離散分数次フーリエ変換による強結合近似モデルの拡張

Extending Tight Binding Approximation Model by Discrete Fractional Fourier Transform

産総研，°宮寺 哲彦，吉田 郵司，近松 真之，村上 拓郎

AIST, °Tetsuhiko Miyadera, Yuji Yoshida, Masayuki Chikamatsu, Takurou N. Murakami

E-mail: tetsuhiko-miyadera@aist.go.jp

有機半導体の電子状態および電荷輸送特性は実験と理論の両面から長く研究されており、無機半導体と同様なバンドモデルを基本とするバンド伝導と、分子に局在した電荷が移動していくホッピング伝導の両極をなす観点から考察されている。実際はその中間の状態であると考えられており、局在／非局在電子の取扱いに関して現在でも議論が続いている。本研究では、局在／非局在電子を取り扱う理論的枠組みとして、離散分数次フーリエ変換を用いた拡張強結合近似モデルを新たに提案する。このモデルにより、分子に局在した状態と結晶全体に広がった状態の中間状態を連続的に記述することが可能であり、有機半導体のような局在／非局在の中間状態をとる物質系の良いモデルになると考えられる。

従来の強結合近似モデルでは、N 個の分子系に対して q 番目の分子に局在する電子の生成・消滅演算子 $\hat{a}_q^\dagger \cdot \hat{a}_q$ と、運動量表示で p 番目の波動関数に対する生成・消滅演算子 $\hat{b}_p^\dagger \cdot \hat{b}_p$ が、$\hat{a}_q = \sum_{p=1}^{N} T_{pq}\hat{b}_p$ （$T_{pq} = \exp\{2\pi i pq/N\}/\sqrt{N}$）といったフーリエ変換の関係で結ばれ、ハミルトニアンを$\hat{H} = \sum_q\{E_0\hat{a}_q^\dagger\hat{a}_q - t(\hat{a}_{q-1}^\dagger\hat{a}_q + \hat{a}_q^\dagger\hat{a}_{q-1})\}$としたときに$\hat{b}_p$ で対角化され、エネルギー固有値$E_p = E_0 - 2t\cos(2\pi p/N)$を得る。ここで行列$\boldsymbol{T} = [T_{pq}]$として、分数次フーリエ変換された演算子$\hat{c}_\kappa$ を$\hat{a}_q = \sum_{\kappa=1}^{N}\{\boldsymbol{T}^\alpha\}_{\kappa q}\hat{c}_\kappa$ で新たに定義する（$0 \le \alpha \le 1$, $\{\boldsymbol{T}^\alpha\}_{\kappa q}$は行列$\boldsymbol{T}^\alpha$の$\kappa, q$成分とする）。$\hat{c}_\kappa$ で対角化された状態を考えると、局在化した状態（$\alpha = 0$）と非局在化した状態（$\alpha = 1$）の中間状態を表現しており、両者の間をパラメータ α を用いて連続的に変換できるといえる。実際 N=50 の分子系を用いて数値計算した波動関数をみると（Fig. 1）、1 分子に局在した状態から全分子に非局在した状態までの中間状態を、パラメータ α により連続的に表現していることが分かる。

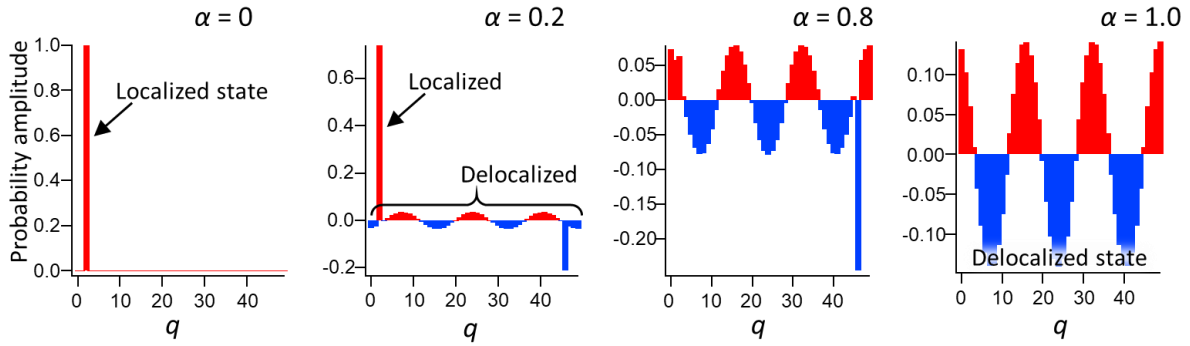

Fig. 1: Numerically calculated wavefunction based on the model proposed in this study. The parameter q denotes the position of molecule (total number N = 50).