

巨大高分子系の電子状態を効率よく計算する方法として現在までに開発してきた $O(M)$ の計算方法である高分子の理論的合成法 - Elongation 法 - に、高分子の磁性・導電性・非線形光学現象などの機能設計を行う手法を組み込み、高分子の電子状態から高分子機能を予測する計算手法を開発している(図1)。さらに、電子相関の効果も含めた基底状態および励起状態の定量的な軌道相互作用解析が可能となった NBO Based CI/MP Through Space/Bond 解析法とも結合することによって、構造・物性と電子状態の関係の詳細な解析のための高分子物性・機能解析システムの構築をめざしている。今回は主に、非周期性高分子の磁性・導電性・非線形光学現象の予測に関する計算方法と現在までの計算結果について紹介する。

分子に磁性をもたせる試みが盛んに行われており、近年 $S > 5000$ を有する有機強磁性共役ポリマーが合成された。有機化合物でありながら磁石としての性質をもつ共役系を予測するための簡単なルールを提出し、その高スピン性を CAS-SCF 法で確認すると共に、ab initio CI/MP Through Space/Bond 解析法によって、ラジカル間の相互作用の経路を調べる試みを行ってきた。これらの結果より、高スピン型有利な分子間結合のさせ方について、Non-disjoint 性 (NBMO の縮重が保たれつつ NBMO 間の混じり合いが多くなる性質) の高い超分子を与えるための結合規則 - 「NBMO 係数の 0 の部分と係数のある * の部分を結合させる 0 - * 結合が Non-disjoint 型を与える」^{1,2)} が有効であることを確認することができた。これを分子ユニットから高分子鎖を構築する過程に適用すると、高分子全体として強磁性としての性質を示しうる高分子構造や置換基について理論的な知見と分子設計の指針を得ることが出来る。ただし、2 分子間の結合のみを厳密に調べて高分子鎖の強磁性を予測しても、全系をまるごと計算すること以外に、凝集系として実際にスピン整列が起こるのかどうかを定量的に確認する方法が存在しない。そこで、以前より開発している高分子の理論的重合法 (Elongation 法) を非制限 Hartree-Fock (UHF) 法のレベルで計算可能とし、3~5 重項程度の低スピン状態計算を繰り返すだけで $S \rightarrow$ の状態まで効率よく計算できるよう発展させた。本方法によると、高分子の各ユニットに局在化した局在化分子軌道(LMO)が得られるが、高分子鎖を伸長する際に、取り扱う相互作用領域で、常に高スピン状態になるように結合させる。その際の Non-disjoint 性の大きさも、得られた LMO から算出することができる。

同様の概念を分子間に適用することにより、高スピン型としての性質を発現しやすい分子クラスターおよびその分子間の配向様式に関して、理論的な予測を提示することが可能となる。結晶を構成する分子としては、対電子スピンを有する有機分子や、ドナー分子とアクセプター分子が交互に積層した電荷移動錯体などが考えられる。しかし、結晶全体として強磁性になるか反強磁性になるかは、スタッキング方向における積層構造の状態や鎖間相互作用に大きく依存する。分子に対して、なるべくスピンを整列させるための条件である 1 . 非結合性軌道 (NBMO) 縮重系を構築する、2 . NBMO 間に弱い相互作用をもたせる、を同時に満たすような積層構造の持たせ方の他、適度な鎖間相互作用をもたせることにより、系がパイエルス不安定性を持たないように制御することが重要となると思われる。擬一次元鎖を考えた場合、分子に非結合性軌道 (NBMO) が存在してもそれが一次的なカラムをなした場合、往々にして系のもつ Peierls Instability のために、2 分子単位で閉殻構造になり、NBMO 間の縮重性が失われてしまう。つまり、構成分子のラジカルが凝集したときに伝導電子としての役割も加わるため、金属 絶縁化転移と強磁性とし

