

共役鎖状分子 $(CH)_x$ における バイブロンニック状態

東大・理・物理・上村研 斎藤 理一郎

§.1 序

ESRで観測される不対電子は、 $(CH)_x$ の従来の理論では、説明できない性質を持つ。つまり、

1) Curie 則に従うこと。

2) 低温でも、ESR シグナルが singlet で線幅が非常に小さいこと。
 である。これを説明するモデルとして提案されたのが「中性ソリトン」と呼ばれる磁気欠陥で、結合交替が局所的に崩れている励起状態に対応する¹⁾。ソリトンに関するモデルでは、ソリトンの生成エネルギーがいずれも大きく、熱励起では考えにくい点に問題がある。

我々は、第一原理からハミルトニアンを作り中性磁気欠陥が基底状態で存在する事を見出した。又、ESRの線幅の温度依存性等、欠陥の運動をこの磁気欠陥のバイブロンニック状態で説明する事を目標にしている。

§.2 量子化学的アプローチ

$(CH)_x$ を取扱う立場として、共役分子に対する Hückel 近似がある²⁾。端のある鎖状分子で、結合交替も考慮した永年方程式は、

$$I(2N) \equiv \begin{vmatrix} \epsilon & \beta_1 & & & \\ \beta_1 & \epsilon & \beta_2 & & \\ & \beta_2 & \epsilon & \ddots & \\ & & & \ddots & \beta_1 \\ & & & & \beta_1 & \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad \text{---(1)}$$

← 2N次元 →

ここで

$$\begin{cases} \epsilon \equiv \alpha - E \\ \alpha: \text{クローン積分} \\ E: \text{元電子の固有エネルギー} \\ \beta_1, \beta_2: \text{共鳴積分} \\ (0 > \beta_2 \geq \beta_1) \\ 2N: \text{炭素原子の数} \end{cases}$$

である。ここで、

$$\epsilon^2 = \beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos \theta \quad \text{---(2)}$$

とおくと、 $I(2N)$ は、次の様な式になる。

$$\begin{cases} I(2N) = \frac{(\beta_1\beta_2)^N}{\sin \theta} \left\{ \frac{\beta_2}{\beta_1} \sin N\theta + \sin(N+1)\theta \right\} \end{cases} \quad \text{---(3a)}$$

$$\begin{cases} I(2N-1) = (\beta_1\beta_2)^{N-1} \times \epsilon \times \frac{\sin N\theta}{\sin \theta} \end{cases} \quad \text{---(3b)}$$

従って、元電子の-電子状態 ($E = \alpha \pm \sqrt{\beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos \theta}$) は、(3)より次の θ に対する式から求められる。

$$\begin{cases} \text{偶数}(2N)\text{鎖:} & \tan N\theta + \frac{\sin \theta}{(\beta_2/\beta_1) + \cos \theta} = 0 \quad (\text{解は } N\pi) \end{cases} \quad \text{---(4a)}$$

$$\begin{cases} \text{奇数}(2N-1)\text{鎖:} & \sin N\theta = 0 \quad (\text{解は } N-1\pi) \quad (0 < \theta < \pi) \end{cases} \quad \text{---(4b)}$$

奇数鎖では(4b)の他に(4b)より $\epsilon = 0$ ($E = \alpha$)の解(非結合性軌道)がある。この解は分子端に局在した状態である。(図1)。偶数鎖でも $\beta_2/\beta_1 > 1 + 1/N$ なら $\epsilon = 0$ の解がある。

Pople³⁾は、長いポリエン中で、 β_1 と β_2 を途中から入れ替えたラジカル欠陥を考へて、この欠陥に局在する非結合性軌道を見出している。このことから不対電子を生成するエネルギーを(2)から期待されるエネルギーギャップの半分 $|\beta_1 - \beta_2|$ と考えた。この結果は、中性ソリトンと本質的に同じである。

