

化学反応における電子状態の不安定性

京大・理・物理 福 留 秀 雄

化学反応の過程において電子がどのように運動し、その分布がどのように再編されるか、という問題は化学反応の電子論的な理解における中心的な課題であるが、いまだに満足な解明が行なわれていない。ここでは、化学反応の過程において、核の配置の変化に伴って、電子の Hartree-Fock 基底状態に不安定性が生じ、“スピン密度波”を伴った新しい状態が反応の中間体において出現することを水素分子の置換反応、 $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ 、について示す。すなわち、化学反応における電子状態の再編は、固体物理で知られている Mott 転移¹⁾と同じ型の、電子の“相転移”を通じて生ずるのである。

一般に、電子の non-magnetic な Hartree-Fock 基底状態は次の行列が負の固有値を持つ時、Triplet の電子 — 空孔対の生成に対し不安定になる。²⁾

$$\langle ma | X | nb \rangle = (W_m - W_a) \delta_{mn} \delta_{ab} - \langle mn | ba \rangle - \langle m-b | -an \rangle \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに W_m, W_a はそれぞれ空および充満軌道の軌道エネルギーで

$$\langle mn | ba \rangle = \iint \frac{e^2}{r_{12}} \phi_m^*(x_1) \phi_n(x_1) \phi_b^*(x_2) \phi_a(x_2) d(x_1) d(x_2)$$

又 $-a$ は軌道 a の time reversed state である。

$$\phi_{-a} = \phi_a^*$$

1) 式は軌道エネルギーのギャップが電子 — 空孔対の Coulomb エネルギー $\langle mn | ba \rangle$ と交換エネルギー $\langle m-b | -an \rangle$ の和より小さくなる時に不安定性が生ずることを示している。

最初に水素分子の解離 $H_2 \rightarrow 2H$ において H 間の距離が大きくなると不安定性が生ずることを示そう。良く知られているように、通常の Hartree-Fock 基底状態のエネルギーは H 間距離 R に対し図 1 のように変化し、 $R \rightarrow \infty$ で 2 つの水素のエネルギーの和に収斂しない。又 Triplet 励起状態のエネルギー

福留秀雄

は R が大きくなると基底状態より低くなつてしまう。この良く知られた困難は、実は R が大きい時の non-magnetic な基底状態の不安定性に起因している。図 2 に示すように、 H_2 のエネルギー、ギャップは $R \rightarrow \infty$ で 0 になるが電子-空孔対の Coulomb エネルギーは 0 にならない。この場合に 1) 式を求めてみると

$$X = -(i|K|j) + (ii|jj) - (ii|ii) \dots (2)$$

となる。ここに水素原子 i, j の原子軌道を θ_i, θ_j として充満および空軌道が

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\theta_i + \theta_j) \\ \phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\theta_i - \theta_j) \end{aligned} \quad (\theta_i, \theta_j \text{ の重なりを無視})$$

で与えられることを用いてある。そして

$$(i|K|j) = \int \theta_i^* \left(\frac{p^2}{2m} + V \right) \theta_j d(x), \quad V: \text{核ポテンシャル}$$

$$(ii|jj) = \iint \frac{e^2}{r_{12}} |\theta_i(x_1)|^2 |\theta_j(x_2)|^2 d(x_1) d(x_2)$$

1 中心積分 $(ii|ii)$ は常数であるが、2 中心積分 $(ii|jj)$ および共鳴積分 $(i|K|j)$ は $R \rightarrow \infty$ で 0 になるので (2) 式は R の大きな所で負になり、不安定性が生じていることがわかる。

