

電場吸収スペクトルと非線形光学特性

(北大電子研¹・京大院理²) ○岩城裕司¹、太田信廣¹、大須賀篤弘²

【序】電場によって分極しやすい π 共役系の非局在電子を有する有機分子は、大きな非線形感受率や高速な応答性を示すことが期待される。さらに化学修飾のしやすさとそれによる付加機能発現の可能性が期待される。二次元の共役分子構造を持つ大きな π 共役分子である特にポルフィリンは様々な中心金属の導入や錯形成を含めた分子構造の化学修飾を比較的容易に行える特長があることから非線形光学材料として期待されている。ポルフィリン連結分子は、ポルフィリン自身の大きな二次元 π 共役系と、一次元的に配向した構造から生じるエキシトンの特性を組み合わせた理想的な構造であると考えられる。本研究では、対称中心をもつ単量体から4量体までのメソ,メソ-結合亜鉛ポルフィリンアレイに注目した。PMMA 薄膜中において測定された吸収スペクトルと電場吸収スペクトルを利用して、3次の非線形感受率 $\chi^{(3)}(-\omega;\omega,0,0)$ の実部および虚部の分散曲線を求めた。

【実験】単量体 Z(1)から4量体までのメソ,メソ-結合亜鉛ポルフィリンアレイ Z(2)~Z(4)を Fig.1 に示す。隣り合うポルフィリンは互いに直交している分子構造をとっている。Z(1)~Z(4)と PMMA のベンゼン溶液を ITO 基板上にスピコートし、その上にアルミニウムを真空蒸着したものをサンプルとした。ITO とアルミニウムを電極にして 40Hz の交流電場を印加し、電場変調吸収分光法を用いて電場吸収スペクトルを測定した。電場吸収スペクトルは、外部電場を印加したときとしていないときの吸光度の差(ΔA)を示す。

【結果と考察】Fig.2 に PMMA 薄膜中における Z(1)~Z(4) の吸収スペクトルと 0.75MV/cm の電場を印加して得られた電場吸収スペクトルを示す。Z(1)の Soret 帯における電場吸収スペクトルは、吸収スペクトルの一次微分形のみで再現することができることから分子分極率の変化によるシュタルクシフトを示している。オリゴマーである Z(2)~Z(4)の Soret 帯は双極子-双極子相互作用によって2つに分裂する。励起子分裂を示す Soret 帯のうち長波長側のバンドはポルフィリンの結合軸方向の遷移モーメント B_x に対応し、短波長側のバンドは B_x に直交した遷移モーメント B_y に対応すると考えられる¹⁾。Z(2)~Z(4)の Soret 帯における電

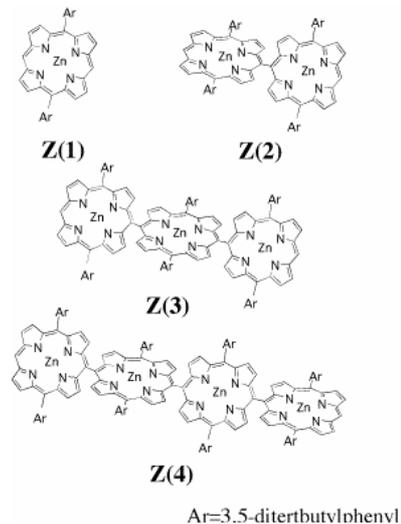


Fig.1 ポルフィリン連結分子の構造

場吸収スペクトルは、 B_x と B_y で電場効果が異なることがわかった。 B_x 領域では吸収スペクトルの二次微分の寄与が大きく、 B_y 領域では一次微分の寄与が大きいことが、電場吸収スペクトルのシミュレーションから明らかになった。一次微分および二次微分の寄与から、それぞれ基底状態と励起状態間の分子分極率の変化量 $\Delta\alpha$ および電気双極子モーメントの変化量 $\Delta\mu$ を定量的に見積もることができる。 $Z(2)$ 、 $Z(3)$ 、 $Z(4)$ とポルフィリンの数が増加するに従って B_x 励起に伴う $\Delta\mu$ は 12.0, 16.6, 21.5D と増加するため、ポルフィリンの結合軸方向への分子内光誘起電荷移動が起こると考えられる。

