

全芳香族ポリイミドのコンフォーメーションと非線形光学効果

東京工大院理工・岡山大院自然

○川内進・白田圭・服部将也・宮脇亮輔・金子将之・渡辺順次・木村邦生

e-mail address: skawauch@polymer.titech.ac.jp

【序論】

Poly(4-phthalimide) (図 1. 上図、以下 poly(PI)) のコンフォーメーションと非線形光学(NLO)効果に着目し量子化学的研究を行った。我々は以前、head-tail 型全芳香族ポリエステルであるベクトラ (図 1. 下図) が、重合度の増加とともに強い第二次高調波を発生 (SHG) するようになることを実験から明らかにした(図 2) [1]。有機材料が SHG を示すには、有機分子自体が大きな超分子分極率を持っている必要がある。基本的に大きな超分子分極率を有する分子は大きな電荷移動を伴うことが多いため、有機 SHG 材料の分子設計指針として、高いドナー性基と高いアクセプター性基を持たせ、ドナー性基とアクセプター性基の間をさらに長い共役系で結ぶことで分極を大きくすることが考えられてきた。しかしこのような分子設計では吸収波長が長波長化し、発生した SHG 光を自己吸収する trade-off 問題が生じる。ところが、ベクトラは可視域に吸収を持っていないにも関わらず強い SHG 光を示し trade-off 問題を本質的にクリアしている。この理由は、量子化学計算から、重合度の増加に伴う吸収波長の長波長化は生じないものの、分子鎖方向に大きな遷移モーメントを持つためであることが明らかとなった。本研究では head-tail 型の poly(PI) が、ベクトラと同様に重合度の増加に伴って大きな超分子分極率を持ち、しかも trade-off 問題をクリアしているか

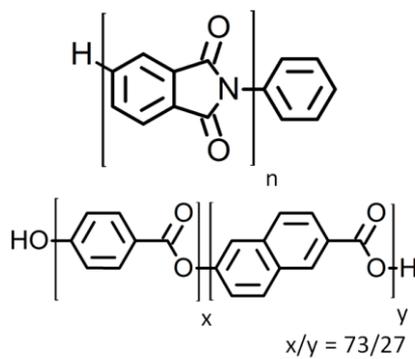


図 1. Poly(PI) とベクトラの分子構造

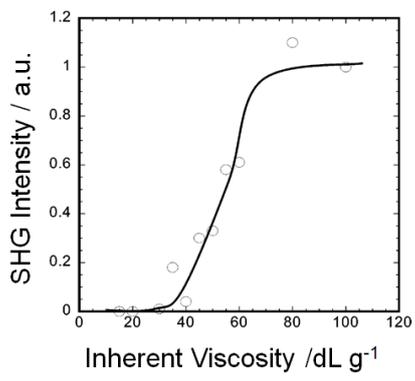


図 2. ベクトラの粘度と SHG の関係 [1]

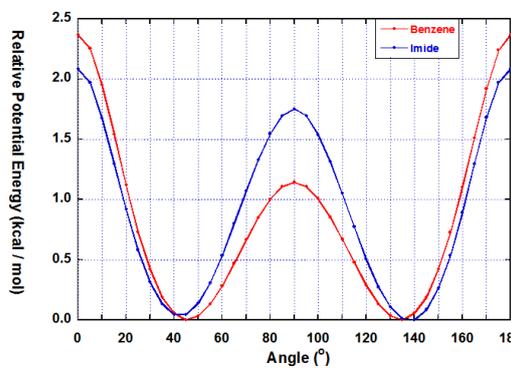


図 3. C-N 結合まわりの回転ポテンシャル：フタルイミド-ベンゼン間の結合 (赤) およびフタルイミド-フタルイミド間の結合 (青)

どうか量子化学計算から明らかにする。

【手法】

Poly(PI)のコンフォメーションを調べるため、重合度 n が 1-6 のオリゴマーについて量子化学計算を行った。得られた内部回転ポテンシャルを図 3 に示す。回転可能な結合は C-N 単結合だけであり、 50° と 140° 付近に安定点を示した。これらの安定点間のエネルギー差はほとんど無かった。そこで、隣接モノマーユニット間の二面角が連続的に 40° 回転させたモデルと 140° 回転させた二つのモデルを組み立てて構造最適化を行った。結果は、図 4 に示すようにいずれもヘリックス構造であり、それぞれ helical-twist 構造と linear-twist 構造と名付けた。これら二つのヘリックス構造について超分子分極率 β の計算を行った。計算は、長距離補正および分散力補正された密度汎関数法 ω B97X-D を基底関数 6-311G(d) と組み合わせて行った。

