揺動媒質中の素励起の拡散

東大・工　江崎ひろみ

§1 序

結晶中の素励起の運動に注目し、系の他の自由度を熱浴と考えた場合、素励起と熱浴との動的な相互作用が問題となる状況はしばしば現れる。例えば、アントラセンなどの分子性結晶では triplet exciton のバンド幅は分子間振動の最低エネルギーとほぼ同じくらいであるため、exciton に及ぼす phonon の動的相互作用を無視するわけにはいかない。このような系では素励起が伝播する媒質も時間的に揺らいでいると考えることができる。ここでは、そのような揺動媒質における素励起の伝播を確率模型に基づき調べることが目的である。

§2 モデルハミルトニアン

出発点となるのは以下のような1粒子ハミルトニアンである：

$$H = \sum_i \Delta_i(t)|i\rangle\langle i| + \sum_{<ij>} (J + \Delta_{ij}(t))|i\rangle\langle j|. \tag{1}$$

ここで、$|i\rangle$ はサイト i における粒子の Wannier 関数、$\Delta_i(t)$ 、$\Delta_{ij}(t)(= \Delta_{ji}(t))$ はそれぞれ random potential と random transfer energy である。また$< ij >$は最近接格子対を意味する。このハミルトニアンは先に挙げた分子性結晶における exciton-phonon system のモデルとして Haken と Strobl が 1973 年に提案したものである [1] 。彼らは揺らぎが Gaussian White Markoff process に従うと仮定して、揺らぎについて平均した密度行列の方程式を厳密に解いた。その結果、長時間極限において揺らぎの強さにかかわらず exciton の運動は拡散的（$\langle R^2(t)\rangle \propto t$ $R(t)$ は移動距離）となることが確かめられた。彼らの結果は厳密ではあるが、揺らぎに課せられた Gaussian-White という強い条件は phonon との対応を考えると高温極限以外では妥当ではないと考えられる。

Haken-Strobl モデルの拡張はその後活発に行われ、color noise に対しても素励起の運動は拡散的となることが示された。しかし、理論的進展は主として対角的揺らぎの場合に限られ、非対角揺らぎの効果は数値的にもほとんど分かっていない [2-9] 。この論文では、対角、非対角揺らぎが共に color noise である場合の素励起の運動を数値的に明らかにするとともに、単に color noise に拡張しただけでなく、より一般的に非対称分布をもつ two-state-jump Markoff process を重ね合わせた確率過程を導入した：

$$\Delta_i(t) = \sum_{n=1}^{N_0} \Delta_{i,n}(t), \tag{2}$$

$$\Delta_{ij}(t) = \sum_{n=1}^{N_1} \Delta_{ij,n}(t). \tag{3}$$

ここで$\Delta_{i,n}(t)$ 、$\Delta_{ij,n}(t)$ は非対称分布をもつ two-state-jump Markoff process である。図1に $N_0 = 1, 2, 3, \infty$ のときの$\Delta_i(t)$ の時間変化を模式的に示した。$N_0 = 1$ の図で $t \to \infty$ において$+\Delta_0$と$-\Delta_0$の状態を見いだす確率がそれぞれ $(1-\delta_0)/2$ 、$(1+\delta_0)/2$ となるように非対称パラメータδ_0を定義した。また、重ね合わせる際に、平均値と分散が等しくなるように揺らぎの振幅$\Delta_0(\Delta_1)$ と非対称パラメータ$\delta_0(\delta_1)$ を $N_0(N_1)$ に応じて変えてある [10,11] 。

このような確率過程を導入すると、従来個別に扱われていた two-state-jump proces と Gaussian process を統一的に扱えるだけでなく、非対称分布により温度の効果も取り入れることができる。

§ 3 拡散定数

簡単のため1次元系を考える。拡散定数は移動距離から次のように計算できる：

$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{\langle R^2(t)\rangle}{2t} = \lim_{t\to\infty} \frac{\sum_n n^2 \langle \rho_{nn}(t)\rangle_{\mathrm{B}}}{2t}, \tag{4}$$

