

巨大分子の電子状態 III

福 留 秀 雄 (基 研)

(12月14日受理)

前の論文IIでは論文Iで展開した電子相関の一般論を規則的なhelix homopolymerに適用しその電子状態を計算する方法を与えた。論文IIで得られた主な結論としてHartree-Fock近似から得られる励起状態のband幅が電子-空孔対のcoulomb引力energyに比べて小さい時には(II(2.23)式) exciton状態以外の状態(band状態及びplasmon状態)は無視出来るということである。ところで生体高分子ではこの条件が満されているように思われる。DNAの塩基 π 電子系及びpolyptidesのamide π 電子系のband幅は0.1 eVのorderであるが、電子-空孔対のcoulomb引力energyの大きさは数eVのorderで一桁大きいようである。ところでexciton状態以外の状態を無視した近似(exciton近似)と最初から異ったunit間の電子の波動函数の重なりを無視した近似(zero overlap近似)とは同一の結果を与える。従つて生体高分子の場合にはzero overlap近似が良い近似になっていると考えてさしつかえないと思われる。

zero overlap近似がゆるされる場合には理論は一般のband幅が無視出来ない時に比べてずっと簡単になると共に、polymerのHartree-Fock函数としてmonomeric unitのHartree-Fock函数を取ることがゆるされるので一般の非週期的構造を持つたpolymerの場合も含めた電子相関の取扱いが出来るようになる。この論文では異なるunit間の電子の波動函数の重なりが無視出来る場合について一般のchain polymerの電子相関の理論を論文Iの方法に従つて展開する。

§1 Insulating polymerの電子相関

ここではNコのunitから成るpolymerを考える。unitの種類は一種類とは限らなく、又配列も規則的である必要はない。そして電子は各unitにか

福留秀雄

たく bound していて unit 間の波動函数の重なりは小さくて無視出来るとする。以下の取扱いは polymer の場合だけでなく molecular crystal などの場合にも通用する。各 unit の電子の molecular orbital (M.O.) を $\varphi_{ma}(x)$ とする。ここに m は unit の番号 a は M.O. の番号であり、filled M.O. を $a, b \dots$ empty M.O. を $f, g \dots$ 等で表わすことにする。Level index a, f の取る値は一般に unit 毎に異なる。Polymer 内での電子の delocalization が無いので monomeric unit の M.O. $\varphi_{ma}(x)$ を polymer の Hartree-Fock 函数の第一近似として用いることが出来る。

一般に polymer の Hartree-Fock 函数は unit 内の coulomb 相互作用により monomeric unit のそれとは少し異つて来るが第一近似としてそのずれを無視することにする。今の場合電子-空孔対は恒に同一 unit 内に出来るので対の状態は組 mfa によつて指定される。Transition の type を指定する index 対 fa を A と書くことにしよう。(I.1.12) 式で定義される相互作用 matrix I, J は今の場合電子-空孔対の singlet state に対し次式で与えられる。

$$(1.1) \quad I_{mA,nB} = 2 \int \varphi_{mf}^*(1) \varphi_{ma}(1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{ng}(2) \varphi_{nb}^*(2) dv_1 dv_2 \\ - \delta_{mn} \int \varphi_{mf}^*(1) \varphi_{mb}^*(1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{mg}(2) \varphi_{ma}(2) dv_1 dv_2$$

$$(1.2) \quad J_{mA,nB} = \delta_{mn} \left\{ \int \varphi_{mf}^*(1) \varphi_{mb}^*(1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{mg}(2) \varphi_{ma}(2) dv_1 dv_2 \right. \\ \left. - \int \varphi_{mf}^*(1) \varphi_{mg}(1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{ma}(2) \varphi_{mb}^*(2) dv_1 dv_2 \right\}$$

(1.2) 式からわかるように J は各 unit 内で閉じた形をしており異なる unit 間の相互作用には I の第一項 (energy transfer interaction) のみ関係する。