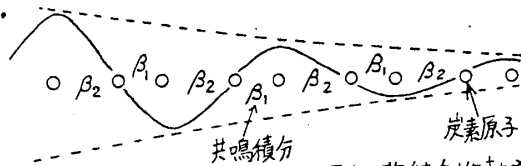


図1. 非結合性軌道

我々は、奇数鎖の非結合性軌道が、分子の中心部分に存在するためのエネルギーを求めた。そして、この非結合性軌道が図1の様に端にあるよりも、中央に存在する方が安定であることを示す。最近、SU も似た結論を出している。彼の結論によれば、結合交替から1つソリトンを作って励起したとき、link (= domain wall) が分子の中心にできたら安定になる。我々の主張とやや異なる。この異なる点を明確にするために、主張をまとめると次の2点である。

- (i) 奇数個の場合、はじめからギャップの中心に非結合性としての軌道が一つある。(ソリトンによってできるのではない。)
- (ii) この基底状態は、不対電子が非結合性軌道に1つある状態で空間的には分子の中心にある。

この Hückel 近似の結論は、§1 の実験事実を説明できる。そこで実際の $(CH)_x$ で、この「基底状態」でどのような格子の歪が期待されるか、さらに励起状態としての バイファロニック状態を求める為に、ハミルトニアンを第一原理から求めてみた。

§.3 ハミルトニアンの導出

N 個の π 電子と格子に対するハミルトニアンは、

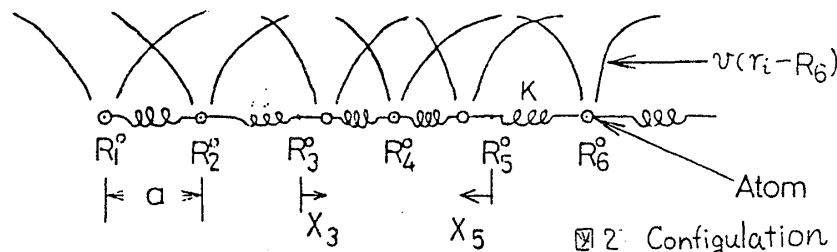
$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_j V(r_i - R_j) + \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{K}{2} \sum_j (x_j - x_{j+1})^2 + \frac{M}{2} \sum_j \dot{x}_j^2 \quad \dots\dots (1)$$

(運動エネルギー) (site からの1体ポテンシャル) (電子電子) (格子系のエネルギー) i : π 電子 j : 格子

である。 R_j は、 j 番目の格子の位置で、 x_i は等間隔の位置 (R_j^0) からのずれを表わす。つまり、

$$R_j = R_j^0 + x_j \quad \dots\dots (2)$$

である。 $V(r_i - R_j)$ を x_j が 0 のまわりで展開して、その1次までとる、(→図2)



$$V(r_i - R_j) = V(r_i - R_j^0) - x_j \cdot V'(r_i - R_j^0) + O(x_j^2) \quad \dots\dots (3)$$

下記の H_0 で定義される Wannier 関数を用いて、第二量子化を実行する。

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \sum_j V(r - R_j^0) \quad , \quad \Psi(x) = \sum_i C_i \varphi_i(x) \quad (\varphi_i \text{ は実にとる}) \quad \dots\dots (4)$$

$$\mathcal{H}_{el} = \int dx \Psi^\dagger(x) H_0 \Psi(x) + \frac{1}{2} \int dx dy \Psi^\dagger(x) \Psi^\dagger(y) \frac{e^2}{|x-y|} \Psi(y) \Psi(x) - \sum_j x_j \int dx \Psi^\dagger(x) \left(\sum_i v_i \right) \Psi(x) \quad \dots\dots (5)$$

適当な仮定では、(1) は次の様に表わされる。

$$\mathcal{H} = \sum_i (\epsilon_0 + \lambda(x_{i+1} - x_{i-1})) C_i^\dagger C_i + \sum_i (t_0 + \alpha(x_{i+1} - x_i)) (C_i^\dagger C_{i+1} + C_{i+1}^\dagger C_i) + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \frac{K}{2} \sum_j (x_j - x_{j+1})^2 + \frac{M}{2} \sum_j \dot{x}_j^2 \quad \dots\dots (6)$$