この場合、次のスピン密度波型の Hartree-Fock の新しい解が出現する。

図 1

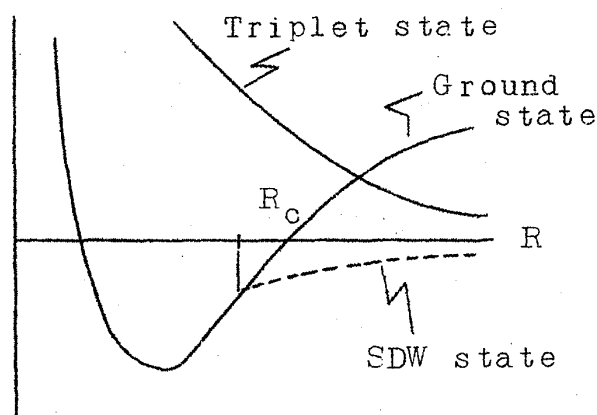
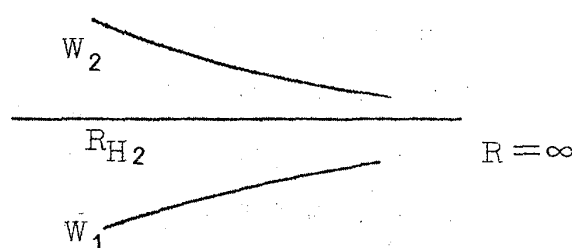


図 2



$$\begin{aligned}\phi_1^{\pm} &= \cos \lambda \phi_1 \pm \sin \lambda \phi_2 \\ \phi_2^{\pm} &= \cos \lambda \phi_2 \mp \sin \lambda \phi_1\end{aligned}\quad (3)$$

ここに ϕ^+ は up ϕ^- は down spin の電子の入る軌道を示す。そしてパラメータ λ は

$$\cos 2\lambda = -(i|K|j) / \{(ii|ii) - (ii|jj)\} \quad (4)$$

で与えられる。(4) より $R \rightarrow \infty$ で $\lambda \rightarrow \frac{\pi}{4}$ となり、軌道 (3) は

$$\phi_1^+ \rightarrow \theta_i, \quad \phi_1^- \rightarrow \theta_j$$

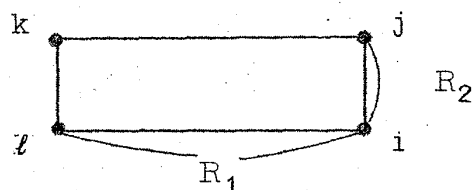
となり、2つの原子に正しく収斂する。そして新しい基底状態のエネルギーは

$$E_0' = E_0 - \{-(i|K|j) + (ii|jj) - (ii|ii)\}^2 / 2\{(ii|ii) - (ii|jj)\} \quad (5)$$

で与えられる。ここに E_0 は通常基底状態エネルギーである。図1に示してあるように、このエネルギーは $R \rightarrow \infty$ で2つの原子のエネルギーに正しく収斂する。

次に図3に示すような矩形配置を取りながら2つの水素分子が衝突し置換反応を起す場合を考える。この場合の通常 Hartree-Fock 軌道関数は

図 3



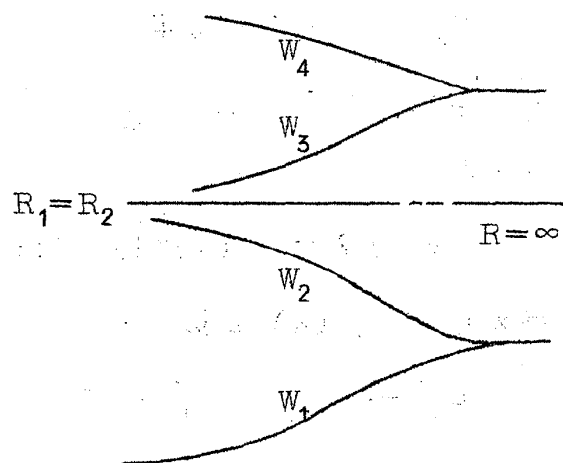
$$\begin{aligned}\phi_1 &= \frac{1}{2} (\theta_i + \theta_j + \theta_k + \theta_l) \\ \phi_2 &= \frac{1}{2} (\theta_i + \theta_j - \theta_k - \theta_l) \\ \phi_3 &= \frac{1}{2} (\theta_i - \theta_j - \theta_k + \theta_l) \\ \phi_4 &= \frac{1}{2} (\theta_i - \theta_j + \theta_k - \theta_l)\end{aligned}\quad \begin{array}{l} \} \text{ Occupied} \\ \\ \} \text{ Unoccupied} \end{array}$$

図4に示すように、2つの水素分子が接近すると、この系のエネルギー・ギャップは小さくなり、不安定性の生ずることが予想される。実際、行列 (1)

