

フラーレン C_{60} 分子の2次超分極率

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 序

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、フラーレン発見の当初より、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次の超分極率である。

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多くの困難が付きまとう。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て、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2次超分極率を算出することを試みた。

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ものを用いる。その計算式は多数の電子状態についての和をとる形になるので、Sum-over-States (SOS)方式とも呼ばれる。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わり、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、この計算方式に素直にしたがうならば、多数の電子状態が必要となる。

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の積により1電子励起配置や2電子励起配置の波動関数 (Configurational Wave Functions、略してCWF's) を組み立てる。電子状態の固有関数はこれらCWF'sの線形結合として与えられる。実際には、CWF'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、CWF'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計算式の各項を計算する方法が提案されている。我々はそれをFDM方式と呼んでいる。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。この計算方式についての我々の経験では、基底状態に対して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

半経験的分子軌道法のCNDO/S近似で計算を行った。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個の非占有軌道の間に制限した(1電子励起配置+2電子励起配置)19503次元のCWF's基底による計算を行った。

C_{60} 分子の2次超分極率のSOS計算式から、ここで必要な電子状態はいずれも一重項のAg、T_{1u}、H_gという既約表現に属するものだけであることがわかる。

上述のようにしてこれらの既約表現の対称化基底を作り、既約表現ごとにブロック化したハミルトニアン行列を対角化し、得られた固有解を用いて2次超分極率を計算した。その結果を下図にX点で示す。ここに示すものは3次高調波発生(THG)にかかわるものである。FDM方式による計算結果は実線で示されている。

これまでに、静電場($\omega=0$)の C_{60} 分子の2次超分極率については、種々の計算結果が発表されてきた。しかし、その値は大きくばらついており、計算そのものの信頼性も定かでない。また、これまでに、いくつかの周波数(ω)での実験結果も報告されている。それらの実測値をもとに我々が見積もった2次超分極率の値と比べてみると、今回の計算結果は、数値的にも、定性的にも、妥当なものと考えられる。今回の我々の計算では、SOS方式による計算結果とFDM方式による計算結果が完全に一致している。このことはこれら二つの計算が共に正しく行われたことを示していると考えられる。この種の計算では、その複雑さと計算量の規模から、何らかのエラーが入りがちだが、こうして二つの独立した計算方式による計算プログラムが完成した意義は大きい。

