

一次元共役ポルフィリンアレイの三次非線形光学特性に関する理論的研究

(新日鐵先端研^a・北九市大国際環境工^b・京大院理^c・京大院工^d)○松崎洋市^a・野上敦嗣^b・津田明彦^c・大須賀篤弘^c・田中一義^d

【序】近年、ポルフィリンを構成ユニットとする様々な超分子が合成されており、それらの電子・光物性の基礎研究が進む中で、従来の有機分子には見られない興味深い性質が明らかになりつつある。図1の共役型ポルフィリンアレイはその一例であり、特に三重連結型のポルフィリンテープ **Tn** の場合、12 量体 (**T12**) の極大吸収波長が $2.8\mu\text{m}$ にも達し、この分子サイズでは吸収波長が飽和する傾向はほとんど見られない[1]。これは、**Tn** の π 共役が著しく発達していること、即ち Effective Conjugation Length (ECL)が極めて長いことを意味する。以前我々はこの系に PPP 分子軌道計算を適用し、ポルフィリン環同士の三重連結が LUMO の著しい非極在化をもたらすことや、上記吸収に対応する励起状態はモノマーの Q-band に由来するものの、ユニット数の増加とともに一般的な共役高分子の最低許容遷移と同様の電荷移動型励起子の性格を示すことを明らかにした[2]。

今回、我々は共役型ポルフィリンアレイの3次非線形光学特性に興味を持ち、理論計算により **Tn** や **Dn** の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の予測を行った。よく知られているように、共役分子の $\chi^{(3)}$ はそれらの ECL に強く依存する。Flytzanis らは結合交替 polyacetylene (PA) に Hückel 理論を適用し、

$$\chi^{(3)} \sim N_d^6 \quad (N_d=1/\delta, \delta \text{ は結合交替パラメータ}) \quad (1)$$

という関係を導出している。さらに、このモデルでは $L_d \sim 1/E_g$ が成り立つことより

$$\chi^{(3)} \sim 1/E_g^6 \quad (E_g: \text{HOMO-LUMO ギャップ}) \quad (2)$$

というスケール則が得られている[3]。**Yn** については非共鳴条件下の DFWM による $\chi^{(3)}$ が測定されており、その値は既存の有機化合物中で最大である[4]。**Yn** ポリマーの $\lambda_{\text{max}}=850\text{nm}$ と **T12** の $\lambda_{\text{max}}=2829\text{nm}$ を(2)式の E_g に単純に当てはめると、**Tn** の $\chi^{(3)}$ は **Yn** の 1300 倍以上という、さらに飛躍的な増大が予想される。本研究では、電子間相互作用を考慮した理論によりポルフィリンアレイの3次超分極率 γ を計算し、分子構造と非線形光学特性の関係を明らかにする。さらに、(1)、(2)式に相当するスケール則をもとに、これら新規化合物群の従来の一次元共役分子に対する位置付けを議論する。

【計算方法】PPP 近似の CPHF 法により最大 30 量体までの3次超分極率 γ を計算した。また、2 量体までは ab initio 法 (HF、MP2) と B3LYP 法による計算も行った (但し、MP2 は HF 解の不安定性に由来すると思われる奇妙な結果が **Y1** で認められたため 2 量体には適用しなかった)。実験では **Y1** から **Y2** への γ の増大率が 76 と報告されている。計算によるこの値は、B3LYP/6-31G*では 217 となり、指摘されている密度汎関数法の問題がこの場合でも見られたが、PPP では 46、HF/6-31G*では 96 と良い一致が得られた。また、2 量体相互の γ の比較においても、PPP は HF/6-31G*と概ね一致

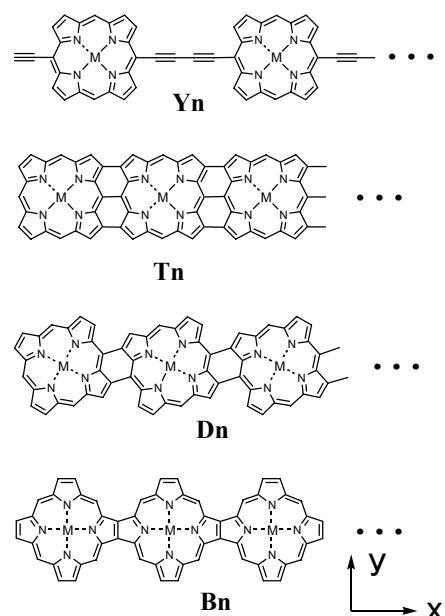


図1 共役ポルフィリンアレイの分子構造

する結果を与えたので、ポルフィリンアレイの計算には PPP-CPHF 法を適用し、 γ の支配的成分である γ_{xxxx} の計算を行った（以下、 γ_{xxxx} を単に γ と記す）。