ての性質は密接に関係している。これに、鎖間相互作用を与えると、Peierls Instability が抑えられ、等間隔の配列が有利になり得る³⁻⁸⁾。言い換えると、NBMO 間の縮重性が保たれるように分子間を等間隔にするには、2 量化が抑えられる程度の鎖間相互作用が必要ということになる。つまり、0 - * 結合の考えを分子間に拡張すると、一次元鎖内および一次元鎖間において、なるべく 0 の部分と * の部分が重なるようにしてスタックさせると高スピン性には有利に働く。結局、Non-disjoint 型でスタッキングさせ、しかも Peierls Instability が抑えられるよう適度な鎖間相互作用をもたせることが、系全体としてスピンを整列させるのに有利な条件であるとともに、導電性の発現にもつながると期待できる。これらの関係について、いくつかの系に対して本方法を適用し、高スピン性と Non-disjoint 性の関係を検討する。

一方、Elongation 法では種々の分子を順次付加できるため、非周期的な高分子の電子状態計算に適している。構造の非周期性が系全体の物性に大きく影響する物理現象のひとつに非線形光学現象（超分極率）がある。周期性高分子であれば、周期境界条件のもとで分子（超）分極率を求める方法は開発されているが^{9,10)}、一般的に超分極率を発現する典型的な系として有限鎖である Push-Pull 有機共役高分子系がある。これは、適度な長さの一次元オリゴマーの両端に電子吸引力および電子供与性置換基をもつもので、系全体としての反転対称性の崩れに伴って超分極率を発現する。このような、分子と周期性高分子の間の中間的な大きさの領域にみられるメゾ系の電子状態を効率よく計算するためにはElongation 法が有用である。計算方法としては、最初からハミルトニアンに電場の効果を導入して固有値問題を解き、全エネルギーの電場勾配を求める Finite Field (FF) 法と、電場の効果を摂動法によって評価する Coupled Perturbed Hartree-Fock (CPHF) 法がある。両方法を Elongation 法に組み込み中であるが、まず試験的に Finite Field 法を Mopac-Elongation 法に組み込んだため¹¹⁾、これによる計算結果を紹介する。本方法では、電場の効果 ($-r \cdot E$) を最初からハミルトニアンに加えて出発クラスター (Elongation 法の出発となる小さなクラスター) を計算しておき、小分子が付加するたびに、電場の摂動ハミルトニアンを含む相互作用 Fock 行列を計算し、付加分子に近い領域に局在化した Active LMO を基底とした固有値問題を解く。分子を一個付加する度に、5 種類の電場の大きさのもとで電子状態を計算し、数値微分によって分子分極率 (α) 超分極率 (β, γ) を計算する。特に末端置換基効果を調べるにあたっては、置換基以外の部分まで高分子鎖の電子状態を伸長しておき、末端置換基のみを交換することによって、効率的に置換基効果を調べることができる。これら非周期的高分子の電子状態と機能に関する計算手法と現在までの計算結果について発表する。

参考文献) 1) Y. Aoki and A. Imamura, 特許：特開平 11 - 6825 「有機高分子化合物の強磁性を予測する方法」. 2) Y. Aoki and A. Imamura, Int. J. Quantum Chem., 74, 491-502 (1999). 3) Y. Aoki and A. Imamura, J. Chem. Phys., 103, 9726-9737 (1995). 4) Y. Aoki, T. Tada, and A. Imamura, Int. J. Quantum Chem., 64, 325-336 (1997). 5) T. Tada, Y. Aoki, and A. Imamura, Synthetic Metals, 95, 169-177 (1998). 6) T. Tada and Y. Aoki, Int. J. Quantum Chem., 86, 401-415 (2002). 7) T. Tada and Y. Aoki, Phys. Rev. B, 113113 1-4 (2002). 8) Y. Aoki, T. Tada and Y. Orimoto, Phys. Rev. B, 66, 193104 1-4 (2002). 9) F. L. Gu, Y. Aoki and D. M. Bishop, J. Chem. Phys., 117, 385-395 (2002). 10) B. Champagne, D. Jacquemin, F. L. Gu, Y. Aoki, B. Kirtman, and D. M. Bishop, Chem. Phys. Lett., 373, 539-549 (2003). 11) F. L. Gu, Y. Aoki, A. Imamura, D. M. Bishop, and B. Kirtman, Mol. Phys., 101, 1487-1494 (2003).

