

分子集合体における二光子吸収現象に関する理論的研究

(阪大院基礎工) ○太田 克, 岸 亮平, 古川 信一, 高橋 英明, 中野 雅由

【緒言】

近年注目を集めている二光子吸収(TPA)現象は、微小三次元光造形、高密度三次元光学メモリー、光リミッター、光線力学療法といった様々な分野への応用が可能であり、基礎的な観点のみならず工学的な観点からも興味を持たれている現象である。これらの技術の実現には、望んだ波長領域において大きな TPA 断面積⁽²⁾を示す有機分子の開発が不可欠であり、様々な物質設計指針が理論・実験の両方面から提案されている。

分子集合体は構成単位である単量体とは異なる光学特性を示すことが知られており、現在までにも非線形光学過程に関して多くの研究がなされてきた。本研究では、非摂動論的手法である Numerical Liouville approach(NLA)¹ を用いて縮退四光波混合(DFWM)スペクトルを計算し、分子集合体を形成する単量体の数および単量体同士の相対的配向が DFWM スペクトルに与える影響について考察を行う。

【理論および計算方法】

非摂動論的定義において、DFWM に関する強度依存第二超分極率 $\gamma(-\omega: \omega, \omega, -\omega)$ は以下のように定義される¹。

$$\gamma(-\omega: \omega, \omega, -\omega) = \frac{P(\omega) - 3\alpha(-\omega: \omega)\epsilon(\omega)}{36\epsilon^2(\omega)\epsilon(-\omega)} \quad (1)$$

ここで $\epsilon(\omega)$ 、 $P(\omega)$ はそれぞれ周波数領域での振幅、分極であり、入射電場の時間変化および密度行列 $\rho(t)$ より得られる分極 $P(t)$ の時間変化をフーリエ変換することで求まる。また、 $\gamma(-\omega: \omega, \omega, -\omega)$ を求めるためには、強度無依存分極率 $\alpha(-\omega: \omega)$ も求める必要がある。 $\alpha(-\omega: \omega)$ については、入射電場強度が弱いときの $P(\omega)$ を用いて以下の式で与えられる。

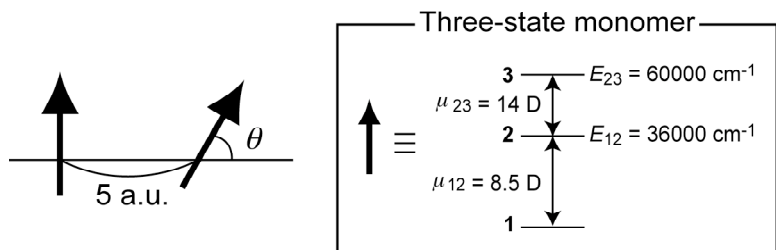
$$\alpha(-\omega: \omega) \approx \frac{P(\omega)}{\epsilon(\omega)} \quad (2)$$

系として、3 状態単量体(遷移エネルギー $\{E_{i_k}^k\}$ 、遷移モーメント $\{\mu_{i_k, j_k}^k\}$)からなる N 量体分子集合体モデルを考える(Fig. 1)。分子間相互作用に双極子-双極子相互作用を仮定する。密度行列の時間発展には、エキシトン-フォノン相互作用による緩和の影響を考慮した²³。

【結果及び考察】

Fig. 1 に 2 つの 3 状態単量体からなる H 型二量体 **H2** を示す。矢印は各単量体の遷移モーメントを表す。単量体間の距離を 5 a.u. と設定し、2 つの単量体を結ぶベクトルと遷移モーメントがなす角度を配向角度と定義する。

H2 に関して、一方の配向角度を $\pi/2$ に固定し、残りの単量体の配向角度 θ (Fig.1)を変化させたとき、DFWM スペクトルに生じる変化を調べた。その結果を Fig. 2 に示す。分子間相互作用として、双極子-双極子相互作用を仮定しているため、分子間相互作用に対する配向角度 θ

Fig.1 H 型二量体 **H2**

の依存性は $\cos(\pi/2-\theta)$ と表される。つまり、分子間相互作用は、今回のモデルでは常に正の値となり、 $\theta=0$ のとき最小(分子間相互作用なし)、 $\theta=\pi/2$ のとき最大となる。分子間相互作用を強くしていくと、一光子吸収(OPA)に起因するピークが 36000 cm^{-1} から 44000 cm^{-1} 付近へ、二量体において各単量体が励起した状態(2 エキシトン状態)に関する TPA に起因するピーク(Fig. 2: TPA1)が 30000 cm^{-1} から 41000 cm^{-1} 付近へと大きくブルーシフトしていることが確認できる。また、注目すべきは配向角度 $\theta=\pi/6$ における 30000 cm^{-1} 付近の DFWM スペクトルの振る舞いである。他の角度に比べて、実部、虚部ともに大きなピークが出現している。このピークは、単量体の状態 3(Fig. 1) への励起(1 エキシトン状態)に起因する TPA のピーク(TPA2: Fig. 2)である。配向角度 θ に関する、TPA2 の虚部のピーク強度を $I_{\text{imag}}(\theta)$ と定義し、 $I_{\text{imag}}(\theta)$ と $I_{\text{imag}}(0)$ との割合 $r (= I(\theta)/I(0))$ をプロットしたものを Fig. 3 に示す。 $\theta=\pi/6$ 付近において r は大きく増大し、分子間相互作用が無い場合($\theta=0$)と比べて最大で 7.5 倍も増加する。この急激な増加は分子間相互作用の増加に伴う OPA の分裂に起因する。すなわち、OPA に起因する、分裂したピーク的一方(OPA2: Fig. 2)が 30000 cm^{-1} に存在する TPA2 のピークへ接近することで、鎌田らの提唱する共鳴増強が生じたためである⁴。また、Fig. 3 から、 $\theta=\pi/6$ において r の値が 1 を下回っているのが確認できる。これは負のピークを持つ OPA2 が、正のピークを持つ TPA2 のピークを完全に覆い隠してしまったためである。以上の結果から、分子集合体を構成する単量体の電子状態ではなく分子間の配向を制御することで、非線形光学特性の一つである TPA の制御が期待される。

