

光学スイッチ設計に向けたビオロゲン含有ポリマーの フォトエレクトロクロミズムに関する量子化学的研究

九大院総理工

○石本晃佑, 折本裕一, 青木百合子

Theoretical study of photo-induced electrochromic reaction in viologen-based polymer for designing optical switch

○Kosuke Ishimoto, Yuuichi Orimoto, Yuriko Aoki

Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Japan

【Abstract】 Viologen(V)-based polymer was proposed as a candidate material for telecommunication system. Laser induced quick and large absorption change of the polymer was observed in near-infrared (NIR) region, and was considered to attribute to photo-induced ion-pair charge transfer (IPCT)^{[1][2]}. To clarify the mechanism, we theoretically examined viologen derivatives and its salt with counter ions by time-dependent density functional theory (TD-DFT) for calculating absorption spectrum. All the models with counter ions were found to show NIR absorption coming from excitations from ions to molecule. The importance of counter ions can be concluded from the fact that the NIR peak disappeared for a system without ions. To simulate laser induced IPCT, geometry optimization was performed to stabilize the excitation corresponding to laser wavelength. The structure of V was found to change from twisted to planar form by the optimization. Simultaneously, the result showed IPCT from ions to molecule and red-shift of NIR absorption probably due to twisted \rightarrow planar change. By comparing with biphenyl(BP) salt, it was found that V and BP have different properties regarding NIR peak position, transition components in excitation, and polarization between ions and molecule.

【序】 情報化社会の発達とともに光通信の高性能化（高速化、広帯域化）が急務となっている。特に光スイッチ材料としてレーザー光による吸光度制御(フォトエレクトロクロミズム)が可能なビオロゲン含有高分子 Polymeric 2,7-bis(4-pyridiniumyl) fluorene(PFV) (Fig.1)が提唱され^{[1][2]}、カウンターイオン(X⁻)との塩(PFV²⁺(X⁻)₂)のレーザー励起により通信波長域である近赤外の1400nm、1800nm付近に吸収が発現し、その変化は100フェムト秒オーダーであることが知られている。光照射によるイオン対間電荷移動(IPCT)が引き起こす π 電子の非局在化が吸光度変化の原因と説明されているが(Fig.2)、そのメカニズムは不明であり、性能向上に向けた今後の材料設計にはミクロな視点での機構解明が必要である。高分子PFVの構成要素であるビオロゲン(V)は光励起によるIPCTを起こすことが知られており^[2]、PFVとともにVやX⁻等構成要素の個々の役割も系統的に調べていく。

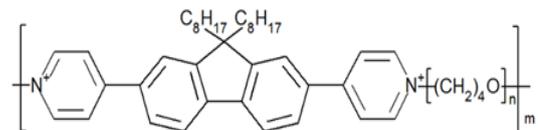


Fig.1. Molecular structure of PFV²⁺

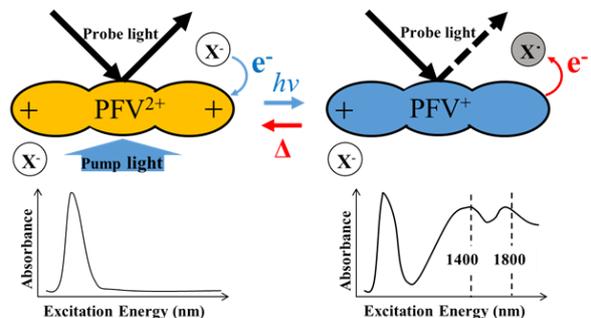


Fig.2. Schematic representation of photo-induced electrochromic reaction and change in absorption spectrum.

【方法】 構造最適化は R(O)HF レベル、吸収スペクトルは B3LYP 汎関数を用いた TD-DFT 法により計算した。基底関数系はヨウ素原子(I)のみ LanL2DZ を適用し、他の軽元素には 6-31G(d)を用いた。

【結果・考察】 PFV のモデルとしてフルオレン(F)とエーテル鎖(E)を含む V 誘導体(FVE)と実験^[1]で使用されたテトラフェニルボラン (TPB) の塩 $FVE^{2+}(TPB)_2$ (Fig.3(a))を調べたところ、TPB から FV 部への遷移係数を持つ近赤外吸収が 1547nm に見られた(Fig.4)。

