

1P077

Push-Pull 型色素の電子供与/受容性が二光子吸収強度に与える影響の研究

(産総研ユビキタスエネルギー¹、関西学院大院理工²、仏国立リオン応用科学
院有機生物有機化学³、リオン高等師範学校化学⁴)

○徳永和也^{1,2}、鎌田賢司^{1,2}、太田浩二¹、Massin Juilen³、Sebastien Redon^{3,4}、
Chambert Stephane⁴、Bretonniere Yann³、Andraud Chantal³

Impact of the donor/acceptor strengths of push-pull type chromophore on the two-photon absorption transition intensity

(AIST¹, Kwansai Gakuin Univ.², INSA de Lyon³, ENS de Lyon⁴) ○Kazuya Tokunaga^{1,2}, Kenji Kamada^{1,2}, Koji Ohta¹, Juilen Massin³, Redon Sebastien^{3,4}, Stephane Chambert⁴, Yann Bretonniere³, Chantal Andraud³

【序】二光子吸収 (TPA) は様々な分野での応用に対する期待から、近年強い関心を寄せられており、応用に向けて大きな二光子吸収断面積 $\sigma^{(2)}$ を持つ分子の探索がなされている。その中で電子供与(D)基と受容(A)基を持つ非対称構造の push-pull 型色素の最低エネルギー遷移での $\sigma^{(2)}$ は理論的には基底状態 g と励起状態 f の間の遷移双極子モーメント μ_{fg} と遷移前後での永久双極子モーメント差 $\Delta\mu_{fg}$ を用いて

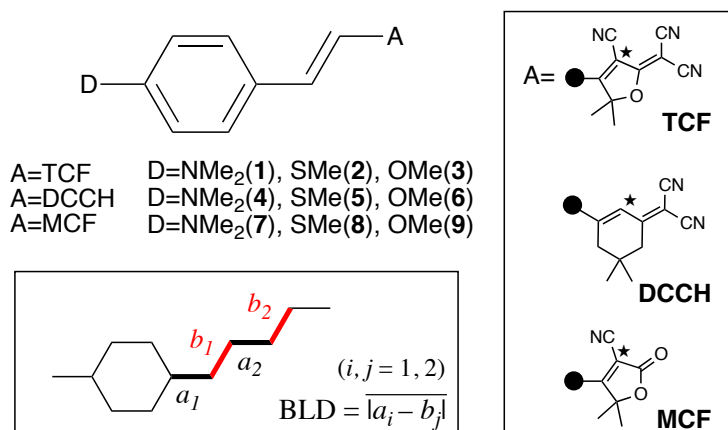
$\sigma^{(2)} \propto |\mu_{fg}|^2 |\Delta\mu_{fg}|^2 / \Gamma_{fg}$ と表される(二準位モデル、ここで Γ_{fg} は緩和定数)。しかし、D/A 強度とこれら二つのモーメントの大きさを介した $\sigma^{(2)}$ との関係は、いくつかの先行研究[1]があるものの定量的な予測を与えるレベルには至っていない。

今回、同一の骨格を持ち、系統的に D 基と A 基を変えた 9 個の push-pull 型色素(Scheme1)について、その TPA スペクトルを Z-スキャン法にて測定すると共に量子化学計算を行い、二つの双極子モーメントに基づいて D/A の強度と TPA 強度の定量的な関係を見出すことを検討した。

【実験】波長可変フェムト秒光パラメトリック増幅器を光源とする Z-スキャン法により、テトラヒドロフラン溶液中 (3–8 mM) にて TPA スペクトルの測定を行い、その最低エネルギーピークの $\sigma^{(2)}$ 値を求めた。

【量子化学計算】系の構造最適化は π 共役系が平面となるよう制限を設けた上で、Gaussian09 を用いて B3LYP/6-31G(d) レベルで行った。遷移エネルギー、および μ_{fg} 、 $\Delta\mu_{fg}$ の計算には DALTON2011 を使用し、CAM-B3LYP/6-31+G* レベルにて求めた。これらの計算

Scheme 1. Chemical structure of the molecules studied and the definition of bond length difference (BLD).



