

Polyacene の結合交替に関する理論的考察
(金沢大院・自然) ○井田 朋智、遠藤 一央、西川 清

【序論】

1948年にKuhnによって提唱されたPolyene $[(CH)_n:PE]$ の結合交替は分子軌道理論の発展に伴い多くの興味ある研究対象となった。当時の実験的研究からPEの分子鎖が長くなるほど最長波長の吸収極大は長波長側へシフトする現象に対し、KuhnはPEの結合交替を提唱した。しかしこれは、Lennard-JonesやCoulsonが示唆した単純Hückel近似による「長いPEでは結合交替がなくなる」と言う意見と食い違いを見せた。その後、Longuet-HigginsとSalemが「 σ 結合の圧縮」を考慮したHückel近似により、電子状態の解析表現を与え結合交替の必然性を理論的に示した。また1980年にはSu、SchriefferおよびHeegerによるSSHモデルによって、Peierls不安定性との関連やSoliton励起など共役 π 電子系に対する分子物性理論への新しい展開をもたらした。

一方当時から注目を集めていたPolyacene $[(C_4H_2)_n:PA]$ については、その擬一次元性により超伝導や強磁性体としての期待を集めたが、Whango、HoffmanおよびWoodwardらが無限鎖状PAに対するTight-Binding近似による解析で、その結合交替はエネルギー的にあまり有利には働かないことを示唆した。細谷らも1991年にグラフ理論を用いたHückel近似によって、無限鎖と同様な環状PA(始端と終端の縮合環が隣接する場合)の解析解を報告した。しかし、PEと違いPAはそれほど長い分子が存在しないため、分子物性に関して終端効果が無視出来ない。従って実際のPAに関する理論的考察には有限鎖状の電子状態表現が不可欠である。

本研究はHückel近似から出発し、交互炭素鎖の伝播関数をAndersonの繰り込み摂動論へ応用することで、有限鎖状PAの解析的な共役 π 電子状態表現を導出する。結合交替については、Fig.1に示すように対称形(PA1)とcis型(PA2)および縮合環の偶奇性による結合交替形の変化(PA2-eとPA2-o)に関して議論する。

【理論展開】

ハミルトニアン(\mathcal{H})に対する伝播関数(Green関数または単にresolventという) $G(z) = (z - \mathcal{H})^{-1}$ を用いることによって、種々の物性値は波動関数を経由することなく直接求めることが出来る。例としてHückel近似での原子 r の電荷密度(q_r)および全エネルギーを以下に示す。

$$q_r = \frac{1}{2\pi i} \int_C G_{rr}(z) dz, \quad E = \frac{1}{2\pi i} \text{Tr} \int_C z G(z) dz \quad (1)$$

ここで積分 C は複素平面内で占有軌道点のみ含むようなCoulson経路を表す。通常のHückel近似ではハミルトニアンを対角化することで解を得るが、本研究では粒子 a の伝播関数の表現を G_a^0 、粒子 b 以降の表現を G_b 、相互作用部分を V とし、粒子間の相互作用を無限回取り入れた伝播関数 G_a を展開する(Fig.2参照)。

$$\begin{aligned} G_a &= G_a^0 + G_a^0 V_{ab} G_b V_{ba} G_a^0 + G_a^0 V_{ab} G_b V_{ba} G_a^0 V_{ab} G_b V_{ba} G_a^0 + \dots \\ &= (G_a^0{}^{-1} - V_{ab} G_b V_{ba})^{-1} \end{aligned} \quad (2)$$

$$= \{G_a^0{}^{-1} - V_{ab} \{G_b^0{}^{-1} - V_{bc} \{G_c^0{}^{-1} - V_{cd} \{ \dots \}^{-1} V_{de} \}^{-1} V_{cb} \}^{-1} V_{ba} \}^{-1} \quad (3)$$

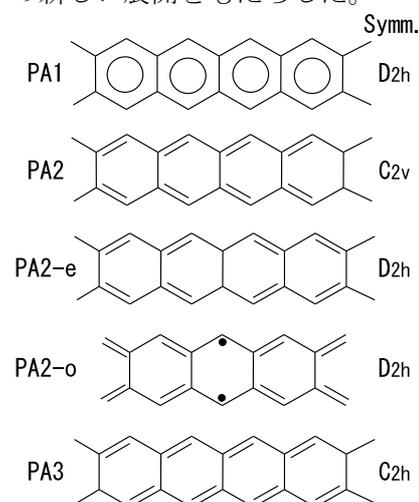


Fig.1 Schematic structures of polyacene: (PA1) symmetry shape, (PA2) alternant *cis*, (PA2-e) even rings in *cis*, (PA2-o) odd rings in *cis* and (PA3) alternant *trans*.

