

射影演算子による発光分子からの自然放出の定式化
 Formulation of Spontaneous Emission from an Excited Molecule
 by Projection Operator Method

梅 崎 馨 章

1. は じ め に

励起状態にある物質（原子，分子）が，量子化された電磁場（ゼロ点振動状態の）と相互作用すると，物質は励起状態から基底状態へ脱励起する。そしてこの脱励起に伴い，光子が放出される。自然放出とはこの光子の放出過程のことである（一方，ゼロ点振動でない電磁場との相互作用による光子の放出は，誘導放出と呼ばれる）。

測定される自然放出による発光強度は，理論的には次の遷移確率と密接に関係している：

$$k(\omega, \beta) = \frac{4\omega^4}{3\hbar c^3} |\bar{\mu}_{eg}|^2 F(\omega, \beta) \quad (1)$$

ここに ω, β は，それぞれ光子の角振動数と発光分子が埋め込まれている媒質（溶媒）の逆温度を表す。また $\bar{\mu}_{eg}$ は発光分子の遷移モーメントを表す。 $F(\omega, \beta)$ はラインシェイプ関数（スペクトル形状関数ともいう）と呼ばれ，エネルギー保存則を保証するデルタ関数とボルツマン因子を用いて次のように表される：

$$F(\omega, \beta) = \sum_u \sum_v \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_{eu}) S_{eu,gv}^2 \delta(E_{eu} - E_{gv} - \hbar\omega). \quad (2)$$

式(2)に現れる E_{eu} と E_{gv} は，それぞれ電子励起状態の u 番目の振動レベルと基底状態の v 番目の振動レベルを表す。つまり，式(1), (2)で計算されるスペクトル形状は，デルタ関数に起因する線スペクトルの集合である。一方溶媒中にある分子による発光スペクトルの形状は，実際の測定では連続スペクトルであり，線スペクトルの集合のような離散的集合体ではない。

理論から得られるスペクトル形状は，離散的な線スペクトルであるのに対し，実測で得られるスペクトル形状は連続的であるという不一致は，理論的取扱いの中で何か欠けていることを意味する。著者はこの点に関して，光吸収・放出する分子に対する媒質の役割をボルツマン分布だけで考慮することは，不十分であると考えている。この点をさらに考えてみるために，励起分子が気相中に存在するときの発光スペクトルを参考してみよう。この場合，実験によると，発光スペクトルの形状は 1 本の線スペクトルではなく幅を持つ。この線幅は圧力広がり（pressure broadening）として知られ，理論的にも Anderson や Baranger らによる究研がある。彼らの理論において注目すべき点は，線幅は発光分子と気体分子の相互作用を力学的に取り扱ったことに由来していることにある。つまり線幅は，発光分子と気体分子の衝突の量子論という力学を解いて得られたものであって，周りの気体を熱浴と見てボルツマン分布を導入する確率統計的扱いに由来するものではない。気体分子運動論によると，常温 1 気圧における分子同士の 1 回の衝突から次の衝突までの衝突の平均時間（duration time）は， 10^{-12} sec 程度である。これに対し，典

型的な有機分子の励起状態寿命は 10^{-9} sec 程度であるので、発光分子が脱励起するまでに励起状態に滞在する時間では、励起分子は気体分子とかなりの回数で衝突していることになる。これらのことを考慮するならば、溶媒中にある励起分子からの発光現象において、連続的なスペクトル形状を理論的に導き出すには、溶媒との相互作用を遷移の力学的記述の中へ組み入れる必要がある。

研究会では、溶媒中にある励起分子の自然放出に対する遷移確率の定式化、そしてスペクトル線幅の由来について研究の進捗状況を報告した。この原稿では、発表では詳しく説明できなかった事項についてまとめた。

2. ハミルトニアンとリウビル方程式

考える系は、発光分子、電磁場そして溶媒から成り、溶媒は簡単のために無極性と仮定する。相互作用は発光分子と電磁場との間の相互作用、発光分子と溶媒との間の相互作用である（現時点では相互作用の具体的な関数形を考えないが、発光分子の核座標と溶媒分子の核座標の両方に依存するとした）。なお溶媒と電磁場との間の相互作用は無視できると仮定した。量子系の状態は、波動関数とシュレーディンガー方程式で記述する方法と、密度演算子とリウビル方程式（またはノイマン方程式とも呼ばれる）で記述する方法がある。本研究では、後でマスター方程式（部分系の時間発展の方程式）へ移行する関係上、後者の方法を採用する。この場合、相互作用表示で表されたリウビル方程式とハミルトニアンは