系の個有状態を求める方程式 (I.2.11) 及び (I.2.12) は次式で与えられる。

$$(1.3) \quad (W_{mA} - \epsilon_{mB}) x_{AB}^{(m)} + \sum_c J_{mA,mC} x_{CB}^{(m)} = 0$$

$$(1.4) \quad (\epsilon_{mA}^2 - E_\lambda^2) Y_{mA, \lambda} + \sum_{nB} V_{mA, nB} Y_{nB, \lambda} = 0$$

$$V_{mA, nB} = 2 \epsilon_{mA}^{1/2} \epsilon_{nB}^{1/2} \sum_{CD} X_{CA}^{(m)*} I_{mC, nD} X_{DB}^{(n)}$$

ここで $J_{mA, nB}$ が mn について対角的であるので振幅 $X_{mA, nB}$ も mn について対角的になるのでその対角要素を $X_{AB}^{(m)}$ と書いた。方程式 (1.3) は各 unit 内で閉じているが、方程式 (1.4) は電子-空穴対の unit 内及び unit 間の相互作用の両者を含んでいる。そこで (1.4) に対してまず unit 内部の相互作用を分離しよう。その為に次の方程式を考える。

$$(1.5) \quad (\epsilon_{mA}^2 - E_{mB}^2) Y_{AB}^{(m)} + \sum_C V_{mA, mC} Y_{CB}^{(m)} = 0$$

方程式 (1.3) 及び (1.5) を除くことは各 monomeric unit に対してわれわれの近似で configuration interaction を入れた固有状態を求めることに他ならない。そして E_{mB} は configuration interaction を入れた場合の monomeric unit の energy 固有値である。ところでわれわれの方法を configuration interaction を取扱う方法として見た場合、通常良く行われる電子の1つが empty level に励起している状態を superpose する方法、(ASMO CI法) に比べて近似が良くなっていることを注意しておく(われわれの方法では2つ以上の電子が empty level に励起した状態も含まれている)。

振幅 $Y_{mA, \lambda}$ を次のように分離しよう。

$$(1.6) \quad Y_{mA, \lambda} = \sum_B Y_{AB}^{(m)} \bar{Y}_{mB, \lambda}$$

方程式 (1.5), (1.4) を使うと $\bar{Y}_{mA, \lambda}$ に対する次の方程式を得る。

$$(1.7) \quad \begin{cases} (E_{mA}^2 - E_\lambda^2) \bar{Y}_{mA, \lambda} + \sum_{nB} \bar{V}_{mA, nB} \bar{Y}_{nB, \lambda} = 0 \\ \bar{V}_{mA, nB} = \sum_{CD} Y_{CA}^{(m)*} V_{mC, nD} Y_{DB}^{(n)} \\ = 2 \sum_{\substack{CD \\ EF}} Y_{CA}^{(m)*} \epsilon_{mC}^{1/2} X_{EC}^{(m)*} I_{mE, nF} X_{FD}^{(n)} \epsilon_{nD}^{1/2} Y_{DB}^{(n)} \end{cases}$$

福留秀雄

方程式 (1.7) は unit 間相互作用によつて polymer の固有状態が isolated unit のそれからどのように異つて来るかを与える。

われわれは以後 monomeric unit の固有状態が configuration interaction の効果も含めてわかつているとして polymer の固有状態がどうなるかについて考えることにする。この為には方程式 (1.7) を解くことだけを考えればよい。

方程式 (1.7) を解くかわりにわれわれは次式で定義される Green 函数 $\bar{G}_{mA,nB}(E^2)$ について考える。

$$(1.8) \quad \bar{G}_{mA,nB}(E^2) = \sum_{\lambda} \bar{Y}_{mA,\lambda} \frac{1}{E^2 - E_{\lambda}^2} \bar{Y}_{nB,\lambda}^*$$

ここに E^2 は任意の complex number である。 $\bar{G}$ が求められればすべての物理量を計算することができるのである。

(1.7) 及び (1.8) より $\bar{G}$ は次の方程式を満たすことがわかる。

$$(1.9) \quad (E^2 - E_{mA}^2) \bar{G}_{mA,nB}(E^2) - \sum_{m'C} \bar{V}_{mA,m'C} \bar{G}_{m'C,nB}(E^2) = \delta_{mn} \delta_{AB}$$

