

1P110 開殻一重項分子系の一光子および二光子吸収に関する理論研究

(阪大院基礎工¹・阪大院理²・産総研光技術³・FUNDP⁴) ○中野雅由¹, 米田京平¹, 福井仁之¹, 永井広梓¹, 南拓也¹, 岸亮平¹, 高橋英明¹, 久保孝史², 鎌田賢司³, 太田浩二³, Benoît Champagne⁴, Edith Botek⁴

【序】 本研究では、最近、その特異な構造、物性、反応により注目を集めている一重項開殻分子系の一光子 (One-photon absorption: OPA) および二光子吸収特性 (Two-photon absorption: TPA, 三次非線形光学効果の一つ) に関して、理論化学の立場からその特徴を解明する。本研究に関連して、我々は、すでに、(1) 「中間のジラジカル因子 y を持つ一重項 π 電子共役分子が閉殻 π 電子共役分子 ($y = 0$) や純粋ジラジカル分子 ($y = 1$) と比較して大きな静的第二超分極率 g (三次非線形光学物性の微視的起源) を持つ」という構造-特性相関理論を構築し、それに基づいて、(2) ジフェナレニル骨格を有する実在系を含む様々な一重項開殻分子系における化学的修飾によるジラジカル因子と γ の制御、に関して研究を実行してきた[1]。今回は、動的 (非) 線形光学物性である OPA, TPA のジラジカル因子依存性を中心に、開殻分子系の共鳴光学物性の構造-特性相関を明らかにする。

【開殻一重項分子系の二光子吸収断面積の解析式】 本研究では、二次摂動論における二光子遷移行列要素を用いて Fermi の黄金則から求められた下記の二光子吸収断面積の表式を用いる。

$$\sigma^{(2)}(\omega) = \frac{16\pi^2\omega^2\hbar}{5n^2c^2} L^4 \left(\frac{\mu_{gk}^2\mu_{kf}^2}{(E_{kg} - \hbar\omega)^2 + (\hbar\Gamma_{kg})^2} \right) \left(\frac{\hbar\Gamma_{fg}}{(E_{fg} - 2\hbar\omega)^2 + (\hbar\Gamma_{fg})^2} \right) \quad (1)$$

なおこの式は、2 サイトラジカル系の一重項3状態 (g, k, f) を用いて求めたものである。 $\hbar\omega$ は外部入射レーザー光エネルギー、 μ_{ij} は遷移モーメント成分、 $\hbar\Gamma_{ig}$ は状態 i からの基底状態への緩和パラメータである。二光子吸収ピークを与える振動数 $\omega = \omega_{fg}/2$ の場合を考える。中性対称2サイトジラジカル分子系の valence configuration interaction (VCI) 法による解を用いて

$$\sigma_{\text{ND}}^{(2)}(\omega_{fg}/2) \equiv \frac{\sigma^{(2)}(\omega_{fg}/2)}{\left(\frac{16\pi^2}{5c^2n^2\hbar}\right)L^4 \frac{(eR_{\text{BA}})^4}{U}} = \frac{q^2}{4f_{fg}\sqrt{1-q^2} \left\{ (1-2r_K)^2 + f_{fg}^2 \left(1-2r_K + \frac{1}{\sqrt{1-q^2}} \right)^2 \right\}} \quad (2)$$

とかける。左辺は無次元化二光子吸収断面積ピークである。緩和パラメータは $\hbar\Gamma_{\beta\alpha} = f_{\beta\alpha}E_{\beta\alpha}$ と励起エネルギーに比例した値をとると近似する。このとき緩和パラメータの比は、励起エネルギーの比 $r_E (= E_{kg}/E_{fg})$ (ここでは、 $0 \leq r_E \leq 1$ を考える) となる。また、 $q \equiv 1-y$ はジラジカル因子 y から求められる有効結合次数である。

【2 サイトジラジカル分子系の二光子吸収断面積の $q(=1-y)$, r_K 依存性】 r_K-y 面上に無次元化二光子吸収断面積(2)の等値曲線をプロット (黒実線: 範囲 0-100 で間隔 5 の等値

曲線)したものを図1に示す。各 r_K における極大値を結んだ曲線 (尾根線)を赤実線で示す。 $r_j = 0$ を示す青実線の上側が $r_j > 0$ (強磁性的相互作用領域)、下側が $r_j < 0$ (反強磁性的相互作用領域)である。二光子吸収の場合、外部レーザー光の振動数 (いまの場合は第二励起状態 f に対する二光子共鳴振動数 $\omega_{fg}/2$) に対する波長分散の効果が重要である。鎌田らにより指摘されているように、式(1)の分母の E_{fg} が E_{kg} の2倍に

