

シクロパラフェニレンの二光子吸収特性と 励起状態の構造緩和の理論研究

¹阪大院基礎工, ²京大化研

○西垣佑亮¹, 岸亮平¹, 松井啓史¹, 永海貴識¹, 山根正暉¹, 茅原栄一², 山子茂²,
中野雅由¹

Theoretical study on two-photon absorption properties and structural relaxations in excited states of cycloparaphenylenes

○Yusuke Nishigaki¹, Ryohei Kishi¹, Hiroshi Matsui¹, Takanori Nagami¹,
Masaki Yamane¹, Eiichi Kayahara², Shigeru Yamago², Masayoshi Nakano¹

¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

²Institute for Chemical Research, Kyoto University, Japan

【Abstract】 Cycloparaphenylene (CPP) is a typical example of cyclic π -conjugated compounds and has attracted much attention not only as a constituent unit of C₆₀ and carbon nanotubes, but also as a functional material for optoelectronics, luminescence, and nonlinear optics. Recent theoretical and experimental studies on the dynamics starting from the low-lying one-photon absorption state have elucidated the contribution of structural relaxation to the emission process. Meanwhile, relaxation process starting from the higher-lying two-photon absorption (TPA) state is of great interest as well, though their structural relaxation processes have not been clarified yet. In this study, we investigate the TPA properties of [8]CPP and discuss the structural relaxation of the TPA target state by the excited state geometry optimization. In the TPA target state, particular dihedral angles are found to decrease as a result of the structural planarization of part of the ring.

【序】 シクロパラフェニレン ([*n*]CPP, *n*: 共役するベンゼン環の個数) は各ベンゼン環のパラ位で複数のベンゼンが環状に連結した構造を持つ環状 π 共役化合物の代表例である(Fig. 1) [1]。CPP はその環状構造ゆえに、*n* の増大につれて HOMO-LUMO ギャップが増大するなど、平面 π 共役系とは異なった興味深い物性を示し、C₆₀ やカーボンナノチューブの構成単位としてだけでなく、光エレクトロニクスや発光材料、非線形光学などの分野でも大きな注目を集めている[2-4]。近年、CPP の一光子吸収状態を出発とする励起状態ダイナミクスの研究により、光励起から発光に至る過程における構造緩和の寄与が解明された[5]。一方、より高いエネルギー準位である二光子吸収状態を出発点とする緩和過程は、実験的にも理論的にも興味深いが、未だ解明されていない。そこで、本研究ではまず[8]CPP の二光子吸収特性について検討し、励起状態の構造最適化により、二光子吸収状態の構造緩和について議論する。

【方法】 [8]CPP について CAMB3LYP/6-31G*レベルで基底状態 S₀ について構造最適化を行った。次に S₁₀ までの状態についての一光子および二光子吸収特性を、DALTON2016 を用いて TD-CAMB3LYP/6-31G*レベルで算

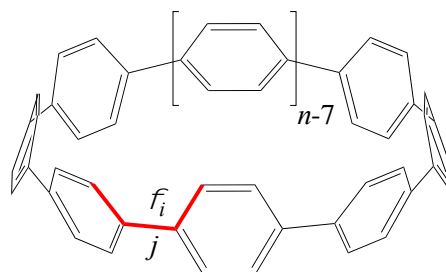


Fig 1. Structure of [*n*]CPP (*n* ≥ 8).

