

2P116 ラダーポリマーの AB 効果とNMR 化学シフト

(京大院理) 久保 厚

The Aharonov-Bohm (AB) effect of polyacene molecules will be discussed based on the Hückel-London theory. The AB transitions induced by a strong magnetic field are related to the changes of the vortex patterns in the molecules.

【序】 昨年の討論会ではナノチューブの Aharonov-Bohm (AB) 効果による化学シフトの磁場依存性について発表した。アニユレンやナノチューブでは AB 効果により HOMO-LUMO 遷移が起こると、環電流の方向が反磁性方向から常磁性方向に反転する。ひとつの環しかない場合には波動関数は方位角方向にのみ量子化されている。環を貫く磁束の増加により方位角方向の運動量が電荷 \times ベクトル・ポテンシャルだけシフトし HOMO と LUMO の間のエネルギーの大小関係が逆転すると、電流の向きが反転が起こる。(AB 転移) [1] 複数の環が縮合した場合は、分子は異なるトポロジを有し、何が起きるかは興味深い。ここではポリアセンを考え、AB 効果がどう働くのかを調べた。

【計算方法】 McWeeny は Hückel-London(HL)理論を用いて芳香族化合物の NMR 化学シフトを計算した。[2] 結合交替等による分子の形状の変化がない限り、HL 理論は Ab-initio 計算とよく合うことがわかっている。[3] 化学シフトを Biot - Savart 則を用いて局所電流の寄与の和であらわし、McWeeny の式と比較すると、 i 番目の AO から j 番目の AO へと流れる電流 $I_{i \rightarrow j}$ に対して次の式を得る。

$$I_{i \rightarrow j} = \left(\frac{4p}{\Phi_0} \right) \text{Im} \left\{ H_{ij}(\vec{B}) \sum_{J \in \text{occupied}} 2C_{jJ} C_{iJ}^* \right\} \quad (1)$$

ここで $\Phi_0 = h/e$ は量子磁束、 C_{ij} は磁場中の次式の HL ハミルトニアンを解いて得られる係数である。

$$H_{ij}(\vec{B}) = \mathbf{b} \exp \left[2p i f_{ij}^0(\vec{B}) \right] \quad (2)$$

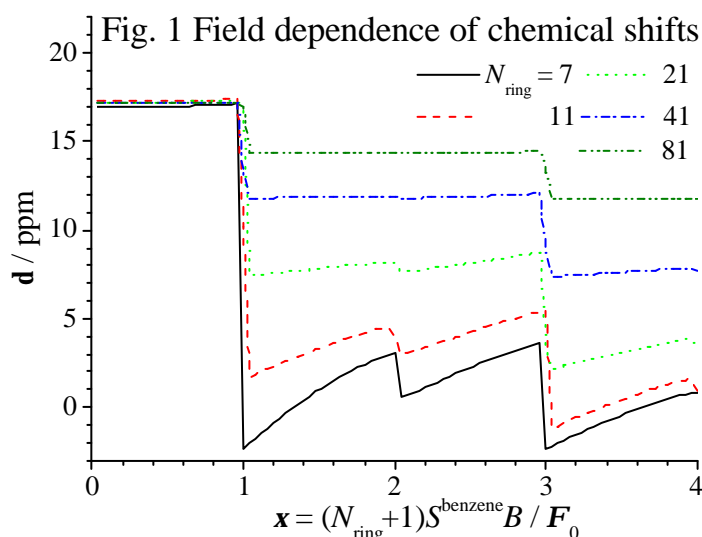
ここで London の位相因子は次式で与えられる。

$$f_{ij}^0(\vec{B}) = S_{ij} B / \Phi_0 \quad (3)$$

S_{ij} は Landau gauge を採用すれば i

と j の原子を結ぶ直線と x 軸がつくる台形の面積となる。さらに x 軸をポリアセン分子の長軸の方向に選ぶと位相因子が $\pm f$, 0 の 3通りだけとなる。計算で得られる電流は $S^{\text{benzene}} B / \Phi_0 = B / (8.12 \times 10^4 \text{ T})$ の周期関数となる。