$\bar{G}$ を次の形におこう

$$(1.10) \quad \bar{G}_{mA,nB}(E^2) = \frac{\delta_{mn} \delta_{AB}}{E^2 - E_{mA}^2} + \frac{1}{E^2 - E_{mA}^2} \bar{H}_{mA,nB}(E^2) \frac{1}{E^2 - E_{nB}^2}$$

$\bar{H}$ は次の方程式を満たす。

$$(1.11) \quad \bar{H}_{mA,nB}(E^2) - \sum_{m'C} \bar{V}_{mA,m'C} \frac{1}{E^2 - E_{m'C}^2} \bar{H}_{m'C,nB}(E^2) = \bar{V}_{mA,nB}$$

方程式 (1.11) を方程式 (1.2.17) と比べると $\bar{H}$ は次式で与えられることがわかる。

$$(1.12) \quad \bar{H}_{mA,nB}(E^2) = \frac{\bar{F}_{mA,nB}(E^2)}{\bar{D}(E^2)}$$

ここに

$$(1.13) \quad \bar{D}(E^2) = \det \left| \delta_{mA,nB} - \bar{V}_{mA,nB} \frac{1}{E^2 - E_{nB}^2} \right|$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{i=0}^N \frac{(-1)^i}{i!} \sum_{\substack{m_1 \dots m_i \\ A_1 \dots A_i}} \frac{\bar{V}(m_1 A_1, \dots, m_i A_i)}{(\bar{E}^2 - \bar{E}_{m_1 A_1}^2) \dots (\bar{E}^2 - \bar{E}_{m_i A_i}^2)} \\
 (1.14) \quad \bar{F}_{mA,nB}(\bar{E}^2) &= \sum_{\substack{m' \\ C}} \bar{A}_{m'C,mA}(\bar{E}^2) \bar{V}_{m'C,nB} \\
 &= \sum_{i=0}^{N-1} \frac{(-1)^i}{i!} \sum_{\substack{m_1 \dots m_i \\ A_1 \dots A_i}} \frac{\bar{V}(mA, m_1 A_1, \dots, m_i A_i)}{(\bar{E}^2 - \bar{E}_{m_1 A_1}^2) \dots (\bar{E}^2 - \bar{E}_{m_i A_i}^2)}
 \end{aligned}$$

ここで $\bar{A}_{mA,nB}(\bar{E}^2)$ は行列式 $\bar{D}(\bar{E}^2)$ の mA 行 nB 列を取り去つた cofactor で $\bar{V}(\substack{m_1 A_1 \dots m_i A_i \\ n_1 B_1 \dots n_i B_i})$ は行列式 $\bar{V} = \det | \bar{V}_{mA,nB} |$ の $m_1 A_1, \dots, m_i A_i$ 行及び $n_1 B_1, \dots, n_i B_i$ 列からなる小行列式である。

(1.12) は方程式 (1.11) の Fredholm の方法による解に他ならない。

固有値 $\bar{E}_\lambda^2$ は $\bar{G}(\bar{E}^2)$ の pole 従つて $\bar{D}(\bar{E}^2)$ の零点として求められる。

(1.8) より $\bar{G}(\bar{E}^2)$ の $\bar{E}_\lambda^2$ における pole の residue は $\bar{Y}_{mA,\lambda} \bar{Y}_{nB,\lambda}^*$ である。一方 (1.10), (1.12) よりそれは次式で与えられる。

$$\bar{Y}_{mA,\lambda} \bar{Y}_{nB,\lambda}^* = \frac{\bar{F}_{mA,nB}(\bar{E}_\lambda^2)}{(\bar{E}_\lambda^2 - \bar{E}_{mA}^2)(\bar{E}_\lambda^2 - \bar{E}_{nB}^2)} \bigg/ \frac{\partial \bar{D}(\bar{E}^2)}{\partial \bar{E}^2} \bigg|_{\bar{E}^2 = \bar{E}_\lambda^2}$$

ところで $\bar{D}(\bar{E}^2)$ は行列式として (1.13) により定義されるからその各行を $\bar{E}^2$ について微分することにより次式が得られる。

$$\frac{\partial \bar{D}(\bar{E}^2)}{\partial \bar{E}^2} = \sum_{\substack{mA \\ nB}} \bar{A}_{mA,nB}(\bar{E}^2) \frac{\bar{V}_{mA,nB}}{(\bar{E}^2 - \bar{E}_{nB}^2)^2} = \sum_{mA} \frac{\bar{F}_{mA,mA}(\bar{E}^2)}{(\bar{E}^2 - \bar{E}_{mA}^2)^2}$$

