

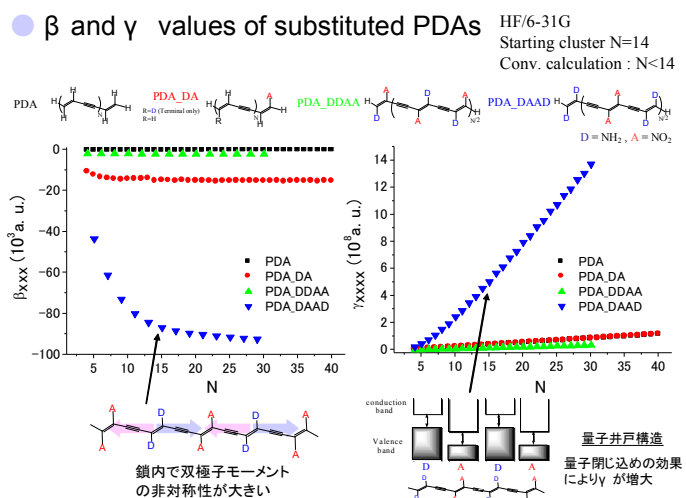
大規模系の超分極率計算-ブロックポリマー、結晶への応用

(九大院・総理工) 大西 真一、折本裕一、Gu FengLong、青木百合子

【序】 非線形光学(NLO)材料の開発が光デバイスの分野において重要になってきている。我々は、今までに巨大系 NLO 材料の効率的な理論設計を目指して高分子の理論的重合法(Elongation 法)に対して数値微分により分子超分極率を計算する Finite-Field (FF) 法のアプローチを結びつけた Elongation-FF 法を開発してきた。本方法をドナー/アクセプター(D/A)置換ポリジアセチレン(PDA)、およびそのブロックポリマー、Urea 結晶等に適用し、NLO 特性解析を行った。

【理論】 Elongation 法とは、適当な大きさの出発クラスターに対して、任意のフラグメントを付加して系を次々と伸長させて、ランダム高分子鎖の電子状態を効率的に求める方法である。まず、出発クラスターの Hartree-Fock 方程式を解いて正準分子軌道(CMOs)を得る。次に、出発クラスターを Frozen (A)領域、Active(B)領域に分割し、CMOs に対してユニタリー変換を行い、各領域にそれぞれ局在化した領域局在化分子軌道(RLMOs)をつくる。局在化の際、直交基底密度行列の対角化により全体の CMOs を 1 度に RLMOs に変換することで高速化を図っている。続いて、新しいフラグメントを B 領域の末端から付加させて高分子鎖を伸長する。フラグメント間の距離が十分離れているので、B 領域に局在化している RLMOs とのみ相互作用させても、全エネルギーの精度には影響しない。したがって、Fock 行列の対角化に要する次元の大きさを減らすことができる。その結果、高分子鎖の伸長を続けても、解くべき相互作用領域の大きさは変わらない。Elongation-FF 法は Fock 演算子の 1 電子項の部分に電場項 $-E \cdot r$ を加えて対角化、局在化を繰り返し行い、電場を含んだ全系の電子状態を効率的に得る方法である。最後に各電場で得られた全エネルギー $U(E)$ を電場で数値微分することにより、分子(超)分極率が得られる。

【結果】 D/A 置換ポリジアセチレン(D=NH₂, A=NO₂) に対して、Elongation-FF 法を用いて π 共役鎖を N=40 まで伸長させて分子超分極率 β 、 γ を調べ、それらの鎖長依存性を右下のグラフに示している。ここで β 、 γ は π 共役鎖の主軸(x 軸とする)テンソル成分の値 β_{xxx} 、 γ_{xxxx} である。 β_{xxx} 、 γ_{xxxx} ともに PDA_DAAD が他の系に比べて非常に大きい絶対値を示している。 β は D/A 置換基間の電荷移動の強さに大きく関係し、さらに主軸テンソル成分のみを考慮する場合は主軸方向と D/A 置換基間の電荷移動方向との関係も重要になる。これを踏まえると、PDA_DDAA は D/A 置換基間の電荷移動の向きが主軸方向に対してほぼ垂直であるために、 β の主軸テンソル成分にはほとんど寄与せず β_{xxx} は非常に小さくなり、一方、PDA_DAAD はその電荷移動の向きが主軸方向に対してほぼ平行になっているために、 β の主軸テンソル成分に大きく寄与し β_{xxx} が非常に大きくな



ると考えられる。さらに、ドナー部とアクセプター部が交互に並んだブロックポリマー PDA-D_mA_n (m=n=1-10) に適用したところ、m=n=4 のときに最大の γ_{xxxx} を与えた。

これは、右の局所状態密度と HOMO-LUMO ギャップの周期的変化から示唆されるように、局所的バンド構造が大小交互になっている量子井戸構造が生じることで他の系に比べて γ_{xxxx} が大きくなり、しかも最大値の γ_{xxxx} を与える適当なブロックサイズがあることがわかった。