【結果】 図 1 はポリ(オリゴ)アセンのベンゼン環の数 N_{ring} を変えな



がら真ん中のベンゼン環に結合したプロトンの化学シフトを計算した結果である。横軸は規格化した磁場 x で示した。 x の整数の値で化学シフトが不連続に変化する。各結合上の電流を半整数の x について計算し、図2に示した。逆時計まわりが反磁性方向である。 $x = 1.5$ では真ん中のベンゼン環上に常磁性方向の電流が流れている。また両端のベンゼン環を流れる電流は AB 効果による不連続はあるが、 $\sin(2pS^{\text{benzene}} B/\Phi_0)$ のように変化する。図2に示した x の範囲では常に反磁性方向となった。縦の結合上の電流の向きに着目して欲しい。電流の向きは定在波になっており、磁場をあげるにつれ、分子に含まれる半波長の数が 1,3,5 と増加していくのがわかる。縦の方向の結合の数は $N_{\text{ring}} + 1$ でこれが可能な Vortex パターンの数と一致する。2価と4価のイオンは $x = 0.5$ で、それぞれ(b), (c)に良く似たパターンを示す。このモデルでは HOMO の性質によって Vortex パターンが決まっている。 $x = 1$ の AB 転移で

(a)の LUMO (2価イオンの HOMO) が(b)の状態では HOMO となり、(a)の LUMO+1 の軌道が(c)では HOMO になっている。実際にこのような効果を実験で観測するには 20T のマグネット で 4000 くらいの重合度が必要である。環の面積の大きいポルフィリン重合体では必要な重合度はもっと少なくなる。

またコロネンのように2次元的にベンゼン環が縮合した場合は、ポリアセンのように一定磁場間隔で AB 転移は起こらない。この種の分子ではグラファイトの場合と同様に HOMO-LUMO 付近の状態密度が小さくなっており、ギャップが開いているのでより高い磁場において1番目の AB 転移が起こる。励起準位は逆に密に詰まっているので、イオンの状態や励起状態では AB 転移は低い磁場で起きる。

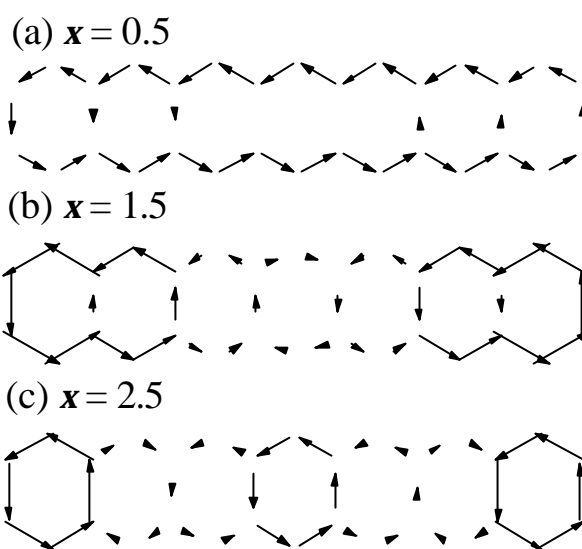


Fig. 2 Vortex patterns of heptaacene

【参考文献】

- [1] 福山秀敏編「メゾスコピック系の物理」丸善；Y. Imry, “Introduction to Mesoscopic Physics”, (Oxford, 1997). [2] R.McWeeny, Mol.Phys. 1, 311 (1958). ただし AB 効果を考えるには (2)の指数関数を磁場に対して展開しない。半経験法の結果も教育的には有用であろう。L.Salem, “The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems”, (Benjamin, New York, 1966). [3] R.W.A.Havenith, et. al, J. Phys. Chem. A 106, 5703 (2002). Ring current が正しいかどうかについて過去に議論があった。P. Lazzaretti, Prog.NMR Spec. 36, 1 (2000). J.A.N.F.Gomes and R.B.Mallion, Chem. Rev. 101, 1349 (2001).