ここで $\langle\cdots\rangle_{\mathrm{B}}$は確率平均、$\rho(t)$ は密度行列でその初期条件は

$$\rho_{nm}(0) = \delta_{n,0}\delta_{m,0}. \tag{5}$$

である。密度行列の時間発展部分 $\exp_{\leftarrow}\left[-i\int_0^t H(t')dt'\right]$ および $\exp_{\rightarrow}\left[i\int_0^t H(t')dt'\right]$ において区間 [0,t] を N個にスライスすれば拡散定数は

$$D = \lim_{t\to\infty}\lim_{\epsilon\to 0} \frac{\sum_n n^2}{2t} \left\langle \left[\boldsymbol{T}(t_N)\boldsymbol{T}(t_{N-1})\cdots \boldsymbol{T}(t_1)\right]_{n0} \left[\boldsymbol{T}^*(t_1)\boldsymbol{T}^*(t_2)\cdots \boldsymbol{T}^*(t_N)\right]_{0n} \right\rangle_{\mathrm{B}} \tag{6}$$

と表すことができる。サイト数を N_{A}とすると、行列 $\boldsymbol{T}$ はサイト表示では

$$\boldsymbol{T}(t) \equiv \begin{pmatrix} 1-i\epsilon\Delta_1(t) & -i\epsilon(J+\Delta_{12}(t)) & \cdots & -i\epsilon(J+\Delta_{1N_A}(t)) \\ -i\epsilon(J+\Delta_{21}(t)) & 1-i\epsilon\Delta_2(t) & \cdots & 0 \\ 0 & -i\epsilon(J+\Delta_{32}(t)) & \cdots & \vdots \\ \vdots & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & \vdots & \cdots & -i\epsilon(J+\Delta_{N_A-1N_A}(t)) \\ -i\epsilon(J+\Delta_{N_A1}(t)) & 0 & \cdots & 1-i\epsilon\Delta_{N_A}(t) \end{pmatrix}. \tag{7}$$

となる。また T^* は T の複素共役である。(6) 式および (7) 式から、確率過程を数値的に作り多くのサンプルにわたって平均を取ることにより拡散定数を計算することができる [12] 。

§４ 計算結果

数値計算は１次元系について行った。主なパラメータの値は時間のきざみ $J\epsilon = 0.005$ 、サイト数 $N_A = 80 \sim 200$ 、サンプル数 $400 \sim 1000$ である。また格子定数は１にとってある。

図２は対角揺らぎのみ存在する場合に拡散定数を揺らぎの変化の速さを表すパラメータ γ_0 の関数として描いたものである。実線が我々の結果、点線および破線はそれぞれ CPA[11] と Kassner[9] の結果である。揺らぎの変化が速い領域（$\gamma_0 > \Delta$）ではすべての結果は一致するが、揺らぎが遅くなると CPA の結果は定性的にも悪くなることがわかる。N_0を１から増やしていったときに極小点がγ_0の小さい方へシフトするのは、N_0とともに重ね合わせる two-state-jump process の振幅が小さくなっていくためにより小さいγ_0の値で揺らぎの平均化がおこるようになるためである。

図３は非対角揺らぎに対して同様に拡散定数を非対角揺らぎの変化の速さを表すパラメータγ_1の関数として描いたものである。この図は $N_1 = 1$ の場合であるが、図２と同様揺らぎの変化が速いほど拡散しやすいことが分かる。しかし、対角揺らぎの場合と異なり、static limit($\gamma_1 \to 0$) において$\Delta_1/J = 1$ をのぞいて拡散定数は有限に残っている。$\Delta_1/J = 1$ の場合にゼロとなるのはこのときちょうどボンドが切れるためである。このため、$\gamma_1 > 0$ の領域においても拡散定数の大きさは$\Delta_1/J = 1$ の場合が最小となっている。このことは次の図を見るとよくわかる。