当日は、J 型分子集合体およびその他の配向を含め、三量体以上の多量体に関する結果も発表する。

【参考文献】

- (1) M. Nakano, K. Yamaguchi, Y. Matsuzaki, K. Tanaka and T. Yamabe *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 2986.
- (2) M. Takahata, M. Nakano, H. Fujita and K. Yamaguchi *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *363*, 422.
- (3) M. Takahata, M. Nakano and K. Yamaguchi *J. Theo. Comp. Chem.* **2003**, *2*, 459.
- (4) K. Kamada, K. Ohta, Y. Iwase and K. Kondo *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 386.

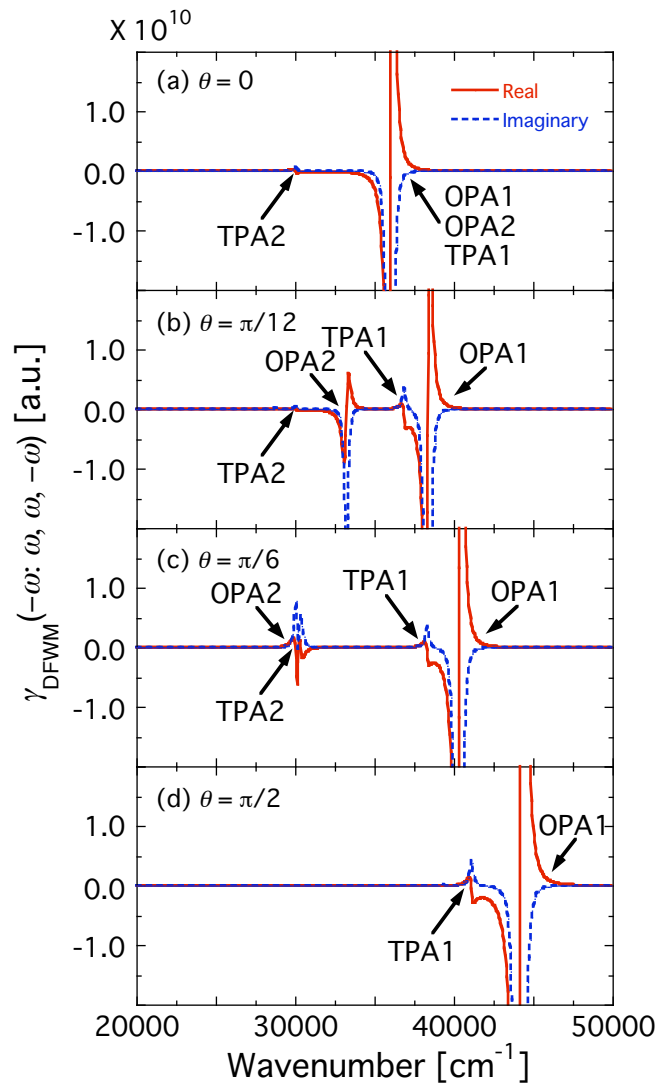


Fig. 2 配向角度 θ の変化に伴う DFWM スペクトルの変化 (a) $\theta=0$, (b) $\theta=\pi/12$, (c) $\theta=\pi/6$, (d) $\theta=\pi/2$

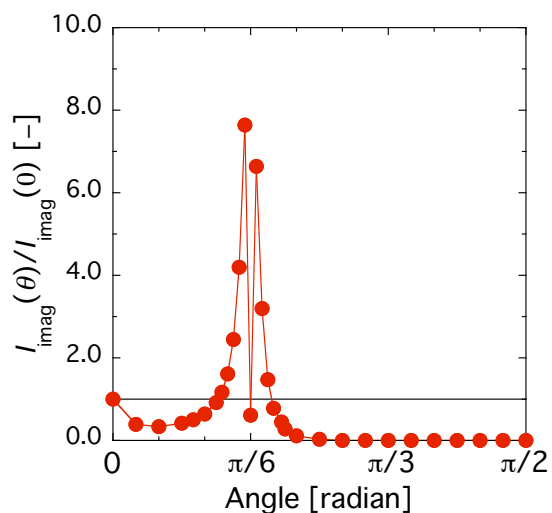


Fig. 3 $I_{\text{imag}}(\theta)/I_{\text{imag}}(0)$ の変化