

7. ポリアセチレンのソリトンに対する クーロン相互作用の効果

笹井 理生

ポリアセチレンの電子状態, 格子変形, 特にソリトンに対する π 電子間クーロン相互作用の役割を調べる。Pariser-Parr-Pople-type の Hamiltonian に対して, 温度 UHF 近似を行い一次元非周期系で有力な Transfer Matrix 法を用いて計算した。格子の平衡 geometry は Hellmann-Feynman 定理を用いて決定した。

規則的格子の geometry は X 線回折による結果に良く一致する。Frank-Condon gap は 2.0 eV よりずっと大きくなり 2.0 eV 付近の photo absorption は exciton によるものであると考えられる。

中性ソリトン は約 0.5 eV の形成エネルギーを持ち, 際立った特徴としてスピン密度波 (SDW) 様の雲をまわりにまとっている。格子変形の拡がり は約 8 原子, スピン密度変調の拡がり は約 13 原子であり, ESR によるスピンの拡がりのデータを説明することができる。

荷電ソリトン は荷電密度波 (CDW) 様の雲をまとっている。格子変形の拡がり は約 15 原子, 荷電密度変調の拡がり は約 21 原子である。Zwitterion 的ソリトンペアの形成エネルギー は Ohno ポテンシャルを用いると実験による推定値 1.0 ~ 1.5 eV よりずっと大きくなる。遠距離で指数関数的に減衰するポテンシャルを用いると CDW が安定化され, ペア形成エネルギーは小さくなるが, 減衰が強すぎると結合交代した状態より等間隔格子における CDW 状態のエネルギーの方が低くなり, 結合交代が消えてしまうので, 減衰のさせ方には限度が生じる。遠距離での減衰に加え, 近距離も含めて全体のクーロンポテンシャルを 60 ~ 70 % にへらすと, 結合交代を残したまま, ペア形成エネルギーを 1.3 ~ 1.5 eV にすることができ実験データを説明できる。