

分子軌道法の有機材料開発への応用

土森正昭

Applications of Molecular Orbital Method to Developments of Organic Materials

Masaaki Tsuchimori

1. はじめに

近年の計算機の進歩は著しく、それにともない種々の自然現象を計算により再現する試みが行われている。化学の分野では分子力場法¹⁾や分子動力学法²⁾や分子軌道法^{3, 4)}といった手法が用いられ、分子またはその集合状態の計算が行われている。これらの計算手法の中で分子軌道法は、量子力学の原理に基づき電子状態を計算する手法であり、得られた電子状態からは多種多様な物性値を計算することができる。

以前は分子軌道法といえば量子化学の専門家しか計算できなかったが、GAUSSIAN (GAUSSIAN Inc. 製) やMOPAC⁵⁾といった専門家以外の人にも比較的容易に使用できるプログラムが登場し、加えて上記プログラムのプリポスト処理をコンピューターグラフィックスにより行うプログラムが多数販売された⁶⁾ことにより誰もが計算できるようになってきた。最近では、材料開発の現場においても分子軌道法が利用されるようになってきている。

本稿では、始めに分子軌道法について簡単に説明した後、分子軌道法で計算できる量について紹介し、最後に有機材料開発における応用例を紹介する。

2. 分子軌道法

2.1 Hartree-Fock法

分子の状態は、次のSchrödinger方程式を解くことにより計算することができる。

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

 H ; ハミルトニアン Ψ ; 波動関数 E ; エネルギー

ここで、ハミルトニアン H は量子力学の演算子であり、計算する分子に対応して定まるものである。Schrödinger方程式を解くというのは、与えられたハミルトニアンに対して式(1)を満足する波動関数 Ψ とエネルギー E の組を求めることに対応する。ところが、Schrödinger方程式が厳密に解けるのは非常に簡単な系に限られており、一般の分子に適用するには近似が必要となる。近似の第一段階として最も広く用いられている方法がHartree-Fock (HF) 法⁷⁾である。

HF法では、各電子がその他の電子とは独立に運動するというモデルを採用する。このモデルでは、ハミルトニアンが一個の電子に関するハミルトニアン h の和の形で書き表せる。この一個の電子に関するハミルトニアンに対して、式(1)を満足する波動関数のことを分子軌道と呼ぶ。

さらにPauliの原理を満足するため、HF法では全ての電子に関する波動関数 Ψ を分子軌道 ϕ を用いたSlater行列式⁸⁾の形式で表現する(式(2))。

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \cdots & \phi_n(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \cdots & \phi_n(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(2n)\alpha(2n) & \phi_1(2n)\beta(2n) & \cdots & \phi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix} \quad (2)$$

 $2n$; 電子の個数 α, β ; スピン固有関数

HF法で得られた波動関数は、通常の有機分子

キーワード

分子軌道法, 有機材料, レジスト, ポピュレーション, 非線形光学材料, 双極子モーメント

の基底状態の波動関数については比較的良く近似している場合が多い。ところが、より厳密な解を必要とする場合や励起状態の計算を行う場合には、各電子がその他の電子とは独立に運動するというモデルではなく、電子間の相関を考慮しなくてはならない。次節では、電子相関を考慮した計算について述べる。

2.2 電子相関

HF法では一個の電子に関するハミルトニアンを仮定したが、これは各電子がその他の電子と原子核の作る平均的なポテンシャル中を運動している状態に対応している。この計算では、平均的なポテンシャルを考える際、特定の分子軌道だけを電子が占有していることを仮定している。通常、特定の分子軌道というのはエネルギーの低い方から順番に電子をつめていった際、電子に占有される軌道（基底電子配置）に対応している。しかし、実際にはそれよりも高いエネルギーを持った分子軌道を電子が占有する確率も存在する。ところが、そのような効果はHF法では考慮されていない。

また、HF法で得られる空軌道（電子に占有されていない分子軌道）は、真の状態とはかなり異なったものになっている。実際、空軌道と被占軌道（電子に占有された分子軌道）とのエネルギー差は、実験から見積もられる値とは大きく異なっている。

