Journal of the Korean Chemical Society
1996, *Vol. 40, No. 5*
Printed in the Republic of Korea

폴리 아세틸렌의 비선형 광학성질에 대한 양자 역학적 고찰

金 昇 俊
한남대학교 이과대학 화학과
(1996. 3. 7 접수)

Non-Linear Optical Properties of Polyacetylene Using *Ab Initio* Time-Dependent Hartree-Fock Theory

Seung-Joon Kim
Department of Chemistry, Hannam University, Taejon 300-791, Korea
(Received March 7, 1996)

요 약. Linear polyenes, (C_4H_6 to $C_{30}H_{32}$)의 frequency dependent longitudinal polarizablilty, $\alpha_{zz}(\omega)$와 second hyperpolarizabilities, $\gamma_{zzzz}(\omega)$를 6-31G basis set에서 *ab initio* TDHF 이론을 사용하여 계산하였다. 폴리 아세틸렌의 frequency dispersion effect를 보기 위하여 외부 전기장의 각 주파수 영역에서 광학성질을 구한 후 무한 사슬을 갖는 고분자에 대하여 extrapolate하였다. 이때 걸어준 외부 전기장에서의 광학성질에 대한 static field에서의 광학성질의 비를 사용하여 비공명 영역에서의 dispersion effect를 고찰하였다. 또한 광학성질에 대한 주변사슬의 효과를 조사하였으며 공명이 일어나는 영역에서의 광학 성질을 계산하기 위한 이론적 방법을 제안하였다.

ABSTRACT. The frequency dependent longitudinal polarizabilities $\alpha_{zz}(\omega)$ and the second hyper-polarizabilities $\gamma_{zzzz}(\omega)$ of the linear polyenes, C_4H_6 to $C_{30}H_{32}$, have been evaluated using the *ab initio* time-dependent coupled perturbed Hartree-Fock (TDCPHF) theory with the 6-31G basis set. The ratios of the dynamic properties to the static values have been examined to illustrate the relative dispersion effect and extrapolated to the infinite polymer limit. Also the effect of interchain interaction for linear and nonlinear optical properties has been investigated for C_4H_6 and the theoretical discussion has been described to overcome the limitation of *ab initio* TDHF method in the resonance region.

서 론

오늘날 컴퓨터 용량과 속도의 급진적인 발전은 순 이론적(*ab initio*) 양자역학을 이용한 여러 계산들에 있어서 보다 큰 분자에 까지의 적용을 가능하게 해 주었다. 그 한 예로서 유기 고분자들의 비선형 광학성질을 이론적으로 고찰함에 있어서 *ab initio* 양자 역학적 방법을 도입할 수 있게 되었다는 것을 들 수 있겠다. 일반적으로 π-conjugated system을 갖고 있는 고분자(polymer)는 비선형 광학성질(nonlinear optical property)이 매우 클 뿐 아니라 π 전자의 비편재화(delocalization)에 의해서 빛에 대한 광학 반응 속도가 매우 짧기(약 10^{-13}초) 때문에 효과적인 광학기기의 개발에 사용되어질 가능성이 매우 높다.[1] 또한 오늘날 광학기기의 재료로서 널리 쓰이고 있는 무기 광물질에 비하여 유기 고분자는 상대적으로 제조에 드는 비용이 저렴하고 쉽게 변형이 가능하며 유전상수(dielectric constant)가 낮기 때문에 앞으로 여러 광학 기기의 재료로서의 이용 가능성은 더욱 높다고 할 수 있겠다. 따라서 지난 20여년 동안 이 분야에 대한 연구가 실험 뿐 아니라 이론 분야에서도 매우 활발하게 진행되어 왔다. 그럼에도 불구하고 가장 대표적인 π-conjugated system을 갖고 있는 고분자인 폴리 아세틸렌(poly-acetylene, PA)에 대하여 비선형 광학성질이 실험적으로 관찰된 것은

불과 수년전의 일이다. 또한 고분자의 이론적 접근은 그 분자의 크기와 컴퓨터 용량의 한계에 의하여 많은 제약을 받고 있기 때문에 지금도 계속적인 연구를 필요로 하고 있다.

고분자의 선형 혹은 비선형 광학성질을 이론적으로 계산하는 방법에는 크게 두 가지 접근 방법이 있다고 하겠다. 첫째는 band structure(혹은 crystal orbital)를 이용하는 방법으로서 고분자로부터 직접 광학 성질을 계산하기 때문에 전체 system을 함께 다룬다는 장점은 있으나 반면 큰 분자를 다룸에 있어서 보다 많은 가정이 필요하므로 정확도가 떨어진다 하겠다.[2~9] 둘째로는 finite oligomer method로서 이 방법은 적은 사슬에 대하여 정확하게 계산한 후 점차 사슬의 수를 증가시키면서 각 사슬에 대한 광학 성질을 구해서 그 값이 사슬의 수가 증가함에 따라 어느 일정한 값으로 수렴한다면 그 사슬의 수를 무한대로 늘린 고분자에 대해서 그 값을 예측할 수 있게 된다. 본 연구는 후자인 finite oligomer method를 사용하여 conjugated system을 갖고 있는 유기 고분자중 가장 대표적인 폴리 아세틸렌(PA)의 비선형 광학성질과 외부 전기장을 걸어주었을 때 그 주파수에 따른 dispersion effect가 얼마나 클 것인가를 고찰하고자 한다. Finite oligomer method를 사용할 경우 이 분야 또한 크게 두 영역으로 나눌 수 있다. 즉 각각의 단위 사슬에 대하여 광학성질을 계산할 경우 semiempirical method를 사용하는가[10~18] 혹은 *ab initio*를 사용할[19~23] 것인가로 구분할 수 있겠다. Semiempirical method를 쓸 경우보다 큰 분자에 까지 적용 가능하기 때문에 단위 사슬의 결과를 사용하여 사슬의 길이가 무한대인 고분자로 extrapolate할 때에 이점이 있으나 단위 사슬의 계산 자체의 정확도는 떨어진다 하겠다. 반면 *ab initio* 양자 역학을 사용할 경우는 그 각각의 단위 사슬에 대한 계산이 매우 정확하기 때문에 extrapolate하기에(즉 광학성질이 일정한 값으로 수렴하기에) 충분한 크기의 사슬까지 계산이 가능하다면 후자의 방법이 보다 효과적 이라 하겠다. 오늘날 컴퓨터 용량과 계산 속도에 있어서의 급진적인 발전으로 보다 큰 분자에의 *ab initio* 계산이 가능하게 됨에 따라 점차적으로 전자에서 후자로 즉 semiempirical method에서 보다 정밀한 *ab initio* method로 발전되어 가는 추세에 있다고 볼 수 있다.

