

博士論文

アズレニル基を持つ高効率二光子吸収化合物系および二光子多層光記録のための有機固体系の構築に関する研究

Construction of Efficient Two-Photon Absorptive Azulene System, and Organic Solid Films for Three-Dimensional Multilayered Optical Memory Using Two-Photon Absorption

平川 祥一郎

山口大学大学院

理工学研究科 自然共生科学専攻

平成 20 年

学位論文の要旨

二光子吸収は物質が同時に2個の光子を吸収して励起される現象で、光吸収量は入射した光の強度の二乗に比例する。したがって、入射光をレンズで集光すると、光強度の高い焦点でのみ光吸収を生じさせることができる。この二光子吸収の特徴を利用した三次元光造形、三次元光線力学治療、二光子蛍光バイオイメージング、二光子多層光記録などの応用は大きな注目を集めている。しかし、簡便な光源が利用できる波長で大きな二光子吸収断面積(二光子吸収の効率を表す量)を示す物質がなく、これらの応用が広く実用化されるには至っていない。

ポスト HD-DVD・Blu-Ray 次世代光記録の有力候補として大きな期待が寄せられている二光子多層光記録を実用化するためには、半導体レーザーの発振波長において、スピコート膜のような固体の状態での大きな二光子吸収断面積を示す化合物が必要である。高効率の二光子吸収化合物は、多くの場合、顕著なソルバトクロミズムを示す。一光子吸収と同様に、二光子吸収も電子準位間の遷移であるので、一光子吸収のソルバトクロミズムが顕著な化合物は二光子吸収におけるソルバトクロミズムも顕著であると考えられる。したがって、それらの化合物の二光子吸収挙動は化合物のおかれた環境により大きく異なる。そのため、二光子多層光記録に用いる有機化合物は、固体状態で測定した二光子吸収断面積に基づき選別する必要がある。しかし、ほぼ確立しつつある二光子吸収断面積の評価方法は、一定数以上の分子が光路中に存在し、かつ散乱の少ない試料を必要とするため、有機化合物の二光子吸収断面積の評価は、これらの条件を満たすことが容易な濃厚溶液でのみ行われてきた。

光学測定が可能な固体試料としては、単結晶や、スピコート膜のような薄膜が挙げられる。しかし、有機物で大型、かつ散乱の少ない単結晶を得ることは難しい。スピコート膜は、極めて薄い薄膜であるために、二光子吸収断面積の測定に必要な分子数を得ることが難しく、正確な評価は不可能である。ディップコート法やキャスト法を用いると、比較的容易に多様な有機物の固相膜を作製できるが、これらの方法で得られた膜では、基板上に生成した有機物結晶の大きさや形のばらつきに起因する、散乱が大きく、二光子吸収断面積の評価に適さない。以上のように、これまでは二光子吸収断面積の測定に適した有機固体試料を作製する現実的な方法はなかったため、有機固体の二光子吸収挙動は全く調査されていなかった。

そこで、本研究では、まず、二光子吸収断面積測定に適した有機固体試料の作成方法を開拓した。この方法では、気水界面でナノサイズの有機微結晶を生成させ、その微結晶を構成要素とする固相膜を作製する。この固相膜をガラス基板に繰り返し累積することによって、光散乱が少なく、二光子吸収断面積の測定に必要な数の分子が膜の厚さ方向に累積した有機固相膜が作製できた。膜を構成する微結晶は、原子間力顕微鏡(AFM)の観察によると、最大直径 150nm、高さ~6nm の皿状であった(図

1)。この膜を用いれば、有機固体試料の二光子吸収断面積が問題なく測定できることを実証した。

次に、大きな二光子吸収断面積を持つ化合物を得るための新しい設計指針の提案を行った。三準位モデルに基づけば、分子の持つ二光子吸収断面積は、遷移双極子モーメントが大きいほど、また、デチューニングエネルギー (ΔE ; 二光子励起に用いた光子1個の持つエネルギーと一光子許容準位への遷移エネルギーの差) が小さいほど大きな値を示す。これまで、計算化学的に予測が可能なることもあり、大きな遷移双極子モーメントを持つ二光子吸収化合物を得るための分子設計指針は数多く提案されてきた。しかし、 ΔE を意図的に減少させるための分子設計指針は提案されていなかった。

アズレンは、第一励起状態の非常に弱い吸収帯が第二励起状態の強い吸収帯(主吸収帯)の長波長側にある分子である。この特徴的な電子的性質により、アズレン誘導体の主吸収帯近傍にある二光子吸収許容準位への二光子遷移の ΔE は、小さくなると期待される。そこで、アズレニル基を大きな二光子吸収断面積を与える分子骨格に導入した化合物を設計・合成し、その二光子吸収挙動を詳細に調査した。その結果、 α, α' -di(1-azulenylidene)-cyclopentanone (**bis1Az**)の二光子吸収スペクトルにおける断面積の極大値は、ベンゼン系芳香族化合物である構造異性体の α, α' -di(1-naphthylidene)cyclopentanone (**1Nph**) に比べて7倍も大きくなることを見出した(図2)。この二光子吸収断面積の増加の原因は、予期したとおり、 ΔE の減少によるものであることを明らかにした。以上のように、本研究では、主吸収帯の長波長側に非常に弱い吸収帯を持つ化合物が小さな ΔE を持つことを示し、そのような電子的性質と大きな遷移双極子モーメントとを併せ持つ化合物を設計すれば、大きな二光子吸収断面積を持つ化合物が得られるという新しい分子設計指針を提案できた。

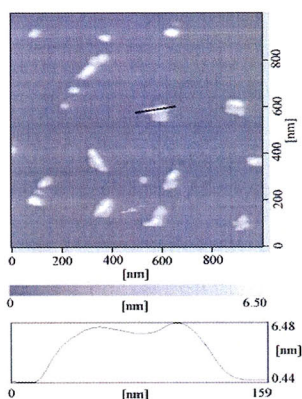


図1、水面に生成した有機微結晶の原子間力顕微鏡(AFM)画像。

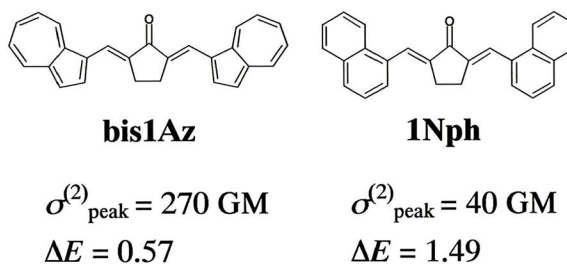


図2、1Azと1Nphの二光子吸収断面積の極大値($\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$)とデチューニングエネルギー(ΔE)。

Abstract

Recently, two-photon absorption (TPA) in molecular systems has attracted increasing attention in relation to various applications such as three-dimensional (3D) microfabrication, optical power limiting, two-photon-excited fluorescence imaging, two-photon photodynamic therapy, and 3D optical data storage. Especially as a promising high-capacity memory alternative to DVD-R or Blu-Ray, high-density 3D optical data storage making use of TPA phenomena is attracting increasing interest.

Considering significant solvatochromism often seen in efficient TPA compounds, electronic properties of such chromophores should be sensitive to the surrounding media. Therefore, it is natural to consider that the TPA characteristics of compounds in solid state should be significantly different from those in solvent. Thus, estimation of TPA cross-sections of organic compounds in the solid state is required as a fundamental data for designing a medium for TPA-based 3D optical data storage. However, measurements of TPA cross-sections of organic compounds were conventionally made using a concentrate solution of a compound. Because, in order to estimate a TPA cross section with a high accuracy, the open-aperture Z-scan measurement which is one of the established methods for estimating a TPA efficiency of a compound must be made with a low power excitation making use of a femtosecond laser. In order to obtain a sufficient sensitivity even when the measurement is made under such experimental conditions, a sample with a high optical density (typically > 3) and a high transparency is required.

The spin-coating technique is one of the most established methods to obtain a thin solid film of an organic compound. Since films obtained by spin coat technique are highly transparent and low-light-scattering, commercially available DVD-R or Blu-Ray media are typically manufactured by this technique. However, spin-coated films are too thin to satisfy an enough optical density required from an accurate open-aperture Z-scan measurement. Single crystals can be used for the open-aperture Z-scan measurement. However, it is not easy to grow a large single crystal of an organic compound which can apply for the open-aperture Z-scan measurement. This situation prevents from screening organic compounds suitable for use in TPA-based 3D optical data storage. Therefore, means for obtaining a solid of an organic compound applicable to the open-aperture Z-scan measurements is strongly desired.

In the present study, a novel technique for fabricating a solid film with a high transparency has been proposed. A solution of a water-insoluble dye was spread onto the high purity water subphase. After evaporation of the solvent, nano-particles of the organic dye were formed on the water surface. A film consisting of the nanoparticles can

be fabricated by compressing the water surface. The resulting compressed film was deposited onto a hydrophilic silica substrate (Figure 1). The multiple deposition and thus the control of the optical density of the film can be made with keeping a high transparency. By using a film fabricated by the present technique, TPA cross section of an organic compound in solid state can be favorably estimated.

Secondly, a novel molecular design principle has been proposed. Compounds with large TPA cross sections ($\sigma^{(2)}$) are indispensable in any applications. Therefore, much effort has been devoted to the development of novel compounds with large $\sigma^{(2)}$. However, the values of $\sigma^{(2)}$ for compounds developed to date still need to be improved in order to meet the requirement of practical applications.

From the perturbation expansion theory, it is well known that a large $\sigma^{(2)}$ value is obtained when a molecule having a large transition dipole moment and/or a small detuning energy (ΔE). Although a decreasing ΔE is effective way to increase $\sigma^{(2)}$, the design principle of compounds having a small ΔE is still not proposed.

Azulene, a nonalternant and simple hydrocarbon, exhibits an interesting spectroscopic property: the main absorption band of azulene is assigned to the transition from the ground state (S_0) to the second one-photon excited state (S_2), which is well separated from the very weak transition from S_0 to the first one-photon excited state (S_1). Since the S_1 is located at lower photon energy compared with the S_2 , the electronic feature specific for azulene is thought to be suitable for obtaining small ΔE regarding the S_2 related TPA transition. Therefore, azulenyl derivatives incorporated with a conjugated ketone, bis(ethylidene)cyclopentanone, have been designed. Compounds with this backbone are known to exhibit large TPA cross sections.

The TPA cross sections of all azulenyl compounds were found to be larger than that of the benzenoid structural isomer, **1Nph**. Especially that of **bis1Az** was 7 times larger than that of **1Nph** at the lowest-energy TPA peak (Figure 2). The reason has been found to be primarily ascribed to small detuning energy ΔE of the azulenyl compounds. This study demonstrated that a design of a molecule having an absorption band at a lower photon energy region compared with the main absorption band is an effective strategy for obtaining a molecule with a small ΔE .



Figure 1. Photograph of the film deposited on a quartz substrate. The left side of the substrate was coated with a TPA compound solid film.

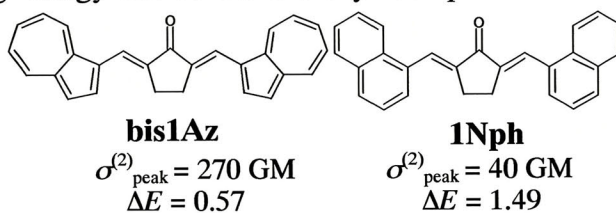


Figure 2. TPA cross sections ($\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$) and detuning energies (ΔE) of **bis1Az** and **1Nph**.

目次

第一章 序論	1
1-1 非線形光学現象	1
1-1-1 非線形分極	3
1-1-2 非線形光学効果による光制御	5
1-1-2-1 波長変換とマックスウェル方程式	5
○二次の非線形分極による波長変換	6
○三次の非線形分極による波長変換	9
1-1-2-2 光変調の原理	11
○外力による屈折率楕円体の変形	11
○二次の非線形分極による屈折率変化	13
○三次の非線形分極による屈折率変化	14
1-1-3 非線形光学効果の分類	16
1-2 二光子吸収現象	17
1-2-1 歴史的背景	17
1-2-2 二光子吸収の分類	18
1-2-3 同時二光子吸収過程の特徴	20
1-2-4 二光子吸収の応用	23
○三次元光記録(3 dimension data storage)	23
○二光子蛍光バイオイメージング(two-photon induced fluorescence bio-imaging)	24
○三次元造形(microfabrication)	25
○三次元光線力学治療(two-photon photodynamic therapy)	26
○光制限(optical power limiting)素子	27
1-2-5 二光子吸収断面積の測定方法	28
○Z スキャン法 (Z-scan technique)	28

○ 二光子励起蛍光法 (Two-photon-induced fluorescence technique)	30
1-2-6 高効率二光子吸収化合物の分子設計指針	33
1-3 本論文の構成	37
第二章 固体状態における有機色素の二光子吸収断面積測定のための分子集合体の構築	39
2-1 導入	39
2-2 有機固体試料の作製	41
2-2-1 固体試料の作製に用いた分子とその合成	41
2-2-2 気水界面における有機微結晶の作製	42
2-2-3 有機微結晶からなる固相膜の作製	43
2-2-4 有機微結晶からなる固相膜の多重累積	45
2-3 固相膜の二光子吸収断面積の評価	47
2-4 まとめ	50
第三章 高効率二光子吸収化合物設計のための新しい分子設計指針の導出	51
3-1 導入	51
3-2 実験	57
3-2-1 アズレニル化合物の合成	57
3-2-2 光学測定	60

3-2-3 量子化学計算	61
3-3 結果と考察	62
3-3-1 アズレニル化合物の一光子吸収スペクトルのソルバトクロミズム	62
3-3-2 1-アズレニル化合物	64
○ 一光子吸収特性	65
○ 二光子吸収特性	66
3-3-3 <i>n</i> -アズレニル化合物	71
○一光子吸収特性	71
○二光子吸収特性	73
○分子軌道計算	77
1) 分子軌道計算と一光子吸収スペクトル	77
2) 分子軌道計算と二光子吸収スペクトル	84
3-3-4 アズレニル化合物とベンゼン系芳香族化合物	87
○一光子吸収特性	87
○二光子吸収特性	89
3-4 まとめ	96
第四章 総括	97
参考文献	99
付録	105
A. これまでに研究されている二光子吸収化合物の例	105
○D- π -A 型分子	105

○D- π -D 型分子	106
○A- π -A 型分子	108
○D- π -A- π -D 型分子	109
○A- π -D- π -A 型分子	111
○Multipolar 分子	112
○その他の分子	113
B. 単純指標表	116
C. 物理定数	116

謝辞

第一章 序論

二光子吸収現象は非線形光学現象の一つである。本章ではまず、非線形光学現象全般についての概要を述べた後、二光子吸収の歴史的背景、二光子吸収現象の特徴およびその応用と、二光子吸収断面積(二光子吸収の効率)の測定法、これまでに研究されてきた二光子吸収化合物について記述する。

1-1 非線形光学現象

広義の非線形光学効果は、光周波数領域の電磁波に限らず、何らかの電磁気学的入力に対して媒体が示す非線形な応答として定義できる。広義の非線形光学現象の例として、ポッケルス効果(一次の電気光学効果)、カー効果(二次の電気光学効果)、ファラデー効果、コットン-ムートン効果がある¹。

狭い意味での非線形光学効果は、光周波数領域の電磁波が媒体に入射された際、その媒体に生ずる電気分極が、入射電場の振幅に比例しない現象として定義される。この場合に入射電場の周波数と生じた分極の周波数は異なってもよい。入射した電磁波の電場ベクトル \mathbf{E} によって誘起される電気分極ベクトル \mathbf{P} の各成分 P_i は、線形に分極も含めて以下の式で表される¹。

$$P_i = \epsilon_0 \left(\sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_j \sum_k \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_j \sum_k \sum_l \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right) \quad (1-1)$$

ここで、 $i, j, k, l = x, y, z$ (空間座標または結晶主軸)、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 $\chi_{ij}^{(1)}$ 、 $\chi_{ijk}^{(2)}$ 、 $\chi_{ijkl}^{(3)}$ は 2, 3, 4 階のテンソルで表される一次、二次、三次の電気感受率である。この式の中で非線形光学応答は第 2 項以降の項により表されている。このような狭義の非線形光学についての研究例は、1931 年に Göppert-Mayer によってなされた二光子吸収過程の理論的研究に始まる²。一方、非線形光学応答の実験的研究は、1960 年のレーザーの発明を待たなければならなかった。

レーザーが開発されて以来、さまざまな非線形光学現象の実験的研究がなされている。

非線形光学効果を利用した光制御には、二次の非線形光学効果である、三光波混合(光第二高調波発生、和周波発生、差周波発生)、光パラメトリック発振、三次の非線形光学効果である、四光波混合(光第三高調波発生、縮退四光波混合)、誘導ラマン散乱、二光子吸収などがある。非線形分極による屈折率変化には、二次非線形感受率 $\chi_{ijk}^{(2)}$ により生じるポッケルス効果(一次の電気光学効果)、三次非線形感受率 $\chi_{ijkl}^{(3)}$ により生じるカー効果(二次の電気光学効果)がある。また、二次、三次の非線形光学効果よりもさらに高次の非線形光学現象も研究されている¹。

1-1-1 非線形分極

物質は光に対して、主として電気双極子相互作用を介して応答する。光に応答する微視的な電気双極子の集合体としての電気分極を \mathbf{P} で表す。この物質の非線形光学応答を効果の大きい順に並べると、電気分極ベクトル \mathbf{P} の各成分 P_i を電場あるいは光電場を表すベクトル \mathbf{E} の各成分 E_i により展開して前節の式 1-1 のように表される。式 1-1 中の P_i 、 $E_{j,k,l}$ は空間 \mathbf{r} および時間 t に依存する量 $P_i(\mathbf{r}, t)$ 、 $E_{j,k,l}(\mathbf{r}, t)$ である。マックスウェル方程式や、これから導かれる非線形波動方程式においては、分極や電場はこの式 1-1 の形で扱われる。ただし、関与する光波の周波数とその電場により誘起される分極の周波数との関連や、電場の積 $E_j E_k$ 、 $E_j E_k E_l$ の順序の交換を明確にしたい場合は、

$$P_i(\omega_\delta) = \varepsilon_0 [\sum g_1 \chi_{ij}^{(1)}(-\omega_\delta; \omega_\delta) E_j(\omega_\delta) + \sum \sum g_2 \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_\delta; \omega_\alpha, \omega_\beta) E_j(\omega_\alpha) E_k(\omega_\beta) + \sum \sum \sum g_3 \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_\delta; \omega_\alpha, \omega_\beta, \omega_\gamma) E_j(\omega_\alpha) E_k(\omega_\beta) E_l(\omega_\gamma) + \dots] \quad (1-2)$$

($g_{1,2,3}$: 縮重度、 $\omega_{\alpha,\beta,\gamma}$: 角周波数) のような表し方が用いられる。

式 1-2 は、空間・時間に依存する角周波数 ω の分極および電場を、 $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = [\mathbf{P}(\omega) \exp\{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\} + \text{c.c.}] / 2$ 、 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = [\mathbf{E}(\omega) \exp\{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\} + \text{c.c.}] / 2$ (c.c.: 共役複素数) の形に表したときの振幅 $\mathbf{P}(\omega)$ および $\mathbf{E}(\omega)$ の間の関係である。次節以下において、非線形光学効果を記述する方程式の \mathbf{P} 、 \mathbf{E} は、特に断らない限り $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ 、 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ である。また、式 1-1、1-2 において、第 1, 2, 3, \dots 項間の和をとることは、たとえば、各項の周波数依存性が異なるために意味を持たず、各項ごと独立に考える必要がある。

式 1-1 において第 2 項以下が非線形分極である。第 1 項は大きさのみを考えると、分極が電場に比例する線形分極である。その係数である一次の電気感受率がテンソルで表されているのは、物質が電場に対して異方性のある応答を示すことを意味する。たとえば、 $\mathbf{P}_x = \varepsilon_0 \chi_{xy}^{(1)} E_y$ は、電場を y 方向に印加あるいは y 方向に振動方向を有する光電場を (y 偏光という) を入射させて x 方向の分極が生じることを意味する。また、異方性結晶においては、互いに直交する 2 つの偏光に対して異なる 2 つの屈折率がある複屈折が生じる。複屈折性は、波長変換における位相整合で利用される。

第2項、第3項は、電場の2乗、3乗に比例する分極(非線形分極)を表す。さらに高次の非線形光学応答もあるが、式1-1では、光制御デバイスとして利用しうる二次、三次の非線形光学応答のみを示す。

式1-1の第2項のような偶数次の分極は、反転対称性を欠く物質(分子、結晶)にのみ現れる。「反転」は座標を反転することで、たとえば一次元で考えると、 $-x$ を x で置き換えて物理量をみることを意味する。図1-1において、 $-x \rightarrow x$ とすると一般に、電場は物質と無関係な「場」であるので、 $E_{-x} = -E_x$ である。一方、「分極をみる」ことは「物質の形をみる」ことであるので、(a)のように反転対象性がある場合は $P_{-x} = -P_x$ である。このとき、 $P_{-x} = \epsilon_0 \chi_{xxx}^{(2)} E_{-x} E_{-x} = \epsilon_0 \chi_{xxx}^{(2)} E_x E_x$ かつ $-P_x = -\epsilon_0 \chi_{xxx}^{(2)} E_x E_x$ より $\chi_{xxx}^{(2)} = -\chi_{xxx}^{(2)} \equiv 0$ となってしまう。(b)のように反転対象性がなければ $P_{-x} \neq -P_x$ となり、したがって、 $\chi_{xxx}^{(2)} \neq -\chi_{xxx}^{(2)} \neq 0$ となる。

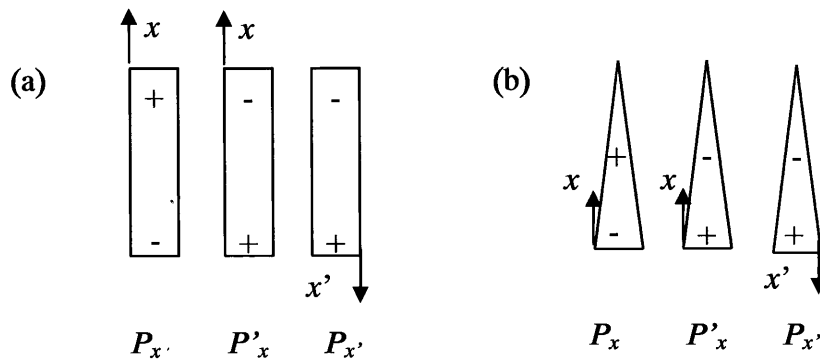


図1-1、反転対象性と偶数次の非線形分極。図中、 x' (新座標) = $-x$ (旧座標)。(a)、(b)ともに、右の二つの分極に関しては $P'_x = P_x$ であるが、左の二つの分極を比べると、(a)では $P_{-x} = -P_x$ すなわち、 $P'_x = P_x$ であるのに対し、(b)では $P_{-x} \neq -P_x$ すなわち、 $P'_x \neq P_x$ 。一方、電場に関しては、 $E_x = E_{x'} = -E_{-x} = -E_{-x'}$ である。

1-1-2 非線形光学効果による光制御

1-1-2-1 波長変換とマックスウェル方程式

非線形分極が効果を発揮するのは、強い光電場のもとである。レーザー光は通常光と比べて、単色性、指向性、空間干渉性などの諸点において桁違いに優れている。これらの特徴が相まってレーザー光は、非線形光学効果を顕著にする上で十分な強電場を容易に提供してくれる。各種非線形光学効果のうちで有用なものの一つが、非線形光学物質からの新たなコヒーレント光の発生、波長変換である。

式 1-1 の第 2 項、第 3 項の巨視的な非線形分極から生じる新たな光波の振る舞いは、非線形マックスウェル方程式から導かれる波動方程式を用いて論じることができる。いま、二次あるいは三次の非線形分極を P_{NL} 、これから生じる光波の電場を E とおくと、

$$\nabla^2 E - \mu_0 \varepsilon \partial^2 E / \partial t^2 = \mu_0 \partial^2 P_{NL} / \partial t^2 \quad (1-3)$$

が右辺に強制振動の項 P_{NL} を含む非線形波動方程式である。式 1-3 において、 μ_0 、 ε は真空の透磁率、物質の誘電率である。式 1-3 は、入射したレーザー光により物質中に非線形分極が生じる過程については触れていないが、非線形分極が新たな光波の発生源となる様子を強制振動 P_{NL} によって光電場 E が生じる過程として表している。

簡単のため、非線形分極波 P_{NL} は z 方向に伝搬し、その角周波数、波数をそれぞれ ω_{NL} 、 k_{NL} 、振幅を P_{NL} とおくと、

$$P_{NL} = P_{NL} \exp[i(\omega_{NL} t - k_{NL} z)] \quad (1-4)$$

式 1-4 は位相速度 ω_{NL}/k_{NL} で伝搬する波で、式 1-3 において強制振動を与える項となる。その斉次解である角周波数 ω_{NL} 、波数 $k(\omega_{NL})$ の光電場 E の振幅が強制振動のため、 z 方向に伝搬するにつれて変化するという定数変化法に従って式 1-3 を解く。光電場を

$$E = E(z) \exp[i\{\omega_{NL} t - k(\omega_{NL}) z\}] \quad (1-5)$$

とおき、式 1-4 とともに式 1-3 に代入して、 $E(z)$ を求める。 $[k(\omega_{NL})]^2 = \omega_{NL}^2 \mu_0 \varepsilon(\omega_{NL})$ を用いると、

$$\partial^2 E(z) / \partial z^2 - 2ik(\omega_{NL}) \cdot \partial E(z) / \partial z = \mu_0 \omega_{NL}^2 P_{NL} \exp[i\{k(\omega_{NL}) - k_{NL}\}z] \quad (1-6)$$

ここで、波長程度の伝搬長では振幅の増加分は変化しない。すなわち、

$$\partial E(z)/\partial z \gg \lambda(\omega_{NL}) \cdot \partial^2 E(z)/\partial z^2 \leftrightarrow k(\omega_{NL}) \cdot \partial E(z)/\partial z \gg \partial^2 E(z)/\partial z^2 \quad (1-7)$$

を仮定すると、式 1-6 は、

$$\partial E(z)/\partial z = -[\mu_0 \omega_{NL}^2 / 2k(\omega_{NL})] P_{NL} \exp(i\Delta kz) \quad (1-8)$$

に帰着する。新たな光波の発生に伴う基本波の振幅の減り分が無視できるほど変換効率が低い場合には、 P_{NL} の z 依存性がなく、式 1-8 は容易に積分できて、

$$E(L) = \exp(i\Delta kL/2) [\mu_0 \omega_{NL}^2 / 2k(\omega_{NL})] P_{NL} L \sin(\Delta kL/2) / (\Delta kL/2) \quad (1-9)$$

(L : 媒質長)となる。また、

$$\Delta k = k_{NL} - k(\omega_{NL}) \quad (1-10)$$

は、非線形分極波の波数 k_{NL} と新たに生じた光波の波数 $k(\omega_{NL})$ の差、言い換えると位相速度の不一致の度合いを表す。非線形分極波と新たな光波の位相速度が一致すると、伝搬する非線形分極波から生じ続ける新たな光波は可干渉に重ね合わせられ、その振幅は各点からの振幅の和となるので、伝搬長に比例して増大する。ここで、生じた光波の強度 I の媒質長 L 依存性を見ると、光波の強度は $|E(L)|^2$ に比例するので、

$$I \propto L^2 \sin^2(\Delta kL/2) / (\Delta kL/2) \quad (1-11)$$

で与えられる。 $\Delta k = 0$ にすること、すなわち位相整合をとることは、効率のよい波長変換にとって必要不可欠の条件であることがわかる。

○二次の非線形分極による波長変換

実用的な波長変換デバイスには、二次の非線形分極 $P_i^{(2)} = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k$ が用いられる。二次の非線形光学効果としての波長変換は、現象としては三光波混合と光パラメトリック発振に大別される。

a) 三光波混合

伝搬方向 z の角周波数 ω_1 、 ω_2 、波数 $k(\omega_1)$ 、 $k(\omega_2)$ の二つの入射光の光電場は $E_j, k(\omega_1, 2) \exp[i(\omega_1, 2)t - k(\omega_1, 2)z]$ の形に置ける。このとき、式 1-4 の非線形分極 P_{NL} は角周波数 $\omega_{NL} =$

$\omega_1 \pm \omega_2$ 、波数 $k_{NL} = k(\omega_1) \pm k(\omega_2)$ の波 $P_{NL} = P_i^{(2)} \propto \exp[i\{(\omega_1 \pm \omega_2)t - (k(\omega_1) \pm k(\omega_2))z\}]$ となる。この非線形分極波から角周波数 $\omega_1 \pm \omega_2$ 、波数 $k(\omega_{NL}) = k(\omega_1 \pm \omega_2)$ の新たな光波、和・差周波が生じる。基本波レーザーの周波数 ω を 2 倍の 2ω 、波長を半分にする光第二高調波発生(SHG : optical second-harmonic generation)は、 $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ の場合の和周波発生に対応しており、総称して三光波混合と呼ばれる。

結晶における位相整合には、結晶の複屈折性が不可欠である。 $E(\omega_1)$ (角周波数 ω_1 の光波偏光方向)// $E(\omega_2)$ および $E(\omega_1) \perp E(\omega_2)$ の場合の三光波混合は、それぞれタイプ I およびタイプ II と呼ばれる。タイプ I の SHG における位相整合を考えてみる。角周波数 ω の光波の波数 $k(\omega)$ は屈折率 $n(\omega)$ を用いて、 $k(\omega) = n(\omega)\omega/c$ (c : 真空中の光速) で表される。したがって、タイプ I の SHG では、式 1-10 の k_{NL} は、 $k_{NL} = 2k(\omega) = 2n(\omega)\omega/c$ 。一方、 $k(\omega_{NL}) = k(2\omega) = n(2\omega) \cdot 2\omega/c$ であるから、位相整合条件 $\Delta k = 0$ は、

$$k_{NL} - k(\omega_{NL}) = \{n(\omega) - n(2\omega)\} \cdot 2\omega/c = 0 \quad (1-12)$$

となる。等方性媒質では、偏光の相違による屈折率の相違がなく、透明な波長領域では屈折率の波長分散のため $n(2\omega) > n(\omega)$ が成立し、式 1-12 の条件を満たすことができない。異方性媒質では、ある波長の光の直交する 2 偏光に対して 2 種の屈折率が存在する(複屈折)ため、基本波と第二高調波の偏光の相違を利用することによって、式 1-12 を満足させることができる。

位相整合のとれた SHG は最も頻繁に利用される波長変換である。中でも、 Nd^{3+} レーザー(波長 1064 nm)を基本波として、緑色光(波長 532 nm)発生が多用されている。レーザー核融合用としての研究が行われているほか、しばしば、ローダミン 6G などの色素レーザーのポンピングにも用いられる。さらに、色素レーザーの SHG は、紫外波長域での波長可変コヒーレント光源として有用である。身近な例では、半導体レーザー励起の小型 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザー共振器内に非線形光学結晶を配し、緑色光を出力させる緑色レーザーポインターがある。

和・差周波発生では基本的には 2 台のレーザーを必要とする。赤外域と可視域の光源の和周波発生は、赤外光を検出感度の高い波長域の光に変換して検出するために用いる

こともできる。一方、二つの可視域光源の差周波発生は赤外領でのコヒーレント光発生に利用できる。

b) 光パラメトリック発振

角周波数 ω_p 、波数 k_p の一つのポンプ光波から、角周波数 ω_s 、 ω_i の非線形分極波 $P^{(2)}$ ($\omega_s = \omega_p - \omega_i$)、 $P^{(2)}$ ($\omega_i = \omega_p - \omega_s$)が誘起され、これより、角周波数 ω_s 、 ω_i 、波数 k_s 、 k_i の二つの光波、シグナル光とアイドラー光が生じることを光パラメトリック散乱という。一種の差周波発生あるいは和周波発生の逆過程とみなすことができる。シグナル光あるいはアイドラー光に相当する光波をさらに入射させると増幅作用を受けるが、これは光パラメトリック増幅(OPA; Optical Parametric Amplifier)と呼ばれる。シグナル光、アイドラー光に相当する光波を入射させなくても量子論的なゼロ点振動が源となって両者は増幅されるので、レーザー光と同様の共振器を結晶の両側に設けて発振させることができ、OPO(Optical Parametric Oscillator)と呼ばれる。角周波数 ω_s 、 ω_i は、

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i \quad (1-13)$$

を満たす限り可変で、その周波数同調性は位相整合条件

$$k_p = k_s + k_i \leftrightarrow n_p \omega_p = n_s \omega_s + n_i \omega_i \quad (1-14)$$

から決定される。ここで、 n_p 、 n_s 、 n_i は結晶のポンプ光、シグナル光、アイドラー光の波長に対する屈折率である。式 1-13 と 1-14 は ω_s と ω_i に関する連立方程式であるが、屈折率 n_p 、 n_s 、 n_i は、ポンプ光波の結晶内伝搬方向を変えたり、結晶の温度を変えたりすることによって連続的に変化させることができるので、連立方程式の解 ω_s と ω_i は連続的に変えられる。前者を角度同調、後者を温度同調という。OPO は周波数可変あるいは波長同調可能な光源である。