通常の有機分子では、最もエネルギーの高い被占軌道（HOMO）と最もエネルギーの低い空軌道（LUMO）のエネルギー差が比較的大きいものが多いため、HF法は良い近似となっている。しかし、HOMOとLUMOのエネルギー差が小さな分子については、HF法はあまり良い近似にはならない。また、HOMOとLUMOが縮退している分子では、HF法の結果は全く間違っただけのものになっている。

以上のようなHF法の欠点を補うためには、電子相関を考慮する必要がある。電子相関を考慮した計算方法としては、CI（Configuration Interaction）法やMCSCF（Multi Configurational Self Consistent Field）法や摂動法などがある^{4,9)}。これらの手法を用いることによりかなり高精度に計算することができる。しかし、一般に電子相関を考慮した計

算は、HF法に比べて計算時間や計算機のメモリ容量を必要とするという欠点がある。そのため、計算する分子の電子状態を理解した上で、HF法にするのかそれとも電子相関を考慮するのかを決定しなくてはならない。

2.3 種々の分子軌道法

分子軌道法では、HF法のレベルの計算でも厳密に解こうとするとかなりの計算時間やメモリ容量を必要とする。それは、二電子積分という膨大な量の積分計算があるためである。二電子積分は大まかに言って電子数の四乗に比例する項を持ち、電子数の増大と共に計算量は急激に増大する。

二電子積分を含めてHF法の全ての計算を厳密に解く方法は、非経験的方法または*ab initio*法と呼ばれている。非経験的方法の信頼性は、用いる基底関数系に依存する¹⁰⁾。一般的に言って使用する基底関数の数を増やすと信頼性は高くなり、計算時間は長くなる。特に、十分大きな基底関数系を用い、さらに電子相関を取り入れた計算は非常に信頼性が高く、反応機構などの理論的な研究に用いられている。

非経験的方法は十分大きな基底関数系を用いた場合、計算機への負荷が高いため、水素を除く原子数が十個程度以上の分子に適用するのは困難である。そのため、より大きな分子の計算を行いたい場合や短時間に定性的な結果を得たい場合などは、以下に述べる半経験的方法や経験的方法が用いられている。

半経験的方法¹¹⁾では、二電子積分の特定の項を十分小さな値として無視し、また、計算で考慮する電子に制限を加え、さらに計算値が測定値に合うように定めたパラメーターを用いている。

半経験的方法には、近似の程度により多くの手法が開発されている。現在広く使用されている手法には、計算する電子を π 電子に限定するPPP（Pariser-Parr-Pople）法^{12,13)}や価電子に限定するMNDO（Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap）法¹⁴⁾、AM1（Austin Model 1）法¹⁵⁾、MNDO-PM3（Parametric Method No.3）法¹⁶⁾などがある。

半経験的方法の信頼性は、用いる近似やパラメ

ーターに強く依存しているため、その使用に際して各計算手法の限界¹⁷⁾を十分理解して使用しなくてはならない。十分考慮された状況では、MNDO法等の半経験的方法は、非経験的方法でdouble zeta基底を用いたHF法と同等の結果が得られることが報告されている^{18, 19)}。材料開発への応用を考えた場合、計算量と信頼性とのバランスの点から半経験的方法は有効である。

経験的方法はさらに近似を進めた方法であり、電子間の反発をあらわには考慮しないため、計算が簡略化されている。経験的方法には、考慮する電子の違いによりHückel法²⁰⁾や拡張Hückel (EHMO) 法²¹⁾などがある。経験的方法で計算した結果は定量性には欠けるが、定性的な議論には有用な場合があり、計算量が少ないことから現在しばしば使用されている。以上に述べた計算方法の特徴についてまとめたものをTable 1に示す。

3. 分子軌道法で計算できる量

分子軌道法では、電子状態に基づく種々の物理量や化学特性などを計算できる。本章では、分子軌道法で計算できる量について説明する。

3.1 分子軌道

分子軌道法とは式(1)を近似的に解き、波動関数とエネルギーを求める手法のことである。ここで、波動関数は分子軌道と呼ばれる一つの電子に対する波動関数を用いて表現される。この分子軌道は、有機分子の反応性や安定性などを議論する際に有効に用いられる²²⁾。また、分子軌道からはMullikenのポピュレーション解析²³⁾により原子上や結合上の電子分布等を解析することができる。Mullikenのポピュレーション解析の応用例に