먼저 semiempirical method를 사용한 PA의 비선형 광학성질에 대한 지금까지의 연구를 살펴보면 1974년 free electron model[10]과 1977년 Hükel level of approximation[11]을 사용한 연구를 시작으로 80년대에는 Papadopoulos[15] 등에 의한 CNDO, Kirtman[16]에 의한 INDO, 그리고 Kurtz[17]에 의한 MNDO, AM1, PM3 등 여러 semiempirical method를 사용하여 연구되었으며 보다 최근에는 Shuai와 Bredas[18]에 의해서 Sum-Over-States(SOS)에 근거한 Valence Effective Hamiltonian(VEH) 계산이 발표된 바 있다. *Ab initio*에 의한 연구로는 1985년 Bodart[19] 등이 처음으로 RHF/STO-3G level에서 선형 polyene 사슬, $C_{2N}H_{2N+2}$(N=1 to 4)의 외부 전기장이 없다고 가정할 때 사슬방향의 선형 광학성질에 대한 *ab initio* 계산 결과를 발표했는데 그 때까지는 주파수에 대한 에너지의 analytical derivative 프로그램이 개발되어 있지 않은 상태로서 single point에서 에너지를 계산한 후 numerical method에 의해 선형 광학성질을 계산하였다. 그 후 Dupuis 등에 의해 time-dependent Hartree-Fock(TDHF) 이론을 사용한 analytical derivative 프로그램이 개발되어 1988년 Hurst, Dupuis, 그리고 Clementi(HDC)[20]에 의하여 C_4H_6부터 $C_{22}H_{24}$까지의 polyene 사슬에 대한 비선형 광학성질을 역시 외부 전기장이 없을 경우에 대해서 계산하였다. 이때 사용된 basis set은 standard 6-31G와 여기에 p와 d의 polarization function들을 첨가한 6-31G+PD 등을 사용하여 비교하였는데 결론적으로 사슬의 수가 증가할수록 polarization function의 기여도는 감소하여 궁극적으로 사슬의 길이가 무한대인 고분자로 extrapolate할 경우에는 6-31G basis set이 충분함을 보여주었다. 또한 그들은 $C_{22}H_{24}$까지의 결과를 사용하여 PA의 광학 성질을 예측하기 위하여 least squares fit로서 extrapolate하였다. 그 후 Kirtman 등에 의하여 PA에 대한 TDHF 계산이 $C_{44}H_{46}$까지 확산되어 단위 사슬(C_2H_2)당 광학 성질을 보다 정확하게 예측할 수 있게 되었다.[21]

지금까지 *ab initio* method에 대하여 언급한 것은 PA의 광학성질을 외부의 전기장이 없을 경우 즉 static 상태에 대해서 계산한 결과들이다. 그러나 실제로 실험할 때에는 외부에서 전기장을 걸어주어 각 전

기장의 주파수(예를 들면 ruby laser는 1064 nm)에 따른 광학성질을 측정하게 된다. 따라서 이 주파수 의존 비선형 광학 성질의 dispersion effect가 어떠할지를 밝히는 것도 중요한 연구과제라 하겠다. *Ab initio* 양자역학을 이용하여 polyene 사슬의 주파수 의존 비선형 광학 성질을 계산한 연구발표들은 지금까지 불과 몇편에 불과하다. 즉 1991년 Sekino와 Bartlett[22]이 그들이 개발한 TDHF 프로그램을 사용하여 *trans*-C_4H_6의 비선형 광학 성질을 실험 가능한 전기장의 주파수에서 계산하였으며 그 이듬해인 1992년 Karna, Talapatra, Wijekoon, 그리고 Prasad[23]는 같은 계산을 역시 자신들이 개발한 프로그램으로 C_8H_{10}에까지 확대 적용하였다. 그러나 이들 계산으로는 사슬의 길이가 무한대인 고분자를 예측하기에는 data가 부족하며 또한 resonance 영역에서의 계산은 아직 고려되지 못하고 있는 실정이다. 따라서 본 연구는 이들 계산을 $C_{30}H_{32}$에까지 확대 적용함으로서 고분자인 PA의 비선형 광학성질에 대한 외부 전기장의 주파수에 따른 dispersion effect를 규명하고 또한 resonance 영역에서의 광학성질을 계산하는 방법을 제시하고자 한다.

한편 실험적으로 PA의 비선형 광학성질에 대하여 밝혀진 바는 외부 자장을 걸어주었을 때에 그 광학 주파수에서 3차 susceptibility, $\chi^{(3)}(\omega)$인데 이 값은 이론에 의하여 계산되는 비선형 광학성질 $\gamma(\omega)$와 다음 식에 의해서 관련지을 수 있다.[24]

$$\chi^{(3)}(-\omega;\ \omega_1,\ \omega_2,\ \omega_3)=(1/6)\ N\cdot\gamma(-\omega;\ \omega_1,\ \omega_2,\ \omega_3)\cdot f(\omega)\cdot f(\omega_1)\cdot f(\omega_2)\cdot f(\omega_3)$$

여기서 N은 단위 부피당 분자의 갯수를 의미하며 $f(\omega)$는 local field를 묘사하는 함수로서 일반적으로 1로 가정할 수 있다.[25,26] 폴리 아세틸렌의 경우 1988년 이래 실험적으로 연구되어진 결과 0.6 eV와 0.9 eV 두 군데 주파수대에서 흡수 스펙트럼의 봉우리(peak)가 나타났다.[27~31] 이때 band의 optical gap은 1.8 eV로 관찰되었다. 가장 높은 peak(0.6 eV)에서 $\chi^{(3)}(\omega)$은 약 10^{-8} esu 정도였으며 비공명(off resonance) 영역에서는 약 10^{-10} esu 정도로 관찰되었다. 또한 선형 polyene 사슬의 삼차원적 구조는 1987년 Kahlert[32] 등이 X-ray에 의하여 밝힌 바 있다. 1988년 Splingburg는 이 PA의 3차원적 구조에 의해 비선형 광학성질이 영향을 받을 것이라고 시사하였다. 그러나 아직까지 이 사슬간 인력에 대하여 정량적으로 연구되어진 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 폴리 아세틸렌의 선형 혹은 비선형 광학 성질이 주변 사슬의 구조에 따라 어떠한 영향을 받을 것이지에 대하여 SCF level 뿐만 아니라 전자의 상관관계 효과를 고려한 MP2(또는 MP4) level에서 정량적으로 고찰해 보고자 한다.