よつて

$$(1.15) \quad \bar{Y}_{mA,\lambda} \bar{Y}_{nB,\lambda}^* = \frac{\bar{F}_{mA,nB}(\bar{E}_\lambda^2)}{(\bar{E}_\lambda^2 - \bar{E}_{mA}^2)(\bar{E}_\lambda^2 - \bar{E}_{nB}^2)} \bigg/ \sum_{1C} \frac{\bar{F}_{1C,1C}(\bar{E}_\lambda^2)}{(\bar{E}_\lambda^2 - \bar{E}_{1C}^2)^2}$$

次に次式で $4_{mA,nB}(\bar{E}^2)$ を定義する

$$(1.16) \quad 4_{mA,nB}(\bar{E}^2) = \sum_{\lambda} \bar{Y}_{mA,\lambda} \delta(\bar{E}^2 - \bar{E}_\lambda^2) \bar{Y}_{nB,\lambda}^*$$

ここに $\bar{E}^2$ は任意の実数である。公式

$$\lim_{\delta \rightarrow 0+} \frac{1}{x+i\delta} = \frac{1}{x} - i\pi\delta(x)$$

を使うと A は $\bar{G}$ と次の関係にある。

$$(1.17) \quad 4_{mA,nB}(E^2) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\delta \rightarrow 0+} \text{Im}(\bar{G}_{mA,nB}(E^2+i\delta)) \quad E^2: \text{real}$$

(1.16)に(1.15)を代入すると次式を得る

$$(1.18) \quad 4_{mA,nB}(E^2) = \left\{ \frac{\bar{F}_{mA,nB}(E^2)}{(E^2 - E_{mA}^2)(E^2 - E_{mB}^2)} \right\} / \sum_{lC} \frac{\bar{F}_{lC,lC}(E^2)}{(E^2 - E_{lC}^2)^2} \cdot \rho(E^2)$$

ここで

$$(1.19) \quad \rho(E^2) = \sum_{\lambda} \delta(E^2 - E_{\lambda}^2)$$

は polymer の level density を E^2 の函数として与えるものである。

§ 2 光との相互作用

Polymer の光学的性質を知る為にはその complex dielectric tensor $\epsilon_{ij}(q, \omega)$ が計算できればよい。 $\epsilon_{ij}(q, \omega)$ を

$$(2.1) \quad \epsilon_{ij}(q, \omega) = \delta_{ij} + \frac{4\pi c}{\omega^2} K_{ij}(q, \omega)$$

と書こう。ここに q は光の wave vector ω は角振動数である。周知のように電磁場に対し摂動論を適用すると

$$(2.2) \quad K_{ij}(q, \omega) = -\frac{e^2}{m^2 c} \sum_{\lambda} \left\{ \frac{P_{i\lambda}^*(q) P_{j\lambda}(q)}{\hbar \omega - E_{\lambda} + i\delta} - \frac{P_{j\lambda}^*(-q) P_{i\lambda}(-q)}{\hbar \omega + E_{\lambda}} \right\} - \frac{ne^2}{mc} \delta_{ij}$$

を得る。ここに n は filled level にある電子の総数であり

$$(2.3) \quad P_{i\lambda}(q) = (\psi_{\lambda} | p_i e^{iqx} | \psi_0)$$

p_i は電子の運動量, ψ_{λ}, ψ_0 は polymer の励起状態及び基底状態の波動函数である。

$$P_{i\lambda}(-q) = -P_{i-\lambda}^*(q) \quad , \quad E_{-\lambda} = E_{\lambda}$$

なる関係を使うと ($-\lambda$ は λ 状態を時間半転した状態) (2.2)は

$$(2.4) \quad K_{ij}(q\omega) = -\frac{2e^2}{m^2c} \sum_{\lambda} \frac{E_{\lambda} P_{i\lambda}^*(q) P_{j\lambda}(q)}{(\hbar\omega)^2 - E_{\lambda}^2 + i\delta} - \frac{ne^2}{mc} \delta_{ij}$$

