3P-092 非対称開設一重項分子系の動的第二超分極率についての理論研究

(阪大院基礎工) 〇中野 雅由

Theoretical study on dynamic second hyperpolarizabilities of asymmetric open-shell singlet molecular systems

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) OMasayoshi Nakano

【序】我々は、量子化学に基づく理論解析から、一重項分子系の基底状態及び励起状 熊に関する諸物性量が、その系の一重項開殻性(有効結合性)の指標であるジラジカ ル因子と強く相関し、通常の閉殻系や完全開殻系に比べて、化学的・物理的な外部刺 激に対して電子状態が揺らぎやすく、顕著な応答--例えば巨大な非線形光学応答--を示 すことを明らかにした[1]。最近、いくつかの実在の開殻一重項分子系の二光子吸収断 面積(非線形光学効果の一つ)の測定から我々の理論の妥当性が実証された[2]。前回 の発表では、この理論を非対称電荷分布をもつ系に拡張し、二次非線形光学効果の分 子レベルでの起源である第一超分極率 β について、非対称性に対する依存性につい て明らかにした[3]。今回は、三次非線形光学効果の起源である動的第二超分極率 γ について検討する。これまでの理論では非共鳴領域でよい近似となる外場振動数依存 性のない静的な超分極率を主に取り扱ってきたが、実際の第三高調発生(THG)などの 非線形分光実験においては、外場振動数依存の動的超分極率を考慮する必要がある。 そこで、本研究では、THG の $\gamma(\gamma(-3\omega;\omega,\omega,\omega))$ について、系の光学許容第一励起状 態に対する三光子(近)共鳴領域の γ のジラジカル因子依存性や非対称性依存性を静 的 γの場合と比較することにより、これまでの理論の(近)共鳴領域の非線形光学応 答に対する適用性について議論する。

【モデル】 非対称開設分子モデルとして、最も単純な2サイト2電子2軌道モデル (A'-B')を考慮する。まず、各サイトの原子軌道を用いて、2サイト対称系の解g (結合性軌道), u (反結合性軌道)をつくり、これから局在化自然軌道(LNO)として a, bをつくる。 $M_{s} = 0$ の場合の基底として{ $|a\bar{b}\rangle$, $|b\bar{a}\rangle$, $|a\bar{a}\rangle$, $|b\bar{b}\rangle$ }を使ってハミル トニアン行列を構築する。ここで、下記の無次元化パラメータを導入する[3]。

$$\frac{|t_{ab}|}{U} = r_t(\ge 0), \quad \frac{2K_{ab}}{U} = r_K(\ge 0), \quad \frac{h}{U} = r_h(\ge 0), \quad \frac{U_a}{U_b} = r_U(\ge 0), \quad \left|\frac{t_{ab(aa)}}{t_{ab(bb)}}\right| = r_{tab}(\ge 0)$$
(1)

ここで、*h*はコアハミルトニアンの差($h_{bb} - h_{aa} \ge 0$ と定義)、 U_a , U_b は各々オンサイト(U_{aa}, U_{bb})から隣接サイト(U_{ab})クーロン反発を引いた有効クーロン反発積分、Uはその平均、 K_{ab} は交換積分、 $t_{ab(aa)}$ (= $\langle a\bar{b} | \hat{H} | a\bar{a} \rangle$), $t_{ab(bb)}$ (= $\langle a\bar{b} | \hat{H} | b\bar{b} \rangle$)はトランスファー積分、 t_{ab} はその平均を表す。解から求められる系の無次元化物理量(エネルギーについてはU,長さについては有効ジラジカル間距離 $R \equiv R_{bb} - R_{aa}$ で無次元化)はこれらの

パラメータの関数として表される。式(1)の r_h , r_U , r_{tab} は非対称性を決定するパラメー タであるが、本研究では、簡単のため非対称性は r_h のみにより決定されるとする(す なわち、(r_U , r_{tab})=(1,1))。ここで、 r_i は対称系の場合はジラジカル因子 y で表される ので、これを擬ジラジカル因子 y_s (今回は非対称系であるが、そのときの r_i をもつ仮 想的な対称系を考慮したときのジラジカル因子)と定義する[3]。また、 r_K は通常小さ い場合が多いので、近似的に $r_K = 0$ の場合を扱う。以上より、系の無次元化物理量(例 えば、励起エネルギーや遷移モーメント、双極子モーメント)は、(y_s , r_h)により記述 される。非対称性がある場合のジラジカル因子 y_A は、自然軌道の LUNO の占有数に より定義され、 y_s とは異なる。以前の研究から明らかなように、中間の y_s 領域で非対 称性が増大すると、 y_A は顕著に低下する。さらに非対称性が大きくなり、基底状態が イオン性になると $y_A = 0$ となる[3]。

【結果】THG 第二超分極率 γ は時間依存摂動論により求める。非対称系の静的 γ は、 非対称性が大きく (r_h が1に近く)なるにつれて y_s が比較的大きな領域で極大値をも っようになるが、三光子共鳴領域においても、共鳴増大による γ 値の増大以外は、こ のジラジカル因子依存性は定性的には変わらないことがわかった。図1は、非対称性 r_h の増加に伴う γ 値 (実部)の変化を静的な場合(a)と三光子共鳴近傍の場合 (無次 元化第一励起エネルギーの 0.3 倍の振動数)(b)についてプロットしたものである。 両者の比較から、近共鳴領域においても、共鳴増大による γ 値の増大以外は、非対称 性依存性の定性的な振る舞いや y_s の増大に伴う γ 値の変化の大きさの増大などの点 で良く似ていることが判明した。以上より、静的な場合について得られた三次非線形 光学物性のジラジカル因子依存性や非対称性依存性は、(近)共鳴領域においても成 り立つことがわかった。詳細は当日報告する。



図1.静的 γ (a)と動的 γ (THG,三光子近共鳴領域)(b)の各擬ジラジカル因子 y_s における非対称性(r_h)依存性

【参考文献】

[1] (a) M. Nakano et al. *Phys. Rev. Lett.* 99, 033001 (2007). (b) M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. A* 109, 885 (2005). (c) M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* 133, 154302 (2010). (d) M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* 136, 0243151 (2012). [2] (a) K. Kamada et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, *19*, 3544 (2007) (b) K. Kamada et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 232 (2013). (c) C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 1756 (2011). (d) Z. Sun, et al. *J. Mater. Chem.* 22, 4151 (2012). [3] M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* 138, 244306 (2013).