図 4(a) はやはり非対角揺らぎのみの場合に拡散定数を揺らぎの振幅の関数として描いたものである。揺らぎの速さは$\gamma_1/J = 0.1$ で、遅い揺らぎに対する結果である。$N_1 = 1$ の結果をみると、前の図から予想されるように$\Delta_1/J = 1$ で拡散定数が極小となっていることが分かる。この図でおもしろいのは、N_1の値によって拡散定数の振る舞いがまったく異なることである。$N_1 = 2$ では $N_1 = 1$ の場合より小さいところに極小点がひとつ、$N_1 = 3$ ではふたつ、$N_1 = \infty$(Gaussian) ではほとんどΔ_1に依存しない結果になっている。これは N_1とともにボンドの状態の数も増えていく（図１参照）ため、Δ_1を変えたときにボンドが切れる条件を満たすΔ_1の値が複数個でてくるためである。$N_1 = \infty$(Gaussian) のときは、非対角揺らぎは連続状態をとるのでどのようなΔ_1に対してもボンドが切れる条件は満たされると考えられる。従って、$N_1 = \infty$ の結果はいわば極小点の連続と考えることができる。このように N_1によって振る舞いがまったく異なるということは対角揺らぎの場合には見られなかったことであり、１次元の非対角揺らぎをもつ系に特徴的なことである。図 4(b) は対角揺

らぎも同時に存在する場合の変化を描いたものである。$N_1 = 1$ の場合のみであるが、対角揺らぎが存在しても極小点は残ることが分かる。また、$\Delta_1 \to 0$ での発散が抑えられて新たな極大点が生まれている。このように$\Delta_1 \to 0$ の場合などいくつか特別な場合をのぞくと、おおむね対角揺らぎの効果は拡散定数の値を減少させるだけで定性的に振る舞いを変えてしまうことは少ない。これは対角揺らぎと非対角揺らぎを独立に扱っていることによると考えられる。両者の相関の効果を考えてみるのもおもしろい問題である。

次に非対称性の効果を見てみよう。図5は対角揺らぎの場合に非対称パラメータδ_0を変えたときの拡散定数の振る舞いを描いた図である。$\delta_0 = 0$ が対称分布に当たる。非対称性が強まるにつれ、拡散定数は増加しているが、これは低エネルギーをもつサイトが相対的に増加するため、そのサイトを通って拡散しやすくなるからである。また、状態の数が少ない方が分布の非対称性に敏感であるから、$N_0 = 1$ の場合に増加の割合がもっとも大きくなっている。

非対角揺らぎの場合には対角揺らぎの場合と異なりδ_1依存性は複雑である（図6(a)）。非対角揺らぎではボンドが切れるかどうかによって振る舞いがまったく異なる。$\Delta_1/J = 0.5$ では最初はδ_1と共に拡散定数は減少するが、$\delta_1 = 0.5$ を過ぎたあたりから増加に転じ、最後は発散する。このはじめに見られる拡散定数の減少は transfer energy の小さいボンドが相対的に増加するためである。さらにδ_1が大きくなると、transfer energy の大きさは小さいもののそのようなボンドが多数となり一様な系に近づいていく。このため拡散定数の変化は増大に転ずるわけである。$\delta_1 = 1.0$ では完全に一様な系となるので拡散定数は発散する。一方、ボンドが切れる場合はまったく異なる。この図は$\gamma_1/J = 1.0$ であるのでボンドが切れていても拡散定数は$\delta_1 = 0$ において有限となっている。δ_1を増やしていくと系は次第に atomic system に近づいていき、$\delta_1 = 1.0$ では完全に atomic となる。従って、この場合拡散定数はδ_1の単調減少関数となる。

最後に対角揺らぎも同時に存在する場合のδ_1依存性を図6(b) に示した。白丸は図6(a)と同じデータ、黒丸は対角揺らぎも同時に存在するときのデータである。対角揺らぎが存在すると極小点はなくなり、拡散定数は単調減少関数となっている。このことは、対角揺らぎによって$\delta_1 \to 1$ での発散がなくなり、非対称性が増すことは系の transfer energy を減らす方向に働くことから容易に理解できる。これは図4(b) で述べた特別な場合で、対角揺らぎが存在するか否かによって拡散定数のδ_1依存性がまったく違うことは興味深い。

§5 まとめ

ここでは時間的に揺動する媒質における素励起の拡散を1次元系に対して数値的に求

め、拡散定数の振る舞いを明らかにした。ここで導入した確率過程は従来のモデルを含み、かつ two-state-jump process と Gaussian process の中間的な過程や非対称分布を持つ過程も取り扱えるように一般化されたものである。このような揺らぎが対角、非対角項にともに存在する場合について拡散定数を計算することができた。特に、非対角揺らぎの場合には N_1 の値によって拡散定数の Δ_1 依存性がまったく異なるなど、これまで知られていなかった振る舞いがはじめて明らかになった。このような結果が直接実験と比較できるかどうかはむずかしいが、実際の系と何らかの対応がつけばおもしろいと思う。

参考文献

[1] H. Haken and G. Strobl, Z. Phys. **262** (1973) 135.

