

Green 関数法による π 電子理論

岡山大学・理学部 富 島 康 雄

場の理論において有用であった Green 関数の方法を，分子内多電子系（ここでは共役分子の π 電子系）に応用する試みが，J. Linderberg¹⁾ を中心として発展しつつある。

理論はまだ未完成で，はっきりと打出された効能と言えるものは少ないようである。しかし，本来多体問題である分子理論で，この種の議論は何か新しい知見を我々に与える可能性をひめているように思われる。

ここでは，まだ彼等の理論をご存知でない方々のために，簡単にその方法を御紹介しよう。オリジナルな部分は全くないし，また筆者の不勉強のために誤解もあるかもしれないことを，あらかじめおことわりしておく。

§.1 Single Particle Propagator

π 電子の場の演算子 $\psi(x)$ が atomic spin orbital $u_{r\mu}(x)$ (atom r , spin μ) で展開できると仮定する。すなわち

$$\psi(x) = \sum_r u_{r\mu}(x) a_{r\mu} \quad (1.1)$$

$a_{r\mu}$, $a_{r\mu}^+$ は spin orbital (r, μ) の電子に対する消滅および生成演算子であって，変換関係

$$[a_{r\mu}, a_{s\mu'}^+]_+ = \delta_{rs} \delta_{\mu\mu'} \quad (1.2)$$

$$[a_{r\mu}, a_{s\mu'}]_+ = [a_{r\mu}^+, a_{s\mu'}^+]_+ = 0$$

を満足する。

さて，Pariser-Parr-Pople 近似を用いれば， π 電子系の Hamiltonian は次の形に書ける。

$$H(\text{PPP}) = \sum_r \alpha_r n_{r\mu} + \sum' \beta_{rs} a_{r\mu}^+ a_{s\mu} + \frac{1}{2} \sum' r_{rs} n_{r\mu} n_{s\mu}$$
$$n_{r\mu} = a_{r\mu}^+ a_{r\mu}, \quad (1.3)$$

ここに α_r , β_{rs} はそれぞれ Coulomb 積分, 共鳴積分を, r_{rs} は r および s 原子上の π 電子間の Coulomb 反撥を表わす。

1 体 Green 関数は

$$G_{rs}(t-t') = -i \langle T a_{r\mu}(t) a_{s\mu}^+(t') \rangle \quad (1.4)$$

で定義される。ここに $a_{r\mu}(t)$, $a_{s\mu}^+(t')$ は Heisenberg 表示の演算子で, T は Time ordering operator である。式 (1.4) の Fourier 変換を

$$G_{rs}(E) \equiv \ll a_{r\mu}; a_{s\mu}^+ \gg_E = \int_{-\infty}^{\infty} G_{rs}(t) e^{iEt} dt \quad (1.5)$$

と書くことにする。この $G_{rs}(E)$ の simple pole が elementary excitation のエネルギーを与えることはよく知られている。²⁾

$G_{rs}(t)$ のみたす運動方程式の Fourier 変換から次式が導かれる。³⁾

$$EG_{rs}(E) = \langle [a_{r\mu} a_{s\mu}^+]_+ \rangle + \ll [a_{r\mu}, H]; a_{s\mu}^+ \gg_E \quad (1.5)$$

直ちにわかるように, 右辺第 2 項は 2 体の Green 関数を含むから, これを定めるために (1.5) に類似の式を書き下すと, そこには更に多体の Green 関数が現われる。かくして無限につながった鎖状の方程式系が得られる。実際にこの方程式を解くためには, この無限の鎖をどこかで断ち切らねばならない。この decoupling を系統的に行なうため, Linderberg は次のような工夫をした。

今, 次式で定義される別の operator $b_{r\mu}$ を導入する。

$$b_{r\mu} = z_r (n_{r-\mu} - \langle n_{r-\mu} \rangle) a_{r\mu} \quad (1.6)$$

$$z_r = [\langle n_{r-\mu} \rangle (1 - \langle n_{r-\mu} \rangle)]^{-1/2} \quad (1.7)$$

