

ジェミナル理論およびHFB法を用いた
ジラジカル性分子の非線形光学応答計算

(北大院・理¹, 京大・ESICB², 阪大院・基礎工³)

○小林 正人^{1,2}, 福田 幸太郎³, 中野 雅由³, 武次 徹也^{1,2}

Evaluation of non-linear optical response properties of
diradical molecules based on geminal and HFB theories

(Hokkaido Univ.¹, Kyoto Univ.², Osaka Univ.³)

○Masato Kobayashi^{1,2}, Kotaro Fukuda³, Masayoshi Nakano³, Tetsuya Taketsugu^{1,2}

【緒言】

近年、開殻一重項分子系の開殻性と物性の相関が注目されており、中でも中間的なジラジカル性を有する分子系が従来の閉殻系に比べて顕著に大きな非線形光学応答を示すことが明らかになっている[1]。これまでジラジカル性を持つ一重項分子の計算には、broken symmetry の DFT などが用いられてきたが、これはもちろんスピン対称性を満足しない。本研究では、低コストでスピン対称性を満足した一重項ジラジカル性の計算が可能なジェミナル理論と Hartree-Fock-Bogoliubov (HFB)法に注目し、これらを用いて非線形光学応答物性を算定した。

【ジェミナル理論と HFB 法】

ジェミナル理論は、一電子軌道 (MO) ではなく反平行スピンの電子対波動関数 (geminal) に対する平均場近似計算法である。その一つである反対称化強直交ジェミナル積 (APSG) 法 [2]では、2 電子多軌道の CAS 波動関数の反対称化積として全電子波動関数を表す。

$$\Phi^{\text{APSG}} = a_1^+ a_2^+ \dots a_n^+ \psi_1^+ \dots \psi_m^+ | \text{vac} \rangle \quad (1)$$

ここで ψ_i^+ は geminal の生成演算子であり、自然軌道 (NO) を用いて以下のように表す。

$$\psi_i^+ = \sum_{\mu \in i} C_{\mu}^i a_{\mu\alpha}^+ a_{\mu\beta}^+ \quad (2)$$

(1)式では n 電子を通常の MO で表わし、 m 電子対を geminal で表わしている。APSG 法では、CASSCF 法と同様に、(2)式の C_{μ}^i からジラジカル因子 y を見積もることが可能である。

ジェミナル理論と似た構造の波動関数を持つ理論として、HFB 法がある。HFB 法では、一重項分子のエネルギーは、空間軌道を用いて次式によって与えられる[3]。

$$E_{\text{HFB}}(\zeta) = 2 \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} \bar{P}_{\nu\mu} + \sum_{\mu\nu\lambda\rho} (2 \langle \mu\nu | \lambda\rho \rangle - \langle \mu\nu | \rho\lambda \rangle) \bar{P}_{\lambda\mu} \bar{P}_{\rho\nu} - \zeta \sum_{\mu\nu\lambda\rho} \langle \mu\nu | \lambda\rho \rangle \bar{K}_{\mu\nu} \bar{K}_{\lambda\rho} + 2\Lambda \left(N - \sum_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \bar{P}_{\nu\mu} \right) \quad (3)$$

ここで $\bar{\mathbf{P}}$ は HF 法で用いられるものと同じ一体の密度行列で、 $\bar{\mathbf{K}}$ はペア行列と呼ばれる。 ζ は Staroverov と Scuseria [3]によって導入された静的電子相関の強さを制御するパラメータである。電子数一定の制約条件のもと、(3)式のエネルギーを $\bar{\mathbf{P}}$ と $\bar{\mathbf{K}}$ に関して変分的に求めるのが HFB 法である。 $\bar{\mathbf{K}}\mathbf{S}$ の対角要素は、対応する AO のラジカル占有性を表している。例えば最小基底 H_2 の解離極限の計算では、 $\text{Tr}(\bar{\mathbf{K}}\mathbf{S})=1$ となるため、ジラジカル性の指標になる。我々は最近、HFB エネルギー勾配表式を導出し、これを用いた構造最適化計算を可能としている[4]。

【HFB 法による *p*-キノジメタンの最適化構造と三次非線形光学応答】

HFB 法のパラメータ ζ を変化させて、ジラジカル性の共鳴構造を持つ *p*-キノジメタン (図 1) の構造最適化計算を行った。また、得られた平衡構造に対して、同じ計算レベルで静電場印加時のエネルギーに基づく有限場法を用いて第二超分極率 γ_{zzzz} を見積もった。基底関数系には 6-311G** を用いた。図 2 上に構造最適化計算で得ら

