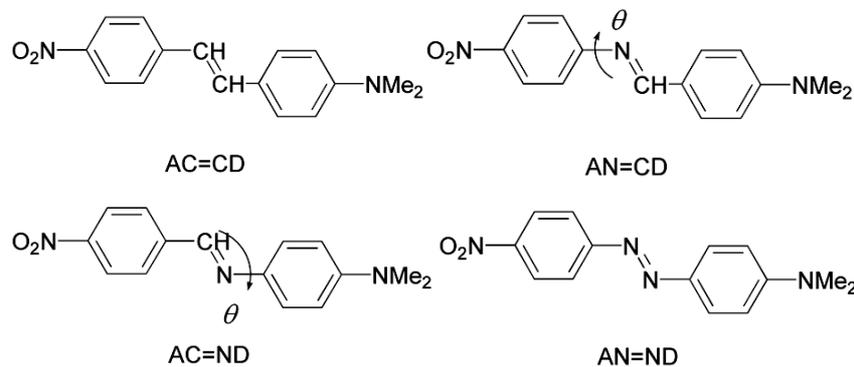


非対称型スチルベン様分子の二光子吸収特性の理論的研究

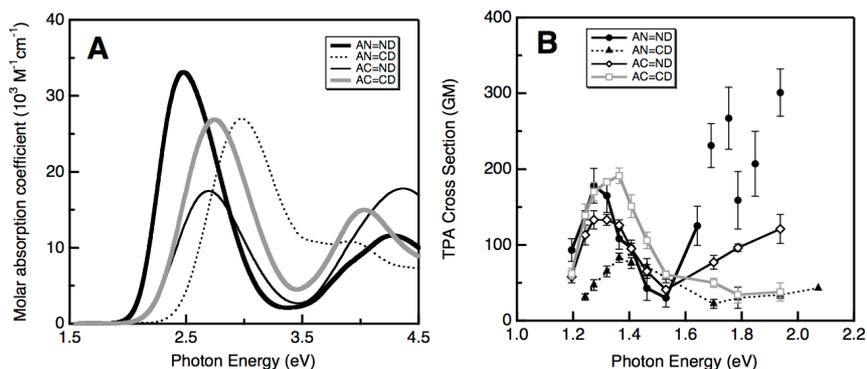
(産総研光技術*, ブルガリア科学アカデミー**, 阪大院理***)

○太田浩二*, Liudmil Antonov***, 山田 悟****, 鎌田賢司*

【序】分子の二光子吸収特性は、将来的な広い応用が期待されており、現在実験、理論の両面から活発に研究がなされている。必要とされる大きい二光子吸収特性を持つ分子構造の設計指針として、これまで π 共役分子を対象としてD- π -A、D- π -D、A- π -A等のいくつかの構造が提案されてきている。

図1 D- π -A型スチルベン様分子の分子構造

以前に我々は図1に示すD- π -A型の構造を持つ双極型スチルベン様分子の一光子及び二光子吸収特性を系統的に調べた[1](図2)。本研究では、実験的に得られた二光子吸収特性を支配する要因を明らかにすることを目的として、これらの分子の二光子吸収特性をab initio分子軌道法を用いて詳細に調べた[2]。

図2 D- π -A型スチルベン様分子の実測の一光子(A)及び二光子(B)吸収スペクトル

【計算方法】計算に用いた二光子吸収断面積の理論式を以下に示す[2,3]。

$$\sigma^{(2)}(\omega) = \frac{16\pi^3 \omega^2}{c^2 n^2} \left\langle \left| \mathbf{M}_{fg}^{(2)} \right|^2 \right\rangle g(2\omega) \quad (1)$$

ここで $\mathbf{M}_{fg}^{(2)}$ は二光子遷移行列要素で、次式で表される。

$$\mathbf{M}_{fg}^{(2)} = \frac{1}{\hbar} \sum_k \frac{\langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | k \rangle \langle k | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | g \rangle}{\omega_{kg} - \omega} \quad (2)$$

