

## 二光子吸収(TPA)現象の量子化学的研究

( 阪大院理<sup>1)</sup>・阪大院基礎工<sup>2)</sup>・産総研究<sup>3)</sup> ) ○ 山田 悟<sup>1)</sup>, 中野雅由<sup>2)</sup>, 鎌田賢司<sup>3)</sup>, 太田浩二<sup>3)</sup>, 岸亮平<sup>2)</sup>, 新田友茂<sup>2)</sup>, 山口 兆<sup>1)</sup>

【序】レーザーの発明以降，位相のそろった強電場が簡単に得られるようになり，非線形光学 (NLO) 現象の理論的・実験的研究が広く行われるようになった．特に近年，注目を集めているのは二光子吸収 (TPA) 現象である．TPA とは 2 つの光子を同時に吸収・励起する NLO 過程で，吸収確率は光電場強度の二乗に依存するので，励起はレンズにより収束されたレーザーの焦点付近など強度の極めて大きいごく限られた領域においてのみ起こることになる．この特質を利用し，長波長の励起光を用いた三次元データの記憶・結像， $\mu\text{m}$  オーダーの超微細化工等の新技術への応用が研究されている．これらを実現するには高効率の二光子感光物質が必要になり，分子レベルの NLO 応答量である二光子吸収断面積を増大させる研究が進められている．中でもイオン性有機分子種において，同サイズの中性分子種に比べ非線形光学応答量が増大するなどの特異な NLO 特性を持つ種が存在することが実験的研究から明らかにされ，注目を集めている．しかしその応答機構についてはほとんど明らかになってはいない．本研究においては，( 1 ) 窒素架橋型，( 2 ) ジアセチレン架橋型の 2 種類の  $\pi$  共役系における中性分子とジカチオンの 2 つの電荷状態について，量子化学計算に基づき TPA スペクトル等を求め，イオン性有機分子種における二光子吸収断面積増大の可能性について議論する．

〔計算〕二光子吸収断面積  $\sigma^{(2)}(\omega)$  は第二超分極率  $\gamma$  の虚数パート ( $\text{Im } \gamma$ ) を用いて以下のよう

$$\sigma^{(2)}(\omega) = \frac{8\pi^2 \hbar \omega^2}{n^2 c^2} L^4 \text{Im } \gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \quad (1)$$

ただし  $L$  は局所場補正項である．さらに， $\text{Im } \gamma$  は摂動展開による Sum-Over-State 表式で，

$$\begin{aligned} \text{Im } \gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega) = & \text{Im } \frac{1}{\hbar^3} \left[ \left\{ \sum_{m \neq 1} \frac{\mu_{1m} \mu_{mm} \mu_{mm} \mu_{m1}}{(\omega_{m1} - \omega - i\Gamma_{m1})(\omega_{m1} - 2\omega - i\Gamma_{m1})(\omega_{m1} - \omega - i\Gamma_{m1})} + \dots \right\} \right. \\ & - \left\{ \sum_{m, n \neq 1} \frac{\mu_{1m} \mu_{m1} \mu_{1n} \mu_{n1}}{(\omega_{m1} - \omega - i\Gamma_{m1})(\omega_{m1} - 2\omega - i\Gamma_{m1})(\omega_{n1} - \omega - i\Gamma_{n1})} + \dots \right\} \\ & \left. + \left\{ \sum_{m, n, l \neq 1} \frac{\mu_{1m} \mu_{mn} \mu_{nl} \mu_{l1}}{(\omega_{m1} - \omega - i\Gamma_{m1})(\omega_{n1} - 2\omega - i\Gamma_{n1})(\omega_{l1} - \omega - i\Gamma_{l1})} + \dots \right\} \right] \quad (2) \end{aligned}$$

と書ける．ただし， $\hbar \omega_{m1}$  は遷移エネルギー， $\mu_{nm}$  は遷移モーメント， $\Gamma_{m1}$  は緩和項である．Configuration interaction (CI) 法等を用いて基底・励起状態間の励起エネルギー，遷移モーメント等を算出し，これらをパラメータとして TPA スペクトルの計算を行った．

[ 結果 ] ( 1 ) 窒素 ( N ) 架橋  $\pi$  共役分子

図 1 の分子 4,4'-diaminodiphenylamine (DADPA) は N 架橋型の最小デンドリマーモデルの一つである．この系のジカチオン状態は，我々が対称分極共鳴構造 (SRIP) と呼ぶ特異な構造 - NLO 特性相関を持つ系であり，この基底状態と第 1 励起状態との間の遷移エネルギーの低下・遷移モーメントの増大，という特徴を持つ．この特徴は TPA 特性の増大にも寄与すると予測される．