OPO、OPA は、近赤外域での波長可変光源として有用である。本研究でも、二光子吸収スペクトル測定のための光源に、OPA を用いている。

○三次の非線形分極による波長変換

式 1-1 の第三項、三次の非線形分極 $P_i^{(3)} = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(3)} E_j E_k E_l$ も波長変換に用いることができる。

a) 四光波混合

$E_j(\omega_1)$ 、 $E_k(\omega_2)$ 、 $E_l(\omega_3)$ の三つの入射光波に対して、角周波数 $\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3$ の非線形分極波 $P_{NL} = P_i^{(3)}(\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3)$ が生じ、これにより四つ目の光波 $E_i(\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3)$ が発生することを四光波混合という。三光波混合、OPO などと同様、効率のよい発生には、位相整合条件を満たすことが必要である。

$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$ の場合、角周波数 ω の基本光波を用いて $\omega + \omega + \omega = 3\omega$ の過程により角周波数 3ω の光波を発生する第三高調波発生(THG : optical third-harmonic generation)、 $\omega + \omega - \omega = \omega$ の過程により四つ目の角周波数も ω となり、関与する四光波の波長がすべて等しい縮退四光波混合(DFWM : degenerate four-wave mixing)がある。

三次の非線形分極を用いた THG は、結晶や固体では吸収が問題となる波長域、大体 200 nm より短い波長域において、種々の気体を用いたコヒーレント光発生に利用され、高次高調波発生によって軟 X 線領域のコヒーレント光も得られている。位相整合には、気体の屈折率の異常分散(波長が短いほど屈折率が小さくなる)が利用されている。

DFWM は波長変換にはなっていないが、入射光波の位相の空間部分のみその正負が反転した光波、位相共役波あるいは単に共役波を実時間で生成するのに利用できる。非線形媒質に入射させる三つの光波を $E_i = \epsilon_i(r) \exp\{i(\omega t - k_i \cdot r)\} (i = 1 \sim 3)$ とおくと、三次の非線形分極波 $P^{(3)} = \epsilon_0 \chi^{(3)} \epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3 * \exp[i\{\omega t - (k_1 + k_2 - k_3) \cdot r\}]$ から第四の光波、信号光 E_4 をプローブ光 E_3 の共役波として、発生させることができる。図 1-2 のように二つのポンプ光 E_1 、 E_2 を逆方向から入射させ、 $k_1 + k_2 = 0$ とする。このとき新たな光波 E_4 の波数が $-k_3$ となれば、 $P^{(3)}$ と位相整合がとれたことになる。すなわち、任意の方向(z 方向)から入射させたプローブ光に対して、位相整合のとれた信号光、共役波は必ず $-z$ 方向に向かう波として生成される。非線形媒質は一種の鏡となり、信号光はあたかもプローブ光を

反射したかのように振舞う。この非線形媒質は位相共役鏡(PCM : phase conjugate mirror)と呼ばれる。この様子を示したのが図 1-3 である。黒の破線 (b) は普通の鏡による反射、赤の破線(a)は位相共役鏡による反射を表している。位相共役鏡で反射されると、波面が進行方向に対して反転するので、図 1-3(a)では発散光が集束光になる。

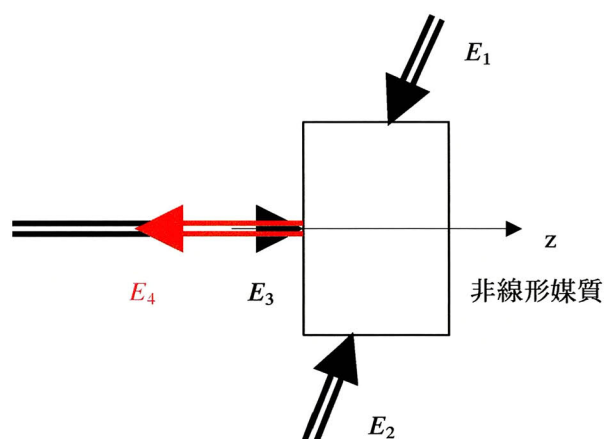


図 1-2、DFWM による位相共役波発生。

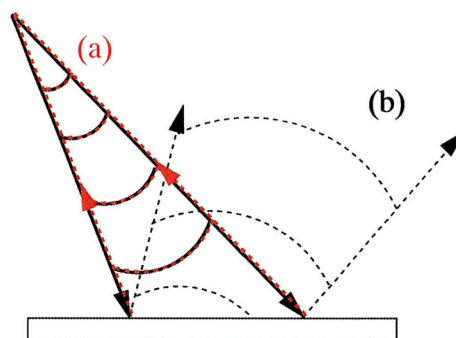


図 1-3、位相共役鏡の特徴。赤の破線(a)は位相共役鏡による反射、黒の破線 (b)は普通の鏡による反射を表している。

b) 誘導散乱

ここまでに述べてきた非線形光学効果はすべて、非線形電気感受率の実数部分の寄与する効果であった。三次の非線形電気感受率の虚数部分の寄与する効果として、角周波数が物質固有の角周波数だけシフトする誘導ラマン散乱がある。

自然ラマン散乱光は非常に弱く、しかも媒質からあらゆる方向に放出される。一方、誘導ラマン散乱は、非常に強く、しかも狭い円錐形に放射される特徴を持っている。

入射レーザー光の電界は、図 1-4 のように分子内の原子間隔を変化させる。このことは、分子の振動モードを変えることになる。平衡位置にある原子間隔を d とすると、電界によって $d + \Delta d$ に変化する。分子の分極率はいつも一定ではなく、原子間隔の変化分 Δd に応じて変化する。同期して振動する分子の集団としての屈折率は分極率の変化に応じて変化する。同期して振動する分子の集団としての屈折率は分極率の変化に応じて変化する。その結果、媒質の屈折率が時間とともに変化し、その中

を通過する光ビームが変化することになる。

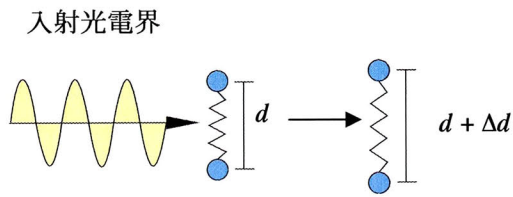


図 1-4、光電界による分子の原子間隔の変化。

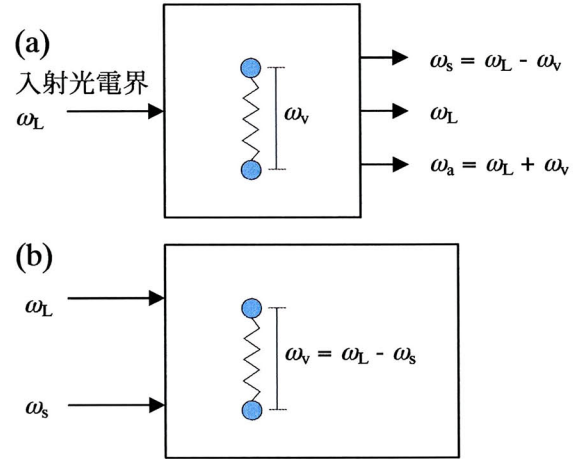


図 1-5、誘導ラマン散乱過程。

図 1-5(a)は、分子の振動が媒質の屈折率を振動周波数 ω_v で変調する様子と、その結果として入射レーザー光に $\pm\omega_v$ 分異なる別の周波数を持つ光が生じることを模式的に示している。図 1-5(b)は周波数 $\omega_s = \omega_L - \omega_v$ のストークス光がレーザー光と時々重なりあって強くなる“ビート”という現象を生じ、その結果、レーザー光の強度が $\omega_L - \omega_s$ の周波数で変調を受ける様子が示してある。さらに、この光の強度変調が周波数 ω_v の分子振動を引き起こす。これらの二つの過程(a)、(b)が相互に誘起され、(b)の過程が分子振動をより強くし、そして(a)の過程がストークス光の強度をより強くする。このような過程の繰り返しにより、強いストークス光が発生する。これが、誘導ラマン散乱過程によるストークス増幅である。

1-1-2-2 光変調の原理

○外力による屈折率楕円体の変形

一般に結晶に応力や電場などの外力を加えると、物理的な歪みが生じたり、電子状態が変わったりして電気分極が変化する。すなわち、電気感受率、誘電率、屈折率が変化する。ここでは、外力とくに電場による屈折率変化と非線形分極との関連について述べ

る。

異方性物質・結晶の屈折率は、直交する二つの偏光の方向でそれぞれ異なる。いま、電気変位ベクトル \mathbf{D} の各成分を D_i とすると、式 1-1 の第 1 項を用いて、

$$D_i = \sum \epsilon_{ij} E_j = \epsilon_0 (\delta_{ij} + \sum \chi_{ij}^{(1)}) E_j \quad (1-15)$$

(δ_{ij} : クロネッカーのデルタ)となる。 ϵ_{ij} は誘電率テンソルである。このような結晶中の光波の振る舞いは、そのエネルギー U が一定の条件

$$U = \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} = \sum \sum (\epsilon_{ij})^{-1} D_i D_j = \text{一定} \quad (1-16)$$

および

$$\text{div} \mathbf{D} = \sum s_i D_i = 0 \quad (s_i : \text{光波伝搬方向 } \mathbf{s} \text{ の各成分}) \quad (1-17)$$

を連立することによって記述できる。結晶中の直交軸を適当に定めれば ϵ_{ij} を対角化できるので、これを改めて ϵ_i 、 $\epsilon_i / \epsilon_0 = n_i^2$ 、 $D_i / \sqrt{\epsilon_0 U} = x_i$ とおくと、式 1-16、1-17 はそれぞれ、

$$x_1^2 / n_1^2 + x_2^2 / n_2^2 + x_3^2 / n_3^2 = 1 \quad (1-18)$$

$$s_1 x_1 + s_2 x_2 + s_3 x_3 = 0 \quad (1-19)$$

と書ける。屈折率楕円体(式 1-18)と平面(式 1-19)の光線は一般に楕円となり、その直交する二つの主軸方向に偏光した光波は、主軸の長さに相当する二つの異なる屈折率をもって結晶中を伝搬する。 x_i は光学的主軸、 n_i は主屈折率と呼ばれ、結晶は以下の 3 通りに分類される。

- ① $n_1 = n_2 = n_3$: 等方性結晶(等軸晶系)
- ② $n_1 = n_2 \neq n_3$: 1 軸結晶(正方晶系、三方晶系、六方晶系)
- ③ $n_1 \neq n_2 \neq n_3$: 2 軸結晶(三斜晶系、単斜晶系、斜方晶系)

ほとんどの有機結晶は、2 軸結晶に属している。この複屈折性がバルク結晶を用いた波長変換における位相整合に利用されることはすでに述べた。

異方性結晶に電場を印加すると、誘電率テンソルには再び非対角項が現れる。式 1-18 で表されていた屈折率楕円体は、電場 \mathbf{E} の印加およびこれに伴って生じる歪み \mathbf{S} によって変形を受ける。変形した屈折率楕円体は、次式のように書ける。

$$a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 + 2a_{23}x_2x_3 + 2a_{31}x_3x_1 + 2a_{12}x_1x_2 = 1 \quad (1-20)$$

$E = 0$ 、 $S = 0$ のときは、 $a_{ii} = 1/n_i^2$ 、 $a_{ij} (i \neq j) = 0$ である。 E 、 S による屈折率楕円体の変形分 Δa_{ij} はそれぞれ、

$$\Delta a_{ij} = \begin{cases} \sum r_{ijk}^S E_k + \sum \sum b_{ijkl}^S E_k E_l / 2 & (1-21 a) \\ \sum p_{ij,n}^E S_n & (1-21 b) \end{cases}$$

歪み S はテンソルであるが、対称であるため縮約して表してある。結晶は電場によってゆがむため、 S は E を用いて次式で表される。

$$S_n = \sum d_{ln} E_l + \sum \sum g_{lj,n} E_l E_j / 2 \quad (1-22)$$

式 1-21 および 1-22 より、一般に、

$$\Delta a_{ij} = \sum r_{ijk}^T E_k + \sum \sum b_{ijkl}^T E_k E_l / 2 \quad (1-23)$$

となる。

この式の第 1 項、第 2 項はそれぞれ、ポッケルス効果(一次の電気光学効果)、カー効果(二次の電気光学効果)を表す。ここで、各係数の間には次の関係がある。

$$r_{ijk}^T = r_{ijk}^S + \sum p_{ij,n}^E d_{kn} : \text{応力 } T = 0 \text{ の状態でのポッケルス係数}$$

$$b_{ijkl}^T = b_{ijkl}^S + \sum p_{ij,n}^E g_{kl,n} : \text{応力 } T = 0 \text{ の状態でのカー係数}$$

r_{ijk}^S 、 b_{ijkl}^S は、電場をかけても結晶に歪みが生じない $S = 0$ の状態でのポッケルス係数、カー係数あるいは真性のポッケルス係数、カー係数とも呼ばれる。また、 $p_{ij,n}^E$ 、 d_{kn} 、 $g_{kl,n}$ はおのこの、光弾性定数、圧電定数、電歪係数と呼ばれる。

電場による屈折率変化とくにポッケルス効果は、光スイッチングを含む光変調に多用される。

○二次の非線形分極による屈折率変化

式 1-1 第 2 項、二次の非線形分極は、一次の電気光学効果と関連している。式 1-1 の最初の 2 項において、 $E_j(\omega)$: 光電場、 $E_k(0)$: 印加静電場あるいは光周波数に比べて十分に低い周波数の電場とすると、

$$P_i(\omega) = \varepsilon_0 \sum [\chi_{ij}^{(1)}(-\omega; \omega) + \sum \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega, 0) E_k(0)] E_j(\omega) \quad (1-24)$$

と書ける。式 1-24 を用いると、電気変位 $D_i(\omega)$ は、

$$D_i(\omega) = \varepsilon_0 E_i(\omega) + P_i(\omega) = \sum \varepsilon_{ij} E_j \quad (1-25)$$

と書ける。誘電率テンソル ε_{ij} は、

$$\varepsilon_{ij} = \begin{cases} \varepsilon_0 (n_i^2 + \sum \chi_{ijk}^{(2)} E_k) & (i = j) \\ \varepsilon_0 \sum \chi_{ijk}^{(2)} E_k & (i \neq j) \end{cases} \quad (1-26 \text{ a})$$

$$(1-26 \text{ b})$$

と表せる。この誘電率テンソルを用いて式 1-16 の $(\varepsilon_{ij})^{-1}$ を計算すれば、式 1-20 の係数 a_{ij} を求めることができる。その際、 E_k の二次以上の項を無視し、電場により圧電定数 d_{kn} を介して生じる結晶の歪みを考慮に入れない場合、式 1-21 a 第 1 項の係数 r_{ijk}^S と二次の非線形電気感受率の間に次の関係がある。

$$r_{ijk}^S = -2\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega, 0) / n_i^2 n_j^2 \quad (1-27)$$

ポッケルス効果が二次の非線形分極から生じることが理解されるが、式 1-1 の $E_j E_k$ の積において、一方が光電場でないため、非線形光学効果に含めないこともある。

○三次の非線形分極による屈折率変化

式 1-1 第 3 項、三次の非線形分極は、二次の電気光学効果と関連している。式 1-1 において、媒質は反転対称性がある場合を考える。 $E_j(\omega)$: 光電場、 $E_k(0)$ 、 $E_l(0)$: 印加静電場とすると、式 1-26 に相当する誘電率テンソル ε_{ij} は、

$$\varepsilon_{ij} = \begin{cases} \varepsilon_0 (n_i^2 + \sum \sum \chi_{ijkl}^{(3)} E_k E_l) & (i = j) \\ \varepsilon_0 \sum \sum \chi_{ijkl}^{(3)} E_k E_l & (i \neq j) \end{cases} \quad (1-28 \text{ a})$$

$$(1-28 \text{ b})$$

で与えられる。逆行列 $(\varepsilon_{ij})^{-1}$ を計算すれば、式 1-27 と同様、 $\chi_{ijkl}^{(3)}$ からカー係数 b_{ijkl}^S を導くことができる。

入射光波 $E_j(\omega)$ に対して、非線形分極 $P_i^{(3)}(\omega) = \varepsilon_0 g_3 \chi_{ijk}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) E_j(\omega) E_j(\omega)^* E_j(\omega)$ を生じる誘電率テンソルで対角成分のみがある場合には、

$$\begin{aligned} \varepsilon_{jj}(\omega) &= \varepsilon_0 [1 + \chi_{jj}^{(1)}(-\omega; \omega) + g_3 \chi_{jjj}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) E_j(\omega) E_j(\omega)^*] \\ &= \varepsilon_0 n_0^2 [1 + (g_3 \chi_{jjj}^{(3)} / n_0^2) |E_j(\omega)|^2] \end{aligned} \quad (1-29)$$

(n_0 : 線形屈折率) と表される。よって、角周波数 ω の光に対する屈折率 $n(\omega)$ は、

$$\begin{aligned}
n(\omega) &= n_0(\omega) + [g_3 \chi_{\text{iii}}^{(3)}(-\omega:\omega, -\omega, \omega) / 2n_0(\omega)] |E_j(\omega)|^2 \\
&= n_0(\omega) + n_2(\omega) |E_j(\omega)|^2
\end{aligned}
\tag{1-30}$$

となり、入射光強度自身によって屈折率が変化する自己誘起屈折率変化を表す。 $n_2(\omega)$ は非線形屈折率と呼ばれる。この効果は、光のみによる光変調や光双安定素子に利用することができる。

1 - 1 - 3 非線形光学効果の分類

種々の非線形光学効果は、式 1-2 の縮重度 $g_{2,3}$ (ただし、 $g_1 = 1$)の相違により分類することができる。分極および電場を

$$P_i(\mathbf{r}, t) = [P_i(\omega)\exp\{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\} + \text{c.c.}] / 2 \quad (1-31)$$

$$E_i(\mathbf{r}, t) = [E_i(\omega)\exp\{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\} + \text{c.c.}] / 2 \quad (1-32)$$

の形で与え、式 1-1 に代入して $\mathbf{P}(\omega)$ と $\mathbf{E}(\omega)$ 間の関係を求めたものを表 1-1 に示す。

表 1-1、種々の非線形光学効果

非線形感受率	非線形光学過程
二次	
$\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$	光第二高調波発生 : $g = 1/2$
$\chi_{ijk}^{(2)}(0; \omega, -\omega)$	光整流 : $g = 1/2$
$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; 0, \omega)$	線形電気光学効果(ポッケルス効果) : $g = 2$
$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_p \pm \omega_s; \omega_p, \omega_s)$	光パラメトリック発振、和・差周波発生 : $g = 1$
三次	
$\chi_{ijkl}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$	光第三高調波発生 : $g = 1/4$
$\chi_{ijkl}^{(3)}(-2\omega; 0, \omega, \omega)$	電場誘起光第二高調波発生 : $g = 3/4$
$\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$	四光波混合 : $g = 3/2$ ($\omega_1 \neq \omega_2 \neq \omega_3$)、 $g = 3/4$ ($\omega_1 \neq \omega_2 = \omega_3$) など
$\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$	二次電気光学効果 (DC カー効果) : $g = 3/4$
$\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	光誘起複屈折あるいは自己収束 : $g = 3/4$
$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_s; \omega_p, -\omega_p, \omega_s)$	光カー効果 : $g = 3/2$
$\text{Im} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_s; \omega_p, -\omega_p, \omega_s)$	誘導ラマン、ブリリュアン、電子ラマン散乱 : $g = 3/2$
$\text{Im} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega_p, -\omega_p)$	二光子吸収と逆ラマン効果 : $g = 3/2$
$\text{Im} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	二光子吸収(単一周波数) : $g = 3/4$

非線形光学効果により生じる現象は、同じ非線形感受率を用いても電場の種類や数、位相整合条件によって異なる。

1-2 二光子吸収現象

1-2-1 歴史的背景

三次の非線形電気感受率の虚数部分 $\text{Im } \chi_{ijkl}^{(3)}$ の寄与する非線形光学効果の一つである二光子吸収は、光を光子として考えた場合、物質が二個の光子を同時に吸収して基底状態から遷移状態へ励起される現象と定義できる。この二光子吸収現象の歴史は、1931年に Maria Göppert-Mayer の理論的な予見に端を発する²。彼女の功績をたたえ、一分子あたりの二光子吸収効率である二光子吸収断面積は、Göppert-Mayer の頭文字をとって、通常、GM という単位を用いて表す。1 GM = $1.0 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s photon}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$ である。二光子吸収現象を生じさせるためには、非常に高い強度の光が必要である。1960年のレーザーの発明まで、二光子吸収現象を生じさせることができる光源がなかったため、この現象は理論的な予見にとどまっていた。

実際に二光子吸収が現象として最初に観測された例は、レーザーが開発された翌年、理論的予見からは30年後の1961年に、W. Kaiser らによる $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ 結晶 (CaF_2 結晶中の Ca^{2+} の1%を Eu^{2+} で置き換えた無機化合物) の二光子吸収に関する報告である³。その後、無機物、有機物を問わず、二光子吸収についての研究は、レーザー技術の進歩とともに大きく発展してきた。

1-2-2 二光子吸収の分類

前節でも述べたように、二光子吸収現象とは、物質が二個の光子を吸収して励起状態へと遷移する現象である。このカテゴリーにおいて、二個の光子は異なるエネルギーを持って、同じエネルギーを持ってもよい。しかし、一般に、二光子吸収とだけ記述されているときは、吸収される二個の光子が同じエネルギーを持つ「縮退二光子吸収」を指すことが多い。

二光子吸収現象には、大別して、逐次二光子吸収と同時二光子吸収の二つの過程がある。図 1-6 は逐次二光子吸収過程と同時二光子吸収過程を概念的に視覚化したものである。この二つの過程の違いは、一個目の光子の持つエネルギーで励起状態へ移ることが可能か否かである。逐次二光子吸収過程では、一個の光子の持つエネルギーに相当する励起状態が存在し、一個目の光子だけでも吸収が起こる。一個目の光子を吸収し励起

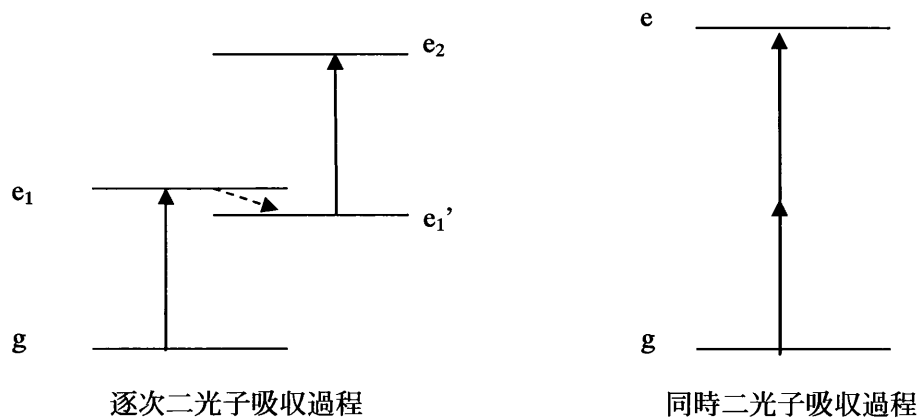


図 1-6、逐次二光子吸収過程と同時二光子吸収過程。

状態となった物質は、基底状態へ失活するまで 10^{-6} から 10^{-12} sec 程度の寿命で励起状態に留まっている。このときに、さらにもう一個の光子を吸収すること(励起状態吸収)ができれば、より高い励起状態まで遷移する逐次二光子吸収が生じる。最初に遷移した励起状態の寿命が長いほど二個目の光子に出会う確立が高くなる。そのため逐次二光子

吸収が生じる確率は励起状態の寿命が長いほど高くなる。逐次二光子吸収は、単なる線形吸収の足し合わせであるため、同時二光子吸収のように非線形性を示さない。

一方、同時二光子吸収過程は、電子が遷移する非常に短い時間内（Franck-Condon 時間、 10^{-15} sec 程度）に同時に二個の光子が物質に吸収されたときに生じる。1 個の光子の持つエネルギーで遷移できる励起状態が存在しなくても同時二光子吸収は生じる。したがって、本来(一光子で)は物質が吸収しない波長領域の光によっても物質を励起することができる。 10^{-15} sec と極めて短い時間内に、投影断面積がたかだか数 nm^2 にすぎない一つの分子に光子が二個届くためには、高い光子密度の光が照射される必要がある。したがって、二光子吸収が生じる確率は、入射光強度の二乗に比例し、光吸収量は入射光強度に対する非線形性を示す。

同時二光子吸収における吸収断面積を見積もる際に、CW レーザーやナノ秒パルスレーザーを光源に光吸収量を測定すると、同時二光子吸収が生じた後に生ずる励起状態吸収を主として観測してしまうことになる。励起状態吸収は、実在する励起状態間の遷移であるため、同時二光子吸収過程に比べ遷移が生じる確率は非常に高く、光吸収量が多い。それゆえ、持続時間の長いレーザー光を照射した場合、同時二光子吸収のみの光吸収量よりも励起状態吸収による光吸収量の方が大きくなってしまふことが多々ある。一方、ピコ秒以下のパルス幅のレーザー光源を用いると、励起状態吸収を抑えることができ、主に同時二光子吸収に起因した二光子吸収断面積を見積もることができる。

1-2-3 同時二光子吸収過程の特徴

以下、特に断りのない限り、二光子吸収とは縮退同時二光子吸収を指すこととする。二光子吸収における光吸収量は、入射光強度の二乗に比例する。したがって、入射光をレンズで集光すると、光強度の高い焦点付近でのみ二光子吸収が生じ、焦点以外では光吸収が生じない状態を作り出すことが可能である。言い換えれば、二光子吸収現象を用いると、媒体中の三次元空間内の特定の場所でのみ光吸収を生じさせることが可能（高い空間分解能を持つ）となる。二光子吸収の高い空間分解能を視覚的に捉えた写真を図1-7に示す。図1-7の左側は390 nmの光を励起光に用いた一光子励起蛍光、右側は780 nmの光を励起光に用いた二光子励起蛍光の写真である。どちらの写真も、左

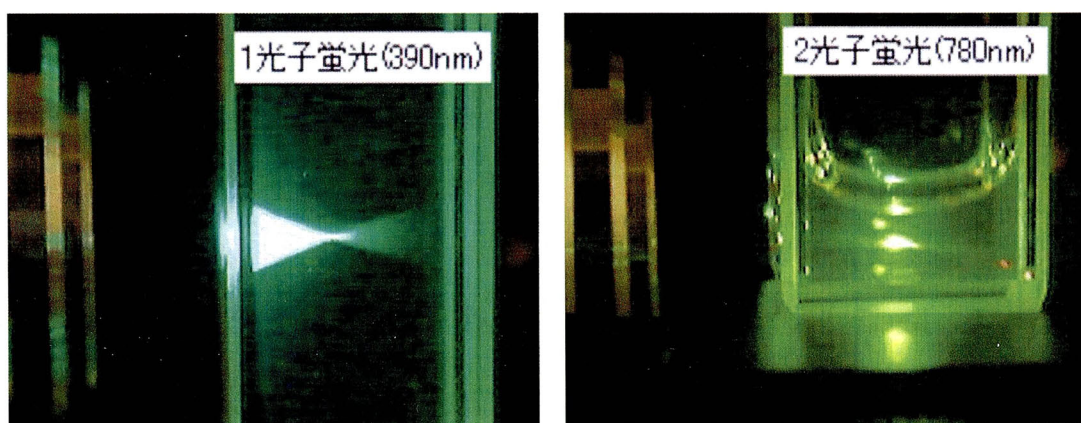


図 1-7、一光子吸収（左）と二光子吸収（右）により色素溶液を励起した際に生じる蛍光の様子。

側からレンズで集光したレーザー光を二光子吸収色素の溶液に照射している。左の写真では、試料の左端から焦点を通過して試料の中心を過ぎたあたりまで蛍光が観測されている。高濃度の色素溶液を用いた場合、一光子吸収が生じる条件下では、光は試料の深奥部に到達するまでに、試料の吸収によりかなり減衰してしまい、この写真の例では焦点より後方に光がほとんど届いていない。一方、二光子吸収の様子を示す右の写真からは、焦点付近でのみ蛍光が観測されており、焦点付近以外では光吸収が生じていないことがわかる。このように、二光子吸収では、試料の深奥部まで光を減衰なく到達させること

ができる。さらに、光散乱の度合は波長の4乗の逆数に比例するため、短波長の光に比べて、長波長の光は光散乱を受けにくい。それゆえ、一光子吸収励起に用いた光に比べて約倍の波長の光により物質を励起することができる二光子吸収を利用すれば、散乱の大きな物質でも比較的内部にまで励起光を到達させることができる(浸透性がよい)。この二光子吸収の高い空間分解能と励起光の浸透性を利用して、さまざまな応用が期待されている。

二光子吸収の選択則は一光子吸収とは異なる。これは対称性のよい分子、特に対称中心を持つ分子に顕著に現れる特徴である。軌道の対称性による選択則ではパリティの反転をとまなわない場合、その遷移は一光子吸収禁制となる。例えば、図1-8に示すように、基底状態において対称(g)である分子は、逆対称(u)への一光子吸収による遷移は許容であるが、 g への遷移は禁制である⁴。一方、二光子吸収の場合、一光子吸収とは逆にパリティの反転をとまなう場合禁制となる。図1-8の例において、二光子吸収過程は u への遷移は禁制であるが、 g への遷移が許容となる。二光子吸収の選択則は、一個目の光子の持つエネルギーに対応する実際には存在しない状態が存在するとして考えると理解しやすい。すなわち、一個目の光子が物質に吸収された時点で一度パリティの反転が起きており、さらに、もう一個の光子を吸収するときにパリティの反転が起き

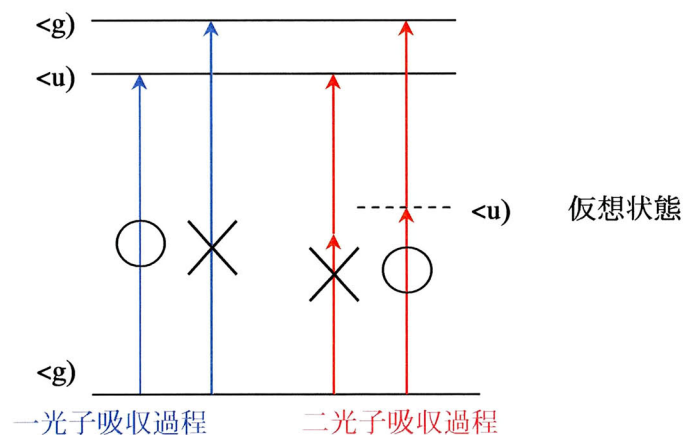


図1-8、一光子吸収と二光子吸収の選択則。

ると考える。すなわち、二光子吸収過程では、最終的にはパリティの反転が二回おこり、結果として $\langle g| \rightarrow \langle g|$ または $\langle u| \rightarrow \langle u|$ が二光子吸収の許容な遷移となる。このとき仮定した実際には存在しない遷移状態は、ラマン散乱の場合と同様に仮想状態と呼ばれ、図 1-8 に示すように破線でエネルギー準位図に記すことが多い。

つぎに、分子が対称中心を持たない場合について考える。最も対称性の低い点群 C_1 には恒等操作しかない。したがって、対称性による分類は不可能なため、すべての励起状態が一光子、二光子ともに許容となる。 C_1 以外の対称中心を持たない系で、二光子吸収許容となるのは、単純指標表中で x^2, y^2, z^2 のいずれかを含む既約表現を持つ遷移のみである。直線偏光のレーザーを用いた場合、二個の光子の偏光は等しくなる。例えば、分子の i 軸に沿った偏光が入射したときは、いずれの光子も i 軸方向に偏光しているので、分子に引き起こされる分極は $i \cdot i$ となる。同時二光子吸収においては、二個の光子が吸収される時間はフランクコンドン時間 (10^{-15} sec 程度) 以内である。この時間間に起こる分子の回転や振動は無視できるほど小さい。そのため、例えば、分子の i 軸方向の遷移において一個目の光子が吸収された後、分子が回転して j 軸に沿った光を吸収するということは起こり得ない。したがって、この場合 i^2 を含む既約表現を持った遷移のみが二光子許容となる。例えば、点群 C_{2v} に属する分子では、 A_1 を持つ遷移が二光子吸収許容となる。(付録に本研究で取り扱った分子の持つ対称性 C_{2v} と C_2 の単純指標表を記載している。)

1-2-4 二光子吸収の応用

前節までに述べたように、二光子吸収は光吸収が生じる場所に対して高い空間選択性を与えることができる。この高い空間選択性を利用して三次元光記録、二光子蛍光バイオイメージング、三次元造形、三次元光線力学治療などの応用が期待されている。また、光吸収量が入射した光強度の二乗に比例することを利用した光制限素子への応用もある。この節では、これらの応用について簡単に紹介する。

○三次元光記録 (3 dimension data storage)⁵⁻¹³

三次元光記録は、HD-DVD や Blu-ray に代表される現行の二次元光記録に代わる大容量記録を可能にする技術である。現在有望視されている三次元光記録の方法は、三次元ビット記録⁵⁻¹²とフォログラフィックメモリー¹³の2つの方式である。三次元ビット記録型は、二光子吸収型^{5,8,10-12}、単純多層型⁷、層選択型⁹、回折格子型⁶に分類される。中でも、二光子吸収型は、現行のHD-DVD や Blu-ray などの技術を流用できる部分が多く、これらの次の世代を担う記録方式として期待されている。

