

π 共役系高分子の末端制御による NLO 材料設計

(九大院・総理工) ○井手健太、折本裕一、青木百合子

【序】 π 共役系高分子は、実験・理論両面から多彩な研究がなされている。本研究では、 π 共役系ポリマーのポリチオフェン、ポリピロールを有限の長さで切ったオリゴマーを量子化学計算の対象としている。両末端を $-\text{CH}_2$ に置換したオリゴチオフェン、オリゴピロール (Fig. 1、以下 OTP-CH_2 、 OPy-CH_2) は、ある長さ以上になると **Quinoid 型**と **Aromatic 型**の 2 つの安定構造をもつことがわかった。**Quinoid 型**構造は環の間が二重結合であり、**Aromatic 型**構造のそれは一重結合である。そこでこれらの構造転移が非線形光学 (NLO) 特性に大きく関わっていると考えられるため、分子超分極率の計算を行った。

二次の NLO 材料用有機化合物については、基本的には「電子供与基と吸引基を π 共役系で結ぶ」という分子設計指針があるが、三次用材料についてはそれほど明確に分子設計指針が見いだされているわけではない。しかし、三次の NLO 効果では、二次の場合のように対称性の制限がないため、三次超分極率 γ を増大させることがバルクでの性能向上に結びつく。今回は数値計算により分子超分極率を計算する Finite-Field (FF) 法を OTP-CH_2 、 OPy-CH_2 に適用した。

【計算方法】 OTP-CH_2 と OPy-CH_2 に対して構造最適化を行った (RHF/6-31G**). **Quinoid 型**構造と **Aromatic 型**構造の C-C 結合長からパラメータ x を定義し、ポテンシャル曲線を描いた。また分子超分極率の計算は、FF 法により分子鎖軸 (z) 方向の分極率 α_{zz} 、第一超分極率 β_{zzz} 、第二超分極率 γ_{zzzz} を求めた (RHF/6-31G*).

【結果および考察】Fig. 2 に得られた 2 つの安定構造の模式図を示す。末端を $-\text{CH}_2$ に置換することで、**Quinoid 型**では環の間が二重結合になっている。しかし、 n が大きくなるにしたがって構造に無理が生じ、末端付近を除いて結合交替が起こっている。そのため最も外側のリング上にラジカルが生じた格好になる。この **Quinoid 型**構造と **Aromatic 型**構造の C-C 結合長から決めたパラメータ x に対するポテンシ

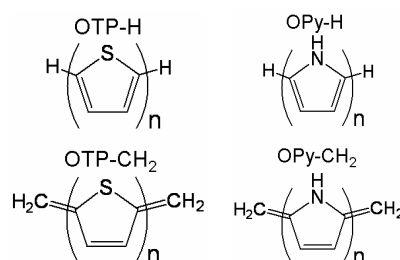


Fig. 1 Oligothiophene and oligopyrrole whose terminals are substituted by CH_2 .

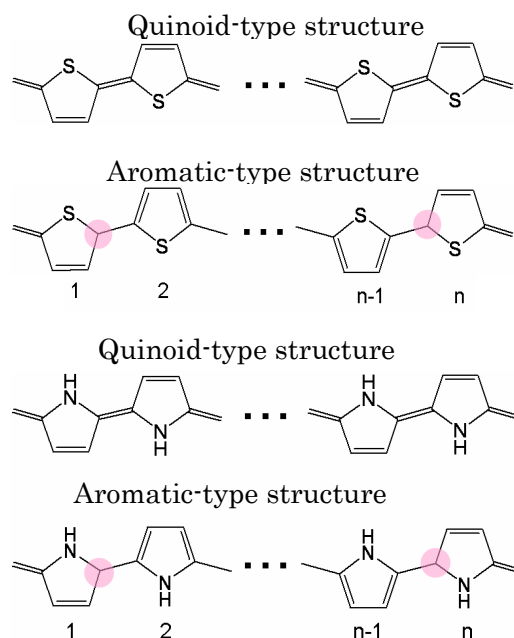


Fig. 2 Quinoid-type structure and Aromatic-type one of OTP-CH_2 and OPy-CH_2 .

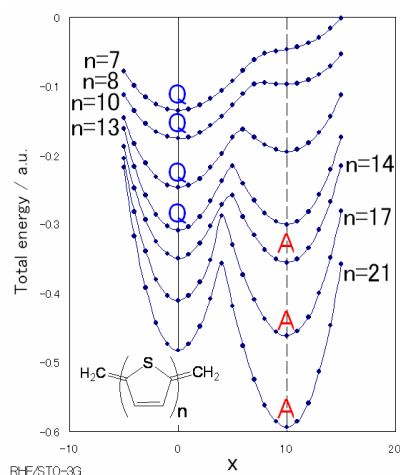


Fig. 3 Potential energy of OTP-CH₂.

