

NLO 材料設計のための超効率的計算方法および解析方法の開発

(九大院・総理工¹、JST, さきがけ²)

大西 真一¹、折本 裕一¹、Gu Feng Long¹、青木 百合子^{1,2}

【緒言】 現在、波長変換素子や光スイッチング素子など、光デバイスの開発において非線形光学(NLO)材料探索のための理論設計が盛んに行われている。特に有機系NLO材料は化学修飾や応答速度などの点で無機系NLO材料に勝る。そこで、有機系NLO材料の効率的な理論設計を行うために高分子の理論的重合法(Elongation法)¹に対してFinite Field (FF)法のアプローチを結合させたElongation-FF法²を開発した。前回は本方法を種々のパターンでドナー、アクセプター置換させたポリジアセチレンに適用し、ドナー、アクセプターブロックが交互に配置した系が最も大きな非線形光学性を持つことを示した。³ 今回は分子性結晶系NLO材料の理論設計を目指して、Elongation-FF法をUrea結晶を始めとする分子性結晶に適用した。さらに、分子間相互作用(主に水素結合)の非線形光学性に対する影響を調べるためにThrough-Space/Bond(TS/TB)解析法⁴を用い、Elongation-FF法による結果と合わせて新規な分子性結晶系NLO材料に対する分子設計指針の提案を試みる。

【理論】 Elongation 法とは、適当な大きさの出発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。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、各領域にそれぞれ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体の 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が可能になった。続いて、新しいフラグメントを 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、A 領域とフラグメント間の距離が十分離れているので、B 領域に局在化している LMOs とのみ相互作用させても、全エネルギーの精度にはほとんど影響しない。したがって、Fock 行列の対角化に要する次元の大きさを減らすことができる。その結果、解くべき相互作用領域が一定になるので、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。最後に各電場で得られた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(Fig. 1)。

一方、TS/TB 解析法では軌道指数を無限大、すなわち軌道を無限小に収縮させることにより特定軌道間の Fock 行列要素を 0 にする。その結果、軌道間相互作用がカットされ、相互作用カット前後の結果を比較することにより分子内、あるいは分子間相互作用の定量的解析が行える。

【結果】 Urea結晶中には 2 通りの異なる配向(Linear: 主軸方向に対して平行、Transverse: 主軸方向に対して垂直)が存在する(Fig. 2)。まず、結晶のパッキング効果を調べるために、それぞれの方向で Elongation法によって次元方向に伸長させて α 、 β の結晶パッキング比 $X_{\text{cluster}}/NX_{\text{monomer}}$ ($X=\alpha, \beta$) を計算した。Linear 方向の β の主軸要素における結晶パッキング比の鎖長依存性を Fig. 3 に示した。Linear 方向の β_{zzz} において、比は 1 よりも小さくなっており、分子間相互作用が非線形光学性を弱めていることがわかる。特に電子相関を考慮した場合、結晶パッキング比が HF レベルに比べてかなり小さくなっているが、これは分子間水素結合効果をより有効に取りこんでいるためだと考えられる。

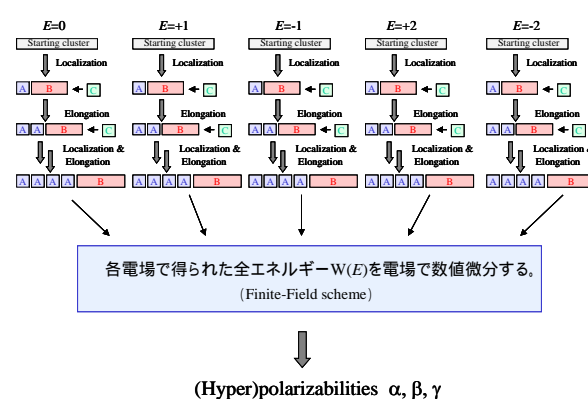


Fig. 1 Elongation-FF method

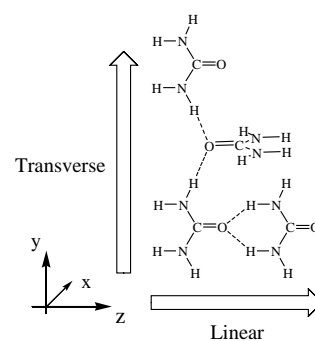


Fig.2 Urea 結晶中の 2 種類の配向

分子間相互作用による非線形光学性の影響を調べるために、Ureaクラスタの分子間TS相互作用と β の関係を調べた。相互作用カットの対象は酸素原子 $2p_y, 2p_z$ 軌道と2つの水素原子 $1s$ 軌道間であり、これにより分子間水素結合がカットされると期待できる (Fig. 4)。2種類の配向における、分子間TS相互作用カットによる α 、 β の主軸要素の変化をTable 1に示す。括弧内の数字 (%) は全く分子間相互作用が存在しない仮想的な系の α 、 β からのずれである。仮想的な系の分子(超)分極率は、例えばLinear方向の α ではモノマーの値を単純に2倍したものである。Linear方向において、 α は分子間相互作用の存在により仮想的な系に比べて値が大きくなっている。これに対して分子間TS相互作用をカットすることにより仮想的な系からの α のずれが、例えばHF/3-21G基底関数系では13.5%から7.2%に半分近く減少している。他の基底関数系においても同様の傾向が見られる。したがって、分子間相互作用が水素結合に起因していると考え、水素結合効果により加成性以上に α が増加していると言える。一方、 β に関しては分子間相互作用の存在により値が小さくなっており、これはFig. 3の結晶パッキング効果の結果と一致している。Hartree-FockレベルではTS相互作用カットを行うことにより仮想的な系の値から遠ざかっている場合もあるが、電子相関を考慮することにより全ての基底関数系において仮想的な系の β に近づいており、水素結合効果により β が減少していると言える。

