

大きな光屈折率変化をもたらす分子／高分子ハイブリッド系の理論的検討

(東芝研究開発センター)

○多田 宰、吉村 玲子、都鳥 顕司、丸山 美保、山田 紘

[序] 物質系の光屈折率を任意に制御することができればメモリーや光配線などの様々な photonic device への応用が可能となる。しかしながらその多くがフォトリフレクティブ光メモリーなど非線形光学効果を利用したものであるため、制御性が高い一方で大きな光屈折率変化が得られていない。また一定以上の光屈折率変化が得られている半導体デバイス系も報告されているが、共鳴領域付近の波長に限定されるなどの問題点を含む。一方ある種の光メモリーや光配線への応用を考えると一定以上の大きな光屈折率変化が必要となり、またデバイスに用いる光の波長の選択に関しても大きな許容範囲を持つことが望まれる。

大きな光屈折率変化を得るためには光応答の非線形項ではなくて分極率自体を大きく変化させることが必要となるが、それには物質系の電子波動関数を大きく変化させる必要がある。その最も簡単な方法が電荷注入による分極率変化を利用する方法であり、その場合電荷の出し入れによって物質系の光屈折率を任意に制御することが可能となる。本報告では、物質系としてバルク系よりはるかに設計自由度の高い分子を用い、分子構造の適切な理論設計によって、電荷注入の際に大きな光屈折率変化をもたらす分子／高分子ハイブリッド系の実現が可能であることを示す。

[分子／高分子ハイブリッド系理論モデルと理論評価手法]

今回報告する物質系の理論モデルは図1に示す通り、高分子マトリックス中に電子捕捉中心としての機能を持つ分子を高集積させたものから構成される。その際、電子捕捉中心分子と高分子との相互作用の弱い組み合わせと電子捕捉によって大きな分極率変化を伴う分子を選択することによって、電子注入による系全体の光屈折率を大きく変化させることが出来る。この系の場合、分子や高分子による光吸収のない透明領域にある光なら使用することができ、デバイスに用いる光波長の選択範囲の広い photonic device の実現が可能となる。

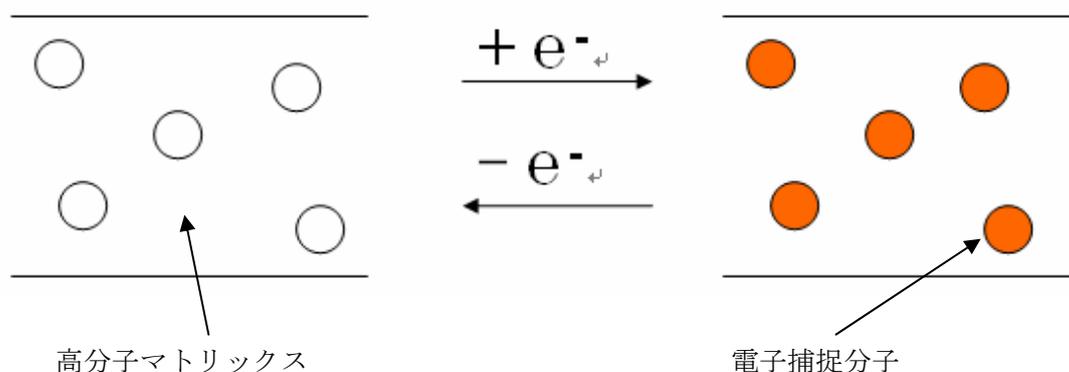


図1 分子／高分子ハイブリッド系による光屈折率変化の原理図

本報告での光屈折率実部の理論評価には Lorentz-Lorenz の式を用いた。この方法は相互作用の弱い粒子集団を想定し、粒子の分極率と粒子集団の密度が決まれば粒子集団の光屈折率が一意的に決定できる方法である。ここではこの分子／高分子ハイブリッド系を、図2に示す様な分子を内包した高分子オリゴマーからなる超分子（この場合には TCNE 内包ポリイソブチレンオリゴマー）の集合体で近似し、その超分子の分極率と超分子集団の密度から、ハイブリッド系の光屈折率及び電子注入に伴う屈折率変化を算出した。

