

Frenkel 励起子-フォノン三角形の光誘起カイラリティ変化の理論

青柳範幸, 松枝宏明^{A,B}, 石田邦夫^C

宇都宮大院地域創生科学, 東北大院工応物^A, 東北大 CSIS^B, 宇都宮大工^C

Photoinduced Dynamics of the Chiral Properties of Exciton-Phonon Triangles

Noriyuki Aoyagi, Hiroaki Matsueda^{A,B}, and Kunio Ishida^C

Graduate school of Regional development and creativity, Utsunomiya University,
Department of Applied Physics, Tohoku University^A, CSIS, Tohoku University^B,
School of Engineering, Utsunomiya University^C

Abstract

We study the photoinduced dynamics of Frenkel excitons coupled with optical phonons in a triangular system. We found that phonons are created concomitantly with the chirality change owing to the exciton-phonon interaction, which opens up a possibility to control the chiral properties by light irradiation. The mechanism of the chirality change is understood by the level structure and the corresponding chiral properties of the excited states, and circularly polarized light is suitable for a probe to detect its dynamics.

1. はじめに

三角格子上の反強磁性スピン系はフラストレーションを示す典型例として知られてきた。特に、スピнкаイラリティと呼ばれる特有の自由度は、最近では量子ビットの自由度として議論されるなど[1], その制御法についても注目されている。一方, Frenkel 励起子系はスピン系との類似性[2]からもわかるとおり, スピнкаイラリティに対応する自由度を有する。従って, 光励起を利用し, そのカイラルな性質を制御するということが考えられるが, こうした技術の実現にはこの系の光励起ダイナミクスの詳細を明らかにする必要がある。しかし, このような性質の光照射による変化については研究例もなく, その詳細は明らかとなっていない。

この問題に対して我々は光学フォノンと結合した Frenkel 励起子が正三角形上を運動する系を考え, Frenkel 励起子状態のカイラリティの光照射による変化について調べてきた。これまでの研究で, 光学フォノン

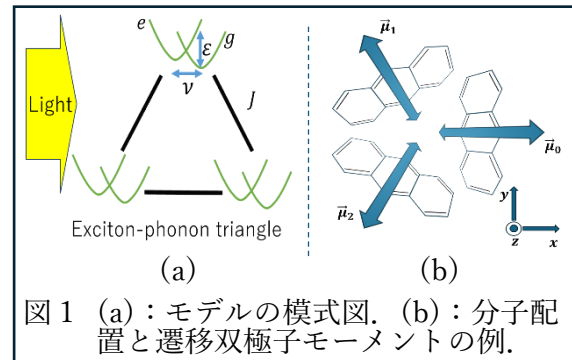


図1 (a): モデルの模式図. (b): 分子配置と遷移双極子モーメントの例.

との相互作用がカイラリティの変化に重要な役割を果たしていることが分かってきた[3]. この結果はコヒーレントなフォノン自由度を利用したカイラリティ制御が可能であることを示している。しかしながら, 励起子フォノン相互作用に起因するカイラリティ変化の具体的なメカニズムは明らかではないため, 今回はこの点について議論する。

具体的には, 吸収スペクトルとその励起状態の詳細を調べ, 励起子フォノン相互作用に起因するカイラリティの光誘起ダイナミクスとの対応を議論する。また, 円偏光とカイラリティの関係を述べ, 円偏光に対する応答について明らかにする。

表 1 擬スピン三角形状態の分類を示す. N は $\tilde{n}_0 = \sum_i \sigma_i^z$ の固有値, C は χ の固有値を表す. また, ζ_e はサイトシフト演算子 P_e (2.2節参照)の固有値である.

	$C = 0$ $\zeta_e = 1$	$C = 1$ $\zeta_e = \omega$	$C = -1$ $\zeta_e = \omega^2$
$N = 3$	$ eee\rangle$		
$N = 2$	$ gee\rangle + ege\rangle + eeg\rangle$	$ gee\rangle + \omega^2 ege\rangle + \omega eeg\rangle$	$ gee\rangle + \omega ege\rangle + \omega^2 eeg\rangle$
$N = 1$	$ egg\rangle + geg\rangle + gge\rangle$	$ egg\rangle + \omega^2 geg\rangle + \omega gge\rangle$	$ egg\rangle + \omega geg\rangle + \omega^2 gge\rangle$
$N = 0$	$ ggg\rangle$		

2. モデルとその基本的性質

Frenkel 励起子フォノン系正三角形のモデル(図 1 (a))として, 以下の擬スピン・ボソンのハミルトニアンを考えた.

