

Effects of Conformational Disorder on Optical Lineshapes

東大工 江崎ひろみ、時弘哲治、花村榮一

§1. 序

不純物や格子欠陥、あるいは構造的な乱れを持つ高分子鎖など乱れ(Disorder)を伴った系の光学応答は興味深い問題であるが、線形応答に限っても充分解明されているとはいえない。従来多くの場合、線形応答は乱れを平均した状態密度を直接反映していると考えられており、乱れの効果は主としてその状態密度への影響に主眼がおかれていた。これに対して、非線形応答では、たとえば、励起子系においては乱れの直接的効果として弱局在領域で位相共役光の発生が増強されることが明らかにされており[1]、ここでは乱れの存在が本質的な役割をしている。それでは、線形応答の範囲内ではこのように乱れの性質が直接顔を出すことはないのだろうか。

本論文では、曲がりくねった高分子鎖のような構造的な乱れをもつ系では、その光吸収スペクトルという線形応答の範囲内においても従来考慮されていなかった新しい乱れの効果が現れることを示そう。

§2. モデルハミルトニアンと光吸収スペクトル

3次元空間の中の曲がりくねった1次元高分子鎖を考えよう。系の励起はフレンケル励起子によって記述できるものとする。励起子系のハミルトニアンは

$$H_s = \omega_0 \sum_j \hat{s}_j^z + \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} (\hat{s}_i^+ \hat{s}_j^- + \hat{s}_i^- \hat{s}_j^+) \quad (1)$$

と表される。ここで、 ω_0 は一個の分子内における電子の励起エネルギー、 $\hat{s}_j^x, \hat{s}_j^y, \hat{s}_j^z$ はスピン1/2のspin operatorで、 $\hat{s}_i^\pm \equiv \hat{s}_i^x \pm i\hat{s}_i^y$ である。また、 J_{ij} は双極子相互作用

$$J_{ij} \equiv \frac{1}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} \left[(\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j) - 3(\vec{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \hat{r}_{ij}) \right], \quad (2)$$

$$\hat{r}_{ij} \equiv \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3)$$

によるtransfer energyで、今の場合、各分子の双極子モーメント $\vec{\mu}_i$ はランダムであるとする。輻射場との相互作用ハミルトニアンは双極子近似を用いると

$$H_{\text{int}} = \sum_j \bar{\mu}_j \cdot \bar{E} (\hat{s}_j^+ + \hat{s}_j^-) \quad (4)$$

と表せるから、光吸収スペクトルはフェルミの黄金律より

$$I(\omega) \propto \sum_{\alpha \in \text{eigenstates}} |\langle \text{vac} | H_{\text{int}} | \alpha \rangle|^2 \delta(\omega - E_\alpha) \quad (5)$$

で与えられる。ここで、 $\langle \text{vac} |$ は基底状態、 $|\alpha\rangle$ は1励起子状態で H_s の固有状態、その固有エネルギーが E_α である。双極子モーメント $\bar{\mu}_i$ がランダムであるとする、その各配置について(5)式を平均しなければならないが、重要なことは H_{int} 中の $\bar{\mu}_i$ もランダムであり、それは励起子ハミルトニアン H_s の双極子相互作用の $\bar{\mu}_i$ と同じものであるということである。つまり、 H_s と H_{int} 中の $\{\bar{\mu}_i\}$ には相関がある。このように書くと、何をあたりまえのことと思われるかもしれないが、著者達の知る限りではこの相関効果をきちんと扱った論文はないようである。従来の方法は、

- 1) グリーン関数 $\text{Im} G_{k=0}(\omega)$ から求める (これは H_s のみランダムとし、 H_{int} 中の $\bar{\mu}_i$ は一定とすることに対応する) [2]
- 2) H_{int} 中の $\bar{\mu}_i$ のみランダムとし、 H_s は一定とする [3, 4]

のいずれかである。これらの取り扱いがランダムネスが弱い場合は妥当であろうが、強い場合には相関効果が重要になってくると考えられる。そこで、以下では具体的なモデル計算により、この相関効果が光吸収スペクトルにどのように反映されるか明らかにしよう。

