

2E-07

開殻分子系の共鳴光学過程における電子動力学の理論的研究

(阪大院基礎工) 岸 亮平、森田 啓介、村田 裕介、植中 英樹、
重田 育照、中野 雅由

Theoretical study on the electron dynamics in the resonant optical processes of open-shell molecular systems

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) Ryohei Kishi, Keisuke Morita,
Yusuke Murata, Hideki Uenaka, Yasuteru Shigeta, Masayoshi Nakano

【序】近年、開殻分子系の電子構造や基礎物性の解明とその物質科学における応用に注目が集まっている。これまでに我々は、二電子二軌道モデルにおける valence configuration interaction (VCI) 理論により、一重項開殻分子系の一重項基底-励起状態間の励起エネルギーと遷移モーメントのジラジカル因子 y に基づく表現を導出した[1]。ここでのジラジカル因子 y は、基底状態における二電子励起配置の割合の2倍、あるいは一電子縮約密度行列の対角化により得られる自然軌道の LUNO の占有数として定義される。これは基底状態での電子相関の強さに対応するが、配置間相互作用を通じて励起状態の電子構造とも関係がある。これらの結果から一光子および二光子吸収のピーク位置や吸収断面積が、 y と相関を持って変化することが明らかになった[1]。以上の結果により、分子の光学応答特性の基底状態の電子相関に基づく制御指針が示された。これらの共鳴過程ではポピュレーションや分極の時間変化が観測されるが、その電子動力学と基底状態の開殻性との相関は未解明であり、その検討は開殻分子系の光化学反応や励起状態動力学といった諸過程の解明を進展させる上で重要であると考えられる。

以前、我々は開殻系の電子動力学シミュレーションとして Broken-symmetry (BS) MO-CI/TDDFT 法により構築された状態モデルに基づく量子マスター方程式 (BS-MOQME/DFTQME) 法を開発し、1,3-diradical 系を例として、分極率スペクトルの y 依存性を検討した[2]。しかし、この手法ではスピン混入による非物理的励起状態や二電子励起状態の記述などの問題点があった他、 y と動力学との詳細な関係についての表現は得られていなかった。一方、元の MOQME 法の定義[3]では、任意の CI 型の波動関数を基底とした電子動力学が定義されている。そこで基底状態の電子相関と動力学の関係を明らかにするため、Complete active space (CAS)/Restricted active space (RAS) CI 型の波動関数で状態モデルを構築し、状態基底での密度行列の運動方程式を解くことで、より詳細な y 依存性を明らかにする方法論の構築とその結果の解釈を目指す。本研究ではまず、二電子二軌道空間内の Full CI [CASCI(2e,2o)] をもとに、共鳴光学過程における電子動力学の y 依存性を検討する。各状態のポピュレーションなど観測と対応する量に加え、一電子縮約密度行列とその対角化により得られる自然軌道の時間発展を調べることで、開殻分子系の電子相関とその動力学における一体描像の関係について検討する。

【理論】ここでは対称分子系を考える。2組の分子軌道 φ_g, φ_u から $S = 0$ の3つの電子配置 $|G\rangle = |\varphi_g\bar{\varphi}_g\rangle$, $|S\rangle = (|\varphi_g\bar{\varphi}_u\rangle + |\varphi_u\bar{\varphi}_g\rangle)/\sqrt{2}$, $|D\rangle = |\varphi_u\bar{\varphi}_u\rangle$ を作り、これらの線形結合で CASCI 波動関数を構築すると、3つの固有状態 $|\Psi_1\rangle = \xi|G\rangle - \zeta|D\rangle$, $|\Psi_2\rangle = |S\rangle$, $|\Psi_3\rangle = \zeta|G\rangle + \xi|D\rangle$ を得る。ここでジラジカル因子は、 $y = 2\zeta^2$ として定義される。系の固有状態を基底とする密度行列の時間発展 $\rho(t)$ を、量子 Liouville

方程式により解く。密度行列の時間発展とスピンなしの一電子縮約密度演算子 \hat{d} を用いて、各時刻で一電子縮約密度は $\mathbf{d}(t) = \text{Tr}[\hat{d}\rho(t)]$ と表される。ここで、 $\text{Tr}[\rho(t)] = 1$, $y = 2\zeta^2$, $\xi^2 + \zeta^2 = 1$ などを用いると現れる項を整理でき、 y を用いて以下のように表現できる。

