

# 4P101 Ab initio MO 量子マスター方程式法に基づく $\pi$ 共役分子系の動的超分極率の時空間解析

(阪大院基礎工) ○藤井 宏旭, 岸 亮平, 南 拓也, 中野 雅由

【序】分子・分子集合体といった微視的な系における動的（超）分極率の計算法には、時間依存摂動論に基づく sum-over-states (SOS) 法や応答理論に基づく手法などがあり、数多くの系に適用されてきた。本研究では分子系の動的（非）線形光学効果における構造-特性相関の解明を目的として、電場照射下の電子の時空間ダイナミクスと各分子軌道 (MO) との関係に基づく新たな計算・解析法を提案する。すなわち *ab initio* MO CIS 法を用いた量子マスター方程式法 (MOQME 法[1]) による量子ダイナミクスに基づく、 $\pi$  共役分子系の動的（超）分極率の計算法及びその時空間解析法を開発し、既存の手法と比較することで本手法の有用性を検討する。例としてドナー・アクセプター置換  $\pi$  共役分子系について、第二高調波発生 (SHG) における動的超分極率  $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$  を取り上げ、1 電子縮約密度の空間部分と周波数成分を解析し、分極の整数倍波振動成分の電子ダイナミクスを MO の寄与への分解を通して明らかにする。

【手法】MOQME 法では、1 エキシトン基底を 1 電子励起配置  $\{|\Psi_a^r\rangle\} = \{|i(=\psi_a \rightarrow \psi_r)\rangle\}$  で表し、1 電子励起 CI 法 (CIS 法) により固有状態  $\{|\alpha\rangle\}$  を表現する。

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

ここで、 $\psi_a$  と  $\psi_r$  は占有及び非占有分子軌道であり、 $\{C_{i\alpha}\}$  は 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量子マスター方程式を解くことで固有状態基底での縮約密度行列の時間発展  $\rho_{\alpha\beta}(t)$  が得られる。密度行列と遷移モーメント行列のトレースから算出される系の分極  $p(t)$  をフーリエ変換し、交流電場  $F(t)$  の振動数の 2 倍で振動する分極成分  $p(2\omega)$  を得る。ここで非摂動的 (超) 分極率[2]の定義を用いることで、 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$  は以下のように算出される。

$$\beta(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{p(2\omega)}{4\{F(\omega)\}^2} \quad (2)$$

ここで  $F(\omega)$  は周波数領域の印加電場振幅である。一方、式(1)を用いて  $\rho_{\alpha\beta}(t)$  の基底変換により、1 エキシトン基底  $\{|i\rangle\}$  で表現した密度行列  $\rho_{ij}(t)$  が得られ、対応する MO ( $\psi_a, \psi_r$ ) の空間分布から、1 電子縮約密度の時間発展  $\rho(\mathbf{r}, t)$  が得られる。

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i(a \rightarrow r)=2} \left[ \left( |\psi_r(\mathbf{r})|^2 - |\psi_a(\mathbf{r})|^2 \right) \rho_{ii}(t) + 2\sqrt{2} \psi_a(\mathbf{r}) \psi_r(\mathbf{r}) \rho_{li}^{\text{real}}(t) \right. \\ \left. + 2 \sum_{j(a \rightarrow s)(>i)} \psi_r(\mathbf{r}) \psi_s(\mathbf{r}) \rho_{ij}^{\text{real}}(t) - 2 \sum_{j(b \rightarrow r)(>i)} \psi_a(\mathbf{r}) \psi_b(\mathbf{r}) \rho_{ij}^{\text{real}}(t) \right] \quad (3)$$

この式の時間部分  $\rho_{ij}(t)$  を、そのフーリエ変換により得られた 2 倍振動成分  $\rho_{ij}(2\omega)$  とすることで、周波数領域での 1 電子縮約密度行列  $\rho(\mathbf{r}, 2\omega)$  が得られる。これにより以下の式から  $\beta^{\text{HDA}}(-2\omega; \omega, \omega)$  計算される。

$$\beta^{\text{HDA}}(-2\omega; \omega, \omega) = -\int \mathbf{r} \rho^{\beta(\text{SHG})}(\mathbf{r}, 2\omega) d\mathbf{r} \quad \text{ここで、} \rho^{\beta(\text{SHG})}(\mathbf{r}, 2\omega) = \frac{\rho(\mathbf{r}, 2\omega)}{4\{F(\omega)\}^2} \quad (4)$$

この動的  $\beta^{\text{HDA}}(-2\omega; \omega, \omega)$  は式(2)で得られる  $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$  と一致する。また、 $\rho^{\beta(\text{SHG})}(\mathbf{r}, 2\omega)$  は動的超分極率密度[3]と呼ばれ、これを解析することで SHG の起源となる分極の倍振

動成分の電子ダイナミクスの可視化が可能となる [超分極率密度解析 (HDA)]。また各  $|i\rangle$  は軌道の組  $\psi_a$  と  $\psi_r$  に対応しているので、式(3)を用いることにより、動的  $\beta$  に主に寄与する MO の組を抽出することができ、CI において多数の励起配置が寄与する場合の解析にも有効である。