[2] I. B. Rips, Theor. Math. Phys. **40** (1979) 742.

[3] N. Ohata, J. Phys. Soc. Jpn. **51** (1974) 1332.

[4] H. Sumi, J. Chem. Phys. **67** (1977) 2943.

[5] Y. Inaba, J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 2473; ibid. **52** (1983) 3144; Doctor Thesis, University of Tokyo (1983).

[6] I. Sato and F. Shibata, Physica **128A** (1984) 551; ibid. **135A** (1986) 139 and 388.

[7] K. Kitahara and J. W. Haus, Z. Phys. **B32** (1979) 419.

[8] K. Kassner and P. Reineker, Z. Phys. **B59** (1985) 357; ibid. **B60** (1985) 87.

[9] K. Kassner, Z. Phys. **B70** (1988) 229.

[10] K. Maruyama, Master Thesis, Ochanomizu University (1988). See also ; F. Shibata, C. Uchiyama and K. Maruyama, Physica **A161** (1989) 42.

[11] H. Ezaki and F. Shibata, Physica **176A** (1991) 581.

[12] H. Ezaki and F. Shibata, to be published in Physica A.

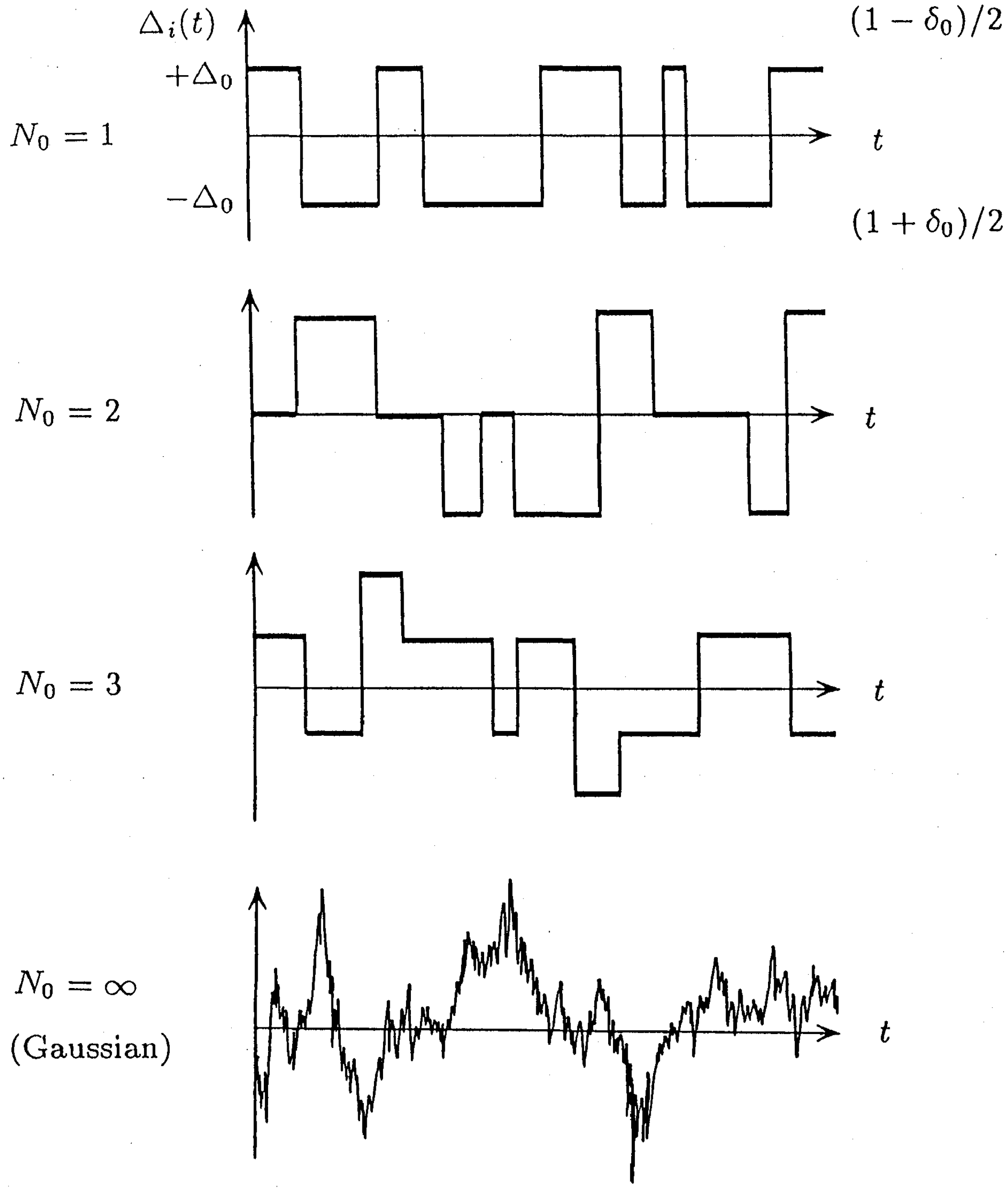

図1 $\Delta_i(t)$ の時間変化の模式図。同様に非対角揺らぎの振幅、変化の速さ（相関時間の逆数)、非対称パラメータをそれぞれ、Δ_1、γ_1、δ_1 と定義する。

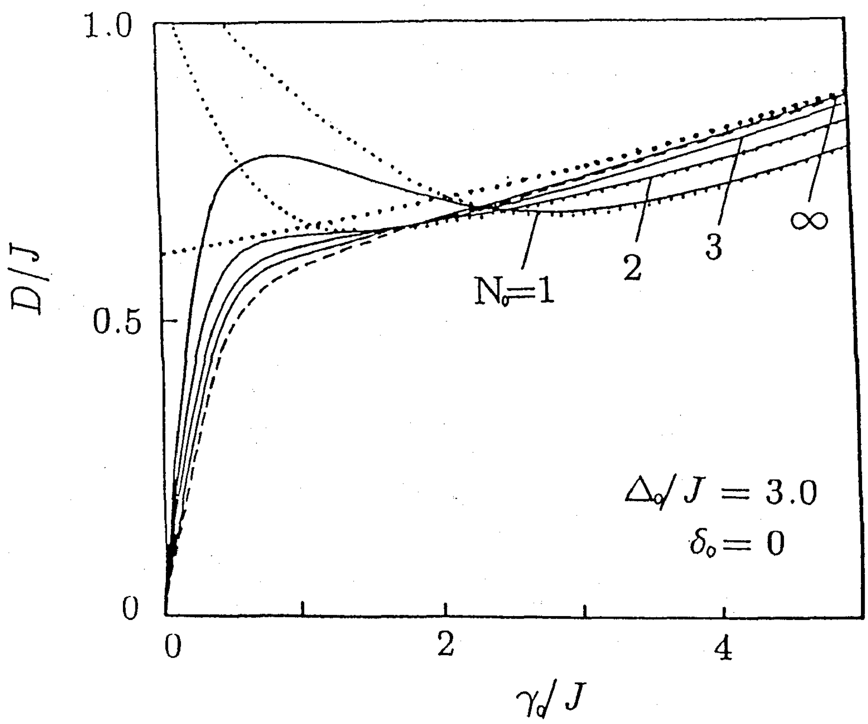

図２ 対角揺らぎのみが存在する場合の拡散定数。横軸は揺らぎの変化の速さγ_0である。以後、パラメータはすべて transfer energy Jでスケールしてある。

