

ピロピロール誘導体における 末端置換基の二光子吸収への影響

SATテクノロジー・ショーケース2023

■ はじめに

一般に1個の分子は1個の光子を吸収して基底状態から励起状態に遷移するが、光子密度の非常に高い光を照射すると、二光子吸収と呼ばれる2個の光子を同時に吸収する過程が生じる。二光子吸収において、光子1個当たりに必要なエネルギーは一光子吸収の半分であり、倍の波長の光で励起することができる。また、レーザービームを収束させ焦点で生じる高い光子密度を利用することで、物質に吸収されない長波長の光を使ってその内部だけを空間選択的に光励起することが可能になる。(図2)。これを利用した三次元微細造形(図3)や三次元蛍光イメージングなどの応用がある。

これらの応用の進展のためには分子1個当たりの二光子吸収の強度である二光子吸収断面積を増大させる必要があり、そのための分子設計指針の確立が重要である。これまでに知られている代表的な指針として、 π 共役系の末端に電子供与基(ドナー、D)と電子受容基(アクセプター、A)を導入し、それを対称的に配置したD-A-D型やA-D-A型の分子構造などがある。本研究では、近年D基として関心が持たれているピロピロール基(図4)を中心として、両末端にA基を配したA-D-A型分子構造について、A基の種類や接続する π 共役系の種類、また置換基の接続位置が二光子吸収へ及ぼす影響を、二光子吸収断面積の実験と量子化学計算の両面により調べた。

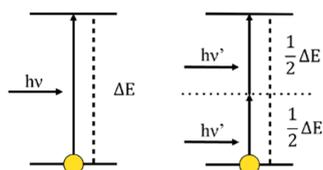


図1. 一光子吸収(左)と二光子吸収(右)のエネルギー準位図



図2. 二光子吸収による空間選択励起。右から近赤外光を集光入射し、試料の中央部でのみ二光子吸収由来の発光が見られる。

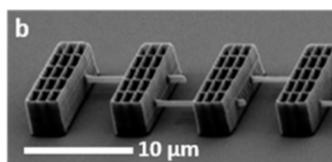


図3. 二光子吸収を用いた三次元微細造形の例 (*Macromolecules*, 2020, 53, 9264)。

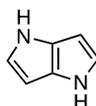


図4. ピロピロールの分子構造

■ 研究内容

2系統の末端A基の分子系(I), (II)について研究を行った。(I)は電子吸引性と共に高い蛍光性を持つことで知られるクマリンと呼ばれる構造を末端A基とし、そのD基との接続位置を6位と7位に変えた際の影響を調べた。(II)は電子吸引性部位に異なる置換基(CNとCHO)を用い、またD基との接続の π 共役系が、芳香族と三重結合(フェニルエチニル基)、および二重結合系(ジシアノエチニル基, DCNE)のものとの違いを調べた。これら化合物は共同研究先のポーランド科学アカデミーにより合成、提供されたものを用いた。

二光子吸収の実測には波長可変フェムト秒レーザーを用いた自作の測定を用い、1波長での測定を繰り返し、スペクトルを得た。また、密度汎関数理論(DFT)を用いた量子化学計算により一光子・二光子吸収遷移の機構も調べた。系(I)では置換位置のわずかな違いで数十倍もの二光子吸収断面積の違いが生じることを発見した(図5)。量子化学計算の結果と対比し、置換位置の違いにより生じる非占有分子軌道の広がり差に起因することが明らかになった。(II)では化合物間で断面積に顕著な差は観測されなかったが、DCNE基のものは特異的に短波長にピークが観測された(図6)。理論計算により、これは二光子吸収許容な励起状態がエネルギー的に離れていることが原因であることが分かった。これらの知見は今後の分子設計に有用であると考えられる。

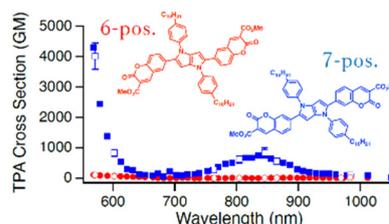


図5. クマリン末端ピロピロール誘導体の二光子吸収スペクトルの置換位置依存性 (*Org. Lett.*, 2021, 23, 6770)。

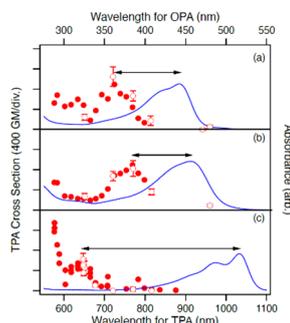


図6. (II)の一光子吸収スペクトル(青)と二光子吸収スペクトル(赤)(上からCN-フェニルエチニル末端、CHO-フェニルエチニル末端、DCNE末端) (*Org. Lett.* 2022, 24, 2551)。

代表発表者 尾崎 周平(おざき しゅうへい)
所属 関西学院大学大学院 理工学研究科化学専攻
産業技術総合研究所 ナノ材料研究部門

問合せ先 TEL: 090-6667-4592
MAIL: koyosuou@gmail.com

■キーワード: (1) 二光子吸収
(2) 量子化学計算
(3) ピロピロール
■共同研究者: 鎌田 賢司(かまた けんじ)
産業技術総合研究所 ナノ材料研究部門
関西学院大学 大学院理工学研究科
Daniel T. Gryko
Polish Academy of Sciences