【計算・結果】本手法の有用性を検討するために、種々の非対称  $\pi$  共役分子系を検討する。式(2)、(4)の定義から系の動的 (超) 分極率を算出する。本研究では印加電場振動数は非共鳴領域である  $3000 \text{ cm}^{-1}$  とし、基底状態および励起状態における諸量を HF 法と valence の  $\pi$  軌道をすべて考慮した CIS 法を用いて算出する。さらに、SOS 法などの従来の解析的な手法により得られた結果と比較する。また、式(4)に示した動的超分極率密度をプロットし、分極の整数倍振動成分の電子時空間ダイナミクスの解析を行う。図 1 は、例として *N,N*-dimethyl-4-nitroaniline の動的  $\beta$  に対し主寄与となる MO 分布(a)、式(3)でこれらの MO が関与する第一・第二項の  $\beta$  密度(b)、および全  $\beta$  密度(c)を表す。実際、HOMO、LUMO に関する第一・第二項から得られる  $\beta$  の絶対値はそれぞれ全体の 49%と 83%となるが、その和は全  $\beta$  値を上回る。これは他に負の寄与を持つものがあることを意味する。他の分子の結果も含め、詳細は当日発表する。

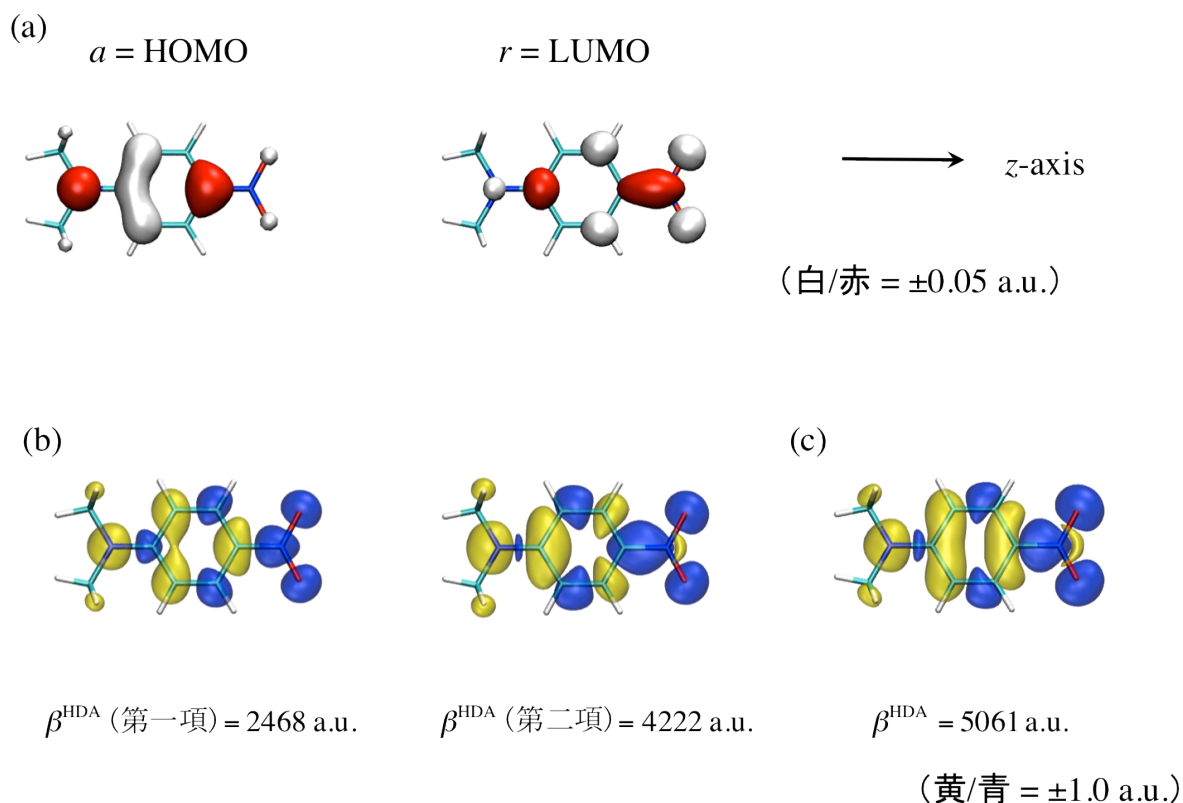


図 1: *N,N*-dimethyl-4-nitroaniline の(a)動的  $\beta$  に主寄与な MO 対、(b)式(3)中の HOMO,LUMO に関する第一項・第二項の  $\beta$  密度、(c)全  $\beta$  密度

【参考文献】 [1] R. Kishi et al., *J. Phys. Chem. A* **113**, 5455 (2009). [2] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **102**, 2986 (1995). [3] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **250**, 247 (1996)