이 론

어떤 물질에 외부 전기장(F_z)을 걸어주었을 때의 에너지 변화는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E=E^\circ-\mu_z F_z-\frac{1}{2}\alpha_{zz}F_z^2-\frac{1}{6}\beta_{zzz}F_z^3-\frac{1}{24}\gamma_{zzzz}F_z^4+\cdots \quad (1)$$

여기서 아래첨자 z는 걸어준 외부 전기장의 방향을 의미하며, μ_z는 z방향에 대한 dipole moment를 α_{zz}는 polarization을 나타내며 β_{zzz}와 γ_{zzzz}는 각각 first, second hyperpolarization을 나타낸다. 이 식에서 보는 바와 같이 dipole moment, μ_z는 에너지에 대한 전기장의 1차 미분에 의하여 표시될 수 있겠다. 마찬가지로 α, β, γ는 각각 2차, 3차, 4차 미분으로 표시가 가능할 것이다.

한편 restricted Hartree-Fock 이론에 의하여 에너지는 다음과 같이 표시되어진다.

$$E=\sum_{ij}D_{ij}(h_{ij}+F_{ij})+V_{nuc} \quad (2)$$

이때 D_{ij}는 밀도함수의 행렬 표시로서 다음과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 C_{ij}는 molecular orbital의 coefficient를 나타낸다.

$$D_{ij}=\sum_{ij}C_{kj}^*C_{kj} \quad (3)$$

또한 h_{ij}는 one-electron 그리고 $(ij|\alpha\beta)$는 two-electron Hamiltonian integrals을 의미하며, F_{ij}는 Fock matrix로서 다음과 같이 주어진다.

$$F_{ij}=h_{ij}+\sum_{ij}D_{\alpha\beta}[2(ij|\alpha\beta)-(i\alpha|j\beta)] \quad (4)$$

이제 a방향에 대한 dipole momemt를 구하기 위해서 위의 (2)식을 전기장에 관해 미분하면 다음과 같다.

$$\mu_a = 2\sum_{ij} D_{ij}(h_{ij}^a) \tag{5}$$

이때 $V_{\mu\nu c}$와 F_{ij}의 two-electron integrals, $(ij|\alpha\beta)$는 외부 전기장에 관하여 영향을 받지 않는다는 가정을 사용하였다. 여기서 h_{ij}^a는 dipole moment matrices로서 다음과 같이 정의되어지며 주어진 basis set에 대하여 일정한 값을 갖는다. 이 식에서 e는 electric charge를 그리고 a는 x, y, z를 의미한다.

$$h_{ij}^a = -(\chi_i|e\cdot a|\chi_j) \tag{6}$$

위의 (5)식을 행렬로 표시해 보면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\mu_a = -Tr[H^a D^\circ] \tag{7a}$$

계속해서 2차, 3차, 4차 미분에 의해 α, β, γ에 대한 관계식을 구해보면 다음과 같이 얻어낼 수 있다.

$$\alpha_{ab} = -Tr[H^a D^b] \tag{7b}$$

$$\beta_{abc} = -Tr[H^a D^{bc}] \tag{7c}$$

$$\gamma_{abcd} = -Tr[H^a D^{bcd}] \tag{7d}$$

이제 여기서 density matrix, D°와 전자장에 대한 1차, 2차, 3차 미분인 D^b, D^{bc}, D^{bcd}를 구하는 것이 주요 관건으로 남는다.

한편 dipole interaction을 pertubation으로 간주하면 time-dependent Schröinger 방정식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$[H^\circ(r) + H'(r, t) - i\frac{d}{dt}]\,\Psi(r, t) = 0 \tag{8}$$

이때 H°는 unpertubed system의 Hamiltonian이며 H'는 $\mu\cdot F$로서 dipole interaction에 의한 perturbed term을 나타낸다. 이 식은 Frenkel's variation principle[33]을 사용하여 다음과 같이 TDHF 방정식으로 표시할 수 있다.

$$FC - i\frac{d}{dt}SC = SC\varepsilon \tag{9}$$

여기에 orthonormality condition은 다음과 같이 주어지며 S는 overlap matrix를 나타낸다.

$$C^\dagger SC = 1 \tag{10}$$

이제 위의 (9)와 (10)식을 풀기 위하여 F, C, D, ε를 외부 전기장에 대한 pertubation으로 전개하여 CPHF 방정식을 얻게 되는데 예로서 1차원에 대한 iterative solution은 다음과 같이 주어진다.

$$F^a(\pm\omega) = H^a + D^a(\pm\omega)\,[2J^\circ - K^\circ] \tag{11}$$

$$G^a(\pm\omega) = C^{\circ+} F^a(\pm\omega) C^\circ \tag{12}$$

$$U_{ij}(\pm\omega) = \frac{G_{ij}^a(\pm\omega)}{\varepsilon_j^\circ - \varepsilon_i^\circ + \omega} \tag{13}$$

$$C^a(\pm\omega) = C^\circ U^a(\pm\omega) \tag{14}$$

$$D^a(\pm\omega) = C^a(\pm\omega) nC^{\circ+} + C^\circ nC^{a+}(+\omega)) \tag{15}$$

이제 이 식을 이용하여 외부 전기장에 대한 에너지의 1차 미분인 polarizability를 구하게 되는데 처음에는 F를 H로 가정한 후 G, U, C^a, D^a를 차례로 구하여 Fock matrix를 개선하고 이것을 반복하여 U_{ij}가 일정한 값으로 수렴할 때 그때의 D^a를 위의 (7b)식에 대입하면 polarization을 얻어낼 수 있다. 마찬가지 방법으로 2차, 3차, 4차원에 대한 CPHF 방정식을 얻어 (7c)와 (7d)에 의해 비선형 광학성질을 계산할 수 있다. 이때 한 가지 지적할 것은 폴리 아세틸렌과 같이 대칭중심을 갖고 있는 분자는 dipole moment (μ)와 first hyperpolarizability(β)가 average out되어 상쇄되기 때문에 본 연구에서는 α와 γ만을 계산하게 될 것이다. 보다 자세한 유도과정은 참고문헌[34]에 잘 나타나 있다.