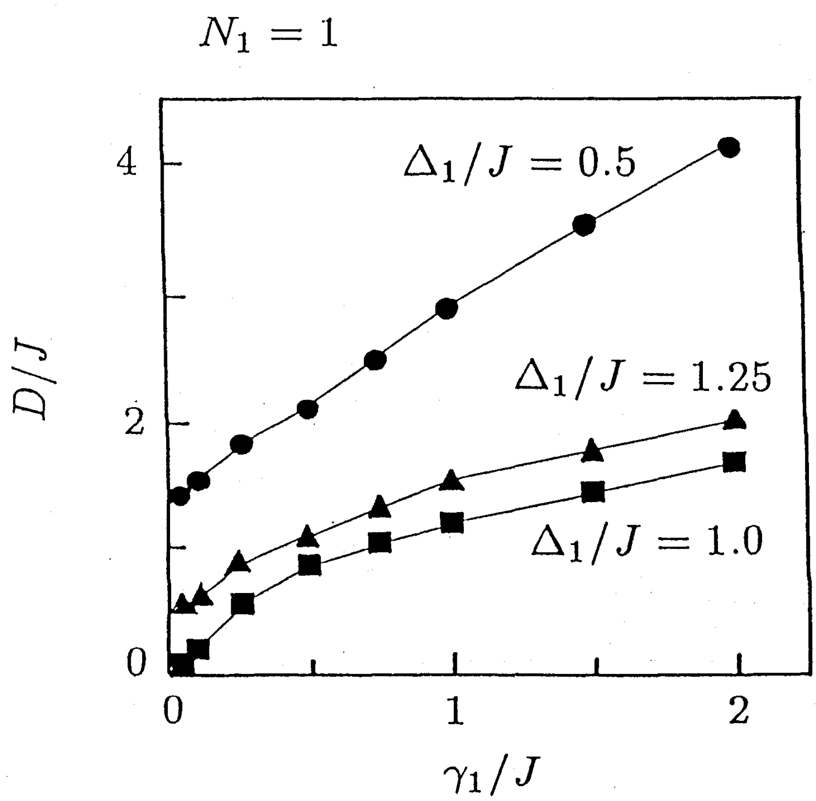

図３ 非対角揺らぎのみが存在する場合の拡散定数。横軸は揺らぎの変化の速さγ_1。

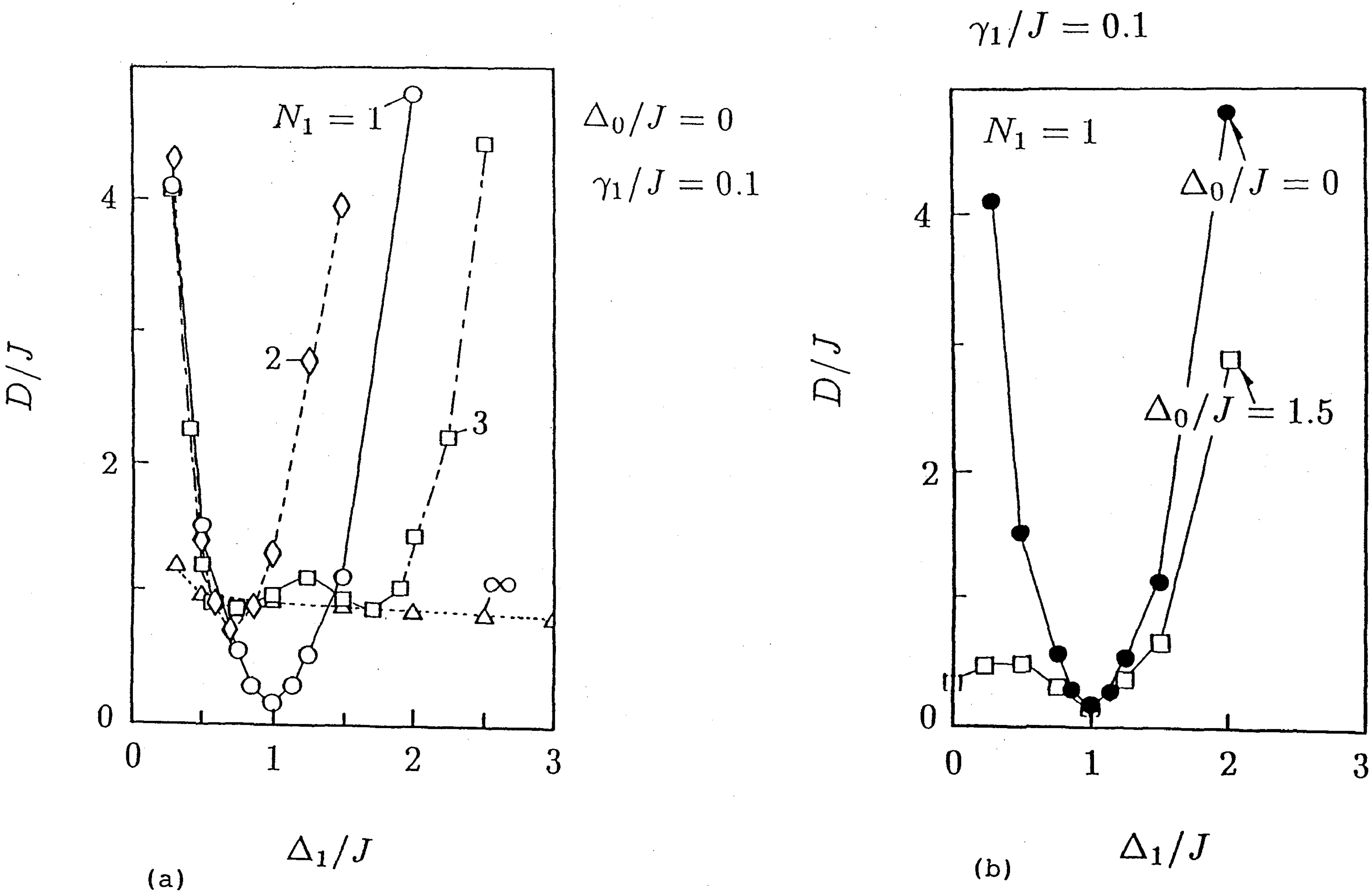

