

大きな分子の電子状態／振動状態特性 (フラーレン C_{60} 分子の2次超分極率の理論解析と計算)

○野村泰志、成田進、渋谷泰一
信州大学 繊維学部 素材開発化学科

1 はじめに

フラーレンにかかわる研究のほかに、デンドリマーの集光アンテナ機構にかかわる研究も行ったが、ここでは、特に良い成果の得られた「フラーレン C_{60} 分子の2次超分極率の理論解析と計算」について報告する。

フラーレン C_{60} 分子は大きな共役系分子であることから、発見当初より、その非線形光学特性にかかわる超分極率の算出に大きな関心が寄せられてきた。分子の対称性から1次超分極率はゼロなので、ここで問題にするのは2次超分極率である。

一般に、分極率の計算には、多数の電子状態間の遷移エネルギーと電気遷移双極子モーメントが必要である。そのため、分子軌道法による C_{60} 分子の2次超分極率の計算には様々な困難がきまとう。先に我々は、フラーレン C_{60} の吸収スペクトルを解析する仕事との関連で、高い対称性を有するこの分子に群論を応用し、14400次元という大きなハミルトニアン行列の対角化を通常のワークステーション上で行うことに成功した。本研究では、これと同じ手法により、励起状態を、1電子励起配置ばかりでなく2電子励起配置をも含めて計算し、 C_{60} 分子の3次高調

波発生 (THG) にかかわる2次超分極率を算出した。2電子励起配置を含めた計算を行うのは我々が初めてである。

2 計算方法

2次超分極率の計算式としては、時間依存摂動理論から導かれたSum-over-States (SOS)方式と呼ばれる方式を用いた。この計算式の各項は分数式で、分子には4つの電気遷移双極子モーメントが積としてかかり、分母にはこれらの状態間の遷移エネルギーがかかわる。それゆえ、この計算方式は、多数の電子状態についてのエネルギーと波動関数を要求するが、どのような励起状態が重要な寄与をするかを評価しやすいというメリットがある。

分子軌道法では、まずHartree-Fock軌道 (HF-MO's) を求め、これらのMO'sからなるSlater行列式により1電子励起配置や2電子励起配置の波動関数 (Configuration State Functions、略してCSF's) を組み立てる。電子状態の固有関数はこれらCSF'sの線形結合として与えられる。実際には、CSF'sを基底としたハミルトニアン行列を組み立て、その行列の対角化を行えばよい。しかし、ハミルトニアン行列の次元が大きくなるにつれ、コンピュータメモリの制約から、対角化の作業は手に負え

ないものとなる。そこで、CSF's基底を、分子の対称群の既約表現の基底となるように対称変換することにより、ハミルトニアン行列を既約表現ごとにブロック化する工夫をした。

一方、大次元ハミルトニアン行列の対角化という作業を回避して、SOS計算式の各項をCSF's基底から直接計算することもできる。FDM方式と呼ぶこの方式においては、ハミルトニアン行列を対角化するかわりに、連立方程式を解く作業、すなわち、逆行列の計算が入ってくる。我々の経験によると、この計算方式においては、基底状態に対してだけは高い精度の固有関数が要求される。FDM方式による2次超分極率の計算プログラムは我々の研究室で初めて作成された。

3 結果と考察

C_{60} 分子の3次高調波発生 (THG) にかかわる2次超分極率のSOS計算式によると、基底状態は一重項Agなので、それに対する許容遷移状態 (第1中間状態) は一重項T1uである。その第1中間状態から遷移許容な第2中間状態の既約表現はAgかHgかT1gのいずれかしかない。我々の群論的解析によると、これらのうちのT1gは除外される。結局、この2次超分極率の計算に必要な励起状態はいずれも一重項のT1u、Ag、Hgに属するものだけとなる。そこで、CSF's基底をこれら既約表現に対称化し、既約表現ごとにブロック化したハミルトニアン行列を個別に対角化した。得られた固有解を用いて3次高調波発生 (THG) にかかわる2次超分極率を計算した。

計算は半経験的分子軌道法のCNDO/S近似で行った。HOMOを含む3つのエネルギー

準位からなる14個の占有軌道とLUMOを含む4つのエネルギー準位からなる14個の非占有軌道間に制限した、19503次元の (1電子励起配置 + 2電子励起配置) CWF's基底による計算を行った。

C_{60} 分子のような大きな分子の2次超分極率の計算は複雑で、様々な間違いが入り込みやすい。我々は、SOS計算式による二つの計算方式 (すなわち、固有解を求めた後に元の計算式にしたがって各項を計算して総和をとる本来のSOS計算方式と、基底状態の厳密解の他はCSF's基底をそのまま用いて計算するFDM方式) により、得られた結果をクロスチェックできた。

計算結果を分析してみると、第2中間状態として2次超分極率に大きな寄与をする一重項Ag,Hg励起状態はいずれも2電子励起状態である。従って、 C_{60} 分子の2次超分極率の計算では、2電子励起配置が本質的に重要な役割を果たすことが明らかになった。

参考までに、 C_{60} 分子の3次高調波発生 (THG) にかかわる2次超分極率の値は、我々の計算では、静電場 ($\omega=0$) において $134 \times 10^{-36} \text{esu}$ と得られた。実験値から見積もった値としては、 $138 \times 10^{-36} \text{esu}$ ($\omega = 0.653 \text{eV}$)、 $146 \times 10^{-36} \text{esu}$ ($\omega = 0.678 \text{eV}$) などがある。

計算に導入した近似 (CNDO/S近似や電子配置基底の制限など) を考えれば、この素晴らしい一致は偶然と言えるかもしれない。しかし、計算結果の妥当性は否定できまい。