

Numerical coupled Liouville アプローチによる 一次元分子集合体の光学スペクトルの構造依存性の解析

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

【緒言】

我々は、光と相互作用する大規模分子集合体の量子ダイナミクス手法として、分子間相互作用を古典光遅延場と双極子との相互作用で近似的に置き換えた Numerical coupled Liouville アプローチ (NCLA)[1,2]という手法を提案している。この手法では分子間相互作用を光遅延場と各モノマーの相互作用で置き換え、各モノマーに対する Liouville 方程式をカップルさせて解く。これにより大規模系における計算量を大幅に削減することができる。また、分子集合体の光学スペクトルを構成モノマーの寄与に分解することが可能であり、また、分子間相互作用を各モノマーが感じる遅延場により記述できる。本研究では NCLA 法を用いて一次元分子集合体の光学スペクトルにおける各構成モノマーの寄与に分解し、構成モノマーが受ける遅延場を解析することにより、異なるモノマーの導入が光学スペクトルに与える影響を明らかにする。この結果に基づき、異種モノマー導入による一次元分子集合体の光学スペクトルの制御可能性を検討する。

【計算手法】

強度依存（非）線形感受率の定義から、分極率 α は次式で表される[3]。

$$\alpha(\omega) = \frac{P(\omega)}{\varepsilon(\omega)} \quad (1)$$

ここで $P(\omega)$ 、 $\varepsilon(\omega)$ はそれぞれ周波数領域での分極、電場の振幅であり、時間領域での分極 $P(t)$ と入射電場 $\varepsilon(t)$ をフーリエ変換することにより得られる。分極 $P(t)$ は密度行列 $\rho(t)$ と遷移モーメント μ 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 方程式から l 番目のモノマーの密度行列要素に対する式は次のように表される。

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

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

E_{ij} は状態 ij 間のエネルギー差、 $\bar{\mu}_{ij}$ は遷移モーメントベクトルである。NCLA では、位置 l にいるモノマーが感じる電場 $\bar{E}_l(t)$ は、以下のように時間 t' ($t' = t - r_{lm}/c$) に他のモノマー m が分極したことによって時刻 t に位置 l に生じる電場 \vec{E}_{lm} と入射電場 \vec{E}^{ext} との足し合わせとなる。

$$\bar{E}_l(t) = \bar{E}^{\text{ext}}(t) + \sum_{\substack{m=1 \\ l \neq m}}^N \vec{E}_{lm}(t) \quad (5)$$

古典電磁気学により、 \vec{E}_{lm} (時刻 t' における m 番目のモノマーの分極が、時刻 t に l 番目の位置につくる電場) は、

$$\vec{E}_{lm}(t) = \left[\frac{3p_m(t')}{r_{lm}^5} + \frac{3\dot{p}_m(t')}{cr_{lm}^4} + \frac{\ddot{p}_m(t')}{c^2r_{lm}^3} \right] (\vec{n} \cdot \vec{r}_{lm}) \vec{r}_{lm} - \left[\frac{p_m(t')}{r_{lm}^3} + \frac{\dot{p}_m(t')}{cr_{lm}^2} + \frac{\ddot{p}_m(t')}{c^2r_{lm}} \right] \vec{n} \quad (6)$$

となる。 r_{lm} 、 \vec{n} 、 $p_l(t')$ 、 c はそれぞれモノマー lm 間の距離、遷移モーメント方向の単位ベクトル、時刻 t' におけるモノマー l の分極、光の速さを表している。

【結果及び考察】

まず図1に示す一次元H型10量体について吸収スペクトルを算出した(図2)。10量体のスペクトルに確認される4つのピークのうち peak A、peak B の値を構成モノマーの寄与の大きさに分解したものを図3に示す。図3の横軸は10量体の各モノマー、縦軸は分極率 α の虚部の大きさを表している。この結果からピークによって構成モノマーの寄与が異なり、特に peak B では中心部は負の寄与を与えていることがわかる。

次に、モノマー間の相互作用を解析するため、peak A において各構成モノマーが受ける光遅延場の強さを図4に示した。外側より内側の方が強い電場を受けていることがわかり、これは中心部が外側より大きな分子間相互作用を受けていることを示している。これは他のモノマーとの平均距離が中心部モノマーの場合、最も小さいことから理解できる。異種モノマーの効果やスペクトル制御可能性に関する詳細は当日報告する。

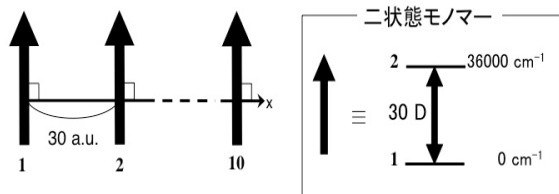


図1. H型10量体モデル

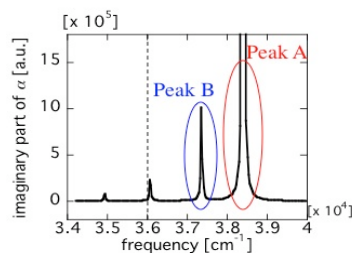


図2. 吸収スペクトル (10量体)

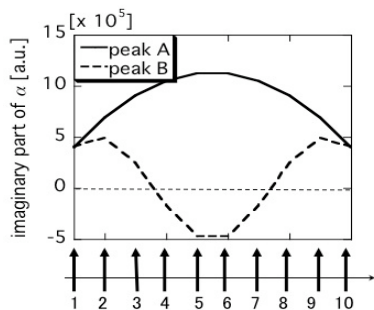


図3. スペクトルピークに対する各モノマーの寄与

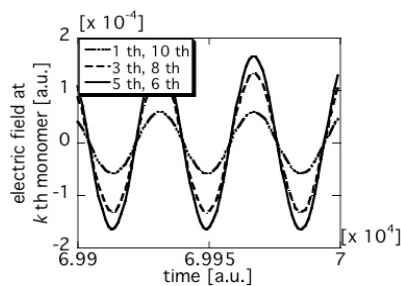


図4. 各構成モノマーが受ける光遅延場

【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., *Int. J. Quant. Chem.* **1998**, 70, 77-87.
- [2] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 6807-6811.
- [3] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 2986