高分子とソリトン—共役ポリマーにおけるソリトンとポーラロン—

ポリアセチレンなどの共役ポリマーに現れるソリトンやポーラロンは、非線形微分方程式の特殊解として理解される。ここでは数学および数理物理学的な見地から非線形微分方程式の特殊解としての一般的なソリトンを概説し、併せてポリアセチレンにおけるソリトンとポーラロンの性質は、キंक型ソリトンとして定式化されることを説明した。

田中一義

Polymers and Solitons: Solitons and Polarons in Conjugated Polymers

Kazuyoshi TANAKA

Dept. of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University

E-mail: a51053@sakura.kudpc.kyoto-u.ac.jp

Abstract: This summary explains fundamental aspects of solitons and polarons in conjugated polymers from both mathematical and phenomenological viewpoints. In general, solitons are particular solutions of non-linear differential equation having special characteristics such as particle pictures. Solitons and polarons found in polyacetylene are understood as the kink solitons often found out in solid state materials rather than tsunami-like solitons. This kink is a kind of elementary excitation whose energy level appears in the band gap region.

Keywords: Soliton/Polaron/Conjugated Polymer/Nonlinear Phenomena/Kink Solution

1. はじめに

共役ポリマーではソリトンという概念が出てくることがある¹⁾。とくにポリアセチレンではなじみの深い言葉であるが、この分野外の方々にとっては少しわかりにくいかもしれない。このソリトンという概念は、もとをたどれば数学や数理物理学からきた言葉である。ソリトンは特殊な波を表す言葉で、数学的にいうとある種の微分方程式の解に結びついている。本稿ではこのソリトンが何かということについて、またソリトンとよく併せて出てくるポーラロンについて基礎的な見地から説明しよう。

2. 共役ポリマーにおけるソリトンとポーラロン

2.1 中性ソリトン

ポリアセチレンは、図1(a)のように炭素-炭素の二重結合と単結合の繰り返しでできた、いわゆる結合交替型骨格をもつことがわかっている。ところがその電子スピン共鳴(ESR)測定をすると、ラジカルスピンの一定数存在する。詳しい解析から、このスピンは π 性でポリアセチレン骨格

図1 (a) ポリアセチレン骨格, (b) ポリアセチレンにおける中性ソリトン, (c) 中性ソリトンのエネルギー準位バンドギャップ内に現れる。

中を動いていることがわかっている²⁾。炭素 π ラジカルの存在は、炭素骨格に図1(b)のようなラジカルを中心として結合交替が乱れた部分があることを示す。つまり、炭素-炭素結合の長さのパターンに変化が生じている。このラジカルが動くと、周りの炭素結合のひずみもそれに伴われてあたかもラジカルが着ている「衣」のように動く。

ポリアセチレンのサイエンスでは、3章以降に説明するように、これをソリトンと解釈しているが、化学的には中性の π ラジカルというほうがよくわかるだろう。この π ラジカル電子のエネルギー準位を図1(c)に示しておく。エ

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻 (615-8510 京都市西京区京都大学桂)・教授、工学博士。1978年 京都大学大学院工学研究科博士課程修了。専門は物理化学、量子化学。

図2 (a) ポリアセチレンにおける正荷電ソリトン, (b) 負荷電ソリトン

図3 ポリアセチレンにおける (a) 正荷電ポーラロンと (b) 負荷電ポーラロン, バンドギャップ内に現れた (c) 正荷電ポーラロンと (d) 負荷電ポーラロンのエネルギー準位

エネルギー的に見るとこれは一種の結合状態の欠陥であり, もとのバンド構造における価電子帯からバンドギャップ内に抜け出た不純物準位と見なせる。したがって, 中性ソリトンは励起状態の一つと見ることもできる。

2.2 荷電ソリトンとポーラロン

次にポリアセチレンの鎖近くに, I_2 や Na などが電子アクセプターや電子ドナーとしてドーピングされたとする。電子アクセプターの場合には図1(c)の中性ソリトン単位にある電子がまず引き抜かれ, 電子ドナーの場合にはもう一つ電子が注入されて, 図2のようにいわゆるカルボカチオンやカルボアニオンが生成する。この状態ではラジカル性はなくなって荷電状態が現れるが, その周りでは相変わらず結合交替が乱れている。このような状態は荷電ソリトンと呼ばれ, 鎖内の導電キャリアとなって電気を伝える。中性ソリトンが消滅したあとでもドーピング量に対応して荷電ソリトンは増え続け, ポリアセチレン内での導電キャリアの濃度は大きくなる。