となる。

(1.4.11)式を導びいたのと全く同様にして $P_{i\lambda}(q)$ は

$$(2.5) \quad P_{i\lambda}(q) = \sum_{\substack{m \\ AB}} P_{iA}^{(m)}(q) x_{AB}^{(m)*} \epsilon_{mB}^{-1/2} Y_{mB,\lambda}^* E_{\lambda}^{1/2}$$

と Hartree-Fock 近似の transition moment $P_{iA}^{(m)}(q)$

$$P_{iA}^{(m)}(q) = \int \varphi_f^*(x) p_i e^{iqx} \varphi_a(x) dv$$

と関係づけられる。(2.5)に(1.6)を代入すると

$$(2.6) \quad P_{i\lambda}(q) = \sum_{mA} P_{iA}^{(m)}(q) E_{mA}^{-1/2} Y_{mA,\lambda}^* E_{\lambda}^{1/2}$$

ここに

$$(2.7) \quad P_{iA}^{(m)}(q) = \sum_{Bc} P_{iC}^{(m)}(q) x_{cB}^{(m)*} \epsilon_{mB}^{-1/2} Y_{BA}^{(m)*} E_{mA}^{1/2}$$

は configuration interaction を入れた monomeric unit の transition moment に他ならない。(2.6)を使うと (2.4)は

$$(2.8) \quad K_{ij}(q\omega) = -\frac{2e^2}{m^2c} \sum_{\substack{m \\ AB}} (P_{iA}^{(m)}(q))^* P_{jB}^{(n)}(q) E_{mA}^{-1/2} E_{nB}^{-1/2} \sum_{\lambda} Y_{mA,\lambda}^* \frac{E_{\lambda}^2}{(\hbar\omega)^2 - E_{\lambda}^2 + i\delta} Y_{nB,\lambda}^* \\ - \frac{ne^2}{mc} \delta_{ij} \\ = -\frac{2e^2}{m^2c} \{ (\hbar\omega)^2 \sum_{\substack{m \\ AB}} (P_{iA}^{(m)}(q))^* P_{jB}^{(n)}(q) E_{mA}^{-1/2} E_{nB}^{-1/2} G_{mA,nB}^m ((\hbar\omega)^2 + i\delta) \\ - \sum_{mA} (P_{iA}^{(m)}(q))^* P_{jA}^{(m)}(q) E_{mA}^{-1} \} - \frac{ne^2}{mc} \delta_{ij}$$

福留秀雄

となる。ここで (1.8) 及び $\bar{Y}_{mA,\lambda}$ の完全性条件

$$\sum_{\lambda} \bar{Y}_{mA,\lambda} \bar{Y}_{nB,\lambda}^* = \delta_{mA,nB}$$

を使つた公式 (2.8) が monomeric unit の性質から polymer の complex dielectric tensor を求める式で、polymer としての特性は Green 関数 $\bar{G}$ を通して与えられる。例えば polymer の polarization e_o の光に対する吸光系数 $\eta_o(E)$ は (2.8) の虚数部から

$$(2.9) \quad \eta_o(E) = \frac{4\pi^2 e^2 \bar{n}}{m^2 c E} \sum_{\lambda} |e_o \cdot P_{\lambda}(q)|^2 \delta(E - E_{\lambda})$$

$$= \frac{8\pi^2 e^2 \bar{n} E}{m^2 c} \sum_{AB} (e_o \cdot P_A^{(m)}(q))^* (e_o \cdot P_B^{(n)}(q)) E_{mA}^{-1/2} E_{nB}^{-1/2} 4_{mA,nB}(E^2)$$

のように与えられる。(2.9) における $4_{mA,nB}(E^2)$ に対して表式 (1.18) を使つた公式は polymer の吸光度を計算する際に便利である。 4 の定義 (1.16) より

$$\int_0^{\infty} 4_{mA,nB}(E^2) 2E dE = \sum_{\lambda} \bar{Y}_{mA,\lambda} \bar{Y}_{nB,\lambda}^* = \delta_{mA,nB}$$