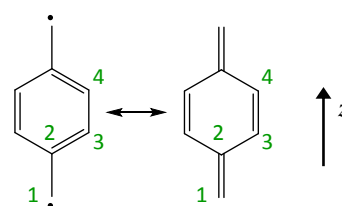


Fig. 1. Structure of *p*-quinodimethane

れた C-C 結合長を、下に γ_{zzzz} の値を示す。 $\zeta = 0.82$ を少し下回ると $\bar{\mathbf{K}} \neq \mathbf{0}$ の HFB 安定解は存在せず、RHF 計算と同じ結果を与える。 ζ が増大すると、最適化された C₁-C₂ および C₃-C₄ 距離は徐々に伸張し、逆に C₂-C₃ 距離は短縮する。図 1 からわかるとおり、結合交替が小さくなり、ジラジカル性が増すことがわかる。これに伴い、 ζ が増大すると第二超分極率 γ_{zzzz} の値が急激に大きくなるのがわかる (CASSCF(8,8) 計算の結果は $\gamma_{zzzz} = 7.4 \times 10^4$ a.u.)。 *p*-キノジメタンの C₁-C₂ 距離を変化させることでジラジカル因子 y をコントロールできることが知られているが、図 2 で見られる γ_{zzzz} の増大は構造に起因するものではない (CASSCF(8,8) 計算で得られた構造で固定して γ_{zzzz} の計算を行っても図 2 下とほぼ同じ結果が得られる)。ジラジカル性の指標と考えられる $\text{Tr}(\bar{\mathbf{K}}\mathbf{S})$ の値は、 $\zeta = 0.82$ では 0.6 だが、 $\zeta = 0.9$ で 4.5、 $\zeta = 1.0$ で 7.6 と増大する。これらのことから、HFB 法はジラジカル電子状態を有効的に取り込むことができること、また安定的に有限場法による超分極率計算に利用できることがわかった。現在の計算レベルでは動的電子相関が欠如しているため、定量的な議論は難しいが、これを摂動論や DFT 計算と組み合わせて取り入れることも検討中である。

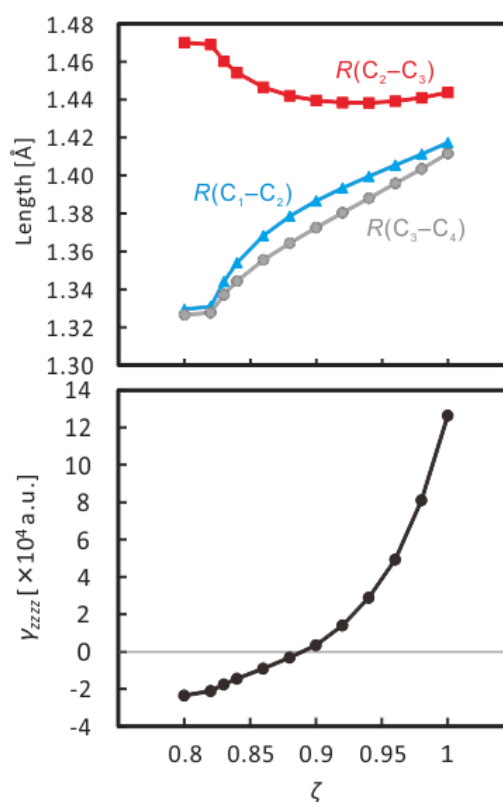


Fig. 2. Dependence of the optimized bond lengths (upper panel) and the second hyperpolarizability γ_{zzzz} (lower panel) of *p*-quinodimethane on the parameter ζ of the HFB method.

当日の発表では、HFB 法のほかに、APSG 法やその摂動補正計算である MP-MCPT 法[5]による超分極率計算の結果についても報告する。

当日の発表では、HFB 法のほかに、APSG 法やその摂動補正計算である MP-MCPT 法[5]による超分極率計算の結果についても報告する。

[1] M. Nakano *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005).

[2] P.R. Surján, in *Correlation and Localization* (Springer, 1999), pp. 63-88.

[3] V.N. Staroverov and G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **117**, 11107 (2002).

[4] M. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **140**, 084115 (2014).

[5] M. Kobayashi, Á. Szabados, H. Nakai, and P.R. Surján, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 2024 (2010); M. Tarumi, M. Kobayashi, and H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 4330 (2012).