

## Numerical Coupled Liouville アプローチによる 線形分子集合体における動的超分極率の空間的寄与の解析

(大阪大学) 名手 将人、竹部 晶仁、岸 亮平、高橋 英明、中野 雅由

### 【緒言】

我々はこれまでに分子および分子集合体の動的第二超分極率( $\gamma$ )の算出法として Numerical Liouville Approach (NLA) [1,2]という手法を提案してきた。分子集合体の場合、双極子-双極子相互作用を考慮して求めた系の状態を基底として Liouville 方程式を解くため、 $M$  状態モノマーからなる  $N$  量体では、 $M^{2N}$  に比例する計算コストが要求され、大規模分子集団系への適用は困難である。一方、以前我々が提案した Numerical Coupled Liouville Approach (NCLA)[3]では、分子間相互作用を光遅延古典場と各モノマーの相互作用に近似的に置き換えることで、各モノマーに対する Liouville 方程式を、遅延場を介してカップルさせて解くことが可能となり、計算量は  $(MN)^2$  に比例する。すなわち NLA に比べて、劇的に計算量を減少させることができ、大規模系への適用が可能となる。そこで本研究では、線形吸収、第三高調波発生(THG)スペクトルについて、両アプローチを適用し、NCLA で行われた近似の影響や大規模系への適用可能性について考察する。また、両アプローチで、共鳴・非共鳴領域におけるモノマーあたりの動的超分極率の寄与の比較も行う。

### 【計算手法】

非摂動論的定義に基づいて、THG に関する強度依存第二超分極率  $\gamma_{THG}(3\omega)$  は以下のように表される。

$$\gamma_{THG}(3\omega) = \frac{P(3\omega)}{27\epsilon^3(\omega)} \quad (1)$$

ここで  $P(3\omega)$ 、 $\epsilon(\omega)$  はそれぞれ周波数領域での分極、電場の振幅であり、分極  $P(t)$  と入射電場  $\epsilon(t)$  をフーリエ変換することによって得られる。分極  $P(t)$  は密度行列  $\rho(t)$  と遷移モーメント演算子  $\mu$  を用いて以下の式で求めることができる。

$$P(t) = \text{Tr}[\mu\rho(t)] \quad (2)$$

$\rho(t)$  は NCLA において以下の手順で計算される。Markoff 近似下での緩和項を含む Liouville 方程式の  $l$  番目のモノマーの要素に対する式は次のように表される。

$$\dot{\rho}_{ij}^{(l)}(t) = -i(1 - \delta_{ij})E_{ij}\rho_{ij}^{(l)}(t) - i\sum_k^M \left( H_{1\ ik}^{(l)}(t)\rho_{kj}^{(l)}(t) - \rho_{ik}^{(l)}(t)H_{1\ kj}^{(l)}(t) \right) - \left( \Gamma\rho^{(l)}(t) \right)_{ij} \quad (3)$$

$$H_{1\ ik}^{(l)}(t) = \vec{\mu}_{ik} \cdot \vec{E}_l(t) \quad (4)$$

$E_{ij}$  は状態  $i, j$  間のエネルギー差、 $\vec{m}_{ij}$  は遷移モーメントベクトルである。  $k$  番目のモノマーが感じる電場は、時刻  $t'$  ( $t' = t - r_{lk}/c$ ) での他のモノマーの分極が  $k$  番目の位置に生成する電場 ( $\vec{E}_{lk}$ ) と入射電場 ( $\vec{E}^{ext}$ ) との足し合わせで表される。

$$\vec{E}_k(t) = \vec{E}^{ext}(t) + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^N \vec{E}_{lk}(t) \quad (4)$$

古典電磁気学より、 $l$  番目のモノマーが  $k$  番目の位置につくる電場は、

$$\vec{E}_{lk}(t) = \left[ \frac{3p_l(t')}{r_{lk}^5} + \frac{3\dot{p}_l(t')}{cr_{lk}^4} + \frac{\ddot{p}_l(t')}{c^2r_{lk}^3} \right] (\vec{n} \cdot \vec{r}_{lk}) \vec{r}_{lk} - \left[ \frac{p_l(t')}{r_{lk}^3} + \frac{\dot{p}_l(t')}{cr_{lk}^2} + \frac{\ddot{p}_l(t')}{c^2r_{lk}} \right] \vec{n} \quad (5)$$

と表される。  $r_{lk}$ 、 $\vec{n}$ 、 $p_l(t')$ 、 $c$  はそれぞれモノマー  $i, j$  間の距離、遷移モーメントベクトルの単位ベクトル、時刻  $t'$  におけるモノマー  $l$  の分極(遷移モーメントベクトル方向の成分)、光の速さを表している。

### 【結果及び考察】

まず、分子間相互作用と線形吸収スペクトルのピークシフトの関係を調べるため、図 1 のような H 型、J 型 2 量体について NCLA、NLA の結果を比較した。NCLA では NLA と同様に、H 型ではブルーシフト、J 型ではレッドシフトが見られた。ピーク位置に関しては NCLA の方が NLA より大きなシフトを示した。また H 型についての THG スペクトルのピークシフトについても比較を行った。線形吸収スペクトルと同じくピークがブルーシフトしており NLA の結果と一致した。またピーク位置のシフトの大きさについても J 型と同様の傾向を示した。このことから NCLA は線形吸収、THG スペクトルのピークシフトの傾向を調べることは十分に使用できることが期待される。次に両アプローチでのモノマーあたりの各状態のポピュレーションの変化を比較する。このとき、NLA では、モノマーに縮約した密度行列対角項の変化を用いる。詳細は当日報告する。

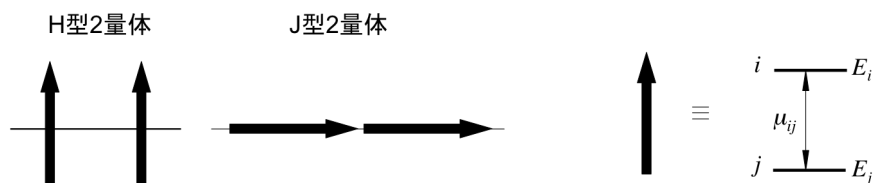


図.1 2 量体モデル

### 【参考文献】

- [1] M. Nakano, K. Yamaguchi, *Phys. Rev. A*, **1994**, 50, 2989-3044.
- [2] M. Nakano, K. Yamaguchi, Y. Matsuzaki, K. Tanaka, T. Yamada, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 2986-2995.
- [3] M. Nakano *et al.*, *Int. J. Quant. Chem.* **1998**, 70, 77-87; *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 6807-6811.