

平成21年6月22日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550148

研究課題名（和文） 分子材料の二光子吸収特性の計算化学的研究

研究課題名（英文） Research on Two-Photon Absorption Property of Molecular Materials by Computational Chemistry

研究代表者

太田 浩二（OHTA KOJI）

独立行政法人産業技術総合研究所・光技術研究部門・研究グループ長・

研究者番号：20356637

研究成果の概要：二光子吸収断面積のための種々の理論的表式を厳密に精査し、これまで混乱のあった表式間の違いの要因を明らかにすることができた。また種々の量子化学的な近似手法の二光子吸収断面積計算への適用可能性を調べた。さらに $\pi$ 共役が一次元的、及び二次元的に広がった分子系の二光子吸収特性の理論計算を通して、典型的な分子系の各々について分子構造と二光子吸収特性との関係を明らかにすることができた。特に二次元的に広がった非中心対称的な分子系の二光子吸収において、多光子過程に特徴的な負の干渉効果による得意な現象を観測することができた。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	800,000	240,000	1,040,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,300,000	390,000	1,690,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：光物性、二光子吸収、非線形光学、計算化学

## 1. 研究開始当初の背景

二光子吸収現象は、二つの光子を同時に吸収する現象であり、強いレーザー光で初めて発現する現象であるが、近年、二光子吸収現象そのものの実際的な応用分野の開拓とともに、新しい観点から脚光を浴びている。二光子吸収の大きさが入射光量の二乗に比例することと入射光波長領域での透明性という二つの特性を利用して、三次元光造形、三次元データストレージなどの情報材料への応用や、さらに臓器の内部から腫瘍を破壊する光線力学療法等の医用応用など広範囲な

用途が見込まれている。二光子吸収を引き起こす材料に対しては用途に応じて種々の要件が考えられているが、どのような用途に対しても高感度な二光子吸収材料、すなわち大きい二光子吸収断面積を示す化合物が必要であり、そのような化合物を実現するためには、分子レベルでの分子構造と二光子吸収特性との相関関係を明らかにすることが必須であった。

## 2. 研究の目的

本研究は、これまでの研究をさらに発展さ

せて、計算化学的手法を用いて、有機分子における二光子吸収特性における分子構造と特性との相関を確立することを目的としている。また、それに先立ち、上記研究を進めるための標準的な計算手法の確立も目的としている。ここでいう「標準的な計算手法」には次に示す二つの側面を持っており、本研究ではその両方を目標としている。

(1) 二光子吸収断面積の理論表式間の関係の明確化及び観測される二光子吸収断面積と理論計算による表式間の関係の明確化

(2) 二光子吸収特性の理論計算に適した量子化学的な近似理論の探索

さらには上記の成果を基に

(3) 大きい二光子吸収特性を持つ分子群の計算化学による探索研究を行う。

### 3. 研究の方法

(1) 二光子吸収断面積の理論表式間の関係の明確化

実験的に得られる二光子吸収断面積を、理論的に導くためには物理的状況に応じて適切な表式を用いる必要があるが、これまで統一した表式が用いられていない現状があった。これまで用いられてきた種々の二光子吸収断面積のための理論的表式を厳密に精査することによって、違いをもたらす要因の抽出を行った。

(2) 二光子吸収断面積計算に適した量子化学的な近似理論の探索

D-A 型の双極構造を持つ分子群また、TPEB [tetrakis(phenylethynyl)benzene] のような二次元的に広がった大分子の二光子吸収特性計算から、TDDFT 法の適用可能性を調べた。

(3) 大きい二光子吸収特性を持つ分子群の計算化学による探索

D-A 型の双極構造を持つ分子群の励起状態構造を、置換スチルベン類分子を対象として、理論計算により詳細に調べた。また TPEB 分子のような二次元的に広がった分子の二光子吸収(TPA)特性に関して、実験的に得られた TPA 特性を支配する要因を明らかにすることを目的として、その構造と特性の相関の詳細な解析を行った。

### 4. 研究成果

(1) 二光子吸収断面積の理論表式間の関係の明確化

二光子吸収断面積のための理論的表式を厳密に精査し、違いをもたらす三つの因子「二光子吸収断面積の定義の違い」「第二超分極率の定義の違い」「取扱う物理的状況の違い」の影響を明らかにすることができた。