一方、三次元結晶のそれぞれの軸に沿った Elongation-FF 法による Multiplicative scheme 法によって結晶全体に対する超分極率を算出可能である。例として Urea 結晶の超分極率 β を、本方法と Multiplicative Scheme を組み合わせて計算を行った。x, y, z 各方向に伸長させて Packing Ratio

$$R_{abc} = \beta_{abc} / N\beta_{abc}^{Unit} \quad (a,b,c = x,y,z)$$

を計算し、 $N \rightarrow \infty$ における積

$$\beta_{abc}^{eff} = \beta_{abc}^{unit} \times R_{abc}(N \rightarrow \infty)_x \times$$

$$R_{abc}(N \rightarrow \infty)_y \times R_{abc}(N \rightarrow \infty)_z \quad (a,b,c = x,y,z)$$

をとる。右に、Urea 結晶における水素結合の Linear 方向と Transverse 方向の Packing Ratio

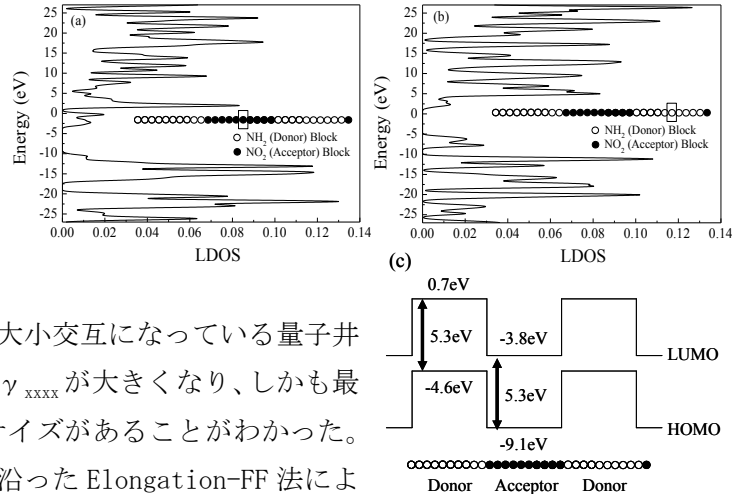
から得られる β_{xyz} を示しているが、Packing Ratio が 1.0 より大きいということはパッキング効果により β が増大し、1.0 より小さいということはパッキング効果により β が減少することを意味している。グラフより、分子数とともに Linear 方向では β は促進され、Transverse 方向では抑制されていることがわかる。より大きな β を示す結晶を設計するために、置換基効果や分子配列様式を工夫することにより大きな非線形光学効果を与える因子を探る。

【参考文献】

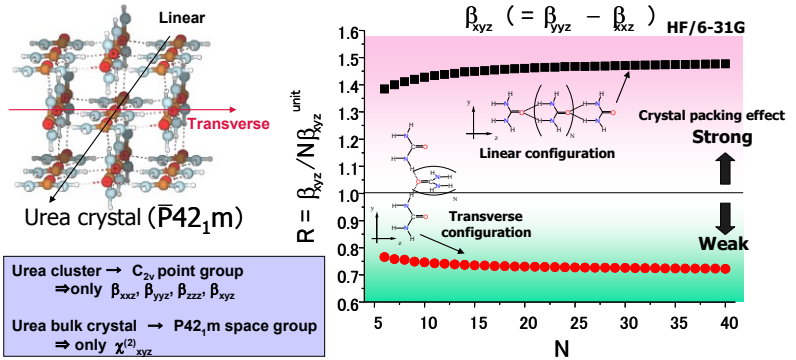
- 1) A. Imamura, Y. Aoki, and K. Maekawa, *J. Chem. Phys.*, 95, 5419-5431 (1991).
- 2) Y. Aoki and A. Imamura, *J. Chem. Phys.*, 97, 8432-8440 (1992).
- 3) Y. Aoki, S. Suhai, and A. Imamura, *J. Chem. Phys.*, 101, 10808-10823 (1994).
- 4) F. L. Gu, Y. Aoki, A. Imamura, D. M. Bishop, and B. Kirtman, *Mol. Phys.*, 101, 1487-1494 (2003).
- 5) S. Ohnishi, F. L. Gu, K. Naka, A. Imamura, B. Kirtman, and Y. Aoki, *J. Phys. Chem. A*, 108, 8478-8484 (2004).
- 6) F. L. Gu, Y. Aoki, J. Korchowiec, A. Imamura, and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.*, 121, 10385-10391 (2004).
- 7) J. Korchowiec, F. L. Gu, A. Imamura, B. Kirtman, and Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, 102, 785-794 (2005).
- 8) J. Korchowiec, F. L. Gu, and Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, 105, 875-882 (2005).
- 9) M. Makowski, J. Korchowiec, F. L. Gu, and Y. Aoki, *J. Comp. Chem.*, 27(13), 1603-1619 (2006).
- 10) Y. Orimoto, F. L. Gu, A. Imamura, and Y. Aoki, *J. Chem. Phys.*, 126, 215104, 1-7 (2007).
- 11) S. Ohnishi, Y. Orimoto, F. L. Gu, and Y. Aoki, *J. Chem. Phys.* In press (2007).

【英文総説】

Elongation Method for Polymers and its Application to Nonlinear Optics, in *Atoms, Molecules and Clusters in Electric F fields: Theoretical Approaches to the Calculation of Electric Polarizabilities*, edited by G. Maroulis, Imperial College Press, F. L. Gu, A. Imamura, and Y. Aoki, Imperial College Press, Vol. 1, Page 97-177, 2006.



Crystal packing effect on β of urea



Comparison between theoretical and experimental values