これらの結果は、本解析法がさまざまな他の水素結合系結晶に対してTS相互作用カットにより分子間水素結合の非線形光学効果の影響を見積もるための一般的手法となる可能性を示唆しており、物質に大きなNLO特性を持たせるようなパッキングのさせ方について設計指針を与えると期待できる。Ureaの α 、 β の他テンソル要素、また他の分子性結晶における分子間相互作用効果など詳細に関しては当日発表する。

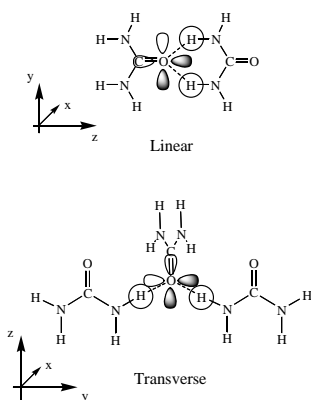


Fig. 4 Urea クラスタのカット部位

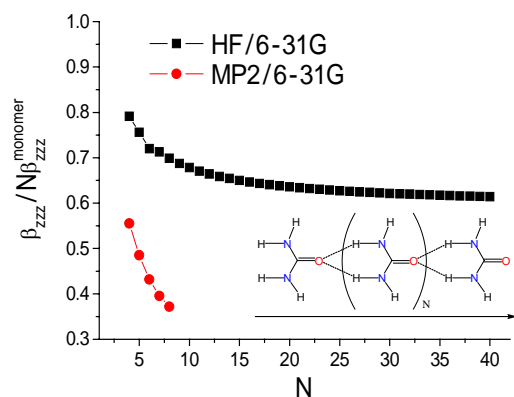


Fig. 3 Urea クラスタの結晶パッキング比の鎖長依存性

linear								
α_z (a.u.)	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/6-31G**	MP2/3-21G	MP2/6-31G	MP2/6-31G*	MP2/6-31G**
Dimer full interaction	61.10(13.0)	65.00(10.4)	65.92(12.1)	66.70(12.1)	68.04(16.9)	73.98(14.2)	73.94(15.0)	74.99(15.2)
Dimer TS Cut	57.73(7.2)	62.64(6.4)	64.22(9.2)	65.43(9.9)	63.69(9.5)	70.31(8.5)	71.32(10.9)	72.78(11.8)
Monomer $\times 2$	53.83	58.88	58.83	59.52	58.19	64.77	64.32	65.12
transverse								
α_z (a.u.)	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/6-31G**	MP2/3-21G	MP2/6-31G	MP2/6-31G*	MP2/6-31G**
Trimer full interaction	81.22(15.9)	87.66(1.5)	87.88(1.7)	88.91(1.5)	88.95(2.7)	97.43(2.0)	96.72(2.1)	97.96(1.9)
Trimer TS Cut	79.65(-1.4)	86.38(-2.2)	86.45(-2.0)	87.60(-1.9)	86.58(-0.8)	95.55(-1.7)	94.77(-1.8)	96.16(-1.6)
Monomer $\times 3$	80.75	88.32	88.25	89.28	87.28	97.16	96.47	97.67
linear								
β_{zz} (a.u.)	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/6-31G**	MP2/3-21G	MP2/6-31G	MP2/6-31G*	MP2/6-31G**
Dimer full interaction	128.2(-15.9)	161.3(-8.4)	141.6(-13.5)	143.7(-12.8)	84.90(-37.0)	133.8(-18.6)	136.3(-23.0)	136.4(-22.2)
Dimer TS Cut	177.7(16.6)	174.7(-0.8)	133.7(-18.3)	123.0(-25.4)	161.9(20.1)	171.5(4.4)	163.3(-7.7)	149.9(-14.5)
Monomer $\times 2$	152.4	176.1	163.7	164.8	134.8	164.3	176.9	175.3
transverse								
β_{zz} (a.u.)	HF/3-21G	HF/6-31G	HF/6-31G*	HF/6-31G**	MP2/3-21G	MP2/6-31G	MP2/6-31G*	MP2/6-31G**
Trimer full interaction	93.93(23.3)	105.2(19.5)	99.30(21.3)	99.63(20.9)	98.88(45.1)	109.5(33.6)	116.5(31.9)	113.8(37.4)
Trimer TS Cut	83.1(9.1)	97.37(10.6)	93.00(13.6)	93.70(13.7)	75.27(10.4)	85.47(4.3)	96.64(9.4)	92.63(11.8)
Monomer $\times 2$	76.18	88.05	81.84	82.38	68.15	81.95	88.35	82.82

Table 1 TS 相互作用カットによる α 、 β の変化

参考文献

- (a) A. Imamura, Y. Aoki, and K. Maekawa, *J. Chem. Phys.*, **95**, 5419 (1991); (b) F. L. Gu, Y. Aoki, J. Korchowiec, A. Imamura, and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.*, **121**, 10385 (2004); (c) 特願 2004-279278, 青木他; (d) 特願 2004-279315, 青木他; (e) J. Korchowiec, F. L. Gu, A. Imamura, B. Kirtman, and Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, **102**, 785(2005)
- F. L. Gu, Y. Aoki, A. Imamura, D. M. Bishop, and B. Kirtman, *Mol. Phys.*, **101**, 1487 (2003).
- 大西、F. L. Gu、青木、分子構造総合討論会 2004.
- (a) A. Imamura, H. Sugiyama, Y. Orimoto, and Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, **74**, 761 (1999); (b) Y. Orimoto and Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, **92**, 355(2003); (c) 特願 2004-049840, 青木他; (d) Y. Orimoto, K. Naka and Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, in press.