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=0}^2 \{ \epsilon n_i + \omega a_i^\dagger a_i \} + \mathcal{H}_{ep} + \mathcal{H}_{ex}, \quad (1)$$

$$\mathcal{H}_{ep} = v \sum_i n_i (a_i^\dagger + a_i),$$

$$\mathcal{H}_{ex} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j,$$

ここで, パウリ行列 $\vec{\sigma}_i$ はサイト i の Frenkel 励起子状態に作用し, 各サイトの励起状態を $|e\rangle$, 基底状態を $|g\rangle$ として

$$\sigma_i^z |e\rangle = |e\rangle, \quad \sigma_i^z |g\rangle = -|g\rangle,$$

と定義している. また, $n_i = (\sigma_i^z + 1)/2$ とした. さらに, a_i^\dagger と a_i は各サイトのフォノン状態に作用する生成消滅演算子である.

このようなモデルは Frenkel-Holstein Hamiltonian と呼ばれ, 分子性結晶や分子会合体の光学特性評価などにも用いられている[4,5]. さらに, 光と物質の相互作用

$$\mathcal{H}_i = \sum_{i=0}^2 \sigma_i^x \vec{\mu}_i \cdot \vec{E}(t), \quad (2)$$

を考え, 光照射による状態変化を議論する. ここで, $\vec{E}(t)$ は光電場, $\vec{\mu}_i$ は各サイトの遷移双極子モーメントである. 本論文では, 例として, アントラセンが三角形に整列した状況を想定し[6,7],

$$\vec{\mu}_n = \mu \cos\left(\frac{2\pi}{3}n\right) \vec{e}_x + \mu \sin\left(\frac{2\pi}{3}n\right) \vec{e}_y + \mu_z \vec{e}_z$$

$$(n = 0, 1, 2),$$

とした(図 1(b)).

2.1. スカラーカイラリティと円偏光に対する応答

スカラーカイラリティ

$$\chi = \frac{\vec{\sigma}_0 \cdot (\vec{\sigma}_1 \times \vec{\sigma}_2)}{2\sqrt{3}}, \quad (3)$$

の期待値 $\langle \chi \rangle$ によって Frenkel 励起子状態のカイラリティ変化を議論した. χ の固有値と固有状態の関係は表 1 にまとめた通りである. 励起子フォノン相互作用強度 v が 0 の時, \mathcal{H}_0 と χ は同時固有状態をとる.

また, χ の固有状態は円偏光

$$\vec{E}_\pm(t) = E_c (\cos \Omega_c t \vec{e}_x \pm \sin \Omega_c t \vec{e}_y),$$

に対する応答によって実験的に判別可能である. \vec{E}_\pm による, \mathcal{H}_0 の固有状態 $|m\rangle$ から $|n\rangle$ への遷移確率を $a_{mn\pm}$ とし, 円偏光に対する吸収量の差

$$R_{mn} = a_{mn+} - a_{mn-}, \quad (4)$$

を定義する. $a_{mn\pm}$ を Fermi の黄金則より求め, 式(4)に代入すると,

$$R_{mn} = E_c^2 \sum_{i=0}^2 (\vec{\mu}_i \times \vec{\mu}_{i+1}) \cdot \vec{e}_z$$

$$\times \text{Im} \{ \langle n | \sigma_i^x | m \rangle \langle m | \sigma_{i+1}^x | n \rangle \}$$

$$\times \delta(E_n - E_m - \Omega_c),$$

と表される. ここで, E_m と E_n は \mathcal{H}_0 の固有値であり $E_m < E_n$ としている. R_{mn} は波動関数の位相を反映する因子を含むため, カイラリティに依存する値をとる. 例えば, χ の固有値を C , $\sum_i \sigma_i^z$ の固有値を N とおき, $|m\rangle = |C = \pm 1, N = 2\rangle$, $|n\rangle = |C = 0, N = 3\rangle$ とすると R_{mn} は以下のようなになる.

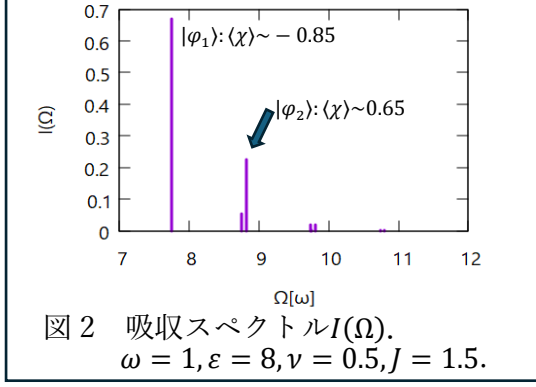


図2 吸収スペクトル $I(\Omega)$.
 $\omega = 1, \varepsilon = 8, \nu = 0.5, J = 1.5$.