【結果】**Yn** と **Tn** の場合を例に、 γ/n と n （ポルフィリン環の数）の関係を図 2 に示す。**Yn** の場合、PPP 計算は実測の傾向をよく再現しており、 γ/n は 15 量体程度でほぼ飽和することがわかる。それに対し、**Tn** の γ/n はなかなか飽和せず、30 量体でも明らかに増大し続けている。図中矢印で示すように、 γ/n の曲線には変曲点 n_s ($d[\gamma/n]/dn$ の極大点) が存在し、 n が n_s を越えたところから γ/n の飽和が始まる。このような特徴は他の共役系にもあてはまるので、

我々は n_s を γ/n の鎖長依存性に基づく ECL の目安とすることにした。また、結合交替 **PA** について今回の方法で n_s を評価した結果、現実的な結合交替の範囲内 ($1 \leq \delta \leq 0.07$) で(1)式の N_d にほぼ比例することがわかったので、 n_s は N_d の一般化とみることもできる。以下では従来の共役高分子も含めて $\chi^{(3)}$ を比較するため、 γ/n の代わりに γ/L_x (L_x : 長軸方向の分子長) に注目し、それらの外挿により求めた無限長ポリマーの γ/L_x について議論する。それらの値を L_s (n_s に相当する分子長) と E_g^{-1} に対してプロットしたのが図 3(a)、(b)であり、図中で fitting した直線の勾配が今回の理論による $\chi^{(3)}$ のスケール則を表している。いずれも電子間相互作用の影響により Hückel 理論とは異なる結果であるが、実験による $\chi^{(3)} - \lambda_{\max}$ プロットからも 6 以上の勾配が得られている。図 3(b)において、共役ポルフィリンアレイは従来の共役高分子 (**PS**、**PDA**、**PPV**、**PA**) のほぼ延長上に位置することから、それらの一次元的な電子構造が示唆され、先に述べた **Tn** における Q-band 励起状態の性格とも合致する。また、図 3(b)では **Tn** が直線からはずれているが、これは ECL の影響が E_g より γ に対してより強いためと考えられる。なお、当日はキノイド型ダイマーの *ab initio* 計算についても報告する予定である。

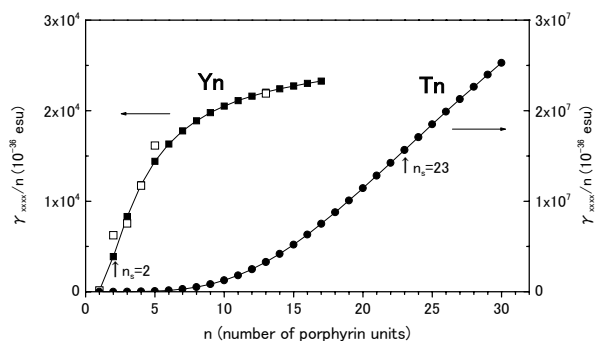


図2 PPP-CPHF計算による γ_{xxxx}/n と n の関係
(□はY1の値が計算値と一致する様にスケールした実測値)

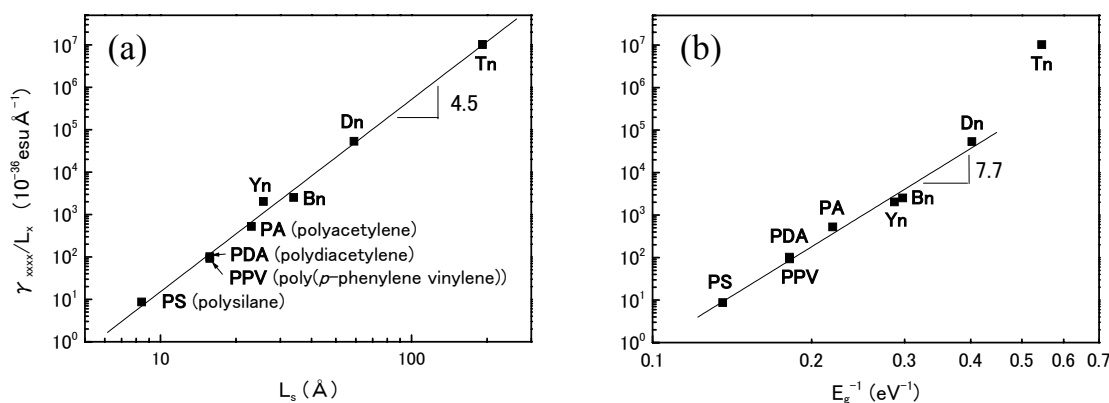


図3 PPP-CPHF計算に基づくマスタープロット: $\gamma_{xxxx}/L_x (\sim \chi^{(3)})$ のスケール則を示す。

【文献】 [1]A. Tsuda and A. Osuka, *Science*, **293**, 79 (2001). [2]H. S. Cho, D. H. Jeong, S. Cho, D. Kim, Y. Matsuzaki, K. Tanaka, A. Tsuda, and A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14642 (2002). [3]G. P. Agrawal, and C. Flytzanis, *Chem. Phys. Lett.*, **44**, 366 (1976). [4]S. M. Kuebler, R. G. Denning, and H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 339 (2000).