ついては、4.1で紹介する。

有機分子の反応性を支配しているのは、主にHOMOやLUMOなどのフロンティア軌道^{24, 25)}である。例えば、求電子反応ではHOMOに属する電子の密度が高い位置が攻撃されやすいし、求核反応ではLUMOに属する電子の密度が高い位置が攻撃されやすいことが知られている。また、フロンティア軌道の対称性からは、反応が生じる際の分子間の方位関係も予想できる場合がある。

芳香族求電子置換反応におけるフロンティア軌道の例として、MOPACを用いてAM1法により計算した*m*-hydroxybenzaldehydeのHOMOをFig. 1に示す。*m*-hydroxybenzaldehydeは、弱いメタ配向性の置換基である-CHO基と強いオルト-パラ配向性の置換基である-OH基を有している。HOMOは、-OH基のパラ位で特に存在確率が高くなっている。この計算結果は、*m*-hydroxybenzaldehydeへの臭素の置換反応において主生成物が2-bromo-5-hydroxybenzaldehydeである実験結果を良く説明している。

分子軌道の様子は、近似の程度の低い分子軌道法であっても比較的良く計算できるため、経験的方法もしばしば用いられている。

3.2 安定構造

分子軌道法では、エネルギーの座標による微分を解析的に求めること(エネルギー勾配法)ができる²⁶⁾。エネルギー勾配法により分子のエネルギーが極小となる構造(以降、安定構造と呼ぶことにする)や遷移状態の構造決定の他、基準振動解析なども行うことができる。本節では、エネルギー勾配法による安定構造の決定について述べる。

Table 1 Features of various molecular orbital methods.

Methods	Features	Applications
<i>ab initio</i>	High reliability	Theoretical analysis of reaction, small molecules
MNDO, AM1, MNDO-PM3	Quantitativeness	Prediction of molecular properties, large molecules
PPP	Short calculation time	Electronic spectrum, conjugate molecules
Hückel, EHMO	Qualitativeness	Molecular orbitals (HOMO, LUMO)

エネルギーの勾配を計算できれば、その方向に沿って座標を変え、勾配を計算することを繰り返すことにより構造を最適化し、安定構造を求めることができる。座標を変える方式については、いくつかの方法が提案されている^{2,6)}。

安定構造最適化では、入力した初期構造からエネルギーの低くなる方向へ座標を変えていく。そのため初期構造の与え方によっては、エネルギーの極小値 (Local minimum) に収束してしまい最小値 (Global minimum) が得られない場合がある (Fig. 2)。得られた安定構造のエネルギーが最小値になっているかどうかを確認する簡便な方法はない。そのため、いくつかの可能な初期構造から始めた計算結果を比較したり、結合長や結合角の計算値が標準的な有機分子の測定値^{1,1)}と比べて妥当であるかを検討したりしなくてはならない。

安定構造最適化は、価電子を対象とする半経験

的方法や非経験的方法のプログラムのほとんどが備えている。また、これらのプログラムの多くは、基底電子配置だけではなく、種々の電子配置の分子構造を計算することが可能になっている。

安定構造最適化の機能は、分子の物性値を計算する第一段階として不可欠な場合が多い。また、分子の構造そのものが材料の特性に影響を与える場合、安定構造最適化計算が材料探索における強力な道具となる。その様な例としては、Λの文字のように折れ曲がった構造を持った分子が二次的非線形光学特性を示す可能性が高いことを示した渡辺等の研究^{2,7)}がある。

3.3 ポテンシャル面と反応性

分子の反応において反応系の座標に対するポテンシャルエネルギー関数を計算すると、その平衡点として反応系、生成系、反応中間体、遷移状態が求められる^{2,2)}。これらの平衡点の中で反応系、生成系、反応中間体は安定な平衡点 (安定構造) である。すなわち、そのポテンシャルエネルギーは全ての座標に関して極小値となっている。一方、遷移状態については、一つの座標に関してポテンシャルエネルギーが極大値となり、その他の座標については極小値となっている。

反応系と遷移状態のエネルギー差は活性化エネルギー (Fig. 3) と呼ばれ、この値が小さいほど反応が生じやすいと考えられる。また、Eyringの絶対反応速度論^{2,8)}を用いると活性化エネルギーから反応速度を計算することができる。

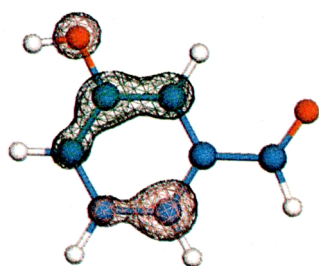


Fig. 1 HOMO of *m*-hydroxybenzaldehyde (blue: carbon, red: oxygen, white: hydrogen). Meshed image represents HOMO.