본 연구는 지금까지 기술한 TDHF 이론을 *ab initio*에 적용한 HONDO-8 프로그램을 사용하였다.[35,36] 이 계산에 사용될 분자 구조는 C_4H_6부터 $C_{30}H_{32}$까지 각 사슬에서 6-31G basis set을 사용하여 SCF level에서 optimize된 구조를 이용하였다. HDC[20]의 논문에서 밝혀졌듯이 분자구조와 분자 분광학적 성질에 대한 polarization function의 효과는 사슬이 늘어날수록 감소하여 고분자의 경우는 거의 무시할 만하다. 결국 본 연구의 궁극적인 목적은 무한한 사슬을 갖는 고분자의 광학성질을 예측하고자 하는 것이므로 모든 계산에서 6-31G basis set을 사용하였다. 아직까지는 HONDO-8 프로그램을 사용하여 비선형 광학 성질을 계산할 경우 비공명(off resonance) 영역으로 제한되어 있으므로 외부 전기장의 주파수를 0.0 eV부터 시작하여 공명이 일어나기 전까지 0.2 eV씩 증가시키면서 광학성질의 변화를 계

산하여 dispersion 효과를 정량적으로 고찰하였다. 한편 electron correlation effect를 고려한 사슬간 interaction을 연구하기 위해서는 Gaussian 92 program을 사용하여 MP2와 MP4 level에서 각 전기장에서의 에너지를 구한 다음 numerical method에 의하여 α와 γ를 계산하였다.

결과 및 고찰

PA의 선형, 비선형 광학성질에 대한 frequency dispersion effect

폴리 아세틸렌(PA)의 경우 dipole moment(μ)와 first hyperpolarizability(β)가 0이 되기 때문에 polarizability(α)와 second hyperpolarizability(γ)에 대하여 *ab initio* TDHF이론을 사용하여 계산하였다. 먼저 PA의 각 단위 사슬($C_{2N}H_{2N+2}$) 대한 α와 γ를 계산하고 (본 연구에서 계산한 모든 값은 걸어준 외부 전기장의 방향, 즉 z방향에 대한 logitudianl property지만 복잡함을 피하기 위해 아래첨자 z를 생략하고 표기하였다) 그 결과를 이용하여 사슬이 무한대일 경우인 PA의 광학성질을 예측하게 된다. 이때 α(ω)와 γ(ω)를 이용하는 것보다 주파수 의존(frequency-dependent) 광학성질에 대한 static 광학 성질의 비(ratio)인 α(ω)/α(0)와 γ(w)/γ(0)가 더 용이하게 수렴하는 것으로 알려져 있기 때문에[21] 이 값들을 사용하여 extrapolate함으로서 폴리 아세틸렌의 광학성질의 외부 전기장에 따른 frequency dispersion effect를 예측하게 될 것이다. Extrapolate하는 방법으로는 다음과 같이 그 광학성질의 ratio를 $1/N$에 대한 power series로 전개한 후,

$$R(\omega)=a+b/N+c/N^2+d/N^3 \qquad (16)$$

(여기서 $R(\omega)$는 α(ω)/α(0) 혹은 γ(ω)/γ(0)을 나타낸다.) $N=\infty$일 경우인 a값으로 폴리 아세틸렌의 광학성질의 비를 예측할 수 있게 된다. 한 예로서 *Fig.* 1에 0.2 eV에서의 α(ω)/α(0)값을 $N=2\sim15$에 대하여 extrapolate한 결과를 보여주었다. 이와 같이 α(ω)/α(0)를 알고 또 외부 자장이 없는 경우인 static 상태에서의 광학 성질 α(0)를 정확히 계산할 수 있다면 각 주파수대에서의 광학 성질인 α(ω)는 $a\cdot\alpha(0)$로 구할 수 있게 되어 외부 전기장에 대한 광학성질의 흡수 스펙트럼을 얻을 수 있다.

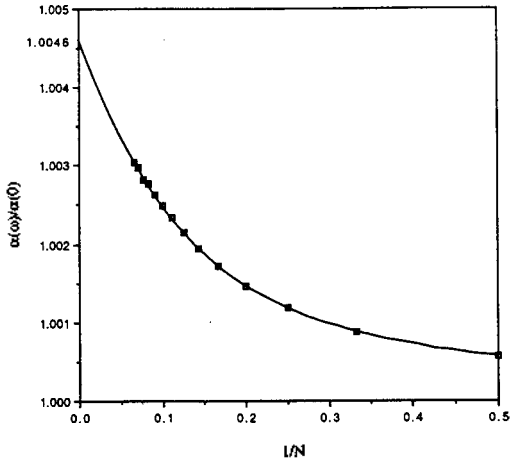

Fig. 1. The extrapolated ratio, α(ω)/α(0) of linear polarizabilities at 0.2 eV using a least squares fit to a cubic power series in 1/N.

Static polarizabilities, α(0) and Second hyperpolarizabilities, γ(0). 외부 전기장을 걸어주지 않았을 때 즉 static 상태에서의 α(0)와 γ(0) 값들은 *Table* 1에 나열되어 있는데 이 값들은 Kirtman, Toto, Robins, 그리고 Hasan[21]의 결과를 인용한 것으로 6-31G basis에서 *ab initio* TDHF 방법에 의하여 얻은 것이다. 자세한 extrapolation 방법은 참고문헌[21]에 잘 나타나 있다. 이제 위 식 (16)을 이용하여 a값 즉 α(ω)/α(0) 혹은 γ(ω)/γ(0)만 알면 α(ω)와 γ(ω)를 예측할 수 있게 된다.