であることに注意すると吸光系数に対する sum rule

$$(2.10) \quad \int_0^{\infty} \eta_o(E) dE = \frac{4\pi^2 e^2 \bar{n}}{m^2 c} \sum_{mA} |e_o \cdot P_A^{(m)}(q)|^2 E_{mA}^{-1} = \sum_{mA} \eta_{oA}^{(m)}$$

が得られる。ここに

$$\eta_{oA}^{(m)} = \frac{4\pi^2 e^2 \bar{n}}{m^2 c} |e_o \cdot P_A^{(m)}(q)|^2 E_{mA}^{-1}$$

は monomeric unit m の A 準位への transition に対する吸光系数である。Sum rule (2.10) は polymer の吸光度を全 energy range に積分したものが monomeric unit の各 transition の吸光度全部を加えたものに等しいことを示している。従つて polymer のある band への transition の unit 当りの吸光度が対応する monomeric unit のそれより小さければ (hypochromic) 他のいずれかの吸光 band の unit 当りの吸光度は monomeric unit のそれに比べて大きくなつてゐる (hyperchromic) ことを示している。この

ことから核酸の 260 mμ band における顕著な hypochromism が電子相関の効果によつて生ずるとするならば他のいずれかの band は hyperchromic になつていなければならないことを示しており、hypochromism が生ずる為には monomeric unit における異なる transition 間の干渉が polymer において本質的な役割をしていなければならないことを示している。

§ 3 安定化エネルギーと分子間ポテンシャル

Polymer の安定化 energy を polymer の ground state の energy と各 monomeric unit 個々の ground state energy の和の差で定義しよう。安定化 energy は Hartree-Fock energy の差と correlation energy の差から成る。現在取っている monomer の Hartree-Fock 函数を polymer の Hartree-Fock 函数と取る近似では polymer の Hartree-Fock energy は

$$(3.1) \quad 2 \sum_{ma} \{ \langle ma | K | ma \rangle + \sum_{nb} 2 \langle ma, ma | G | nb, nb \rangle - \sum_b \langle ma, mb | G | mb, ma \rangle \} \\ = 2 \sum_{ma} W_{ma} + 4 \sum_{ma} \sum_{\substack{nb \\ n \neq m}} \langle ma, ma | G | nb, nb \rangle$$

で与えられる。ここに

$$W_{ma} = \langle ma | K | ma \rangle + \sum_b (2 \langle ma, ma | G | mb, mb \rangle - \langle ma, mb | G | mb, ma \rangle)$$

は monomer m の準位 a の Hartree-Fock energy で (3.1) における factor 2 は spin 上下の電子がつまっていることを考慮している。従つて安定化 energy の Hartree-Fock energy の差から寄与は

$$(3.2) \quad \delta E_0^h = 4 \sum_{\substack{ma \\ a \neq b}} \sum_{nb} \langle ma, ma | G | nb, nb \rangle = 4 \sum_{\substack{ma \\ a \neq b}} \int \phi_{ma}^*(1) \phi_{ma}(1) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_{nb}^*(2) \phi_{nb}(2) \\ \times dv_1 dv_2$$

で与えられる。次に correlation energy からの寄与は次のように与えられる。(I, 3.5) 式より polymer の correlation energy は

$$\frac{1}{2} \left(\sum_{\lambda} E_{\lambda} - \sum_{mA} \epsilon_{mA} - \sum_{mA} I_{mA, mA} \right)$$

で与えられる。これに対し monomeric unit m のそれは

$$\frac{1}{2} \left(\sum_A E_{mA} - \sum_A \epsilon_{mA} - \sum_A I_{mA, mA} \right)$$

であるから、polymer の安定化 energy の correlation からの寄与は

$$(3.3) \quad \delta E_0^C = \frac{1}{2} \left(\sum_{\lambda} E_{\lambda} - \sum_{mA} E_{mA} \right)$$

となる。(I, 3.5) から (I, 3.6) を導びいたと同様にして

$$(3.4) \quad \delta E_0^C = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \log \bar{D}(-E^2) dE$$

