

## 2E13 Broken-Symmetry MO - CI 量子マスター方程式法による開殻分子系のエキシトンダイナミクス

(阪大院基礎工) ○岸亮平、中野雅由、南拓也、福井仁之、永井広梓、米田京平、高橋英明

**【序】** 我々はこれまで、Ab initio MO-CI 法と量子マスター方程式を結合させた方法 (MOQME 法) を用いてエキシトンダイナミクスを実行し、超分子、分子集合体のコヒーレント、インコヒーレントエネルギー移動に適用してきたが[1-3]、その適用はこれまで閉殻分子系に限られていた。一方、我々は近年、開殻分子系の非線形光学効果に着目し、理論・実験両面から機構の解明や新規設計指針の提案などを行ってきたが[4, 5]、ダイナミクスに着目した研究はほとんどない。本研究では、MOQME 法を開殻分子系に適用するため、動的電子-ホール対の定義を Broken Symmetry (BS) MO 法に基づいて行った。また、エキシトンダイナミクスを種々の開殻分子系に適用し、電場照射による電子-ホールおよびスピン密度分布の時空間変化の解析を行うことで本手法の適用性について検討する。

**【方法】** 方法の説明のため、始状態を一重項基底状態とする。まず UHF 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を基底としてとる。

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

ここで  $\{|i\rangle \equiv |\Psi_a^r\rangle\}$  と  $\{|i'\rangle \equiv |\Psi_a^r\rangle\}$  はそれぞれ非占有 ( $r$ ) および占有軌道 ( $a$ ) に関する  $\alpha \rightarrow \alpha$  および  $\beta \rightarrow \beta$  の 1 電子励起行列式であり 1 エキシトン状態の基底をなす。展開係数は spin-unrestricted CIS (UCIS) 法によって求められる CI 係数である。エキシトン-フォノンカップリングを考慮した、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[3]。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。ある時刻における系の分極密度  $\rho_{\text{pol}}(\mathbf{r}, t)$  は、

$$\begin{aligned} \rho_{\text{pol}}(\mathbf{r}, t) &\equiv \rho(\mathbf{r}, t) - d_{11}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_i [d_{ii}(\mathbf{r}) - d_{11}(\mathbf{r})] \rho_{ii}(t) + 2 \sum_i d_{1i}(\mathbf{r}) \rho_{1i}^{\text{real}}(t) + 2 \sum_{i < j (i, j \neq 1)} d_{ij}(\mathbf{r}) \rho_{ij}^{\text{real}}(t) \\ &\quad + \sum_{i'} [d_{i'i'}(\mathbf{r}) - d_{11}(\mathbf{r})] \rho_{i'i'}(t) + 2 \sum_{i'} d_{1i'}(\mathbf{r}) \rho_{1i'}^{\text{real}}(t) + 2 \sum_{i' < j' (i', j' \neq 1)} d_{i'j'}(\mathbf{r}) \rho_{i'j'}^{\text{real}}(t) \\ &\equiv \rho_{\text{pol}}^\alpha(\mathbf{r}, t) + \rho_{\text{pol}}^\beta(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (2)$$

のように表され、空間座標による積分は系の分極  $P^l(t) = \int \rho_{\text{pol}}(\mathbf{r}, t) (-r^l) d\mathbf{r}$  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り、最初の 3 項は  $\alpha$  電子の、後の 3 項は  $\beta$  電子の寄与にそれぞれ対応する。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、 $\rho_{\text{pol}}^\alpha(\mathbf{r}, t)$  は

$$\rho_{\text{pol}}^\alpha(\mathbf{r}, t) = \sum_{i(a \rightarrow r)(\neq 1)} \left[ (|\psi_r^\alpha(\mathbf{r})|^2 - |\psi_a^\alpha(\mathbf{r})|^2) \rho_{ii}(t) + 2\psi_a^\alpha(\mathbf{r})\psi_r^\alpha(\mathbf{r}) \rho_{1i}^{\text{real}}(t) \right]$$

$$+2 \sum_{j(a \rightarrow s)(>i)} \psi_r^\alpha(\mathbf{r}) \psi_s^\alpha(\mathbf{r}) \rho_{ij}^{\text{real}}(t) - 2 \sum_{j(b \rightarrow r)(>i)} \psi_a^\alpha(\mathbf{r}) \psi_b^\alpha(\mathbf{r}) \rho_{ij}^{\text{real}}(t) \Big] \quad (3)$$