Dynamic polarizability, α(ω). *Table* 2에는 $N=2$에서부터 $N=15$까지의 linear polyenss, $C_{2N}H_{2N+2}$에 대한 α(ω)/α(0)값들이 걸어준 외부 전기장에 따라 어떻게 변화하는지를 보여주고 있다. 외부 전기장의 효과는 0.2 eV에서부터 2.0 eV까지 0.2 eV 간격으로 살펴보았다. 일반적으로 α(ω)/α(0)값들은 걸어준 외부 전기장의 세기가 증가할수록 또한 chain의 길이가 길어질수록 커지는 것으로 나타났다. *Table* 2의 마지막 줄에는 extrapolate한 결과로서 이때 사용한 방법은 보다 정확한 값을 예측하기 위하여 앞의 식 (16)에서 power series를 4th order까지 전개한 후 2차, 3차, 4차의 결과를 평균냄으로서 그 오차의 한계를 최소화하였다. 괄호속의 값들을 오차의 한계를 나타낸다. 실험결과를 예측하기 위하여 laser 주파수인 1.17 eV와 1.786 eV에서의 α(ω)/α(0)값들을 li-

Table 1. The static values for the polarizabilities, $\alpha(0)$ (in au) and second hyperpolarizabilities, $\gamma(0)$ (in 10^4 au) per unit cell (C_2H_2) of conjugated polyenes, $C_{2N}H_{2N+2}$

N	$\alpha_{zz}(0)/N$	$\gamma_{zzzz}(0)/N$
2	37.4	0.3
3	47.3	1.8
4	57.2	5.4
5	66.4	12.0
6	74.7	21.9
7	82.2	35.2
8	88.9	51.3
9	94.8	69.7
10	100.0	89.4
11	104.6	110.0
12	108.7	130.9
13	112.3	151.5
14	115.6	171.4
15	118.5	190.7
16	121.1	209.7
17	123.3	226.5
18	125.5	243.4
19	127.4	260.1
20	129.2	273.5
21	130.8	287.9
22	132.3	301.1
∞[a]	166± 3%	691± 5.6%

[a]Extrapolated values using polyenes C_4H_6 through $C_{44}H_{46}$ to infinite chain limit in reference 21.

near interpolated한 결과 각각 1.1724와 1.5001로 구해졌으며 결국 $\alpha(\omega)$값들은 1.17 eV에서 194.6 au와 1.786 eV에서 249.0 au로 예측할 수 있다.

Dynamic second hyperpolarizabilities, $\gamma(\omega)$. 지금까지 linear polyenes의 비선형 광학성질에 대한 *ab initio* 계산은 small chain에 제한되어 왔다. 즉 1991년 Sekino와 Bartlett[22]은 *t*-C_4H_6에 대하여 electron correlation을 고려한 $\gamma(\omega)$값을 발표하였고, 그 이듬해인 1992년 Karna 등은 electron correlation을 고려하지 않은 상태에서 이 계산을 C_8H_{10}까지 확장하였다. 본 논문에서는 이 계산을 $C_{30}H_{32}$까지 확장한 후 extrapolate하여 PA의 $\gamma(\omega)$값을 예측하였다. γ는 그 optical process에 따라 다음과 같이 분류할 수 있겠는데, 즉 third harmonic generation(THG), $\gamma(-3\omega;\ \omega,\ \omega,\ \omega)$, second harmonic generation(SHG), $\gamma(-2\omega;\ \omega,\ \omega,\ 0)$, dc-Kerr(dc-K) effect, $\gamma(-\omega;\ \omega,\ 0,\ 0)$, Intensity dependent refractive index(IDRI), $\gamma(-\omega;\ \omega,\ \omega,\ -\omega)$ 등이다. 각 과정(process)에 따라 각각 그 값에 대한 static 상태에서의 값인 $\gamma(0)$에 대한 비, $\gamma(\omega)/\gamma(0)$가 *Table* 3에 주어져 있는데 frequency dispersion effect는 각 optical process에 따라 다음과 같은 순서로 나타남을 알 수 있다; dc-K<IDRI<SHG<THG. 이것은 hyperpolarizability의 각 optical process에 대한 일반적인 경향과 잘 일

Table 2. The computed ratios, $\alpha(\omega)/\alpha(0)$, of the frequency depenent polarizabilities to the static values for $C_{2N}H_{2N+2}$ at the 6-31G RHF level of theory and extrapolated values to the infinite polyacetylene (PA)

N	0.2 eV	0.4 eV	0.6 eV	0.8 eV	1.0 eV	1.2 eV	1.4 eV	1.6 eV	1.8 eV	2.0 eV
2	1.00057	1.0023	1.0052	1.0093	1.0147	1.0213	1.0294	1.0389	1.0500	1.0628
3	1.00088	1.0035	1.0080	1.0143	1.0226	1.0330	1.0456	1.0607	1.0786	1.0996
4	1.00118	1.0047	1.0107	1.0193	1.0306	1.0448	1.0623	1.0835	1.1089	1.1392
5	1.00146	1.0059	1.0133	1.0240	1.0382	1.0562	1.0786	1.1059	1.1390	1.1791
6	1.00172	1.0069	1.0157	1.0284	1.0453	1.0668	1.0938	1.1270	1.1679	1.2180
7	1.00195	1.0079	1.0179	1.0323	1.0517	1.0766	1.1079	1.1469	1.1953	1.2555
8	1.00215	1.0087	1.0198	1.0359	1.0574	1.0853	1.1206	1.1650	1.2205	1.2906
9	1.00233	1.0094	1.0215	1.0390	1.0625	1.0931	1.1321	1.1814	1.2437	1.3231
10	1.00249	1.0101	1.0230	1.0417	1.0670	1.1001	1.1423	1.1961	1.2646	1.3529
11	1.00263	1.0106	1.0243	1.0441	1.0710	1.1062	1.1514	1.2093	1.2836	1.3802
12	1.00276	1.0111	1.0254	1.0462	1.0746	1.1117	1.1596	1.2211	1.3007	1.4051
13	1.00281	1.0115	1.0264	1.0481	1.0776	1.1164	1.1668	1.2317	1.3161	1.4277
14	1.00297	1.0119	1.0273	1.0498	1.0804	1.1208	1.1732	1.2412	1.3300	1.4482
15	1.00304	1.0123	1.0281	1.0512	1.0828	1.1245	1.1789	1.2506	1.3425	1.4668
∞	1.0046	1.0181	1.0414	1.0768	1.1247	1.1907)	1.2798	1.4115	1.5739	1.8146
(PA)	(± 0.04%)	(± 0.1%)	(± 0.1%)	(± 0.2%)	(± 0.4%)	(± 0.5%)	(± 0.7%)	(± 1.7%)	(± 1.4%)	(± 2.1%)