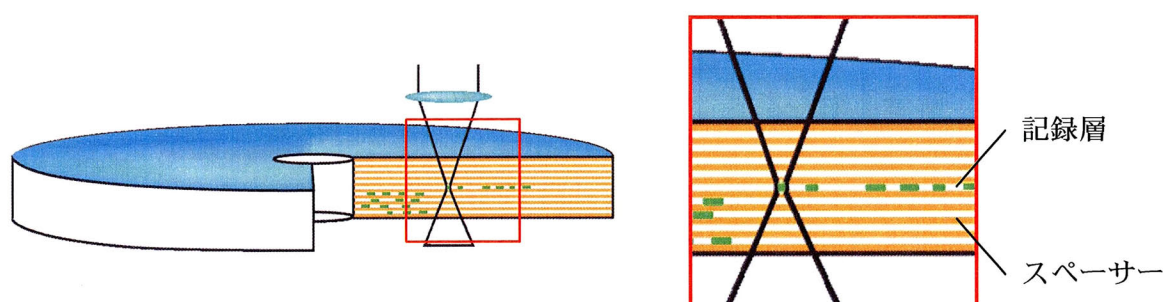


図 1-9、二光子吸収型三次元光記録媒体の模式図。

二光子吸収型三次元記録は、二光子吸収の高い空間分解能を使って、記録媒体中に三次元的に記録する方法である。図 1-9 のように、二光子吸収により記録を行う有機色素の層（記録層）とスペーサーを交互に積層した記録媒体が試作されている¹⁰。この媒体に、レンズで絞った光を入射し、三次元空間選択的に記録を行なう。記録方法として

は、ヒートモード(吸収により生じた熱で周囲を変性させ記録ビットを作る方法)とフォトンモード(二光子吸収により光異性化・光イオン化・ラジカル化する材料を使いフォトン単位で記録する方法)がある。この二光子吸収型三次元光記録を実用化に向けてさまざまな研究がなされている。読み書きを行う装置の開発は、多くの研究所や企業が精力的に行っており、現在は、かなりコンパクトな装置で読み書きができるようになっている。

しかし、現在の二光子吸収型三次元光記録媒体に用いられている色素の二光子吸収断面積は小さく、二光子記録を行うには、尖頭値出力が極めて大きいフェムト秒パルスレーザーを光源に用いることが必須となっている。そのため、汎用的な光源で記録が行える効率の高い二光子吸収色素の開発が渴望されている。

○二光子蛍光バイオイメーシング (two-photon induced fluorescence bio-imaging)¹⁴⁻¹⁸

バイオイメーシングは生体細胞を生きたまま可視化し、生体内での現象がいつ、どこで、どのように起こっているのか追跡する技術である。バイオイメーシングでは、観察したい対象に蛍光性の指標(蛍光プローブ)を導入し、その蛍光プローブに励起光を照射し、生じた蛍光を観察することで、どの場所に、どの程度観察したい対象が集まっているかを可視化する。

二光子蛍光バイオイメーシングは、二光子吸収により蛍光プローブを励起し、生体内を観察する技術である¹⁴⁻¹⁸。二光子蛍光バイオイメーシングの利点としては、①焦点付近の蛍光プローブのみを励起することが可能なため、細胞の奥行方向についての情報を含んだ断層イメージングが可能、②一光子励起に比べ長波長の光を使うので、励起光の散乱が少なく、励起光を深奥部まで到達させることができる、③観察したい場所のみを励起することが可能なため、その場所以外から蛍光が生ぜず、観察したい場所以外からの蛍光により観察像がぼやけないこと、などが挙げられる。図1-10に二光子吸収を使ったバイオイメーシング画像の一例を示す。

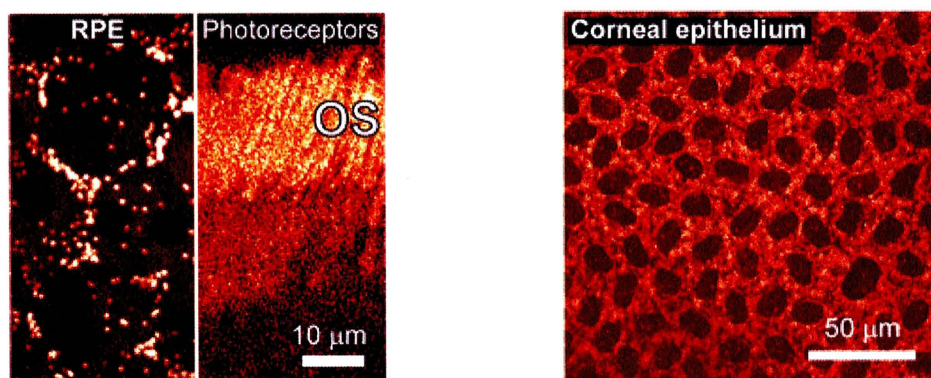


図 1-10、二光子蛍光バイオイメーキング画像の例。左図左)、網膜色素上皮細胞中のレチノールエステル、左図右)、切片の外にある棒状光受容体中のレチノール、右図)、角膜上皮細胞中の NAD(P)H を起源とする二光子励起発光¹⁸ (NAD(P)H: nicotinamide adenine dinucleotide phosphate 誘導体)。

現在、二光子蛍光バイオイメーキングに用いられているプローブは、主にローダミン系色素や Green Fluorescence Protein(GFP)である。これらの蛍光プローブの二光子吸収断面積は 200 GM 程度と小さい。また、ローダミン系色素は細胞中で蛍光の量子収率が極端に下がる。したがって、ローダミン系色素を蛍光プローブとして用いる際には、大量の色素を試料に投入しなければならないため、生きた細胞を観察する際には毒性が問題となる。一方、GFP は分子量 30000 を超える巨大な分子であるため、GFP を蛍光プローブとして用いる際には、GFP を導入したタンパク質の動きが GFP を導入していないタンパク質の動きとは異なってしまい、本来の動きを観察できなくなる可能性がある。そのため、二光子吸収断面積が大きく、細胞内でも蛍光量子収率が高く、分子量が小さい二光子吸収蛍光プローブの開発が求められている。

○三次元造形(microfabrication)¹⁹⁻²³

二光子吸収により光硬化性樹脂の重合場所を三次元的に制御することで、サブマイクロメートルのレベルで立体的な造形物をつくる手法である¹⁹⁻²³。この手法でフォトニック結晶や、光導波路、回転子、その他さまざまなものが作製されている。図 1-11 には

三次元造形により作製された造形物の例をいくつか示す。

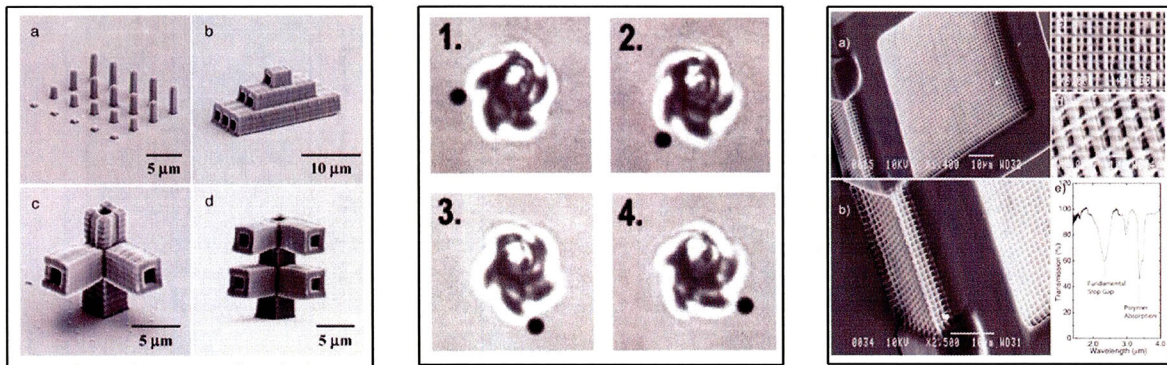


図 1-11、三次元造形の例。左)微小毛細血管(C. A. Coenjarts ら²⁰)、中)回転子(P. Galajda ら¹⁹)、右) Woodpile 構造(L. H. Nguyen ら²²)。

○三次元光線力学治療(two-photon photodynamic therapy)²⁴⁻²⁶

三次元光線力学治療の説明をする前に、従来の光線力学治療²⁷について説明する。光線力学治療は、主に癌の治療に用いられている。まず、腫瘍に集積する光感受性物質(以下薬剤)を投与し、薬剤の集積された部分に、薬剤を励起できる波長の光を照射する。光を吸収した薬剤は、励起一重項状態になる。励起一重項状態にある薬物の一部は、項間交差により三重項状態へと遷移する。三重項状態に遷移した薬物の一部は、組織内にある三重項酸素にエネルギーを転移させ基底状態へ戻る。この過程でエネルギーを受け取った三重項酸素は、励起され一重項酸素となる。一重項酸素は酸化作用が強く、薬剤を取り込んだ腫瘍を酸化させ、細胞を変性・壊死へと導く。この過程により腫瘍の治療が行なわれる。光線力学治療の利点は、光を照射した場所でのみ一重項酸素が発生するので、他の治療法に比べて健康な細胞を傷つけずに、腫瘍のみを破壊でき、副作用も小さくできる点にある。しかし、この治療に用いられる薬剤を励起する光の波長は、 ~ 700 nm で、薬剤が集積していない健康な細胞も吸収してしまうのに加え、生体内で散乱を受けやすい。そのため、光線力学治療は、表面から 10 mm 以内の範囲にしか利用できない。薬剤の励起に二光子吸収を用いることが可能になれば、健康な細胞に吸収されず、

かつ散乱を受けにくい長波長の光(750-1000 nm)を励起に使用することができ、表面以外の深部まで光線力学治療を行なえるようになる²⁴⁻²⁶。二光子吸収を用いて光線力学治療を行うためには、腫瘍に特異的に集まり、かつ、一重項酸素の発生能力を有することに加え、大きな二光子吸収断面積をも併せ持った分子が必要となる。この条件を満たす適切な材料の開発が強く望まれている。

○光制限 (optical power limiting) 素子²⁸⁻³¹

二光子吸収における空間選択性は利用していないが、光吸収量が入射光強度の二乗に依存することを利用した重要な応用に光制限素子がある²⁸⁻³¹。二光子吸収現象が光強度の二乗に比例して生じるということは、入射した光の強度がある閾値を超えると急激に吸収が生じることを意味している。光制限素子は、閾値以上の強度の光は吸収し、閾値以下の強度の光は、ほとんど吸収せずに透過させる。この素子は、非常に強力なパルスレーザーの内部に組み込まれ、稀に生じるホットスポットを吸収し、装置が壊れるのを防ぐために使われている。将来は、光センサーや目の保護への利用も期待されている。

1-2-5 二光子吸収断面積の測定方法

現在のところ、正確に二光子吸収断面積が評価できる方法は、Z-スキャン法と二光子励起蛍光法の二つである。詳細は後述するが、有機化合物の二光子吸収断面積の評価に用いることのできる試料は、いずれの方法でも事実上溶液に限られてきた。

○Z-スキャン法(Z-scan technique)

Z-スキャン法は、集光したレーザービームに沿って試料を移動させ、それぞれの位置での透過率を測定し、透過率の試料位置依存性を解析することで二光子吸収断面積を求める方法である³²。図1-12にZ-スキャン測定に用いる光学系の模式図と、Z-スキャン測定により得られた典型的な透過率の試料位置依存性を示す。この手法では、透過率の変化から二光子吸収の大きさを求めるため、二光子励起蛍光法とは異なり蛍光を示さない物質の二光子吸収断面積も測定可能である。しかし、二光子吸収によるわずか

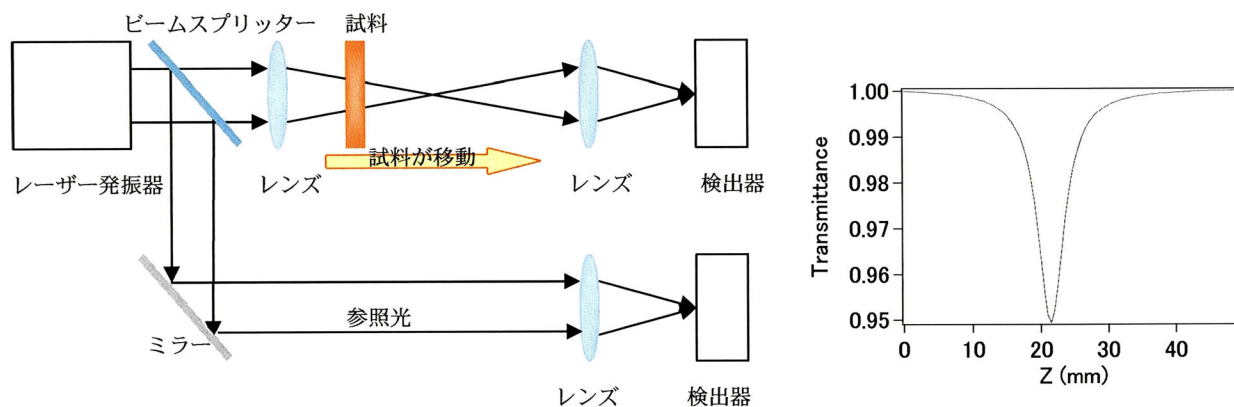


図1-12、Z-スキャン測定に用いる光学系の模式図(左)とZ-スキャン測定により得られた典型的な透過率の試料位置依存性(右)。試料が焦点にあるとき、Position = 0。白丸は実測値、実線は理論曲線。

な透過率の変化を検出するためには、十分な数の分子がレーザービームの光路中に存在し、かつ、光路に乱れが生じないように、散乱の少ない試料を用いる必要がある。これらの条件を満たし、容易に用意できる試料は、有機物の場合、濃厚溶液に限られている。したがって、これまで、有機物の二光子吸収断面積は、溶液以外では事実上測定されて

こなかった。

Z-スキャン法において、正確な二光子吸収断面積を測定するためには、以下の二つの点、

- ① 励起状態吸収による過大評価を避けるため、レーザーパルスの持続時間をピコ秒以下、望ましくは～100 fs 程度にすること。
- ② 超短パルスレーザーは尖頭値出力が極めて高いため、高次の多光子吸収(三光子吸収など)や、吸収飽和などの、二光子吸収以外の現象が同時に観測されてしまう可能性がある。このことを避けるため、透過率変化が入射光強度に直線的に依存する範囲の弱い励起光で測定を行うこと。

に注意する必要がある。

以下に Z-スキャン法による二光子吸収断面積の見積もり方を記す。Z-スキャンパターンにおける透過率は、二光子吸光度 ($q_0(z)$) を用い、試料の位置(z)の関数として、

$$T(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi q_0(z)}} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + q_0(z) e^{-\tau^2} \right] d\tau \quad (1-33a)$$

で表され、 $|q_0| < 1$ の場合以下のように簡略化できる。

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (1-33b)$$

ここで、 $q_0(z) = \beta I_0 L_{\text{eff}} / (1+z^2/z_0^2)$ で表され、 β は二光子吸収係数(単位体積あたりの二光子吸収効率)、 I_0 はガウシアン型ビームを仮定したときの軸上焦点位置ピーク強度、 L_{eff} は実効サンプル長(光が実際に感じるサンプルの長さ)、 z_0 はレーリー長である。試料が焦点にあるときに $z = 0$ である。 I_0 と L_{eff} はそれぞれ以下の式で求められる。

$$I_0 = \frac{4\sqrt{\ln 2} (P_w / F)}{\pi^2 w_0^2 t_p} \quad (1-34)$$

$$L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L}) / \alpha \quad (1-35)$$

ここで、 P_w 、 F 、 t_p 、 w_0 はそれぞれ入射光の平均パワー(W)、繰り返し周波数(Hz)、パルス半値全幅(s)、ビームウエスト半径(m)である。また、 L はサンプル長、 α は線形吸収係数である。 w_0 は z_0 を使って

$$w_0 = \sqrt{\frac{z_0 \lambda}{\pi}} \quad (1-36)$$

で与えられる。

試料の二光子吸収断面積は、以下の手順で見積もることができる。①実測したZ-スキャンパターンに合う理論曲線を式 1-33b を用いて導き、 q_0 を見積もる。② q_0 から β を算出する。③求められた β を式 1-37 に代入する。

$$\sigma^{(2)} = \frac{hc\beta}{\lambda N} \quad (1-37)$$

ここで、 $\sigma^{(2)}$ は一分子あたりの二光子吸収効率である二光子吸収断面積、 h はプランク定数、 c は光速、 λ は波長、 N は分子数密度で $N = 1000C_M N_A$ である。 C_M はモル濃度、 N_A はアボガドロ定数である。

○二光子励起蛍光法(Two-photon-induced fluorescence technique)

二光子励起蛍光法は、二光子吸収断面積が既知な参照試料と、測定したい試料の二光子励起蛍光の強度、および蛍光量子収率の比をとることで、二光子吸収断面積を相対的に求める方法である³³⁻³⁵。この手法は、蛍光性の物質であれば測定が可能で、励起状態吸収の影響を受けにくいいため、超短パルスレーザーを用いなくても比較的高い確度で二光子吸収断面積を見積もることができる点で優れている。しかし、問題点としては、①再吸収の影響を受けやすい濃厚溶液や固体試料には適用が難しい、②参照試料との相对比较であるため、試料の二光子吸収断面積の信頼度は、参照試料の二光子吸収断面積の「正確さ」によって左右される、③二光子吸収により励起された分子も、すべて一光子

で励起した場合と同じ状態から蛍光を発すると仮定しているため、この仮定から逸脱する分子の測定には不向きである、などの点が挙げられる。

以下に、二光子励起蛍光法による二光子吸収断面積の見積もり方を記す。線形吸収が無視できる場合、物質中でのレーザー光の二光子吸収による減衰は以下の式で記述される。

$$\frac{dI}{dz} = -\beta I^2 \quad (1-38a)$$

ここで、 I は振動数(ν)のレーザー光の強度(power per unit area)、 z は単位時間内に光波が伝搬の方向に移動した距離である。式(1-38a)は、光子束(単位時間と単位面積あたりの光子の数： $F = I/h\nu$)を用いると以下の形に置き換えられる。

$$\frac{dF}{dz} = -\beta h\nu F^2 \quad (1-38b)$$

二光子吸収過程において、単位体積あたり単位時間に吸収された光子の数 $n_{\text{photon}}^{(2)} = -dF/dz$ で表される。一分子あたりの二光子吸収効率である二光子吸収断面積($\sigma^{(2)}$)は、 β を用いて $h\nu\beta/C$ (C は溶液中の分子の数密度)で表すことができ、 $n_{\text{photon}}^{(2)} = F^2\sigma^{(2)}C$ となる。単位時間に単位体積中で励起される分子の数は、単純に $1/2n_{\text{photon}}^{(2)}$ である。二光子吸収により遷移した励起状態から、緩和過程を経て、一重項の最低励起状態から蛍光が生じると仮定すると、単位時間あたりに放出される全光子密度 $n_{\text{fl}}^{(2)}$ は、

$$n_{\text{fl}}^{(2)} = \frac{1}{2}\eta n_{\text{photon}}^{(2)} = \frac{1}{2}\eta F^2\sigma^{(2)}C \quad (1-39)$$

で与えられる。ここで、 η は蛍光過程の量子収率である。これらの式は、励起されている分子の数が全体の分子数よりも十分に少ないとき、すなわち、吸収飽和から程遠い条件下で有効である。逆に、吸収飽和が起こっている状態では、式 1-39 が成り立たなくなる。

二光子励起蛍光法の測定で、光検出器が検出するシグナルの強度(S)は、 $S = \Phi \langle n_{\text{fl}}^{(2)} \rangle$

である。ここで Φ は、光学部品の配置や、フィルター、光電子増倍管の波長依存性など、測定系に依存する係数である。 $\langle \rangle$ はレーザーパルスのはじめから終わりまでの空間的、時間的積分を示している。二次の時間的コヒーレンス項 $g^{(2)} = \langle F^2(t) \rangle / \langle F(t) \rangle^2$ を導入すると、

$$S = \frac{1}{2} \eta \Phi g^{(2)} \langle F \rangle^2 \sigma^{(2)} C \quad (1-40)$$

となる。試料(s)からの二光子励起蛍光強度 $S_s = \frac{1}{2} \eta_s \Phi_s g^{(2)} \langle F \rangle^2 \sigma_s^{(2)} C_s$ と、同じ装置で測定した二光子吸収断面積が既知な参照化合物(r)の二光子励起蛍光強度 $S_r = \frac{1}{2} \eta_r \Phi_r g^{(2)} \langle F \rangle^2 \sigma_r^{(2)} C_r$ の比、

$$\sigma_s^{(2)} = \frac{S_s \eta_r \Phi_r C_r}{S_r \eta_s \Phi_s C_s} \sigma_r^{(2)} \quad (1-41)$$

により試料の二光子吸収断面積を求めることができる。

1-2-6 高効率二光子吸収化合物の分子設計指針

二光子吸収は、一光子吸収と同様に波長依存性を示す。分子構造と二光子吸収特性との関係が最も顕著に現れるのは、一般的に最も長波長側に観測される二光子吸収断面積のピーク値($\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$)である。 $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ は、三準位モデル^{4,34}に基づくと、

$$\sigma_{\text{peak}}^{(2)} \propto \frac{|\mu_{kg}|^2 |\mu_{ek}|^2}{\Delta E^2 \Gamma_{e_1g}} E_{e_1g}^2 \quad (1-42)$$

と表すことができる。ここで、 μ_{kg} は基底状態(g)から最低一光子吸収許容準位(k)への遷移双極子モーメント、 μ_{ek} は k から最低二光子吸収許容準位(e_1)への遷移双極子モーメント、 E_{e_1g} は基底状態から最低二光子吸収許容準位への遷移エネルギー、 ΔE はデチューニングエネルギーと呼ばれる量で、励起に用いた光子のエネルギーと最低一光子吸収許容準位とのエネルギー差 ($\Delta E = (E_{kg} - \frac{1}{2}E_{e_1g})$)、 Γ はダンピングファクターである。現在のところ、 μ_{ek} 、 E_{e_1g} と Γ を精度よく予測することは、不可能である。したがって、二光子吸収断面積の大きな化合物を得るために、 μ_{ek} 、 E_{e_1g} や大きくする指針や Γ を小さくする指針を導くことは、当分の間、難しいと考えられる。分子構造の変化に対応した変化がある程度予測できる項は、 μ_{kg} とデチューニングエネルギーになる。したがって、二光子吸収断面積が大きい化合物を設計するには、遷移双極子モーメント μ_{kg} は大きく、デチューニングエネルギーは小さくすればよいことになる。

理論計算により予測が容易な遷移双極子モーメント μ_{kg} を大きくする分子設計指針は、二光子吸収断面積の増加に向けて、数々提案されてきた。遷移双極子モーメント μ_{kg} の二乗は振動子強度に比例する³⁶。したがって、振動子強度を大きくするように化合物を設計すれば、遷移双極子モーメント μ_{kg} が大きな化合物が得られる。振動子強度を大きくするための分子設計指針としては、「 π 電子共役系の拡張により、 π 電子が光電場により“動く度合い”を大きくすること^{34,37-41}」と「両末端に電子供与基(D)または電子受容基(A)を導入し、分子内電荷移動を大きくすること」の二つが広く受け入れられている。 π 電子共役系の拡張に関連して、 π 電子共役系の平面性が高いほど、分子全体に渡って π

電子が非局在化しやすくなるため、平面性の高い分子ほど二光子吸収断面積が大きくなることも知られている⁴²⁻⁴⁵。D または A の導入については、単純な D- π -A 型⁴⁶⁻⁵³、D- π -D 型^{47,48,54,55}、A- π -A 型^{56,57} よりも D- π -A- π -D 型^{42,43,46,49,51,53,54,58-61}、A- π -D- π -A 型^{46,54,57,62,63} の分子の方が大きな二光子吸収断面積を示すことが報告されている。分子の構造と二光子吸収断面積との関係を具体的にまとめた表を巻末の付録 A に示す。

以上のような、遷移双極子モーメント μ_{kg} を大きくする分子設計指針に基づいて、100000 L mol⁻¹ cm⁻¹ 程度のモル吸光係数を持つ化合物が数多く設計された。これらの中から、10000 GM 程度の極めて大きな二光子吸収断面積を示す化合物がいくつも見出された^{43,59,64,65}。しかし、モル吸光係数が 100000 L mol⁻¹ cm⁻¹ を超える化合物は、二光子吸収化合物としての魅力に乏しい。そのような化合物は、大きな π 電子共役系をもつため、分子全体にわたり π 電子共役系平面性を保つことが難しくなる。そのため、モル吸光係数の増加に見合う、二光子吸収断面積の増加は観測されない。したがって、モル吸光係数を大きくしていくだけでは、応用上の価値の高い二光子吸収化合物は得られない。さらなる二光子吸収断面積の向上のためには、ブレイクスルーをもたらす新しい分子設計指針が求められている。

意図してデチューニングエネルギーを小さくする分子設計指針は、これまでには提案されていなかった。デチューニングエネルギーを制御するには、二光子吸収準位を固定したまま一光子吸収準位を変化させるか、一光子吸収準位を固定したまま二光子吸収準位を変化させるか、のいずれかの方法が必要である。しかし、現在のところ、二光子吸収準位と一光子吸収準位の片方のみを変化させる方法は皆無である。

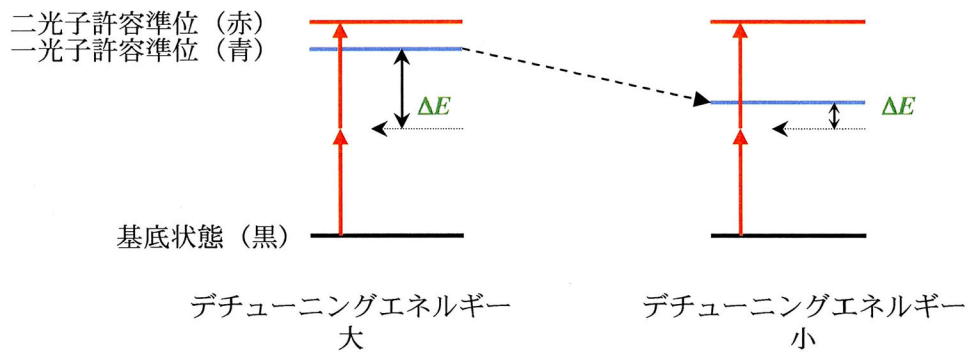
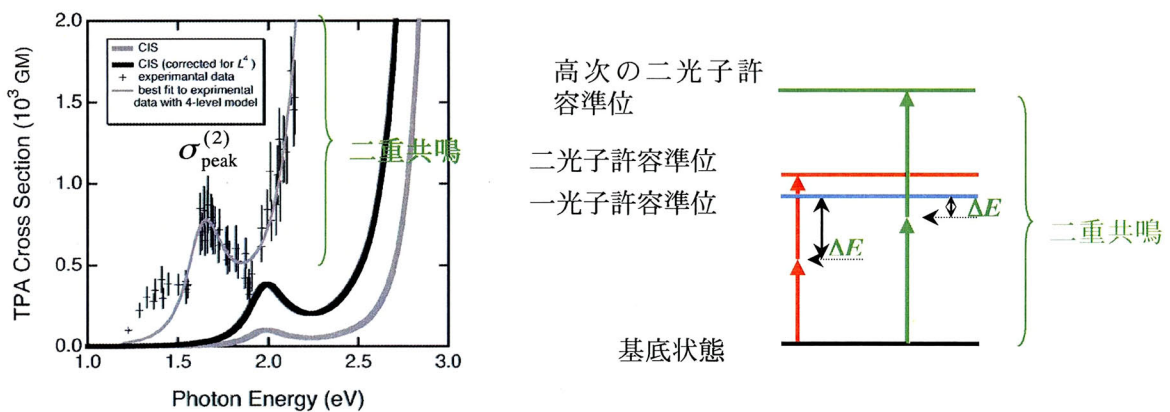


図 1-13、デチューニングエネルギーが大きい例 (左) と小さい例 (右)。

デチューニングエネルギーを小さくするためには、二光子励起に用いた一個の光子のエネルギーと一光子許容準位とのエネルギーの差が小さくなればよい (図 1-13)。デチューニングエネルギーが小さくなった条件の下で、大きな二光子吸収断面積を示す例



K. Ohta and K. Kamada, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 124303.より

図 1-14、二重共鳴現象。

として、二重共鳴と呼ばれる現象が報告されている^{4,34}。二重共鳴現象は、図 1-14 に示すように、高次の二光子吸収許容準位の中に、一光子許容準位の約二倍のエネルギーを持つ準位が存在するときに見られる。この場合は、デチューニングエネルギーが小さくなり、二光子吸収断面積が極めて大きくなる。二重共鳴の領域では、 $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ に比べて二光子吸収断面積が 10 倍以上になる例も報告されている。この事実は、デチューニング

エネルギーを意図的に小さくできれば、超高効率な二光子吸収化合物が得られることを示唆している。

しかし、高次の二光子吸収許容準位への遷移は、基底状態から高次の二光子吸収許容準位までの間に存在するすべての準位が複雑に関与しており、分子構造と二重共鳴により観測される二光子吸収挙動との関係を明確にすることは容易ではない。したがって、二重共鳴により大きな二光子吸収断面積を示す分子を意図して設計することは、現状では極めて難しい。

1-3 本論文の構成

本論文は以下のように構成されている。

第二章では、固体状態における有機色素の二光子吸収断面積測定のための分子集合体の構築について述べる。ポスト HD-DVD・Blu-Ray 次世代光記録の有力候補として大きな期待が寄せられている二光子多層光記録を実用化するためには、スピコート膜のような固体の状態で大きな二光子吸収断面積を持つ材料が必要である。高効率な二光子吸収材料は、多くの場合、顕著なソルバトクロミズムを示し、溶液中と固体状態では電子構造が異なる。したがって、二光子多層光記録に用いる有機色素は、固体状態で測定した二光子吸収断面積に基づき選別する必要がある。しかし、有機二光子吸収材料の吸収断面積の評価は、事実上、濃厚溶液でのみ行われてきた。そこで本研究では、二光子吸収断面積測定に適した有機固体試料の作成方法を開拓した。この手法を用いることで、二光子吸収断面積の測定に必要な条件を満たした有機固体試料が得られ、固体状態の有機化合物の二光子吸収断面積が測定できることを実証した。

第三章では、高効率二光子吸収化合物設計のための新しい分子設計指針の導出について述べる。本研究では、大きな二光子吸収断面積を持つ化合物を得るためのブレイクスルーとなる分子設計指針を導くべく、すでに限界が見えてきた遷移双極子モーメントの増大ではなく、これまでに提案されていないデチューニングエネルギーを小さくするための新規分子設計指針の導出を行った。具体的には、主吸収帯の長波長側に非常に弱い吸収帯を持つ化合物を設計することで、実験的には意図して設計されたことのなかった小さなデチューニングエネルギーを持つ分子が設計できることを、アズレニル化合物を題材に示し、その分子設計の有効性を実証した。

第四章では、本研究のこの分野における意義を議論し、研究を締めくくる。

第二章 固体状態における有機色素の二光子吸収断面積測定のための分子集合体の構築

2-1 導入

第一章で述べた二光子吸収の応用の中でも、二光子多層光記録には、ポストHD-DVD・Blu-Ray次世代光記録の有力候補として、特に大きな期待が寄せられている。二光子多層光記録では、半導体レーザーを光源に固体媒質に記録を行うことが考えられている。したがって、二光子多層光記録を実用化するためには、半導体レーザーの発振波長において、スピコート膜のような固体の状態で、大きな二光子吸収断面積を持つ材料が必要である。

高効率な二光子吸収材料は、多くの場合、顕著なソルバトクロミズムを示す⁶⁶。二光子吸収も一光子吸収と同様に電子準位間の遷移であるので、一光子吸収のソルバトクロミズムが顕著な材料は、二光子吸収におけるソルバトクロミズムも顕著であると考えられる。実際、いくつかの高効率二光子吸収材料の二光子吸収スペクトルにおいて、顕著なソルバトクロミズムを示す例が報告されている⁶⁶。このように、高効率二光子吸収材料の二光子吸収特性は、材料の置かれている状態に強く影響を受ける可能性が高いため、二光子多層光記録メディアに用いる有機色素は、固体状態で測定した二光子吸収断面積に基づき選別する必要がある。

第一章で述べたように、正確な二光子吸収断面積を測定する方法としては、Z-スキャン法と二光子励起蛍光法がある。蛍光法には、蛍光性の試料しか測定できないという大きな制約がある。一方、Z-スキャン法は、原理的にすべての物質に適用可能である。二光子多層光記録のための有機材料は、大きな二光子吸収断面積を示す必要があるが、蛍光性を示す必要はない。したがって、二光子多層光記録のための有機材料を探索する際には、Z-スキャン法に頼ることになる。