出した。さらに、二光子吸収のターゲット状態について、励起状態の構造最適化を TD-CAMB3LYP/6-31G*レベルで行った。構造最適化については Gaussian 09 を用いて行った。すべての計算で溶媒効果 (THF 溶媒) を IEF-PCM 法により考慮した。

【結果・考察】 [8]CPP の S_4 までの状態の一光子および二光子吸収特性を Table 1 に示す。 S_1 は振動子強度が 0 であることから、一光子禁制状態である。また、この状態に対する二光子吸収断面積 $\sigma^{(2)}$ は、本研究で採用したレベルの計算ではほぼ 0 となった。 S_2 と S_3 は振動子強度が有限値であり、二重に縮重した一光子許容状態である。 S_4 も S_1 と同じく一光子禁制状態であるが、より大きな $\sigma^{(2)}$ 値を示すことがわかった。そこで本研究では、 S_4 を二光子吸収ターゲット状態として構造最適化を行い、構造緩和の検討を行った。

S_0 と S_4 の最適化された構造における各ベンゼン環の二面角を Fig. 2 に示す。この結果より、 S_0 では約 31° と分子全体でほぼ均一な二面角を持つことがわかった。一方、 S_4 では、局所的に二面角が小さな部分が生じることがわかった。次に、Fig. 3 にリンカー部分の結合長の変化を示す。これより、 S_0 ではほぼ一定値を示すが、 S_4 では二面角が小さくなっている部分でリンカー部分の結合長が短くなっており、キノイド型の共鳴構造の寄与が大きくなると考えられる。以上の解析により、[8]CPP の二光子吸収ターゲット状態 S_4 では、構造緩和により環の一部で平面性が少し高くなった構造を有することが明らかになった。他の励起状態の緩和過程との比較は当日報告する。

Table 1. Excitation energies E_f , oscillator strengths, two-photon absorption cross-sections $\sigma^{(2)}(E_f/2)$, and excitation amplitudes of [8]CPP (1 GM = 10^{-50} cm⁴ s photon⁻¹).

State	E_f [eV]	Oscillator strength	$\sigma^{(2)}(E_f/2)$ [GM]	Excitation amplitudes	
S_1	3.592	0.000	0.00	HOMO→LUMO	0.597
S_2	4.154	1.833	0.00	HOMO-1→LUMO	0.467
				HOMO→LUMO+1	0.467
S_3	4.154	1.833	0.00	HOMO-2→LUMO	0.467
				HOMO→LUMO+2	0.467
S_4	4.714	0.000	5.75	HOMO→LUMO+3	0.421

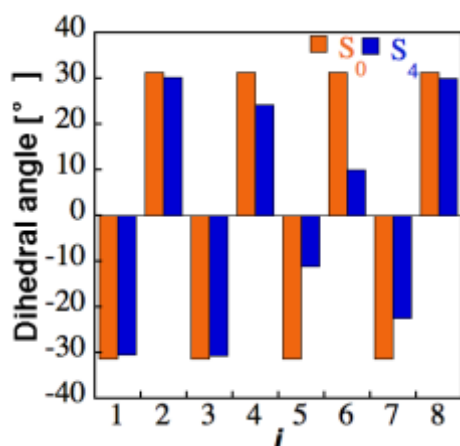


Fig 2. Dihedral angles of [8]CPP

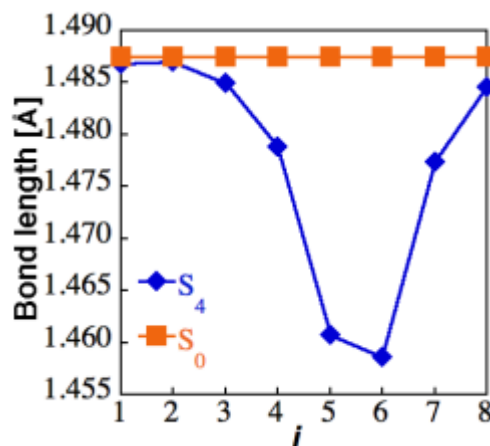


Fig 3. Bond lengths of each linked bond of [8]CPP

【参考文献】

- [1] R. Jasti *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 17646 (2008).
- [2] T. Iwamoto *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 8354 (2011).
- [3] Y. Segawa *et al.* *Org. Biomol. Chem.* **10**, 5979 (2012).
- [4] K. Ohta *et al.* 5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry, Pia-41 (2013).
- [5] L. Adamska *et al.* *Nano. Lett.* **14**, 6539 (2014).