

1P101

開殻性分子の非線形光学特性：ゼトレン誘導体についての ジラジカル性の理論計算と二光子吸収特性の実測

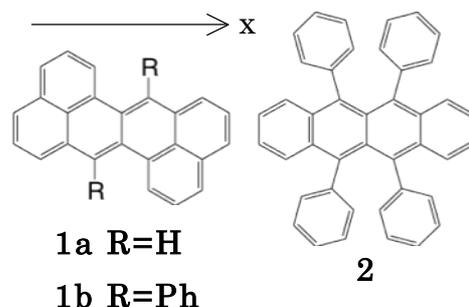
(阪大院基礎工¹, 産総研ユビキタスエネルギー², 國立成功大學化學系³) ○南出秀¹・
鎌田賢司²・太田浩二²・米田京平¹・岸亮平¹・重田育照¹・中野雅由¹・WU Tsun-Cheng³・
WU Yao-Ting³・日比大治郎¹・清水章弘¹・戸部義人¹

【序】数ある非線形光学 (NLO) 現象の中でも特に三次 NLO 現象の一つである二光子吸収 (TPA) は, 近年, フォトニクス, 医療などの様々な分野での応用が期待されており, 大きな吸収断面積を持つ TPA 材料の開発が盛んに行われている. これまで研究されてきた TPA 材料は閉殻電子構造を持つ分子系に限られていたが, 最近, 我々は開殻性を持つ分子が大きな TPA 断面積を持つことを明らかにした[1]. これは開殻一重項分子系では三次 NLO 物性の微視的起源である第二超分極率 γ が, ジラジカル性の程度を示す量であるジラジカル因子 y ($0 \leq y \leq 1$, $y = 0$: 閉殻, $y = 1$: 完全ジラジカル) が中間的な値を持つ場合に増大するという我々の理論化学的予測[2]を支持するものである. しかし開殻性分子に関する NLO 特性の実験データの数は限られており, 開殻性と NLO 特性との間の相関関係はまだ完全には明らかになっていない. そこで我々はジラジカル性を持つことが期待され, 近年, 多くの誘導体の合成が可能になったゼトレン類[3]に注目し, それらの NLO 特性とジラジカル性との関係を明らかにすべく, Scheme 1 に示すゼトレン誘導体 (**1a**, **1b**) の y および γ についての理論計算を行うとともに, それらの TPA スペクトルの測定を行った. また同程度のサイズの π 共役系を持ち閉殻系と考えられるルブレン (**2**) との比較も行った.

【理論計算】計算は全て Gaussian09 を使用した. 系の構造最適化は B3LYP 法で行い, 長軸 (x) 方向成分の γ を LC-UBLYP 法にて求めた. また, y は x 軸方向のスピンの分極に対応する UHF 自然軌道対 (HOMO - i , LUMO + i) における占有数から算出した (**1a**, **1b** は $i = 0$, **2** は $i = 1$). 以上の計算の基底関数には 6-31G*を用いた.

【測定実験】 TPA スペクトルの測定は, 光パラメトリック増幅器を光源とするフェムト秒オープンアパーチャー Z-スキャン法により, ジクロロメタン溶液中 (3~6 mM) で行った.

【結果】得られた TPA スペクトルを Figure 1 に, 理論計算結果および二光子吸収断面積 $\sigma^{(2)}$ の最大値を Table 1 に示す. ゼトレン (無置換, **1a**) は 620



Scheme 1. Structure of zethrenes and rubrene.

nm 付近に $\sigma^{(2)} = 1200$ GM の強い二光子吸収を示した. これに対しフェニル置換体 (**1b**) は $\sigma^{(2)} = 500$ GM と **1a** の半分程度であり、そのピークは若干ブルーシフトしている (600nm). 理論計算によって得られた y 値は, **1a** は $y = 0.407$, **1b** は $y = 0.324$ と中間程度のジラジカル性を示し, **1a** の方が大きな値である. 一方, **2** は $y = 0.036$ とほぼ閉殻であり, 二光子吸収断面積は 30~70 GM 程度であった. このことよりジラジカル性をもつ **1a**, **1b** は閉殻系の **2** と比べ, 強い二光子吸収を示すことが明らかになった. また理論計算によって求めた γ の値を含め, y が増大するにつれ, γ および $\sigma^{(2)}$ が増加する正の相関が見られた.

また **1a** と **1b** では主骨格の π 共役系の平面性に違いがあることが分かっており, **1a** は平面であるが, **1b** はねじれている. そこで π 平面のねじれが今回の測定および理論計算の結果に与える影響について理論的な検証を行った. 骨格のねじれは維持した状態で **1b** のフェニル基を水素に置き換え, 構造最適化を行い, y と γ を理論計算で求めたところ, **1b** と近い値であった. この結果から **1a** と **1b** のジラジカル性や NLO 物性の違いはフェニル基導入による骨格のねじれが大きく影響していると考えられる.

講演では, 置換基に電子供与基/受容基を導入した場合および π 共役系を拡張した場合の二光子吸収特性や y についても報告する.

Table 1. Diradical parameter (y), second hyperpolarizability (γ), TPA cross section ($\sigma^{(2)}$) of the compounds.

molecule	y^a	$\gamma^b / 10^4 \text{ a.u.}$	$\sigma^{(2)}/\text{GM}$
1a	0.407	30.7	1200
	(0.321) ^c	(11.0) ^c	–
1b	0.324	9.2	500
2	0.036	4.2	70

^a y is calculated by UHF/6-31G*. ^b γ is calculated by LC-UBLYP/6-31G*. ^c For the structure with a twisted π -plane, obtained by calculation.

【参考文献】

- [1] K. Kamada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 3544 (2007).
- [2] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* 125, 074113 (2006); *Chem. Phys. Lett.* 429, 174 (2006); *Phys. Rev. Lett.* 99, 033001 (2007); *J. Chem. Phys.* 131, 114316 (2009).
- [3] M. Nakano et al., *AIP Conf. Proc.* 1046, 15 (2008); *Comp. Lett.* 3, 333 (2007).

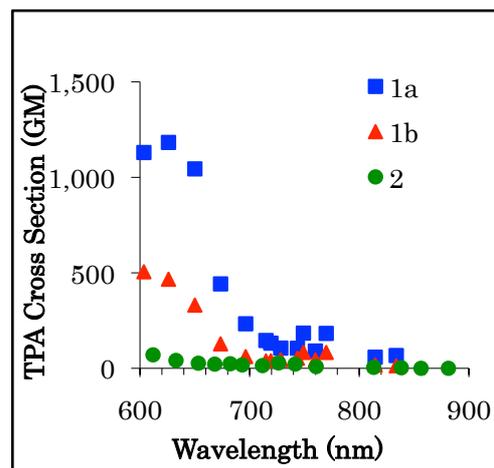


Figure 1. Two-photon absorption spectra of zethrenes, and rubrene.