ハイブリッド系モデルの分極率の評価には Coupled-perturbed Kohn-Sham 方程式(1)によって計算した static polarizability ($\alpha(0;0)$)のテンソル成分から算出される mean polarizability($\langle \alpha \rangle = (1/3)[\alpha(xx) + \alpha(yy) + \alpha(zz)]$)の値を用いた。分極率、光屈折率は勿論光波長依存の物理量であるが、例えば水分子の $\langle \alpha(0;0) \rangle$ の計算値は透明領域である可視領域の波長の光に対する分極率に近い値をとり、また分極率の相対的変化の大きさを評価するには十分使用可能な物理量と思われる。分子軌道計算には B3LYP hybrid functional による DFT を使い、電荷注入前後のモデル系のエネルギー最小構造を求めた後、 $\langle \alpha \rangle$ の算出を行い、分子軌道法プログラムは Gaussian 03(2)を用いた。

[電子注入による光屈折率変化]

本報告でのハイブリッド系への電子注入による光屈折率変化の大きさは、集積化された分子の特性と単位体積中の分子の個数密度に大きく左右されるが、同じ個数密度でも電子捕捉機能を持つ分子の構造制御によって大きな光屈折率変化の実現が可能となる。

いまここで2種のポリエチレンモデル(PE(1)、PE(2))、1種のポリイソブチレンモデル(PIB)に代表的な電子受容性分子である TCNE を内包させたハイブリッド系に電子注入を行った際の光屈折率変化を ECP を用いた double-zeta 型基底関数系(3)で計算した場合、それぞれ、0.26、0.54、0.23%の光屈折率の上昇が確認された。それに対し、電子を受け取った場合に大きな分極率上昇が生じる分子群の1つである(COO)₂Ca を内包したモデル系での電子注入の際の光屈折率の上昇率は、それぞれ、1.80、3.64、1.80%と TCNE に較べて7、8倍も上昇しており、例えばこのハイブリッド系を使用した場合には数%程度の光屈折率の上昇が原理的に可能であることを計算結果は示している。電子捕捉分子の個数密度の増大やより大きな分極率変化をもたらす分子系の設計によって、更に大きな光屈折率変化をもたらす物質系の実現も可能と思われる。これらの物質系は分子系の光吸収のない透明領域にある広範囲の波長の光に対して大きな光屈折率変化をもたらすことができるが、これも本物質系の特長の1つとなる。

文献

- 1)S. M. Colwell, C. W. Murray, N. C. Handy and R. Amos, Chem. Phys. Lett. **210**, 261 (1993).
- 2)M. J. Frisch et al., Gaussian 03, Gaussian, Inc.
- 3)W. Stevens, H. Basch and J. Krauss, J. Chem. Phys. **81**, 6026 (1984).

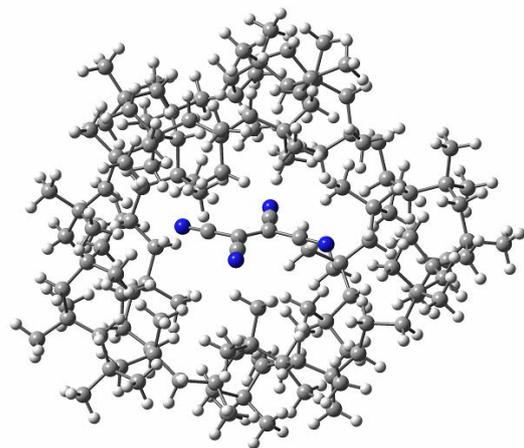


図2 分子／高分子ハイブリッド系モデルの超分子の例(TCNE/PIB)