

共役ポルフィリンダイマーの2光子吸収に関する理論的研究

(新日鐵先端研¹・北九市大国際環境工²) ○松崎洋市¹・野上敦嗣²

【序】ポルフィリン同士を一次元的に連結した超分子は、従来の π 共役高分子を超える電氣的・光学的特性を示すことから、新しいクラスの共役高分子として注目を集めている。3次非線形光学応答についても、最近特に2光子吸収性能が調べられ、図1のダイマーは、いずれも有機分子の中では最大級の2光子吸収断面積 $\sigma^{(2)}$ を持つことが明らかとなっている。これらを基本とする分子設計の観点と、これら新規 π 共役系の電子構造への理解を深めるためにも、巨大2光子吸収の発現機構に興味を持たれる。Drobizhevら[1]は、**Y2**の2光子吸収スペクトルを $\hbar\omega < Q_x$ (最低1光子遷移)の領域で測定し、図1に示す励起準位に強い2光子共鳴を確認した($\sigma^{(2)}$ 極大値 9100 GM)。彼らは Q_x を中間状態とする3準位モデルにより、**Y2**及び類似化合物の $\sigma^{(2)}$ 値を整理できることを示し、さらに、観測された2光子状態は、 Q_x からの遷移強度が非常に大きいこと等から、一次元共役系に特徴的な mA_g 状態(最低1光子励起からの遷移強度が集中する状態)に相当すると推定している。即ち、共役高分子の励起構造に対する一般的描像が、**Y2**型の高分子にも当てはまることが強く示唆される。一方、**T2**についても $\hbar\omega < Q_x$ の領域に2光子共鳴が確認され(図1)、 $\sigma^{(2)}$ 極大値(11400 GM)は**Y2**よりやや大きな値が報告されている[2]。しかし、**T2**の2光子吸収機構に対する詳細な解析は未だ行われていない。そこで本研究では、SAC-CI general-R法による**Y2**と**T2**の2光子励起状態の帰属をまず行い、一般的な一次元共役系との類似性の観点から、両者の2光子吸収機構を検討した。

【計算方法】全ての計算はGaussian03で行った。**Y2**と**T2**の分子構造は D_{2h} 対称性を仮定し、B3LYP/6-31G*レベルで最適化した。SAC-CI general-R計算はD95V基底関数を用い、配置選択のエネルギー閾値は $\lambda_g = 1 \times 10^{-5}$ 、 $\lambda_e = 5 \times 10^{-7}$ a.u.、3,4電子励起演算子の生成とunlinked積分に関する閾値はdefaultよりきつくした。1光子許容の B_{2u} 、 B_{3u} 状態は各10個、2光子許容の A_g 励起状態は20個の解を求めた。

【結果と考察】**Y2**と**T2**について、主要励起状態のSAC-CI計算による帰属を図1に示す。

(1光子励起状態) いずれの場合もB-bandの励起エネルギーは実験値より高く、SD-R計算[3]と同様、**T2**の Q_x はかなり低く出ている。これらの点は、SAC-CIやEOM-CCタイプの理論はモノマーの $Q-B$ ギャップを過大評価する傾向があり、それが一因と考えられる。

(2光子励起状態) 支配的な中間状態と考えられる Q_x ($1B_{3u}$)と A_g 励起状態間の遷移モーメントを計算した。**Y2**の場合(図2左)、 Q_x からの遷移強度は $3A_g$ に集中しており、巨大2光子吸収は明確に $3A_g$ へ帰属できる。また、この状態はほぼ1電子励起で記述され、モノマーユニット間の対称的な電荷移動励起(CT)であることが分かった。以上の点は、一次元共役系の一般的特徴と一致する。さらにその類似性から、ほぼ完全に2電子励起の $10A_g$ は、各ユニットの一重項励起子が結合したbiexciton状態の可能性が示唆される。一方、**T2**の状況(図2右)は**Y2**とはかなり異なっており、観測された2光子共鳴の近傍では $2A_g$ と $3A_g$ (いずれも1電子励起メイン)に強度が分散し、高エネルギー側の $8A_g$ (2電子励起の寄与大)への遷移強度が最大である。Norman