式(2)は固有自己相互作用エネルギーを $V_{ab}G_bV_{ba}$ とした Dyson 方程式となっている。式(3)では、 G_b を G_b^0 とそれ以降の G_c に、また G_c を G_c^0 とそれ以降へと N 番目の粒子まで展開することで、解くべき方程式が N 次の連分数形となっていることを示している。

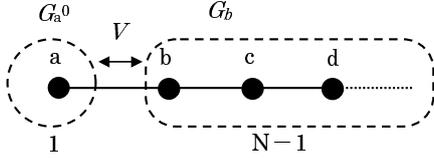


Fig.2 Schematic diagram of a chain molecule.

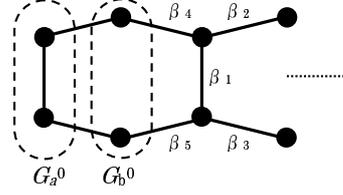


Fig.3 Ladder model for Polyacene.

【計算結果】

前節で得られた連分数展開では単純一次元系のみ扱う様に見えるが、伝播関数に構造を持たせる、つまり伝播関数を行列表現することで、PA の様な擬一次元系に対しても適用可能となる。しかし、伝播関数の構造は各モデルのハミルトニアンに依存しており、これ以降は個々のモデルに対して解くことにする。まず全 PA の基本となる対称形 (PA1) モデルを考える。この場合、0 次の伝播関数および相互作用の行列表現は以下ようになる (Fig.3 参照)。

$$G_a^{0-1} = \begin{pmatrix} z - \alpha & -\beta_0 \\ -\beta_0 & z - \alpha \end{pmatrix}, \quad G_b^{0-1} = \begin{pmatrix} z - \alpha & 0 \\ 0 & z - \alpha \end{pmatrix}, \quad V_{ab} = V_{ba} = \begin{pmatrix} \beta_0 & 0 \\ 0 & \beta_0 \end{pmatrix} \quad (4)$$

ここでは対称形の条件として $\beta_{1\sim 5} = \beta_0$ を用いた。この伝播関数と相互作用行列から導出された Dyson 方程式は、対角化された \tilde{G}_a^{0-1} および \tilde{G}_b^{0-1} のみ含む連分数として変形可能である。変形された方程式は N 次の有限鎖状 PA に対し容易に可解となる。実際解く際には何度かのユニタリー変換を行い、結果として各伝播関数の一般式は以下ようになる。ただし、 α をエネルギー基準点にし β_0 単位とした ($\alpha = 0, \beta_0 = 1$)。

$${}^N G_{an} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \left(\frac{z \sin\{(n+1/2)\theta_i\} \sin\{(N-n+1/2)\theta_i\}}{\sin\{(N+1)\theta_i\} \sin(\theta_i)} \right) \quad (5)$$

$${}^N G_{bn} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \left(\frac{(z \pm 1) \sin\{n\theta_i\} \sin\{(N-n+1)\theta_i\}}{\sin\{(N+1)\theta_i\} \sin(\theta_i)} \right) \quad (6)$$

ここで、 n は端から数えて n 番目 (G_a については $n = 0$ 、 G_b については $n = 1$ を始端とする) の伝播関数を表し、PA の上下炭素については同じ式となる。また、 G_{bn} の $z \pm 1$ は θ_1 に対して $z - 1$ を、 θ_2 に対して $z + 1$ をとる。 θ_i の定義は、

$$z(z-1) - 2 = 2 \cos \theta_1, \quad z(z+1) - 2 = 2 \cos \theta_2 \quad (7)$$

である。上記で得られた伝播関数は $N = 1$ の場合ベンゼンを表し、当然 $N = 2$ は対称形ナフタレンの解析解と同一と成った。また $N = \infty$ の場合は、Hoffman と Woodward らが報告した無限鎖状 PA と同様の結果を示した。結果より分かるように、対称形 PA の伝播関数の対角成分には顕わな末端効果は見られ無かった。

結合交替については、Salem らの「 σ 結合の圧縮」の概念を用い、 $\beta_1 \sim \beta_5$ に対し結合距離の指数因子を付加した。例として *cis* 型 (PA2) の場合、 $\beta_1 = \beta_0$ とし、 $\beta_2 = \beta_3 = \beta_0 \exp(x/2)$ 、 $\beta_4 = \beta_5 = \beta_0 \exp(-x/2)$ とした。(ただし指数の $1/2$ 乗は計算上の便利さのためである。) これに対し縮合環の偶奇性による結合交替形の変化に対応する PA2-e および PA2-o の場合は、連分数の展開順が PA2 と異なる。PA2 および PA2-e,o の解析解と、物性値比較の詳細は当日報告する。