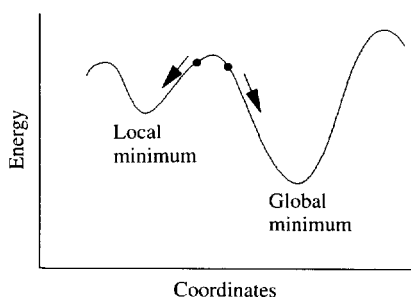


Fig. 2 Local minimum and global minimum.

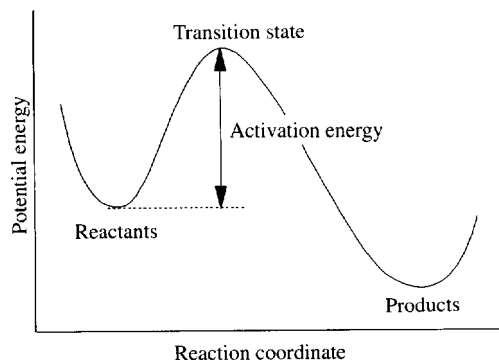


Fig. 3 Activation energy.

反応の経路を計算する際に最も問題となるのは、遷移状態の構造決定である。遷移状態の構造は、安定構造と同様にエネルギー勾配法により最適化することができる^{29, 30)}。しかし、遷移状態の構造最適化では、初期構造として十分最適構造に近い構造から出発しないと遷移状態の構造が得られない場合が多い。その上、安定構造は化学的な直感により予想しやすいのに対して、遷移状態の構造は予想し難い。また、分子間の反応では相対的な位置関係がいくつも考えられる。このような理由により、遷移状態の構造を決定するのは容易ではない。実際には、いくつかの反応モデルを仮定し、それぞれの計算結果を検討する必要がある。

遷移状態は不安定な状態であり、その電子状態は複雑になっている場合がある。そのため、遷移状態の計算には電子相関を取り入れた精度の高い計算が必要な場合もあり、HF法では全く間違った結果が得られる場合がある³¹⁾。HF法で計算する場合は、電子状態が妥当なものであるか確認しなくてはならない。

遷移状態の構造が決まると、反応系から遷移状態を経て生成系に至る反応経路を考えることができる。実際の反応では有限な運動エネルギーを有する分子が反応するため、その時の反応経路を計算することは容易ではないが、IRC (Intrinsic Reaction Coordinate)³²⁾と呼ばれる経路により実際の反応経路に近いものを計算することができる。また、分子軌道法と分子動力学法を組み合わせた方法を用いるとトラジェクトリを計算することができる^{4, 17)}。

3.4 振動スペクトル

赤外吸収スペクトルやラマンスペクトルは分子の振動準位間の遷移に対応しており、振動スペクトルと呼ばれている。振動準位はエネルギーの座標に関する二次微分から計算することができ、エネルギー勾配法を用いて計算することができる^{4, 26)}。

振動数の計算には、電子相関の影響が表れるため定量的な結果を得るためには電子相関を考慮しなくてはならない⁴⁾。しかし、HF法による計算値と電子相関を考慮した計算値のずれは、分子ごと

にほぼ一定であるため、HF法により求めた振動数から測定値を同定することができる。

3.5 電子スペクトル

紫外光や可視光に対する吸収スペクトルは電子準位間の遷移に対応しており、電子スペクトルと呼ばれている。電子スペクトルにおいて吸収極大波長 $\lambda_{\max}$ は、基底状態と励起状態とのエネルギー差 ΔE に対応している(式(3))。

$$\lambda_{\max} = hc/\Delta E \quad (3)$$

h ; プランク定数
 c ; 光速

また、吸収強度に対応する量である振動子強度は、時間に依存した摂動論の結果を用いて分子軌道法より計算することができる。

電子スペクトルを再現するためには励起状態のエネルギーを正しく計算しなくてはならないが、それには電子相関を考慮することが不可欠である。通常、電子スペクトルの計算にはCI法が用いられる。