$$R_{mn} = \frac{\pm\sqrt{3}E_c^2}{6} \sum_i (\vec{\mu}_i \times \vec{\mu}_{i+1}) \cdot \vec{e}_z \times \delta(E_m - E_n - \Omega_c).$$

C の符号が R_{mn} の符号と対応しており、カイラリティの符号と円偏光への応答の大小関係が対応することが確かめられる。

2.2. 励起子フォノン相互作用とスカラーカイラリティ

この節では、励起子フォノン相互作用によるフォノン生成が励起子系のカイラリティと強く結びつくことを示す。まず、

$$b_n = \sum_{m=0}^2 \frac{1}{\sqrt{3}} e^{-i\frac{2\pi}{3}nm} a_m, \quad (6)$$

で定義される演算子 b_i を導入すると、

$$\mathcal{H}_{ep} = \sum_{i=0}^2 \frac{\nu}{\sqrt{3}} (\tilde{n}_i b_i^\dagger + \tilde{n}_i^\dagger b_i). \quad (7)$$

と表される。ここで、

$$\tilde{n}_m = \sum_{l=0}^2 e^{-i\frac{2\pi}{3}ml} n_l,$$

とした。

次に、励起子系のサイトをシフトする演算子 P_e を考える。例えば、

$$P_e |\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3\rangle = |\sigma_2 \sigma_3 \sigma_1\rangle \quad (\sigma_i = e, g),$$

と表される。このとき、

$$P_e \tilde{n}_j P_e^\dagger = e^{i\frac{2\pi}{3}j} \tilde{n}_j,$$

という関係が成立し、

$$P_e \tilde{n}_j |\zeta_e, N\rangle = e^{i\frac{2\pi}{3}j} \zeta_e \tilde{n}_j |\zeta_e, N\rangle,$$

というように \tilde{n}_j は P_e の固有状態間の遷移を引き起こすことが分かる。ここで、 ζ_e は P_e の固有値である。また、表1から確かめら

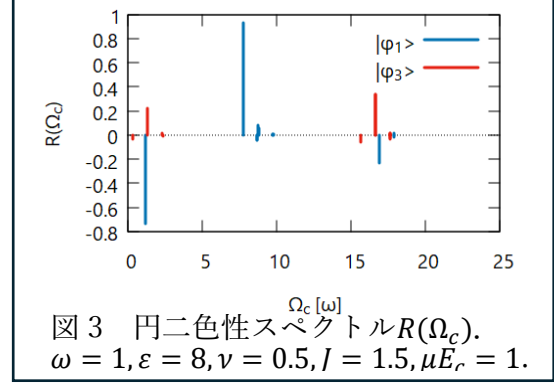


図3 円二色性スペクトル $R(\Omega_c)$.
 $\omega = 1, \varepsilon = 8, \nu = 0.5, J = 1.5, \mu E_c = 1$.

れるように、 $C = 2\text{Im}(\zeta_e)/\sqrt{3}$ という関係が成立する。すなわち、 \tilde{n}_j の作用によって $\langle\chi\rangle$ は変化する(例えば、 $\tilde{n}_1 |C=0, N=2\rangle = |C=1, N=2\rangle$)。

以上より、励起子フォノン相互作用によって b_i^\dagger, b_i で表される特定のフォノンの生成消滅とともに励起子系のカイラリティ変化を引き起こされることが分かる。

3. 計算結果

3.1. 吸収スペクトルと円二色性スペクトル

$\nu = 0$ の時、直線偏光

$$\vec{E}_z(t) = E_z \cos \Omega t \vec{e}_z,$$

の照射はカイラリティを変化させないが、

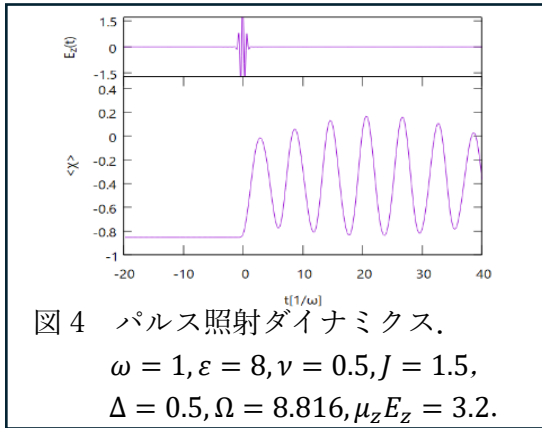
$\nu \neq 0$ の時は励起子フォノン相互作用が働くことによってフォノンが生成され、カイラリティの変化を引き起こすことが可能になる。このことを理解するため、本論文では直線偏光照射による $\langle\chi\rangle$ の変化を議論した。

