

4P107 デンドリティック系における非線形光学特性に関する理論的研究

(阪大院基礎工¹・阪大院理²) ○岸亮平¹, 中野雅由¹, 新田友茂¹, 高畑昌弘², 山口兆²

【序】 デンドリマーと呼ばれる樹木状高分子は、その構造や大きさを高度に制御することが可能であり、高効率な光エネルギー移動や高活性な触媒作用などの興味深い性質を示すため、新しい機能性材料の対象として多くの分野で盛んに研究が行われている。特に光エネルギー移動に関しては、緩和過程理論に基づくエキシトンダイナミクスの解析から、エネルギー移動の機構とデンドリマー特有の構造との関係が明らかになってきた[1,2]。一方、将来のナノフォトニクス材料への応用を目指して、種々の非線形光学効果に関する研究もいくつか行われているが、これらの分子特有の構造が及ぼす影響とその機構については、いまだ解明されていない点が多い。本研究では、ナノスター型デンドリマーのモデルとして図1に示すデンドリティック分子集合体モデルを用いて、非摂動的な手法により超分極率の計算を行い、特にエキシトン移動が非線形光学効果にもたらす影響について調べた。

【方法】 遷移エネルギー $\{E_{i_k}^k\}$ 、遷移モーメント $\{\mu_{i_k, j_l}^k\}$ を持つ3状態のモノマーからなる N 量体分子集合体モデルを考える。この集合体に対するハミルトニアン H_S は、

$$H_S = \sum_k \sum_{i_k} E_{i_k}^k a_{i_k}^+ a_{i_k} + \frac{1}{4} \sum_{k < l} \sum_{i_k, j_l} \mu_{i_k, j_l}^k \left[\cos(\theta_{k_l}) \cos(\theta_{l_k}) / R_{kl}^3 \right] a_{i_k}^+ a_{i_k} a_{j_l}^+ a_{j_l} \quad (1)$$

のように表される。ここで $a_{i_k}^+$ と a_{i_k} はモノマー k における状態 i_k についての生成、消滅演算子であり、分子間相互作用項には双極子-双極子相互作用を仮定している。 H_S に対するハミルトニアン行列を対角化し、エネルギー $\{\Omega_{\sigma}\}$ を持つ1エキシトン状態 $\{|\Omega_{\sigma}\rangle\}$ を得る。

$$|\Omega_{\sigma}\rangle = \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} |\Omega_{i_1}^1 \Omega_{i_2}^2 \dots \Omega_{i_N}^N\rangle \langle \Omega_{i_1}^1 \Omega_{i_2}^2 \dots \Omega_{i_N}^N | \Omega_{\sigma}\rangle = \sum_i C_{i|\Omega_{\sigma}} |i\rangle \quad (\Omega = 2, \dots, M) \quad (2)$$

ここで $\{|i\rangle\} = \{|\Omega_{i_1}^1 \Omega_{i_2}^2 \dots \Omega_{i_N}^N\rangle\}$ は各モノマーの状態ベクトル $\{|\Omega_{i_k}^k\rangle\}$ の直積で表された分子集合体の基底である。各エキシトン $\{|i\rangle\}$ は、エネルギー $\{\Omega_{q_i}\}$ をもつ調和振動子からなる分子の格子振動の場（フォノン場） $\{c_{i, q_i}\}$ と相互作用しているとする。フォノン場のハミルトニアン H_R 、エキシトン状態とフォノン場との相互作用ハミルトニアン H_{SR} は次のように表される。

$$H_R = \sum_i \sum_{q_i} \Omega_{q_i} c_{i, q_i}^+ c_{i, q_i}, \quad H_{SR} = \sum_i \sum_{q_i} |i\rangle \langle i| \left(\mu_{i, q_i}^* c_{i, q_i}^+ + \mu_{i, q_i} c_{i, q_i} \right) \quad (3)$$

c_{i, q_i}^+ と c_{i, q_i} はフォノン q_i についての生成、消滅演算子であり、 μ_{i, q_i} はエキシトン-フォノン間の結合定数である。これらのハミルトニアンから緩和過程理論に基づき、外からの電場 F と相互作用する場合のエキシトン密度に関するマスター方程式を導くことができる[1]。

$$\dot{\rho}_{\Omega\Omega} = \sum_m \sum_{m,n} \rho_{\Omega\Omega, mn} \rho_{mn} \sum_n F \left(\rho_{\Omega n} \rho_{n\Omega} \rho_{\Omega n} \rho_{n\Omega} \right), \quad (4)$$

$$\dot{\rho}_{\Omega\Omega} = \sum_i \left(\rho_{\Omega\Omega} \rho_{\Omega\Omega} \right) \rho_{\Omega\Omega} \sum_{m,n} \rho_{\Omega\Omega, mn} \rho_{mn} \sum_n F \left(\rho_{\Omega n} \rho_{n\Omega} \rho_{\Omega n} \rho_{n\Omega} \right) \quad (\Omega \neq \Omega) \quad (5)$$