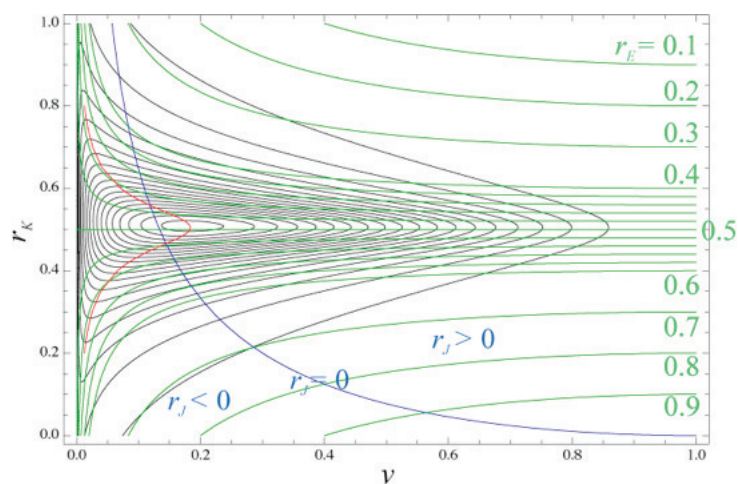


図1. r_K - y 面上の無次元化二光子吸収断面積 $\sigma_{ND}^{(2)}(\omega_{fg}/2)$

なるときに一光子共鳴と二光子共鳴が同時に起こり (二重共鳴)、二光子吸収断面積が著しく増大する[2]。この共鳴増強の効果を検討するために、エネルギーの比 $r_E \equiv E_{kg}/E_{fg}$ の等値曲線を緑実線でプロットする。二重共鳴は $r_E = 0.5$ (このとき q の値に関わらず $r_K = 0.5$) のときに生じることがわかる。図1より、まず $\sigma_{ND}^{(2)}(\omega_{fg}/2)$ は、 $y > 0$ では $r_K \sim 0.5$ のときに大きな値をとることがわかる。ただし、 y が0および1に近づくとき急速に0に接近する。 $(y, r_K) \sim (0.184, 0.504)$ で $\sigma_{ND}^{(2)}(\omega_{fg}/2) \sim 96.9$ の最大値をとる。 r_K に関わらず、静的な γ の場合と比較して極大値を与える y の値は小さいものの、中間ジラジカル性の場合に $\sigma_{ND}^{(2)}(\omega_{fg}/2)$ が極大値を取ることがわかる。すべての y の値で $r_K \sim 0.5$ に極大値線がくる理由は、 r_E 等値曲線 (緑実線) の分布から明らかである。二重共鳴の場合の $r_E = 0.5$ の実線は $r_K = 0.5$ の実線と同一であり、また、 r_E 等値曲線にほぼ沿った形状で $\sigma_{ND}^{(2)}(\omega_{fg}/2)$ の等値曲線が示されることから、 $\sigma_{ND}^{(2)}(\omega_{fg}/2)$ の r_K 依存性はほぼ二重共鳴により記述されることがわかる。結果として、 r_K が0.5から離れるにつれ極大値を与える y は小さくなる。 $\sigma_{ND}^{(2)}(\omega_{fg}/2)$ の最大値を与える $(y, r_K) \sim (0.184, 0.504)$ は、 $r_j = 0$ の曲線の上側 (右側)、すなわち基底状態が三重項の強磁性的相互作用領域に存在することは興味深い。これは、静的 γ の場合に γ のさらなる増大は基底状態が強磁性的相互作用を示す場合の中間ジラジカル性をもつ一重項励起状態において生じることと同じ傾向である。TPAに関する詳細とOPAに関しては当日報告する。

【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A*, **109**, 5, 885 (2005); *Chem. Phys. Lett.* **418**, 142 (2006); *J. Chem. Phys.* **125**, 074113 (2006); *J. Phys. Chem. A* **110**, 4238 (2006); *Chem. Phys. Lett.* **432** 473 (2006); *Chem. Phys. Lett.* **443**, 95 (2007); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); S. Ohta et al. *J. Phys. Chem. A* **111**, 3633 (2007); *Chem. Phys. Lett.* **451**, 111 (2008); *Chem. Phys. Lett.* **454**, 97 (2008); *Chem. Phys. Lett.* **467** 120 (2008); H. Fukui et al. *J. Phys. Chem. A* **112**, 8423 (2008); K. Kubota et al., *Chem. Phys. Lett.* in press (2009); H. Nagai et al., *Chem. Phys. Lett.* in press (2009).
- [2] K. Kamada et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3544 (2007).