カウンターイオンの効果を調べるため、ヨウ素 I との塩 $FVE^{2+}(I)_2$ (Fig.3(b))も調べると、I から FV への遷移を示す 1216nm の吸収が見られた^[3](Fig.5)。TPB に比べると短波長側にシフトしているが遷移係数の特徴から同種の近赤外吸収と判断できる。別途 X を含まないモデル計算から近赤外域の吸収が消失することが分かっており、カウンターイオン X が近赤外吸収の発現に必須であると考えられる。各モデルの電荷分布は、 $FVE^{2+}(TPB)_2$ では[電荷 TPB(1):-0.64/TPB(2):-0.78, FVE:+1.42]、 $FVE^{2+}(I)_2$ では[電荷 I(1):-0.82/I(2):-0.83, FVE:+1.65]となり、分子本体と X の間で同程度の分極を示すことも分かった。以降計算コストを抑えるため X = I として解析を行った。PFV の構成要素である V の誘導体メチルピオロゲン(MV)(Fig.3(c))、及び窒素を炭素に置き換えたジメチルピフェニル(DMBP)(Fig.3(d))を調べると、 $MV^{2+}(I)_2$ では 1811nm (Fig.6)、 $DMBP^{2+}(I)_2$ では 1212nm に、X から MV/BP への遷移に対応する近赤外吸収が見られた。また、レーザー光(400 nm)^[1]に相当する励起の遷移先が、 $MV^{2+}(I)_2$ では LUMO、 $DMBP^{2+}(I)_2$ では LUMO+1 と異なること、さらに電荷分布は $MV^{2+}(I)_2$ [電荷 I:-0.82, MV:+1.64]、 $DMBP^{2+}(I)_2$ [電荷 I:-0.28, MBP:+0.56]のように DMBP の方が分子と X 間の分極が小さいことなど、BP と V は異なる特徴を持つことが分かった。

次に、レーザー励起が分子構造・吸収特性に与える影響をシミュレートするため、 $MV^{2+}(I)_2$ に対して実験のレーザー光(400nm)に近い波長の励起 $V(b_{2g} \rightarrow b_{3u})$ (Fig.6)を安定化させるよう TD-DFT で構造最適化を行った。その結果から分子本体(MV)の電荷が +1.52(基底状態構造(GS)) \rightarrow +1.34(励起状態構造(ES))と変化量は小さいものの分子本体および X がともに中性に近づく IPCT が見られ、さらに 2 つのピリジニウム環 (Fig.3(e))の間のねじれ角が $22.4^\circ \rightarrow 0.0^\circ$ と平面化を起こした。また近赤外吸収 $I \rightarrow V(b_{3u})$ が 1811nm(GS) \rightarrow 1929nm(ES)と長波長シフトし、平面化による π 電子の非局在化との関連性が示唆される。今後、固体中を想定し隣接高分子鎖との相互作用も考慮した解析などを行い、さらにメカニズム解明を進めていく。

【参考文献】

[1] T. Nagamura, Y. Nagai, A. Furube, S. Murata: Appl. Phys. Lett., **3444**, 85 (2007) [2] F. Ito, T. Nagamura: J. Photochem. Photobiol. C., **185**, 8 (2007) [3] Y. Orimoto, K. Ishimoto, Y. Aoki: J. Phys. Chem. C., **122**, 4546 (2018)

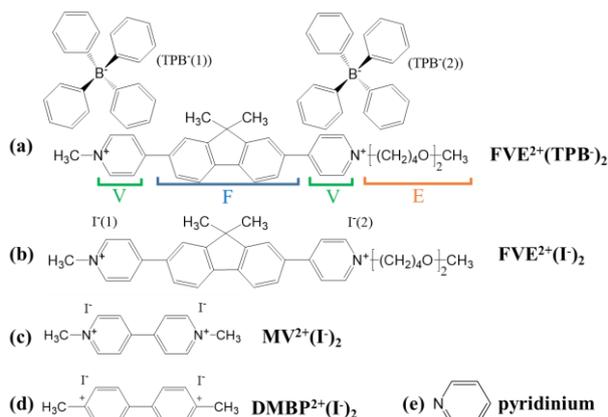


Fig.3. Model molecules for the calculations.

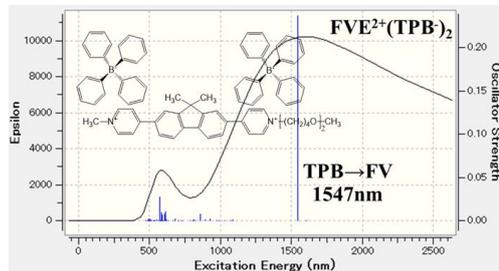


Fig.4. Absorption spectra of $FVE^{2+}(TPB)_2$.

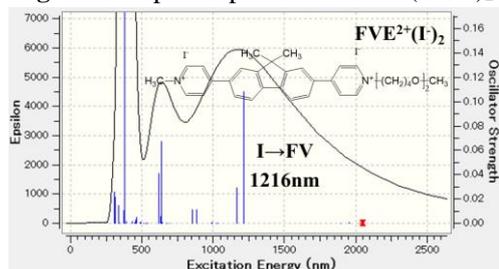


Fig.5. Absorption spectra of $FVE^{2+}(I)_2$.

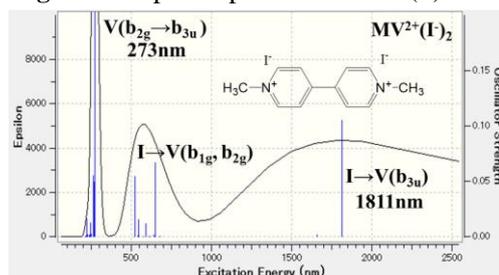


Fig.6. Absorption spectra of $MV^{2+}(I)_2$