Z-スキャン測定に用いる試料は、散乱が少なく、光路中に十分な数の分子を有する

必要がある。この条件を満たす固体試料としては単結晶が挙げられるが、有機物で Z-スキャン測定に必要な大きさの単結晶を作製することは容易ではない。スピコート法では、散乱が少ない固相膜を得ることができるが、スピコート法により作製可能な膜は、厚さが薄いものに限られるため、スピコート膜では Z-スキャン測定を行うに十分な数の分子を光路中に置くことができない。そのため、固体状態にある有機材料の二光子吸収断面積の評価を行うには、スピコート膜の長所である作製の容易さ、散乱の少なさと、バルク試料の長所である十分な厚さとを併せ持った新しい有機固体の系を構築する必要がある。

そこで、本研究では、まず、そのような新しい有機固体系の構築を目的とした研究を行った。必要な条件を満たす有機固体試料を得るために、以下の手順による有機固相膜の作製を考案した。

1. 可視光の波長に比べ、粒径が十分に小さい有機結晶を作製する。
2. その微結晶を構成要素とし、散乱の少ない膜を作製する。
3. 作製した膜を繰り返し積層する。

有機物の微結晶を作成するための代表的な方法として再沈法がある⁶⁷。再沈法は、攪拌している貧溶媒中に、有機色素の良溶媒溶液を滴下し、色素の溶解度を急激に下げることによって微結晶のコロイド溶液を得る手法である。このとき、条件を最適化すると、生成する微結晶の大きさを可視光の波長以下にすることができる。しかし、再沈法で得られる有機物の微結晶のコロイド溶液から、微結晶が密につき、光散乱の少ない膜を作製することは容易ではない。そこで、再沈法と同じ原理により微結晶を気水界面で生成させることを考えた。気水界面に微結晶が生成すれば、Langmuir-Blodgett (LB) 膜作製と同じ手順で水面の微結晶を圧縮・累積できる。この手順により、微結晶が密につまった膜が得られれば、散乱の少ない膜を得ることができると考えた。さらに、この方法で作製した膜が LB 膜のように繰り返し累積可能であれば、任意の厚さ、すなわち、Z-スキャン測定に必要な十分な厚さを有する膜が得られる。したがって、この手順により作製した膜は、二光子吸収断面積の測定が可能な新しい有機固体試料となる。

2-2 有機固体試料の作製

2-2-1 固体試料の作製に用いた分子とその合成

本研究では、CD-R への記録に用いられている半導体レーザーの発振波長に近い、800 nm 付近で大きな二光子吸収断面積(760 GM)を持つ α,α' -di(*p*-dimethylaminobenzylidene)-cyclopentanone (DMABCP)⁶⁸を選び、固相膜の作製を行った。DMABCP の構造式と、ファンデルワールス半径を考慮した分子の空間充填モデルを図 2-1 に示す。

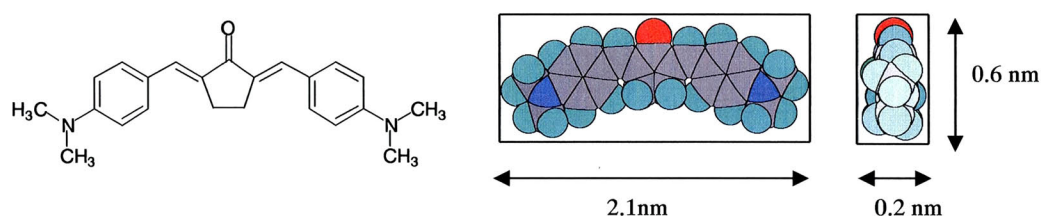


図 2-1、 α,α' -di(*p*-dimethylaminobenzylidene)cyclopentanone (DMABCP)の構造式(左)とファンデルワールス半径を考慮したときの分子モデル正面(中)、側面(右)。

DMABCP は文献 69、70 に従い、*p*-dimethylaminobenzaldehyde とシクロペンタノンとの交差アルドール縮合により合成した。*p*-dimethylaminobenzaldehyde (0.30 g ; 2 mmol) とシクロペンタノン(0.08 g ; 1 mmol)をエタノール 100 ml 中で混合し、水酸化ナトリウムの飽和水溶液 3 滴を加えた。2 時間ほど還流を行うと、橙色の粗生成物が析出しはじめた。薄層クロマトグラフィーにより、出発物のスポットがほとんど観測されなくなったのは、還流を始めて 4 時間後であった。得られた粗生成物は、クロロホルムを溶媒として再結晶により精製した。再結晶を 3 回繰り返すと、薄層クロマトグラフィーのスポットが一つになった。この時得られた結晶を最終生成物とした。

2-2-2 気水界面における有機微結晶の作製

濃度 8.0×10^{-5} mol/l の **DMABCP** のクロロホルム溶液 2.5 ml を、10 cm×13 cm の水面にマイクロシリンジを用いて静かに散布した。溶媒が蒸発すると、水面には **DMABCP** の結晶と同じく橙色をした流動性のある膜が生成した。この水面に生成した **DMABCP** の膜を、あらかじめ水中に沈めておいた石英ガラス基板を引き上げることで基板上行き移らせ、原子間力顕微鏡(AFM)観察を行った。その結果、図 2-2 に示す画像が得られた。この画像は、最大の直径が~150 nm、最大の高さが~6 nm の皿状の **DMABCP** の微結晶が水面に生成していることを示している。したがって、この手法によっても再沈法と同様に、可視光の波長に比べて十分に小さい微結晶が得られることがわかった。また、生成した微結晶は、水の大きな表面張力により、沈まずに水面に浮遊していることもわかった。

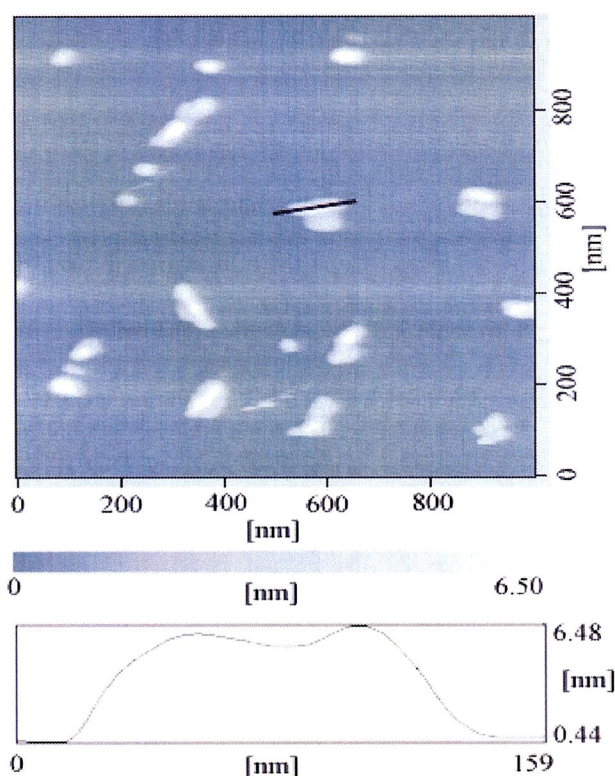


図 2-2、水面に生成した **DMABCP** の微結晶の AFM 画像。DMABCP のクロロホルム溶液を散布した後、圧縮せずに石英ガラス基板上行き移らせて測定した。

2-2-3 有機微結晶からなる固相膜の作製

有機微結晶からなる固相膜の作製は、Langmuir-Blodgett 膜作製のトラフ（溶液散布時の水面の大きさ；10 cm×13 cm）を用いて行った。固相膜作製の過程を図 2-3 に示

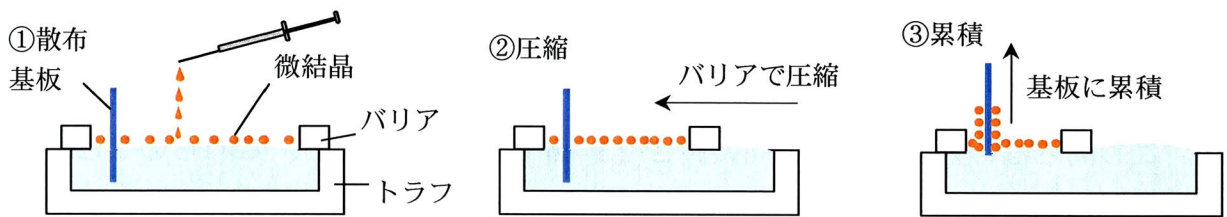


図2-3、有機微結晶からなる固相膜の作成過程。①水面上でナノ結晶を生成させ、②水面の表面積を狭めてナノ結晶を密に詰め、③基板に累積する。

す。2-2-2 節で記述した条件で水面に微結晶を生成させた後、水面の面積を圧縮速度 $5 \text{ cm}^2 \text{ minute}^{-1}$ で狭めたところ、水面の面積が狭くなるにつれて表面圧力の上昇が観測された。このときの表面圧力 (π) - 分子占有面積 (A) 等温線を図 2-4 に示す。分子占有面積を狭めるにつれ、表面圧力は上昇し、分子占有面積 $0.03 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ では、

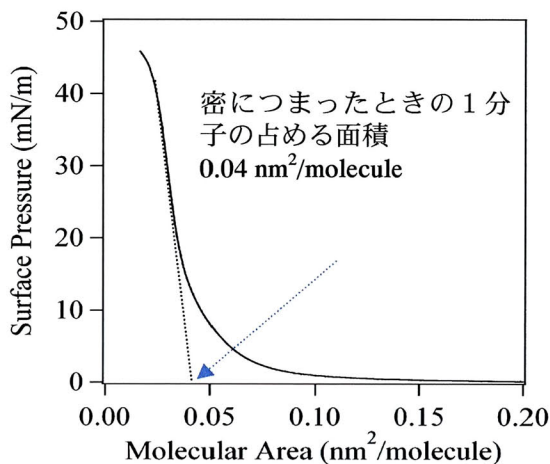


図 2-4、DMABCP 微結晶からなる固相膜の π -A 等温線。



図 2-5、DMABCP 微結晶からなる固相膜の写真。表面圧力 20 mN/m まで圧縮した後にガラス基板に移行した固相膜。

40 mN/m 以上にまで達した。両親媒性分子を用いて Langmuir-Blodgett 法により単分子膜を作製した場合、 π -A 等温線の傾きが最も急な場所で引いた接線が横軸と交わる点における分子占有面積は、理想的にはファンデルワールス半径まで考慮した際の分子 1 つあたりの投影断面積に等しくなるとされている⁷¹。しかし、**DMABCP** の微結晶からなる固相膜において、その値は、 $0.04 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ となり、**DMABCP** 分子の最も小さな断面積、すなわち分子長軸の方向から分子を眺めた際の投影断面積(0.12 nm^2)と比べて約 3 分の 1 の小さな値であった。AFM 画像によれば、微結晶の高さは $\sim 6 \text{ nm}$ であった。この高さは、分子の長軸方向の長さ(2.1 nm)の約 3 倍である。これらのことから、水面で生成した微結晶中では、分子が長軸方向に平均して 3 個積み重なっていると考えると、AFM の観察結果と π -A 等温線における分子占有面積の両方を矛盾なく説明することができる。

得られた膜の写真を図 2-5 に示す。一般に粉末結晶の集合体は散乱体として振舞う。しかし、本研究で得られた固相膜は透明性が高く、散乱が少なかった。微結晶の集合体では、微結晶と微結晶の間に隙間が存在する。この隙間には、微結晶を形成する媒質よりも屈折率の小さい空気が存在する。この隙間の大きさが光の波長よりも小さくなると、光は隙間を認識できなくなり、誘電率が連続な媒質中を通過するように振舞う。したがって、光散乱が生じないこととなる。本研究で作製した固相膜を構成する微結晶の大きさは、光の波長よりも十分に小さい。この微結晶が密につまれば、膜中の隙間は、膜を構成する微結晶の大きさよりもさらに小さくなり、光散乱が生じなくなる。得られた膜に光散乱がほとんど生じなかったことは、微結晶が密に詰まった、当初の狙い通りの膜が得られていることを示している。

2-2-4 有機微結晶からなる固相膜の多重累積

次に、固相膜の累積を繰り返してみた。19回まで累積操作を行った際に、一回累積するごとに測定した吸収スペクトルを図2-6に示す。膜を基板上に一回累積した後、膜を十分に乾燥させ、一回目と同様の累積操作を行ったところ、得られた固相膜の吸光度は、一回目を累積した状態に比べほぼ二倍になった。さらに、この操作を繰り返し行くと、固相膜の吸光度は三倍、四倍・・・と累積回数に比例して増加していった。このことは、二回目以降の累積操作でも、一回目と同量の微結晶が累積されることを示している。図2-6には、分光光度計のダイナミックレンジの関係で、19回までの累積しか示していないが、19回以上の累積も可能であった。このことは、累積回数を変えることで、必要とする厚さを持った固相膜が作成できることを示している。

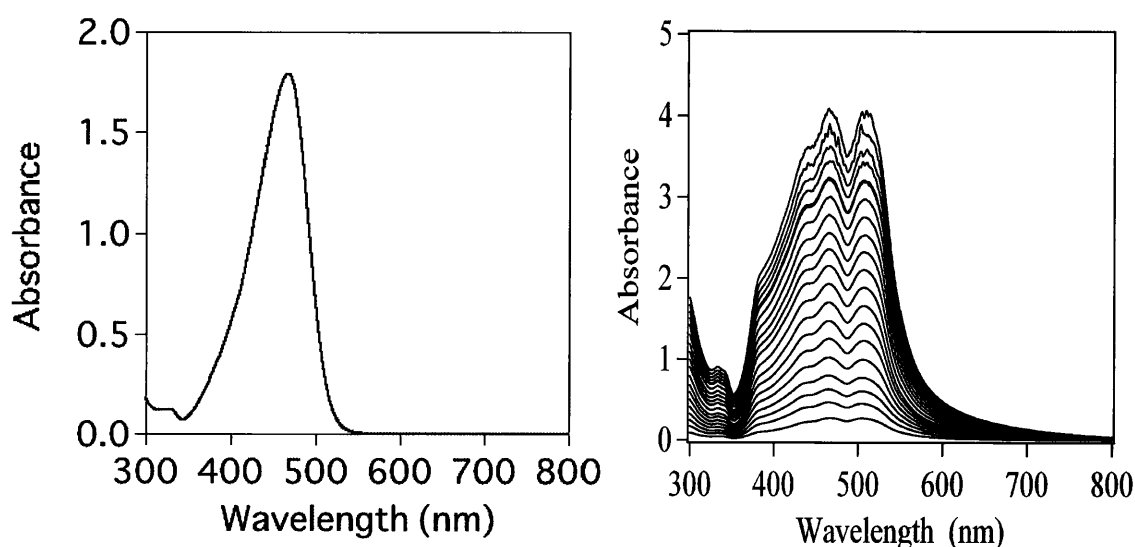


図2-6、DMABCPクロロホルム溶液の吸収スペクトル(左)とDMABCP固相膜の吸収スペクトルにおける累積回数依存性(右)。累積回数は1回から19回。

また、繰り返し累積しても、ピークの位置やピーク間の相対的な強度変化は見られなかった。散乱のある試料の吸収スペクトルを単純に分光光度計で測定すると、特に短波

長側で顕著なベースラインの上昇が観測される。しかし、本研究で作製した膜では、350 nm 付近の吸収極小における吸光度と主吸収帯の吸収極大波長における吸光度との比は、溶液の場合と薄膜化した場合とでほとんど変化していない。このことは累積を多数回繰り返しても、この膜中の微結晶は密に詰まり、散乱が少ない状態で毎回累積されていることを示している。

以上より、本研究で考案した方法により作製した有機物の固相膜は、厚さ、光散乱の少なさの双方の観点で、Z-スキャン測定を行うに十分な質を有していると考えられる。

2-3 固相膜の二光子吸収断面積の評価

本手法で作製した **DMABCP** 有機固相膜を用いて、Z-スキャン法による二光子吸収断面積の評価を行なった。光源には、波長 800 nm、繰り返し周波数 1 kHz、パルス幅 240-330 fs のフェムト秒再生増幅器(Spectra-Physics, Spitfire)を用いた。レーザー光は焦点距離 150 mm の平凸レンズ(BK-7 製)で集光した。このときのレーリー長は約 4 mm で、測定に用いた固相膜の厚さよりも十分に長かった。固相膜の測定において、入射光の平均強度は 0.02 から 0.4 mW の範囲で変化させた。この条件下での軸上焦点位置ピーク強度は 6-116 GW/cm²であった。固体状態と液体状態での **DMABCP** の二光子吸収挙動の相違を確認するために、**DMABCP** のクロロホルム溶液の二光子吸収断面積も Z-スキャン法で評価した。溶液の測定は、濃度 1.7×10^{-3} mol/l の **DMABCP** のクロロホルム溶液を 1 mm のセルに入れ、レーザー光の平均強度が 0.1 から 0.4 mW の範囲で行った。

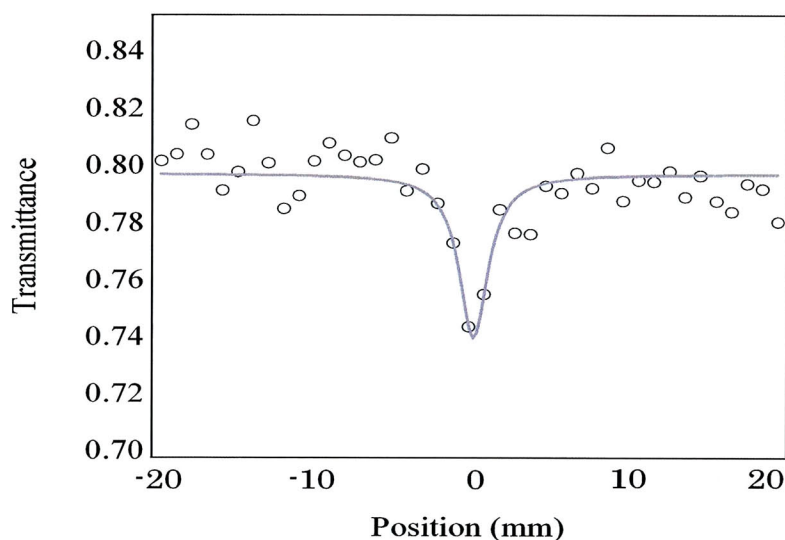


図 2-8、**DMABCP** 固相膜(20 回累積)の Z-スキャン測定における透過率の試料位置依存性の一例。焦点が position=0 に対応している。入射レーザー光の平均強度 0.1 mW で測定した場合を示してある。

20 回累積した固相膜を用いて、入射光強度 0.1 mW で測定した Z-スキャンパターンを図 2-8 に示す。図中の白丸は実測値、実線は理論式 (1-2b) によりフィッティングを行った際に得られた曲線である。試料位置を光軸に沿って変化させると、焦点付近で透過率の減少が観測された。この透過率の試料位置依存性は、散乱の少ない試料の Z-

スキャンに典型的なパターンで、理論曲線ともよく一致していた。もし、試料の光散乱が大きければ、光散乱に起因した透過率の変化と二光子吸収に起因した透過率の変化が同時に観測され、実測値と理論曲線とをフィットさせることは不可能になる。したがって、観測された Z-スキャンパターンは純粋に二光子吸収のみを観測していると結論できる。このように、本手法により作製した固相膜を用いると、有機固体の Z-スキャン測定が実際に行えることがわかった。

固相膜の状態にある **DMABCP** 分子の二光子吸収断面積を見積もるため、透過率の入射光強度依存性を測定した。第一章で述べた理論式 (1-2b) を用い、それぞれの入射光強度における Z-スキャンパターンをフィッティングすると、それぞれの入射光強度における二光子吸光度 (q_0) を求めることができる。二光子吸収以外の効果が観測されていなければ、 q_0 は入射光強度に対して直線的に増加する。入射光強度に対して q_0 の値をプロットしたものを図 2-9 に示す。本研究で用いた **DMABCP** の固相膜においては、0.02 から 0.1 mW の範囲で q_0 の値が入射光強度に対して直線関係を示した。この q_0 プロットの傾きから二光子吸収断面積を見積もると、800 nm の入射光に対して 1980 GM という値を得た。

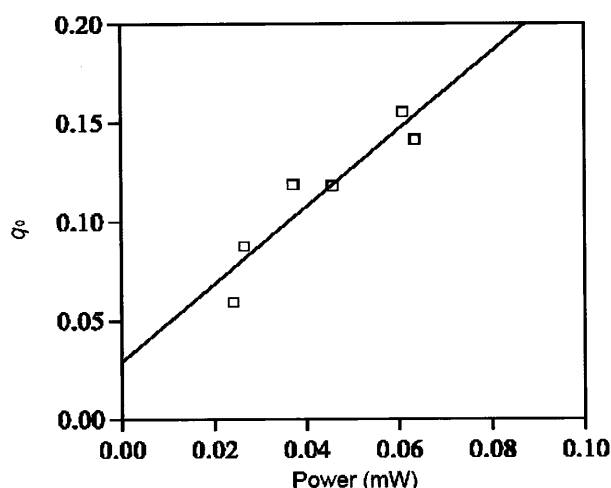


図 2-9、**DMABCP** 固相膜の q_0 と入射光強度との関係。

同様の方法で評価した **DMABCP** のクロロホルム溶液の二光子吸収断面積は 800 nm

の入射光に対して 760 GM であった。このように、固体状態と溶液状態の二光子吸収挙動は顕著に異なっていた。したがって、二光子吸収の応用の中でも、固体状態で使用される二光子吸収材料を選別するには、有機固体試料を用いて測定した二光子吸収断面積を知る必要があることがわかる。

2-4 まとめ

本研究では、散乱が少なく、均質で、光路中の分子数を任意に変化可能な有機固体試料の作製方法を開拓した。本手法で作製した固相膜を用いて、有機固体試料の二光子吸収断面積を初めて実測することができた。本手法の開拓は、固体状態での評価が待たれていた二光子多層光記録メディア用の有機材料の評価に大きく貢献するものとなるだろう。

第三章 高効率二光子吸収化合物設計のための新しい分子設計指針の導出

3-1 導入

二光子吸収の応用の現場からは、分子量が小さく、現在までに開発されている超高効率二光子吸収化合物の二光子吸収断面積よりも、さらに大きい二光子吸収断面積を示す化合物が要求されている。しかし、これまでに提案されてきた分子設計指針により、分子量を大きくせずに二光子吸収効率を高めることはほぼ限界に達している。

第一章ですでに述べたように、モル吸光係数を大きくしていくだけでは、応用上の価値の高い二光子吸収化合物は得られない。そこで、本研究では、これまでに意図して実現された例のない、デチューニングエネルギーを小さくするための分子設計指針の導出を企てた。

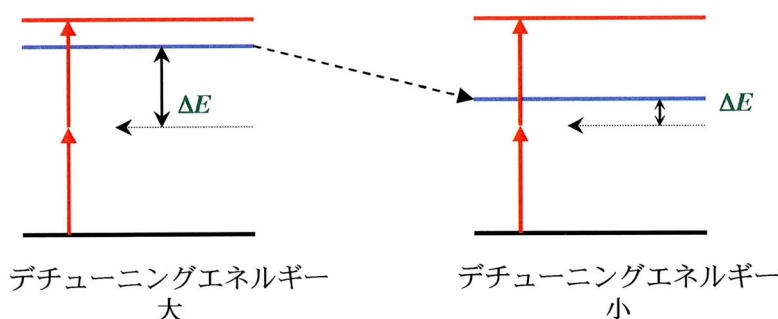


図 3-1、三準位モデルによる二光子吸収過程のエネルギー準位図。基底状態（黒）、一光子許容準位（青）、二光子許容準位（赤）。

デチューニングエネルギーは、二光子励起に用いた光子一個のエネルギーと一光子吸収許容準位のエネルギーの差が小さいときに小さくなる。しかし、二光子吸収許容準位は主吸収帯の近傍に現れることが多く^{4,34,48,54}、かつ、一般に有機色素の主吸収帯の遷移は、基底状態 (S_0) から最低一光子吸収許容準位 (S_1) への遷移に帰属されることから、ほとんどの有機色素は、図 3-1(左)のような二光子吸収許容準位と一光子吸収許容準位

が近接したエネルギー準位をとる。M. Rumi らの報告によると、比較的大きな二光子吸収断面積を示す有機色素のデチューニングエネルギーは 1.06~1.76 eV の範囲にある³⁴。デチューニングエネルギーを小さくし、図 3-1(右)に示すようなエネルギー準位を持つ化合物を得るための明確な分子設計が得られれば、これまでの遷移双極子モーメント μ_{kg} を大きくするための分子設計指針と組み合わせることで、二光子吸収材料開発にブレークスルーをもたらす超高効率二光子吸収化合物を得ることができる。

デチューニングエネルギーを制御するには、二光子吸収許容準位を固定したまま一光子吸収許容準位を変化させるか、一光子吸収許容準位を固定したまま二光子吸収許容準位を変化させるか、のいずれかの方法が必要である。しかし、現在のところ、二光子吸収許容準位と一光子吸収許容準位の片方のみを変化させる方法は皆無である。そのため、デチューニングエネルギーを小さくするための分子設計指針は提案されずにきた。本研究では、二光子吸収許容準位や一光子吸収許容準位を“動かす”のではなく、デチューニングエネルギーを小さくする別の一光子吸収許容準位を“置く”ことで、デチューニングエネルギーの小さい分子を得るという指針を考案した。具体的には、二光子吸収許容準位が存在すると考えられるエネルギー、すなわち一光子吸収における主吸収帯の約半分のエネルギーに、別の一光子吸収許容準位をもつ化合物を設計するという指針である。この指針が当てはまる系として、本研究では、アズレンの誘導体に着目した。

アズレンの主吸収帯は、基底状態(S_0)から二番目の一光子吸収許容準位 (S_2) への遷移で、その約半分のエネルギーに、 S_0 から第一励起状態 S_1 への弱い吸収帯を持つ(図 3-2)。このアズレンの分光学的な性質⁷²は、本研究が提案する分子設計指針に良く当てはまり、アズレンは図 3-3 に示すエネルギー準位図のように小さなデチューニングエネルギーをもつはずである。

しかし、無置換のアズレンは電子供与性基や電子受容性基を持たず、高効率二光子吸収化合物に比べて π 電子共役系が短いため、高効率二光子吸収化合物と比べると遷移双極子モーメントが極端に小さい。したがって、アズレンそのものの二光子吸収断面積は極めて小さいと予想される。そこで、これまでに有効性が確認されている遷移双極子モ

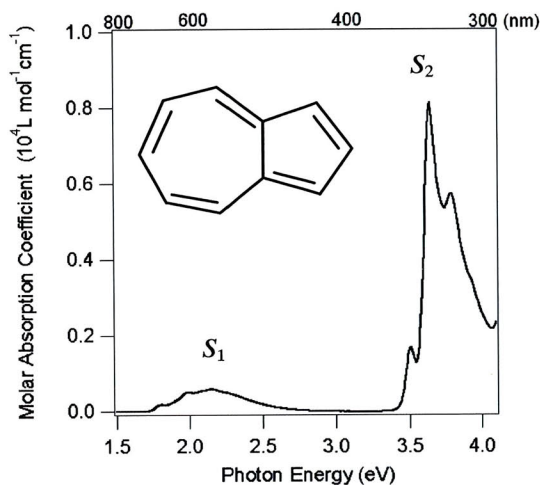


図 3-2、アズレンの構造式と一光子吸収スペクトル。

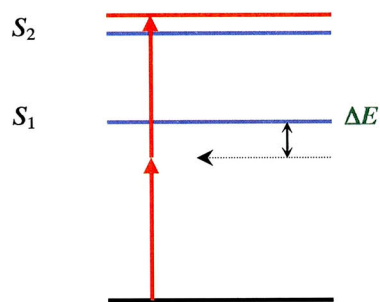


図 3-3、アズレンの一光子吸収挙動から予想されるエネルギー準位図。基底状態 (黒)。一光子許容準位 (青)。二光子許容準位 (赤)。

一メントを大きくするための分子設計指針に基づいて設計した分子骨格に、アズレニル基を導入した種々のアズレン誘導体を合成し、その二光子吸収挙動を調査し、本研究で考案した新しい分子設計指針の有効性を確認した。

アズレンは五員環部に電子が引き寄せられ、七員環部は電子不足となっている (図 3-4)。それゆえ、五員環部を π 電子共役系に導入すると電子供与性基、七員環部を π 電子共役系に導入すると電子吸引性基として働くとされている^{73,74}。アズレンの誘導体の中

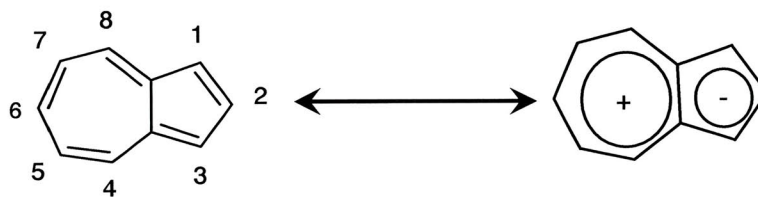


図 3-4、アズレンの共鳴構造。

でも、特に、アズレンの 1 位を電子供与性基として π 電子共役系に導入した化合物は、優れた二次の光非線形性を示すことが報告されている^{4,48,73-75}。そこで、本研究でも、1-アズレニル基を電子供与性基として、大きな二光子吸収断面積を示す化合物を輩出し

ている骨格に導入することを考えた。その骨格としては bis(ethylidene)cyclopentanone を選んだ。bis(ethylidene)cyclopentanone 骨格をもつ D- π -A- π -D 型共役ケトン誘導体 (図 3-5) からは、大きな二光子吸収断面積を持つ化合物が数多く報告されている^{42,59}。特に、中心環が五員環の場合、中心環の歪みがないために、 π 電子共役系全体の平面性が高くなり、大きな遷移双極子モーメントを持つ³²。そのため、強い電子供与性基を末端に導入すると、大きな二光子吸収断面積を示す^{42,59}。

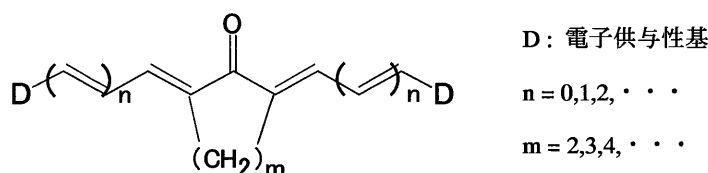


図 3-5. bis(ethylidene)cyclopentanone 骨格。

そこで、この D- π -A- π -D 型共役ケトン骨格に 1-アズレニル基を導入した α,α' -bis(1-azulenylidene)cyclopentanone (**bis1Az**), α,α' -bis(3-(1-azulenyl)-2-propenylidene)cyclopentanone (**biscin1Az**) の二つの化合物を合成した。加えて、D- π -A 型の 1-azulenylidenecyclopentanone (**mono1Az**)も合成し、この三種類の化合物間の二光子吸収断面積の比較から、アズレニル化合物における遷移双極子モーメントの変化と二光子吸収挙動との関係について調査した。

また、アズレンを π 電子共役系に導入した化合物の性質は、アズレン環のどの位置を π 電子共役系に結合するかによって大きく変化することが知られている⁷⁶。そこで、1位以外の位置でアズレニル基を π -A- π -骨格に導入した化合物を合成し、置換位置に依存した光学的な性質の変化を調べた。具体的には、1位にかえて2位を π 電子共役系に導入した α,α' -bis(2-azulenylidene)cyclopentanone (**2Az**)と、アズレン環が電子受容性基として振舞うと予想される七員環部の6位で骨格に導入した α,α' -bis(6-azulenylidene)-

cyclopentanone (**6Az**)を合成し、アズレニル基の π 電子共役系への結合位置に依存した光学的性質の変化を調査した。

さらに、アズレン部位を、ナフチル基で置き換え、**bis1Az** と電子数の等しい構造異性体の関係にある α,α' -di(1-naphtylidene)cyclopentanone (**1Nph**)と、1-アズレニル基と同程度の Hammett 定数を持つ⁷³ ことから、1-アズレニル基と同程度の電子供与性が期待される dimethylaminophenyl 基を導入した α,α' -di(*p*-dimethylaminobenzylidene)cyclopentanone (**DMABCP**)の二つの非アズレン系化合物も合成の上、アズレニル化合物と二光子吸収挙動の比較を行い、 π 電子共役系へのアズレニル基の導入の効果について検証した。これら本研究で検討した化合物の構造式を、後述する量子化学計算に用いた分子軸の方向とともに図 3-6 に示す。

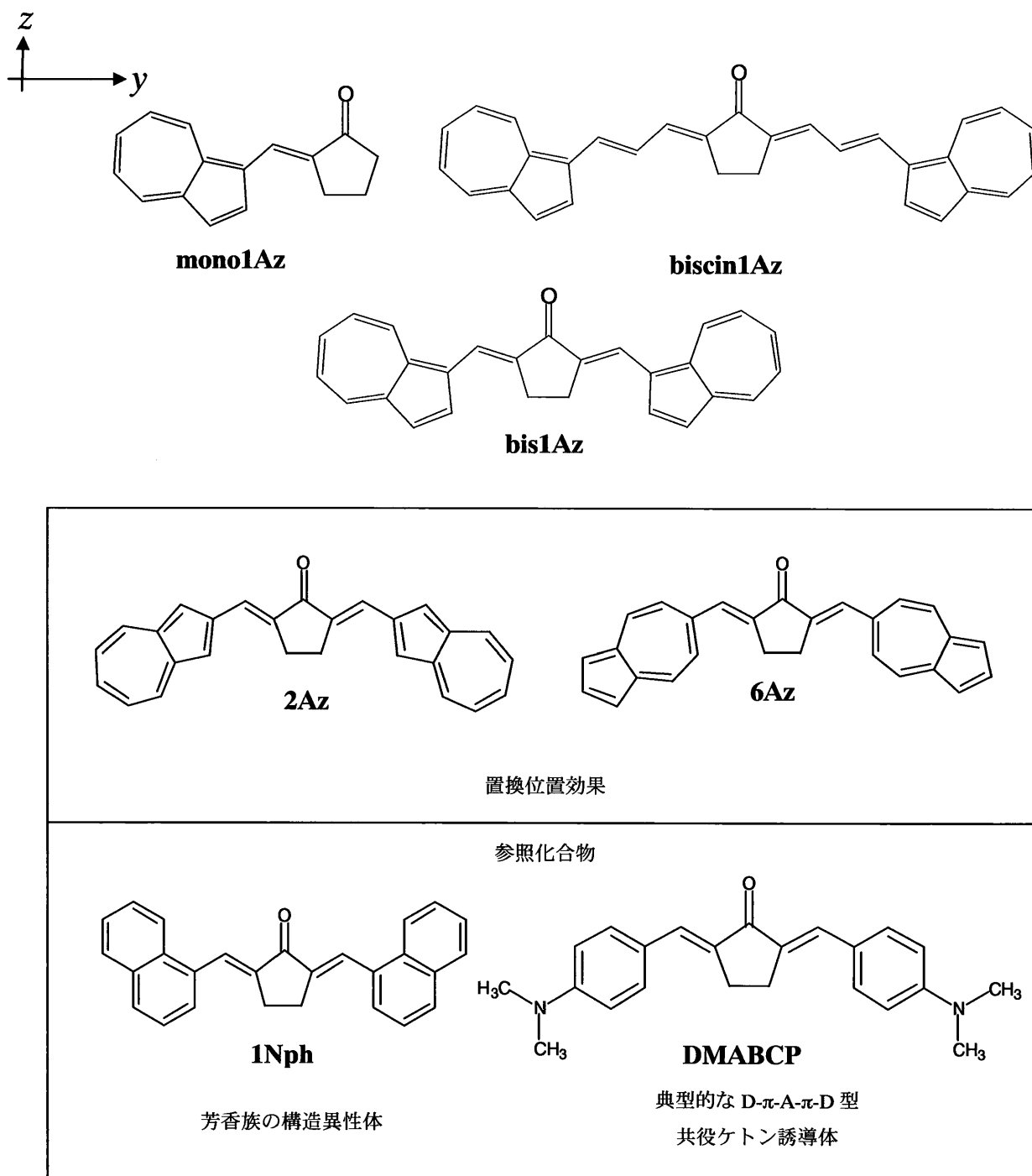


図 3-6、本研究で取り上げた共役ケトン誘導体。1-アズレニル化合物と参照化合物の構造式。

3-2 実験

3-2-1 アズレニル化合物の合成

1-azulenylidenecyclopentanone (mono1Az).

mono1Az は、azulen-1-ylaldehyde と、シクロペントノンとの交差アルドール縮合により合成した。エタノール 100 ml 中で、azulen-1-ylaldehyde(1.56 g ; 10 mmol)とシクロペントノン (0.08 g ; 1 mmol)を混合し、水酸化ナトリウムの飽和水溶液を 3 滴加えた。ベンズアルデヒド誘導体とシクロペントノンとの交差アルドール縮合で一般的に行われているように還流したところ、azulen-1-ylaldehyde が分解してしまった。そこで、室温で 10 時間攪拌することで目的物を得た。この間に溶液の色は赤紫色から緑色に変化した。得られた粗生成物は、クロロホルムを溶媒にして再結晶を行い、カラムクロマトグラフィー(充填剤 ; シリカゲル、展開溶媒 ; クロロホルム)で精製した。得られた結晶は緑色の針状晶で、収率は 5%であった。この化合物の $^1\text{H-NMR}$ のデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.11 (2H, q, J = 7.6 Hz), 2.47 (2H, t, J = 7.8 Hz), 3.09 (2H, t, J = 6.2 Hz), 7.31 (1H, t, J = 10.0 Hz), 7.36 (1H, t, J = 10.0 Hz), 7.48 (1H, d, J = 4.0 Hz), 7.71 (1H, t, J = 10.0 Hz), 8.13 (1H, s), 8.19 (1H, d, J = 4.4 Hz), 8.36 (1H, d, J = 9.6 Hz), 8.75 (1H, d, J = 10.0 Hz).