CI法の計算では考慮する電子数の増加と共に計算量が急激に増大するため、非経験的方法のように分子内の全ての電子を考慮する方法で電子スペクトルを計算するのは容易ではない。そのため、電子スペクトルの計算は半経験的方法で行われる場合が多い。特に色素分子の吸収スペクトルは、共役 π 電子の遷移に対応するものが多いため、考慮する電子を π 電子に制限したPPP法とCI法を用いたPPP-CI法により計算されている³³⁾。また、 π 電子以外の電子遷移によるスペクトルの計算やねじれた共役系を有する分子の計算を目的として、CNDO/S (Complete Neglect of Differential Overlap / Spectroscopy) 法^{34, 35)}やINDO/S (Intermediate Neglect of Differential Overlap / Spectroscopy) 法³⁶⁾といった価電子を対象とした半経験的方法も開発されている。

電子スペクトルの計算を材料開発に応用した例としては、久保等による近赤外吸収色素の研究³⁷⁾や松岡等による感熱感圧用色素の研究³⁸⁾などがある。

3.6 その他

分子軌道法で計算できる量には、前述したものの他に双極子モーメント、イオン化ポテンシャル、

分極率，超分極率，スピン密度などがある。このうち双極子モーメントと超分極率との計算を材料開発に応用した例は，4．2で紹介する。

また，分子軌道法で計算できる構造には手法やプログラムごとの制限を除くと特に制限はなく，閉殻分子の他に開殻分子やイオン分子などの種々の電子状態が計算できる。

4．応用例

本章では，分子軌道法を実際の有機材料開発に応用した例を紹介する。

4．1 電子線レジスト

半導体産業の進歩は著しく，回路の集積度は年々増大している。それと平行して回路の製造過程において使用する材料の高機能化や高性能化が進められている。

VLSI (Very Large Scale Integration) の製作に使用される電子線レジストは電離放射線によっては切断されやすいが，熱によっては切断され難いという特性を有していなくてはならない³⁹⁾。このような材料の開発は，以前は経験的に行われていたが，多田により分子軌道計算の結果を基にした高感度電子線レジストの開発が行われた³⁹⁻⁴²⁾。以下にその例を紹介する。

高分子を構成するC-C結合の電子線による切れやすさの解析が高感度のポジ型レジストの開発においてポイントとなる。しかし，電子線による化学反応は複雑であり，理論的に扱われた例は少なかった。多田は，電子線による分子の電離過程が切断反応において律速段階であると考え，電離過程の量子化学的解析を行った⁴⁰⁾。その考え方は以下の通りである。

電子線の照射により分子から放出される電子はHOMOの電子であり，HOMOの電子密度の高い結合ほど切断されやすいと考えられる。結合A-BにおけるHOMOの電子密度は，Mullikenのオーバーラップポピュレーション F (式(4))²³⁾で与えられる。

$$F_{AB} = 2 \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B C_{\mu}^{\text{HOMO}} C_{\nu}^{\text{HOMO}} S_{\mu\nu} \quad (4)$$

C^{HOMO} ; HOMOの係数
 S ; 重なり積分

μ ; 原子Aの原子軌道を示す指数

ν ; 原子Bの原子軌道を示す指数

一方，熱による切断効率は結合を形成している全ての電子の密度に関係すると考えた。結合A-Bにおける全電子密度は，Mullikenのトータルオーバーラップポピュレーション P (式(5))²³⁾で与えられる。

$$P_{AB} = 4 \sum_i^A \sum_{\mu} \sum_{\nu}^B C_{\mu}^i C_{\nu}^i S_{\mu\nu} \quad (5)$$

C^i ; i 番目の分子軌道の係数

ここで，分子軌道に関する和は被占軌道の全てについて取る。

上記の考えに基づき F および P の値が大きな分子は，優れた材料の候補となる。考えが正しいことを確認するため，EHMO法により計算した F の値と電子線による高分子主鎖の切断数の測定値とを比較した結果，相関関係が認められた⁴⁰⁾。そこで適用例としてアクリル系高分子を取り上げ，Fig. 4における置換基AとBとを検討した。