(2) 二光子吸収断面積計算に適した量子化学的な近似理論の探索

B3LYP 相関交換ポテンシャルを用いた

TDDFT 法は、D-A 型の双極構造を持つ分子群については、励起エネルギーを過小評価すること、また永久双極子モーメントを過大評価することなどの欠点があるが、概ね、二光子吸収スペクトルが理論計算によって再現できていることを確かめた。

(3) 大きい二光子吸収特性を持つ分子群の計算化学による探索

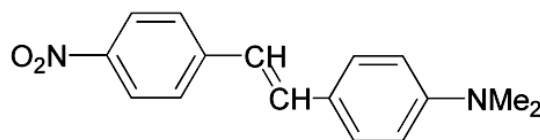


図1 D-A型構造を持つスチルベン分子

図1に示すようなD-A型の双極構造を持つ分子群では、双極構造が大きく関与する基底-励起状態間の永久双極子モーメント差が重要であるような励起状態は、主にHOMO-LUMO 遷移が関与する最低励起状態のみであり、それ以外の励起状態に関しては、通常の仮想的な中間状態を経由する三状態近似が成り立ち、双極構造はそれほど重要ではないこと、などを明らかにした。

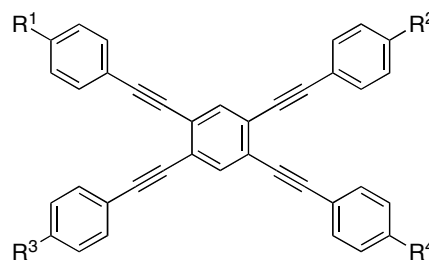


図2 TPEB 分子

また図2に示すような $\pi$ 共役系が二次元的に広がったTPEB分子の二光子吸収(TPA)特性を調べた。その結果、TPA特性は、分子全体の対称性及び置換基の位置に大きく依存することが分かった。TPEBのMOは互いに交差する二つのBPEB

[bis(phenylethynyl)benzene]のMOの一次結合で表せることが分かった。中心対称的なTPEBの内、すべての末端基をドナー基で置換したTD-TPEBでは交差するD- $\pi$ -D型のBPEBのHOMO-LUMO遷移は一光子許容で、二光子禁制である。そのためTD-TPEBのHOMO-LUMO遷移に近い低いエネルギー領域には二光子吸収許容な遷移は出現しない。一方para-TPEBはD- $\pi$ -D型とA- $\pi$ -A型のBPEBが交差した形になっているため、D- $\pi$ -D型、A- $\pi$ -A型分岐内のMO間の遷移は、対応するBPEBでの遷移に似たものとなる。一方D- $\pi$ -D型分岐からA- $\pi$ -A型分岐へのTPA許容な遷移が比較的低いエネルギー領域に現れる。このことがpara-TPEBのTPA

スペクトルをブロードなものとしていることが分かった。

また、非中心対称的な TPEB では、パリティ選択則がないため、原理的には全ての励起状態が一光子及び二光子遷移許容となる。しかしながら、一光子吸収が強いにも拘らず、二光子吸収を殆ど示さないバンドがあることが分かっていた。この問題を調べるために、二光子吸収断面積をそれに寄与する項に分割して解析する手法を考案した。

$$\sigma_{\max}^{(2)} \propto |\Delta\mu_{fg}|^2 |\mu_{fg}|^2 + \sum_{\substack{k \neq g \\ k \neq f}} \left( \frac{\omega_{fg}/2}{\omega_{kg} - \omega_{fg}/2} \right)^2 |\mu_{fk}|^2 |\mu_{kg}|^2 + \sum_{\substack{k \neq g \\ k \neq f}} \left( \frac{\omega_{fg}/2}{\omega_{kg} - \omega_{fg}/2} \right) |\mu_{fk}| |\mu_{kg}| |\Delta\mu_{fg}| |\mu_{fg}| P$$

$$-2 \leq P \leq 2$$

ここで、第1項は双極項(dipolar term)と呼ばれる項で非中心対称的な分子で現れる項である。第2項は三状態項(three-state term)で全ての分子で現れる。これまで非中心対称的な分子における二光子吸収については、これら2つの項の大小関係でのみ議論されることが多かったが、今回新たに2つの項間の交差項(cross term)である第3項目を考慮に入れた分割を行って解析した。ここで、第1項、第2項は共に正(+)に寄与するが、第3項は正(+)にも負(-)にも寄与する項である。

