

2E04 Ab initio MO-CI 法に基づく量子マスター方程式アプローチ:新しいエキシトン表示による励起移動ダイナミクス

(阪大院基礎工) ○岸 亮平、中野 雅由、南 拓也、福井 仁之、名手 将人、永井 広梓、米田 京平、高橋 英明

【序】 超分子や分子集団における励起移動ダイナミクスには、ホッピングのようなインコヒーレントな過程や励起の回帰運動のようなコヒーレントな過程があり、その機構解明のため、実験による観測法や理論計算・解析法の研究が行われている。理論的にはフレンケルエキシトンモデルを用いた解析がよく行われるが、一部の超分子系などでは現象を説明できないことも報告されている。本研究では、これまで検討してきた Ab initio MO-CI 法に基づくエキシトン表示[1]を密度行列の非対角要素に基づくコヒーレントな分極も再現するよう拡張し[2]、量子マスター方程式法により種々の分子、分子集合体について電荷・エキシトン移動ダイナミクスを検討する。

【方法】 本方法では、Hartree-Fock 基底状態 $(|1\rangle)$ からの電子励起をエキシトン生成に対応するものとみなし、系の縮約密度行列を以下の一重項励起状態 $\{|i\rangle (= |\Psi_a^i\rangle)\}$ を基底としてとる。

$$|\alpha\rangle = \sum_i^N |i\rangle \langle i|\alpha\rangle = \sum_i^N |i\rangle C_{i\alpha} \quad (1)$$

ここで $\{|i\rangle (= |\Psi_a^i\rangle)\}$ は非占有 (r) および占有軌道 (a) に関する 1 電子励起行列式であり 1 エキシトンの基底をなす。展開係数 $\{C_{i\alpha}\}$ は 1 電子励起 CI 法によって求められる CI 係数である。このエキシトン系と分子振動の場 (フォノン場) との相互作用を含む系の縮約密度行列 $\rho_{\alpha\beta}$ に関する量子マスター方程式からその時間発展を求める。

$$\dot{\rho}_{\alpha\alpha} = -\sum_{\beta}^M \Gamma_{\alpha\alpha;\beta\beta} \rho_{\beta\beta} - F^l \sum_{\beta}^M (\mu_{\alpha\beta}^l \rho_{\beta\alpha} - \rho_{\alpha\beta} \mu_{\beta\alpha}^l) \quad (2)$$

$$\dot{\rho}_{\alpha\beta} = -i(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta}) \rho_{\alpha\beta} - \sum_{\gamma\delta}^M \Gamma_{\alpha\beta;\gamma\delta} \rho_{\gamma\delta} - F^l \sum_{\gamma}^M (\mu_{\alpha\gamma}^l \rho_{\gamma\beta} - \rho_{\alpha\gamma} \mu_{\gamma\beta}^l) \quad (3)$$

ここで F^l と μ^l はそれぞれ外部電場強度と系の遷移双極子モーメントの l 方向成分で、これらの相互作用によりエキシトンが生成されるとする。 Γ は緩和項であり、緩和過程理論の方法により、温度 T の熱平衡状態と Born-Markov 近似を仮定して導出される。得られた縮約密度行列を基底変換 $\rho_{ij}^{\text{ex}}(t) = \sum_{\alpha\beta} C_{i\alpha}^* C_{j\beta} \rho_{\alpha\beta}(t)$ により 1 エキシトン基底 $\{|i\rangle\}$ で表現する。

これまでの我々の方法[1]では、この密度行列の対角要素 $\rho_{ii}^{\text{ex}}(t)$ と基底 $|i\rangle (= |\Psi_a^i\rangle)$ に対応する空間軌道の分布 $|\psi_a(\mathbf{r})|^2$ 、 $|\psi_r(\mathbf{r})|^2$ をそれぞれホールと電子の空間分布 $\rho_{\text{elec}}(\mathbf{r}, t)$ 、 $\rho_{\text{hole}}(\mathbf{r}, t)$ に対応させ、エキシトン空間分布を表してきた。この方法では、非対角要素の時間変化(分極)に対応するエキシトン分布の変化を表現できないため、本研究では系の分極密度に基づいてエキシトン空間分布を定義する。ある時刻における系の分極密度 $\rho_{\text{pol}}(\mathbf{r}, t)$ は、

$$\begin{aligned}\rho_{\text{pol}}(\mathbf{r}, t) &\equiv \rho(\mathbf{r}, t) - d_{11}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{i=2} [d_{ii}(\mathbf{r}) - d_{11}(\mathbf{r})] \rho_{ii}(t) + 2 \sum_{i=2} d_{1i}(\mathbf{r}) \rho_{1i}^{\text{real}}(t) + 2 \sum_{i < j (i, j \neq 1)} d_{ij}(\mathbf{r}) \rho_{ij}^{\text{real}}(t)\end{aligned}\quad (4)$$