α,α' -bis(n-azulenylidene)cyclopentanone.

α,α' -bis(n-azulenylidene)cyclopentanone は、それぞれに対応する azulen-n-ylaldehyde ($n = 1, 2, 6$)とシクロペントノンの交差アルドール縮合により合成した。エタノール 100 ml 中で azulen -n-ylaldehyde (0.31 g ; 2 mmol)とシクロペントノン(0.08 g ; 1 mmol)を混合し、飽和水酸化ナトリウム水溶液を 3 滴加え、**mono1Az** の場合と同様に室温で 10 時間攪拌した。**bis1Az** の合成に際し、溶液の色は反応の進行に伴い赤紫色から濃赤色に変化した。**2Az** と **6Az** はいずれも反応の進行に青色から緑色に変化した。粗生成物は、反応終了後に析出した沈殿物を濾別し、乾燥させることにより得た。得られた粗生成物の精製はクロロホルムを溶媒にした再結晶により行った。再結晶を 2 回程度繰り返し、薄層クロマ

トグラフィー(シリカゲル/クロロホルム)のスポットが一つになったものを最終生成物とした。得られた結晶は、紫色の針状晶(**bis1Az**)、緑色の針状晶(**2Az**、**6Az**)であった。それぞれの化合物の収率と $^1\text{H NMR}$ のデータを以下に示す。

α,α' -bis(1-azulenylidene)cyclopentanone (bis1Az). 収率 28%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.28$ (4H, s), 7.30 (2H, t, $J = 9.7$ Hz), 7.39 (2H, t, $J = 9.9$ Hz), 7.52 (2H, d, $J = 4.2$ Hz), 7.72 (2H, t, $J = 9.8$ Hz), 8.28 (2H, d, $J = 4.2$ Hz), 8.35 (2H, s), 8.36 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 8.87 (2H, d, $J = 9.8$ Hz)。

α,α' -bis(2-azulenylidene)cyclopentanone (2Az). Green solid, 収率 14%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.34$ (4H, s), 7.20 (4H, t, $J = 9.8$ Hz), 7.58 (2H, t, $J = 10.0$ Hz), 7.59 (4H, s), 7.98 (2H, s), 8.33 (4H, d, $J = 9.6$ Hz)。

α,α' -bis(6-azulenylidene)cyclopentanone (6Az). 収率 12%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.23$ (4H, s), 7.42 (4H, d, $J = 10.6$ Hz), 7.43 (4H, d, $J = 3.7$), 7.81 (2H, s), 7.97 (2H, t, $J = 3.7$), 8.36 (4H, d, $J = 10.6$ Hz)。

α,α' -bis(3-(1-azulenyl)-2-propenylidene)cyclopentanone (biscin1Az).

biscin1Az は、3-azulen-1-yl-propenal とシクロペンタノンの交差アルドール縮合により合成した。エタノール 100 ml 中で 3-azulen-1-yl-propenal (0.36 g ; 2 mmol) とシクロペンタノン(0.08 g ; 1 mmol)を混合し、飽和水酸化ナトリウム水溶液を 3 滴加え、室温で 10 時間攪拌した。この間に溶液の色は赤紫色から濃赤色に変化した。粗生成物は、反応終了後に析出した沈殿物を濾別し、乾燥させることにより得た。得られた粗生成物の精製はクロロホルムを溶媒にした再結晶により行った。再結晶を 2 回行うと、薄層クロマトグラフィー(シリカゲル/クロロホルム)のスポットが一つになった。これを最終生成物とした。得られた結晶は、紫色の針状晶であった。収率は 7% であった。 $^1\text{H NMR}$ のデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.97$ (4H, s), 7.04 (1H, d, $J = 11.6$ Hz), 7.08 (1H, d, $J = 12.0$ Hz), 7.17 (2H, t, $J = 9.6$ Hz), 7.23 (2H, t, $J = 9.8$ Hz), 7.41 (2H, s), 7.43 (2H, d, $J = 7.2$ Hz), 7.57 (2H, d, $J = 15.2$ Hz), 7.60 (2H, t, $J = 10.0$ Hz), 8.24 (2H, d, $J = 13.2$ Hz), 8.25 (2H, s), 8.45 (2H, d, $J = 9.6$ Hz).

3-2-2 光学測定

一光子吸収スペクトルは、日立製 U-3300 型 UV-Vis 分光光度計により測定した。振動子強度 (f) は、測定した吸収スペクトルを Igor Pro, Ver. 6 上でガウシアン形吸収帯を仮定して各成分に分割し、その最大値と半値全幅から見積もった。

本章で取り扱う全ての化合物の二光子吸収スペクトルは、Z-スキャン法により溶液状態で測定した³²。繰り返し周波数 1 kHz のフェムト秒再生増幅器(Spectra-Physics, Spitfire)からのレーザー光の波長を、光パラメトリック増幅器(Spectra-Physics, OPA-800)で変化させ光源に用いた。光パラメトリック増幅器からのビームのパルス幅は 120-140 fs の範囲であった。入射光は焦点距離 150 mm の平凸レンズで集光した。このときのレーザ長は、たとえば 600 nm のとき~4 mm、1000 nm のとき~8 mm であった。入射光の平均光強度は、0.05 mW から 0.7 mW の範囲で変化させた。このときの軸上ピーク強度は 25-347 GW/cm²であった。測定したすべてのデータ点で q_0 と入射光の平均光強度が直線関係であることを確認した。

前章で述べたとおり、光路中にある程度以上の数の分子が存在しないと、Z-スキャンパターンを測定することはできない。また、試料の厚さはレーザ長より薄くなければならないため、有機物の Z-スキャン測定に際しては、一般に光路長 1 mm のセルに入れた濃厚溶液を試料に用いる。本研究に用いた実験系では、光路長 1 mm のセルを用いる場合、1000 GM 程度の二光子吸収断面積を観測する際は 10⁻⁴ mol/l 程度、10 GM 程度の二光子吸収断面積を観測する際は 10⁻² mol/l 程度以上の濃度の溶液を用いる必要がある。本研究で比較検討の対象としたすべての化合物を、上に示した濃度以上で溶解できる共通の溶媒はなかった。そのため、それぞれの化合物毎に、やむをえず異なる種類の溶媒を用いた。用いた溶媒と溶液の濃度は、それぞれ 1.5 × 10⁻² mol/l (**mono1Az**、クロロホルム)、3.6 × 10⁻⁴ mol/l (**bis1Az**、ジメチルスルホキシド(DMSO))、6.6 × 10⁻⁴ mol/l (**biscin1Az**、DMSO)、1.2 × 10⁻³ mol/l (**2Az**、クロロホルム)、1.1 × 10⁻³ mol/l (**6Az**、1-メチルナフタレン (1-MeNph))、1.7 × 10⁻² mol/l (**1Nph**、クロロホルム)、1.7 × 10⁻³ mol/l (**DMABCP**、クロロホルム)とした。また、**mono1Az**、**bis1Az**、**2Az**、**6Az** については、

光路長 1 mm のセルでは上記の溶液を用いても十分な感度が得られなかったため、光路長 2 mm のセルを用いて測定した。

3-2-3 量子化学計算

bis1Az、**2Az**、**6Az** に対しては、Gaussian 03 プログラムパッケージ⁷⁷を用いて density functional theory (DFT) 計算を行った。すべての分子のアズレン部位は、平面構造に固定した。点群 C_2 と C_{2v} に属する分子を仮定し、B3LYP 理論 level での、分子構造の最適化 (基底関数 6-31G(d)) を行った。それらの結果に基づけば、**bis1Az** と **2Az** では C_{2v} 、**6Az** では C_2 の対称性を持つものがエネルギー的に安定であった。計算に用いた分子軸のラベルを、図 3-6 左上に示してある。**bis1Az**、**2Az**、**6Az** の励起状態のエネルギー準位は time-dependent density functional theory (TDDFT) 計算により見積もった。基底状態に対する最適化構造を用いて、**bis1Az**、**2Az**、**6Az** の励起エネルギー、遷移双極子モーメント、振動子強度は B3LYP 理論レベル(6-31+G(d))における TDDFT 計算により見積もった。

3-3 結果と考察

3-3-1 アズレニル化合物の一光子吸収スペクトルのソルバトクロミズム

二章でも言及した通り、溶液試料を用いて二光子吸収断面積を評価する際には、選んだ溶媒の種類によって観測される二光子吸収断面積が変化してしまう可能性がある。本研究で取り上げた多くの化合物については、クロロホルム溶液を用いてZ-スキャン測定を行ったが、**biscin1Az**、**bis1Az**、**6Az**については、クロロホルムには高濃度で溶解することができなかつたため、クロロホルム以外の溶媒に溶解してZ-スキャン測定を行った。そこで、**biscin1Az**、**bis1Az**、**6Az**については、クロロホルム溶液の一光子吸収スペクトルも測定し、Z-スキャン測定に用いた溶液の一光子吸収スペクトルと比較し、溶媒の種類の相違により生ずる二光子吸収断面積の変化をある程度予測した。

図3-7(A)に示すように、**biscin1Az**の一光子吸収スペクトルには、クロロホルム溶液とZ-スキャン測定に用いたDMSO溶液との間で、特筆すべき相違は見られなかつた。したがって、クロロホルム溶液状態での二光子吸収断面積と、DMSO溶液状態での二光子吸収断面積とには、大きな違いはないものと予想される。

一方、**bis1Az**(図3-7(B))、**6Az**(図3-7(C))の一光子吸収スペクトルは、クロロホルム溶液とZ-スキャン測定に用いた溶液との間で吸収極大波長には大きな変化は見られなかつたものの、モル吸光係数は顕著に変化した。いずれの化合物においても、クロロホルム溶液のモル吸光係数は、Z-スキャン測定に用いた溶液よりも格段に大きかつた。したがって、**bis1Az**のDMSO溶液、**6Az**の1-MeNph溶液状態での二光子吸収断面積は、クロロホルム溶液に期待される二光子吸収断面積と比べると小さいと予想される。

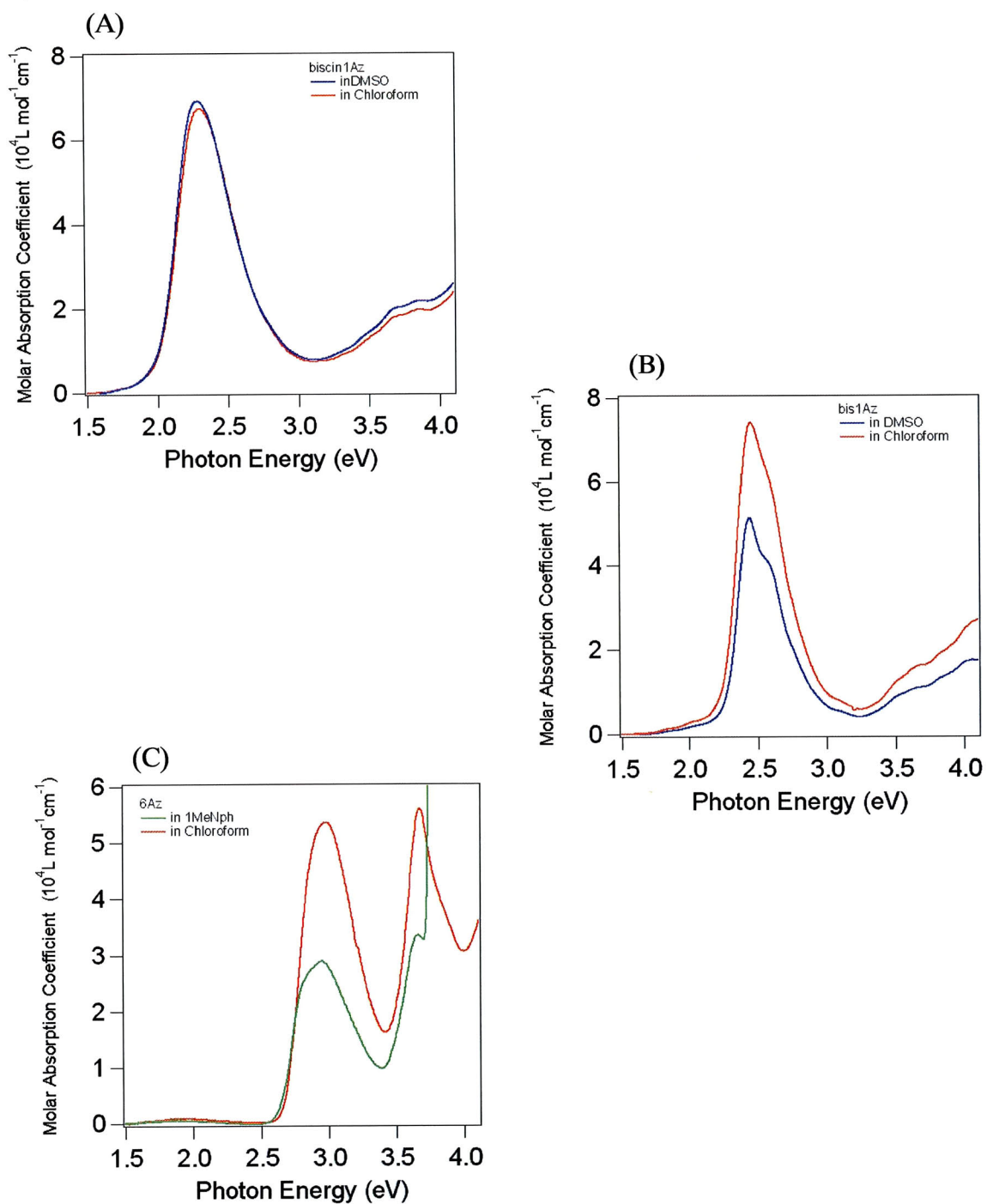


図 3-7、**biscin1Az** (A)、**bis1Az** (B)、**6Az** (C)の一光子吸収スペクトルの溶バトクロミズム。DMSO 溶液 (青)、1-メチルナフタレン(1MeNph)(緑)、クロロホルム溶液 (赤)。

3-3-2 1-アズレニル化合物

本研究では、無置換のアズレンの二光子吸収断面積の測定も試みた。非常に高濃度(～ 10^{-2} mol/l) のクロロホルム溶液を用い、広い波長範囲に渡り二光子吸収断面積を測定した。しかし、有意な信号を得ることはできなかった。本研究に用いた実験系では、 10^{-2} mol/l の濃度の試料を用いた場合、10 GM 以上の二光子吸収断面積があれば測定が可能である。したがって、アズレンの二光子吸収断面積は 10 GM 未満と推定される。常温で液体の 1-メチルナフタレンをそのまま(希釈せずに)Z-スキャン測定したところ、その二光子吸収断面積は 0.04 GM (650 nm)であった。1-メチルナフタレンの π 電子共役系はナフタレンと同じであるから、ナフタレンの二光子吸収断面積は 0.04 GM 程度と考えられる。したがって、無置換のアズレンは、デチューニングエネルギーが小さいゆえにナフタレンの 100 倍の二光子吸収断面積をもつと仮定しても、無置換のアズレンの二光子吸収断面積は 4 GM に過ぎず、本研究に用いた実験系では測定は不可能である。したがって、当初予想した通り、ただ単にアズレン環をもつだけの化合物には大きな二光子吸収断面積は期待できず、ある程度大きな遷移双極子モーメントを持つ骨格にアズレン環を導入した化合物を設計する必要がある。

本章の第 1 節で述べたとおり、アズレンの 1 位を π 電子共役系に導入すると、アズレニル基は電子供与性基としてふるまうとされている。そこで、1-アズレニル基を電子供与性基と考え、 π 電子共役系を介して電子吸引性基であるカルボニル基と連結した D- π -A 型の化合物 **mono1Az**、 π 電子共役系を二光子吸収断面積の増大に効果的であるとされる D- π -A- π -D 型に拡張し、**mono1Az** よりも遷移双極子モーメントを大きくした **bis1Az**、そして、**bis1Az** よりも π 電子共役系を伸張し、さらに遷移双極子モーメントを大きくした **biscin1Az** の三種の化合物を設計・合成し、その分光学的性質について調査した。

○一光子吸収特性

無置換のアズレン、**mono1Az**、**bis1Az**、**biscin1Az** の一光子吸収スペクトルを図 3-8(A) に示す。いずれの物質の一光子吸収スペクトルにも、600 nm 付近にアズレン系化合物に特徴的な弱い第一吸収帯が観測された。主吸収帯は、第一吸収帯よりも短波長側に観測された。本論文では、前者を **Band I**、後者を **Band II** と呼ぶことにする。無置換のアズレンの **Band I** は、 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移に帰属されている^{72,76}。

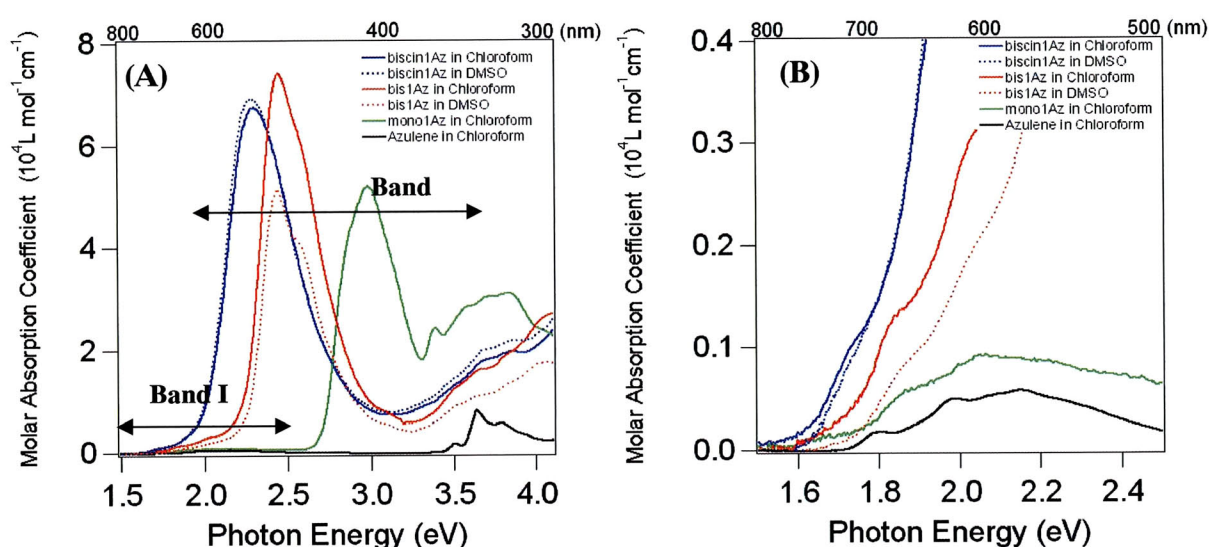


図 3-8、アズレンと 1-アズレニル化合物の一光子吸収スペクトル(A)と、**Band I** の領域の拡大図(B)。実線はクロロホルム溶液、点線は Z-スキャン測定に用いた溶液。

Band I の領域を拡大したスペクトルを図 3-8(B)に示す。無置換のアズレンと **mono1Az** の **Band I** は、非常によく似ていた。**bis1Az** と **biscin1Az** では、**Band II** の裾の **Band I** の波長領域にショルダーが観測された。

主吸収帯である **Band II** の吸収極大波長は、アズレン→**mono1Az**→**bis1Az**→**biscin1Az** と π 電子共役系を拡張していくにつれて明瞭に長波長シフトした。 π 電子の非局在化の度合いが大きくなると、有機化合物の吸収極大波長は長波長シフトする。したがって、1-アズレニル化合物における π 電子共役系の拡張は、分子全体にわたる π 電子の非局在化をもたらしており、その効果は **Band II** に強く現れていることがわかる。クロロホルム溶液における **Band II** の振動子強度は、アズレン(0.09) < **mono1Az**(0.51) < **bis1Az**(1.35) <

biscin1Az(1.36)の順になっていた。このことは、 π 電子共役系を拡張することで、予想したとおり、遷移双極子モーメントが増加していることを示している。

以上のように、1-アズレニル化合物の一光子吸収スペクトルは、主吸収帯の長波長側に非常に弱い吸収帯を持つという無置換のアズレンに見られる電子的特徴を残していた。したがって、1-アズレニル化合物のデチューニングエネルギーは小さいと期待できる。一方、 π 電子共役系の拡張に伴い、1-アズレニル化合物の遷移双極子モーメントは顕著に増加した。したがって、遷移双極子モーメントが大きくデチューニングエネルギーは小さい1-アズレニル化合物には、大きな二光子吸収断面積が期待できる。

○二光子吸収特性

1-アズレニル化合物の二光子吸収スペクトルを図 3-9 に示す。すべての化合物で、1.4 eV 付近に最低二光子吸収許容準位に対応する $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ が、1.6 eV より高エネルギーの領域で二重共鳴による二光子吸収断面積の急激な増加が観測された。1-アズレニル化合物の二光子吸収断面積の最大値($\sigma_{\text{max}}^{(2)}$)は、二重共鳴の領域で観測され、それぞれ26(**mono1Az**)、3280(**bis1Az**)、3140(**biscin1Az**) GM (1GM = $1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s photon}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$)であった。

1-2-6 節で示したように、分子構造と二光子吸収断面積との関係を明確に説明するためには、関与するエネルギー準位間の遷移に関する様々なパラメーターを正確に見積もる必要がある。これらのパラメーターの中には、予測が不可能なものがいくつか含まれる。二重共鳴領域の二光子吸収には、四つ以上のエネルギー準位が複雑に関与している。したがって、分子構造と観測される二光子吸収断面積との関係について、多くのパラメーターを近似した粗い対比しか行えない。一方、 $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ は、三つのエネルギー準位に対する考察のみ(三準位モデル)で解釈でき、近似に頼らなければならないパラメーターが少ない。そのため、過去の研究例でも、分子構造と観測される $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ との関係は、三準位モデルを用いて合理的に説明されている。そこで、本論文においても、分子構造

と二光子吸収断面積との関係を議論する際には、主に分子構造と $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ との関係について考察する。

二重共鳴が観測され、 $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ に二重共鳴による二光子吸収が重畳している場合は、 $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ に関与したスペクトルの成分と、二重共鳴に関与したスペクトルの成分とを分割する必要がある。そのための方法として、四準位モデル⁴が提案されている。このモデルでは、基底状態と、最低二光子吸収許容準位(e_1)、二重共鳴により遷移する二光子吸収許容準位(e_2)、一光子吸収許容準位(k)の四つの準位を考慮する。四準位モデルを用いると、 $\sigma^{(2)}$ は以下の式で表すことができる。

$$\sigma^{(2)}(E_p) \propto \frac{E_p^2}{(E_{kg} - E_p)^2 + \Gamma_{kg}^2} \times \left[\frac{A_1}{(E_{e_1g} - 2E_p)^2 + \Gamma_{e_1g}^2} + \frac{A_2}{(E_{e_2g} - 2E_p)^2 + \Gamma_{e_2g}^2} \right] \quad (3-1)$$

ここで、 E_{kg} 、 E_{e_1g} 、 E_{e_2g} は基底状態(g)からそれぞれ k 、 e_1 、 e_2 への遷移のエネルギーである。 $A_1 = |\mu_{e_1k}|^2 |\mu_{kg}|^2 \Gamma_{e_1g}$ 、 $A_2 = |\mu_{e_2k}|^2 |\mu_{kg}|^2 \Gamma_{e_2g}$ であり、 μ_{kg} と μ_{e_1k} と μ_{e_2k} は対応する状態間の遷移双極子モーメント、 Γ はダンピングファクターである。これらすべての項をパラメーターとして取り扱い、フィッティングを行った。図3-9に示した二光子吸収スペクトル上の実線は、この四準位モデルに基づいてフィッティングした曲線である。このフィッティングにより得られたパラメーターは、表3-1にまとめた。

表3-1 mono1Az、bis1Az、biscin1Azの振動子強度(f)と二光子吸収断面積と関連するパラメーター。測定に用いた溶媒、二光子吸収断面積の最大値($\sigma_{\text{max}}^{(2)}$)、 $\sigma_{\text{max}}^{(2)}$ の電子エネルギー(E_{max})、四準位モデルを使って見積もったピークにおける二光子吸収断面積($\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$)。四準位モデルのフィッティングパラメーター(E_{kg})、(E_{e_1g})。デチューニングエネルギー(ΔE)。

化合物	溶媒	f	$\sigma_{\text{max}}^{(2)}$	E_{max}	$\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$	E_{kg}	E_{e_1g}	ΔE
			GM	eV	GM	eV	eV	eV
mono1Az	クロロホルム	0.51	26	1.73	14	2.11	2.91	0.66
bis1Az	DMSO (クロロホルム)	0.70 (1.35)	3280	2.09	270	1.97	2.79	0.57
biscin1Az	DMSO (クロロホルム)	1.37 (1.36)	3140	1.73	1020	1.84	2.59	0.55

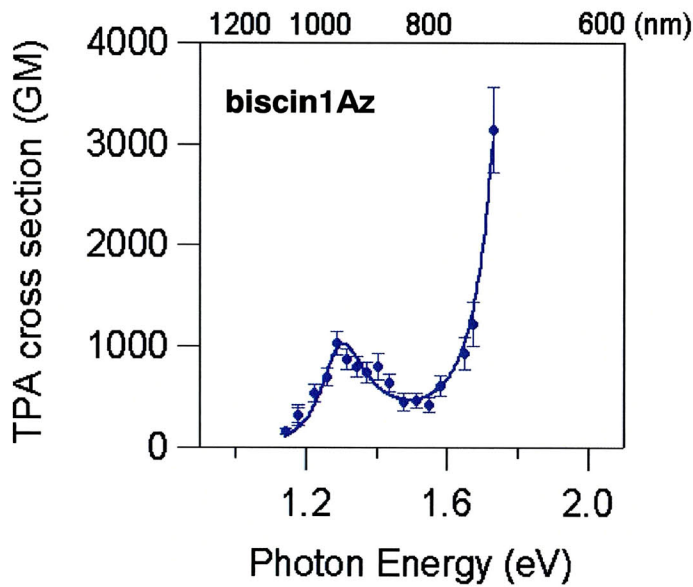
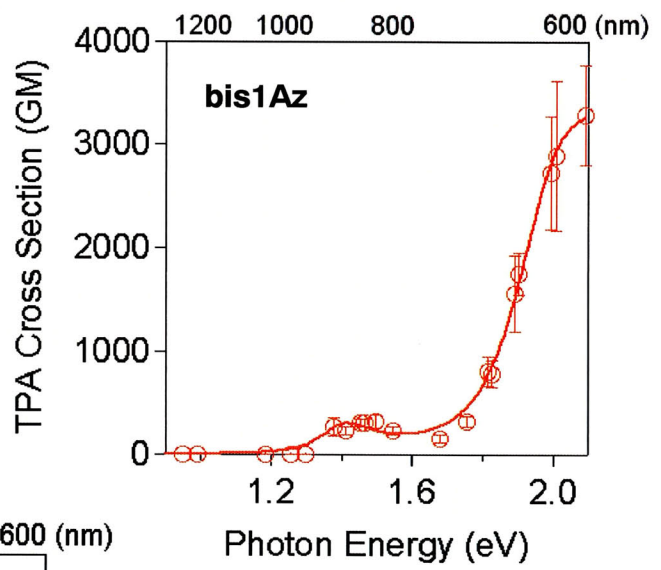
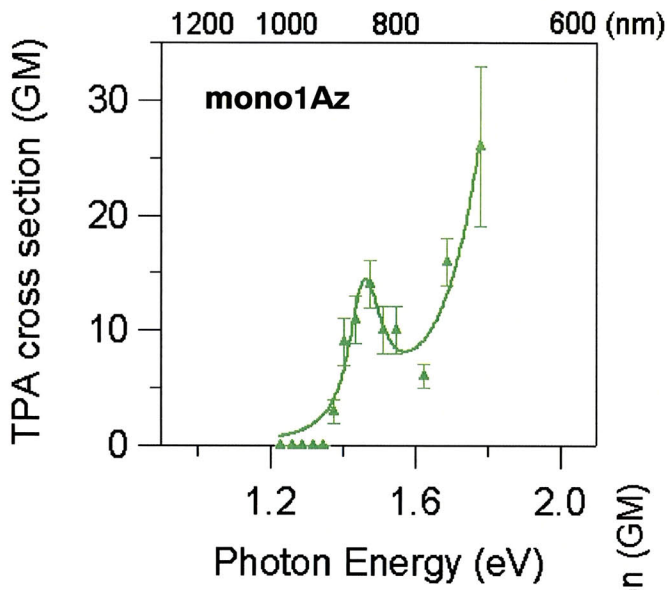


図 3-9、二光子吸収スペクトルと四準位モデルによるフィッティング。**mono1Az** : クロロホルム溶液、**bis1Az** : DMSO 溶液、**biscin1Az** : DMSO 溶液。