図4 拡散定数の揺らぎの振幅依存性。(a) 非対角揺らぎのみの場合、(b) 対角、非対角ともに存在する場合。

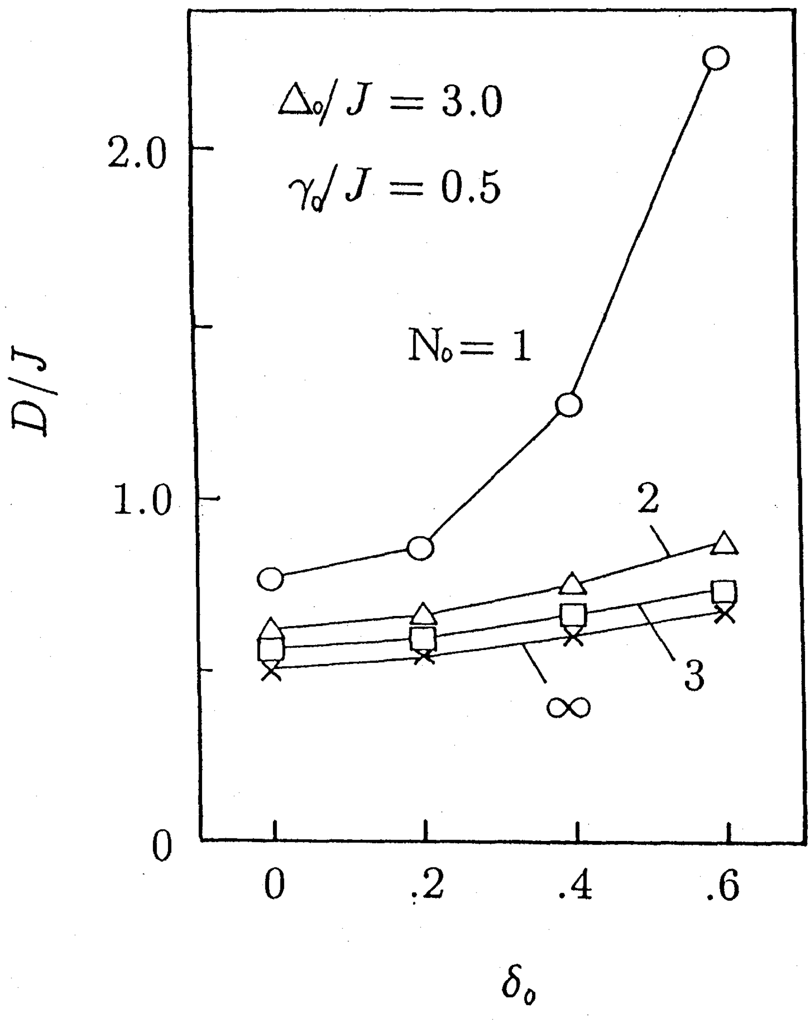

図５ 拡散定数を非対称パラメータδ_0の関数として描いた図。揺らぎは対角的な場合である。