のように表され、空間座標による積分は系の分極 $P^i(t) = \int \rho_{\text{pol}}(\mathbf{r}, t)(-r^i) d\mathbf{r}$ を得る。ここで $d_{ij}(\mathbf{r})$ は基底 $\{|i\rangle\}$ による 1 電子縮約密度行列である。占有 MO $\{\psi_a(\mathbf{r}), \psi_b(\mathbf{r}), \dots\}$ および非占有 MO $\{\psi_r(\mathbf{r}), \psi_s(\mathbf{r}), \dots\}$ を用いて $d_{ij}(\mathbf{r})$ を表現すると、式(4)は

$$\begin{aligned}\rho_{\text{pol}}(\mathbf{r}, t) &= \sum_{i(a \rightarrow r)=2} \left[\rho_{ii}(t) (|\psi_r(\mathbf{r})|^2 - |\psi_a(\mathbf{r})|^2) + 2\sqrt{2} \psi_a(\mathbf{r}) \psi_r(\mathbf{r}) \rho_{1i}^{\text{real}}(t) \right. \\ &\quad \left. + 2 \sum_{j(a \rightarrow s)(>i)} \psi_r(\mathbf{r}) \psi_s(\mathbf{r}) \rho_{ij}^{\text{real}}(t) - 2 \sum_{j(b \rightarrow r)(>i)} \psi_a(\mathbf{r}) \psi_b(\mathbf{r}) \rho_{ij}^{\text{real}}(t) \right]\end{aligned}\quad (5)$$

のように表される。一方、分極の定義より、分極密度と電子およびホールの空間分布とは $\rho_{\text{pol}}(\mathbf{r}, t) \equiv \rho_{\text{elec}}(\mathbf{r}, t) - \rho_{\text{hole}}(\mathbf{r}, t)$ のような関係にあると考えられるので、式を分割し電子とホールの空間分布を次式のように定義する。

$$\rho_{\text{elec}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i(a \rightarrow r)=2} \left[\rho_{ii}(t) |\psi_r(\mathbf{r})|^2 + \sqrt{2} \psi_a(\mathbf{r}) \psi_r(\mathbf{r}) \rho_{1i}^{\text{real}}(t) + 2 \sum_{j(a \rightarrow s)(>i)} \psi_r(\mathbf{r}) \psi_s(\mathbf{r}) \rho_{ij}^{\text{real}}(t) \right]\quad (6)$$

$$\rho_{\text{hole}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i(a \rightarrow r)=2} \left[\rho_{ii}(t) |\psi_a(\mathbf{r})|^2 - \sqrt{2} \psi_a(\mathbf{r}) \psi_r(\mathbf{r}) \rho_{1i}^{\text{real}}(t) + 2 \sum_{j(b \rightarrow r)(>i)} \psi_a(\mathbf{r}) \psi_b(\mathbf{r}) \rho_{ij}^{\text{real}}(t) \right]\quad (7)$$

本方法では、1) フレンケル型エキシトン表示では扱えない分子間電荷移動や分子間相互作用の強い系のダイナミクスを扱うことができる、2) 密度行列の非対角項に関する分極振動などを電子-ホールの分布の変化(例: Fig. 1)として表現できる、3) マスター方程式法により緩和の効果を取り込んだダイナミクスが可能である、などの利点がある。よって、緩和による移動や、コヒーレントな移動など様々な励起移動現象に対する詳細な時空間解析が可能である。

【計算】 本方法の適用性を検討するため、 H_2 や π 共役分子からなる分子集合体モデルを検討し、分子内および分子間の励起ダイナミクス(Rabi 振動、回帰運動)を調べる。さらに、分子間距離や配向を変えた際の結果と、単量体での結果との比較により、分子間相互作用などが及ぼす影響についても検討する予定である。詳細は当日報告する。

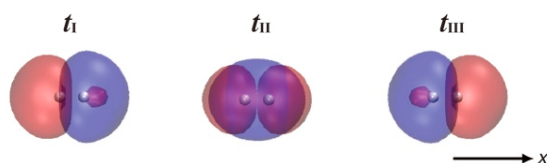


Fig. 1 H_2 分子の振動電場照射下(Rabi 振動過程)における電子 (赤) -ホール (青) 分布の時間変化

【参考文献】

- [1] M. Nakano, et al., *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 2359.
- [2] M. Nakano, et al., *Chem. Phys. Lett.* 460 (2008) 370.