§3. 数値計算

ここでは、簡単のため双極子相互作用は最近接分子間に限ることとし、双極子モーメントの大きさは一定でその方向のみランダムとする。また、Fig.1に示すように一つ前のボンドに対して次ぎのボンドのなす角を $\{\vartheta, \varphi\}$ とすると、 ϑ, φ ともにランダム変数であるが、簡単のため方位角 φ については一様分布を仮定する。(このような仮定を一切廃した一般的議論も可能であるが、この簡単なモデルにおいても相関効果の重要性は明らかに見てとることができる。) この仮定のもとでは、 H_s は $\{\varphi\}$ には依存しないと考えられるから、 $\{\varphi\}$ について平均してしまうと、

$$H_s = \omega_0 \sum_j \hat{s}_j^z + J \sum_j \cos \vartheta_j (\hat{s}_j^+ \hat{s}_{j+1}^- + \hat{s}_j^- \hat{s}_{j+1}^+) \quad (6)$$

を得る。光吸収スペクトルは同様に $\{\varphi\}$ について平均すると

$$I(\omega) \propto \left\langle \sum_{\alpha} \frac{1}{3} |\mu E|^2 \sum_{\ell_1=1}^{N+1} \sum_{\ell_2=1}^{N+1} \langle \ell_1 | \alpha \rangle \langle \alpha | \ell_2 \rangle \prod_{\ell=\min(\ell_1, \ell_2)}^{\max(\ell_1, \ell_2)-1} \cos \vartheta_{\ell} \delta(\omega - E_{\alpha}) \right\rangle \quad (7)$$

となる。

数値計算では、 $\{\cos \vartheta_{\ell}\}$ を確率変数とみなし、一様分布をもつ場合と2状態遷移過程の2つの場合に対して、相関効果を考慮した正しい表式(7)と相関効果を見捨てた上述の1)及び2)の結果との比較を行った。

A. 一様分布の場合

平均値 $\cos \vartheta_0$ 、幅 2Δ の一様分布に対する吸収スペクトルがFig.2である。実線が相関効果を考慮した正しい結果で破線及び一点破線がそれぞれグリーン関数から計算した結果と H_{int} の中の $\bar{\mu}_i$ のみランダムとし、 H_s は一定とした場合の結果である。これらのスペクトルを比較すると、バンド端の吸収ピークの位置はほとんど変わらないが、相関効果により高エネルギー側にスペクトルが裾をひくことがわかる。このような非対称性が平均値 -0.5 、 $\Delta = 0.2$ という比較的ランダムネスの弱い場合に対しても強く現れることは、相関効果が弱い揺らぎに対しても無視できないことを物語っている。

B. 2状態遷移過程の場合

2状態遷移過程($\cos \vartheta = \cos \vartheta_0 \pm \Delta$)に対して同様な比較を行った結果がFig.3である。状態密度の構造を反映して吸収スペクトルにも構造が見られ、スペクトルは複雑であるが、一様分布の場合と同様に相関効果は主として高エネルギー側の吸収の増大に効いていることがわかる。この図は揺らぎの空間相関がない場合である。すなわち、各ボンドは互いに独立に $J(\cos \vartheta_0 + \Delta)$ あるいは $J(\cos \vartheta_0 - \Delta)$ の値をとるものとした。次に揺らぎが ξ 程度の長さに渡って空間相関をもつ場合を考えよう。揺らぎの相関長 ξ は次式で定義される：

$$\langle (\cos \vartheta_{\ell} - \langle \cos \vartheta_{\ell} \rangle) (\cos \vartheta_m - \langle \cos \vartheta_m \rangle) \rangle = \Delta^2 e^{-|\ell-m|/\xi}. \quad (8)$$

Fig.4は $\xi = 10$ 、つまり10分子程度に渡って揺らぎが空間相関を持つ場合の吸収スペクトルである。 $J(\cos \vartheta_0 \pm \Delta)$ の2種類のtransfer energyに対応して吸収スペクトルには2つのピークが現れている。しかし、双極子モーメントの分布しか考慮していない結果(一点破線)では、相変わらず平均値に対応するバンド端に吸収ピークが現れるだけであり、揺らぎに空間相関がある場合には吸収ピークの位置すら正しくなくなっ

