

二次元 π 共役分子の二光子吸収特性の理論的研究

(産総研光技術¹, 阪大院理², アルバータ大物理³, アルバータ大化学⁴, オレゴン大化学⁵, スウェーデン王立工科大⁶)

○太田浩二¹, 山田悟^{1,2}, 鎌田賢司¹, Aaron D. Slepko³, Frank A. Hegmann³, Rik R. Tykwinski⁴, Laura D. Shirtcliff⁵, Michael M. Haley⁵, Paweł Sałek⁶, Hans Ågren⁶

【序】分子の二光子吸収(TPA)特性は、将来的な広い応用が期待されており、現在実験、理論の両面から活発に研究がなされている。以前に我々は、二次元的に広がった中心対称的なTPEB[tetrakis(phenylethynyl)benzene]誘導体(図1のTD-TPEBとpara-TPEB)のTPA特性をZ-scan法を用いて実験的に調べ、末端をすべてNBu₂(donor)基で置換したTD-TPEBがpara-TPEBよりも約2倍大きいTPA断面積を示すことを明らかにした(図2)[1]。

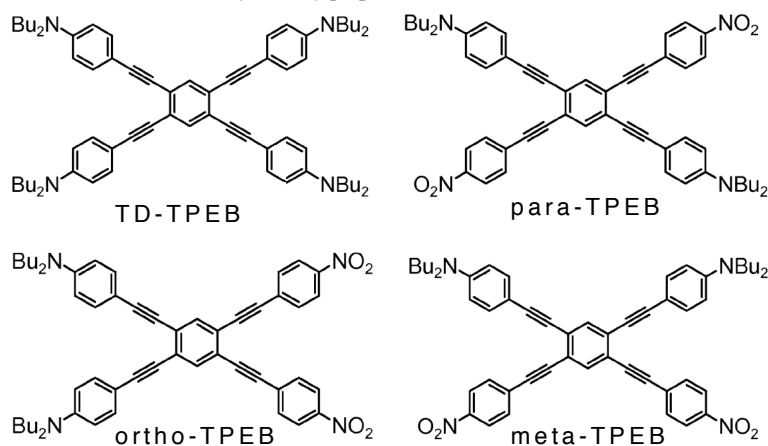


図1 TPEB誘導体の分子構造

本研究では、実験的に得られたTPA特性を支配する要因を明らかにすることを目的として、これらの分子のTPA特性を、TDDFT法を用いて詳細に調べた。

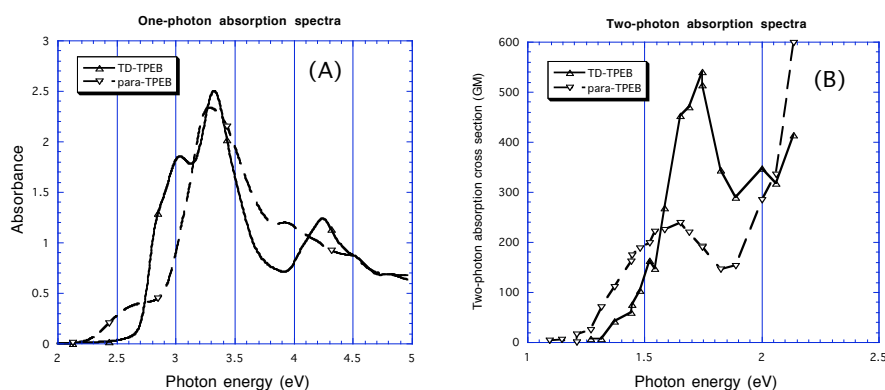


図2 中心対称型TPEB分子の実測の一光子(A)及び二光子(B)吸収スペクトル

【計算方法】計算に用いた二光子吸収断面積の理論式を以下に示す[2]。

$$\sigma^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi^3 \omega^2}{c^2 n^2} \left\langle \left| \mathbf{M}_{fg}^{(2)} \right|^2 \right\rangle g(2\omega) \quad (1)$$

