

Elongation 法によるポリジアセチレンおよびその置換体の非線形光学特性
(九大院総理工¹, 九大高等研², JSTさきがけ³)

○大西 真一¹, 折本 裕一², Gu Feng Long¹, 青木 百合子^{1,3}

【序】非線形光学(NLO)材料の開発が光デバイスの分野において重要になってきている。例えば、NLO現象の一つである第n高調波発生(n=2,3,...)を利用することにより、Blu-ray disc、HD DVDなど大容量ディスクの読み書きに使われるレーザーの波長を 1/nに短くし、その記憶密度をさらに高めることが可能になる。新規NLO材料の開発において分子レベルでの理論設計は重要であり、例えば第一超分極率 に関しては、古くから研究されているドナー、アクセプター置換 共役分子に加えて、両性イオン^{1a}やカリックス構造^{1b}を含む分子が大きい を持つことが理論計算により示されている。我々は、巨大系NLO材料の効率的な理論設計を目指して高分子の理論的重合法(Elongation法)²に対して数値計算により分子超分極率を計算するFinite-Field (FF) 法のアプローチを結びつけたElongation-FF法³を開発し、ドナー/アクセプター(D/A)置換ポリジアセチレンに適用した。さらに、ポリジアセチレンの置換基効果を詳細に調べるために、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D/A置換 共役高分子に関する分子設計指針の提案を行う。

【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)領域に分割し、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領域局在化分子軌道(RLMOs)をつくる。局在化の際、直交基底密度行列の対角化により全体の CMOs を 1 度に RLMOs に変換することで高速化を図る。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。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 RLMOs とのみ相互作用させても、全エネルギーの精度には影響しない。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、高分子鎖の伸長を続けても、解くべき相互作用領域の大きさは変わらず、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項 $-E \cdot r$ を加えて対角化、局在化を繰り返し行い、電場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 $U(E)$ 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)。

TS/TB 解析法では人為的に軌道指数を無限大、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相互作用がカットされ、カット前後の全エネルギーを比較することにより分子内、分子間相互作用を定量的に議論できる。FF 法と結びつけることにより軌道間相互作用カットによる分子(超)分極率の影響を調べることもできる。

【結果】Fig. 2 で示したD/A置換ポリジアセチレン(D=NH₂、A=NO₂)に対して、Elongation-FF法を用いて 共役鎖をN=30 まで伸長させて分子超分極率、 の鎖長依存性を調べた(Fig. 3, (a): (b): , 基底:HF/6-31G)。ここで計算される、 は 共役鎖の主軸 (x軸とする) テンソル成分の値 xxx、xxxx である。 xxx、xxxx ともにPDA_DAADが他の系に比べて非常に大きい値を示している。 はD/A置換基間の電荷移動の強さに大きく関係し、さらに

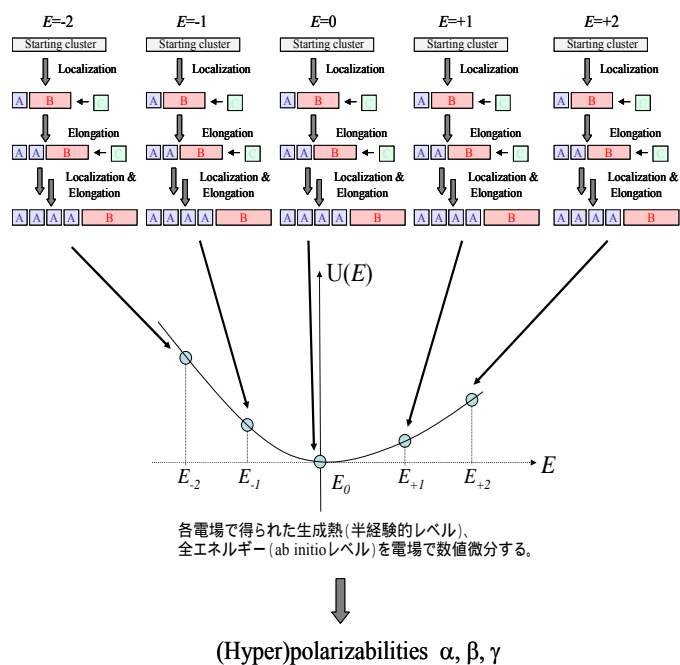


Fig. 1 Elongation-FF method

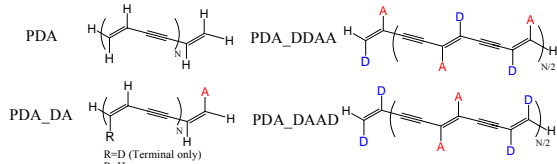


Fig. 2 D/A置換ポリジアセチレン

主軸テンソル成分のみを考慮する場合は主軸方向とD/A置換基間の電荷移動方向との関係も重要になる。これを踏まえると、PDA_DDAAはD/A置換基間の電荷移動の向きが主軸方向に対してほぼ垂直であるために、 β_{xxx} の主軸テンソル成分にはほとんど寄与せず β_{xxxx} は非常に小さくなり、一方、PDA_DAADはその電荷移動の向きが主軸方向に対してほぼ平行になっているために、 β_{xxxx} の主軸テンソル成分に大きく寄与し β_{xxx} が非常に大きくなる。 β_{xxxx} ではPDA_DAADはドナー、アクセプターブロックが交互に配置しており、局所的バンド構造が大小交互になっている量子井戸構造が生じることで、他の系に比べて β_{xxxx} が大きくなる。