をこの場合について計算すると、

図 4

transitions $1 \rightarrow 4$ および
 $2 \rightarrow 3$ と $2 \rightarrow 4$ および $1 \rightarrow 3$ は、
 対称性のちがいから、それぞれの
 間に干渉が起らず、行列 (1) は
 2つの2行2列の行列に分裂する。
 そしてその行列の固有値が負とい
 う条件から、次の2つの不安定条
 件がえられる。

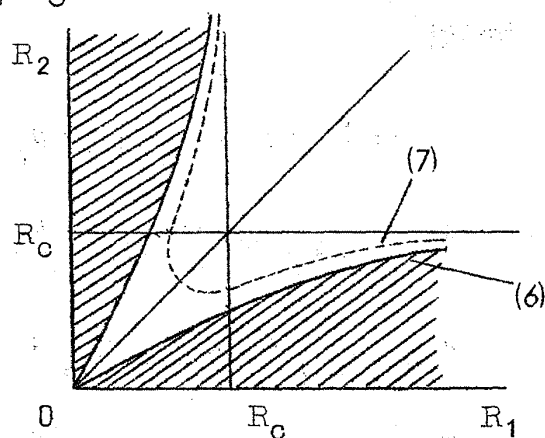


$$-(i|K|j) + (ii|jj) - \frac{1}{2}(ii|ii) - \frac{1}{2}(ii|kk) - \sqrt{\{(i|K|l)\}^2 + \frac{1}{4}\{(ii|ii) - (ii|kk)\}^2} \leq 0 \quad (6)$$

$$-(i|K|j) + (ii|jj) - \frac{1}{2}(ii|ii) - \frac{1}{2}(ii|ll) - \sqrt{\{(i|K|k)\}^2 + \frac{1}{4}\{(ii|ii) - (ii|ll)\}^2} \leq 0 \quad (7)$$

(6) は $1 \rightarrow 4$, $2 \rightarrow 3$ の transition より生ずる不安定性, (7) は
 $2 \rightarrow 4$, $1 \rightarrow 3$ より生ずる不安定性である。(6), (7) の不安定性の生ずる
 境界をH間の距離に対して示した,
 “phase diagram” が図5であ
 る。影をつけたところが通常
 の解が安定な領域である。図5からわ
 かるように, 2つの水素分子が接
 近した, いわゆる反応中間体のと
 ころでは(6)の型の不安定性が
 必らずおこることがわかる。

図 5



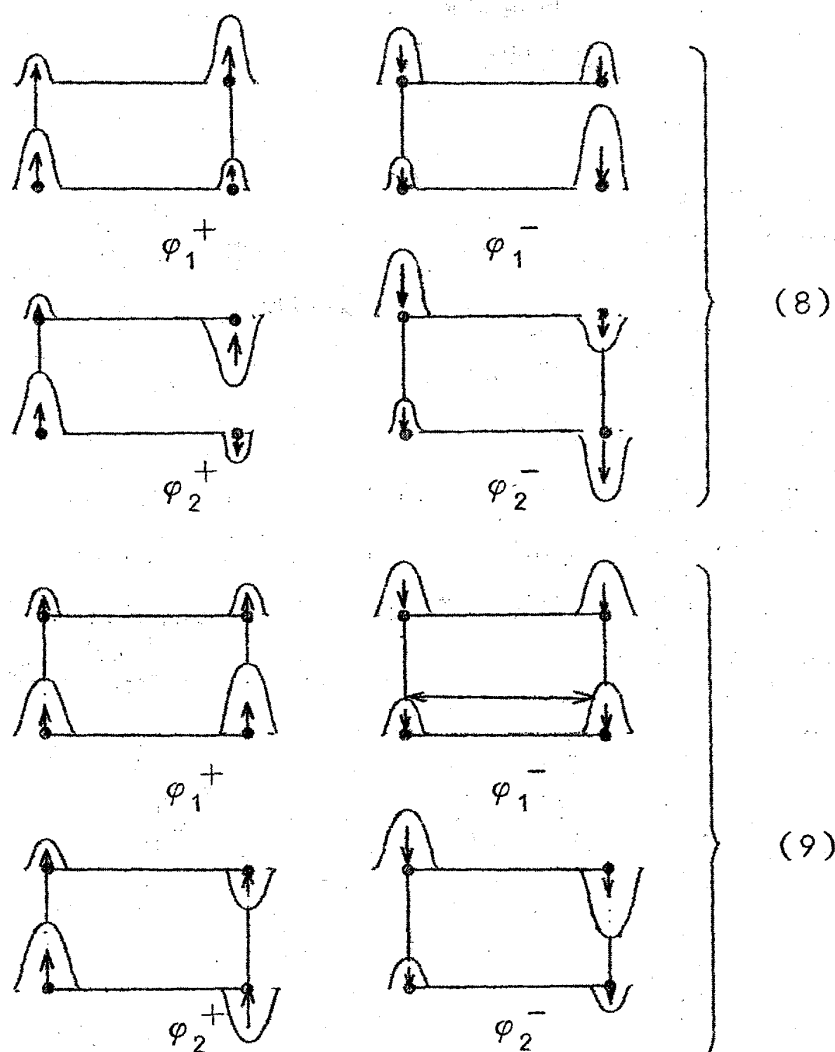
(6), (7) の不安定性に対応
 して, 次の2種のスピン密度波型
 の解が出現する。