ここで

$$\epsilon_0 = \int dx \varphi_i H_0 \varphi_i, \quad t_0 = \int \varphi_i H_0 \varphi_{i+1} dx, \quad U = \int dx dy \varphi_{i\uparrow}(x) \varphi_{i\downarrow}(y) \frac{e^2}{|x-y|} \varphi_{i\downarrow}(y) \varphi_{i\uparrow}(x) \quad \dots\dots (7)$$

$$\lambda = \int dx \varphi_i v_{i-1} \varphi_i = - \int dx \varphi_i v_{i+1} \varphi_i > 0, \quad \alpha = \int dx \varphi_i v_i \varphi_{i+1} = - \int dx \varphi_i v_{i+1} \varphi_i > 0 \quad (\epsilon_0, t_0 < 0, U > 0)$$

(6) を導く際、 λ や α や U は短距離のものだけとった。長距離のものはお定数 K の中に含まれている。(注: U に関しては nearest neighbor までとる必要があるが、ここでは式が複雑になるので省略した。)

§.4 固有状態の計算と結論

計算は、端の効果を考慮して、有限な度素数 (36 と 37) で計算した。方法は (A) 格子の位置を試行関数で仮定し、変分パラメーターの値を変え全エネルギー (Etotal) の極小を探す方法と、(B) 格子の位置と電子状態を Self Consistent に決める方法で実行した。(B) の方法の、(変分としての) 数学的な基礎は、まだ証明されていないが、実際の数値計算では、数回の繰り返しで、ほぼ収束し Etotal は一回の繰り返しごとに、より低い値を示した。(B) の基礎がないので、(A) と (B) の方法を併用した。実際の計算は §2-(1) の様な永年方程式を解き格子のエネルギーを求めただけである。

図3は、格子の変位を

$$x_i = u_0 \times (-1)^i \times \tanh(x - x_c)/l$$

と仮定し Kink の位置 x_c を変えて、 E_{total} を求めたものである。ここで u_0 は N を与えた時 $x_i = u_0(-1)^i$ が極小になる様に選んだ。又 l は u_0, N を与え $x_c = N/2$ の時極小になる(奇数鎖)値を用いた。 $x_c = +\infty$ が完全に結合交替している場合に相当する。図3の結果は、a) 奇数鎖の場合、欠陥が中心にある状態が、又 b) 偶数鎖の場合、完全に結合交替している状態が、最小の解である。a) について、欠陥のバイプロニック状態を模式的に示した。level 値は $\delta = 2k_F$ 付近の phonon の1つの出入れに相当すると考えている。実際には、 $\delta \ll 1$ の phonon も π 電子系の Energy に変化を与えるので、連続的にバイプロニック状態があると考えている。非結合性の電子は、格子の運動に伴ってサーフィンの様に運ばれると思われる。これから期待される電子の速度は、実験から予想される値と音速の値がほぼ同じである事からも、 $\delta = 2k_F$ 付近の phonon によって決まると考えている。実はこのフォノンも π 電子系も振動数を決める役割を担っている、これを一括して求めるには、3-(7)を self consistent に解く必要性がでてくるのである。

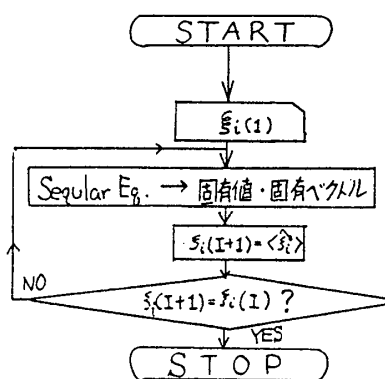
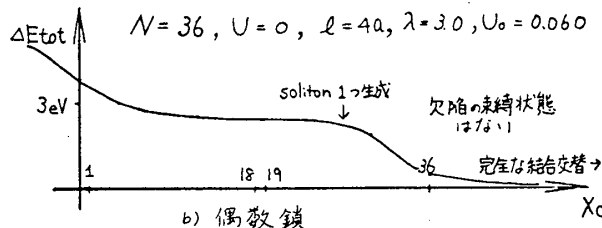
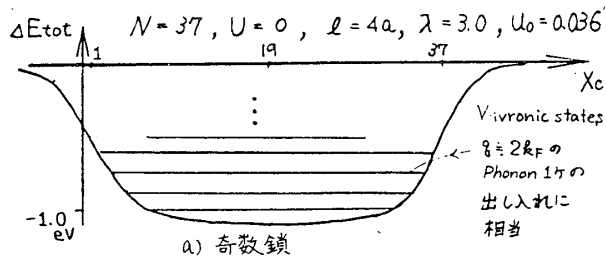