$a_{r\mu}$ が atom r の位置から spin μ の電子を消す演算子であるのに対し, $b_{r\mu}$ は atom r が “ionic” であるが “covalent” であるかの相対的な重みに関して, $a_{r\mu}$ と同様な効果を持つと考えることができる。また $b_{r\mu}$ の交換に対しては, 次の関係が成立する。

$$\begin{aligned} \langle [a_{s\mu'}^+, b_{r\mu}]_+ \rangle &= 0 \\ \langle [b_{s\mu'}^+, b_{r\mu}]_+ \rangle &= \delta_{\mu\mu'} \delta_{rs} \end{aligned} \quad (1.8)$$

別の形の Green 関数 $K_{rs}(t)$;

$$K_{rs}(t-t') = -i \langle T b_{r\mu}(t) a_{s\mu}^+(t') \rangle \quad (1.9)$$

を導入すると, $K_{rs}(t)$ の Fourier 変換 $K_{rs}(E)$ の満足する方程式は(1.5)と同様に

$$E K_{rs}(E) = \langle [b_{r\mu} a_{s\mu}^+]_+ \rangle + \langle\langle [b_{r\mu}, H]; a_{s\mu} \rangle\rangle_E \quad (1.10)$$

である。

原子がお互にはなれてしまった極限で, $a_{r\mu}$ $b_{r\mu}$ が独立でフェルミ演算子の完全系を作ることから, 今問題にしている系の任意の Fermi operator も $a_{r\mu}$, $b_{r\mu}$ の線型結合で近似できるものと仮定する。すなわち任意の演算子 X は

$$X = \sum_{r,\mu} \{ \langle [a_{r\mu}^+ X]_+ \rangle a_{r\mu} + \langle [b_{r\mu}^+, X]_+ \rangle b_{r\mu} \} \quad (1.11)$$

で表わせるものとする。

この仮定の下に, 方程式(1.5)および(1.9)は次の行列形式にまとめることができる。

$$\begin{pmatrix} E1 - \mathbf{f}, & -\mathbf{I} \\ -\mathbf{I}^+, & E1 - \hat{\mathbf{f}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{G}(E) \\ \mathbf{K}(E) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.12)$$

ただし, 行列 $\mathbf{f} \equiv (f_{rs})$, $\mathbf{I} \equiv (I_{rs})$, $\hat{\mathbf{f}} \equiv (\hat{f}_{rs})$ の行列要素は

$$\begin{aligned} f_{rs} &= \langle [[a_{r\mu}, H], a_{s\mu}^+]_+ \rangle \\ I_{rs} &= \langle [[a_{r\mu}, H], b_{s\mu}^+]_+ \rangle \\ \hat{f}_{rs} &= \langle [[b_{r\mu}, H], b_{s\mu}^+]_+ \rangle \end{aligned} \quad (1.13)$$

で与えられる。

次の節に示されるように、行列要素 f_{rs} etc は Green 関数 G_{rs} を用いて表わすことができるから式 (1.12) は H-F と同様、あるいは更に複雑な自己無どう着な要求を持った方程式である。

これを解くには、まず (1.12) の右辺を 0 とおいた次の homogeneous equation を解くのが便利である。

$$\epsilon_k \begin{pmatrix} u_k \\ v_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f & I \\ I^+ & \hat{f} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_k \\ v_k \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

ただし、 $u_k^+ u_{k'} + v_k^+ v_{k'} = \delta_{kk'}$.