てしまうことがわかる。一方グリーン関数による結果では吸収ピークの位置は一致しているものの、高エネルギー側に見られる非対称性は記述できない。点線は H_{int} 、 H_s ともランダムであるが、(7)式において両者の相関のみ無視し、独立に平均した場合の結果である。これと正しい結果(実線)とを比較すると、スペクトルの幅は主に H_{int} 、 H_s の分布によって決っていることがわかる。両者の揺らぎが相関を持っていることの効果は、2つのピーク値の大小関係を比べてみるとわかるように、相対的に低エネルギー側の吸収を増大させるという点に現れていることがわかる。

Fig.5は相関長 ξ によるスペクトルの変化を描いた図である。相関長 ξ が長くなるに従い、スペクトルの低エネルギー側のピークがred shiftしていくことがわかる。ただし、これまでと異なりこの図では平均値 -0.4 、 $\Delta = 0.5$ という強い揺らぎであるので、相関長 $\xi = 10$ では $J(\cos\vartheta_0 \pm \Delta)$ の2種類のtransfer energyに対応するバンド端に吸収が現れているが、相関長が短い場合には揺らぎが平均され複雑なスペクトル構造を示している。

§4. まとめ

本論文では、光吸収スペクトルという線形光学応答の範囲内においても、スペクトルの強い非対称性など乱れの性質を強く反映した結果が得られることを示した。これは、励起子の遷移の双極子モーメントの方向がランダムな系を考えた場合、系の状態と輻射場との双極子相互作用がともにランダムで、かつ両者のランダムネスの起源が同じなため、両者の間に相関があることによる。このことは(5)式から明らかではあるが、これまでの取り扱いとは主として弱い揺らぎに限られていたため見過ごされていたと思われる。具体的なモデルとして、最近接相互作用のみ考慮し、揺らぎが一様分布を持つ場合あるいは2状態遷移過程で記述されるとして、この相関効果がどのように現れるか、従来の取り扱いと比較して数値計算を行った。結果は先に述べたように、相関効果によりスペクトルの非対称性が著しく増すことがわかった。また、 H_{int} 、 H_s 両者ともランダムとするがその相関だけは無視して計算したスペクトルとの比較から、スペクトルの幅は相関効果よりも両者が共通の分布を持つことによって規定されていることが明らかになった。

今後の課題としては、まずこのような理論計算と実験で実際に観測されている吸収スペクトルとの対応が挙げられる。たとえばポリシランなどで主鎖の構造変化に伴い吸収スペクトルが変化する様子が観測されているが、この系などは上述のモデルを拡張することによって対応した計算が可能であろう。また、DNAなどにおい

てhelix-coil転移として知られている構造相転移があるが、転移点近傍における光吸収スペクトルの変化において、ここで述べた相関効果がどのように効いてくるかということも非常に興味深い。さらに、ここではフレンケル励起子系を取り扱ったが、ワニア励起子系における光吸収スペクトルの問題も今後の課題である。

溶液中の高分子鎖など構造的に乱れた系の光学応答はここで示したように線形応答に限ってもまだまだ未知の部分が多く、理論的にも実験的にも興味深い分野であると思われる。

References

- [1] 例えば、E. Hanamura: Phys. Rev. B39, 1152 (1989), N. Taniguchi and E. Hanamura: Phys. Lett. A174, 127 (1993)など。
- [2] H. Fidder, J. Knoester and D. A. Wiersma: J. Chem. Phys. 95, 7880 (1991).
- [3] Z. G. Soos and K. S. Schweizer: Chem. Phys. Lett. 139, 196 (1987).
- [4] V. I. Yudson and P. Reineker: Phys. Lett. A155, 185 (1991).