ここで $\mathbf{M}_{fg}^{(2)}$ は二光子遷移行列要素で、次式で表される。

$$\mathbf{M}_{fg}^{(2)} = \frac{2}{\hbar} \sum_k \frac{\langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | k \rangle \langle k | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | g \rangle}{\omega_{kg} - \omega} \quad (2)$$

また $g(2\omega)$ は規格化されたスペクトル形状関数で、ここでは Lorentz 関数を用いた。スペクトルのシミュレーションに必要なパラメータはすべて TDDFT 法 (B3LYP) を用いて計算した。用いたプログラムは DALTON2.0 で基底関数は 6-31G(d) である。全ての励起状態は DFT 法 (B3LYP) を用いて最適化した基底状態の分子構造 [3] に対して計算した。また NBu₂ 基の代わりに NMe₂ 基を用いた。

【結果と考察】図 3 に中心対称的な TD-TPEB および para-TPEB のスペクトルシミュレーションの結果を示す。計算の結果、化合物間のスペクトルの違いが一光子吸収 (OPA)、TPA スペクトルともに TDDFT 法によって良く再現された。

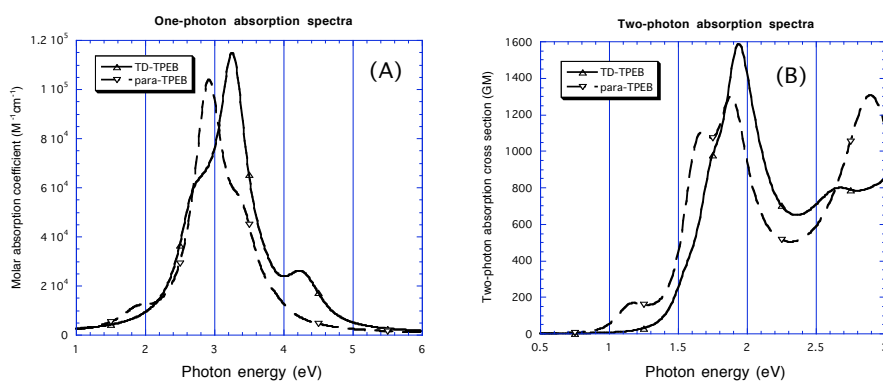


図 3 対称型 TPEB 分子の一光子 (A) 及び二光子 (B) 吸収スペクトルのシミュレーション計算から TPEB の MO は互いに交差する二つの BPEB [bis(phenylethynyl)benzene] の MO の重ね合わせで描けることが分かった。中心対称的な TPEB では、パリティ (g または u) などの対称特性は構成する BPEB のものを保存している。TD-TPEB では交差する D- π -D 型の BPEB の HOMO-LUMO 遷移は一光子許容で、二光子禁制である。そのため TD-TPEB の HOMO-LUMO 遷移に近い低いエネルギー領域には二光子吸収許容な遷移は出現しない。一方 para-TPEB は D- π -D 型と A- π -A 型の BPEB が交差した形になっているため、para-TPEB の HOMO に近い MO は D- π -D 型 BPEB のもの、LUMO に近い MO は A- π -A 型 BPEB のものからなっている。そのため D- π -D 型、A- π -A 型分岐内の MO 間の遷移は、対応する BPEB での遷移に似たものとなる。一方 D- π -D 型分岐から A- π -A 型分岐への TPA 許容な遷移が比較的低いエネルギー領域に現れる。このことが para-TPEB の TPA スペクトルをブロードなものとしていることが分かった。同様な解析を非中心対称的な ortho-TPEB、meta-TPEB に対しても行った。

[1] A. D. Slepko, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, K. Kamada, K. Ohta, J. A. Marsden, E. L. Spitler, J. J. Miller, M. M. Haley, *Opt. Lett.*, **31**, 3315 (2006).

[2] K. Ohta, K. Kamada, *J. Chem. Phys.*, **124**, 124303 (2006); K. Ohta, L. Antonov, S. Yamada, K. Kamada, *J. Chem. Phys.*, **126**, 084504 (2007).

[3] J. A. Marsden, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2464 (2005).