

## 【はじめに】

ナノ分子をはじめとする巨大分子系の電荷ダイナミズムのシミュレーションはますます重要となってきている。

図1、図2のようなアゾデンドリマーの光学物性は非常に特異的であり、特に世代4(L4)以上のアゾデンドリマーが示す光学物性の非線形性などに興味を持たれている。

しかし、そうした興味ある物性が発現する大きな世代のアゾデンドリマーは巨大分子であり、従来の量子科学計算で扱うのはかなりの計算労力を要する。また、アゾデンドリマーは柔軟な構造を持ち、その柔軟構造が特異的物性発現の鍵をにぎっている可能性があるが、すべての考えられる構造を最適化したり、その構造に対応する物性値をすべて理論算定するのは、現在のところ不可能である。

そこで、今回はあらかじめ最適化された代表的な構造のアゾベンゼン、世代2(L2)、世代3(L3)、世代4のアゾデンドリマーについて、その分極率の算出をし、結果を分析した。

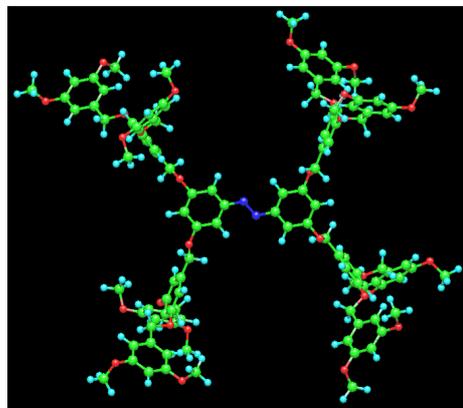


図1. trance-L3

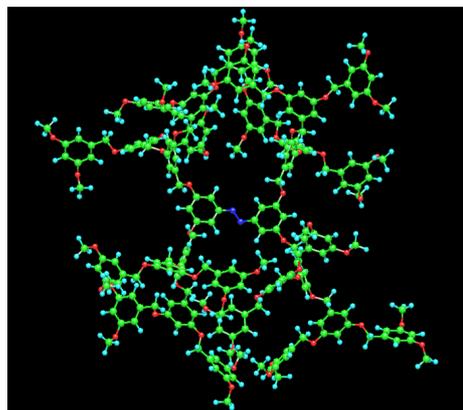


図2. trance-L4

## 【計算】

トランス型、シス型アゾデンドリマーの分極率の非経験的量子科学計算を行った。Hartree-Fock 計算は Gaussian98<sup>[1]</sup>を用い、STO-3G と 6-31G\*\*の基底関数によって行った。さらに、VWN密度汎関数を用いたDFT計算を、プログラムパッケージADF<sup>[2]</sup>を用いて、Slater型基底関数(DZP)によって行った。

算出結果を表1、表2に示す。(表の空欄は現在計算中)

表1. トランス型アゾデンドリマーの分極率

	ADF	Gaussian98	
	VWN/DZP	HF/6-31**	HF/STO-3G
trans-Azobenzene	180.01	144.55	92.62
trans-L2	690.16	544.96	348.55
trans-L3	1612.90	1308.24	840.55
trans-L4			1749.16

表 2. シス型アゾ dendroliマーの分極率

	ADF	Gaussian98	
	VWN/DZP	HF/6-31**	HF/STO-3G
cis-Azobenzene	148.24	125.04	79.80
cis-L2	672.89	546.80	353.79
cis-L3	1559.90	1269.21	821.15
cis-L4			1665.93

## 【結果】

トランス型、シス型アゾ dendroliマーの分極率の値をそれぞれ比較すると、いずれの世代もトランス型のほうが大きな値となっているが、世代が大きくなるとその絶対値が大きくなり、トランス-シス間の差の割合は小さくなることがわかる。

Gaussian98 による、HF/6-31G\*\*、HF/STO-3G の算出値から、大きなサイズのアゾ dendroliマーでも基底関数が分極率の算定にとって大きな影響を与えることがわかる。

密度汎関数はバンドキャップを過小評価し、巨大なポリエチレンなどの分極率計算で破綻することが報告されている<sup>[3]</sup>が、本研究では Hartree-Fock 計算とほぼ同様のサイズ依存性を示している。アゾ dendroliマーの共役分子集合体としての特徴が原因であると考えられる。

前述したように、世代 4 以上のアゾ dendroliマーが示す非線形性などに興味があり、現在計算中の結果も含めて、その物性について解析している。

## 謝辞

本研究は、科学技術振興事業団の計算科学技術活用型特定研究開発推進事業 (ACT-JST)(研究開発課題「DNA のナノ領域ダイナミクスの第一原理的解析」)の援助を受けて行われました。

## 参考文献

- [1] M.J Frisch et al., Gaussian98(Revision A.1) Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998
- [2] ADF2002.03, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
- [3] B.Champagne, E.A.Perpète, S.J.A.van Gisbergen, E.J.Baerends, J.G.Snijders, C.Soubra-Ghaoui, K.Robins and B.Kirtman, J.Chem.Phys, 109 (1998) 10489