

1P019 高分子・固体の非線形光学材料の理論的設計方法の開発

九大院総理工¹、科学技術振興機構 PRESTO² 大西 真一¹、Gu Feng Long²、青木 百合子^{1,2}

[緒言] 現在、光デバイスの分野で非線形光学(NLO)材料の開発が盛んに行われており、それに伴い NLO 材料の理論的設計に対する研究が行なわれてきている。周期性高分子に対する NLO 材料の理論的設計法は既に確立されているが¹⁾、この方法では非周期性高分子に適用できない。我々は非周期性高分子に対しても適用可能、かつ超効率的な NLO 材料の理論的設計法として非周期性高分子の理論的重合法(Elongation 法)と Finite-field 法とを結びつけた Elongation-FF 法を開発した。本方法を 共役高分子に適用し、非線形光学材料設計に対する指針を与える。特に、PDA は主鎖構造が比較的単純であり、かつ側鎖置換パターンの種類が豊富であることから、共役高分子として PDA 誘導体を用いた。また、高分子表面上に 2-methyl-4-nitroaniline (MNA) 結晶が配向して吸着している現象が確認されており²⁾、このような分子性結晶の非線形光学材料設計においても、本方法が有効であると考えている。ゆえに、結晶系 NLO 材料の超効率的理論設計を目指して、2次元、3次元系への適用を試みた。

[理論] Elongation 法とは、適当な大きさのクラスターに対して、任意のフラグメントを付加して系を次々と伸長させて、ランダム高分子鎖の電子状態を効率的に求める方法である

(Fig.1)。まず、出発クラスターの Hartree-Fock 方程式を解いて正準分子軌道(CMOs)を得る。次に、出発クラスターに対して Frozen (A) 領域、Active (B) 領域に分けた後、CMOs に対してユニタリー変換を行い、A、B 領域、それぞれに局在化した分子軌道(LMOs)をつくる。その際、従来は 2 個の CMO 間のユニタリー変換を繰り返すことにより LMOs を求めていたが、直交基底の密度行列の対角化により全 CMOs を 1 度に LMOs に変換する方法を新しく開発し、局在化に要する時間の大幅な短縮に成功した。続いて、新しいモノマーを B 領域の末端から付加させて、高分子鎖を伸長する。この際、B 領域に局在化している LMOs とのみ相互作用させることにより(A 領域とモノマー間の距離が十分離れているので、精度を落とすことなく無視できる)、Fock 行列の対角化を減らすことができる。その結果、高分子鎖を伸長しても対角化に要する次元の大きさは常に一定となり、最終的に高分子鎖の電子状態が $O(N)$ で得られる。Elongation-FF 法は Fock 演算子の 1 電子項の部分に電場摂動項 $-e \cdot r$ を加えて対角化、局在化を繰り返すことにより、電場による摂動を含んだ全系の電子状態を効率的に得る方法である。最後に全エネルギーを電場で数値微分することにより、分子(超)分極率が得られる。表面、結晶系に適用する際は、出発クラスターの中心部分を A 領域、外側の部分を B 領域とする(Fig. 2)。後は高分子鎖の伸長の時と同様に、ユニタリー変換により A、B 各領域に局在化した LMOs を作り、外側から新たなモノマーを付加させる際に B 領域に局在化した LMOs とのみ相互

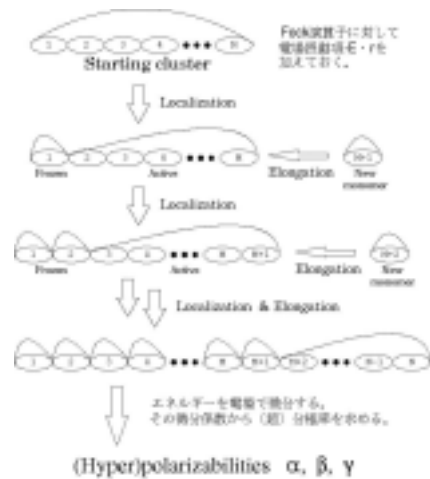


Fig. 1 Elongation-FF method

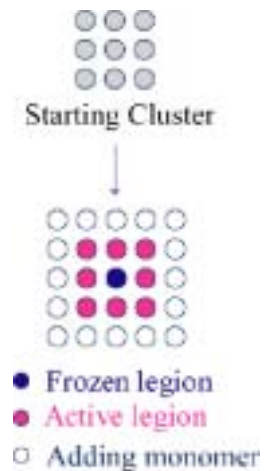


Fig 2. Elongation 法の 2次元系への適用

作用させる。これらの操作を繰り返すことにより、表面、結晶系の電子状態が効率的に得られる。

[結果]Elongation-FF 法を分子軌道法プログラム GAMESS に組み込んで、末端、あるいは鎖上に置換させた種々の PDA(Fig. 3)に対して、鎖を N=40 まで伸長させながら分子(超)分極率の差分、 $\Delta\chi_{xx}$ を求めた ($\chi_n = \chi_n - \chi_{n-1}$)。各モデル分子において、HF/6-311G** レベルで構造最適化し、PM3 ハミルトニアンを用いて全エネルギー計算を行なった。PDA_DAAD は他の系