は全て気相中にて行った。

【結果・考察】 実測で得られた TPA ピークの $\sigma^{(2)}$ 値は、強い D 性を持つジメチルアミノ基と強い A 性を持つシアノ基を 3 個含む TCF 基を A 基として持つ **1** が最大の 150 GM、弱い D 性を持つメトキシ基とシアノ基を 1 個含む MCF 基を A 基として持つ **9** が最小の 12 GM と、定性的な D/A 強度差との対応が見られた。実測の $\sigma^{(2)}$ 値から Γ_{fg} を補正して得られた $|\mu_{fg}|^2 |\Delta\mu_{fg}|^2$ を理論計算から得られた値と比べると、絶対値には不一致が見られるものの実験値と計算値の間に良い相関が得られた(Fig. 1)。

D/A 強度と双極子モーメントの関係について詳しく検討する為に、 π 共役系の結合長差(BLD)が電荷の非対称性が強くなれば小さくなること[2]を用いて、BLD を D/A 強度の尺度として検討を行った。BLD の値としては構造最適化計算によって得られた π 電子系部分 (A 基の一部を含む) の平均値を用いた(Scheme 1)。この BLD の値を用いて、同じく理論計算で得られた $|\mu_{fg}|^2 |\Delta\mu_{fg}|^2$ に対してプロットを行うと (Fig. 2) BLD 値が小さく (即ち D/A 強度差が大きくなるにつれ $|\mu_{fg}|^2 |\Delta\mu_{fg}|^2$ の値が大きくなる傾向にある。このプロットは一見散らばっているように見えるが、同じ A 基を持ったもので整理すると A 基として TCF 基を持つ **1-3** と、MCF 基を持つ **7-9** がほぼ同一の負の相関に属すると捉える事が出来る。一方で A 基として DCCH 基を持つ **4-6** はそれらとは異なった位置の負の相関となる。TCF、MCF 基と DCCH 基の違いとして π 共役系の中間 (Scheme 1 における★の置換位置) におけるシアノ基の有無に着目し、**4** の DCCH 基の★の位置にシアノ基を付加したモデル分子(**4'**)についても計算を行ったところ、BLD 値は **4** よりも小さく、**1** に近い場所に位置することが分かった。この事から TCF-MCF と DCCH の系統の違いは、★位置のシアノ基の有無によって BLD 値に差を生じている為と考えられる。以上の結果から、同系統の A 基を持つ分子間では BLD 値を用いて D/A 強度、そして $|\mu_{fg}|^2 |\Delta\mu_{fg}|^2$ を介して $\sigma^{(2)}$ 値の定量的比較が可能であると考えられる。 μ_{fg} や $\Delta\mu_{fg}$ 個々の値と BLD 値の関係等詳細な計算結果については当日報告する。

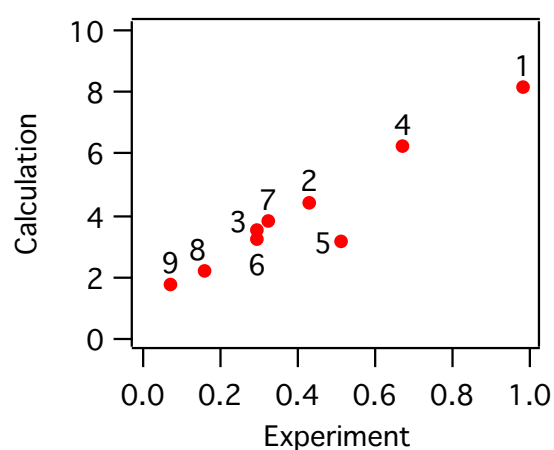


Fig. 1. Comparison of $|\mu_{fg}|^2 |\Delta\mu_{fg}|^2$ values (in $10^4 D^4$) by experiment and quantum chemical calculation.

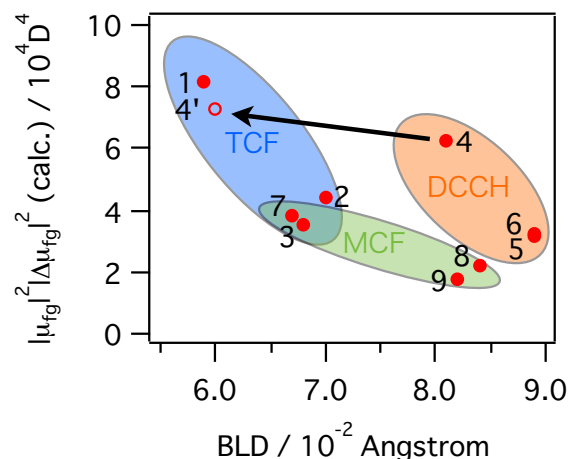


Fig. 2. Relationship between $|\mu_{fg}|^2 |\Delta\mu_{fg}|^2$ values and bond length differences (BLD's), both obtained by theoretical calculation.

[1] A. Rebane *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 4255(2011).

[2] 垣谷俊昭, 「光・物質・生命と反応 (上)」, 丸善, 1998, pp. 137-156.