表 3-1 に示したように、1-アズレニル化合物のデチューニングエネルギーは、予期した通り一般的な有機化合物のデチューニングエネルギー (1.06~1.76 eV)³⁴ の約半分程度と小さかった。アズレニル化合物の間でデチューニングエネルギーを比較すると、変化量はわずかながらも、 π 電子共役系が伸張するにつれて小さくなる傾向が見られた。一光子吸収許容準位と二光子吸収許容準位とのエネルギー差が変化しない場合は、 $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ の位置が長波長シフトするとデチューニングエネルギーが減少する(図 3-10 参照)。1-アズレニル化合物に観測された、 π 電子共役系の伸張にともなうデチューニングエネルギーの減少は、 $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ の波長が長波長シフトしたために生じたと考えられる。

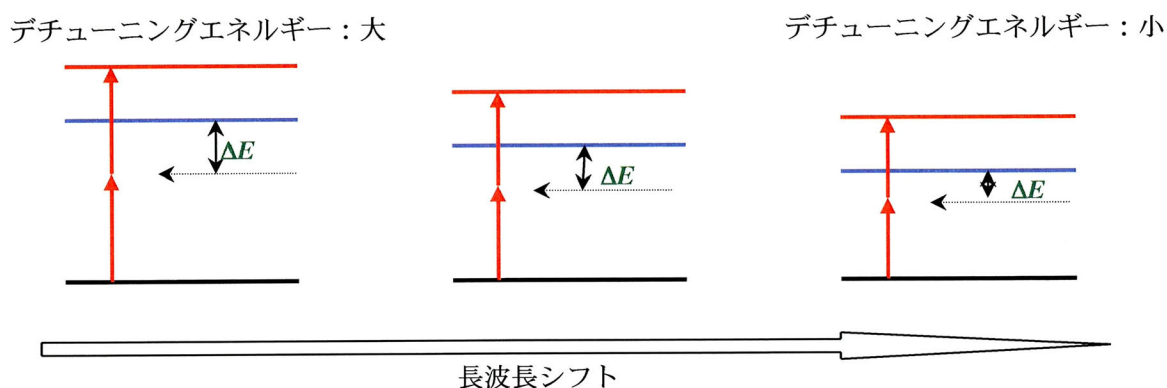


図 3-10、二光子吸収断面積ピーク波長の長波長シフトにともなうデチューニングエネルギーの減少の様子を模式的に示したエネルギー準位図。基底状態 (黒)、一光子吸収許容準位 (青)、二光子吸収許容準位 (赤)。

mono1Az、**bis1Az**、**biscin1Az** の $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ はそれぞれ、14 GM、270 GM、1020 GM であった。 π 電子共役系が大きく、分子内に二つの電荷移動系がある D- π -A- π -D 骨格を持つ **bis1Az** の $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ は、**mono1Az** の $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ に比べて、約 19 倍も大きかった。**bis1Az** の π 電子共役系をさらに伸張した化合物 **biscin1Az** の $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ は、**bis1Az** の $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ よりもさらに約 4 倍大きかった。一光子吸収スペクトルは、 π 電子共役系が大きい 1-アズレニル化合物ほど遷移双極子モーメントが大きいことを示していた。したがって、1-アズレ

ニル化合物間の $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ の違いは、 π 電子共役系の拡張に伴い遷移双極子モーメントが増加したためであると考えられる。

付録に示した分子量が同程度の他の二光子吸収化合物、たとえば、付録 107 ページのスチルベン骨格を持つ化合物と **biscin1Az** の間で二光子吸収断面積を比較してみると、**biscin1Az** の $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ の方が大きい。このことは、1-アズレニル基を導入することで、デチューニングエネルギーを小さくする分子設計は、二光子吸収断面積を大きくするのに効果的であることを意味している。したがって、遷移双極子モーメントが大きくなるように、1-アズレニル基を π 電子共役系に導入すれば、二光子吸収断面積の大きな化合物が得られる。

3-3-3 *n*-アズレニル化合物

前節で、1-アズレニル基を持つ化合物は、デチューニングエネルギーが小さく、そのために二光子吸収断面積が大きいことを示した。本節では、1位以外の位置でアズレニル基を- π -A- π -骨格に導入した化合物の性質について議論する。

合成が容易で多様な化合物を得やすいという観点から、D- π -A- π -D型の**bis1Az**を基準とし、同じ五員環部ではあるが異なる位置が π 骨格に結合した**2Az**、七員環部の6位を π 骨格に結合することでアズレン環が電子供受容性基として振舞うと予想される**6Az**を合成し、比較検討の対象とした。

○一光子吸収特性

無置換のアズレンと**bis1Az**、**2Az**、**6Az**のクロロホルム溶液の一光子吸収スペクトルを図3-11(A)に示す。また、図3-11(A)中の500-800 nm (2.5-1.5 eV)の波長範囲を拡大したものを図3-11(B)示す。3-3-2節に示した1-アズレニル化合物の場合と同様にすべての化合物が**Band I**と**Band II**の双方の領域に吸収帯を持っていた。**Band I**と**Band II**のピーク位置のエネルギー(E)とモル吸光係数(ϵ)、振動子強度(f)は表3-2にまとめている。

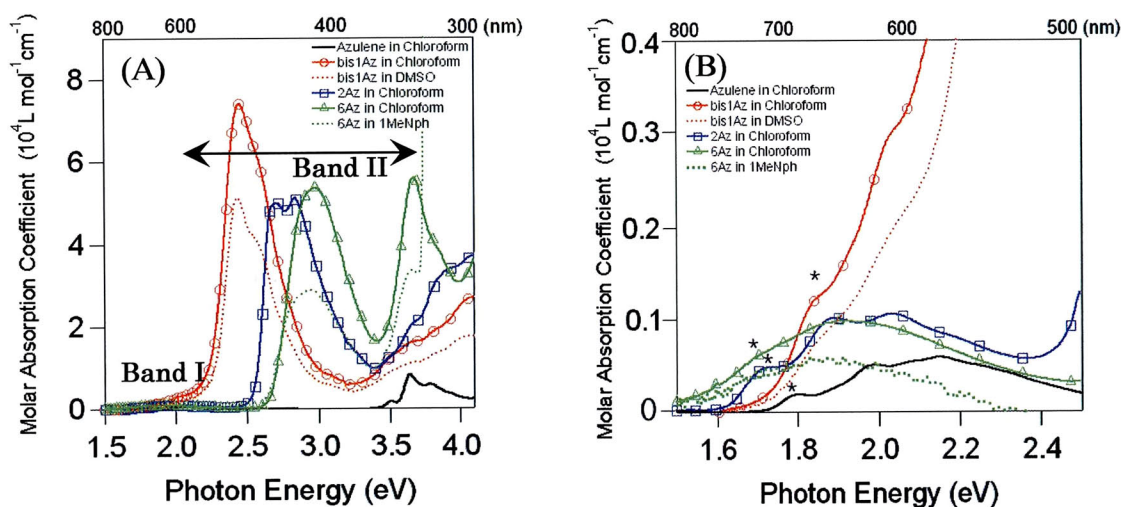


図3-11、無置換のアズレンと**bis1Az**、**2Az**、**6Az**のクロロホルム溶液の一光子吸収スペクトル。全体図(A)、1.5~2.5 eVの範囲の拡大図(B)。*は0-0遷移を示す。

表 3-2 無置換のアズレンと **bis1Az**、**2Az**、**6Az** の吸収極大のエネルギー(E)、モル吸光係数(ϵ)、振動子強度(f)。Band I については、0-0 遷移のピークでの値を示している。

化合物	溶媒	Band I			Band II		
		E (eV)	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	f	E (eV)	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	f
Azulene	クロロホルム	1.79	170	0.01	3.64	8100	0.09
bis1Az	クロロホルム	1.85	1200	0.02	2.44	73600	1.35
	DMSO	1.85	740	0.02	2.44	51300	0.70
2Az	クロロホルム	1.72	460	0.02	2.70	49800	1.29
6Az	クロロホルム	1.70	600	0.01	2.98	53500	1.08
	1MeNph	1.70	400	0.01	2.96	28800	0.51

2Az と **6Az** の Band II の吸収極大波長は、1-アズレニル基を導入した場合と同様に、無置換のアズレンに比べて長波長シフトしていた。このことは、アズレン環の 2 位または 6 位を π 電子共役系に導入した場合でも、 π 電子が分子全体にわたって非局在化していることを示している。吸収極大波長は、**6Az** < **2Az** < **bis1Az** の順であった。また、振動子強度は、**6Az** (1.08) < **2Az** (1.29) < **bis1Az** (1.35) と、吸収極大波長の長波長シフトに伴い増加した。このことから、アズレニル化合物の遷移双極子モーメントの大小関係は、**6Az** < **2Az** < **bis1Az** の順であることがわかる。D- π -A- π -D 骨格においては、末端の置換基の電子供与性が大きくなるにつれて、遷移双極子モーメントが大きくなることが知られている^{69,70,78,79}。したがって、この三種のアズレニル基の中では、1 位の電子供与性が最も高く、次いで 2 位、6 位の順であることがわかる。

図 3-11(B) に示すように、無置換のアズレンと **2Az** と **6Az** の Band I は非常によく似ていた。Band I の 0-0 遷移の位置は図 3-11(B) 中に * で示している。さらに、それぞれの 0-0 遷移のモル吸光係数は同じ桁の大きさであった。このように、**2Az** と **6Az** も **1Az** と同様に、主吸収帯の長波長側に非常に弱い吸収帯を持つというアズレンの電子的特徴を残していた。したがって、**2Az** と **6Az** のデチューニングエネルギーも小さいと期待できる。

無置換のアズレンに比べて **2Az** と **6Az** の 0-0 遷移の位置は、わずかに長波長シフトしていた。一方、**bis1Az** の 0-0 遷移の位置は無置換のアズレンに比べてわずかに短波長シフトしていた。アズレン環の奇数位置にアクセプターを導入すると、 S_1 は短波長シフトし、アズレン環の偶数位置にアクセプターを導入すると、 S_1 は長波長シフトすると報告されている⁷⁶。**bis1Az**、**2Az**、**6Az** の間に見られた **Band I** の 0-0 遷移の位置の変化は、この以前の報告との一致がみられた。

○二光子吸収特性

2Az と **6Az** の二光子吸収スペクトルを図 3-12 に示す。**bis1Az** の二光子吸収スペクトルはすでに図 3-9 に示してある。**bis1Az** の場合と同様に、**2Az** と **6Az** の二光子吸収スペクトルにおいても、1.6 eV より高いエネルギー領域で、二重共鳴に帰属できる二光子吸収断面積の急激な増加が観測された。**2Az** と **6Az** の $\sigma_{\max}^{(2)}$ も **bis1Az** の場合と同様、この二重共鳴の領域で観測され、それぞれ 920、860 GM であった。

bis1Az については、1.4 eV 付近に明瞭な $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ が観測されたが、**2Az** と **6Az** については二重共鳴による二光子吸収帯の裾がこのエネルギー領域にまで及んでいたため、明瞭な $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ は観測されなかった。四準位モデルによるフィッティングは、二重共鳴が観測された二光子吸収スペクトルから、それぞれの二光子吸収帯を分割するために非常に有効な方法である。しかし、明瞭な $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ が観測されなかった二光子吸収スペクトルをフィッティングする際には、 $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ の位置をあらかじめ初期条件として与えておく必要がある。**2Az** と **6Az** の一光子吸収特性は、**bis1Az** の一光子吸収特性と類似していたことから、**2Az** と **6Az** の二光子吸収挙動も **bis1Az** の二光子吸収挙動に類似していると仮定し、1.4 eV 付近に $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ の初期値を置いてフィッティングした。(この仮定の妥当性を、分子軌道計算に基づき確認した結果は次節で示す。) このフィッティングにより得られたパラメーターを、一光子吸収スペクトルから求めた振動子強度(f)とともに表 3-3 にまとめた。表 3-1 にすでに示した **bis1Az** に関する対応した値についても、比較のため再度表 3-3 に示している。四準位モデルにより算出した $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ の吸収帯は二光子吸収スペ

クトル中に破線で示している。また、**2Az** と **6Az** の $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ の値は、破線で示した吸収帯の極大値とした。

表 3-3 **bis1Az**、**2Az**、**6Az** の一光子吸収スペクトルから求めた振動子強度(f)と二光子吸収断面積と関連するパラメーター。測定に用いた溶媒、二光子吸収断面積の最大値($\sigma_{\text{max}}^{(2)}$)、 $\sigma_{\text{max}}^{(2)}$ の電子エネルギー(E_{max})、四準位モデルを使って見積もったピークにおける二光子吸収断面積 ($\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$)。四準位モデルのフィッティングパラメーター (E_{kg})、(E_{e1g})。デチューニングエネルギー(ΔE)。

化合物	溶媒	f	$\sigma_{\text{max}}^{(2)}$	E_{max}	$\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$	E_{kg}	E_{e1g}	ΔE
			GM	eV	GM	eV	eV	eV
bis1Az	DMSO (クロロホルム)	0.70 (1.35)	3280	2.09	270 ± 40	1.97	2.79	0.57
2Az	クロロホルム	1.29	920	1.90	110 ± 30	1.68	2.96	0.20
6Az	1-メチルナフタレン (クロロホルム)	0.51 (1.08)	860	1.90	70 ± 30	1.68	2.80	0.28

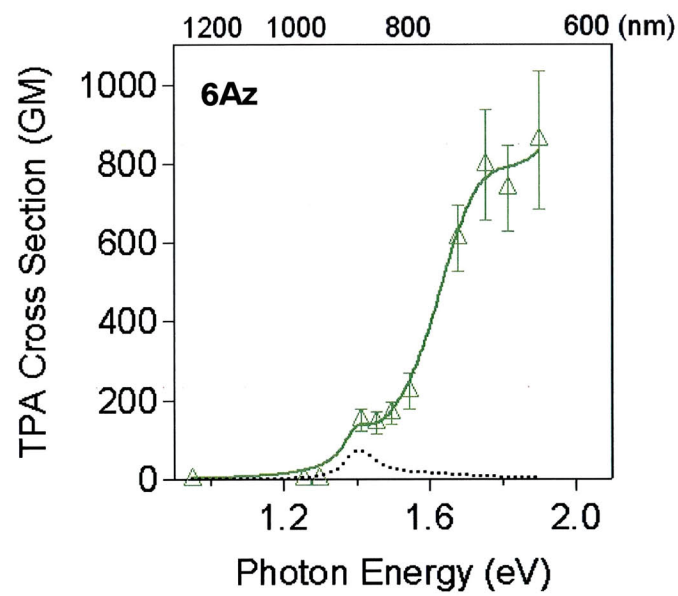
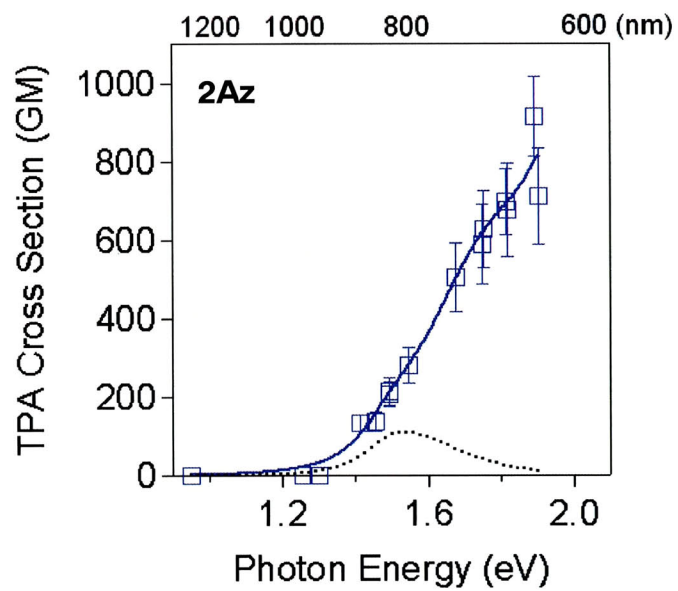


図 3-12、二光子吸収スペクトルと四準位モデルによるフィッティング。 **2Az** : クロロホルム溶液、**6Az** : 1-メチルナフタレン溶液。

四準位モデルにより見積もった **2Az** と **6Az** の $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ はそれぞれ、110 GM、70 GM で、**bis1Az** の 270 GM より小さかった。これらの大小関係は、一光子吸収スペクトルから予想される遷移双極子モーメントの大きさの序列と一致した。四準位モデルにより見積もった **2Az** と **6Az** のデチューニングエネルギーは、0.20 と 0.28 であった。この値は **bis1Az** のデチューニングエネルギー 0.57 と比べて半分程度と非常に小さく、デチューニングエネルギーのみの観点からは **2Az** と **6Az** の方が **bis1Az** よりも大きな二光子吸収断面積を与えるに有利である。しかし、**2Az** と **6Az** の二光子吸収断面積は **bis1Az** よりも小さかった。このことは、**2Az** と **6Az** のデチューニングエネルギーが、**bis1Az** のデチューニングエネルギーよりも小さくなったこと以上に、**2Az** と **6Az** の遷移双極子モーメントが **bis1Az** の遷移双極子モーメントよりも小さくなったことが、二光子吸収挙動に影響していることを示している。したがって、ただ単にデチューニングエネルギーを小さくするだけでは二光子吸収断面積を大きくすることはできず、デチューニングエネルギーを小さくすると同時に遷移双極子モーメントを大きくする分子設計をすることが、二光子吸収断面積の大きい化合物を得るためには重要であることを改めて示している。

6Az の遷移双極子モーメントが **bis1Az** の遷移双極子モーメントよりも小さい理由は、6-アズレニル基がドナー基ではなく本来アクセプター基であることにより説明できる。一光子吸収スペクトル測定や量子化学計算から、**6Az** は **bis1Az** のような D- π -A- π -D 型ではなく A- π -A- π -A 型であることを支持する結果が得られている。**6Az** のデチューニングエネルギーは、他のアズレニル化合物と同様に小さかった。したがって、6-アズレニル基を - π -D- π -骨格に導入し、A- π -D- π -A 型の化合物を設計すれば、デチューニングエネルギーが小さく、遷移双極子モーメントが大きい化合物が得られるだろう。

一方、**2Az** には、デチューニングエネルギーが小さいという特徴こそ見られたものの、2-アズレニル基には 1-アズレニル基や 6-アズレニル基に見られた明確なドナー/アクセプター基としての特徴は現れていなかった。したがって、- π -A- π -骨格に導入するなら 1-アズレニル基が、- π -D- π -骨格に導入するなら 6-アズレニル基が有効であることがわかる。アズレニル基の持つ特異的な電子構造を活かして、デチューニングエネルギーが小

さい化合物を得る際には、ただ単にアズレニル基を導入するのではなく、骨格の電子構造に応じてアズレン環の π 電子共役系への導入位置を適切に選ぶことが必要である。

○分子軌道計算

2Az と **6Az** の二光子吸収スペクトルの四準位モデルによるフィッティングは、 $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ が 1.4 eV 付近にあるという前提で行った。しかし、**2Az** と **6Az** の $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ の位置は、1.4 eV 付近ではない可能性もある。分子軌道計算は、分子の基底状態および励起状態の電子構造や電子遷移に関する理論的な知見を与える。そこで、**bis1Az**、**2Az**、**6Az** の分子軌道計算を行い、 $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ が 1.4 eV 付近に本当にあるのかどうかを検証するとともに、**bis1Az**、**2Az**、**6Az** の二光子吸収に関係した準位の電子構造を理論的に導き、観察された結果との対比を行うことで、アズレニル化合物の二光子吸収挙動をさらに深く考察した。

1) 分子軌道計算と一光子吸収スペクトル

分子軌道計算の結果は、分子のもつ対称性や計算に用いたパラメーター等によって大きく変化する。そこで、二光子吸収についての議論に先立ち、今回行った分子軌道計算の結果が、一光子吸収スペクトルをどの程度再現しているか検証し、計算の有効性を確認した。TDDFT 計算により得られた **bis1Az**、**2Az**、**6Az** の励起エネルギー、励起の Orbital pictures、振動子強度、遷移双極子モーメントは表 3-4 から 3-6 にそれぞれ示す。

bis1Az について、2.04, 2.65 eV の励起エネルギーをもつ遷移には、それぞれ *A* と *B* の対称性をもつ二つの独立な遷移が TDDFT 計算によって得られた。**bis1Az**、**2Az**、**6Az** では、独立した二つのアズレン環が $-\pi-A-\pi-$ により結ばれている。それぞれの環に局在化したエネルギー準位には、異なる対称性をもつ縮重した二つの準位が存在する。**bis1Az** の最低空軌道(LUMO)と LUMO+1 は、図 3-13 に示すように π 電子がアズレン部位にのみ局在化しており、それぞれがほぼ縮重した関係にある。したがって、**bis1Az** の LUMO と LUMO+1 が関与する遷移は、ほぼ縮重している。TDDFT 計算によって求められた **bis1Az** の最低励起エネルギーは 2.04 eV で、最高被占軌道(HOMO) から LUMO($S_0 \rightarrow S_1$) と LUMO+1($S_0 \rightarrow S_2$)への遷移に帰属された。これらの励起エネルギーは、一光子吸収ス

ペクトルにより観測した **bis1Az** の **Band I** の遷移エネルギー2.11 eV に近かった。一光子吸収スペクトル測定により得られた知見によれば、**bis1Az** の **Band I** の遷移は、無置換のアズレンの $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移に見られる特徴を大きく残していた。このことは、**bis1Az** の **Band I** の遷移は、 π 電子がアズレン部位にのみ局在化した分子軌道と関係していることを示唆している。計算により求めた $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移と $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移は、HOMO から π 電子がアズレン部位に局在化した LUMO と LUMO+1 への遷移であった。また、計算により得られた $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移と $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移の振動子強度も、**Band I** の遷移から見積もった振動子強度を良く再現していた。したがって、**bis1Az** の **Band I** の遷移は、 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移と $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移の二つの遷移からなり、それぞれ HOMO から LUMO と LUMO+1 への遷移であると帰属することができる。

2Az と **6Az** についても同様に、いくつかの遷移には、励起エネルギーがほぼ同じでそれぞれ *A* と *B* の対称性をもつ二つの独立な遷移が TDDFT 計算によって得られた。**bis1Az** の場合と同様、最低励起エネルギーについては、 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移と $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移がほぼ縮重していた。しかし、**bis1Az** の場合とは異なり、**2Az** と **6Az** については、縮重しているのは HOMO と HOMO-1 で、 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移と $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移はそれぞれ HOMO と HOMO-1 から LUMO への遷移であると帰属できる。この帰属は、遷移エネルギー、振動子強度の観点でも一光子吸収スペクトルの測定結果を良く再現している。

分子軌道計算により得られた大きな振動子強度を持つ遷移は、**bis1Az** と **2Az** については $S_0 \rightarrow S_3$ 、**6Az** については $S_0 \rightarrow S_5$ であった。これらの遷移の振動子強度は、それぞれのクロロホルム溶液の一光子吸収スペクトルから求めた主吸収帯の振動子強度とよく一致していた。また、これらの遷移の持つエネルギーは、一光子吸収スペクトルの **Band II** のエネルギーにそれぞれよく対応していた。これらの遷移は、**bis1Az** については、主に HOMO \rightarrow LUMO+2、**2Az** と **6Az** については、主に HOMO-2 \rightarrow LUMO の電子遷移に起因している。また、図 3-13 に示すように、**bis1Az** の HOMO と LUMO+2、**2Az** と **6Az** の HOMO-2 と LUMO の分子軌道は π 電子が分子全体に非局在化している。一光子吸収スペクトルの **Band II** の遷移は、 π 電子が分子全体に非局在化していることを反

映した挙動を示した。したがって、**bis1Az** と **2Az** については $S_0 \rightarrow S_3$ 、**6Az** については $S_0 \rightarrow S_5$ を、一光子吸収スペクトルの **Band II** の遷移に帰属することは、遷移エネルギー、振動子強度、電子的な特徴のすべての観点で矛盾がない。

以上のように、分子軌道計算の結果は、**bis1Az**、**2Az**、**6Az** の一光子吸収スペクトルにみられた電子的特徴を非常によく再現していた。したがって、この分子軌道計算結果は、二光子吸収許容準位についての議論にも適用できると考えた。

表 3-4、TDDFT 計算によって求めた bis1Az の一光子吸収特性。

n	Excitation energy		Orbital picture ^a	Transition	
	$\Delta E[S_n - S_0]$ (eV)	Symmetry		dipole moment (au)	Oscillator strength
1	2.04	B_2	$a_2(\text{H}) \rightarrow b_1(\text{L})$ (0.85) $b_1(\text{H-1}) \rightarrow a_2(\text{L+1})$ (-0.44)	-0.208 (y)	0.0022
2	2.04	A_1	$a_2(\text{H}) \rightarrow a_2(\text{L+1})$ (0.85) $b_1(\text{H-1}) \rightarrow b_1(\text{L})$ (-0.44)	0.3308 (z)	0.0055
3	2.57	B_2	$a_2(\text{H}) \rightarrow b_1(\text{L+2})$ (0.91)	-4.6345 (y)	1.3535
4	2.65	A_1	$b_1(\text{H-1}) \rightarrow b_1(\text{L})$ (0.88) $a_2(\text{H}) \rightarrow a_2(\text{L+1})$ (0.47)	-0.0722 (z)	0.0003
5	2.65	B_2	$b_1(\text{H-1}) \rightarrow a_2(\text{L+1})$ (0.88) $a_2(\text{H}) \rightarrow b_1(\text{L})$ (0.47)	0.3357 (y)	0.0073
6	2.92	A_1	$b_1(\text{H-1}) \rightarrow b_1(\text{L+2})$ (0.83) $a_2(\text{H}) \rightarrow a_2(\text{L+3})$ (-0.47)	-0.0416 (z)	0.0010
7	2.92	A_2	$b_2(\text{H-2}) \rightarrow b_1(\text{L+2})$ (0.94)		0
8	3.25	A_1	$a_2(\text{H}) \rightarrow a_2(\text{L+3})$ (0.72) $a_2(\text{H-3}) \rightarrow a_2(\text{L+1})$ (0.35) $b_1(\text{H-4}) \rightarrow b_1(\text{L})$ (0.35) $b_1(\text{H-1}) \rightarrow b_1(\text{L+2})$ (0.30)	0.4955 (z)	0.0196

^a 括弧中の値は励起状態に関する電子配置の係数である。この表には電子配置の係数が 0.3 以上のもののみをまとめてある。網掛けで示したカラムはアズレン部位に局在化した分子軌道が関係する遷移である。

表 3-5、TDDFT 計算によって求めた **2Az** の一光子吸収特性。

n	Excitation energy		Orbital picture ^a	Transition	Oscillator strength
	$\Delta E[S_n - S_0]$ (eV)	Symmetry		dipole moment (au)	
1	2.08	B_2	$a_2(\text{H}) \rightarrow b_1(\text{L})$ (0.89) $b_1(\text{H-1}) \rightarrow a_2(\text{L+1})$ (-0.35)	0.4205 (y)	0.0090
2	2.08	A_1	$b_1(\text{H-1}) \rightarrow b_1(\text{L})$ (0.89) $a_2(\text{H}) \rightarrow a_2(\text{L+1})$ (-0.35)	0.4459 (z)	0.0101
3	2.65	B_2	$a_2(\text{H-2}) \rightarrow b_1(\text{L})$ (0.91)	-4.4591 (y)	1.2906
4	2.69	A_2	$b_2(\text{H-4}) \rightarrow b_1(\text{L})$ (0.95)		0
5	2.74	A_1	$a_2(\text{H}) \rightarrow a_2(\text{L+1})$ (0.89) $b_1(\text{H-1}) \rightarrow b_1(\text{L})$ (0.40)	-0.1582 (z)	0.0017
6	2.75	B_2	$b_1(\text{H-1}) \rightarrow a_2(\text{L+1})$ (0.89) $a_2(\text{H}) \rightarrow b_1(\text{L})$ (0.40)	-0.2785 (y)	0.0052
7	2.97	A_1	$b_1(\text{H-3}) \rightarrow b_1(\text{L})$ (0.81) $a_2(\text{H-2}) \rightarrow a_2(\text{L+1})$ (-0.55)	-0.4106 (z)	0.0123
8	3.25	A_1	$a_2(\text{H-2}) \rightarrow a_2(\text{L+1})$ (0.69) $b_1(\text{H-3}) \rightarrow b_1(\text{L})$ (0.37) $a_2(\text{H}) \rightarrow a_2(\text{L+3})$ (0.34) $b_1(\text{H-1}) \rightarrow b_1(\text{L+2})$ (0.34)	-0.500 (z)	0.0199

^a 括弧中の値は励起状態に関する電子配置の係数である。この表には電子配置の係数が 0.3 以上のもののみをまとめてある。網掛けで示したカラムはアズレン部位に局在化した分子軌道が関係する遷移である。

表 3-6、TDDFT 計算によって求めた 6Az の一光子吸収特性。

n	Excitation energy		Orbital picture ^a	Transition	Oscillator strength
	$\Delta E[S_n - S_0]$ (eV)	Symmetry		dipole moment (au)	
1	1.90	<i>B</i>	<i>a</i> (H) → <i>b</i> (L) (0.91)	0.2071 (x)	0.0056
			<i>b</i> (H-1) → <i>a</i> (L+1) (-0.30)	-0.2796 (y)	
2	1.91	<i>A</i>	<i>b</i> (H-1) → <i>b</i> (L) (0.91)	-0.3244 (z)	0.0049
			<i>a</i> (H) → <i>a</i> (L+1) (-0.30)		
3	2.63	<i>A</i>	<i>a</i> (H) → <i>a</i> (L+1) (0.92)	0.1869 (z)	0.0022
			<i>b</i> (H-1) → <i>b</i> (L) (0.35)		
4	2.63	<i>B</i>	<i>b</i> (H-1) → <i>a</i> (L+1) (0.92)	-0.1058 (x)	0.0010
			<i>a</i> (H) → <i>b</i> (L) (0.34)	-0.0675 (y)	
5	2.78	<i>B</i>	<i>a</i> (H-2) → <i>b</i> (L) (0.92)	-0.0444 (x) 4.0346 (y)	1.1080
6	2.78	<i>A</i>	<i>b</i> (H-4) → <i>b</i> (L) (0.88)	-0.1595 (z)	0.0017
			<i>b</i> (H-3) → <i>b</i> (L) (-0.37)		
7	3.06	<i>A</i>	<i>b</i> (H-3) → <i>b</i> (L) (0.81)	0.4663 (z)	0.0163
			<i>b</i> (H-4) → <i>b</i> (L) (0.38)		
			<i>a</i> (H-2) → <i>a</i> (L+1) (-0.30)		
8	3.41	<i>A</i>	<i>a</i> (H-2) → <i>a</i> (L+1) (0.81)	0.1987 (z)	0.0033
			<i>b</i> (H-1) → <i>b</i> (L+2) (0.37)		
			<i>a</i> (H) → <i>a</i> (L+3) (0.35)		

^a 括弧中の値は励起状態に関する電子配置の係数である。この表には電子配置の係数が 0.3 以上のもののみをまとめてある。網掛けで示したカラムはアズレン部位に局在化した分子軌道が関係する遷移である。



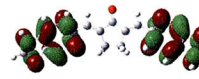


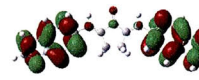
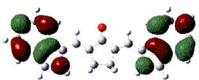

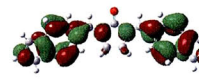

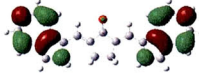





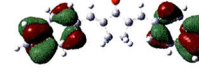

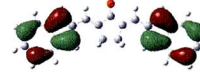
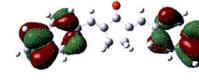



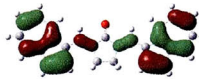


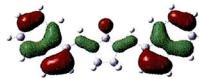


	Azulene	bis1Az	2Az	6Az
LUMO+3		 <i>a</i> ₂	 <i>a</i> ₂	 <i>a</i>
LUMO+2		 <i>b</i> ₁	 <i>b</i> ₁	 <i>b</i>
LUMO+1		 <i>a</i> ₂ (near degenerate)	 <i>a</i> ₂	 <i>a</i>
LUMO		 <i>b</i> ₁ (near degenerate)	 <i>b</i> ₁	 <i>b</i>
HOMO		 <i>a</i> ₂	 <i>a</i> ₂ (near degenerate)	 <i>a</i> (near degenerate)
HOMO-1		 <i>b</i> ₁	 <i>b</i> ₁ (near degenerate)	 <i>b</i> (near degenerate)
HOMO-2		 <i>b</i> ₂	 <i>a</i> ₂	 <i>a</i>
HOMO-3		 <i>a</i> ₂	 <i>b</i> ₁	 <i>b</i>
HOMO-4		 <i>b</i> ₁	 <i>b</i> ₂	 <i>b</i>

図 3-13、表 3-4 から 3-6 に示した励起状態に関する分子軌道配置。

2) 分子軌道計算と二光子吸収スペクトル

一光子吸収スペクトルから見積もった遷移エネルギー、分子軌道計算から得られた遷移エネルギーを、四準位モデルによるフィッティングで得られた E_{kg} と E_{e_g} とともに図 3-14 に準位図としてまとめた。**bis1Az**、**2Az**、**6Az** の E_{kg} の値は、それぞれの一光子吸収の **Band I** ならびに、分子軌道計算から見積もった $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移と $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移のエネルギーの値とよく一致した。このことから、四準位モデルによるフィッティングで得られた E_{kg} の値は妥当であると考えられる。