この方程式の固有ベクトルから elementary excitation operator $A_{k\mu}$

$$A_{k\mu} = \sum_r (u_{kr}^+ a_{r\mu} + v_{kr}^+ b_{r\mu}) \quad (1.15)$$

を定義する。 $A_{k\mu}$ は $a_{r\mu}$, $b_{r\mu}$ と等価で、実際 $a_{r\mu}$ etc. は $A_{k\mu}$ を用いて書くことができる。

$$a_{r\mu} = \sum_k u_{rk} A_{k\mu} \quad (1.16)$$

$$b_{r\mu} = \sum_k v_{rk} A_{k\mu}$$

また

$$\ll [[A_{k\mu}, H], A_{k'\mu'}^+]_+ \gg = \epsilon_k \delta_{kk'} \delta_{\mu\mu'} \quad (1.17)$$

および

$$(E - \epsilon_k) \ll A_{k\mu} ; A_{k'\mu'}^+ \gg_E = \delta_{kk'} \quad (1.18)$$

がなりたつ。

式 (1.16) および (1.18) から Green 関数 $G_{rs}(E)$ が

$$\begin{aligned} G_{rs}(E) &= \sum_{kk'} u_{rk} u_{k's}^+ \ll A_{k\mu} ; A_{k'\mu}^+ \gg_E \\ &= \sum_k \frac{u_{rk} u_{ks}^+}{E - \epsilon_k - i\delta \operatorname{sgn}(\epsilon_f - \epsilon_k)} \quad (\delta > 0) \quad (1.19) \end{aligned}$$

と求められる。分母の infinitesimal imaginary part $i\delta \operatorname{sgn}(\epsilon_f - \epsilon_k)$ は $G_{rs}(E)$ の Fourier 逆変換が境界条件をみたす必要のためつけた。Green 関数の pole が系の elementary excitation のエネルギーを与えるから、 ϵ_k は π 電子系のそれを表わしている。また ϵ_f は系が基底状態で持つ電子数によってきまる。

電子数は Green 関数を用いると

$$N = \sum_{r\mu} \langle n_{r\mu} \rangle = 2 \sum_r (2\pi i)^{-1} \int_C dE G_{rr}(E) \quad (1.20)$$

と表わされる。ここに C は複素 E 平面で $E < \epsilon_f$ なる実軸部分を含む閉じた Contour で Coulson⁴⁾ が用いたものと同じである。(1.19) を用いて書き直すと、

$$N = 2 \sum_r \sum_{(k)} |u_{rk}|^2 \quad (1.21)$$

$\sum_{(k)}$ は $\epsilon_k < \epsilon_f$ なる k にわたる和を表わす。

最後に、基底状態の全エネルギーおよび Bond order を Green 関数を用いて書いておく。

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle H \rangle \\ &= (2\pi i)^{-1} \int_C dE \sum_{rs} [(\alpha_r + E) \delta_{rs} + \beta_{rs}] G_{sr}(E) \\ &= \sum_{rs} \sum_{(k)} [(\alpha_r + \epsilon_k) \delta_{rs} + \beta_{rs}] u_{sk} u_{kr}^+ \quad (1.22) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{rs} &= \frac{1}{2} \frac{\partial E_0}{\partial \beta_{rs}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \langle a_{r\mu}^+ a_{s\mu} + a_{s\mu}^+ a_{r\mu} \rangle \\ &= (\pi i)^{-1} \int_C dE G_{sr}(E) \quad (1.23) \end{aligned}$$

§ 2 Linear Chain への応用

N 個の原子からなる環状の even alternant hydrocarbon については、前述の計算が比較的簡単である。

まず 2 中心積分 r_{rs} を 0 と仮定する。 r_{rs} は常に小さな因子と組合わさ

れて現われるから、これはさほど重大な仮定ではない。また f および $\hat{f}$ に共通な diagonal element を ε_f とおくと、level ε_k は ε_f を中心として上下に対になっていることが、式 (1.14) からわかる。そこで ε_f をエネルギーの原点にえらぶと、すべての行列要素は非常に簡単になって

$$\left. \begin{aligned} f_{rs} &= \beta & rs \text{ neighbors} \\ &= 0 & \text{otherwise} \\ I_{rs} &= I \delta_{rs} = \frac{1}{2} r_{rr} \delta_{rs} \\ \hat{f}_{rs} &= \lambda \beta & rs \text{ neighbors} \\ &= 0 & \text{otherwise} \\ \lambda &= -12 g_{rs}^2 / (1 - 4 k_{ss}^2) & rs \text{ neighbors} \end{aligned} \right\} \quad (2.1)$$