一方, ごく低濃度ドーピング時には, 中性ソリトンと荷電ソリトンが共存することも考えられる。これら二つが結合すると, 図3(a), (b)のようにカチオンラジカルやアニオンラジカルが生じるが, これをポーラロンと呼ぶ。ポーラロンはラジカル性を失っていないので, ESR 測定や磁化率測定にかかる。正荷電ポーラロンと負荷電ポーラロン

図4 ポーラロンが生成する共役ポリマー
(a) ポリ(*p*-フェニレン), (b) ポリピロール, および
(c) ポリチオフェン

のエネルギー準位図も併せて図3(c), (d)に示しておく。このような場合の吸収スペクトルとしては, バンド間遷移(いわゆる HOMO-LUMO 遷移)よりも長波長側に独特のピークが現れる。これら正負のポーラロンも, ポリマー鎖内の導電機構のなかでは重要な導電キャリアである。

ポリアセチレンのほかに, 図4に示したポリ(*p*-フェニレン), ポリピロールやポリチオフェンなどの共役ポリマーでもドーピングに応じてポーラロンが発生する。

3. 波としてのソリトン

ここからが, 数学あるいは数理物理学に関連させたソリトンの説明である。もともとソリトンという言葉は, 波の一種である孤立波 (Solitary wave) に由来するが, この Solitary という単語に, 「粒子性」を示す接尾語である on が合体して Soliton となったものである。この on なる接尾語についてはのちほど触れるとして, まず普通の波, すなわち波動について考えてみよう。

3.1 普通の波

早速に数式を出して恐縮だが, 式(1)は一次元方向に伝わる波を表す波動方程式である。この方程式は導関数すなわち微分を含むので, 微分方程式と呼ばれる。

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} - c^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = 0 \quad (1)$$

波動方程式は波の伝わり方を表す必要があるため, 変数として空間座標 x と時間 t を含む。式(1)の c は波の伝播速度を表す。変数を二つ以上含む微分方程式は偏微分方程式と呼ばれ, 式(1)もそれに当たる。復習になるが, ∂ の記号はラウンド・ディーあるいはデルと読み, ある特定の変数についての微分を示す偏微分方程式特有の記号である。

微分方程式の答え(解)を求めるということは, 二次方程式の解のような変数の値ではなく, その微分方程式を満たす関数の具体的な形を求めることであり, これを解関数あるいは簡単に解と呼ぶ。式(1)の解がうまく求まれば, $y(x, t)$ のように空間座標 x と時間 t が変数として含まれる。数学ではできるだけ微分方程式の一般解を求めようとする

図5 進行する波を表すサイン波

が、数理物理学の方面では、当該の物理現象を表す特殊解が求まれば満足することが多い。式(1)の解関数の一つは

$$y = A \sin \left[\omega \left(t - \frac{x}{c} \right) \right] \quad (2)$$

と求められる。ここで A は波の振幅、 ω は波の角速度で、 $\omega = 2\pi/T$ (T は波の周期時間) の関係を満たす。これは進行波を表すもので、図5に示す形をしている。空間中のある点 x と時間 t を代入すると、その場所そのときの波の振幅 y が得られる。式(2)は式(1)の特殊解の一つで、 x の負方向から正方向に進む波を表すが、反対方向に進む波もまた解である資格をもっており、この両方の波の和をとったものが、より一般的な解となる。

3.2 孤立波とソリトン

次に、孤立波を考えてみよう³⁾。今は昔、1960年に南米のチリで大きな地震が起こったことがあった。このとき、地震によって引き起こされた津波がはるばる太平洋を渡ってきて、日本の三陸海岸に大きな被害をもたらした。それほど昔でなくても、2004年のスマトラ島沖地震で、インドから東アフリカにまで及ぶ大きな津波被害をもたらしたことは記憶に新しい。ちなみに今やTsunamiという言葉は、Dangoh(談合)と同じく世界に通用する言葉になっている。

この津波は孤立波の例の一つであり、式(1)の普通の波に対するものとは違った波動方程式で表されることがわかっている。もっとも古くから研究されている孤立波は浅い運河の表面を伝わるもので、これに対する方程式は

$$\frac{\partial y}{\partial t} + 6y \frac{\partial y}{\partial x} + \frac{\partial^3 y}{\partial x^3} = 0 \quad (3)$$

と表される。その研究者(Korteweg と de Vries)の頭文字をとって、この方程式はKdV方程式と呼ばれる。これは式(1)とかなり異なっているが、もっとも重要な違いは、左辺第2項に y と $\partial y / \partial x$ の積、つまり二次の項が現れていることである。微分方程式の各項が、解関数やその導関数についてすべて一次になっているものを線形微分方程式というが、KdV方程式のように二次以上の項が現れてくるものを非線形微分方程式と呼ぶ。非線形微分方程式には解くのがやっかいなものがあり、そのようなときは近似解を求めるか、コンピューターによって数値解を求めることになる⁴⁾。

KdV方程式の特殊解は解析的に求める(つまり紙と鉛筆だけの計算)ことができ、

$$y(x, t) = 2k^2 \operatorname{sech}^2[k(x - ct + \delta)] \quad (\text{ただし } c \equiv 4k^2) \quad (4)$$

のようになり、 sech の2乗の形をもつ。 sech はハイパーリックスカントあるいは双曲線正割関数と呼ばれるもので、

$$\operatorname{sech} x = \frac{1}{\cosh x} = \frac{2}{e^x + e^{-x}} \quad (5)$$

と定義される。式(4)での孤立波の伝播速度は $c \equiv 4k^2$ で、

(a)

(b)

図6 2種類のソリトン波
(a) 孤立波型, (b) キンク型

図7 二つの孤立波の(a)衝突と(b)追い越し
点のついた矢印は時間経過を表す。(a)の衝突では、左右から二つの孤立波がぶつかってもその後それぞれのもとの進行方向に向かって進み続ける。

波の振幅である $2k^2$ は伝播速度に比例している。つまり孤立波の高さは伝播速度に比例するという特徴がある。これは普通の波を表す式(2)とは異なるもので、非線形的な波の特徴の一つである。式(4)の δ は、 $t=0$ において孤立波がどこにあるかを示す初期値である。

この孤立波の概形を図6(a)に示しておく。図5と見比べると、孤立波には波がしらはあるが、底の部分は平たいという性質があることもわかる。さてこの孤立波の性質をもう少し詳細に分析すると、面白いことがわかってきた。たとえばこの孤立波は図7(a)のような衝突や、図7(b)のような追い越しもする。このときの衝突というのは、左右から二つの孤立波がぶつかってもその後それぞれの元の進行方向に向かって進み続けるということである。このように孤立波は、あたかも独立性がある安定した粒子のように振舞うので、粒子性を表す接尾語 on をつけて、Soliton (ソリトン) とも呼ばれる。ただしこれは抽象的に波の粒子性を表すもので、Electron (電子) や Neutron (中性子) のように特定の实体を指しているわけではないので、ご注意ください。さらに固体の中で一般的に起こるソリトンとして、図6(b)のように固体中に相 A, B があるときにその境目であるキンクが動いていくと考えることがある⁵⁾。これは固体中の格子変形の伝播などを表すときに用いられる。実はポリアセチレンのソリトンも、キンク型ソリトンの描像から出発している。

4. ポリアセチレンのソリトン

共役ポリマーにおけるソリトンとして、ポリアセチレンの中性ソリトンの話に戻ろう。2.1節で述べたように、中性ソリトンはポリアセチレン中の π ラジカルである。ESRスペクトルによるとこの π ラジカルはポリマー鎖内を走り回っていて、温度が下がればその動きが鈍くなることが示唆されている²⁾が、これをキंक型ソリトンとして取り扱ったのが、Su, Schrieffer, Heeger という3名の研究者(物理学者)であった^{6), 7)}。彼らはCH単位格子について、その変位 $\{u_n\}$ (図8(a)参照)を表す式(6)のような運動方程式を考えた。

$$H = \beta\{u_n\} + \frac{M}{2} \sum_n \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2$$

$$H\{u_n\} = E\{u_n\} \quad (6)$$

式(6)のハミルトニアン H の第1項はポリマー鎖全体での $\{u_n\}$ を考慮した上での共鳴積分によるエネルギー、第2項は各CH単位(質量 M)の変位に関連する運動エネルギーの和、第3項は各CH単位のポテンシャルエネルギー項の和(K は σ 結合のバネ定数)である。この方程式を用いて、彼らは π ラジカルの近くの炭素-炭素結合交替の乱れの「運動」を考えたのである。式(6)では運動エネルギー項やポテンシャルエネルギー項が $\{u_n\}$ にかかるので、これは非線形微分方程式である。

この方程式は解析的には解けないが、数値計算によってこの π ラジカルの左右にあるポリアセチレンの相Aと相Bの境目となるキंक型ソリトンは $\tanh x$ の形をした関数でうまく表されるということがわかった。ここで $\tanh$ はハイパボリックタンジェントあるいは双曲線正接関数と呼ばれるもので、

$$\tanh x = \frac{\sinh x}{\cosh x} = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = \frac{e^{2x} - 1}{e^{2x} + 1} \quad (7)$$

と定義される。その関数形は図8(b)に示すもので、中央のキंकが図1(b)での相Aと相Bの境目となる。したがって、図6(b)のキंक型ソリトンに似ている。さらに、ソリトン部分の有効質量、すなわち2.1節で述べたラジカルとその周りの炭素-炭素結合交替の乱れを考慮することによる「衣」の和となる質量は自由電子(m_0)の約6倍あり、またソリトン部分の全長は π ラジカルを中心として、全体で14個のCH単位に広がっていることもわかった(図1(b)では、このソリトン部分の長さを簡略化している)。また、図2の荷電ソリトンについても、式(6)の範囲での取り扱いでは同様にキंक型ソリトンとなり、中性ソリトンとの違いは荷電が伴われていることだけである。

最後にポーラロンについて考えよう⁷⁾。図3(a), (b)を見ると、ポーラロンではラジカル中心と荷電中心がずれて存在している。たとえばCH単位1個分ずれているとしてその距離を a とすると、ポーラロンについては

$$y = \tanh x - \tanh(x - a) \quad (8)$$

という形を考えればよいことがわかる。右辺2項目の

図8 (a) 結合交替のないポリアセチレン骨格を出発点として考えたCH単位格子の変位。(b) ポリアセチレンの中性ソリトン(キंक型ソリトン) 相A, Bなどについては図1(b)を参照のこと。

図9 ポリアセチレンのポーラロン(キंक型ソリトン) 相A, Bについては図3(a), (b)を参照のこと。

$\tanh$ に負号がついているのは、ラジカル中心と荷電中心が一つずれているために、相Aと相Bの交換が起こることによる($\tanh$ は奇関数であることに注意されたい)。式(8)のポーラロンをプロットすると図9のようになる。したがって、ポーラロンの部分はソリトンのだが、その左右では結局同じ相になっていて、図3(a), (b)のような結合交替様式を表すことになる。

5. ま と め

共役ポリマーのソリトンとポーラロンについて説明してきた。数学的には非線形微分方程式の解として現れるソリトンは、このほかにDNAにおける部分的な構造ゆらぎや、筋収縮に関連したポリペプチド鎖中の格子変形の伝播などにも関連している。このように、本来のソリトンは共役ポリマーだけではなく広い応用範囲をもつものであり、また興味深い自然観を提供してくれる。さらにその奥にある非線形現象は線形現象よりも一般的・普遍的なものであり、今後のさらなる研究進展が期待されている。

文 献

- 1) 全般的な総説として、赤木和夫、田中一義編: “白川英樹博士と導電性高分子”, 化学同人, 2001
- 2) I. B. Goldberg, H. R. Crowe, P. R. Newman, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid: *J. Chem. Phys.*, **70**, 1132 (1979)
- 3) 戸田盛和: “非線形波動とソリトン”, 日本評論社, 1983
- 4) N. J. Zabusky, M. D. Kruskal: *Phys. Rev. Lett.*, **15**, 240 (1965)
- 5) たとえば J. A. Krumhansl, J. R. Schrieffer: *Phys. Rev. B*, **11**, 3535 (1975)
- 6) W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger: *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1698 (1979)
- 7) 総説として、A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su: *Rev. Mod. Phys.*, **60**, 781 (1988)