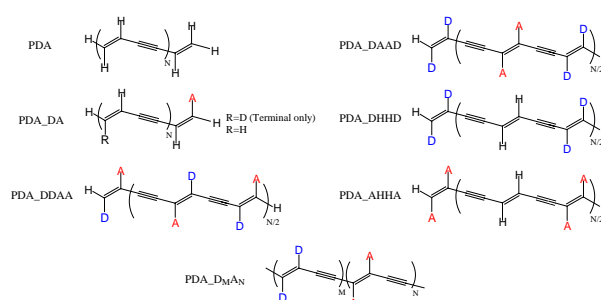


Fig. 3 PDA derivatives

に比べて、 $\Delta\chi_{xx}$ とともに大きく、特に $\Delta\chi_{xx}$ は 2 桁も大きいことが示された(Fig. 4)。この原因を探るために、PDA_DHHD、PDA_AHHA の $\Delta\chi_{xx}$ の計算を行い、PDA_DAAD に対するそれぞれの寄与を調べたが、加成性は全く成り立たず、ドナー、アクセプター両方の存在によって $\Delta\chi_{xx}$ が極めて大きく増大することが示された。次に、ドナー置換(-CD=CD-C C-)とアクセプター置換(-CA=CA-C C-)の各ユニットの周期を変えて配置させて(Fig. 3)、ドナー、アクセプターの鎖上置換の周期パターンと非線形光学性の関係を調べる。

一方、Elongation-FF 法の 2 次元、3 次元系への適用を試みた。まず、テスト計算として、水素分子を 1unit、出発クラスター 3×3 unit として、15×15 unit まで拡張した時の従来法との全エネルギーの誤差を Table 1 に示す。表面が大きくなるにつれて、B 領域に含まれる unit の数が増加

unit	$E_{\text{elong}} - E_{\text{conv}}$ (a. u.)	Error/unit
5×5	-7.114×10 ⁻⁷	-2.846×10 ⁻⁸
7×7	-2.848×10 ⁻⁶	-5.812×10 ⁻⁸
9×9	-6.410×10 ⁻⁶	-7.914×10 ⁻⁸
11×11	-1.140×10 ⁻⁵	-9.421×10 ⁻⁸
13×13	-1.781×10 ⁻⁵	-1.054×10 ⁻⁷
15×15	-2.565×10 ⁻⁵	-1.140×10 ⁻⁷

Table 1 全エネルギーの誤差

するために誤差が蓄積されていくが、1unit あたりの値ではおよそ -1.0×10^{-7} a.u で一定に保たれている。3 次元系 (3×3×3unit から 5×5×5unit に拡張、Fig. 5) では、分子間距離が 3.0 の時、1unit あたりの誤差は -1.632×10^{-8} a.u. で、2 次元の場合と同様に全系に対する通常のクラスター計算と極めて良く一致することが確認できた。さらに、ドナーとアクセプターの置換基を含む分子性結晶に適用し、分子の配向や置換基と超分極率の関連について、本方法の有効性を検討する。

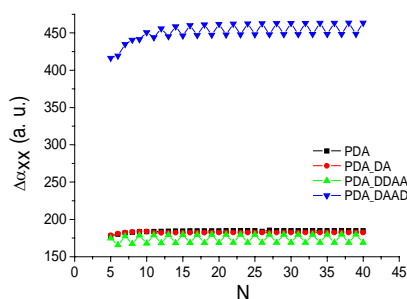


Fig. 4 $\Delta\chi_{xx}$ の鎖の長さ依存性

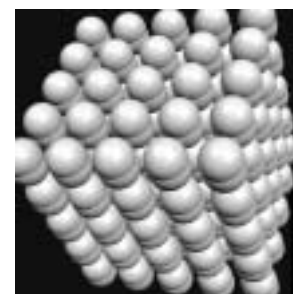
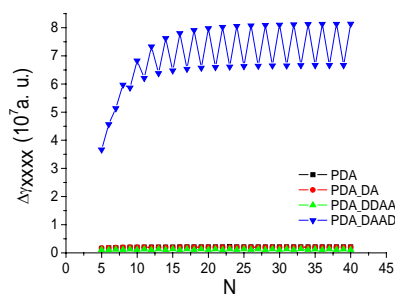


Fig. 5 3次元系水素分子クラスター

参考文献

- 1) F. L. Gu, Y. Aoki, D. M. Bishop, J. Chem. Phys. **2002**, 117, 385.
- 2) R. Valleè, P. Damman, M. Dosièrè, G. Scalmani, J. L. Brédas, J. Phys. Chem. B **2001**, 105, 6064.