となる。ここに

$$\begin{aligned} g_{rs} &= (2\pi i)^{-1} \int_C dE G_{rs}(E) \\ &= \sum_{(k)} u_{rk} u_{ks}^+, \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} k_{rs} &= (2\pi i)^{-1} \int_C dE K_{rs}(E) \\ &= \sum_{(k)} v_{rk} u_{ks}^+. \end{aligned} \quad (2.3)$$

固有値問題 (1.14) をとくために、 u_{rk} , v_{rk} に次の形を仮定する。

$$\begin{aligned} (N)^{\frac{1}{2}} u_{rk} &= \cos \theta \exp(i \phi_k r) \\ (N)^{\frac{1}{2}} v_{rk} &= \cos \theta \exp(i \phi_k r) \end{aligned} \quad (2.4)$$

periodicity の要求

$$u_{rk} = u_{r+Nk}, \quad v_{rk} = v_{r+Nk} \quad (2.5)$$

から、

$$\phi_k = \frac{2\pi}{N} k$$

である。そこで式 (1.14) は次の方程式に帰着する。

$$\begin{aligned} (\epsilon_k - 2\beta \cos \phi_k) \cos \theta &= I \sin \theta \\ (\epsilon_k - 2\lambda \beta \cos \phi_k) \sin \theta &= I \cos \theta \end{aligned} \quad (2.6)$$