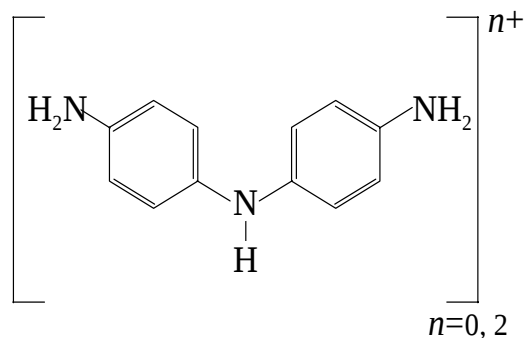


図 1 . N 架橋  $\pi$  共役分子 ( DADPA )

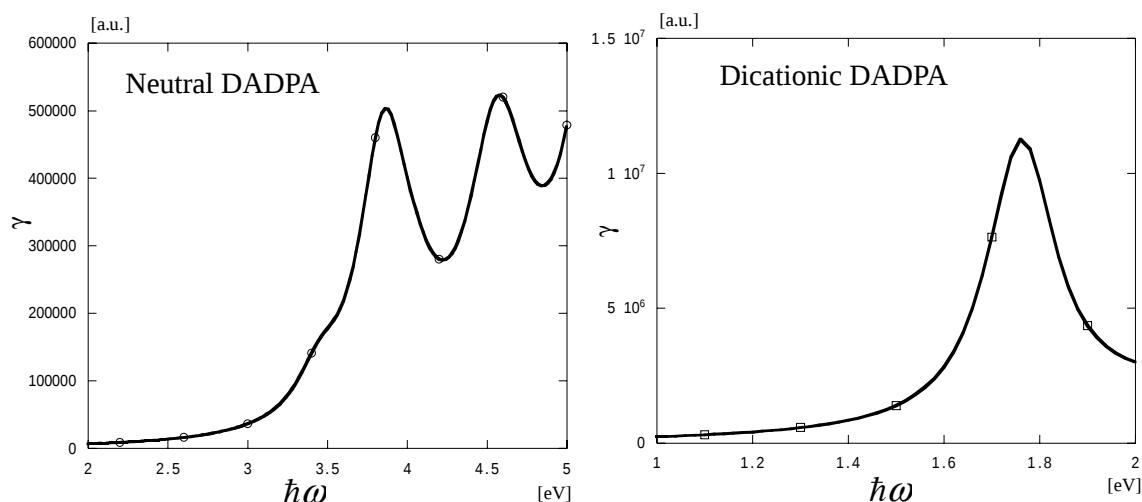


図 2 . N 架橋  $\pi$  共役分子における二光子吸収スペクトル ( calculated by CI-SD )

図 2 に示されたとおり，中性・ジカチオン状態 2 つの状態の二光子吸収スペクトルは大きく異なる． $\sigma^{(2)}$  も中性系で 338 GM ( $\hbar\omega=3.85$  eV)，ジカチオンでは 1790 GM ( $\hbar\omega=1.76$  eV) [ GM =  $10^{-50} \text{cm}^4 \cdot \text{second} / \text{molecule} \cdot \text{photon}$  ] と，予想通りジカチオンで増大を示した．

( 2 ) ジアセチレン架橋  $\pi$  共役分子系における TPA

図 3 に示す幾つかのジアセチレン架橋  $\pi$  共役分子について，TPA スペクトルがフェムト秒レーザーを用いて測定され， $\sigma^{(2)}$  が同サイズの二重結合架橋  $\pi$  共役分子の測定値に比べずっと大きく，ジカチオン化すると短波長での TPA の増大が見られたことが報告された．この系についても ( 1 ) と同様に量子化学計算に基づく解析を行った．

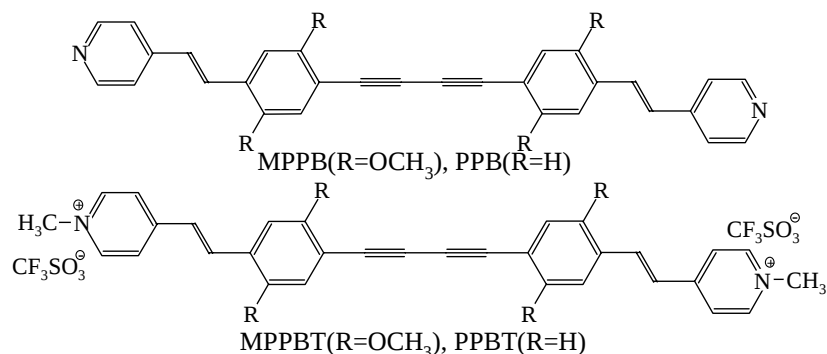


図 3 . ジアセチレン架橋  $\pi$  共役分子系

( 1 ) , ( 2 ) とともに詳細は当日発表する．