式中にあらわれる緩和項 Γ はそれぞれ次のように表される。

$$\Gamma_{mm} = 2\sum_k \sum_i^M |C_{\bar{i}}|^2 |C_{ki}|^2 \Gamma_{(i,j)}(\rho_m \rho_k) + 2\sum_i |C_{\bar{i}}|^2 |C_{mi}|^2 \Gamma_{(i,j)}(\rho_m \rho_{\bar{i}}), \quad (6)$$

$$\Gamma_{mn} = \sum_k \sum_i \left[\rho_m C_{\bar{i}}^* |C_{ki}|^2 C_{mi} \Gamma_{(i,j)}(\rho_m \rho_k) + \rho_m C_{ni}^* |C_{ki}|^2 C_{\bar{i}} \Gamma_{(i,j)}(\rho_n \rho_k) \right] \\ + \sum_i \left[C_{\bar{i}}^* C_{mi} C_{ni}^* C_{\bar{i}} \left\{ \Gamma_{(i,j)}(\rho_m \rho_{\bar{i}}) + \Gamma_{(i,j)}(\rho_n \rho_{\bar{i}}) \right\} \right], \quad (7)$$

ここで $\Gamma_{(i,j)}(\rho)$ は高温極限の値 $\Gamma_{(i,j)}^0$ を用いて次のように与えられる。

$$\Gamma_{(i,j)}(\rho) = \frac{2\Gamma_{(i,j)}^0}{1 + \exp(\rho/k_B T)}. \quad (8)$$

マスター方程式を数値的に解いて得られた密度 $\rho(t)$ より得られる分極の時間変化 $\mathbf{P}(t)$ をフーリエ変換することにより、周波数領域での分極 $\mathbf{P}(\omega)$ を求めることができる。非摂動的な定義[3]では縮退四波混合 (DFWM) における第二超分極率 $\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, \omega)$ は以下の式で計算できる。

$$\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, \omega) = \frac{\mathbf{P}(\omega) \cdot \mathbf{3}\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, \omega)}{36\Gamma^2(\omega)\rho(\omega)} \quad (9)$$

ここで $\chi^{(3)}(\omega; \omega)$ は弱い電場を1つ照射して求めたものを使用する。

【結果】 3 状態モノマーからなるナノスター型 dendritic 分子集合体を図 1 に示す。各モノマー間の距離は、20 au としている。このモデルをもとにコアモノマーの種類や各結節点での枝 (dendron) の分岐角度の変化が Γ に与える影響を解析した。さらにエキシトン移動と Γ との関係についても考察した。詳細は当日発表する。

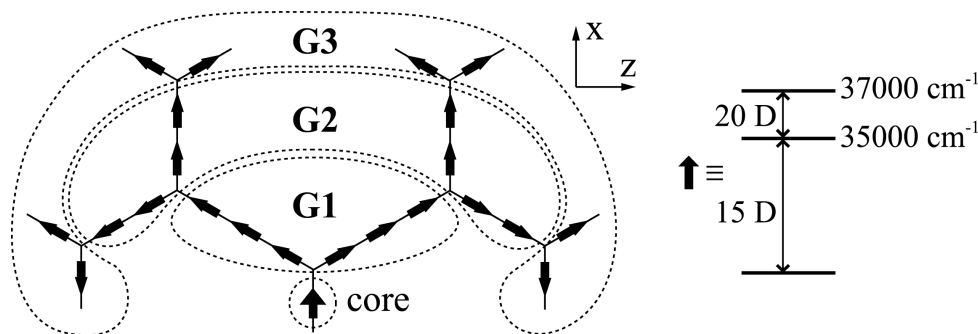


図 1 ナノスター型 dendritic 分子集合体

【参考文献】

- [1] M. Takahata, M. Nakano, H. Fujita, and K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett. 363, 422 (2002).
- [2] M. Nakano, M. Takahata, S. Yamada, K. Yamaguchi, R. Kishi, T. Nitta, J. Chem. Phys. 120, 2359 (2004).
- [3] (a) M. Nakano, K. Yamaguchi, *Advances in Multi-photon Processes and Spectroscopy*, vol. 15 (World Scientific, 2003) pp. 1.; (b) M. Nakano, K. Yamaguchi, Y. Matsuzaki, K. Tanaka and T. Yamabe, J. Chem. Phys. 102, 2986 (1995).