$$\mathbf{d}(t) = \begin{pmatrix} d_{gg}(t) & d_{gu}(t) \\ d_{ug}(t) & d_{uu}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + (1-y)(1-\rho_{22}(t) - 2\rho_{33}(t)) & (\sqrt{2-y} - \sqrt{y})\text{Re}\rho_{12}(t) + (\sqrt{2-y} + \sqrt{y})i\text{Im}\rho_{12}(t) \\ +2\sqrt{2-y}\sqrt{y}\text{Re}\rho_{13}(t) & +(\sqrt{2-y} + \sqrt{y})\text{Re}\rho_{23}(t) + (\sqrt{2-y} - \sqrt{y})i\text{Im}\rho_{23}(t) \\ (\sqrt{2-y} - \sqrt{y})\text{Re}\rho_{12}(t) - (\sqrt{2-y} + \sqrt{y})i\text{Im}\rho_{12}(t) & 1 - (1-y)(1-\rho_{22}(t) - 2\rho_{33}(t)) \\ +(\sqrt{2-y} + \sqrt{y})\text{Re}\rho_{23}(t) - (\sqrt{2-y} - \sqrt{y})i\text{Im}\rho_{23}(t) & -2\sqrt{2-y}\sqrt{y}\text{Re}\rho_{13}(t) \end{pmatrix}$$

ここで周波数 $\omega = \omega_{21} = \omega_2 - \omega_1$ なるイオン性の第一励起状態 $|\Psi_2\rangle$ への共鳴条件の cw レーザーを照射したとすると、動力学的過程では近似的に $\rho_{33}(t)$, $|\text{Re}\rho_{13}(t)|$, $|\text{Re}\rho_{23}(t)|$ は非常に小さいと考えられるので、一電子縮約密度行列の近似表現として次のような結果を得る。

$$\mathbf{d}(t) = \begin{pmatrix} d_{gg}(t) & d_{gu}(t) \\ d_{ug}(t) & d_{uu}(t) \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} (2-y) - (1-y)\rho_{22}(t) & (\sqrt{2-y} - \sqrt{y})\text{Re}\rho_{12}(t) + (\sqrt{2-y} + \sqrt{y})i\text{Im}\rho_{12}(t) \\ (\sqrt{2-y} - \sqrt{y})\text{Re}\rho_{12}(t) - (\sqrt{2-y} + \sqrt{y})i\text{Im}\rho_{12}(t) & y + (1-y)\rho_{22}(t) \end{pmatrix}$$

これを対角化することで一光子共鳴条件における各時刻での自然軌道（一般に複素）とその占有数（実数）の解析表現が得られる。ここで非対角項を $\rho_{12}(t) = \tilde{\rho}_{12}(t)e^{-i\omega_{21}t}$ のように固有振動数差の振動成分と残りの部分に分割すると、自然軌道の占有数として以下の様な結果が得られる。

$$n_2(t) = 1 - \left\{ (1-y)^2(1-\rho_{22}(t))^2 + 2|\tilde{\rho}_{12}(t)|^2(1-\sqrt{2-y}\sqrt{y}\cos 2\omega_{21}t) \right\}^{1/2}, \quad n_1(t) = 2 - n_2(t)$$

この占有数がどのような時間変化をするかを調べるため、動力学的各状況を検討した。まず、初期状態が基底状態である場合は $\tilde{\rho}_{12}(0) = \rho_{22}(0) = 0$ であり、 $n_1(0) = 2 - y$ および $n_2(0) = y$ となる。これは基底状態の占有数であり、電子相関により y の分だけ染み出した状態が動力学的初期状態での占有数となることを表す。一方、系の状態が第一励起状態 $|\Psi_2\rangle$ へ完全に移った時は、 $\tilde{\rho}_{12}(t) = 0$, $\rho_{22}(t) = 1$ であるので、 $n_1(t) = n_2(t) = 1$ という結果が得られる。この占有数は、基底状態が完全開殻状態である場合の占有数と同じであるが、第一励起状態 $|\Psi_2\rangle$ の波動関数はイオン性の波動関数であるので、電子相関としての意味は異なる。また、それ以外の時刻では、固有振動数差 ω_{21} に応じた振動項を含んでいる。この振動は y が 0 の時は現れないが、 y の増大に伴って振幅が大きくなり、また非対角項 $|\tilde{\rho}_{12}(t)|$ が最大の時に振幅は最大となる。このような占有数の振動は、外部ポテンシャルにより共有結合性とイオン性の相関が変化する二体波動関数を、一体描像に縮約して表現した結果生じたものと考えられる。

当日は以上の解析結果の妥当性を検証するため、 H_2 の解離過程に対する Full CI 計算を STO-3G 最小基底により行い、状態モデルを構築し、第一励起状態に共鳴する cw レーザーを照射した際の動力学的について検討した結果の詳細を報告する予定である。

【参考文献】 [1] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); *J. Chem. Phys.* **131**, 114316 (2009). [2] R. Kishi et al., *J. Phys. Chem. A* **115**, 3565 (2011). [3] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **120**, 2359 (2004).