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}_I(t) = \frac{i}{\hbar} [\hat{V}(t), \hat{\rho}_I(t)], \quad (3a)$$

$$\hat{V}(t) = \sum_{i=e,g} \sum_{j \neq i} |\psi_i\rangle \hat{V}_{ij}(t) \langle \psi_j| \quad (3b)$$

と表される。ここに $|\psi_i\rangle$ は発光分子の波動関数を表し、 $\hat{V}_{ij}(t)$ は励起分子の相互作用表示で表された遷移モーメント演算子 $\hat{\mu}_{ij}(t)$ を用いて

$$\hat{V}_{ij}(t) = \sum_{k,\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_k}{L^3}} (\hat{b}_{k\lambda}^\dagger e^{i\omega_k t} + \hat{b}_{k\lambda} e^{-i\omega_k t}) \vec{e}_{k\lambda} \cdot \hat{\mu}_{ij}(t) \quad (3c)$$

と表される。 $\hat{b}_{k\lambda}^\dagger, \hat{b}_{k\lambda}$ はそれぞれ波数 $k\lambda$ の光子の生成消滅演算子を表す。 L は電磁場が閉じ込められている立方体の1辺の長さである（後で無限長にする）。 $\hat{\mu}_{ij}(t)$ は次のように表される：

$$\hat{\mu}_{ij}(t) = \hat{\mu}_{ij} \exp \left[\frac{i}{\hbar} (\hat{h}_i^{(2)} + \hat{H}_B) t \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (\hat{h}_j^{(2)} + \hat{H}_B) t \right]. \quad (4a)$$

ここに $\hat{\mu}_{ij}$ はCondon近似された遷移モーメントの行列要素を表し、 \hat{H}_B は溶媒ハミルトニアンである。 $\hat{h}_i^{(2)}$ は発光分子の i 番目電子状態の核運動ハミルトニアンと溶媒との相互作用の和を表す：

$$\hat{h}_i^{(2)} = \sum_{\xi} \left[\frac{1}{2} \hat{P}_{\xi(i)}^2 + \frac{1}{2} \omega_{\xi(i)}^2 + \hat{\Omega}_{\xi(i)}^2(\mathbf{R}) \right] \left(\hat{Q}_{\xi(i)} + \frac{\hat{F}_{\xi(i)}(\mathbf{R})}{\hat{\Omega}_{\xi(i)}(\mathbf{R})} \right)^2. \quad (4b)$$

式(4b)の $\hat{Q}_{\xi(i)}, \omega_{\xi(i)}$ は、それぞれ溶媒が無いときの発光分子の ξ 番目の基準座標と角振動数を表す。また $\hat{F}_{\xi(i)}(\mathbf{R}), \hat{\Omega}_{\xi(i)}(\mathbf{R})$ は、それぞれ発光分子と溶媒との間の相互作用を発光分子の安定核座標のまわりで展開した1次微係数と2次微係数を表す。 \mathbf{R} はすべての溶媒分子の核座標を表す。ここで各々の溶媒分子は、ミクロに見ると複雑に熱運動していると考えられる。すると、これら二つの微係数は \mathbf{R} に依存するので、式(4a)で表される遷移モーメントの行列要素も不規則に変化すると考えられよう。

ここで式(1)の遷移モーメントと式(4a), (4b)で表された遷移モーメントの違いについて言及したい。式(1)で表される遷移確率に現れる遷移モーメントには、溶媒分子の不規則運動に由来する力学的記述が一切考慮されていない。溶媒の役割は、発光分子のエネルギー分布がボルツマン分布するというだけで済まされている。これに対して式(4a), (4b)で表される遷移モーメントには、溶媒の微視的運動が考慮されている。著者はこの溶媒の微視的運動が、発光分子のスペクトル形状へ幅をもたらすと考えている。

3. 縮約された記述への移行

式(3b), (3c)で表された相互作用の下で、時刻 $t (> 0)$ における形の状態を求めるために、まず時刻 $t = 0$ における初期状態を設定する。そこで、時刻 $t = 0$ において分子は振動緩和した電子励起状態にあり、電磁場は真空とする。また溶媒は熱平衡状態にあるとすると、初期状態は

$$\hat{\rho}(0) = |\psi_e, 0\rangle \frac{1}{Z} \exp(-\beta \hat{h}_e) \langle \psi_e, 0 | \otimes \hat{\rho}_B \quad (5)$$

と表されるだろう。ここに $|\psi_e, 0\rangle$ は分子と電磁場の状態ベクトルを表し、 \hat{h}_e は励起分子の核運動ハミルトニアンを表す。また $\hat{\rho}_B$ は溶媒の状態を表す密度演算子である。なお式(5)の密度演算子はシュレーディンガー表示であるが、これを相互作用表示で表しても形は同じである。