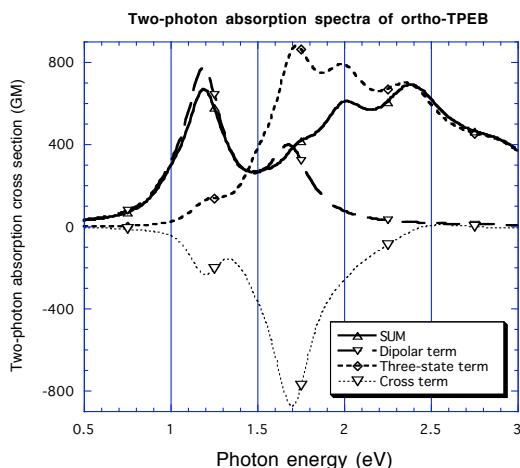


図3 ortho-TPEBにおける全二光子吸収断面積に寄与する項への分割

図3はortho-TPEBにおける二光子吸収スペクトルのそのような分割の例である。この図から、低エネルギー側の1.2 eV付近のバンドについては、双極項が大きく寄与していることが分かるが、これは直線形のD-A型分子の

二光子吸収によく似た特徴を示している。一方1.7 eV付近のバンドは、三状態項が大きく正の値を示しているが、同時に交差項が大きく負に寄与しており、その結果、このバンドの二光子吸収が小さくなることが分かる。実験的に観測された一光子吸収が強いにも拘らず、二光子吸収を殆ど示さないバンドは、このような機構によって、二光子吸収が観測されていないことが推測される。この現象は、二光子吸収に寄与する異なる遷移パスを通る遷移確率間の負の干渉効果の結果と考えられるものである。このような負の干渉効果は、多光子過程に特有な量子力学的な効果であり、これまでも理論的予測はされていたものである。今回の理論解析の結果によって、我々の得た実験的な結果が、確かにそのような量子力学的な干渉効果の現れであることを初めて示すことができた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① Koji Ohta, Kenji Kamada, Theoretical Approach to Large Two-Photon Absorption Cross Section in Extended  $\pi$ -Conjugated Systems, AIP Conference Proceedings, 963, 389-405, 2008, 査読有り

② Koji Ohta, Liudmil Antonov, Satoru Yamada, Kenji Kamada, Theoretical study of the two-photon absorption properties of several asymmetrically substituted stilbenoid molecules, Journal of Chemical Physics, 127, 084504-1- 084504-12, 2007, 査読有り

[学会発表] (計7件)

① Koji Ohta, 他, Theoretical Study on Two-Photon Absorption Properties of Two-Dimensionally Extended  $\pi$ -Conjugated Systems, Computational Science Workshop 2008 (CSW2008), つくば国際会議場 (つくば市)、2008/12/09

② 太田浩二、他、二次元 $\pi$ 共役分子の二光子吸収特性の理論的研究、第2回分子科学討論会 2008、福岡国際会議場(福岡市)、2008/09/24

③ Koji Ohta, 他, Theoretical and Experimental Approaches to Large Two-Photon Absorption in  $\pi$ -Conjugated Molecules, 2nd International Conference on Functional Materials and Devices (ICFMD-2008), クアラルンプール、マレーシア、2008/06/17

④ Koji Ohta, 他, Theoretical study on

two-photon absorption properties of extended  $\pi$ -conjugated systems: Two-dimensional conjugated quadrupolar chromophores, 10th International Conference on Organic Nonlinear Optics /International Conference on Organic Photonics and Electronics 2008 (ICONO10/ICOPE2008), サンタフェ、USA、2008/05/20

⑤ Koji Ohta, Theoretical Approach to Large Two-Photon Absorption Cross Section in Extended  $\pi$ -Conjugated Systems, ICCMSE2007 (International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2007), コルフ, ギリシア、2007/09/28

⑥ 太田浩二、他, 非対称型スチルベン様分子の二光子吸収特性の理論的研究, 第1回分子科学討論会 2007, 東北大学(仙台市)、2007/09/17

⑦ Koji Ohta, Theoretical Analysis of Two-Photon Absorption Property of Several  $\pi$ -Conjugated Systems, IXth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM), Krakow, Poland、2007/07/09

[図書] (計1件)

① Kenji Kamada, Koji Ohta, Multiphoton processes in organic materials and their applications (Modern Concepts in Optics Series), Old City Publishing, 2009, pp. 1-40

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

太田 浩二 (OHTA KOJI)

独立行政法人産業技術総合研究所・光技術  
研究部門・研究グループ長

研究者番号：20356637

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし