

振電相互作用密度とその応用

○ 佐藤徹^{1,2}, 徳永健²¹, 志津功将², 田中一義²¹ 京都大学福井謙一記念研究センター (〒 606-8103 京都府京都市左京区高野西開町 34-4)² 京都大学大学院工学研究科 (〒 615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂)

【緒言】 電子と核の振動(フォノン)との相互作用(振電相互作用、電子-格子相互作用)は、化学のみならず輸送現象をはじめとする物性物理や分光学において電子間相互作用とならび重要な相互作用である。振電相互作用が電子状態と振動状態といかなる関係にあるのかを理解することは、基礎研究の観点からだけでなく、振電相互作用の制御には応用上の興味が持たれる。本講演では振電相互作用の局所的性質を記述する振電相互作用密度を定義し [1, 2], 核 Fukui 関数との関係 [3]、有機 EL 材料や単分子素子等における輸送現象への応用 [4] について議論する。

【振電相互作用】 振電相互作用は crude adiabatic(CA) 基底の下で定義される。分子波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ は核配置 \mathbf{R}_0 での電子波動関数 $\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$ を基底として展開される。

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_n \chi_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$$

Born-Oppenheimer 基底の場合と異なり、 \mathbf{R} 依存性は核波動関数 $\chi_n(\mathbf{R})$ にのみ含まれており、電子基底により分子ハミルトニアンを展開した場合、核運動エネルギー行列は対角的になる。

規準振動モード i に対する 1 次振電相互作用定数 V_i は、CA 基底に対するポテンシャルの規準座標 Q_i に関する導関数の期待値で定義される。Hartree-Fock 近似の下でこの積分は、縮退系の縮退した振動モードについては、Clebsch-Gordan 係数の関係から 2 重に占有された軌道からの寄与は相殺し、SOMO からの寄与のみで議論することができる。一方、縮退系と非縮退系を問わず全対称振動モードに対しては全ての占有軌道が寄与し得る。

【振電相互作用密度】 振電相互作用密度 $\eta_i(\mathbf{x})$ は、電子状態の変化に伴う電子密度変化 $\Delta\rho$ とポテンシャルの規準座標微分 $v_i(\mathbf{x})$ の積で定義される。 $\eta_i(\mathbf{x})$ は、その全空間にわたる積分が振電相互作用定数を与えるものである。

$$V_i = \int d\mathbf{x} \eta(\mathbf{x}) = \int d\mathbf{x} \Delta\rho(\mathbf{x}) v_i(\mathbf{x})$$

【核 Fukui 関数との関係】 化学ポテンシャルの電子数 N と規準座標 Q_i に関する全微分は

$$d\mu = 2\eta dN + \sum_i \left(\int d\mathbf{x} \eta_i(\mathbf{x}) \right) dQ_i$$

と書ける。ここで η は absolute hardness である。核 Fukui 関数は

$$\phi_{k\alpha} = - \left(\frac{\partial U}{\partial x_{k\alpha}} \right)_N$$

により定義される。ここで $x_{k\alpha}$ は核 α の $k = x, y, z$ 座標を表し、 $U = U[\rho, u]$ は電子間相互作用を除いた電子密度 ρ とポテンシャル u のポテンシャルエネルギー汎関数である。

参考文献

- [1] T. Sato, K. Tokunaga, and K. Tanaka, J. Chem. Phys. **124**, 024314 (2006).
- [2] K. Tokunaga, T. Sato, and K. Tanaka, J. Chem. Phys. **124**, 154303 (2006).
- [3] T. Sato, K. Tokunaga, and K. Tanaka, J. Phys. Chem. A **112**, 758 (2008).
- [4] T. Sato, K. Shizu, K. Tanaka, and H. Kaji, Chem. Phys. Lett. **458**, 152 (2008).