Table 3. Extrapolated ratios, $\gamma(\omega)/\gamma(0)$ of frequency dependent second hyper-polarizabilities to static ones, and predicted $\gamma(\omega)$ in 10^4 atomic units for polyacetylene (PA) on the dc-K, SHG, THG, IDRI processes

hω(eV)	dc-K		SHG		THG		IDRI	
	$\gamma(\omega)/\gamma(0)$	$\gamma(\omega)$	$\gamma(\omega)/\gamma(0)$	$\gamma(\omega)$	$\gamma(\omega)/\gamma(0)$	$\gamma(\omega)$	$\gamma(\omega)/\gamma(0)$	$\gamma(\omega)$
0.2	1.0111 (± 0.1%)	699	1.0337 (± 0.2%)	714	1.0681 (± 0.6%)	738	1.0223 (± 0.1%)	706
0.4	1.0458 (± 0.3%)	723	1.1445 (± 0.7%)	791	1.3245 (± 1.3%)	915	1.0929 (± 0.5%)	755
0.6	1.1062 (± 0.6%)	764	1.3710 (± 1.5%)	947	2.0144 (± 1.7%)	1392	1.2240 (± 1.1%)	846
0.8	1.2000 (± 1.0%)	829	1.8091 (± 2.1%)	1250	4.4700 (± 4.3%)	3089	1.4486 (± 1.0%)	1001
1.0	1.3392 (± 1.1%)	925	2.7470 (± 3.1%)	1898			1.7980 (± 1.8%)	1242
1.2	1.5354 (± 1.7%)	1061	5.2158 (± 5.9%)	3604			2.3845 (± 2.3%)	1648
1.4	1.8396 (± 1.7%)	1271					3.4101 (± 3.3%)	2356
1.6	2.2779 (± 2.6%)	1574					5.3208 (± 3.5%)	3677
1.8	2.9983 (± 2.7%)	2072					9.2671 (± 5.2%)	6404

치하고 있다. THG의 경우 1.2 eV의 외부 전기장에 대해 $N=9$에서 이미 resonance가 나타나고 있고 PA의 extrapolated frequency dispersion effect는 약 0.6 eV에서 또 SHG의 경우 약 0.9 eV에서 resonance가 일어나고 있다. 이것은 PA의 THG에 대한 실험[27] 결과와 잘 일치하고 있다. 한편 dc-K와 IDRI에 대한 값은 1064 nm(1.165 eV) 근처인 1.2 eV에서 각각 1.061×10^7 au와 1.648×10^7 au으로 예측되었으며, 실험치와 비교하기 위하여 $\chi^{(3)}$로 환산해 보면 8.91×10^{-34} esu와 13.8×10^{-34} esu로 얻어진다. 이때 단위 환산을 위해서 1 au = 5.0366×10^{-40} esu 임을 이용했다. 걸어준 외부 전기장의 전체 영역에서 스펙트럼을 얻기 위해서는 resonance region에서 $\gamma(\omega)$ 값을 계산할 수 있어야 하는데 *ab initio* TDHF 방법으로는 아직 문제가 남아있다.

Damping factor를 사용한 이론적 고찰

앞서 기술한 이론적 접근 방법에서 이 방법을 사용할 경우 공명(resonance)이 일어나는 영역에서는 적용할 수 없다는 문제점에 대해서 지적한 바 있다. 그 이유는 식 (13)에서 U_{ij}속의 $\varepsilon_i^o-\varepsilon_i^o$ 즉 band gap이 걸어준 외부 전자장의 주파수(ω)와 일치할 경우 (이때에 공명이 일어나게 되는데) 이 경우에 그 분모항이 0에 수렴하게 됨으로서 U_{ij} 값은 수렴하는 대신 발산되게 된다. 따라서 이 문제를 해결하기 위해 damping factor의 도입을 제시하고자 한다. 즉 분모항에 $\Delta\varepsilon$ 대신 $\Delta\varepsilon-i\Gamma$를 사용하는 것이다. 이 damping factor, Γ를 넣어서 분모항을 실수화 하게 되면 다음과 같이 쓸 수 있다.

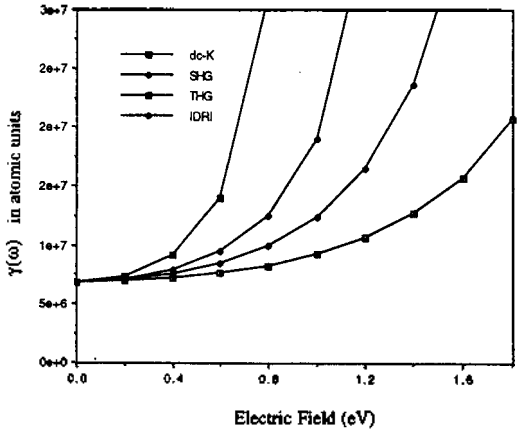

Fig. 2. The extrapolated dynamic second hyperpolarizabilities, $\gamma(\omega)$ to the infinite polyacetylene for various optical processes.

$$U_{ij}=\frac{G^a_{ij}(\Delta\varepsilon-\omega)+i\Gamma G^a_{ij}}{(\Delta\varepsilon^\circ-\omega)^2+\Gamma^2} \tag{17}$$

이때 Γ는 스펙트럼의 band width를 결정하게 되는데 일반적으로 이 값은 들뜬상태(excited state)의 수명과 반 비례로 연관을 맺고 있다. 즉 들뜬상태의 수명이 길어지면 스펙트럼의 peak가 보다 sharp(small Γ)하게 나타나며 수명이 짧을수록 그 band는 broad (large Γ)하게 될 것이다. 결국 Γ값은 너무 크지 않는 범위내에서 각 대상물질에 따라 적절하게 선택되어져야 할 것이다.

Interchain interaction effect

폴리 아세틸렌의 3차원적 구조는 1987년 Kahlert[32]

Table 4. Static and longitudinal polarizabilities, α(0) for the single, double, and triple chains of C_4H_6 in au and the interchain interaction effects in parentheses

	SCF	MP2	MP4 (SDQ)	MP4 (SDTQ)
Single chain (C_4H_6)				
RHF geom	74.8	64.0	61.5	62.7
MP2 geom		65.8	63.2	64.6
Double(//) chain (C_8H_{12})[a]				
RHF geom	139.5 (6.8%)	120.6 (5.8%)	116.5 (5.3%)	118.6 (5.4%)
MP2 geom		124.0 (5.8%)	119.6 (5.4%)	122.2 (5.4%)
Double(⊥) chain (C_8H_{12})[b]				
RHF geom	138.9 (7.0%)	120.6 (5.8%)	116.5 (5.3%)	118.7 (5.4%)
Triple(//) chain ($C_{12}H_{18}$)[c]				
RHF geom	202.8 (9.6%)	176.0 (8.3%)	–	–
Triple(⊥) chain ($C_{12}H_{18}$)[d]				
RHF geom	195.3 (13.0%)	171.2 (10.8%)	–	–

[a]Interchain interaction between chain (1) and (2), [b]Interchain interaction between chain (1) and (4), [c]Interchain interaction between chain (1), (2) and (3), [d]Interchain interaction between chain (1), (2) and (4).