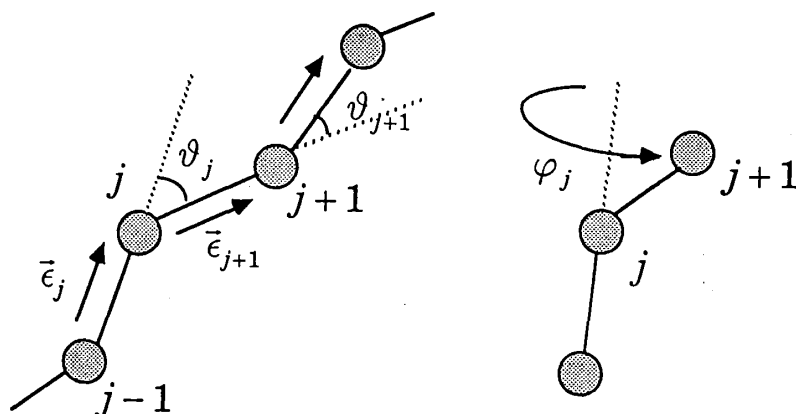


Fig.1 高分子鎖のモデル図。2つのボンドのなす角を θ 、その方位角を φ とする。ただし、 $\vec{e}_j$ はボンド方向の単位ベクトルで、ここでは $\vec{\mu}_j = \mu \vec{e}_j$ と仮定する。

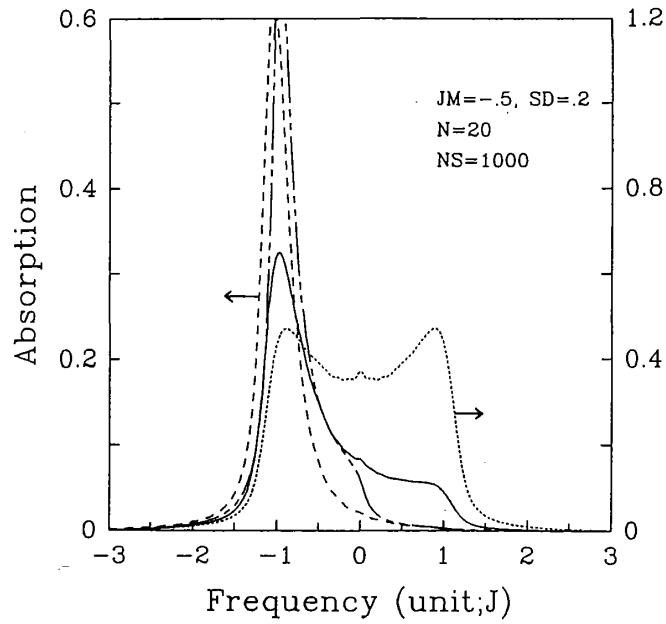


Fig.2 一様分布に対する吸収スペクトル。 $J \equiv 1$ として、 $\cos \vartheta_0 = -0.5$ 、 $\Delta = 0.2$ である。実線が相関効果を考慮した場合で、破線はグリーン関数から求めたもの、一点破線は H_{int} の中の $\bar{\mu}_i$ のみランダムとした場合の結果である。なお、点線は状態密度である。また、系のサイズは20、サンプル平均数は1000である。

