

電荷制御による分子分極率変化について、金属-アクセプター型分子の理論的検討

(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] 我々は昨年、電荷注入によって大きな分極率変化を起こす分子系を高分子マトリックスに高集積化させた分子系を用いることによって、数%程度の大きな光屈折率変化を起こすことが原理的に可能であることを報告した(1)。その分子/高分子 ハイブリッド系では、電荷注入を受ける分子の分極率変化が大きい程大きな光屈折率変化が実現できるが、工学的応用を考えた場合、強い電荷捕捉能力を持つ等の、他の諸因子をも同時に満たすことが必要となり、それに対して最適化された分子設計が要求される。電荷制御によって大きな分極率変化を起こし得る分子系の一つとして金属-アクセプター型分子系を挙げることができるが、ここではその分子系の設計概念と、電子捕捉能力や分極率変化等の photonic device に於ける重要な特性がどの様な因子によって影響されるかについての理論的検討を行った結果を報告する。

[金属-アクセプター型分子系の設計概念]

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線形項自体を大きく変化させることが必要となるが、その最も簡単な方法の一つが電荷注入である。電子注入を受けた原子或いは分子系はその電子状態の変化によって当然分極率は変化するが、その変化率は原子、分子系サイズが小さくなる程増大していく。但しその際、電子注入を受けた系の安定性は逆に減少していく。また同じ原子、分子系でも電子が入る軌道の性質によって分極率の変化の度合いは大きく異なる。電子注入によって大きな分極率変化を起こす一つの方法は占有された軌道とは異なる shell の軌道に電子を注入することである。例えば Na⁺イオンに電子が注入された場合、電子は占有されていなかった 3s 軌道に入り、波動関数の空間的広がり大きく変化するとともに分極率も大きく変化する。この様な変化が生じ得る原子系として、I 族及び II 族イオン系列 (Li⁺, Na⁺, K⁺, Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) を挙げることができる。そしてこのイオン系列への電子注入による大きな分極率変化を利用することによって、大きな光屈折率変化の実現が可能となる。そのためには固体マトリックスの中でこれらのイオンを安定化して存在させる必要があるが、その方法の一つが分子系錯体として安定化させた状態のものを高分子マトリックス中に集積化させることである。分子系錯体として、A⁻M⁺、及び B²⁻M²⁺系 (A, B:アクセプター型分子、M:金属原子) を挙げることができるが、それらは以下に示す様に、電子注入によって金属イオンへ入る際の軌道の shell 変動を生じさせ、系全体の大きな分極率変化につなげることができる。



[分子構造的因子及びマトリックス系の誘電率が機能発現、電子捕捉能力に及ぼす効果]

マトリックス系中で電子捕捉中心として機能し、分極率上昇という機能発現を担う上述の分子系の特性に、分子構造的因子及びマトリックス系の誘電率という外部因子が特性発現にもたらす影響について理論的検討を行った結果の主なものを示すと以下の通りとなる。

(1) A型錯体とB型錯体との差について

上記の分子系のA型の代表的なものがRCOOM、ROM、RCOSMで示されるカルボン酸塩、金属アルコキシド、金属フェノキシド、カルボチオ酸塩で、金属イオンとしては Li^+ Na^+ K^+ が該当する。一方B型の代表的なものが $\text{R}(\text{COO})_2\text{M}$ で示されるシュウ酸塩、マレイン酸塩、フタル酸塩等で金属イオンとしては Be^{2+} Mg^{2+} Ca^{2+} 等が該当する。これらの分子系が電子注入を受けた際の分子分極率変化及び電子捕捉能力は勿論それぞれの分子系の分子サイズ及び置換基等に影響されるが、同系統の分子系のを比較した場合、特性発現では、A型錯体とB型錯体との間に明確な傾向の差が認められる。一般的にA型では大きな分極率変化が生じるものの、電子親和力が小さくマトリックス系の中での電荷捕捉能力や電荷捕捉中心としての安定性に欠ける。それに対し、B型ではA型程大きな分極率変化は生じないものの、比較的大きな電子親和力を持ち、電子捕捉中心として機能することが期待できる。

(2) 分子サイズ及び置換基の影響

A型B型ともに、電子注入された際の分極率変化の度合いは分子サイズの増大とともに低下し、逆に電子捕捉能力は増大する。また電子吸引性置換基の導入によって電子捕捉能力を上げることができるが逆に分極率変化の度合いは減少していく。

(3) 金属種の差

M^+ 、 M^{2+} イオン系それぞれに数種類の金属種の選択が可能であるが、現実的に使用しやすい金属イオンとしてはA型で Na^+ 、 K^+ 、B型で Mg^{2+} 、 Ca^{2+} イオンが考えられる。A型ではNa塩よりもK塩の方が、B型ではMg塩よりもCa塩の方が、電子を受け取った場合の分極率変化の度合いは大きい。電子親和力の方はそれとは逆相関の関係にあるが、大きな差となって現れてはいない。それは電子が金属の3s軌道よりも4s軌道に入った方が、やや不對電子軌道の安定性には欠けるものの、より大きく分極率変化に効いてくるためと考えられる。

(4) 固体マトリックス系の誘電率が及ぼす影響

分子/高分子ハイブリッド系での分子分極率変化を左右し得る因子として、高分子マトリックス系の誘電率をあげることができる。IEFPCM誘電体モデルを用いたab initio MO計算の結果では、周辺マトリックスの誘電率の上昇とともに電子注入を受けた分子系の分極率変化の度合いは増大する。例えば CH_3COONa の場合、マトリックス系の比誘電率を1.43から24.55に増加させると $\langle \alpha(0;0) \rangle$ の増加率は24.6倍から37.9倍へと増大する(HF/6-31+G(d))。これは周辺誘電体による分極率上昇効果が、電子を受け取る前よりも受け取った後の方でより強くなるために発生する現象である。また高誘電率のマトリックス系は電子注入分子を安定化させ、同時に隣接アニオンからのクーロン反発を緩和する機能を持つと考えられる。この周辺誘電体効果は対象が金属-アクセプター型分子系に限らず一般的に発生する現象である。

以上の様に光屈折率変化を引き起こす分子系の特性を左右する諸因子を明確にできた。

1) 多田、吉村、都鳥、丸山、山田、第1回分子科学討論会 2E11 (2007) (仙台)