$$\begin{cases} \varphi_1^{\pm} = \cos \lambda \phi_1 \pm \sin \lambda \phi_4 \\ \varphi_2^{\pm} = \cos \lambda' \phi_2 \pm \sin \lambda' \phi_3 \end{cases} \quad (8)$$

$$\begin{cases} \varphi_1'^{\pm} = \cos \nu \phi_1 \pm \sin \nu \phi_3 \\ \varphi_2'^{\pm} = \cos \nu' \phi_2 \pm \sin \nu' \phi_4 \end{cases} \quad (9)$$

ここでは Occupied orbits だけ与えてある。パラメーター λ, λ' および ν, ν' の満す方程式は省略する。(8) および (9) は図6に示すような波動関数を与える。なお (9) の型の解のエネルギーは (8) の解のそれよりも低いようである。

図 6



こうして、この反応の反応中間体では上向きスピンと下向きスピンの電子が異なつた分布を取り、“スピン密度波”が出現する。このことはこの反応が radical 的であることと対応する。(水素分子の解離は典型的な radical 反応である。) 一般に radical 的反應の反應中間体で“スピン密度波”が出現するかどうかは、今後に残された問題である。

参 考 文 献

- 1) N.F.Mott, Proc. Phys. Soc. (London) 62 416 (1949)
- 2) H.Fukutome, Prog. Theor. Phys. 40, 998 (1968)

高密度励起子の問題

東大 花村 栄 一

Laser 技術の開発に伴つて、高密度の励起子状態が結晶中に、準安定状態として実現される様になつた。又、有効質量が軽く、誘電率の大きい半導体では、有効ボーア半径が大きく、容易に電子間間隔とボーア半径の比は 1 以下となり、金属以上の高密度が実現される。又 laser 光の強度を適当に変動する事によつて、任意の電子状態が得られる。

光と励起子の相互作用の強い直接バンドギャップを持つ半導体では、高密度励起子のルミネッセンスのスペクトルに多彩な多体効果が反映される。又、間接バンドギャップの半導体では、励起子は準熱平衡状態にあるとして理論的取り扱いができる。特にこの場合を理論的に示したい。

(1) 励起子を Bose particle として取扱いと、その粒子間の相互作用、及び、Pauli 排他律を破る効果は、非調和項として表わされる。今、価電子帯と伝導帯の 2-band model に対して、有効質量近似の範囲内では、価電子帯の p 状態から伝導帯の P 状態に励起する Bose Operator C_p^{*P} を導入すると、次の Bose Hamiltonian が得られる。

$$H_2 = \sum_{p,P} [\epsilon_c(P) - \epsilon_v(p) + \sum_{p'} (V_{p-p'} - V_{P-p'}^{cvvc})] C_p^{*P} C_p^P \\ - \sum_{p,P,p_\ell} (V_{p_\ell-p} - V_{p-P}^{cvvc}) C_{p_\ell}^{*P} C_{p-P}^{*P} C_p^P$$