

## 確率力学による分子内電子移動の解析

坂本 昇一\*<sup>1</sup>, 富谷 光良\*<sup>2</sup>

### Stochastic mechanical approach to electron transfer in a molecule

Shoichi SAKAMOTO\*<sup>1</sup>, Mitsuyoshi TOMIYA\*<sup>2</sup>

(Received July 31, 2003)

#### 1. はじめに

量子の運動を確率過程としてとらえることにより Newton 力学を拡張する Nelson の確率力学は量子化の一つの手法で、不確定性原理が支配的になる電子を動力学的に扱うことを可能にする<sup>1)</sup>。

分子内の化学結合を担う電子は分子の物性に寄与し、電子状態の時間変化を知ることで外場や他の分子に対する反応性等の理解を深めることができる。一般に全電子の波動関数を時間発展させることは困難であるが、ここでは一電子近似の条件下で運動の時間発展が比較的容易にできる確率力学をもちいて、電子の動力学な解析を試みた。

#### 2. Schrödinger 方程式と確率微分方程式

量子の運動を表す確率過程  $X = \{X(t) | -\infty < t < \infty\}$  を考える。量子の運動は至る所で微分不可能なので、次のように平均前方微分、平均後方微分を定義する。

$$D_+X = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{E[X(t + \Delta t) - X(t) | X(t)]}{\Delta t}$$

$$D_-X = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{E[X(t) - X(t - \Delta t) | X(t)]}{\Delta t}$$

さらに平均加速度

$$\frac{1}{2}(D_+D_-X(t) + D_-D_+X(t))$$

を導入して Newton の運動の法則を量子の運動に拡張すると Newton-Nelson の運動方程式を得る。

$$m \frac{1}{2}(D_+D_-X(t) + D_-D_+X(t)) = -\nabla V \quad (1)$$

ただし  $V = V(X(t), t)$  はポテンシャル・エネルギーである。ここで平均前方速度場  $v = D_+X(t)$  が存在し、量子の波動関数  $\psi$  と次の関係があるとき

$$v = \frac{\hbar}{m} \left( \Re \frac{\nabla \psi}{\psi} + \Im \frac{\nabla \psi}{\psi} \right) \quad (2)$$

Newton-Nelson の運動方程式は Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V \psi \quad (3)$$

と一致することが示される<sup>2)</sup>。

また確率過程  $X(t)$  の時間変化は確率微分方程式

$$dX(t) = v(X(t), t)dt + \sqrt{\frac{\hbar}{2m}} dW(t) \quad (4)$$

で与えられる。ここで  $W$  は Wiener 過程である。波動関数  $\psi$  が求まっていれば (2) 式および (4) 式を用いて運動を時間発展させることができるので、量子の動力学的な解析が可能となる。

#### 3. 電子移動

分子内の電子の運動を時間発展させるためには多電子系の時間に依存する波動関数を求める必要があるが、ここでは簡単のために一電子近似により得られる分子軌道 (MO) を (2) 式で使う波動関数として用いた。原子の位置は固定し、確率過程である電子の運動の統計平均がスタティックな電子の波動関数に一致することから波動関数の時間依存性は取り入れなかった。また平均場的に扱うので電子相関も陽には扱わず、原子や他の電子との相互作用の情報は全て波動関数に含まれているものとして運動が時間発展する。

計算する分子として有機半導体に応用されるアントラセン (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>) を選び、6G-STO 基底関数を用いた *ab initio* 分子軌道計算を行った<sup>3)</sup>。アントラセンの

\*<sup>1</sup>物理情報工学科助手 (sakamoto@apm.seikei.ac.jp) (Research Associate, Department of Applied Physics), \*<sup>2</sup>同助教授 (Assistant Professor, Department of Applied Physics)

