

二次光応答能を持つユニットからなるデンドリマー状モデル系の二次分極率

(信州大繊維) ○野村泰志、渋谷泰一

【序】

樹木状巨大分子であるデンドリマーには、その構成ユニット数が枝分れ世代の増加と共に指数関数的に増大するという構造的特徴がある。ある種のデンドリマー類で知られている光収集機能[1]においては、効率的な分子内エネルギー移動の存在に加え、その構造的特徴、すなわち、光中心たるユニットの高次世代での急激な増加が重要な役割を果たしている。また、その特徴は、高密度、高性能の光応答性素子の開発の面からも興味深い。我々は、以前、光中心がデンドリマー状に連なった系に対するモデルとした連成振動子系において、その系の光に対する線形および三次の非線形応答における、デンドリマーサイズ依存性について検討した[2]。そのモデル系においては、ユニットである各々の調和振動子が光中心であり、光との相互作用としては、一量子遷移のみが許容であるような双極子近似的な相互作用を仮定していた。そのため、その系は二次の非線形分極率を持たず、二次の光学応答性に関しては検討できなかった。

そこで、ここでは、ユニット自体が光に対して二次の応答性を有する場合のデンドリマーについて、分子全体としての二次応答性を、その二次分極率を計算することにより評価し、特にデンドリマーサイズに対する依存性に注目して検討する。

【方法】

モデル系は、全て等価な調和振動子がデンドリマー状に連なった連成振動子系とする。この系の固有状態は、その連成振動系の基準振動の量子状態により容易に記述できる。ユニットに二次の光応答性を持たせるため、ここでは、ユニットである調和振動子と光との相互作用を表す遷移モーメントとして、振動座標に比例する（通常の変極子）項に加え、その二次に比例する項も考慮することにする。このようにすると、全系の遷移モーメントは、

$$\hat{O} = \sum_j \hat{O}_j = \hat{O}^{(1)} + \hat{O}^{(2)}$$

と書ける。ここで、 $\hat{O}_j$ は j 番目のユニットの遷移モーメントで、また、

$$\begin{aligned} \hat{O}^{(1)} &= \bar{\mu}_0 \sum_j \hat{O}_j \sum_{\ell} c_{\ell j} (A_{\ell} + A_{\ell}^{\dagger}) \sqrt{\bar{\mu}_0 / \bar{\mu}_{\ell}} \\ \hat{O}^{(2)} &= r \bar{\mu}_0 \sum_j \hat{O}_j \sum_{\ell, \ell'} c_{\ell j} c_{\ell' j} (A_{\ell} + A_{\ell}^{\dagger}) (A_{\ell'} + A_{\ell'}^{\dagger}) \bar{\mu}_0 / \sqrt{\bar{\mu}_{\ell} \bar{\mu}_{\ell'}} \end{aligned}$$

である。ここで、 $\bar{\mu}_0 = \left| \langle 1 | \hat{O}_j | 0 \rangle_j \right|$ 、 $\hat{O}_j$ は j 番目のユニットの振動方向を表す単位ベクトルであり、ここでは、その方向と遷移モーメントのそれが一致するものとしている。また、 $\bar{\mu}_{\ell}$ と A_{ℓ} ($A_{\ell}^{\dagger}$) は、各々、基準モード ℓ の周波数と消滅（生成）演算子、 $c_{\ell j}$ はモード ℓ のユニット $\{j\}$ での展開係

数である。そして、 r は二次の項の寄与の大きさを示すパラメータである。

二次分極率の計算は、Orr と Ward により与えられている状態和の式、

$$\begin{aligned} \chi_{ABC}(\omega; \omega_1, \omega_2) = & \frac{K(\omega; \omega_1, \omega_2)}{2! \hbar^2} \sum_P \sum_{n, m \neq g} \frac{\langle g | \hat{\mu}_A | m \rangle \langle m | \hat{\mu}_B | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_C | g \rangle}{(\omega_{mg} - \omega)(\omega_{ng} - \omega_2)} \\ & + \frac{\langle g | \hat{\mu}_B | m \rangle \langle m | \hat{\mu}_A | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_C | g \rangle}{(\omega_{mg} + \omega_1)(\omega_{ng} - \omega_2)} + \frac{\langle g | \hat{\mu}_B | m \rangle \langle m | \hat{\mu}_C | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_A | g \rangle}{(\omega_{mg} + \omega_1)(\omega_{ng} + \omega)} \end{aligned}$$

に従って行う。上式において、 $\sum_P$ は、二つの組 $(\omega_1; \hat{\mu}^B)$ と $(\omega_2; \hat{\mu}^C)$ の交換和を表し、 ω_{mg} は、緩和定数を考慮した周波数差 $(\omega_{mg} - i\Gamma_{mg})$ である。

【モデル計算】

ここでのモデル系においては、二次分極率には遷移モーメントの二次の項の寄与の程度を示すパラメータ r についての一次と三次の項のみが寄与する。ここでは、簡単のため、三次の項を無視することにする。このような場合、二次分極率が系のサイズにどのように依存するかを、その大きさ $|\mu|$ (ここでは、 $\sqrt{\sum_{i,j,k}^{x,y,z} |\mu_{ijk}|^2}$ と定義する) を、単一ユニットから、枝分れの世代数が 4 までの 5 つの系に対して検討してみる。デンドリマーの構造として、中心ユニットから平面上に 120° で二つに枝別れしてゆくようなユニットの幾何配置を仮定すると、静電場条件における $|\mu|$ の値は、単一ユニットの場合を 1 とした相対値で、世代数の順に、1、1.6、2.3、3.8、5.7 となった。ここで比較のため、全てのユニットの遷移モーメントの方向が完全に一致しているような場合について、その $|\mu|$ の相対値は、世代数 0 (単一ユニット) から順に、1、3、7、15、31 のように、構成ユニット数と等しくなることがわかった。このように、 $|\mu|$ の相対値が上記二種類の幾何配置に対して大きく異なることから、ユニットの幾何配置は、デンドリマーの二次の光学応答性に大きな影響を与えることがわかった。

ここで示した計算結果は、ユニット間のカップリングがそれほど強くない (連成振動子系において、振動子間カップリングの力定数は、振動子自身のその 10 分の 1) 場合であるが、そのカップリングの程度が、二次応答性にどのように影響をあたえるか、の検討も行う。また、上記二種類以外の幾何配置について、さらには、パラメータ r についての三次の項がどのように二次分極率に寄与するかについての検討も行う。

【参考文献】

- [1] R. Kopelman et al., *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1239 (1997).
- [2] Y. Nomura and T. Shibuya, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 767 (2002).
- [3] B. J. Orr. And J. F. Ward, *Mol. Phys.*, **20**, 513 (1971).