置換基Aをメチル基に固定し，置換基Bを変えたいくつかの分子を計算した結果，置換基Bは電子線による主鎖切断にはあまり影響を与えないことが予想された⁴⁰⁾。そこで，置換基Bとして合成が最も容易な $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 基を選定した。

次に，置換基Bを $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 基に固定し，置換基Aを変えた分子を計算した結果，置換基AとしてClを用いた分子poly (trifluoroethyl α -chloroacrylate) は F および P の値が大きく，レジストとして優れていることが予想された (Table 2)⁴²⁾。実際に合成した分子は，代表的な電子線レジストであるpoly (methyl methacrylate) に比べて70倍近い感度を有し，同等以上の耐熱性があることが確認された⁴¹⁾。

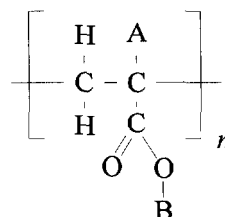


Fig. 4 Molecular structure of acrylate series polymers.

4.2 非線形光学材料

物質に電場が加わると電場に比例した分極が生じることは良く知られている。ところが、電場が十分大きくなると分極は電場に対して非線形性を示すようになる。この様な効果は、非線形光学効果と呼ばれている^{43, 44)}。非線形光学効果には第二高調波発生 (SHG)、電気光学効果、縮退四光波混合といった様々な効果が知られているが、特にSHGはレーザーの波長変換素子への応用を目的として精力的に研究されている^{45, 46)}。

SHGは中心対称を持たない材料だけが示す非線形光学効果である⁴⁷⁾。そのため、有機結晶系のSHG材料の開発では、大きな非線形性を有する分子を探索すると共に分子の配向性の制御を行う必要がある。

分子の非線形性は、超分極率により表される。結晶中に分子が存在する時の超分極率は、分子間相互作用の影響で分子一つが真空中に存在する時の超分極率とは異なっている^{48, 49)}が、実際の材料探索においては分子一つが真空中に存在する時の超分極率であっても有用な情報となる。この値は分子軌道法により比較的良好な精度で計算することができ、非線形光学材料の開発において一般的に利用されている。

一方、分子の配向を制御することは容易ではない。通常は、水素結合しやすい置換基を導入したり立体障害になる置換基を導入したりする事により、運良く非中心対称性の結晶が得られるまで実験を繰り返している。以下に紹介する例は、恒川等によってなされたもの⁵⁰⁾で、超分極率の計算と共に分子配向の予測にも分子軌道法を応用し、成功した例である。

まず超分極率の計算法であるが、恒川等は二準位モデルにより求めている。このモデルでは、分子の非線形性の主たる原因が分子内電荷移動であることを仮定しており、大きな非線形性を示す色素について成り立っていることが知られている。二準位モデルによる超分極率 β_{CT} は式(6)で与えられる⁵¹⁾。

$$\beta_{CT} = \frac{3\hbar^2}{2m(W^2 - W_m^2)(W^2 - 4W_m^2)} Wf\delta \quad (6)$$

$\hbar$; プランク定数 $h/2\pi$

m ; 電子の質量

W ; 二準位のエネルギー差

W_m ; 入射光のエネルギー

f ; 振動子強度

δ ; 二準位の双極子モーメントの差

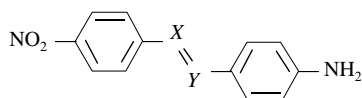
次に配向予測の考え方を示す。大きな超分極率を持つ分子は、双極子モーメントの大きさも大きいものが多く、分子が凝集した場合、双極子間の相互作用により中心対称を有する結晶構造になりやすい⁵²⁾。逆に、双極子モーメントが小さな分子であれば非中心対称性の結晶になりやすいと考えられる。そこで、恒川等は大きな超分極率を持つ一方、双極子モーメントの大きさが小さな分子を探索した。

分子内電荷移動効果により大きな非線形性が期待される分子として4-amino-4'-nitrostilbeneに注目し、その類似構造の β_{CT} と双極子モーメント μ を半経験的方法であるCNDO/S法により計算した (Table 3)⁵⁰⁾。その結果、4'-nitrobenzylidene-4-aminoanilineは双極子モーメントが小さく、 β_{CT} が大きいことがわかった。