図4. アルゴリズム (SC な計算)



$\Delta x_c = 0.2, \epsilon_0 = 0, t_0 = 2.5, K = 20$, (単位は, eV, Å)

図3. $x_i = u_0(-1)^i \tanh(x - x_c)/l$ の場合の E_{total} の(完全な結合交替からの)ずれとバイプロニック状態。

(b) の Self consistent に求める方法は、電子状態から静的変形としての格子の変位を求める方法が示されればよい。 $\xi_i = x_i - x_{i+1}$ とおくと、 ξ_i (b) は、

$$\mathcal{H} = \sum_i \left\{ \epsilon_0 c_i^\dagger c_i + t_0 (c_i^\dagger c_{i+1} + c_{i+1}^\dagger c_i) + U n_i n_{i+1} \right\} + \frac{M}{2} \sum_i \xi_i^2 + \frac{K}{2} \sum_i (\xi_i - \xi_i^0)^2 - \frac{K}{2} \xi_i^0{}^2 \quad (1)$$

と書ける。 ξ_i は電子のオペレーターで以下の通りである。

$$\xi_i^0 = -\frac{1}{K} \left\{ \lambda (c_i^\dagger c_i + c_{i+1}^\dagger c_{i+1}) + \alpha (c_i^\dagger c_{i+1} + c_{i+1}^\dagger c_i) \right\} \quad (2)$$

この ξ_i を電子状態で期待値をとると、(1)より $\xi_i = \langle \xi_i \rangle$ の時 E_{total} が最小になる。SC に決めるアルゴリズムは図4の通りである。U のいろいろな値で計算した。得られた結果は、次の通りである。

i) 格子の歪は、ソリトン形よりも、非常にゆっくり変化する。そこで (a) に戻って、ゆっくりと変位をかえる下記の様な試行関数で最小解を探した。

$$x_i = (-1)^i \left\{ A \cos\left(\frac{\pi}{N} x\right) + B \cos\left(\frac{3\pi}{N} x\right) \right\}$$

数値的には、 $A = 0.074 [\text{\AA}]$, $B = 0.022 [\text{\AA}]$ の解を得た。この解は、上のソリトンの時の最小解よりも E_{tot} が低い。ii) U が大きくなるにつれ CDW → SDW の性格が強くなり、格子の変位は小さくなる。しかしエネルギーギャップは単調に大きくなる。(Peierls gap 時 → Hubbard gap 時) この切りかわる U の値は $\approx 4 \text{ eV}$ 程度。この値でも出てくる計算値(格子の変位, E_{gap})は実際のものとかけはなれている。我々は従って U が α や λ で相殺され小さくなる。Anderson が Negative U を出した理論と同様の unitary 変換を考えると、 $U \rightarrow U - \frac{\alpha^2 + \lambda^2}{K}$ になる。この部分の formulate が今後の課題である。最後に、この報告の詳細は、著者の修士論文になる予定である。

文献 1) 白川英樹, 山田時雄編: 合成金属 (化学同人)

2) 中島 威 「分子軌道論」 分子科学講座 3 (共立出版)

3) 日本物理学会誌 no. 11 (1961)

4) 5) は 1)~3) に文献として掲載されていないものである。

4) Mikio. Tsuji, Sigeru Hiznaga, Tasuke Hashino

Rev. Mod. Phys. 32-2 (1960) P 425

5) Su; preprint.