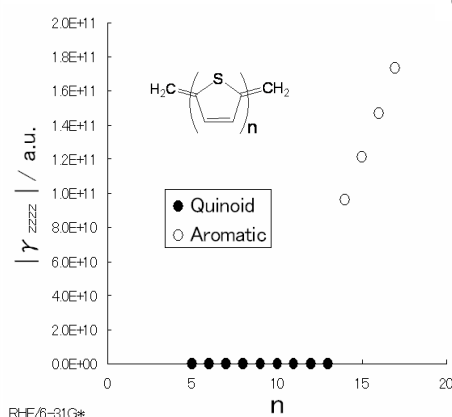


Fig. 4 Chain length dependency of γ_{zzzz} (OTP-CH₂).

TABLE 1 Chain length dependency of $\gamma_{zzzz}/10^7$ a.u.(OTP-CH₂)

n	Quinoid	Aromatic
6	1.18	
7	2.15	
8	3.53	
9	5.29	
10	7.45	
11	9.96	
12	12.80	
13	15.93	
14		9626.57
15		12115.96
16		14691.11
17		17328.70

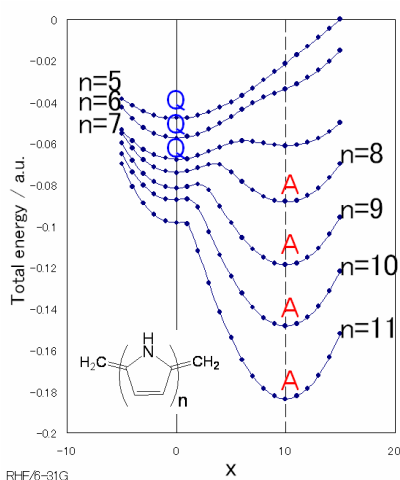


Fig. 5 Potential energy of OPy-CH₂.

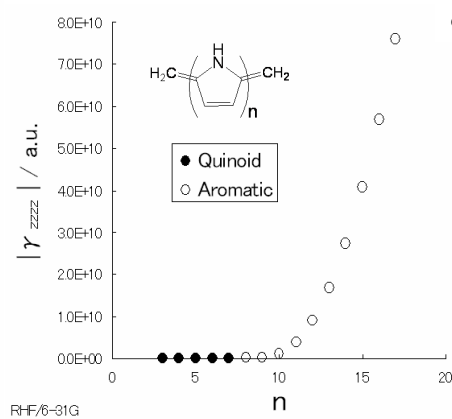


Fig. 6 Chain length dependency of γ_{zzzz} (OPy-CH₂).

TABLE 2 Chain length dependency of $\gamma_{zzzz}/10^7$ a.u.(OPy-CH₂)

n	Quinoid	Aromatic
3	0.02	
4	0.10	
5	0.32	
6	0.70	
7	0.83	
8		30.91
9		21.88
10		101.13
11		386.44
12		908.09
13		1690.08
14		2738.09
15		4078.36

ルエネルギー曲線を Fig. 3、Fig. 5 に示す。ここで、 $x=0$ が Quinoid 型に、 $x=10$ が Aromatic 型に対応する。分子鎖 n が長くなるほど、Aromatic 型の方が相対的に安定になっていくのがわかる。

次に、これらの最安定構造に対して FF 法を用いて分子超分極率 γ の鎖長依存性を調べた (Fig. 4、Fig. 6)。ここで計算される γ は π 共役鎖の主軸 (z 軸とする) テンソル成分の γ_{zzzz} である。共役鎖の短いときの安定構造 (Quinoid 型) に比べて、共役鎖の長いときの安定構造 (Aromatic 型) はかなり大きい γ_{zzzz} を示している (TABLE 1、TABLE 2)。これは分子構造とそれに伴う電子構造の違いを反映している。Quinoid 型構造は C-C 結合長がきれいに結合交替を起こして π 電子が二重結合上に局在しているのに対し、Aromatic 型構造は末端付近でそれが崩れて π 電子が余りジラジカル構造となり、2 個の縮重軌道をもつ。よって Aromatic 型は Quinoid 型に比べ π 電子が移動しやすく、電場をかけたときのエネルギー変化も大きい。したがって大きな γ_{zzzz} を示すと考えられる。