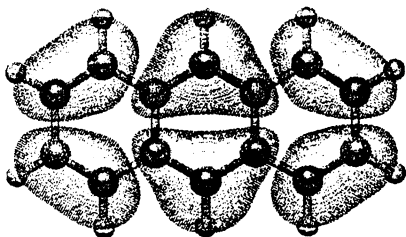


Fig.1 アントラセンの HOMO

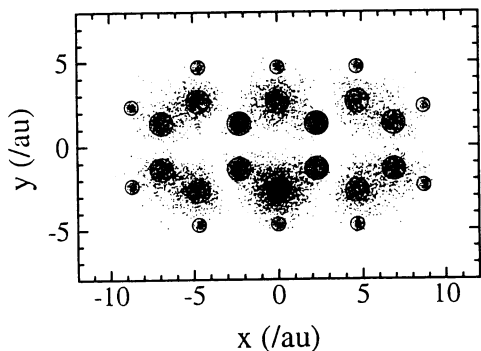


Fig.2 HOMO 電子の見本経路

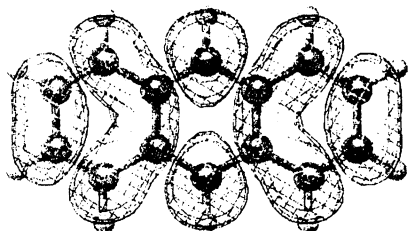


Fig.3 アントラセンの LUMO

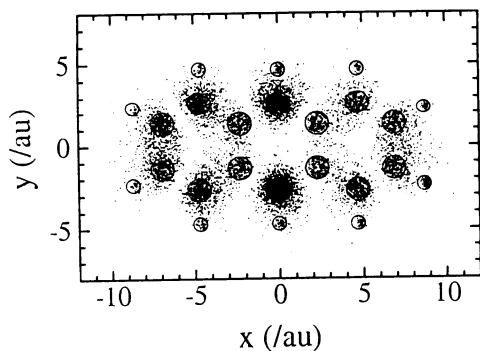


Fig.4 LUMO 電子の見本経路

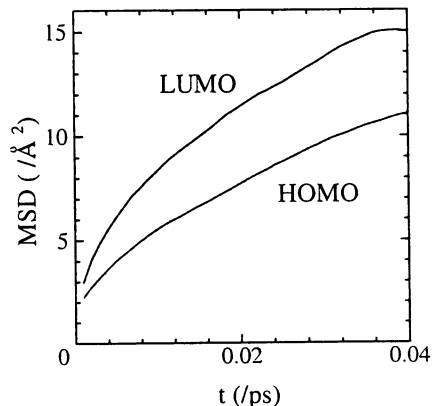


Fig.5 電子の平均2乗変位

HOMO(Fig.1)は $\pi$ 電子軌道で分子面と垂直に分布している。このMOを(2)式の $\psi$ として用いて計算した結果をFig.2に示す。1個のHOMO電子を240ピコ秒間の時間発展させて0.024ピコ秒ごとの位置を分子面に投影し、それをドットで示してある。これは一つの見本経路で運動は初期条件に依存するが、MOのほぼ全域に電子が到達するには数10ピコ秒程度の時間では不足であった。分子全体に広がった波動関数で表される存在確率分布は、確率力学的には有限時間に電子が運動する領域に対応している。LUMOについても同様の計算を行った(Fig.3、Fig.4)。電子の運動領域が軌道にほぼ重なっていることが示されている。HOMOとLUMOの電子の動力学的な違いを調べるために、平均2乗変位(MSD)を計算した(Fig.5)。MSDの勾配は拡散係数になっているので、LUMO電子の方がより大きな拡散距離をもつことがわかる。これは(2)式において $\psi$ が分母にあるため、 $\psi=0$ となる部分が多いほど $v$ が大きくなる傾向があることで理解される。

確率力学により、分子内の電子移動を動力学的に扱い、分子軌道上の電子の拡散係数を求める方法を示した。これは有機半導体の移動度の計算への応用が期待される。また原子の運動による影響や電子相関を取り入れることにより分子間での電子移動も議論することが可能になる。

#### 参考文献

- [1] "Quantum Fluctuations", E. Nelson. Princeton Series in Physics, 1985
- [2] 「量子力学」保江邦夫(日本評論社)2001
- [3] 分子軌道計算にはPC GAMESS 6.3を用いた。