beu, J. Onoe and A. Hida : Phys. Rev. B **72**, 155416 (2005).
- 9) S. Ueda, K. Ohno, Y. Noguchi, S. Ishii and J. Onoe : J. Phys. Chem. B **110**, 22374 (2006).
- 10) T.A. Beu and J. Onoe : Phys. Rev. B **74**, 195426 (2006).
- 11) J. Onoe, T. Itoh, S. Kimura, K. Ohno, Y. Noguchi and S. Ueda : Phys. Rev. B **75**, 233410 (2007).
- 12) Y. Toda, S. Ryuzaki and J. Onoe : Appl. Phys. Lett. **92**, 094102 (2008).
- 13) H. Shima, H. Yoshioka and J. Onoe : Phys. Rev. B **79**, 201401 (R) (2009).
- 14) A. Takashima, J. Onoe and T. Nishii : J. Appl. Phys. **108**, 033514 (2010).
- 15) J. Onoe, A. Takashima and Y. Toda : Appl. Phys. Lett. **97**, 241911 (2010).
- 16) J. Onoe, T. Ito, S. Kimura, H. Shima, Y. Toda and H. Yoshioka : Fullerene, Nanotubes, and Carbon Nanostructures **20**, 1 (2012).
- 17) J. Onoe, A. Takashima, S. Ono, H. Shima and T. Nishii : J. Phys. : Condens. Matter **24**, 175405 (2012).
- 18) J. Onoe, T. Ito, H. Shima, H. Yoshioka and S. Kimura : EPL (Europhys. Lett.) **98**, 27001 (2012).
- 19) 曲面上の点Pを通過する様々な曲線でその曲面を切断した時, 切り口に現れる曲線の曲率の最大値と最小値の積を「点Pにおけるガウス曲率」と定義する。
- 20) A.L. Mackay and H. Terrones : Nature **352**, 762 (1991).
- 21) N. Park, M. Yoon, S. Berber, J. Ihm, E. Osawa and D. Tomanek : Phys. Rev. Lett. **91**, 237204 (2003).
- 22) たとえば, 特集号「曲面量子系のサイエンス」, 表面科学 **30** (12), (2009).
- 23) たとえば, 尾上 順: “量子論の基礎から学べる量子化学” (近代科学社, 2012).
- 24) R.C.T. Da Costa : Phys. Rev. A **23**, 1982 (1981).
- 25) G. Cantele, D. Ninno and G. Iadonisi : Phys. Rev. B **61**, 13730 (2000).
- 26) H. Aoki, M. Koshino, D. Takeda, H. Morise and K. Kuroki : Phys. Rev. B **65**, 035102 (2001).
- 27) M. Encinosa and L. Mott : Phys. Rev. A **68**, 014102 (2003).
- 28) A.V. Chaplik and R.H. Blick : New J. Phys. **6**, 33 (2004).
- 29) N. Fujita and O. Terasaki : Phys. Rev. B **72**, 085459 (2005).

- (2005).
- 30) M. Koshino and H. Aoki : Phys. Rev. B **71**, 073405 (2005).
 - 31) A. Marchi, S. Reggiani, M. Rudan and A. Bertoni : Phys. Rev. B **72**, 035403 (2005).
 - 32) J. Gravesen and M. Willatzen : Phys. Rev. A **72**, 032108 (2005).
 - 33) B. Jensen : Phys. Rev. A **80**, 022101 (2009).
 - 34) G. Cuoghi, G. Ferrari and A. Bertoni : Phys. Rev. B **79**, 073410 (2009).
 - 35) J. Voit : Rep. Prog. Phys. **57**, 977 (1994).
 - 36) H. Yoshioka : Physica E **18**, 212 (2003).
 - 37) H. Ishii, H. Kataura, H. Shiozawa, H. Yoshioka, H. Otsubo, Y. Takayama, T. Miyahara, S. Suzuki, Y. Achiba, M. Nakatake, T. Narimura, M. Higashiguchi, K. Shimada, H. Namatame and M. Taniguchi : Nature **426**, 540 (2003).
 - 38) H. Shima, S. Ono and H. Yoshioka : Eur. Phys. J. B **78**, 481 (2010).
 - 39) H. Ueno, S. Osawa, E. Osawa and K. Takeuchi : Fullerene Sci. Technol. **6**, 319 (1998).
 - 40) S. Ono and H. Shima : Phys. Rev. B **79**, 235407 (2009).
 - 41) J. Onoe and K. Takeuchi : Phys. Rev. B **54**, 6167 (1996).
 - 42) J. Onoe, A. Nakao and K. Takeuchi : Phys. Rev. B **55**, 10051 (1997).
 - 43) J. Onoe and K. Takeuchi : Phys. Rev. Lett. **79**, 2987 (1997).
 - 44) K. Esfarjani, Y. Hashi, J. Onoe, K. Takeuchi and Y. Kawazoe : Phys. Rev. B **57**, 228 (1998).
 - 45) T. Nakayama, J. Onoe, K. Nakatsuji, J. Nakamura, K. Takeuchi and M. Aono : Surf. Rev. Lett. **6**, 1073 (1999).
 - 46) J. Onoe, T. Nakayama, M. Aono and T. Hara : J. Appl. Phys. **96**, 443 (2004).
 - 47) J.W. Milnor : Ann. Math. **64**, 399 (1956).