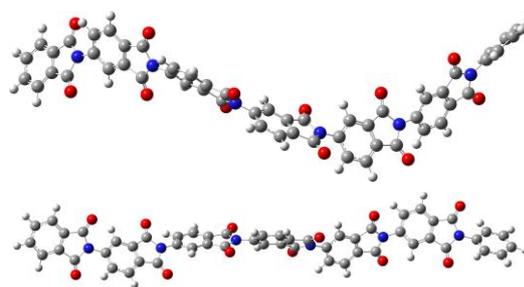


図 4. Poly(PI)オリゴマーの2つのコンフォメーション: helical-twist および linear-twist

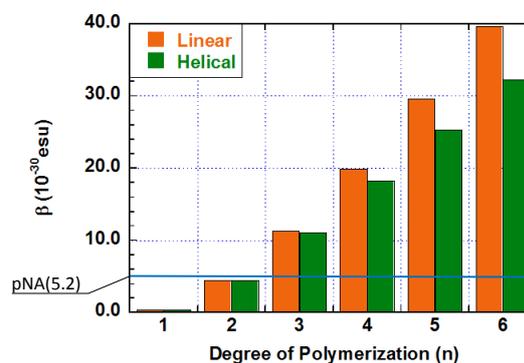


図 5. Poly(PI)の β の重合度依存性

【結果と考察】

二つのヘリックス構造間のエネルギー差は、どの重合度においてもほとんど無かった。 β の重合度依存性を各ヘリックス構造について図 5 に示した。比較のため大きな超分子分極率を持つことが知られている 4-nitroaniline (pNA) の値を図中に示した。重合度が上がるにつれて β は増加し、linear-twist 構造は常に helical-twist 構造と比べて高い

表 1. 二準位モデルによる β に関連した物性値

Degree of Polymerization (n)	E_{eg} (eV)	Wavelength (nm)	$\mu_e - \mu_g$	μ_{eg}
1	4.279	290	-0.76	0.06
2	4.240	292	-1.45	0.46
3	4.238	293	-1.74	0.59
4	4.241	292	-1.77	0.67
5	4.241	292	-1.71	0.74
6	4.240	292	-1.76	0.78
pNA (reference)	4.118	301	-6.79	0.0002

値を示し、両ヘリックス構造ともに3量体で pNA の値より高い値をとることがわかった。また、重合度依存性を β の簡単な近似式である Oudar の二準位モデル：

$$\beta = \frac{3(\mu_e - \mu_g)\mu_{eg}^2}{2E_{eg}^2}$$

を用いて解析した。linear-twist 構造の各重合度に対する E_{eg} , $\mu_e - \mu_g$, μ_{eg} の計算値を表1に示した。TDDFT 計算によると吸収最大波長は重合度が増加しても長波長化せず可視域には吸収はなさそうであった。このことは poly(PI)が無色であることと一致しており、trade-off 問題をクリアしている。また、遷移双極子モーメント μ_{eg} は重合度によらずほぼ一定であるのに対し、基底状態と励起状態の双極子モーメントの差 $\mu_e - \mu_g$ は重合度に伴って大きくなっており、このことが超分子分極率が大きい原因と考えられる。

以上から、poly(PI)は重合度の増加に伴って大きな β を有し、また、可視域に吸収を持たないため trade-off 問題をクリアする SHG ポリマー材料として期待される。しかし、ポリマー鎖一本が大きな β を有していても、材料として大きな SHG 光を示すには集合体が中心対称性を持たないことが条件となる。

【参考文献】

- [1] M. Koike, C.-C. Yen, Y. Liu, H. Tsuchiya, M. Tokita, S. Kawauchi, H. Takezoe and J. Watanabe, *Macromolecules*, **40**, 2524-2531, 2007.