

4E-02

多参照励起状態計算法による開殻一重項多環式炭化水素の 二光子吸収スペクトルの理論的研究

(阪大院基礎工、阪大院理、産総研) 岸 亮平、岸本 真悟、南出 秀、
村田 裕介、鎌田 賢司、太田 浩二、久保 孝史、重田 育照、中野 雅由
Theoretical study on the two-photon absorption spectra of open-shell singlet
polycyclic hydrocarbons based on the multi-reference excited state method
(Grad. School of Engineering Science, Osaka Univ., Grad. School of Science, Osaka Univ.,
AIST) Ryohei Kishi, Shingo Kishimoto, Shu Minamide, Yusuke Murata, Kenji Kamada,
Koji Ohta, Takashi Kubo, Yasuteru Shigeta, Masayoshi Nakano

【序】三次非線形光学(NLO)過程の一つである二光子吸収(TPA)は、一光子吸収(OPA)とは異なる対称選択則を持つため、異なる空間対称性を持つ励起状態への励起が可能である、遷移レートが光強度に依存する、近赤外光による電子励起が可能であるなど、様々な興味深い特徴を有する現象である。これらの特徴をもとにした、禁制状態 (dark state) を経由した光反応など未開拓の光物理化学過程の探索、三次元光メモリなど光デバイスへの展開、光線力学的療法への応用など様々な分野で注目を集めている。特に分子科学の分野では、高効率に TPA が起こる、すなわち TPA 断面積 $\sigma^{(2)}$ を増大させるための分子設計の研究が、閉殻電子構造を持つ系を中心に進められてきた[1]。

これに対し我々は、理論に基づき基底状態の開殻性という観点から NLO 物性を制御する新たな指導原理の探求に取り組み、中間の開殻性を有する開殻一重項分子系が、従来系に比べて TPA を始めとする三次 NLO 物性が著しく増大することを発見した[2]。一方で構造有機化学の分野では、安定な開殻一重項多環式炭化水素の合成に関する著しい進展の結果、開殻性の制御が現実的なものとなってきている。実在の多環式炭化水素であるジフェナレニルジラジカル分子 (図 1: **1a**, **2a**) [3]は、理論により中間の開殻性に起因する大きな三次 NLO 物性が予測されたが[2]、実際にその TPA 断面積 $\sigma^{(2)}$ が測定され、純粋炭化水素系では世界最大級の $\sigma^{(2)}$ 値を示すことが明らかとなった[4]。これら一連の研究により、前述の理論設計原理の妥当性が証明され、様々な多環式炭化水素系の合成と光物性が注目を集めている状況である[5]。このような実在の開殻一重項多環式炭化水素の電子スペクトルは、理論計算化学が取り組むべき重要なテーマの一つと考えられる。特に TPA ($\sigma^{(2)}$)スペクトルでは、開殻性をもつ基底状態と、電子相関の程度の異なる複数の励起状態のエネルギーの相対位置と状態間の遷移モーメントによりピーク位置と強度が決まるため、各種電子相関手法の適用性を検討する必要がある。また、二電子二軌道モデルを用いた valence CI 法に基づき、TPA ピーク強度のジラジカル因子 y (開殻性の指標) に対する依存性の解析解が得られているが[2]、実在系のスペクトルへの適用性については未解明である。そこで本研究では図 1 の分子系 (**1b**, **2b**) に対して多参照摂動論に基づく励起状態計算による解析を行い、測定結果[4]の再現性及び開殻性と TPA ピークの位置・強度の間の相関関係について議論する。

【計算】系の構造最適化は、UB3LYP/6-31G**レベルで行った。UHF 自然軌道の占有数から算出されたジラジカル因子 y はそれぞれ 0.770 (**1b**)、0.854 (**2b**)である。各状態の波動関数は状態

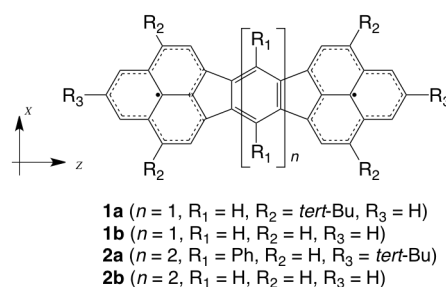


図1. ジフェナレニルジラジカル分子

平均(SA-)CASSCF法により求め、状態間の遷移モーメントを算出した。各状態のエネルギーは多参照二次摂動論である SC-NEVPT2 法により算出した。以上の励起状態計算は ANO(3s2p1d/2s)基底関数を用い、MOLPRO パッケージにより行った。TPA スペクトルは二次摂動論に基づき導出された二光子遷移行列要素テンソル $M_{fg}^{(2)}$ から算出する[6]。