1-2-3 節で述べたように、分子の対称性によって二光子吸収許容と二光子吸収禁制の遷移は異なる。アズレニル化合物の対称性は、**bis1Az**、**2Az** については C_{2v} 、**6Az** については C_2 である。 C_{2v} の対称性をもつ分子では A_1 の、 C_2 の対称性をもつ分子では A の対称性をもつ遷移が二光子吸収許容となる。それぞれの化合物について A_1 または A の対称性を持つ励起状態は、**bis1Az** が S_2 、 S_4 、 S_6 、 S_8 、**2Az** が S_2 、 S_5 、 S_7 、 S_8 、**6Az** が S_2 、 S_3 、 S_6 、 S_7 、 S_8 である。これらの遷移の中で、**bis1Az** の S_2 、 S_4 、**2Az** の S_2 、 S_5 、**6Az** の S_2 、 S_3 は、アズレン部位に π 電子の局在化した分子軌道 (**bis1Az** では LUMO と LUMO+1、**2Az** と **6Az** では HOMO と HOMO-1) が関与している。ここで、**bis1Az** の $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移を例に、アズレン部位に π 電子の局在化した分子軌道が関与した遷移の二光子吸収の選択則を考えてみる。この遷移に関係する分子軌道 (HOMO と LUMO+1) のアズレン部位の π 電子の軌道は、無置換のアズレンの HOMO と LUMO の分子軌道にそれぞれ酷似している。**bis1Az** の LUMO+1 はアズレン部位に π 電子の局在化した分子軌道であるので、**bis1Az** の $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移は無置換のアズレンの HOMO と LUMO の間の遷移と同様の挙動を示すと考えられる。ここで、無置換のアズレンの HOMO と LUMO の間の遷移は、分子の対称性から二光子吸収禁制である (図 3-15)。したがって、**bis1Az** の $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移は、分子全体の対称性から考えると A_1 に分類され、二光子吸収許容ではあるものの、アズレン環だけの対称性を考慮すると事実上二光子吸収禁制となると考えられる。これと同様に、**bis1Az** の S_4 、**2Az** の S_2 、 S_5 、**6Az** の S_2 、 S_3 への遷移も、二光子吸収禁制であると考えられる。

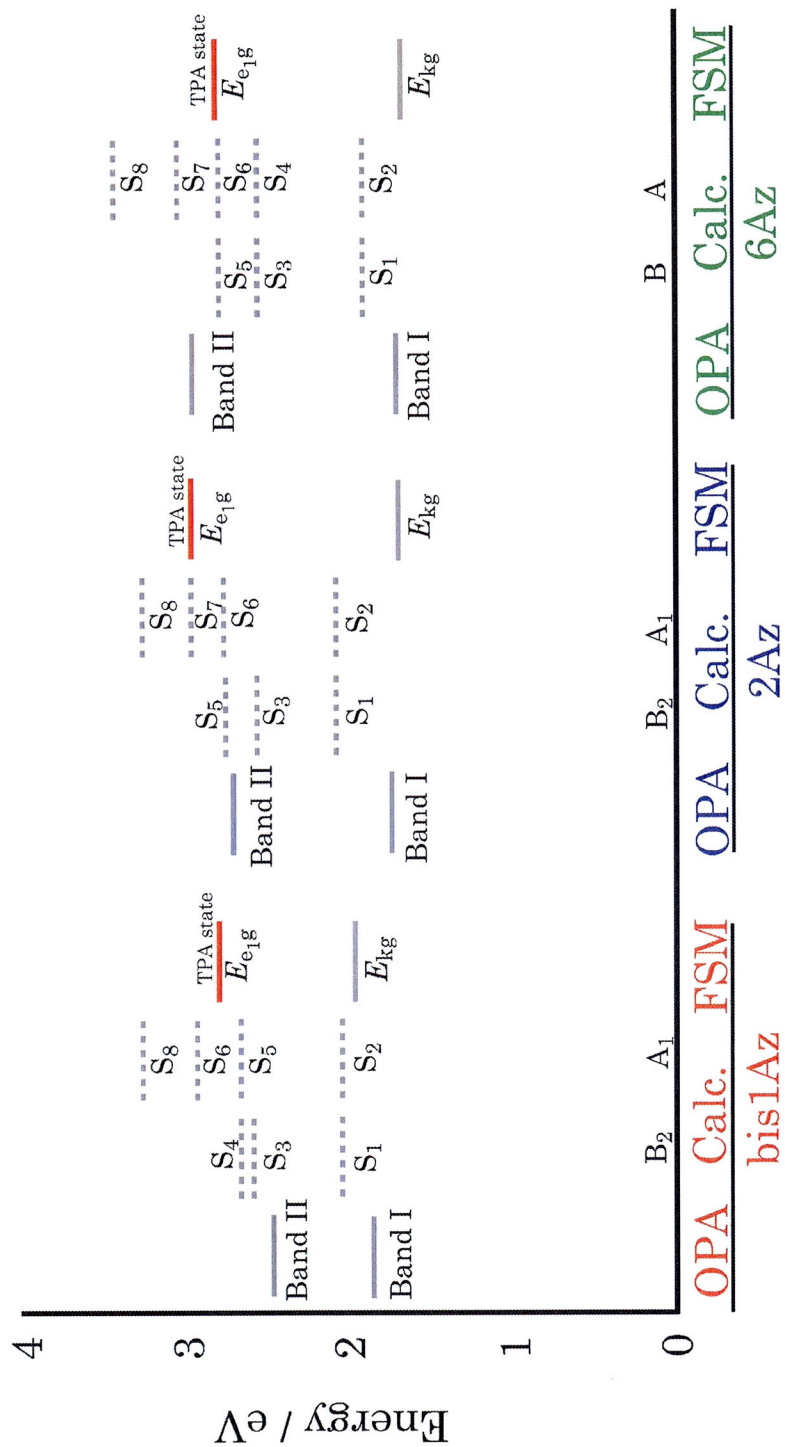


図 3-14、一光子吸収スペクトル (OPA)、分子軌道計算(Calc.)、四準位モデル (FSM) から見積もったエネルギー準位図。基底状態を 0 としている。

A_1 または A の対称性を持つ遷移の中から、事実上二光子吸収禁制となる遷移を除外すると、最初の二光子吸収許容準位は **bis1Az** については S_6 、**2Az** については S_7 になる。**6Az** については S_6 が最初の二光子吸収許容準位として考えられるが、 S_6 は $\sigma-\pi^*$ 遷移である。この $\sigma-\pi^*$ 遷移は、**6Az** の π 電子共役系の平面性が低いために現れており、一光子吸収であっても非常に弱い遷移である。そのため、二光子吸収によりこの遷移が生じる確率は極めて低く、事実上観測されないと考えられる。したがって、**6Az** に観測された最初の二光子吸収許容準位は S_7 に帰属できる。

図 3-14 に示すように、分子軌道計算の結果により最初の二光子吸収許容準位と考えられる準位と、四準位モデルによるフィッティングで得られた E_{eg} はよく一致している。以上のように、**2Az** と **6Az** は 1.4 eV 付近に最初の二光子吸収許容準位をもつとの初期条件を置き、四準位モデルによりフィッティングして求めた各パラメーターが妥当であることが量子化学計算により裏付けられた。



図 3-15、無置換のアズレンの二光子吸収許容と禁制遷移。

3-3-4 アズレニル化合物とベンゼン系芳香族化合物

3-3-2 節と 3-3-3 節では、アズレニル基を持つ化合物のデチューニングエネルギーが小さいことを示した。本節では、この小さなデチューニングエネルギーが、二光子吸収特性に与える効果をより詳しく議論するために、基本的な分子構造は類似しているものの、アズレニル基を持たないベンゼン系芳香族化合物、**1Nph**、**DMABCP**(図 3-6) と、**bis1Az** との間で光学的な性質を比較した。

○一光子吸収特性

無置換のアズレンと **bis1Az**、**1Nph**、**DMABCP** のクロロホルム溶液の一光子吸収スペクトルを図 3-16(A)に示す。図 3-16(B)は図 3-16(A)中の 500-800 nm (2.5-1.5 eV)の波長範囲を拡大したものである。観測されたピーク位置の励起エネルギー(E)とモル吸光係数(ϵ)、振動子強度(f)は表 3-7 にまとめた。

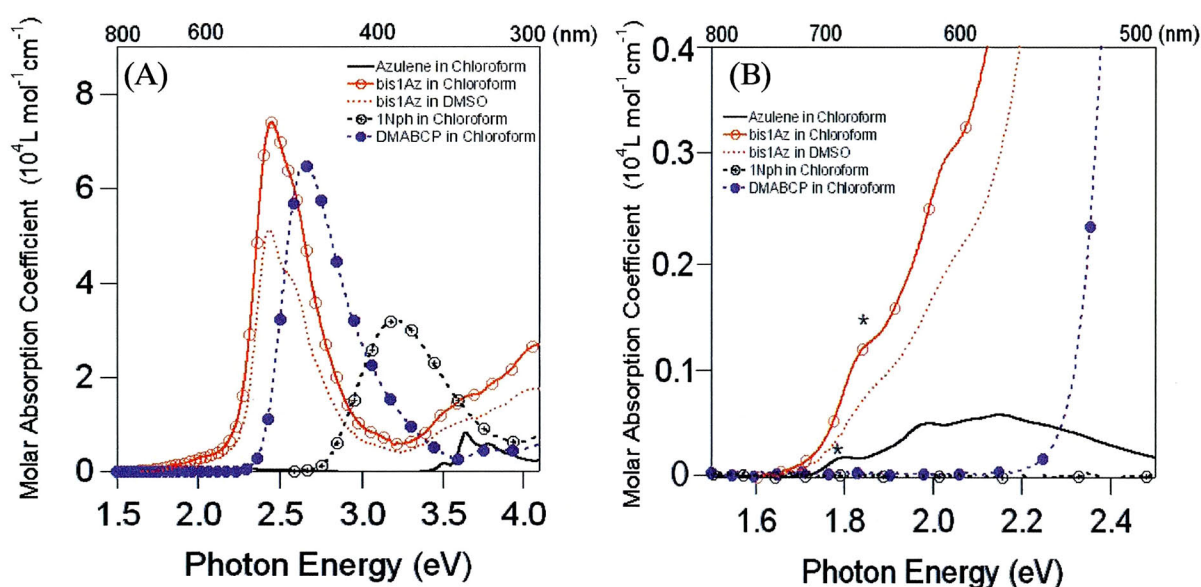


図 3-16、無置換のアズレンと **bis1Az**、**1Nph**、**DMABCP** のクロロホルム溶液の一光子吸収スペクトル。全体図(A)、1.5~2.5 eV の範囲の拡大図(B)。*は 0-0 遷移を示す。

図 3-16 に示すように、アズレン部位を持たない化合物では、アズレニル化合物の **Band II** に対応する波長範囲に第一吸収帯が観測されており、**Band I** に対応する領域に吸収帯は観測されなかった。ベンゼン系の末端基をもつ bis(arylalkylidene)cycloalkanone 類の第一吸収帯は、分子全体に渡って広く非局在化した π 電子による π - π^* 遷移に起因している。また、アズレニル化合物の **Band II** はアズレン環も含めた分子全体に渡って π 電子が広く非局在化した分子軌道間の遷移に起因している。したがって、ベンゼン系芳香族化合物である **1Nph**、**DMABCP** の第一吸収帯は、アズレニル化合物の **Band II** の吸収帯と対応した関係にある。

表 3-7、無置換のアズレンと **bis1Az**、**1Nph**、**DMABCP** の吸収極大のエネルギー(E)、モル吸光係数(ϵ)、振動子強度(f)。 **Band I** について、0-0 遷移のピークでの値を示している。

化合物	溶媒	Band I			Band II		
		E (eV)	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	f	E (eV)	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	f
Azulene	クロロホルム	1.79	170	0.01	3.64	8100	0.09
bis1Az	クロロホルム	1.85	1200	0.02	2.44	73600	1.35
	DMSO	1.85	740	0.02	2.44	51300	0.70
1Nph	クロロホルム				3.22	32000	0.57
DMABCP	クロロホルム				2.65	64900	1.11

表 3-7 に示すように、**Band II** の吸収極大波長は、アズレン(340 nm(3.64 eV))、**1Nph**(385 nm(3.22 eV))、**DMABCP**(467 nm(2.65 eV))、**bis1Az**(508 nm(2.44 eV))の順であった。また、クロロホルム溶液について比較した振動子強度は、アズレン(0.09) < **1Nph**(0.57) < **DMABCP**(1.11) < **bis1Az**(1.354)と、吸収極大波長が長波長シフトするにつれて増加した。ベンゼン系芳香族化合物である bis(arylalkylidene)cycloalkanone 類について、最も長波長側に現れるピークは、 π 電子共役系の拡張や、分子内の電荷移動の増加にともなって長波長シフトし、その振動子強度は増加することが知られている^{69,70,78,79}。また、遷移双極子モーメントは振動子強度の平方根に比例する³⁶。したがって、1-アズレニル

基を電子供与性基として π 電子共役系に導入すると、一光子吸収に関する遷移双極子モーメントは大きくなることがわかる。**D- π -A- π -D** 骨格においては、末端の置換基の電子供与性が大きくなるにつれて、遷移双極子モーメントが大きくなることが知られている^{69,78,79}。したがって、1-アズレニル基は- π -A- π -骨格に導入した際に、dimethylaminophenyl 基よりも強い電子供与性基として働いていると考えられる。この傾向は L. Cristaian らの報告と一致する⁷³。

Band I の領域に吸収帯をもつアズレニル化合物は、**Band I** の領域に吸収帯をもたない **1Nph** や **DMABCP** よりもデチューニングエネルギーは小さい。また、- π -A- π -骨格との間での π 電子の共役に起因する遷移についての遷移双極子モーメントが大きい。これらのことは **bis1Az** が二光子吸収化合物として有望であることを示唆している。

一方、実際に二光子吸収断面積の測定に用いた溶液について求めた振動子強度の序列は、アズレン(0.09) < **1Nph**(0.57) < **bis1Az**(0.70) < **DMABCP**(1.11)である。したがって、本研究での二光子吸収断面積の測定結果には、**bis1Az** の二光子吸収化合物としての能力が十分に反映されていないと考えられる。

○二光子吸収特性

1Nph と **DMABCP** の二光子吸収スペクトルを図 3-17 に示す。**bis1Az**、**2Az**、**6Az** の二光子吸収スペクトルはすでに図 3-9 と図 3-12 に示してある。アズレニル化合物と同様に四準位モデルにより得られたスペクトルから導いた **1Nph** と **DMABCP** の $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ と、そのときのエネルギーを **bis1Az**、**2Az**、**6Az** の値とともに表 3-8 にまとめた。**1Nph** と **DMABCP** の $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ はそれぞれ 40 GM(1.73 eV)、760 GM(1.54 eV)であった。実験を行った波長範囲では、**1Nph** と **DMABCP** の二光子吸収スペクトルには二重共鳴の領域は見られなかった。

bis1Az、**2Az**、**6Az** の $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ は、ベンゼン系芳香族化合物で構造異性体の **1Nph** に比べ大きかった。特に **bis1Az** の $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ は約 7 倍も大きかった。このことは、 π 電子共役系へのアズレニル基の導入は、置換位置によらず二光子吸収断面積の増加に効果的であるこ

とを示している。四準位モデルにより見積もった **1Nph** のデチューニングエネルギーは、1.49 eV であった。これらは現在報告されている二光子吸収化合物に一般的な値で、アズレニル化合物に比べて大きかった。このことは、主吸収帯の長波長側に弱い吸収帯を持つというアズレニル化合物の特徴が、デチューニングエネルギーを小さくすることに活かされ、二光子吸収断面積の大きな化合物が得られていることを示している。

一方、**DMABCP** と比べてみると、DMSO 中で測定した **bis1Az** の $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ は **DMABCP** よりも小さかった。仮にクロロホルム溶液中で **bis1Az** の二光子吸収断面積を測定できたとすると、どのような結果が得られるかを考察するために、 $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ に対してデチューニングエネルギーの逆数の二乗をプロットした図を作成した。

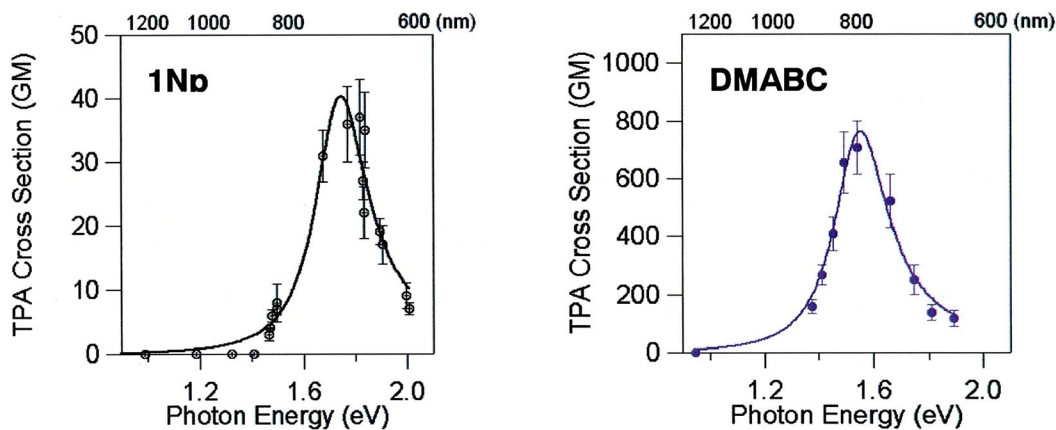


図 3-17、二光子吸収スペクトルと四準位モデルによるフィッティング。**1Nph**：クロロホルム溶液、**DMABCP**：クロロホルム溶液。

表 3-8、**bis1Az**、**2Az**、**6Az**、**1Nph**、**DMABCP** の一光子吸収スペクトルから求めた振動子強度(f)と二光子吸収断面積と関連するパラメーター。測定に用いた溶媒、二光子吸収断面積の最大値($\sigma_{\text{max}}^{(2)}$)、 $\sigma_{\text{max}}^{(2)}$ の電子エネルギー(E_{max})、四準位モデルを使って見積もったピークにおける二光子吸収断面積 ($\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$)、四準位モデルのフィッティングパラメーター (E_{k_g})、($E_{e_{1g}}$)。デチューニングエネルギー(ΔE)。

化合物	溶媒	f	$\sigma_{\text{max}}^{(2)}$	E_{max}	$\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$	E_{k_g}	$E_{e_{1g}}$	ΔE
			GM	eV	GM	eV	eV	eV
bis1Az	DMSO (クロロホルム)	0.70 (1.35)	3280	2.09	270 ± 40	1.97	2.79	0.57
2Az	クロロホルム	1.29	920	1.90	110 ± 30	1.68	2.96	0.20
6Az	1-メチルナフタレン (クロロホルム)	0.51 (1.08)	860	1.90	70 ± 30	1.68	2.80	0.28
1Nph	クロロホルム	0.51	40	1.73	40 ± 6	3.22	3.46	1.49
DMABCP	クロロホルム	1.11	760	1.55	760 ± 90	2.65	3.09	1.12

式 1-11 の、 $\Delta E/E_{e,g} = (E_{kg} - \frac{1}{2}E_{e,g})/E_{e,g} = \Delta E_{rel}$ とおくと式 3-2 が得られる。

$$\sigma_{peak}^{(2)} \propto \frac{|\mu_{kg}|^2 |\mu_{e,k}|^2}{\Delta E_{rel}^2 \Gamma_{e,g}} \quad (3-2)$$

式 3-2 は、 $\sigma_{peak}^{(2)}$ が遷移双極子モーメントの二乗の項 ($|\mu_{kg}|^2 |\mu_{e,k}|^2$) とデチューニングエネルギーの逆数の二乗の項 ($1/\Delta E_{rel}^2$) の積に比例することを示している。したがって、 $1/\Delta E_{rel}^2$ に対して $\sigma_{peak}^{(2)}$ をプロットすると、原点からその点までの直線の傾きは $|\mu_{kg}|^2 |\mu_{e,k}|^2$ の大きさを表すことになる。このプロットにより、デチューニングエネルギーと遷移双極子モーメントとの関係が視覚的に理解できる。

図 3-18 には、実測結果に基づく **bis1Az**、**2Az**、**6Az**、**1Nph**、**DMABCP** についてのプロットを示した。**bis1Az**、**2Az**、**6Az**、**1Nph**、**DMABCP** の傾きは、それぞれ 12、0.5、0.7、7、100 であった。また、**mono1Az**、**bis1Az**、**biscin1Az** についてのプロットも、図 3-19 に示した。**mono1Az**、**biscin1Az** の傾きは、それぞれ 0.7、45 であった。

DMABCP の場合、デチューニングエネルギーの逆数($1/\Delta E_{rel}^2$)は小さいが、遷移双極子モーメントが大きいため、二光子吸収断面積が大きいことがわかる。一方、**DMABCP** とは反対に、**2Az** と **6Az** の $1/\Delta E_{rel}^2$ は非常に大きかったため、遷移双極子モーメントが小さいにもかかわらず、芳香族の構造異性体 **1Nph** よりも二光子吸収断面積が大きかったことがわかる。**bis1Az**、**2Az**、**6Az** の中で最も大きな二光子吸収断面積を示した **bis1Az** では、 $1/\Delta E_{rel}^2$ が **1Nph** に比べてかなり大きく、傾きも **1Nph** より若干大きかったため、**1Nph** に比べて非常に大きい二光子吸収断面積を示したことがわかる。このように、アズレニル化合物が大きな二光子吸収断面積を示した理由は、主に、デチューニングエネルギーが小さいためであることが良く見て取れる。図 3-18 より **bis1Az** の $\sigma_{peak}^{(2)}$ が **DMABCP** の $\sigma_{peak}^{(2)}$ よりも小さかった理由は、 $|\mu_{kg}|^2 |\mu_{e,k}|^2$ が小さいためであることも明確にわかる。

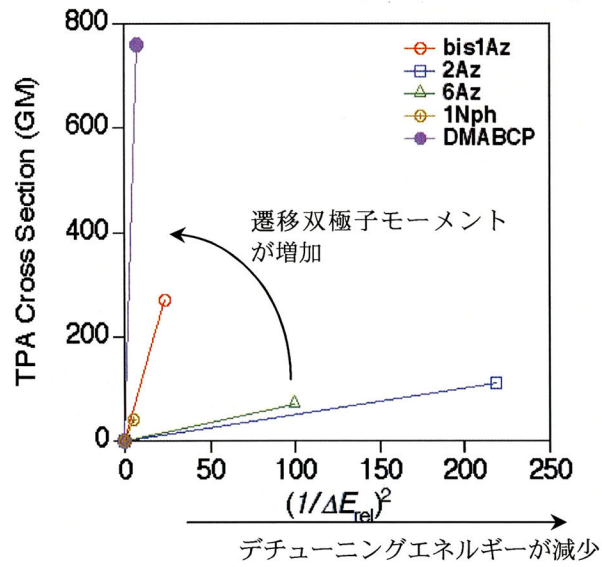


図 3-18、 ΔE の逆数の二乗に対する二光子吸収断面積のプロット。それぞれの傾きは $|\mu_{kg}|^2 |\mu_{e,k}|^2$ に比例する。

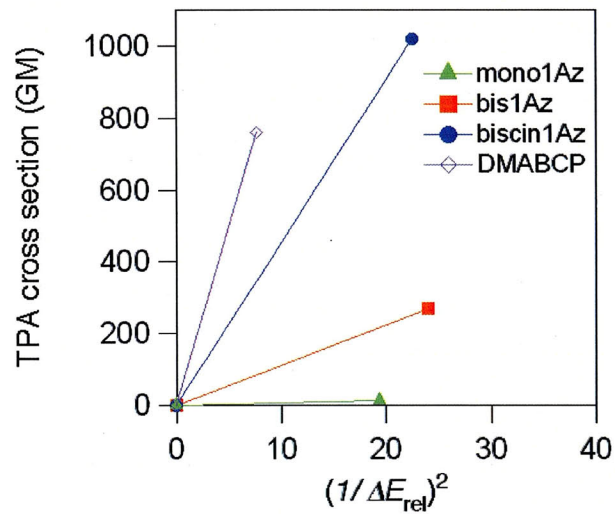


図 3-19、 ΔE の逆数の二乗に対する二光子吸収断面積のプロット。それぞれの傾きは $|\mu_{kg}|^2 |\mu_{e,k}|^2$ に比例する。

bis1Az の DMSO 溶液とクロロホルム溶液の一光子吸収スペクトルにおいて、吸収極大波長はほぼ同じだった。したがって、DMSO 中の **bis1Az** とクロロホルム中の **bis1Az** の、デチューニングエネルギーはほぼ等しいと考えられる。一方、**bis1Az** の DMSO 溶液から見積もった振動子強度は、クロロホルム溶液から見積もった振動子強度の約半分であった。二光子吸収に関連した遷移双極子モーメント、 $|\mu_{kg}|^2|\mu_{e,k}|^2$ は、基底状態から最初の一光子吸収許容準位への遷移と、最初の一光子吸収許容準位から二光子吸収許容準位への遷移の二つの遷移双極子モーメントから構成されている。一光子吸収許容準位から二光子吸収許容準位への遷移に関する遷移双極子モーメント($\mu_{e,k}$)は、一光子吸収スペクトルの遷移双極子モーメント(μ_{kg})に必ずしも比例するわけではないが、比例すると仮定して **bis1Az** のクロロホルム溶液中での二光子吸収に関連した遷移双極子モーメントを 2 倍にすると、二光子吸収断面積も 2 倍になる。その値は、540 GM で、誤差範囲を考えると **DMABCP** とほぼ同じであると言える。**bis1Az** は、アクセプターとしてカルボニル基をもつものの、それ以外の部位は単純な炭化水素である。**bis1Az** や **biscin1Az** に観測された二光子吸収断面積は、強いドナー性あるいは強いアクセプター性を示すとされている置換基を持たない化合物に観測された二光子吸収断面積としては、特筆すべき大きな値である。この背景に、これまで述べてきたアズレニル化合物のデチューニングエネルギーが小さいことがあることは、論を待たない。

最後に、本研究で取り上げた化合物の範囲では、 $\mu_{e,k}$ にどのような傾向が見られるかを考察する。 $\mu_{e,k}$ を精度よく予測することは、現在のところ不可能であり、どのような構造の分子が大きな $\mu_{e,k}$ を持つかは明らかにされていない。そこで、以下の手順により、実験結果から $\mu_{e,k}$ の序列を導出した。 $|\mu_{kg}|^2$ は振動子強度に比例するので、 α を比例定数として $|\mu_{kg}|^2|\mu_{e,k}|^2$ は、

$$|\mu_{kg}|^2|\mu_{e,k}|^2 = \alpha f |\mu_{e,k}|^2 \quad (3-3)$$

と書くことができる。したがって、図 3-18、図 3-19 に示した直線の傾き $|\mu_{kg}|^2|\mu_{e,k}|^2$ を f で割ると、

$$\frac{|\mu_{kg}|^2|\mu_{e,k}|^2}{f} = \alpha |\mu_{e,k}|^2 \quad (3-4)$$

となり、 $|\mu_{e,k}|^2$ に比例する値 ($\alpha|\mu_{e,k}|^2$) が算出できる。表 3-9 にはこの方法で見積もった $\alpha|\mu_{e,k}|^2$ と振動子強度、二光子吸収に関するパラメーターをまとめた。

表 3-9、二光子吸収断面積測定に用いた溶媒、二光子吸収断面積 ($\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$)、 $1/\Delta E_{\text{rel}}^2$ 、傾き、振動子強度 (f)、 $|\mu_{e,k}|^2$ の大小関係 ($\alpha|\mu_{e,k}|^2$)。

化合物	溶媒	$\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$	$1/\Delta E_{\text{rel}}^2$	傾き	f	$\alpha \mu_{e,k} ^2$
		GM				
DMABCP	クロロホルム	760	7.6	100	1.11	89.8
biscin1Az	DMSO (クロロホルム)	1020	22.6	45	1.37 (1.36)	35.4
bis1Az	DMSO (クロロホルム)	270	24.0	12	0.70 (1.35)	17.1
1Nph	クロロホルム	40	5.4	7	0.57	12.3
mono1Az	クロロホルム	14	19.4	0.7	0.51	1.37
6Az	1MeNph (クロロホルム)	70	100.0	0.7	0.51 (1.08)	1.37
2Az	クロロホルム	110	219.0	0.5	1.29	0.39

本研究で用いた化合物の範囲では、 $\alpha|\mu_{e,k}|^2$ の序列には、 f とある程度の相関がみられた。したがって、**bis1Az** のクロロホルム溶液中での二光子吸収断面積を推定する際に、 $\mu_{e,g}$ が $\mu_{k,g}$ に比例するとした仮定に、大きな問題はないと判断できる。

$\alpha|\mu_{e,k}|^2$ を見比べてみると、**DMABCP** は特に大きな $\alpha|\mu_{e,k}|^2$ をもつことがわかる。ジメチルアミノ基を持つ化合物は、二光子吸収断面積が大きい傾向がある。ジメチルアミノ基を π 電子共役系に導入すると、 $\alpha|\mu_{e,k}|^2$ が大きくなるのかもしれない。したがって、アズレン環上にジメチルアミノ基を導入した化合物を設計・合成すれば、極めて大きな二光子吸収断面積を示す化合物が得られる可能性がある。また、ジメチルアミノ基を含め、遷移双極子モーメントを大きくする置換基をアズレニル基に効果的に導入すれば、アズレニル化合物の本質である小さなデチューニングエネルギーとの相乗効果で、**bis1Az** や **biscin1Az** よりさらに大きな二光子吸収断面積を示す化合物が容易に得られるだろう。

最後に、本研究で取り扱った化合物の二光子吸収断面積について、二重共鳴の領域ま

で含めて考察する。**1Nph** と **DMABCP** では二重共鳴が観測されなかったのに対し、全てのアズレニル化合物が、二重共鳴により極めて大きな二光子吸収断面積を示した。**mono1Az** を除く全てのアズレニル化合物の $\sigma_{\max}^{(2)}$ は、**1Nph** および **DMABCP** の $\sigma_{\max}^{(2)}$ 、すなわち **1Nph** と **DMABCP** にとっての $\sigma_{\text{peak}}^{(2)}$ よりも大きかった。

一般的な化合物とアズレニル化合物における二重共鳴による遷移に関する模式図を図 3-20 に示す。一般的な化合物では、一光子吸収許容準位の約倍のエネルギーに二光子吸収許容準位があるときにのみ、デチューニングエネルギーが小さくなり、二重共鳴が生じるが、アズレニル化合物においては、主吸収帯の低エネルギー側に別の吸収帯が存在するため、全ての高次の二光子吸収許容準位への遷移でデチューニングエネルギーが小さくなり、二重共鳴になる。したがって、本研究で提案した分子設計指針は、ただ単に、 $\sigma^{(2)}$ が大きい化合物を得るだけでなく、二光子吸収断面積が極めて大きくなると期待されるものの、これまで能動的に誘起することが難しかった二重共鳴による遷移を積極的に誘起し、卓越した二光子吸収特性を示す化合物を得るためにも有効であると結論できる。

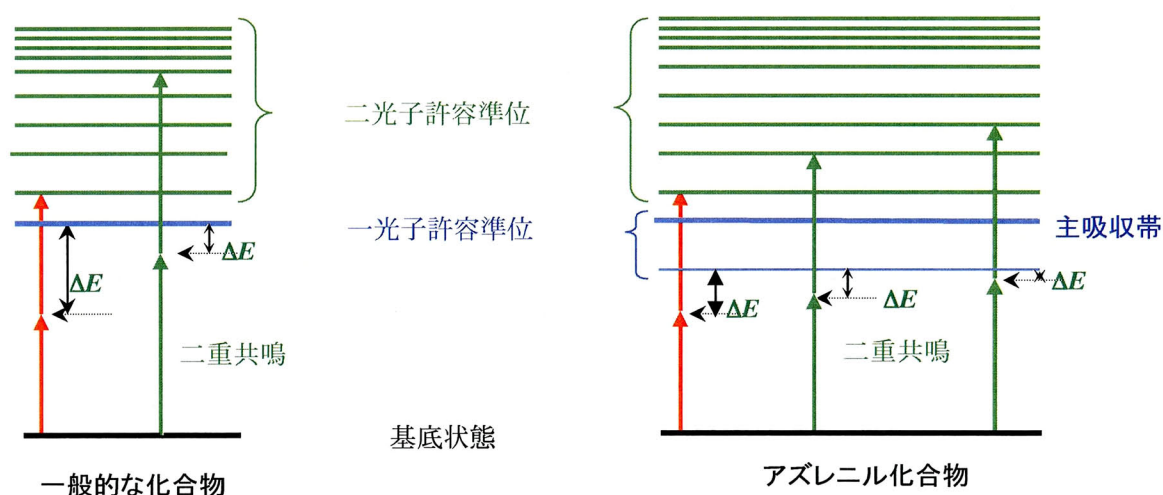


図 3-20、一般的な化合物とアズレニル化合物における二重共鳴による遷移に関する模式図。最低二光子吸収許容準位への遷移(赤の矢印)、高次の二光子吸収許容準位への遷移(緑の矢印)。

