

一次元有限鎖の励起状態

東北大・理 福山 秀敏

ポリエン ($C_{2n}H_{2n+2}$) をはじめとする炭化水素鎖の π 電子の励起状態は、古くから実験及び理論両面からいろいろ調べられている。¹⁾ その大きな理由は、系が簡単であり理論の正否を論ずるのに最も適しているからである。数年前までは、電子間のクーロン相互作用をハートリー・フォック近似で取り扱う分子場理論で本質的には全て理解できるという考えが常識であり、確立された事と受け取られていた。この理論の範囲では、必ず、「励起状態のうちでエネルギー最低の状態は、全スピン $S=0$ である。即ち、基底状態から光の吸収で遷移出来る。」であることが示せる。しかし、1972年 Hudson と Kohler²⁾ は極低温での光放出の実験から、 $S=0$ の励起状態の下に、光では禁止された $S=0$ の状態が存在するを見出し、従来の量子化学での常識をゆるがす大きな問題を提起した。この実験を理論的に説明する試みは最初 Schulten と Karplus³⁾ によってなされた。彼等は、従来考慮されなかった状態を含めて有限系の励起スペクトルを近似的に求め、実験を説明出来ることを示した。この考えは、後に Schulten-Ohmine (大峰) - Karplus⁴⁾ によって発展された。この二つの研究の要点は、分子場近似で無視されていた電子間相関を考慮してはじめて実験が説明できるということである。この電子相関の性質をより良く理解するために Ohmine と著者は、フタジエン (C_4H_6) ヘキサトリエン (C_6H_8) の場合を想定して励起スペクトルを計算機で数値的に正しく求め、その物理的性質を調べた。モデルは、通常用いられる Pariser-Parr-Pople (PPP) のハミルトニアン¹⁾ で、得られた主な結果を次に示す。

- (1) 電子間相互作用のエネルギーの距離依存性としてしばしば用いられる Ohno の式及び Mataga-Nishimoto の式いずれを用いても、基底状態より光禁止の $S=0$ の状態が、光許容の $S=0$ の励起状態より低い励起エネルギーをもつ。
- (2) 光禁止の $S=0$ の状態は、 $S=0$ の反強磁性的な基底状態でとなり合う 2つの電子のスピンを同時に逆転した状態、即ち、2つの局在したスピン波が励起した状態に対応する。

- (3) 低い励起状態のエネルギーは、長距離相互作用である Ohno 或いは Mataga-Nishimoto の式の代りに、ハバート型の短距離力を仮定しても十分定量的に再現出来る。

参 考 文 献

- 1) 例えば L. Salem "The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems" W.A. Benjamin (New York, 1966)
B. S. Hudson and B. E. Kohler. Chem. Phys. Lett. 14 299 (1972).
K. Schulten and M. Karplus, Chem. Phys. Lett. 14 305 (1972).
K. Schulten. I. Ohmine and M. Karplus, J. Chem. Phys.

Resonance Broadening 効果の 取り扱いの改良について

東北大・理 遠 藤 光 宏
渡 部 三 雄

無秩序系の電子相関の問題、特に Mott 転移の問題は、良く知られた半導体中の不純物帯の問題や、最近注目されている臨界点近傍に於ける液体金属^{2),3)} Na-Ar, Cu-Ar 等 - 稀ガス混合体⁴⁾ 等で見出された金属 - 絶縁体転移と関連して興味を持たれている。我々はこの問題を Hubbard 理論を無秩序系(置換型及び構造型それぞれについて)に拡張することにより調べてきた。⁵⁾ ただし、これらの論文では、合金の CPA による取り扱いがそのまま適用できる。いわゆる Spin disorder 効果のみを考慮し、Hubbard 理論に含まれるもう一つの重要な効果 - resonance broadening 効果を無視している。resonance broadening 効果については Hubbard が行なったと同じ近似(Hubbard III 近似)の範囲では CPA の形で取り扱えることが知られており^{6),7)} 無秩序系への拡張も容易であり、この効果が、Spin disorder 効果だけから得られた結果にかなり重要