Table 5. Static and longitudinal second hyperpolarizabilities, γ(0) for the single, double, and triple chains of C_4H_6 in 10^3 au and the interchain interaction effects in parentheses

	SCF	MP2	MP4 (SDQ)	MP4 (SDTQ)
Single chain (C_4H_6)				
RHF geom	6.3	19.2	20.0	18.7
MP2 geom		23.6	24.4	22.0
Double(//) chain (C_8H_{12})[a]				
RHF geom	8.1 (35.7%)	28.4 (26.0%)	29.3 (26.8%)	27.2 (27.3%)
MP2 geom		33.4 (29.2%)	34.3 (29.7%)	31.0 (29.5%)
Double(⊥) chain (C_8H_{12})[b]				
RHF geom	9.1 (27.8%)	28.2 (26.6%)	29.3 (26.8%)	27.1 (27.5%)
Triple(//) chain ($C_{12}H_{18}$)[c]				
RHF geom	10.2 (46.0%)	37.6 (34.7%)	–	–
Triple(⊥) chain ($C_{12}H_{18}$)[d]				
RHF geom	9.5 (49.7%)	32.0 (44.4%)	–	–

[a]Interchain interaction between chain (1) and (2), [b]Interchain interaction between chain (1) and (4), [c]Interchain interaction between chain (1), (2) and (3), [d]Interchain interaction between chain (1), (2) and (4).

등에 의하여 X-ray 연구로서 *Fig.* 2와 같이 한개의 사슬 주변에 여섯 개의 사슬이 배열되어 있음이 밝혀졌다. 그 사슬간의 길이는 짧은 쪽이 4.18 Å 긴 면에 대해서는 7.34 Å으로 관찰되었는데 이러한 3차 구조에 의한 사슬간의 인력이 비선형 광학성질의 사슬방향 성분에 영향을 미칠 것으로 예상된다. 이 분야에 대해 정성적인 예측은 보고된 바 있지만[37] 아직 정량적인 연구 결과가 발표된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 시범적으로 C_4H_6의 single, double, 그리고 triple chain들에 대한 선형, 비선형 광학성질에 미치는 interchain interaction effect를 SCF level 뿐 아니라 전자의 상관관계(electron correlation)를 고려한 MP2와 MP4 level에서 조사하였다. *Table* 4와 5는 주변사슬을 고려한 supermolecule의 α, γ 값을 나타내며 또한 사슬간의 인력효과를 괄호속에 백분율로 보여주고 있는데 그 값은 다음 식에 의하여 구하였다.

$$\frac{2\times\gamma(S)-\gamma(D)}{2\times\gamma(S)}\times 100 \quad \text{for double chain}$$

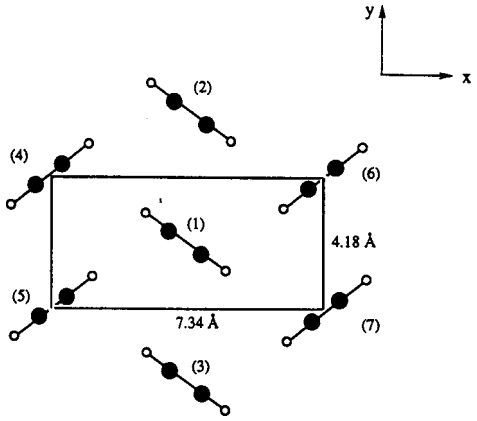

Fig. 3. X-ray structure for neighboring chains of polyacetylene.

여기서 *S*는 single chain을 그리고 *D*는 double chain을 의미하며 triple chain에 대해서는 2 대신 3을 곱해주면 된다. 그 결과를 보면 MP2에서 MP4 level로 갈수록 인력 효과는 크게 차이를 보이지 않지만 SCF와 MP2 level에서는 약간 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 triple chain 이상에서는 MP4 계산을 생략하였다. 한편 double chain의 parallel(//)과 perpendicular(⊥)에 대한 α값은 큰 변화를 보이지 않았으나 γ값에 대해서는 //보다 ⊥의 경우 상당히 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 //의 경우 사슬간의 길이가 더 짧기 때문인 것으로 사료되며 사슬간 인력효과는 비선형 광학성질에서 보다 민감한 것을 알 수 있다. 또한 주변 사슬이 증가할수록 이 인력효과는 크게 나타나며 이는 결국 주변의 모든 사슬을 고려하였을 경우 비선형 광학 성질에 미치는 영향은 결코 무시할 수 없음을 잘 암시하고 있다.

결 론

고분자의 선형, 비선형 광학성질을 보다 정확하게 예측하기 위한 체계적인 연구의 일환으로서 외부 전기장의 frequency dispersion effect, resonance region에서의 광학성질 및 주변 사슬의 영향 등을 폴리 아세틸렌(PA)에 대하여 적용하였다. 먼저 dispersion effect를 보기 위하여 0.2 eV에서 1.8 eV까지의 external electric field에서 $N=2$에서 15까지의 linear polyenes($C_{2N}H_{2N+2}$)에 대한 광학성질을 *ab initio* TDHF 방법으로 계산한 후 무한 사슬의 경우인 PA의 광학성질을 예측하고자 extrapolate 하였다. 그 결과 실제 실험에서 많이 쓰이는 laser frequency인 1064 nm(1.165 eV)와 694.3 nm(1.786 eV)에서의 polarizability, α(ω)는 각각 194.6 au와 249.0 au로 예측할 수 있었으며 또한 hyperpolarizability, γ(ω)는 각 optical processs에 따라 그 값이 dc-K< IDRI<SHG<THG 순으로 나타났다. THG와 SHG의 경우 각각 0.6 eV와 0.9 eV 근처에서 이미 resonance가 시작되고 있음을 볼 수 있으며, dc-K와 IDRI에 대하여 1064 nm 근처인 1.2 eV에서의 γ(ω)는 1.061×10^{7} au과 1.648×10^{7} au으로 예측되었다. 앞으로 *ab initio* method를 보다 긴 polyene chain에까지 적용할 수 있게 되고 또한 resonance 영역에서도 계산이 가능해진다면 보다 정확한 예측이 가능하리라 전망된다. Resonance 영역에서의 문제점을 해결하기 위한 방편으로 본 논문에서는 damping factor(Γ)를 도입하여 발산을 방지하는 방법을 제안하였으며 앞으로 이에 대한 심도있고 보다 구체적인 연구가 수행되어야 할 것이다.