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。

$$\rho_{\text{elec}}^\alpha(\mathbf{r}, t) = \sum_{i(a \rightarrow r)(\neq 1)} \left[ |\psi_r^\alpha(\mathbf{r})|^2 \rho_{ii}(t) + \psi_a^\alpha(\mathbf{r}) \psi_r^\alpha(\mathbf{r}) \rho_{1i}^{\text{real}}(t) + 2 \sum_{j(a \rightarrow s)(>i)} \psi_r^\alpha(\mathbf{r}) \psi_s^\alpha(\mathbf{r}) \rho_{ij}^{\text{real}}(t) \right] \quad (4)$$

$$\rho_{\text{hole}}^\alpha(\mathbf{r}, t) = \sum_{i(a \rightarrow r)(\neq 1)} \left[ |\psi_a^\alpha(\mathbf{r})|^2 \rho_{ii}(t) - \psi_a^\alpha(\mathbf{r}) \psi_r^\alpha(\mathbf{r}) \rho_{1i}^{\text{real}}(t) + 2 \sum_{j(b \rightarrow r)(>i)} \psi_a^\alpha(\mathbf{r}) \psi_b^\alpha(\mathbf{r}) \rho_{ij}^{\text{real}}(t) \right] \quad (5)$$

$\rho_{\text{pol}}^\alpha(\mathbf{r}, t)$  についても同様に  $\rho_{\text{elec}}^\beta(\mathbf{r}, t)$  と  $\rho_{\text{hole}}^\beta(\mathbf{r}, t)$  の寄与に分解できる。これら  $\rho_{\text{elec}}^\sigma(\mathbf{r}, t)$ ,  $\rho_{\text{hole}}^\sigma(\mathbf{r}, t)$  ( $\sigma = \alpha, \beta$ ) については、下記のような関係が成り立つ。

$$\rho_{\text{elec}}(\mathbf{r}, t) \equiv \rho_{\text{elec}}^\alpha(\mathbf{r}, t) + \rho_{\text{elec}}^\beta(\mathbf{r}, t) \quad (6)$$

$$\rho_{\text{hole}}(\mathbf{r}, t) \equiv \rho_{\text{hole}}^\alpha(\mathbf{r}, t) + \rho_{\text{hole}}^\beta(\mathbf{r}, t) \quad (7)$$

$$\rho^{\text{spin}}(\mathbf{r}, t) = d_{11}^\alpha(\mathbf{r}) - d_{11}^\beta(\mathbf{r}) + \rho_{\text{pol}}^\alpha(\mathbf{r}, t) - \rho_{\text{pol}}^\beta(\mathbf{r}, t) = d_{11}^{\text{spin}}(\mathbf{r}) + \rho_{\text{pol}}^{\text{spin}}(\mathbf{r}, t) \quad (8)$$

ここで  $\rho^{\text{spin}}(\mathbf{r}, t)$  は各時刻におけるスピン密度、 $d_{11}^{\text{spin}}(\mathbf{r})$  は UHF 基底状態のスピン密度、 $\rho_{\text{pol}}^{\text{spin}}(\mathbf{r}, t)$  は各時刻における差スピン密度である。本手法は二重項、三重項の場合だけでなく、一重項ジラジカルについても適用可能である。

**【計算】** Fig. 1 は  $\text{H}_2$  (原子間距離 (a) 2.0 Å, (b) 4.0 Å) に結合軸方向に分極する非共鳴領域の直線偏光 (10000  $\text{cm}^{-1}$ ) を照射し続けた際の、一重項状態での電子-ホール空間分布のスナップショットである。 $\text{H}_2$  の電子状態計算は UCIS/6-31G\*\*+diffuse *sp* により算出した。原子間距離が 2.0 Å では、分極は分子全体に渡って広がっているのに対し、4.0 Å ではジラジカル状態として表されるため、分極の範囲は各原子内にとどまるという妥当な結果を得た。当日は、本手法を種々の開殻分子系に適用した結果について議論する。

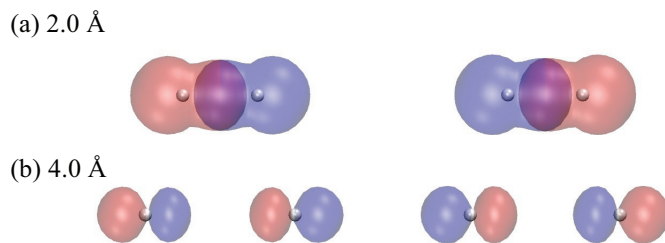


Fig. 1  $\text{H}_2$  分子での動的電子(淡)-ホール(濃)分布の時間変化

**【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. [3] R. Kishi et al., *J. Chem. Phys.* 113 (2009) 5455. [4] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 033001. [5] K. Kamada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 3544.