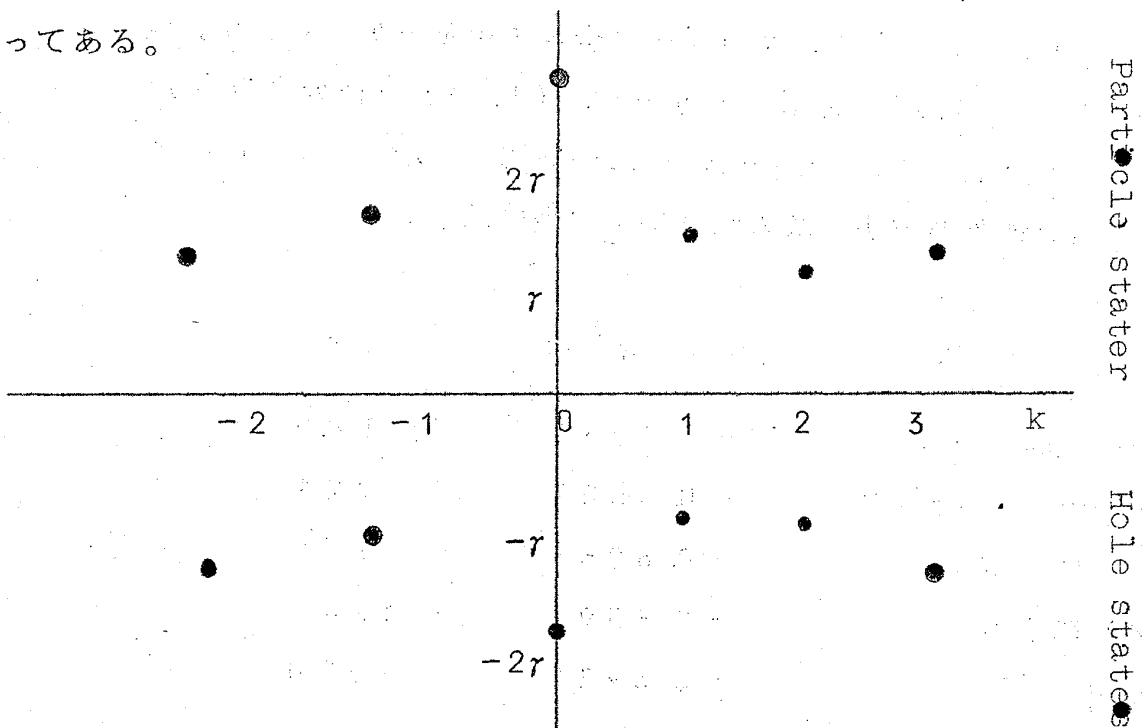
これから

$$\begin{aligned} \epsilon_k &= (1+\lambda) \beta \cos(2\pi k/N) \pm [I^2 + (1-\lambda)^2 \beta^2 \cos^2(2\pi k/N)]^{\frac{1}{2}}, \\ k &= -\frac{N}{2} + 1, -\frac{N}{2} + 2, \dots, \frac{N}{2} - 1, \frac{N}{2}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

正号は particle state, 負号は hole state を表わす。

逆に (2.7) (2.6) (2.4) から u_{rk} , v_{rk} を求めれば, (2.1) の最後の式を用いて λ を決定することができる。 ϵ_k は λ に depend するなら, これらは self-consistent に求められなければならない。 $N \geq 6$ に対し $-1.5 < \lambda < -1.216$ であることが結論されている。

Benzene ($N=6$) に対する結果を第1図にしめす。ここで $\beta/r = -0.6$ ととってある。



第 1 図

simple MO 理論では, $k = -1, 0, 1$ に対する particle state (7 electron state) と, $k = 2, 3, -2$ に対する hole state (5 electron state) は現われない。

Molecular orbital の field operator $a_{k\mu}$;

$$a_{k\mu} = 6^{-\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{r}} a_{\mathbf{r}\mu} \exp(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} / 6) \quad (2.8)$$

を用いて Green 関数を求めよう。次の関係はただちに証明できる。

$$\langle\langle a_{k\mu} ; a_{\mathbf{k}'\mu'}^+ \rangle\rangle_E = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\mu\mu'} G_{\mathbf{k}}(E) \quad (2.9)$$

$$G_{\mathbf{k}}(E) = \sum_{\mathbf{r}} |u_{\mathbf{r}\mathbf{k}}|^2 / (E - \epsilon_{\mathbf{k}}) \quad (2.10)$$

$$\sum_{\mathbf{r}} |u_{\mathbf{r}\mathbf{k}}|^2 = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{(1-\lambda)\beta \cos \frac{\pi}{3} k}{\sqrt{I^2 + (1-\lambda)^2 \beta^2 \cos^2 \frac{\pi}{3} k}} \right\} \quad (2.11)$$

Green 関数の residue すなわち $\sum_{\mathbf{r}} |u_{\mathbf{r}\mathbf{k}}|^2$ は $\epsilon_{\mathbf{k}}$ -state の intensity を表わすが, 計算の結果は, 上記の simple MO 理論で現われない level の intensity は非常によわいことをしめしている。