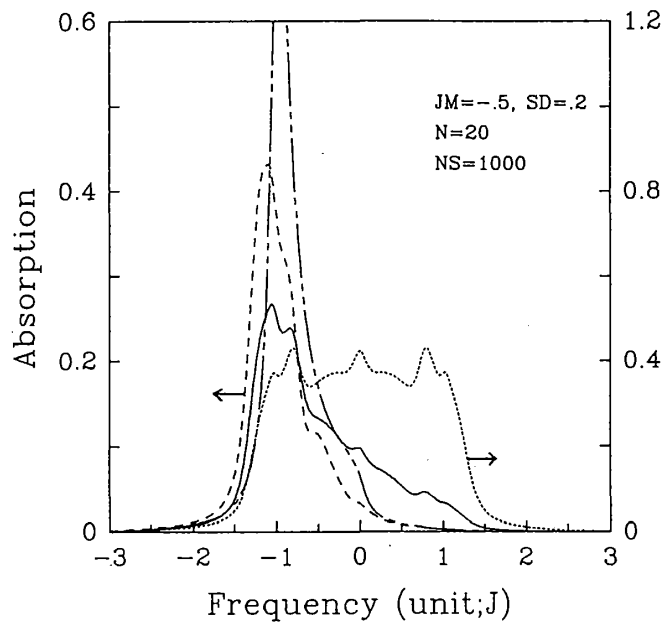


Fig.3 2状態遷移過程に対する吸収スペクトル(空間相関がない場合)。実線が相関効果を考慮した場合で、破線はグリーン関数から求めたもの、一点破線は H_{int} のランダムネスのみ考慮した場合の結果である。パラメータの値はFig.2と同じである。

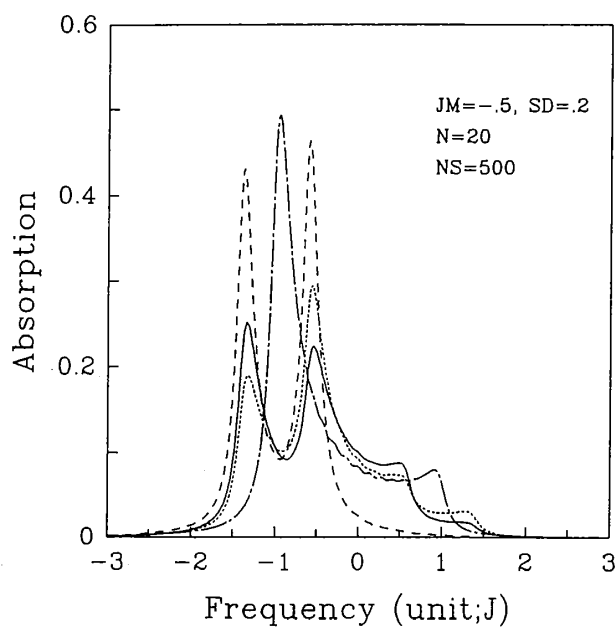


Fig.4 2状態遷移過程に対する吸収スペクトル(空間相関がある場合)。実線が相関効果を考慮した場合で、破線はグリーン関数から求めたもの、一点破線は H_{int} のランダムネスのみ考慮した場合の結果である。点線は H_{int} 、 H_s ともランダムであるが、(7)式において両者の相関のみ無視し、独立に平均した場合の結果である。相関長は $\xi = 10$ で他のパラメータの値はFig.2と同じである。

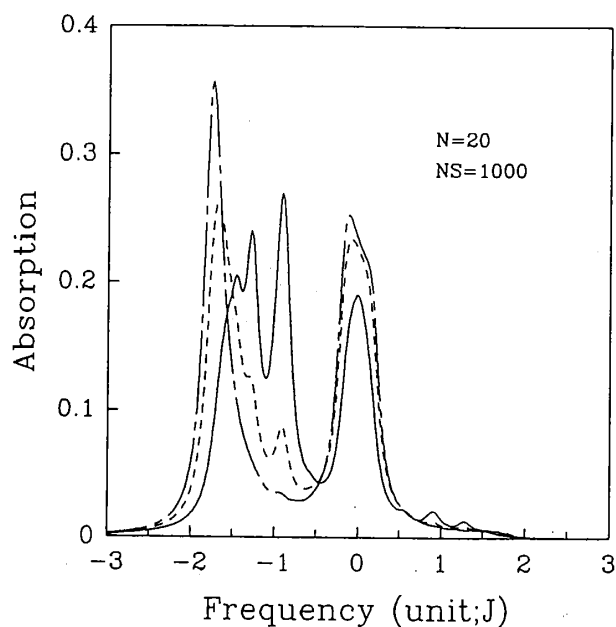


Fig.5 相関長 ξ を変化させたときの吸収スペクトル。平均 $\cos \vartheta_0 = -0.4$ 、 $\Delta = 0.5$ の2状態遷移過程に対する結果で、実線($\xi = 0$)、破線($\xi = 2$)、一点破線($\xi = 10$)である。系のサイズ、サンプル平均数はFig.2と同じである。