時刻 $t (> 0)$ において発光分子+電磁場の系（以下この系を部分系と呼ぶ）を状態 $|\psi_e, 0\rangle$ （発光分子は励起状態で、かつ電磁場は真空）に見出す確率は、全体系（発光分子+電磁場+溶媒）の密度演算子 $\hat{\rho}_I(t)$ に対して

$$P(t) = \text{Tr}_M \langle \psi_e, 0 | \text{Tr}_B \hat{\rho}_I(t) | \psi_e, 0 \rangle \quad (6)$$

という式で表される。ここに Tr_M は励起分子の核運動に関する対角和を表し、 Tr_B は溶媒に関する対角和である。

初期状態の式(5)と式(6)で表された時刻 t における確率を結ぶのは、方程式(3)に従う力学過程である。ここで式(6)に着目すると、確率 $P(t)$ は $\text{Tr}_B \hat{\rho}_I(t)$ が分かると決まることを示している。そこで、 $\text{Tr}_B \hat{\rho}_I(t)$ の運動方程式を、全体系の運動方程式から抽出することを考える。この抽出作業は、Nakajima や Zwanzig らによって導入された射影演算子を用いると形式的に実行可能である。この方法で抽出された方程式は、物理的には溶媒の影響を受けながら時間変化する部分系の運動方程式であり、得られる方程式は時間に関する微積分方程式である (Nakajima-Zwanzig 方程式)。一方、この方程式を時間に関して局所的な微分方程式へ書き換えることは可能であり、書き換えられた方程式は Time-convolutionless 型マスター方程式と呼ばれている。本研究では後者の方程式を用いる。溶媒中にある励起分子の自然放出に対する運動方程式は、さらに電磁場と励起分子との相互作用に関して二次摂動近似すると導かれる。運動方程式の導出は、研究会の中で報告したので詳細に関しては割愛し、本研究で得られた方程式の特徴を述べたい。第一に、電磁場と励起分子との相互作用に関する二次摂動近似の範囲で、得られた方程式は初期時刻からの記憶効果が考慮されている。第二に、電磁場と励起分子との相互作用に関する二次摂動近似の範囲で、溶媒と励起分子との間の相互作用は近似されていないので、相互作用の大きさに制限がない。

4. 遷移確率

時刻 $t (> 0)$ において、発光分子が電子励起状態にあり電磁場が真空にある確率は、(部分系の) 運動

方程式の解を用いて書き表される。そして単位時間当たりの遷移確率は、その確率の時間微分で与えられる。途中の式変形の説明は、研究会報告されたのでこの原稿では結果のみを示すと、

$$\frac{d}{dt}P(t) = - \int d\omega \frac{\omega^3}{3\hbar c^3} I(t, \omega) \quad (7a)$$

と表される。ここに $I(t, \omega)$ は遷移モーメントの相関関数を用いて次のように表される：

$$\begin{aligned} I(t, \omega) = & \frac{1}{2\pi} \int_{-t}^0 d\tau \text{Tr}_M \langle \bar{e}_{k\lambda} \cdot \bar{\mu}_{eg}(t) \bar{e}_{k\lambda} \cdot \bar{\mu}_{ge}(t+\tau) \rangle_B \hat{\rho}_M e^{-i\omega\tau} \\ & + \frac{1}{2\pi} \int_0^t d\tau \text{Tr}_M \langle \bar{e}_{k\lambda} \cdot \bar{\mu}_{eg}(t-\tau) \bar{e}_{k\lambda} \cdot \bar{\mu}_{ge}(t) \rangle_B \hat{\rho}_M e^{-i\omega\tau}. \end{aligned} \quad (7b)$$

式(7b)の $\langle \dots \rangle_B$ は、溶媒に関する統計平均を表す。ちなみに、ここまでの定式化をチェックする必要があると思われるが、その一つとして、式(7a)、(7b)において発光分子と溶媒との相互作用をゼロと置くと、物理的に式(7a)、(7b)は式(1)と等しくなるはずであるが、この点に関しては確認済みである。

式(7b)の特徴は、遷移モーメントの相関関数として表現されている点にある。このことは、スペクトル形状とこの相関関数の振る舞いは、表裏一体であることを示している。そこで、式(4a)において発光分子と溶媒に間の相互作用をゼロとした遷移モーメントを $\bar{\mu}_{ij}^{(0)}(t)$ として、 $\Delta\bar{\mu}_{ij}(t) \equiv \bar{\mu}_{ij}(t) - \bar{\mu}_{ij}^{(0)}(t)$ を定義する。この $\Delta\bar{\mu}_{eg}(t)$ は遷移モーメントへの溶媒の影響を表す部分であり、溶媒分子の不規則な運動に起因する遷移モーメントのゆらぎを表すと考えられる。そして遷移モーメント $\bar{\mu}_{ij}(t)$ を $\Delta\bar{\mu}_{eg}(t)$ を用いて次のように書き直す：

$$\bar{\mu}_{ij}(t) = \bar{\mu}_{ij}^{(0)}(t) + \Delta\bar{\mu}_{ij}(t). \quad (8)$$