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

ここで、 c, n はそれぞれ光速と媒質(クロロホルム)の屈折率である。 $\left\langle \left| M_{fg}^{(2)} \right|^2 \right\rangle$ は配向平均された二光子吸収確率を表し、直線偏光の入射光を仮定すると以下のような式で表される。

$$\left\langle \left| M_{fg}^{(2)} \right|^2 \right\rangle = \frac{1}{15} \sum_{\beta} \sum_{\alpha}^{x,y,z,x,y,z} (M_{\alpha\alpha} M_{\beta\beta}^* + 2M_{\alpha\beta} M_{\alpha\beta}^*) \quad (2)$$

$$M_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar} \sum_k \left[\frac{\langle f | \mu_{\alpha} | k \rangle \langle k | \mu_{\beta} | g \rangle}{\omega_{kg} - \omega - i\Gamma_{kg}} + \frac{\langle f | \mu_{\beta} | k \rangle \langle k | \mu_{\alpha} | g \rangle}{\omega_{kg} - \omega - i\Gamma_{kg}} \right] \quad (3)$$

ここで、 g, k, f はそれぞれ基底状態、中間状態、二光子ターゲット状態を表し、 μ は双極子演算子、 $\hbar\omega_{kg}$ は状態 $g-k$ 間の励起エネルギーである。スペクトル形状関数 $g(2\omega)$ としてローレンツ型関数を、緩和因子 Γ は全ての状態に対して 0.1 eV を用いて計算を行った。

【結果・考察】 以前の実験より、1425 nm (**1a**)、1610 nm (**2a**) にそれぞれ TPA の第一ピークが出現し、1000 nm 付近より短波長の領域で $\sigma^{(2)}$ 値が数千 GM まで増大する結果が得られている[4]。図 2 に活性軌道空間として 10 電子 10 軌道を考慮し、基底(A_g)状態、一光子許容(B_{1u})および二光子許容(A_g)励起状態を各 4 状態ずつ考慮し状態平均した SA-CASSCF(10e,10o)波動関数に基づく SC-NEVPT2 計算による結果を示す。最初の TPA ターゲット状態は S_2 状態であり、分子 **1b** では 1170 nm 付近に、より開殻性の大きな分子 **2b** では 1425 nm 付近に対応する TPA の第一ピークが出現する。これらの計算結果は全体的に実験結果より短波長側に現れたが、スペクトルのピーク位置や強度の相対関係は良好に一致した。

式(3)より第一ピークの $\sigma^{(2)}$ 値には S_0-S_1 間および S_1-S_2 間の遷移モーメント $\mu_{S_0S_1}$, $\mu_{S_1S_2}$ が寄与するが、CASSCF 計算では y の増大に伴って $\mu_{S_1S_2}$ が増大する結果が得られた[13.7 D (**1b**) < 18.8 D (**2b**)]。これは HOMO-LUMO 二電子励起配置の寄与が S_0 において増大する(y が増大する)とともに、 S_2 においては減少するという S_0-S_2 の電子相関の連動性に起因する。同様の結果は二電子二軌道モデルに基づく valence CI 法の解析解からも得られており、実在開殻一重項分子の TPA 第一ピークに関するこの解析結果の妥当性を示唆している。また実験同様、短波長領域に $\sigma^{(2)}$ 値が増大する結果が得られたが、これはより高い TPA ターゲット状態と一光子許容の S_1 状態との二重共鳴[7]に由来することが明らかになった。以上の結果の詳細は当日報告する。

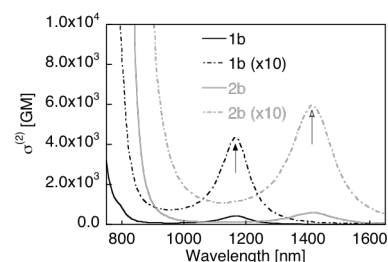


図 2. TPA スペクトルの計算結果 (1GM = $10^{30} \text{ cm}^4 \text{ s photon}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

【参考文献】[1] F. Terenziani et al., Adv. Mater. 20, 1 (2008). [2] M. Nakano et al., J. Phys. Chem. A 109, 885 (2005); Chem. Phys. Lett. 418 142 (2006); Phys. Rev. Lett. 99, 033001 (2007); J. Chem. Phys. 131, 114316 (2009). [3] T. Kubo et al., Angew. Chem. Int. Ed. 44, 6564 (2005); Org. Lett. 9, 81 (2007). [4] K. Kamada et al., Angew. Chem. Int. Ed. 46, 3544 (2007); J. Phys. Chem. Lett. 1, 937 (2010). [5] C. Lambert, Angew. Chem. Int. Ed. 50, 1756 (2011); Z. Sun et al., J. Mater. Chem. 22, 4151 (2012). [6] K. Ohta, et al., J. Chem. Phys. 124, 124303 (2006); J. Phys. Chem. A 115, 105 (2011). [7] K. Kamada et al., Chem. Phys. Lett. 372, 386 (2003).