を得る。

次に分子間 potential を Green 関数 $\bar{G}$ 又は $\bar{A}$ によつて表現しよう。分子間の相互作用 matrix (I, 3.11) は今の場合次式で与えられる。

$$(3.5) \quad V'_{\lambda\lambda'} = 2 \sum_{\substack{m, m' \\ AA'}} \sum_{BB'} Y_{mA, \lambda}^* \epsilon_{mA}^{1/2} x_{BA}^{(m)*} I'_{mB, m'B'} x_{BA'}^{(m')} \epsilon_{m'A'}^{1/2} Y_{m'A', \lambda'}$$

ここで
$$= \sum_{\substack{m, m' \\ AA'}} Y_{mA, \lambda}^* \bar{V}_{mA, m'A'} Y_{m'A', \lambda'}$$

$$(3.6) \quad \bar{V}'_{mA, m'A'} = 2 \sum_{\substack{BB' \\ CC'}} Y_{BA}^{(m)*} \epsilon_{mB}^{1/2} x_{CB}^{(m)*} I'_{mC, m'C'} x_{CB'}^{(m')} \epsilon_{m'B'}^{1/2} Y_{BA'}^{(m')}$$

で dash のついていない index は分子 1, dash のついているものは分子 2 の状態を表わすものとする。 $\bar{V}'_{mA, m'A'}$ の意味は次のようである。monomeric unit m の charge density を $\rho_m(x)$ とすると

$$(3.7) \quad (\psi_A^{(m)} | \rho_m(x) | \psi_0^{(m)}) = e \sum s_{mC}(x) x_{CB}^{(m)} \epsilon_{mB}^{1/2} Y_{BA}^{(m)} \epsilon_{mB}^{-1/2}$$

であることを示すことが出来る。ここに

$$s_{mA}(x) = \phi_{mf}^*(x) \phi_{ma}(x)$$

で $\psi_A^{(m)}$ $\psi_0^{(m)}$ は unit m の configuration interaction も含めた励起状態及び基底状態の波動函数である。従つて (3.6) は

$$\bar{V}'_{mA,m'A'} = 2E_{mA}^{1/2} E_{m'A'}^{1/2} \int (\psi_A^{(m)} | \rho_m(1) | \psi_0^{(m)}) (\psi_0^{(m)} | \rho_{m'}(2) | \psi_{A'}^{(m)}) \frac{e^2}{r_{12}} dv_1 dv_2$$

と書け $\bar{V}'_{mA,m'A'}$ が monomeric unit m, m' 間の coulomb 相互作用の matrix element であることがわかる。(3.5) 及び (I, 3.13), (1.8) より $D(E^2)$ は

$$(3.8) \quad D(E^2) = 1 - \sum_{\substack{mn, m'n' \\ AB A'B'}} \bar{V}'_{mA,m'A'} \bar{G}_{m'A',n'B'}(E^2) \bar{V}'_{n'B',nB} \bar{G}_{nB, mA}(E^2) + \dots$$

と与えられ、分子間 potential U は (I, 3.14) より

$$(3.9) \quad U = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \log D(-E^2) dE$$

で与えられる。(I, 3.15) に対応する式として $\bar{V}'$ が小さいとして (3.9) を $\bar{V}'$ の power series に展開すると

$$(3.10) \quad U = -\frac{1}{4\pi} \sum_{\substack{mn, m'n' \\ AB A'B'}} \bar{V}'_{mA,m'A'} \bar{V}'_{n'B',nB} \sum_{\lambda, \lambda'} \bar{Y}_{m'A', \lambda'}^* \bar{Y}_{n'B', \lambda}^* \bar{Y}_{nB, \lambda} \bar{Y}_{mA, \lambda} \frac{1}{E_{\lambda} E_{\lambda'} (E_{\lambda} + E_{\lambda'})} \\ = -\sum_{\substack{mn, m'n' \\ AB A'B'}} \bar{V}'_{mA,m'A'} \bar{V}'_{n'B',nB} \int_0^{\infty} dE \int_0^{\infty} dE' \bar{A}_{m'A', n'B'}(E^2) \bar{A}_{nB, mA}(E'^2) \frac{1}{E + E'}$$

を得る。(3.9) と (3.8) 又は (3.10) が Green 函数 $\bar{G}$ 又は $\bar{A}$ がわかつた時に分子間 potential を計算する公式である。

参 考 文 献

福留 秀雄 物性研究 Vol 2, No 5

” ” Vol 2, No 6