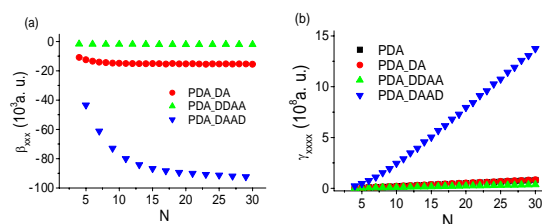


Fig. 3 D/A置換ポリジアセチレンの鎖長依存性

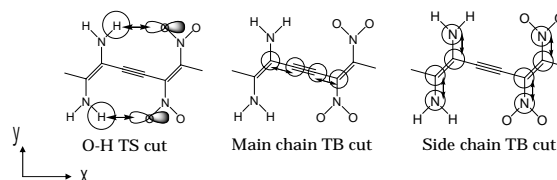


Fig. 4 相互作用カットの部位

次に、これらの原因をより詳細に探るためにTS/TB解析法を用いて、相互作用カットによる分子超分極率の影響を調べた。相互作用カットの部位をFig. 4に示す。隣接置換基間の空間相互作用カットとして、H原子の1s軌道とO原子の2p_x軌道間TS相互作用カットを行う(O-H TS cut)。一方、

共役相互作用カットでは2種類の方法を採用する。ポリジアセチレン主鎖上の単結合C-Cの2p_z軌道間TB相互作用カット(Main-chain TB cut)、主鎖上のC原子と側鎖上のN原子の2p_z軌道間TB相互作用カット(Side-chain TB cut)である。これら3種類の相互作用カットをFig. 1で示されたD/A置換ポリジアセチレン(N=3)に対して β_{xxx} 、 β_{xxxx} の相互作用カットによる変化を調べた(Table 1, 基底:HF/STO-3G)。PDA、PDA_DDAAは反転対称性が存在するためには0となるので、その部分は省いてある。O-H TS cutでは β_{xxx} 、 β_{xxxx} ともにほとんど変化しておらず、隣接した置換基間のTS相互作用は超分極率に対してほとんど影響が無い。Main-chain TB cutでは、 β_{xxx} 、 β_{xxxx} ともにFull interaction(相互作用カット無し)の値の5~21%と極めて小さくなっており、共役鎖の存在が β_{xxx} 、 β_{xxxx} の増大に不可欠であることが示唆される。Side-chain TB cutはPDA_DDAAを除いてFull interactionの値の35~70%に減少しているが、Main-chain TB cutに比べて相互作用カットによる影響が弱い。2種類の共役相互作用カットによる超分極率の変化から、共役鎖に対して平行である主鎖上の電荷移動は、垂直である側鎖上の電荷移動よりも分子超分極率に対して大きく寄与することが示された。共役を介したD/A置換基間の電荷移動経路に関わる相互作用カットによる β_{xxx} の影響、量子井戸構造を崩すような相互作用カットによる β_{xxxx} の影響を現在調べている。

β (a.u.)				
Molecule	Full interaction	O-H TS cut	Main-chain TB cut	Side-chain TB cut
PDA_DA	-3778	-	-653.5(17.3)	-2620(69.3)
PDA_DAAD	-5597	-5589(99.9)	-1147(20.5)	-1959(35.0)
γ (10 ⁴ a.u.)				
Molecule	Full interaction	O-H TS cut	Main-chain TB cut	Side-chain TB cut
PDA	62.35	-	8.988(14.4)	-
PDA_DA	103.1	-	11.35(11.0)	70.46(8.3)
PDA_DDAA	72.45	72.48(100.0)	10.01(13.8)	76.57(105.7)
PDA_DAAD	284.5	283.9(99.8)	15.48(5.4)	98.83(34.7)

Table 1: 共役相互作用カットによる β 、 γ の変化 (括弧内はFull interactionに対するカットの減少率(%))

参考文献

- ¹(a)I. D. L. Albert, T. J. Marks, and M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 3155 (1997); (b)W. Chen, Z.-R. Li, D. Wu, Y. Li, C.-C. Sun, and F. L. Gu, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 10977 (2005)
²(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)特開 2006-092421, 青木他; (d)特開 2006-089435, 青木他; (e)PCT/JP2005/016767, 青木他; (f)J. Korchowiec, F. L. Gu, A. Imamura, B. Kirtman, and Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, 102, 785(2005)
³F. L. Gu, Y. Aoki, A. Imamura, D. M. Bishop, and B. Kirtman, *Mol. Phys.*, 101, 1487 (2003).
⁴(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)特開 2004-049840, 青木他; (d)Y. Orimoto, K. Naka and Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, 104, 911 (2005); (e)Y. Orimoto, T. Imai, K. Naka, and Y. Aoki, *J. Phys. Chem. A*, 110, 5803 (2006).