

4E02

一次元開殻分子集合体の二光子遷移特性についての理論研究

(阪大院基礎工*、奈良高専・物質化学工学科**)

○岸亮平*、松下尚之*、齋藤真和*、米田京平**、中野雅由*

Theoretical study on the two-photon transition properties of
open-shell one-dimensional molecular aggregates

(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ. *,

Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Nara College**)

○Ryohei Kishi*, Naoyuki Matsushita*, Michika Saito*, Kyohei Yoneda**, Masayoshi
Nakano*

【序】近年、光機能材料の設計指針として分子の開殻性に注目が集まっている。我々はこれまでに、開殻分子系のジラジカル因子 y と電子励起特性の相関関係を理論的に明らかにし、開殻性に基づく三次非線形光学 (NLO) 物質の新規設計指針を構築してきた¹⁾。これらの予測は実在の縮環開殻ジフェナレニル分子 (IDPL)²⁾における二光子吸収特性の著しい増大という実験結果により実証された³⁾。一方、開殻分子からなる分子集合系においては、共有結合的分子間相互作用⁴⁾における開殻性と光応答との関係も興味深い。近年我々は、フェナレニルラジカルの π スタック型集合体において面間距離 R に対する y と静的 γ 値の依存性を議論し、中間の y を示す R の領域において静的第二超分極率 (γ) が著しく増大することを理論的に予測した⁵⁾。本研究では、これら開殻分子集合体における共鳴三次 NLO 効果の一種である二光子吸収 (TPA) 特性を、励起状態計算に基づく励起エネルギー、遷移モーメントと仮想遷移過程の解析から議論する。



図 1. フェナレニル多量体の構造 (d, d_1, d_2 は面間距離)

【計算】モノラジカル種であるフェナレニルのダイマーおよびテトラマーを検討した (図 1)。構造は単体フェナレニル分子を UB3LYP/6-31G*法により構造最適化し、アンチ型に配向させ面間距離を変化させた構造を用いた。一重項基底および励起状態の波動関数は、フェナレニルの SOMO から構成される活性軌道空間 (CAS(2e,2o)および CAS(4e,4o)) を考慮した状態平均(SA-)CASSCF/6-31G*レベルで求め、励起エネルギーは XMCQDPT2 法により算出した。次に、ダイマーでは 3 個、テトラマーでは 10 個の SA-CASSCF 状態を用いて、2 次摂動論に基づく次式

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

により二光子吸収断面積 $\sigma^{(2)}$ を算出した。ここで $M_{fg}^{(2)}$ は二光子遷移行列要素であり、

$$\left\langle \left| M_{fg}^{(2)} \right|^2 \right\rangle = \frac{1}{15} \sum_{\beta} \sum_{\alpha}^{x,y,z,x,y,z} (M_{\alpha\alpha} M_{\beta\beta}^* + 2M_{\alpha\beta} M_{\alpha\beta}^*), \quad M_{\alpha\beta} = \frac{1}{2\hbar} \sum_k \left[\frac{\langle f | \mu_{\alpha} | k \rangle \langle k | \mu_{\beta} | g \rangle}{\omega_{kg} - \omega - i\Gamma_{kg}} + \frac{\langle f | \mu_{\beta} | k \rangle \langle k | \mu_{\alpha} | g \rangle}{\omega_{kg} - \omega - i\Gamma_{kg}} \right] \quad (2)$$

である。 g, k, f はそれぞれ摂動論の始状態、中間状態、終状態を表し、 μ は遷移双極子演算子を、 $\hbar\omega_{ng}$ は状態 n の励起エネルギーを表す。 $g(\omega)$ はスペクトル形状関数であり、 Γ_{ng} は線幅を表す。本研究では $\Gamma_{ng} = 0.1$ eV、媒質の屈折率は $n = 1$ とした。

【結果】 図2にダイマーにおける TPA スペクトルの面間距離依存性を示す ($1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s photon}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$)。距離 d が短くなるにつれて、ピーク位置の短波長シフトおよび、ピーク強度の増強が得られた。得られた $\sigma^{(2)}$ のピーク値 (\sim 数百 GM) は縮環共役型ジフェナレニル化合物 (IDPL) の第一ピーク値³⁾とも比較可能な値である。本系では長軸方向の分子サイズが小さいにも関わらず、二光子共鳴条件 ($\omega = \omega_{fg}/2$) で大きな $\sigma^{(2)}$ を示しているが、これには式(1)中の ω^2 の寄与が関係していると考えられる。 $\sigma^{(2)}$ の増大のためにはサイズの大きな共役分子系で遷移モーメントを増大させる設計が知られているが、一般に共役長の増大により励起エネルギーが低下し、ピーク値で ω_{fg}^2 が小さくなるため、 $\sigma^{(2)}$ を小さくする効果もある。一方、本開殻分子集合系では励起エネルギーの低下が小さく、かつ中間の開殻性に起因した励起状態間の遷移モーメント増大により、 $M_{fg}^{(2)}$ が増大し、大きな $\sigma^{(2)}$ が見込まれる。 d の減少に伴うピーク値増大も同様に ω_{fg}^2 の増大で説明できる。これらの結果は、静的 γ 値に比べて小さな開殻因子領域で TPA ピークの増大が顕著になるという以前の結果とも一致する⁵⁾。 $M_{fg}^{(2)}$ が更に大きなテトラマー系においては、ダイマー系よりもさらに1桁以上の $\sigma^{(2)}$ の増大が予想され (図3)、特に結合交替のないテトラマー系において $\sigma^{(2)}$ の増大が顕著であった。講演では、閉殻分子の集合系との比較や、系の各状態の電子構造と二光子遷移過程との関係の解析についても議論する予定である。

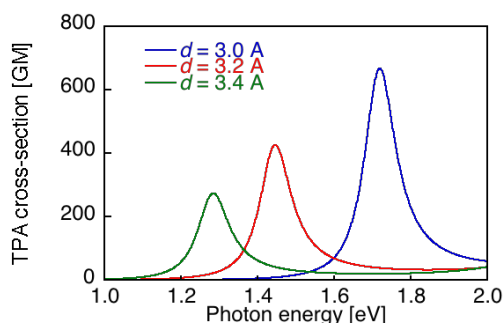


図2. ダイマーの TPA スペクトル

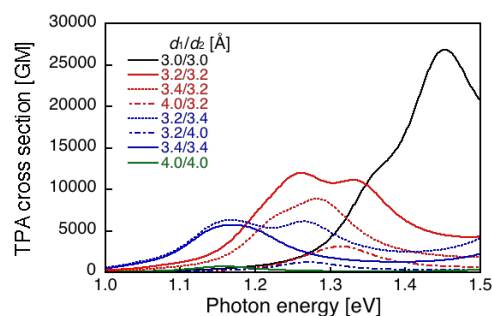


図3. テトラマーの TPA スペクトル

【参考文献】 1) M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **125**, 0741113-1-9 (2006); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001-1-4 (2007). 2) T. Kubo et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6564-6568 (2005). 3) K. Kamada et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 3544-3546 (2007). 4) K. Goto et al., *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1619-1620 (1999). S. Suzuki et al., *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2530-2531 (2006). Z. Mou et al., *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 18009-18022. (2014). 5) K. Yoneda et al., *Chem.-Eur. J.* **35**, 11129-11136 (2014). 5) M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **131**, 114316-1-7 (2009).