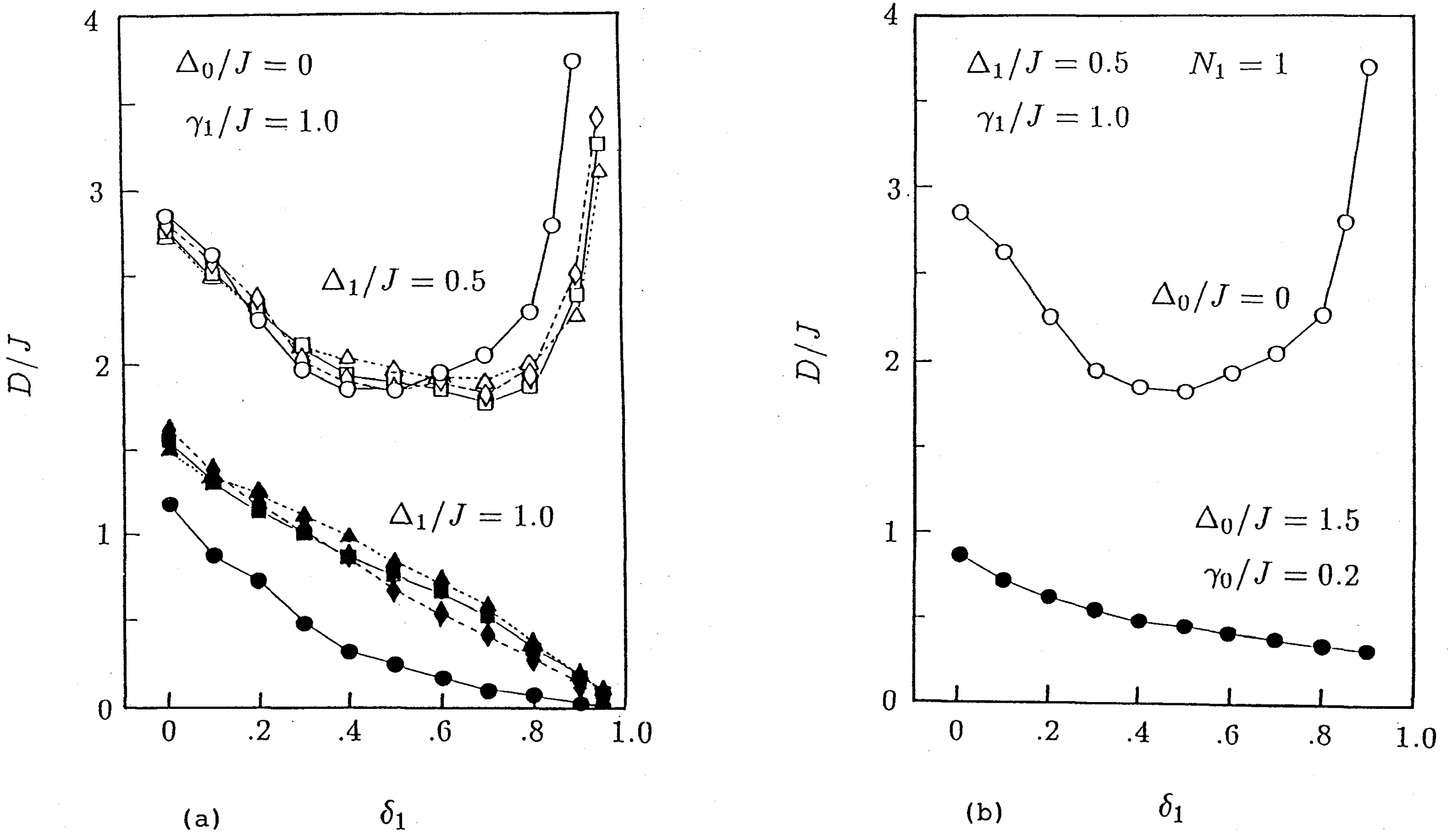

図6 拡散定数を非対称パラメータδ_1の関数として描いた図。(a) 非対角揺らぎのみの場合、(b) 対角、非対角揺らぎがともに存在する場合（黒丸)。図6(a) において○◇□△はそれぞれ、N_1 =1 、2 、3 、∞ の場合の結果である。