次に、双極子モーメントの小さな分子が非中心対称性の結晶になりやすいという考えの正当性を確認した。すなわち、Table 3の分子2と分子3の類似構造の分子をいくつか合成したところ、予想された通り双極子モーメントの小さな分子2の類似構造は非中心対称性の結晶になりやすく、双極子モーメントの大きな分子3の類似構造は中心対称性の結晶になりやすいことがわかった。

Table 2 F and P values for α -substituted poly (trifluoroethyl acrylate) series polymers⁴²⁾.

Substituents	F	P
Cl	0.165	0.757
OCH ₃	0.136	0.773
CH ₃	0.122	0.75
CF ₃	0.119	0.733
NH ₂	0.118	0.764
CN	0.109	0.700
SiH ₃	-0.045	0.734
COOH	-0.049	0.722

Table 3 Calculated β_{CT} and μ values⁵⁰⁾.

No.	Compound	X	Y	β_{CT} [10^{-30} esu]	μ [Debye]
1	4-amino-4'-nitrostilbene	C	C	202.8	8.64
2	4'-nitrobenzylidene-4-aminoaniline	C	N	135.3	7.11
3	4'-aminobenzylidene-4-nitroaniline	N	C	31.8	9.70
4	4-amino-4'-nitroazobenzene	N	N	132.0	8.42

そこで，分子2の類似構造において探索を進めたところ，粉末法のSHGが尿素の約230倍という非常に大きな非線形性を有する材料の4'-nitrobenzylidene-3-acetamino-4-methoxyanilineを見出した。

5. おわりに

分子軌道法により計算できる量とその応用例について紹介した。これまで述べてきたように分子軌道法を応用できる分野は幅広く，ますますの発展が期待できる。しかし，現状の計算機やプログラムではまだ不十分な点も多く，材料開発に実際に応用されて満足できる結果が得られた例はあまり多くはない。その中で4.1で述べた電子線レジストの例は計算で予測した材料が優れた特性を示し，実際にその材料が市販されたものである。このような例が増えると分子軌道法の利用がより一般的なものになり，現在のIR分析やNMR分析のように分子軌道計算が利用される時代が来るかも知れない。この分野の今後の発展を期待したい。

参 考 文 献

- ブルケルト, アリンジャー (大沢映二, 竹内敬人訳): 分子力学, (1987), 啓学社
- 計算物理と計算化学, 田中實, 山本良一編, (1988), 海文堂
- 藤永茂: 分子軌道法, (1980), 岩波書店
- 米沢貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村詮, 諸熊奎次: 三訂量子化学入門, (1983), 化学同人
- Stewart, J. J. P.: MOPAC 6.0, QCPE#455, (1990), Quantum Chemistry Program Exchange (Indiana Univ., USA)
- 田辺和俊: 新材料開発とコンピューターケミストリー, (1989), 化学工業日報社
- Fock, V.: Z. Phys., 61(1930), 126
- Slater, J. C.: Phys. Rev., 34(1929), 1293
- Methods of Electronic Structure Theory (Modern Theoretical Chemistry, Vol.3), Ed. by Schaefer, H. F., (1977), Plenum
- Iwata, S.: Quantum Chemistry Literature Data Base, Ed. by Ohno, K. and Morokuma, K., (1982), 427, Elsevier
- Pople, J. A. and Beveridge, D. L.: Approximate Molecular Orbital Theory, (1970), McGraw-Hill
- Pariser, R. and Parr, R. G.: J. Chem. Phys., 21(1953), 466, ibid., 21(1953), 767
- Pople, J. A.: Trans. Farad. Soc., 49(1953), 1375
- Dewar, M. J. S. and Thiel, W.: J. Am. Chem. Soc., 99(1977), 4899
- Dewar, M. J. S., Zoebisch, E. G., Healy, E. F. and Stewart, J. J. P.: J. Am. Chem. Soc., 107(1985), 3902
- Stewart, J. J. P.: J. Comp. Chem., 10(1989), 209
- Stewart, J. J. P.: J. Computer-Aided Mol. Design, 4(1990), 1
- Dewar, M. J. S. and Storch, D. M.: J. Am. Chem. Soc., 107(1985), 3898
- Stewart, J. J. P.: J. Comp. Chem., 10(1989), 221
- Hückel, E.: Z. Phys., 60(1930), 423, ibid., 70(1931), 204, ibid., 76(1932), 628
- Hoffman, R.: J. Chem. Phys., 39(1963), 1397
- 福井謙一: 化学反応と電子の軌道, (1976), 丸善
- Mulliken, R. S.: J. Chem. Phys., 23(1955), 1833, ibid., 23(1955), 1841
- Fukui, K., Yonezawa, T. and Shingu, H.: J. Chem. Phys., 20(1952), 722
- Fukui, K., Yonezawa, T., Nagata, C. and Shingu, H.: J. Chem. Phys., 22(1954), 1433
- Pulay, P.: Applications of Electronic Structure Theory (Modern Theoretical Chemistry, Vol.4), Ed. by Schaefer, H. F., (1977), 153, Plenum
- Watanabe, T., Yamamoto, H., Hosomi, T. and Miyata, S.: Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics, Ed. by Messier, J., et al., (1991), 151, Kluwer Academic