ら[4]の知見をこの系に適用すると、 $2A_g$ と $3A_g$ への強度分散は **T2** では一次元的性格がまだ弱いことの反映で、ユニット数が増えれば $3A_g$ に集約すると予想される。ここでは、実験と同様 B_x に近接する $3A_g$ を観測された2光子状態と帰属した。3準位モデルによる $\sigma^{(2)}$

$$\sigma_{0 \rightarrow 3A_g}^{(2)} \propto \frac{\langle 0 | \mu_x | Q_x \rangle^2 \langle Q_x | \mu_x | 3A_g \rangle^2}{\Delta^2 \Gamma_{3A_g}}$$

を、図1に示す SAC-CI 計算の遷移モーメントと実測の detuning (Δ) で評価すると ($3A_g$ の broadening Γ は等しいと仮定)、 $\mathbf{T2}/\mathbf{Y2} = 1.3$ となり、上記実測値の比とほぼ一致する。従って、この $\sigma^{(2)}$ の増大は、遷移モーメントの減少を1光子共鳴増強が上回るためと考えられる。

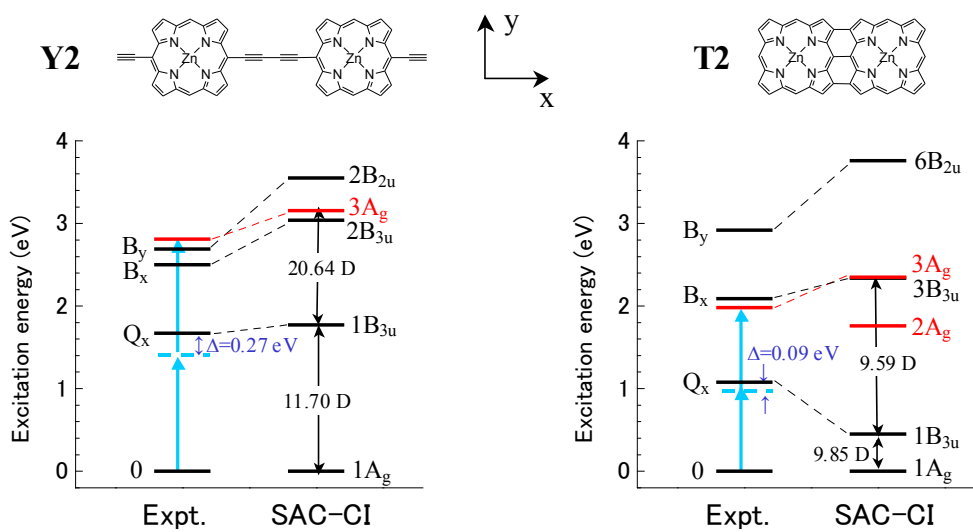


図1 ポルフィリンダイマーの励起準位(2光子準位を赤色、2光子遷移を空色矢印で示す)

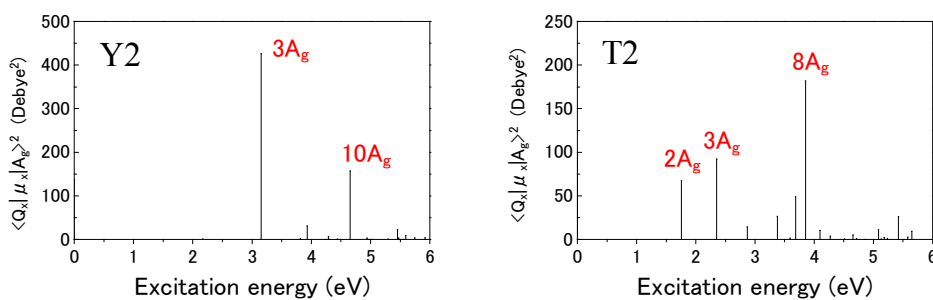


図2 $Q_x(1B_{3u})$ 状態と A_g 励起状態間の遷移モーメント二乗値

【文献】

- [1] M. Drobizhev, Y. Stepanenko, Y. Dzenis, A. Karotki, A. Rebane, P. N. Taylor, H. L. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **126**, 15352 (2004); J. Phys. Chem. B **109**, 7223 (2005).
- [2] Y. Inokuma, N. Ono, H. Uno, D. Y. Kim, S. B. Noh, D. Kim, A. Osuka, Chem. Commun. 3782 (2005).
- [3] T. Miyahara, H. Nakatsuji, J. Hasegawa, A. Osuka, N. Aratani, A. Tsuda, J. Chem. Phys. **117**, 11196 (2002).
- [4] P. Norman, Y. Luo, H. Ågren, Chem. Phys. Lett. **296**, 8 (1998).