3 次の非線形感受率 $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$ の分散曲線は、複素屈折率の虚部である消衰係数 κ と実部である屈折率 n の分散曲線、および消衰係数の変化量 $\Delta\kappa$ と屈折率の変化量 Δn の分散曲線から計算した。吸収スペクトルから求めた κ の分散曲線を用いて、クラマース-クロネツヒの関係式により n の分散曲線を計算した。同様に、 $\Delta\kappa$ の分散曲線を電場吸収スペクトルから求め、 Δn を計算した。 $Z(1)$ ~ $Z(4)$ について、ポルフィリンの数が増加すると共に Soret 帯や Q 帯のすべての波長領域において $|\chi^{(3)}|$ の値が大きくなる。1 分子当たりの 3 次非線形感受率を調べるためには 2 次超分子分極率 γ を計算する必要がある。この際、局所場因子としてローレンツ場因子を用いた。さらに、 B_x と B_y 領域の非線形性を比較するため、 $Z(1)$ ~ $Z(4)$ についてモノマーユニット当たりの 2 次超分子分極率 γ' を計算した。 $Z(1)$ ~ $Z(4)$ の γ' 分散曲線を Fig.3 に示す。 B_y 領域の $|\gamma'|$ 値は $Z(1)$ ~ $Z(4)$ でほぼ一定である。これは B_y 領域のユニット数当たりの非線形性に変化がないことを意味している。一方、 $Z(2)$ ~ $Z(4)$ における B_x 領域の $|\gamma'|$ 値はユニット数に伴い増加することがわかった。 B_x 領域では、基底状態と B_x 励起状態間の大きい $\Delta\mu$ が γ' に寄与していると考えられ、 B_x 励起による電子の局在化がユニット数増加に伴って増大することを示した電場吸収スペクトルの結果を支持するものである。

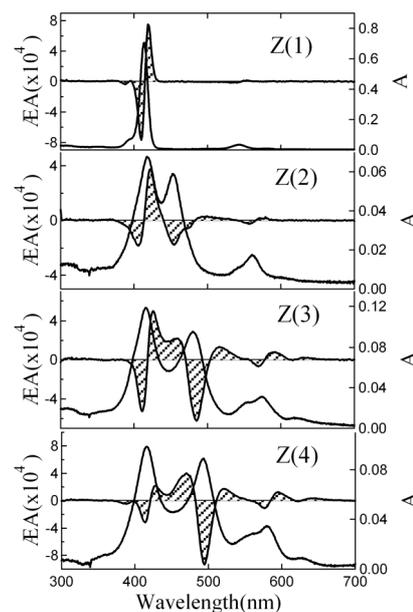


Fig.2 $Z(1)$ ~ $Z(4)$ の吸収スペクトル(実線)と電場吸収スペクトル(斜線)

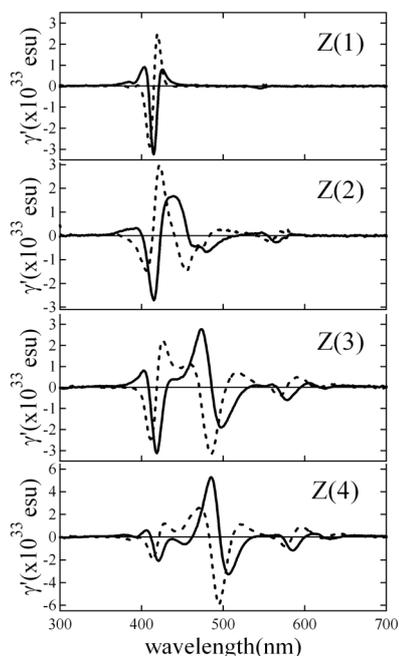


Fig.3 $Z(1)$ ~ $Z(4)$ のモノマーユニット当たりの 2 次超分子分極率 γ' 実部(点線)、虚部(実線)

1) N. Ohta, Y. Iwaki, T. Ito, I. Yamazaki, A. Osuka, *J. Phys. Chem.*, **103**, 11242(1999)