Publishers

- 28) Eyring, H. and Eyring, E. M. (長谷川繁夫, 平井西夫訳) : 反応速度論, (1965), 共立出版
- 29) Bell, S. and Crighton, J. S. : J. Chem. Phys., 80(1984), 2464
- 30) Baker, J. : J. Comp. Chem., 7(1986), 385
- 31) Koga, N. and Morokuma, K. : J. Phys. Chem. , 94(1990), 5454
- 32) Fukui, K., Kato, S. and Fujimoto, H. : J. Am. Chem. Soc., 97(1975), 1
- 33) 時田澄男, 松岡賢, 古後義也, 木原寛 : 機能性色素の分子設計, (1989), 丸善
- 34) Del Bene, J. and Jaffé, H. H. : J. Chem. Phys., 48(1968), 1807, *ibid.*, 48(1968), 4050, *ibid.*, 49(1968), 1221
- 35) Ellis, R. L., Kuehnlenz, G. and Jaffé, H. H. : Theoret. Chim. Acta (Berl.), 26(1972), 131
- 36) Ridley, J. and Zerner, M. : Theoret. Chim. Acta (Berl.), 32(1973), 111
- 37) 久保由治, 吉田勝平 : 染料と薬品, 36(1991), 208
- 38) 松岡賢, 植田健次, 北尾悌次郎 : 色材協会誌, 55(1982), 213
- 39) 多田宰 : SEN-I GAKKAISHI (繊維と工業), 46(1990), 462
- 40) Tada, T. : J. Electrochem. Soc., 128(1981), 1791
- 41) Tada, T. : J. Electrochem. Soc., 130(1983), 912
- 42) 多田宰 : 東芝レビュー, 41(1986), 976
- 43) 固体物理, 非線形光学材料特集号, 24-11(1989)
- 44) Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Ed. by Chemla, J. S. and Zyss, J., (1987), Academic Press
- 45) 梅垣真祐, 近藤高志, 森田隆二, 小笠原長篤, 伊藤良一 : *ref.* 43), p.139
- 46) Watanabe, O., Noritake, T., Hirose, Y., Okada, A. and Kurauchi, T. : J. Mater. Chem., 3(1993), 1053
- 47) Zyss, J. and Chemla, J. S. : *ref.* 44), p.23
- 48) 伊藤雄三 : *ref.* 43), p.43
- 49) 土森正昭, 渡辺修, 松岡孝明, 高橋秀郎, 倉内紀雄 : 第53 回応用物理学学会学術講演会講演予稿集, (1992), 999
- 50) Tsunekawa, T., Gotoh, T. and Iwamoto, M. : Chem. Phys. Lett., 166(1990), 353
- 51) Oudar, J. L. and Chemla, D. S. : J. Chem. Phys., 66(1977), 2664
- 52) Nicoud, J. F. and Twieg, R. J. : *ref.* 44), p.227

著 者 紹 介



土森正昭 Masaaki Tsuchimori

生年 : 1964年。

所属 : 高分子材料研究室。

分野 : 有機非線形光学材料の研究。

学会等 : 応用物理学学会会員。