また $g(2\omega)$ は規格化されたスペクトル形状関数で、ここでは Lorentz 関数を用い

た。スペクトルのシミュレーションに必要なパラメータはCIS法を用いて計算した。用いたプログラムはGaussian03で基底関数は6-31G(d)である。全ての励起状態はHartree-Fock法で最適化した基底状態の分子構造に対して計算した。

【結果と考察】 図3にスペクトルシミュレーションの結果を示す。

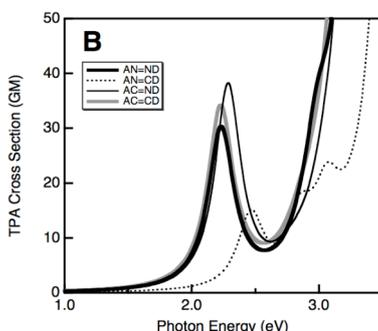
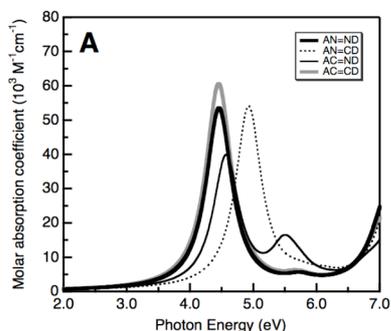


図3 D- π -A型スチルベン様分子の一光子(A)及び二光子(B)吸収スペクトルのシミュレーション

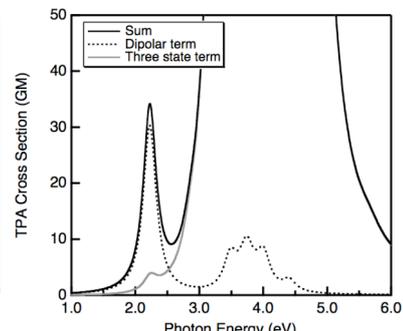


図4 AC=CD分子の二光子吸収スペクトルの各項の寄与への分離

今回の計算に用いたCIS法では励起エネルギーは過大評価されるが、化合物間のスペクトルの違いは良く再現された。非中心対称分子では、中心対称分子のような光学遷移に関する対称禁制則がないため、全ての励起状態が一光子、二光子ともに吸収許容となる。実測(図2)、計算(図3)ともに、一光子吸収を与える入射光エネルギーの1/2の入射光エネルギーで二光子吸収が観測されており、一光子吸収と二光子吸収が同じ励起状態に遷移していることが分かる。

C=N基を中心 π ブリッジに持つAC=ND及びAN=CDの基底状態は平面構造が安定ではなく、N-C(phenyl)の一重結合周りにそれぞれ約30及び45度分子内回転した構造が安定となり、この分子内回転が吸収スペクトルに大きく影響していることが分かった。

(1)(2)式から非中心対称分子では、 n 番目の励起状態に対する二光子吸収断面積の値は、次のように表される。

$$\sigma_{\max}^{(2)} \propto |\mu_{ng}|^2 |\Delta\mu_{ng}|^2 + \sum_{\substack{k \neq g \\ k \neq n}} \left(\frac{\omega_{ng}/2}{\omega_{kg} - \omega_{ng}/2} \right)^2 |\mu_{nk}|^2 |\mu_{kg}|^2 \quad (3)$$

第1項は双極項と呼ばれ双極型分子にのみ現れる項であり、第2項は三状態項と呼ばれ、どのような分子でも現れる項である。この式に従って、シミュレートした二光子吸収断面積スペクトルを各々の寄与に分離することが可能である。図4はAC=CD分子の二光子吸収スペクトルを各項の寄与に分離した結果である。その結果、双極項は最低 π - π^* 状態に対してのみ優勢である一方、それより高い励起状態に対しては、三状態項が主要な項となることが分かった。

[1] L. Antonov, K. Kamada, K. Ohta, F. S. Kamounah, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1193 (2003).

[2] K. Ohta, L. Antonov, S. Yamada, K. Kamada, *J. Chem. Phys.* **127** (2007), in press.

[3] K. Ohta, K. Kamada, *J. Chem. Phys.* **124**, 124303 (2006).