次に $\Delta\bar{\mu}_{ij}(t)$ の統計平均はゼロと仮定する：

$$\langle \Delta\bar{\mu}_{ij}(t) \rangle_B = 0. \quad (9)$$

この仮定の下で式(8)を式(7b)へ代入すると、次式が得られる：

$$I(t, \omega) = I_0(t, \omega) + \Delta I(t, \omega), \quad (10a)$$

$$\begin{aligned} \Delta I(t, \omega) = & \frac{1}{2\pi} \int_{-t}^0 d\tau \text{Tr}_M \langle \bar{e}_{k\lambda} \cdot \Delta\bar{\mu}_{eg}(t) \bar{e}_{k\lambda} \cdot \Delta\bar{\mu}_{ge}(t+\tau) \rangle_B \hat{\rho}_M e^{-i\omega\tau} \\ & + \frac{1}{2\pi} \int_0^t d\tau \text{Tr}_M \langle \bar{e}_{k\lambda} \cdot \Delta\bar{\mu}_{eg}(t-\tau) \bar{e}_{k\lambda} \cdot \Delta\bar{\mu}_{ge}(t) \rangle_B \hat{\rho}_M e^{-i\omega\tau}. \end{aligned} \quad (10b)$$

式(10a)の $I_0(t, \omega)$ は $t \rightarrow \infty$ の極限で式(1)と同じである。つまり $\Delta I(t, \omega)$ は、スペクトル形状に対する溶媒の不規則運動に由来すると解釈することができる。この解釈の下でいま、相関関数は次のようにガウス型で減衰すると仮定してみる：

$$\langle \bar{e}_{k\lambda} \cdot \bar{\mu}_{eg}(t) \bar{e}_{k\lambda} \cdot \bar{\mu}_{ge}(t+\tau) \rangle_B = \langle \bar{e}_{k\lambda} \cdot \bar{\mu}_{eg}(t) \bar{e}_{k\lambda} \cdot \bar{\mu}_{ge}(t) \rangle_B e^{-\gamma\tau^2}, \quad (11a)$$

$$\langle \bar{e}_{k\lambda} \cdot \bar{\mu}_{eg}(t-\tau) \bar{e}_{k\lambda} \cdot \bar{\mu}_{ge}(t) \rangle = \langle \bar{e}_{k\lambda} \cdot \bar{\mu}_{eg}(t) \bar{e}_{k\lambda} \cdot \bar{\mu}_{ge}(t) \rangle_B e^{-\gamma\tau^2}. \quad (11b)$$

すると減衰が十分早いならば $\Delta I(t, \omega)$ はガウス型となり、スペクトル形状に幅が生じることになる。

5. 研究の進捗状況

式(11)は、溶媒の不規則な運動の影響により、式(8)の $\Delta\bar{\mu}_{ij}(t)$ がゼロまわりでゆらぐという予想の下で仮定された。現在、式(11)の相関関数の計算を進めており、減衰の起源がどこにあるかを探っている。

6. お わ り に

ラインシェイプ関数は、分子科学のいろいろな遷移現象に関係しており、光の吸収・放出、内部変換(無輻射遷移)、一重項と三重項の間の遷移のような項間交差、電子励起エネルギー移動、電子移動などの遷移確率の表式に現れる。この関数は、電子材料開発や生命科学分野においてしばしば耳にするキーワードでもあり、これらの遷移現象を理解するための理論的基礎を与える。近年、光合成初期過程における励起エネルギー移動の効率と不可逆性について、理論的観点から二つほど議論が成されている。ひとつはマスター方程式における記憶効果についてであり、もう一つは環境(溶媒や蛋白質)との相互作用の取り込み方である。これら二つの問題は本研究と密接に関係しており、これらの問題を深く考察することは、単に数学的定式化の面のみならず、環境の物理的そして生物学的意味を考える上で興味深い。

研究会は今回で8回目とのことであるが、研究会タイトル名になっている森氏がまだ元気なころ、興味の一つとしてミクロとマクロを結ぶ研究の必要性を森氏が語っていたことを著者は記憶している。著者の研究内容を聞いたならば、どのような反応を示すかな?と思いつつ、改めて森氏のご冥福を祈りたいと思います。