初期状態を \mathcal{H}_0 の基底状態 $|0\rangle$ とした場合の吸収スペクトル

$$I(\Omega) = \sum_m |\langle m | \Sigma_i \sigma_i^x | 0 \rangle|^2 \times \delta(E_m - E_0 - \Omega), \quad (8)$$

を計算した結果を図2に示す。この時、基底状態と最大の吸収ピークに対応する状態 $|\varphi_1\rangle$ はいずれも $\langle\chi\rangle \sim -0.85$ であるが、第2の吸収ピークに対応する状態 $|\varphi_2\rangle$ は $\langle\chi\rangle \sim -0.65$ である。すなわち、 $|\varphi_1\rangle$ への遷移によって $\langle\chi\rangle$ は変化しないが、 $|\varphi_2\rangle$ に遷移すると $\langle\chi\rangle$ の符号は反転すると考えられる。

2.1節で述べたように、カイラリティの



符号は円偏光の吸収差として現れる。従って、照射する直線偏光の周波数の違いによって円二色性が変化すると考えられる。実際に $|\varphi_1\rangle$ と $|\varphi_2\rangle$ を初期状態として、円二色性スペクトル

$$R(\Omega_c) = \sum_n R_{mn},$$

を計算した結果を図3に示す。 $\Omega_c = 1$ や $\Omega_c = 16$ 付近に存在する大きなピークの符号が互いに異なることが分かり、異なる円偏光応答を示すことが確かめられた。

3.2. パルス照射ダイナミクス

前節において、二つの異なるカイラリティを有する励起状態 $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$ の存在が明らかとなり、単色光による円偏光特性の変化を示した。一方、パルス光を照射すると、 $|\varphi_1\rangle$ と $|\varphi_3\rangle$ を重ね合わせた状態が現れると考えられる。この時、 $\langle \varphi_2 | \chi | \varphi_1 \rangle \neq 0$ である為、二つの状態の干渉によって $\langle \chi \rangle$ が振動すると予測される。

これを確かめるため、ガウス型のパルス

$$\vec{E}(t) = E_z e^{-\ln 2 \frac{t^2}{\Delta^2}} \cos \Omega t \vec{e}_z,$$

を照射した際の時間発展を、時間依存シュレディンガー方程式

$$i \frac{\partial |\phi(t)\rangle}{\partial t} = \mathcal{H} |\phi(t)\rangle,$$

を用いて計算した結果を図4に示す。図2より、実際に、 $|\varphi_1\rangle$ と $|\varphi_3\rangle$ のエネルギー差程度の角振動数で $\langle \chi \rangle$ が振動する様子が確かめられる。

以上の結果より、パルス光を照射することでカイラリティの振動が誘起されることが分かった。このような干渉は波動関数の詳細な情報を有しており、円偏光を用いることで観測できる可能性があるという点において興味深い現象であると考えられる。

4. まとめ

本論文ではFrenkel励起子フォノン系における光照射による $\langle \chi \rangle$ の変化について議論した。 $\langle \chi \rangle$ の符号が基底状態とは異なる低エネルギー励起状態が存在することから、直線偏光の照射によって $\langle \chi \rangle$ が変化することがわかった。 $\langle \chi \rangle$ の変化は円偏光への応答によって検出可能なため、直線偏光をポンプ光、円偏光をプローブ光とした実験によって、このダイナミクスを観測することができると考えられる。

一方、円偏光照射によっても $\langle \chi \rangle$ が変化することから、円偏光をカイラリティ制御に用いる可能性も考えられる。その場合には、円偏光との相互作用と励起子フォノン相互作用の競合が生じるためにより複雑な運動が現れると考えられるが、今後の研究によってこうした現象の詳細を明らかにしていく。

本研究成果の一部は、東京科学大学フロンティア材料研究所 共同利用研究を利用して得られたものです。

参考文献

- [1] A. K. Boudalis, Chem. Eur. J. 27, 7022 (2021).
- [2] T. Tokihiro, Y. Manabe, and E. Hanamura, Phys. Rev. B 51, 7655 (1995).
- [3] N. Aoyagi, H. Matsueda, K. Ishida, arXiv:2305.18182(2023).
- [4] N. J. Hestand and F. C. Spano, Chem. Rev. 118, 7069 (2018).
- [5] T. Holstein, Ann. Phys. 8, 325 (1959).
- [6] J. A. Cina, J. Chem. Phys. 158 (2023).
- [7] S. Yamaguchi, S. Akiyama, and K. Tamao, J. Am. Chem. Soc. 122, 6793 (2000).