한편 고분자의 광학성질에 미치는 주변사슬의 영향을 SCF level에서 뿐 아니라 electron correlation을 고려한 MP2와 MP4 level에서 정량적으로 연구하였다. 앞으로 보다 체계적인 연구가 필요하겠지만 본 연구에서는 interchain interaction effect가 어느 정도의 중요성을 갖겠는가를 시험적으로 조사하기 위하여 C_4H_6의 single, double, triple chain에 대한 결과만을 먼저 발표하고자 한다. 그 결과를 보면 일반적으로 SCF level에서 보다 MP2나 MP4 level에서 그 효과는 약간 감소하는 것으로 나타났으나 결코 무시할만한 정도는 아니었다. 즉 MP2 level의 optimized geometry에서 parallel double chain의 경우 비선형 광학성질이 29.2% 정도 감소하는 것으로 나타났으며 이 값은 triple chain의 경우 더욱 증가하는 것을 볼 수 있다. 결국 주변의 여섯개 사슬 모두를 고려할 경우 interaction effect는 더 중요할 것으로 예측되며 또한 large oligomer에서의 영향도 무시할 수 없을 것으로 사료되어 앞으로 이에 대한 지속적인 연구가 필요하다고 하겠다.

본 연구는 1995년도 학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다. 또

한 컴퓨터 사용에 도움을 주고 여러 조언을 아끼지 않은 Dr. Kirtman에게 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Marder, S. R.; Sohn, J. E.; Stucky, G. D. *Materials for Nonlinear Optics*; Chemical Perspectives, American Chemical Society, Washington, DC, U. S. A., 1991; ACS Symp. Ser. 455.
2. Cojan, C.; Agrawal, G. P.; Flytznis, C. *Phys. Rev.* **1977**, *B15*, 909.
3. Agrawal, G. P.; Cojan, C.; Flytznis, C. *Phys. Rev.* **1978**, *B17*, 776.
4. Barbier, C.; Delhalle, J.; André, J.-M. In *Nonlinear Optical Properties of Polymers*, Heeger, A. J.; Orenstein, J.; Ulrich, D. R., Ed.; Materials Research Society: Pittsburgh, U. S. A., 1988; p 143.
5. Campagne, B.; André, J.-M. *Int. J. Quantum. Chem.* **1990**, *S24*, 859.
6. Champagne, B.; Fripiat, J. G.; André, J.-M. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 8330.
7. Champagne, B.; Mosley, D. H.; Andŕ, J.-M. *Int. J. Quantum. Chem.* **1993**, *S27*, 667.
8. Wu, C. Q.; Sun, X. *Phys. Rev.* **1990**, *B41*, 12845.
9. Sun, X.; Nasu, K.; Wu, C. Q. *Appl. Phys.* **1992**, *B54*, 170.
10. Rustagi, K. C.; Dacuing, J. *Opt. Comm.* **1974**, *10*, 258.
11. Hameka, H. F. *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 2935.
12. Zamani-Khamiri, O.; Hameka, H. F. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1607.
13. DeMelo, C. P.; Silbey, R. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *140*, 537; *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2558; **1988**, *88*, 2567.
14. Soos, Z. G.; G. Hayden, W. *Phys. Rev.* **1989**, *B40*, 3081.
15. Popadopoulos, M. G.; Waite, J.; Nicolaides, C. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 2527.
16. Kirtman, B. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *143*, 81.
17. Kurtz, H. A. *Int. J. Quantum. Chem.* **1990**, *24*, 791.
18. Shuai, Z.; Bréas, J. L. *Phys. Rev.* **1991**, *B44*, 5962; 1992, B46, 4395.
19. Bodart, V. P.; Delhalle, J.; André, J.-M.; Zyss, J. *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 1631; In *Polydiacetylenes: Synthsis, Structure and Electronic Properties*; Bloor, D.; Chance, R. R., Ed.; Martinus Nyhoff, Dordrecht, 1985; p 125.
20. Hurst, G. J. B.; Dupuis, M.; Clementi, E. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 385.
21. Kirtman, B.; Toto, J.; Robins, K.; Hasan, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 5350.
22. Sekino, H.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 3665.
23. Karna, S. P.; Talapatra, G. B.; Wijekoon, W. M. K. P.; Prasad, P. N. *Phys. Rev.* **1992**, *A45*, 2763.
24. Zyss, J.; Chemla, D. S. In *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Chemla, D. S.; Zyss, J. Ed.; Academic, Orlando, U. S. A., 1987; Vol. I.
25. Flytzanis, C. In *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, Williams, J. Ed.; American Chemical Society, Washington, DC, U. S. A., 1985; ACS Symp. Ser. 233.
26. Shand, M. L.; Chance, R. R. In *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, Williams, J. Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, U. S. A. 1985; ACS Symp. Ser. 233.
27. Halvorson, C.; Moses, D.; Hagler, T. W.; Cao, Y.; Heeger, A. J. *Synth. Met.* **1992**, *49*, 49.
28. Fann, W. S.; Benson, S.; Madey, J. M. J.; Etemad, S.; Baker, G. L.; Kajzar, F. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 1492.
29. Kajzar, F.; Etemad, S.; Baker, G. L.; Messier, J. *Synth. Met.* **1987**, *17*, 563.
30. Sinclair, M.; Moses, D.; McBranch, D.; Heeger, A. J.; Yu, J.; Su, W. P. *Physica Scripta* **1989**, *T27*, 144.
31. Sinclair, M.; Moses, D.; Akagi, K.; Heeger, A. *J. Phys. Rev.* **1988**, *B38*, 10724.
32. Kahlert, H.; Leitner, O.; Leising, G. *Synth. Met.* **1987**, *17*, 467.
33. Frenkel, J. *Wave Mechnics-Advanced General Theory*; Oxford University Press: Oxford, U. K. 1934.
34. Karna, S. P.; Dupuis, M. *J. Comp. Chem.* **1991**, *12*, 487.
35. (a) Dupuis, M.; Rys, J.; King, H. F. *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 111. (b) Dupuis, M.; Watts, J. D.; Villar, H. O.; Hurst, G. J. B.; Clementi, E. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 1003.
36. Dupuis, M.; Watts, J. D. *Theor. Chim. Acta* **1987**, *71*, 91.
37. McWilliams, P. C. M.; Soos, Z. G. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2127.