

## 2P125

### 光カチオン重合開始剤の量子化学計算による二光子吸収特性の予測と実測との対比

(旭化成\*, 産総研\*\*) ○高橋 利明\*, 鎌田 賢司\*\*

### Comparison between Theoretical Calculation and Experiment of Two-photon Absorption Properties of Photo Cationic Polymerization Initiators

(Asahi Kasei\*, AIST\*\*) ○Toshiaki Takahashi\*, Kenji Kamada\*\*

#### 【序論】

二光子吸収は、高い光強度の下で二個の光子が同時吸収される現象で、一光子では吸収の起こらない長波長の光により分子の空間選択的な励起が可能となることから、三次元空間でのイメージング、高感度蛍光分析、光線力学療法、三次元微細光造形など様々な用途が期待される。例えば、光学部材として光を制御するために盛んに研究されているメタマテリアルやフォトニック結晶などの波長以下の構造を加工するには、二光子吸収による三次元微細光造形が有効な手段の一つとなると考えられる。また他にもマイクロマシンなど微細構造の加工への展開も考えられる。二光子吸収による光造形の活用には、効率的に二光子吸収によって光重合できる感光性材料が重要になると考えられる。このような二光子吸収材料開発のための分子設計において、比較的lowコストな計算により二光子吸収特性を予測することが可能になれば、開発の加速に繋がれると考えられる。そこで、本検討では、光カチオン重合開始剤分子を対象に、どの程度の予測が可能かを明らかにすることを目的とし、Z-Scan<sup>[1]</sup>法による実測と量子化学計算による予測を比較して計算条件の検討を行った。

#### 【検討】

図1に示すトリアジン系光カチオン重合開始剤分子のジクロロメタン溶液における二光子吸収断面積を Z-Scan 法を用いて実測した。量子化学計算では Gaussian09 Rev.D を用いて、表1に示す観点で計算条件を変えながら二光子吸収断面積を計算し、その結果と実測を比較して計算条件の検討を行った。

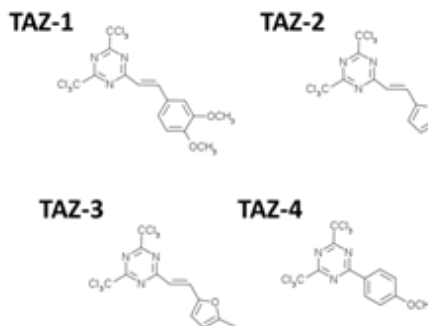


図1. トリアジン系光カチオン重合開始剤

表 1. 計算条件検討の観点

---

汎関数 : B3LYP、 $\omega$ B97XD、CAM-B3LYP
基底関数 : 6-31G(d)、6-31+G(d,p)、cc-pVDZ、aug-cc-pVDZ
溶媒効果 : 真空、連続誘電体近似
励起状態準位数 : $\leq 40$

---

【結果と考察】

実測により得られた二光子吸収断面積のスペクトルを図 2 に示す。強度の大小関係は TAZ-1 > 3 > 2 > 4 であり、ピーク波長は TAZ-3 > 1  $\approx$  2 > 4 である。B3LYP/6-31G(d)(真空、20 励起準位)の条件における計算で得られた二光子吸収断面積を図 3 に示す。TAZ-2,3 ではピークが得られず、予測として使うには精度が不十分であることがわかる。

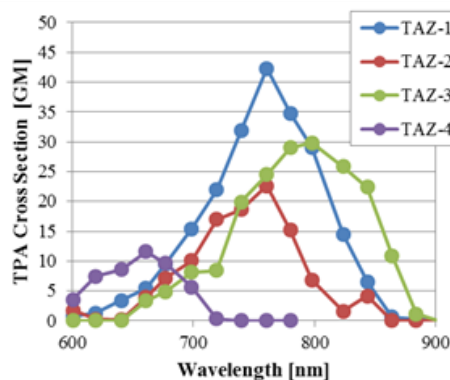


図 2. 二光子吸収断面積の実測

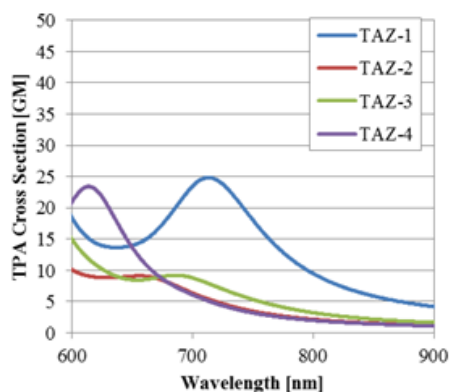


図 3. 二光子吸収断面積の計算 (B3LYP/6-31G(d))

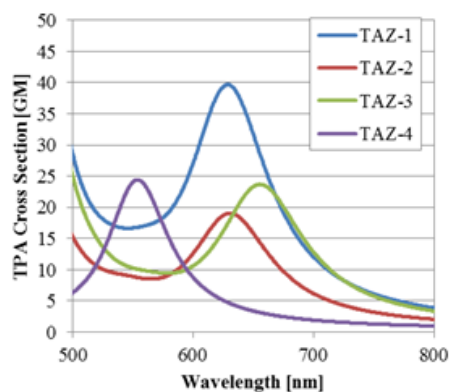


図 4. 二光子吸収断面積の計算 (CAM-B3LYP/6-31+G(d,p))

続いて、CAM-B3LYP/6-31+G(d,p)(真空、20 励起準位)での結果を図 4 に示す。いずれの分子も二光子吸収断面積のスペクトルにピークが得られ、ピーク波長の相対関係も実測に近い。比較的低コストな計算でも汎関数を変えることで精度向上できることが確認できた。ただし、ピーク波長の領域が 100 nm 程度短く見積もられ、強度に関しても TAZ-4 が大きく見積もられている。当日は、溶媒効果および励起状態の準位数を変えた場合の効果を合わせて発表を行う。

【参考文献】

[1] K. Kamada, K. Matsunaga, A. Yoshino, and K. Ohta, *J. Opt. Soc. Am. B*, **2003**, 20, 529