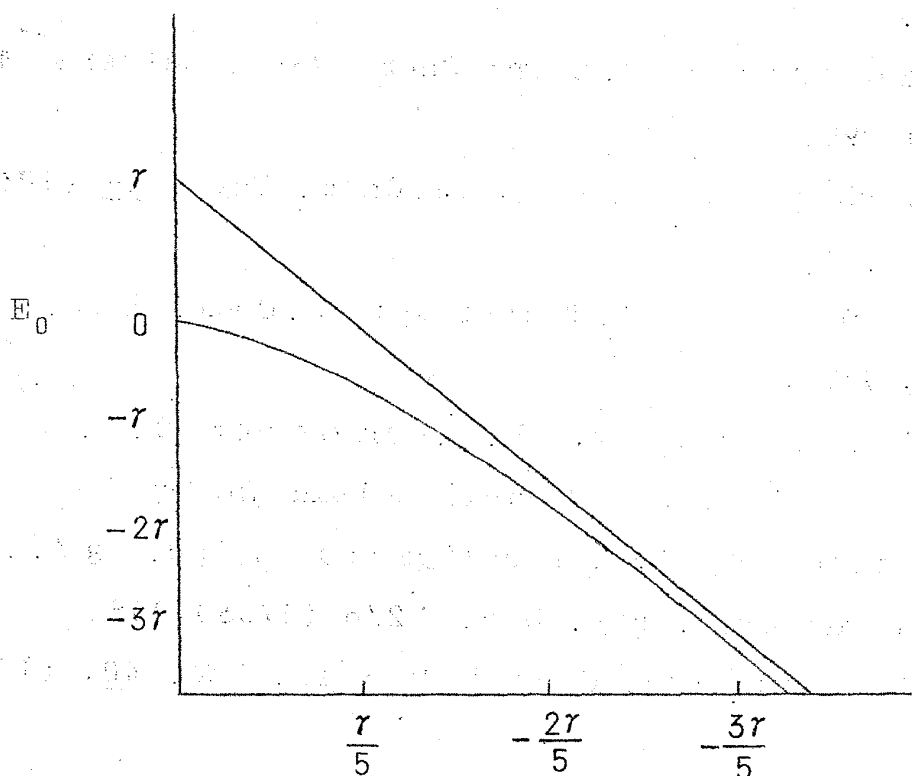
次に, 従来の理論との比較のため, π 電子系の全エネルギーを求めよう。全エネルギーの計算には, (1.22) を用いる方法と, (1.23) を積分する方法の2つが考えられる。無限の linear chain について, $|\beta/I| \ll 1$ におけるエネルギーの値を種々の方法で求めた結果を次表に示す。

方 法	$E_0 I / 2\beta^2 N$	%
One-parameter AMO	- 0.4053	58.5
Many-parameter AMO	- 0.5000	72.1
(1.23) による	- 0.6250	90.2
(1.22) による	- 0.8594	124.0
Hulthén	- 0.6931	100.0

2つの方法が異なる値を与えるのは, 行列要素 f_{rs} , etc. を求めるときの

近似がわるいためと彼等は考えている。このように、基底状態のエネルギーが unique に得られないことは、現在の段階での Green 関数法の大きな欠点の一つと言えるであろう。

しかし、Benzene についてのエネルギーを β/r を変数として図示すると第2図のようになり、 $\beta \rightarrow 0$ すなわち separated atom limit で正しい energy に収束する。これは simple MO ではえられなかった結果である。



第 2 図

§ 3 結 語

Green 関数法を分子に適用して満足な結果を得るためには、なおいくつかの難点がある。例えば基底状態のエネルギーがきちんと求められないのはその一つである。またいわゆる particle-hole type の励起状態の計算には前述の方法とはちがった別の近似法を工夫しなければならないであろう。

しかしながら、H-F 理論と同様な一つの scheme の下に、通常の MO 近似では取扱えない種々の問題にとりくめるのは、この方法の長所といえるのではなかろうか。

References.

- 1) J. Linderberg and Y. Öhrn; Proc. Roy. Soc. A285
(1965) 445.
Y. Öhrn and J. Linderberg; Phys. Rev. 139 (1965)
A1063.
J. Linderberg and Y. Öhrn; Chem. Phys. Letters 1
(1967) 295.
J. Linderberg and Y. Öhrn; J. Chem. Phys. 49 (1968)
719.
J. Linderberg and W. Thulstrup; J. Chem. Phys. 49
(1968) 710.
- 2) 例えば A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov and I. E. Dzyal-
oshinski; Method of Quantum Field Theory in
Statistical Physics. Prentice-Hall, Inc. § 7..
- 3) J. Hubbard; Proc. Roy. Soc. A276 (1963) 238.
- 4) C. A. Coulson; Proc. Cambridge Phil. Soc. 40, (1940)
201.