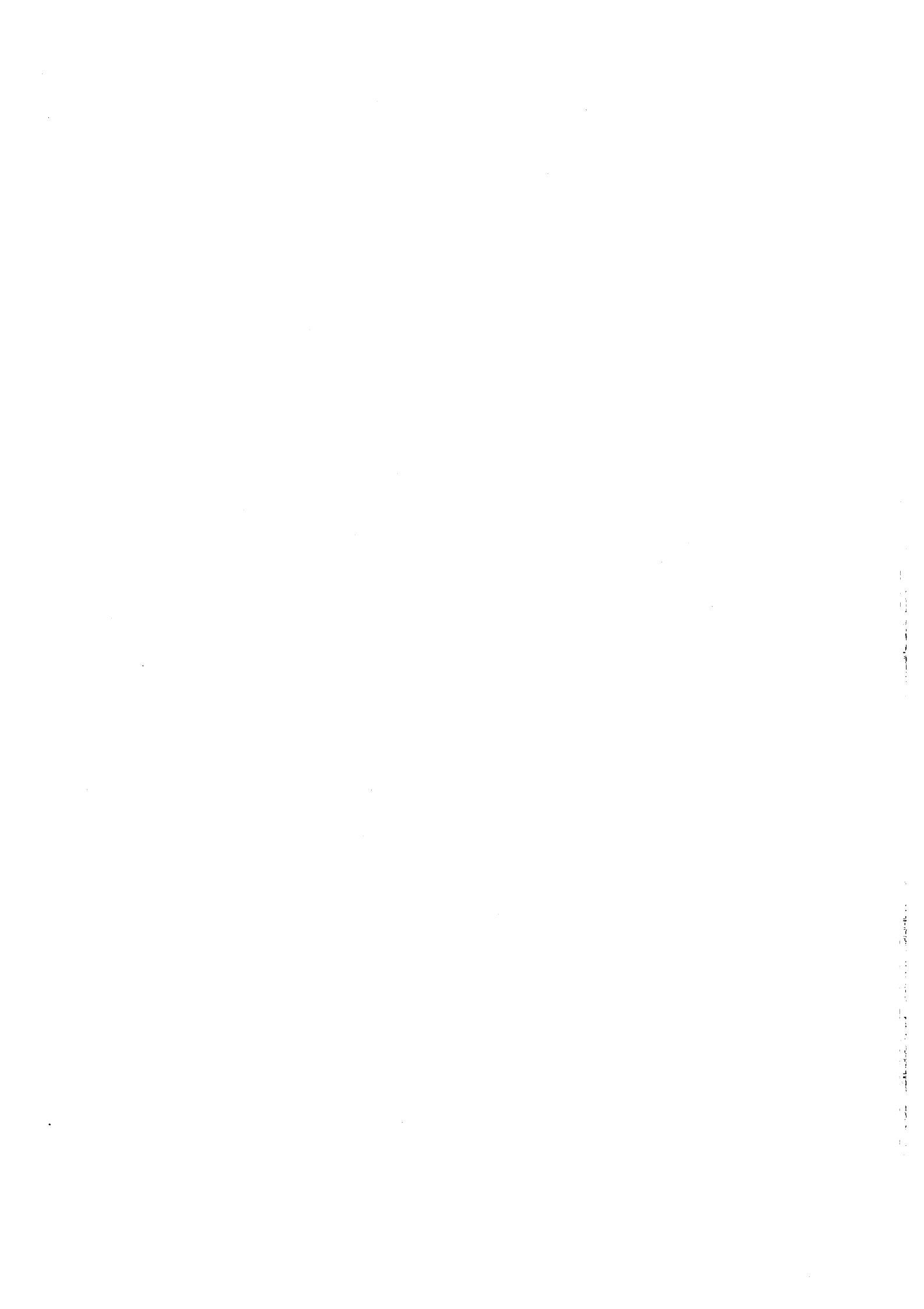
3-4 まとめ

本研究では、主吸収帯の約半分程度のエネルギーに別の吸収帯を持つ分子を設計すれば、デチューニングエネルギーが小さくなり二光子吸収断面積の大きい分子が得られるという、新しい二光子吸収化合物の設計指針を考案した。その指針の有効性を、 π 電子共役系にアズレン部位を導入した共役ケトン誘導体により検証した。

これらのアズレニル化合物の一光子吸収スペクトルには、500-800 nm の波長範囲に弱い吸収帯と 300-520 nm の波長範囲に強い吸収帯が観測された。TDDFT 計算の結果から、前者はアズレン部位に局在化した分子軌道に起因し、後者は分子全体に広がり良く共役した分子軌道に起因していることがわかった。 π 電子共役系にアズレン部位を含む分子では、最も長波長側に現れる一光子吸収許容な弱い吸収帯はほぼ二光子吸収禁制であったが、二番目に現れる主吸収帯は二光子吸収許容な準位を近くに持っていた。

当初期待したとおり、主吸収帯よりも長波長領域に別な吸収帯が存在するアズレニル化合物のデチューニングエネルギーは非常に小さくなった。**bis1Az**、**2Az**、**6Az** の二光子吸収断面積はベンゼン系芳香族化合物で、かつ構造異性体である **1Nph** の二光子吸収断面積よりも大きかった。特に、**bis1Az** の二光子吸収断面積は、**1Nph** の二光子吸収断面積に比べて7倍も大きかった。この理由はアズレニル化合物のもつ小さなデチューニングエネルギーにあることを明らかにした。

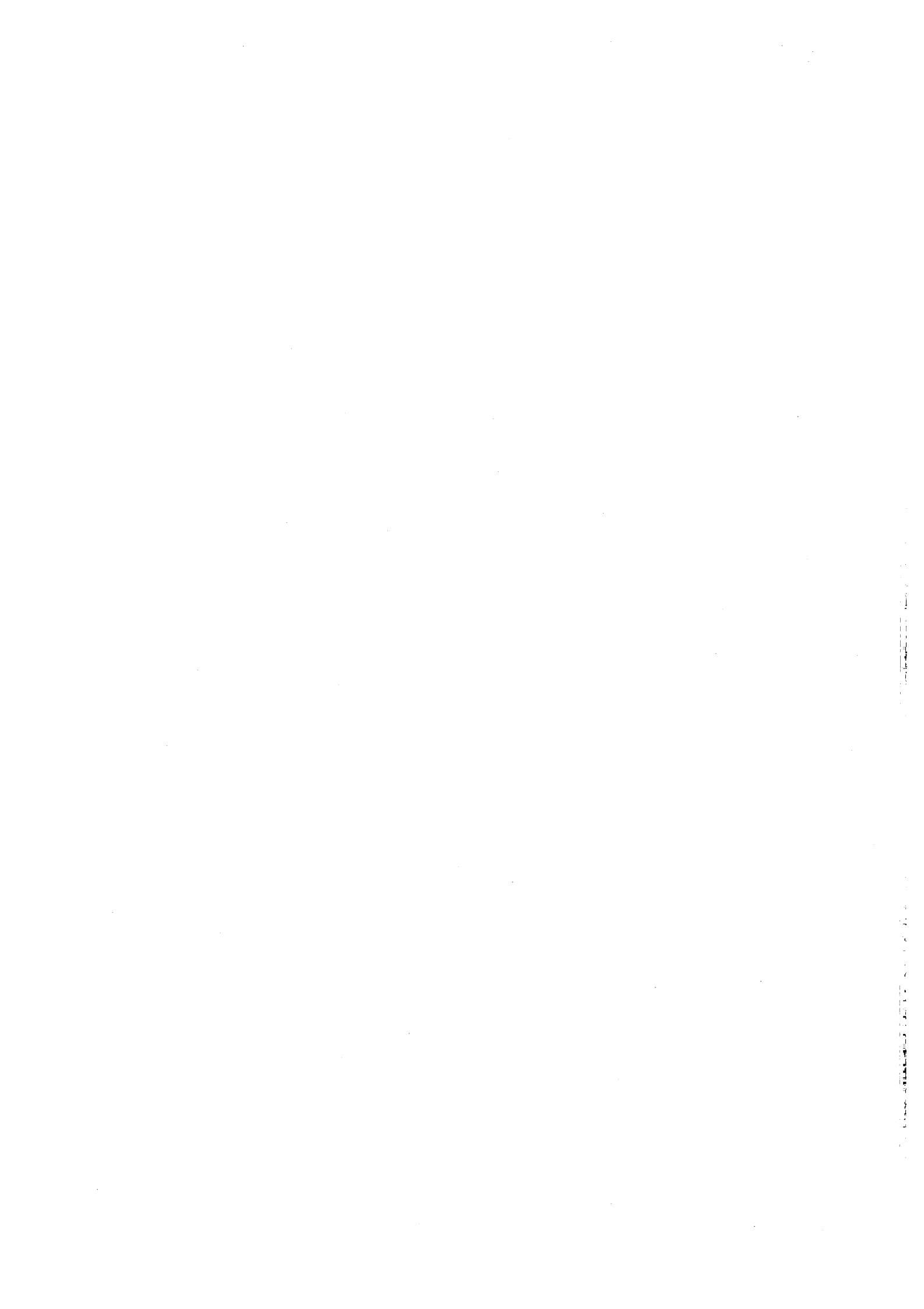
しかし、ただ単にデチューニングエネルギーを小さくするだけでは、二光子吸収断面積の大きい化合物は得られなかった。これまでの遷移双極子モーメントを大きくするための分子設計指針にデチューニングエネルギーを小さくする指針を組み合わせることで、遷移双極子モーメントを大きくするための既存の分子設計指針だけで設計した化合物よりも格段に高い効率をもつ二光子吸収化合物を得ることができるとも明確になった。



第四章 総括

二光子吸収を利用した重要な応用である二光子多層光記録において、有機化合物は固体状態で用いられる。そのため、実際に有機化合物がデバイスとして用いられる固体の状態の評価した二光子吸収断面積に基づき、適切な材料を選別していく必要がある。しかし、これまでは、二光子吸収断面積の測定が可能な有機固体試料を得るための現実的な手法は事実上皆無であり、固体状態で有機化合物の二光子吸収断面積を測定した例はなかった。そこで、本研究では、二光子吸収断面積測定に適した有機固体試料の作製方法を開拓した。そして、この手法で作製した固体試料は、二光子吸収断面積の測定が可能な試料であることを実証した。この手法の開拓により、有機固体試料の二光子吸収挙動の評価が現実的に行なえるようになった。したがって、今後は、二光子多層光記録用のデバイスを試作する際に、記録材料を適切に選択できるようになる。本研究の成果は、二光子多層光記録の実用化の促進に大きく貢献するだろう。

また、本研究では、デチューニングエネルギーを小さくすることにより二光子吸収断面積を大きくする新しい分子設計指針を提案した。デチューニングエネルギーが小さい分子の二光子吸収断面積が大きいことは、理論的には古くから知られていたが、これまで意図してデチューニングエネルギーの小さい分子が設計されたことはなかった。大きな遷移双極子モーメントを持つ主吸収帯に加え、主吸収帯よりも長波長側に別の副吸収帯を持つ分子を設計することで、デチューニングエネルギーが小さい分子が得られることを、アズレン誘導体を例に明確に示した。また、デチューニングエネルギーが小さい分子は、同程度の分子量の二光子吸収化合物と比べて、大きな二光子吸収断面積を持つことを明らかにした。さらに、デチューニングエネルギーを小さくする分子設計指針と遷移双極子モーメントを大きくする分子設計指針とを組み合わせることで、極めて大きな二光子吸収断面積を持つ化合物が得られることを実証した。本研究で提案した新しい分子設計指針は、超高効率二光子吸収化合物を得るための強力な手段となる。この指針を活用して設計した分子の中から、近い将来、応用上の価値が極めて高い新しい二光子吸収化合物が創製されることが期待される。



参考文献

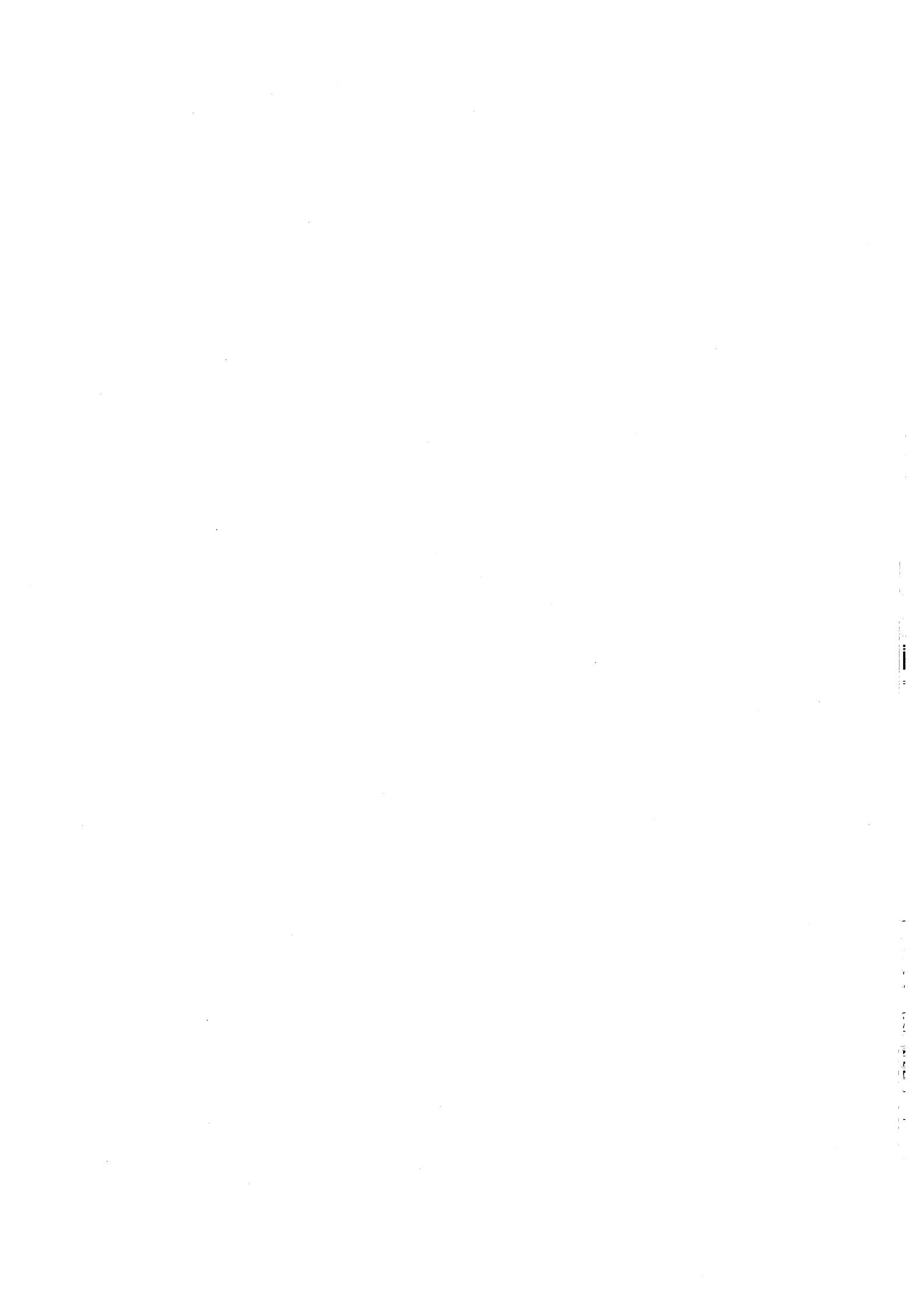
- 1 梅垣真祐 著、「有機非線形光学材料、—2 次の非線形光学のための設計—」、ぶんしん出版、(1990)。
- 2 M. Göppert-Mayer, *Annalen der Physik*, **9** (1931) 273.
- 3 W. Kaiser and C. G. B. Garrett, *Phys. Rev. Lett.*, **15** (1961) 229.
- 4 K. Ohta and K. Kamada, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 124303.
- 5 S. Maruo, O. Nakamura and S. Kawata, *Opt. Lett.* **22** (1997) 132.
- 6 M. M. Wang and S. C. Esener, *Appl. Opt.* **39** (2000) 1835.
- 7 N. Shida, T. Higuchi, Y. Hosoda, H. Miyoshi, A. Nakano and K. Tsuchiya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) 4983.
- 8 I. Gourevich, H. Pham, J. E. N. Jonkman and E. Kumacheva, *Chem. Mater.* **16** (2004) 1427.
- 9 寺尾元康、光技術コーディネイトジャーナル「オプトロニクス」、オプトロニクス社、**283**、(2005)、156。
- 10 T. Shiono, T. Itoh and S. Nishino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) 3559.
- 11 C. C. Corredor, Z. -L. Huang and K. D. Belfield, *Adv. Mater.* **18** (2006) 2910.
- 12 M. Akiba, A. Dvornikov and P. M. Rentzepis, *Proc. of SPIE* **6331** (2006) 63310F-1
- 13 志村 努、「応用物理」、応用物理学会、**76**、(2007)、383。
- 14 W. Denk, J. H. Strickler and W. W. Webb, *Science* **248** (1990) 73.
- 15 M. Blanchard-Desce, L. Ventelon, S. Charier, L. Moreaux and J. Mertz, *Proc. of SPIE* **4461** (2001) 20.
- 16 R. M. Williams, W. R. Zipfel and W. W. Webb, *Current Opinion in Chemical Biology* **5** (2001) 603.
- 17 化学同人編集部編、「分子イメージング—蛍光プローブが拓くライフサイエンスの未来—」、化学同人、(2007)、化学5月号別冊。
- 18 Y. Imanishi, K. H. Lodowski and Y. Koutalos, *Biochemistry* **46** (2007) 9674.
- 19 P. Galajda and P. Ormos, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 4653.
- 20 C. A. Coenjarts and C. K. Ober, *Chem. Mater.* **16** (2004) 5556.
- 21 F. Guo, R. Guo, Z. Jiang, Q. Zhang, W. Huang and B. Guo, *Phys. Stat. Sol. (a)* **202** (2005) 2515.
- 22 L. H. Nguyen, M. Straub and M. Gu, *Adv. Funct. Mater.* **15** (2005) 209.
- 23 S. Maruo and H. Inoue, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 144101.

- 24 J. D. Bhawalkar, N. D. Kumar, C. -F. Zhao and P. N. Prasad, *J. Clinical Laser Medicine & Surgery* **15** (1997) 201.
- 25 K. Ogawa, H. Hasegawa, Y. Inaba, Y. Kobuke, H. Inouye, Y. Kanemisu, E. Kohno, T. Hirano, S. Ogura and I. Okura, *J. Med. Chem.* **49** (2006) 2276.
- 26 S. Kim, T. Y. Ohulchansky, H. E. Pudavar, R. K. Pandey and P. N. Prasad, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 2669.
- 27 金田 明、峰久 次郎、レーザー学会誌「レーザー研究」、レーザー学会、(2007)、8月号、493。
- 28 A. C. Walker, A. K. Kar, W. Ji, U. Keller and S. D. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 683
- 29 G. S. He, J. D. Bhawalkar, C. F. Zhao and P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 2433.
- 30 Z. Yang, Z. Wu, J. Ma, A. Xia, Q. Li, C. Liu and Q. Gong, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 061903.
- 31 S. Li, J. Wu, Y. Tian, Y. Tang, M. Jiang, H. K. Fun and S. Chantapromma, *Opt. Mater.* **28** (2006) 897.
- 32 M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. -H. Wei, D. J. Hagan and E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantam Electronics* **26** (1990) 760.
- 33 C. Xu and W. W. Webb, *J. Opt. Soc. Am. B* **13** (1996) 481.
- 34 M. Rumi, J. E. Ehrlich, A. A. Heikal, J. W. Perry, S. Barlow, Z. Hu, D. McCord-Maughon, T. C. Parker, H. Röckel, S. Thayumanavan, S. R. Marder, D. Beljonne and J. -L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 9500.
- 35 J. F. Kauffman, J. M. Turner, I. V. Alabugin, B. Breiner, S. V. Kovalenko, E. A. Badaeva, A. Masunov and S. Tretiak, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 241.
- 36 N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books (1991) 86-87.
- 37 A. R. Morales, K. D. Belfield, J. M. Hales, E. W. Van Stryland and D. J. Hagan, *Chem. Mater.* **18** (2006) 4972.
- 38 K. Ogawa, A. Ohashi, Y. Kobuke, K. Kamada and K. Ohta, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 13356.
- 39 K. Ogawa, A. Ohashi, Y. Kobuke, K. Kamada and K. Ohta, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 22003.
- 40 A. Karotki, M. Drobizhev, Y. Dzenis, P. N. Taylor, H. L. Anderson and A. Rebane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004) 7.
- 41 M. Drobizhev, Y. Stepanko, A. Rebane, C. J. Wilson, T. E. O. Screen and H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 12432.

- 42 J. Kawamata, M. Akiba and Y. Inagaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) L17.
- 43 T. K. Ahn, K. S. Kim, D. Y. Kim, S. B. Noh, N. Aratani, C. Ikeda, A. Osuka and D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 1700.
- 44 K. D. Belfield, K. J. Schafer, W. Mourad and B. A. Reinhardt, *J. Org. Chem.* **65** (2000) 4475.
- 45 D. Y. Kim, T. K. Ahn, J. H. Kwon, D. Kim, T. Ikeue, N. Aratani, A. Osuka, M. Shigeiwa and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 2996.
- 46 P. Audebert, K. Kamada, K. Matsunaga and K. Ohta, *Chem. Phys. Lett.* **367** (2003) 62.
- 47 A.A.Andrade, S.B.Yamaki, L.Misoguti, S.C.Zilio, Teresa D.Z.Atvars, O.N. Oliveira Jr. and C.R.Mendonca, *Opt. Materials* **27** (2004) 441.
- 48 L. D. Boni, L. Misoguti, S. C. Zilio and C. R. Mendonça, *Chem. Phys. Chem.* **6** (2005) 1121.
- 49 S. Kato, T. Matsumoto, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, T. Ishi-i and S. Mataka, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 2303.
- 50 E. A. Badaeva, T. V. Timofeeva, A. Masunov, and S. Tretiak, *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 7276.
- 51 K. Kim, K. S. Lee, H. Y. Woo, K. S. Kim, G. S. He, J. Swiatkiewicz and P. N. Prasad, *Chem. Mater.* **12** (2000) 284.
- 52 B. A. Reinhardt, L. L. Brott, S. J. Clarson, A. G. Dillard, J. C. Bhatt, R. Kannan, L. Yuan, G. S. He and P. N. Prasad, *Chem. Mater.* **10** (1998) 1863.
- 53 A. Abbotto, L. Beverina, S. Bradamante, A. Facchetti, G. A. Pagani, R. Bozio, C. Ferrante, D. Pedron and R. Signorini, *Synth. Mat.* **136** (2003) 795.
- 54 M. Albota, D. Beljonne, J. L. Brédas, J. E. Ehrlich, J. Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. M. Maughon, J.W. Perry, H. Röckel, M. Rumi, G. Subramaniam, W. W. Webb, X. L. Wu and C. Xu, *Science* **281** (1998) 1653.
- 55 A. Hayek, J. -F. Nicoud, F. Bolze, C. Bourgogne and P. L. Baldeck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 6466.
- 56 R. Kishi, M. Nakano, S. Yamada, K. Kamada, K. Ohta, T. Nitta and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **393** (2004) 437.
- 57 Y. Iwase, K. Kamada, K. Ohta and K. Kondo, *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 1575.
- 58 P. Shao, Z. Huang, J. Li, S. Chen, J. Luo, J. Qin and B. Liu, *Opt. Mate.* **29** (2006) 337.
- 59 M. Akiba, N. Morinaga, H. Takizawa, M. Ogiyama, S. Ichijima, T. Tani, A. Harada and Y. Inagaki, *Nonlinear Opt. Quantum Opt.* **34** (2005) 179.

- 60 L. De Boni, C. J. L. Constantino, L. Misoguti, R. F. Aroca, S. C. Zilio and C. R. Mendonça, *Chem. Phys. Lett.* **371** (2003) 744.
- 61 C. Martineau, G. Lemerrier, C. Andraud, I. Wang, M. Bouriau and P. L. Baldeck, *Synth. Mat.* **138** (2003) 353.
- 62 I. Cohanoschi, K. D. Belfield and F. E. Hernández, *Chem. Phys. Lett.* **406** (2005) 462.
- 63 K. Kamada, K. Ohta, Y. Iwase and K. Kondo, *Chem. Phys. Lett.* **372** (2003) 386.
- 64 M. Drobizhev, Y. Stepanenko, Y. Dzenis, A. Karotki, A. Rebane, P. N. Taylor and H. L. Anderson, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 7223.
- 65 R. Misra, R. Kumar, T. K. Chandrashekar, A. Nag and D. Goswami, *Org. Lett.* **8** (2006) 629.
- 66 H. Y. Woo, B. Liu, B. Kohler, D. Korystov, A. Mikhailovsky and G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 14721.
- 67 及川 英俊、中西 一郎、レーザー学会誌「レーザー研究」、レーザー学会、(1997)、11月号、765。
- 68 Y. Takizawa, M. Akiba, T. Tani and J. Kawamata, *Japan Patent* 123668 (2004).
- 69 J. Kawamata and K. Inoue, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **278** (1996) 117.
- 70 J. Kawamata, K. Inoue and T. Inabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71** (1998) 2777.
- 71 M. C. Petty, *Langmuir-Blodgett films*, Cambridge University Press (1996) 74.
- 72 D. E. Mann, J. R. Platt and H. B. Klevens, *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 481.
- 73 L. Cristaian, I. Sasaki, P. G. Lacroix, B. Donnadiou, I. Asselberghs, K. Clays and A. C. Razus, *Chem. Mater.* **16** (2004) 3543.
- 74 E. Asato, R. S. H. Liu, V. P. Rao and Y. M. Cai, *Tetrahedron Lett.* **37** (1996) 419.
- 75 G. Iftime, P. G. Lacroix, K. Nakatani and A. C. Razus, *Tetrahedron Lett.* **39** (1998) 6853.
- 76 S. V. Shevyakov, H. Li, R. Muthyala, A. E. Asato, J. C. Croney, D. M. Jameson and R. S. H. Liu, *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 3295.
- 77 Gaussian 03, Revision D.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D.

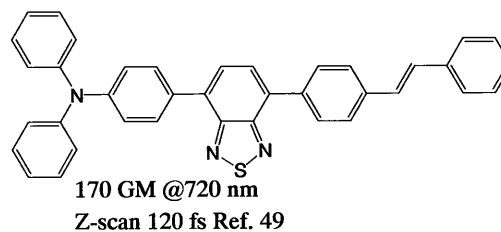
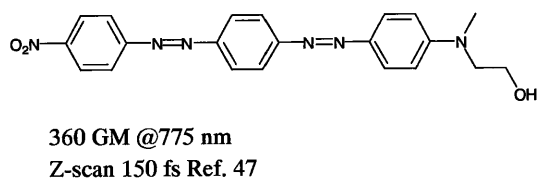
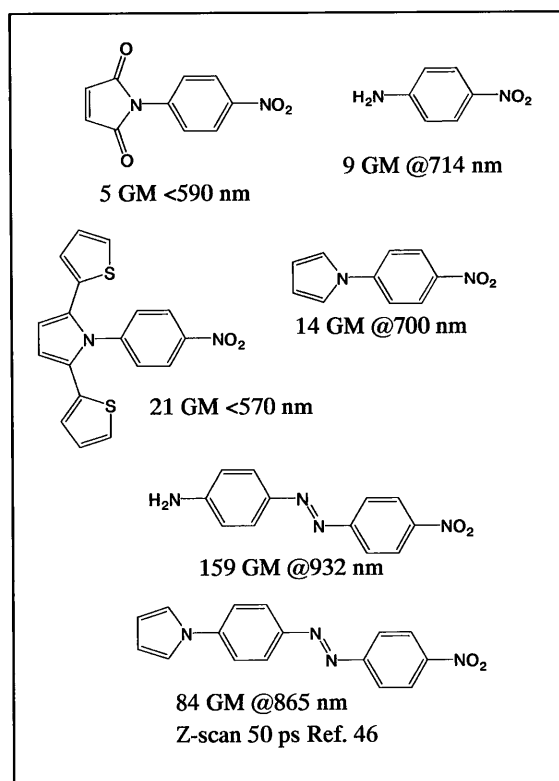
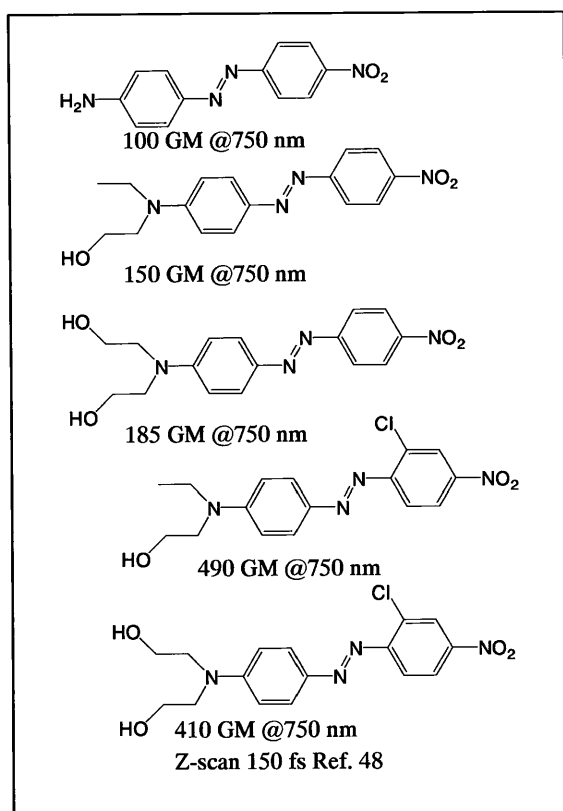
- Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2004).
- 78 J. Kawamata, K. Inoue, H. Kasatani and H. Terauchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) 254.
- 79 J. Arnbjerg, M. J. Paterson, C. B. Nielsen, M. Jørgensen, O. Christiansen and P. R. Ogilby, *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 5756.
- 80 S. J. K. Pond, O. Tsutsumi, M. Rumi, O. Kwon, E. Zojer, J. –L. Brédas, S. R. Marder and J. W. Perry, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 9291.
- 81 K. Kamada, K. Ohta, T. Kubo, A. Shimizu, Y. Morita, K. Nakasuji, R. Kishi, S. Ohta, S. Furukawa, H. Takahashi and M. Nakano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 3544.
- 82 K. Kurotobi, K. S. Kim, S. B. Noh, D. Kim and A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 3944.



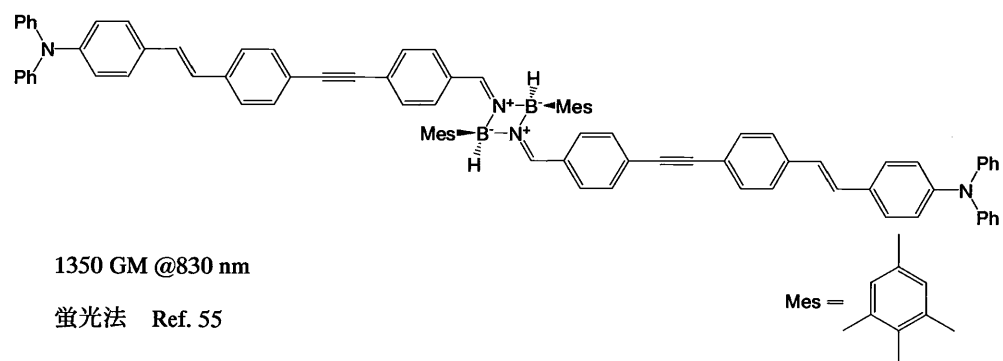
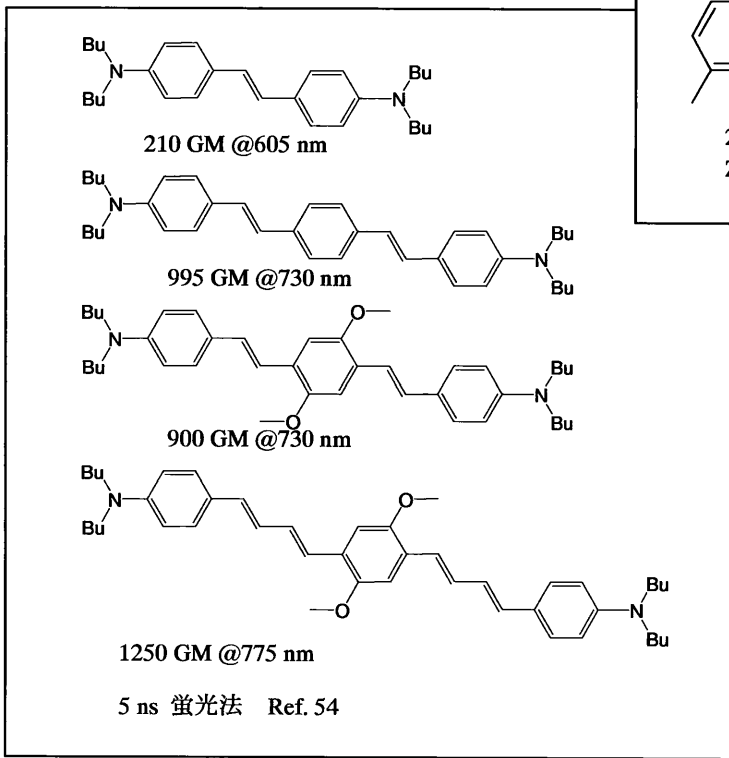
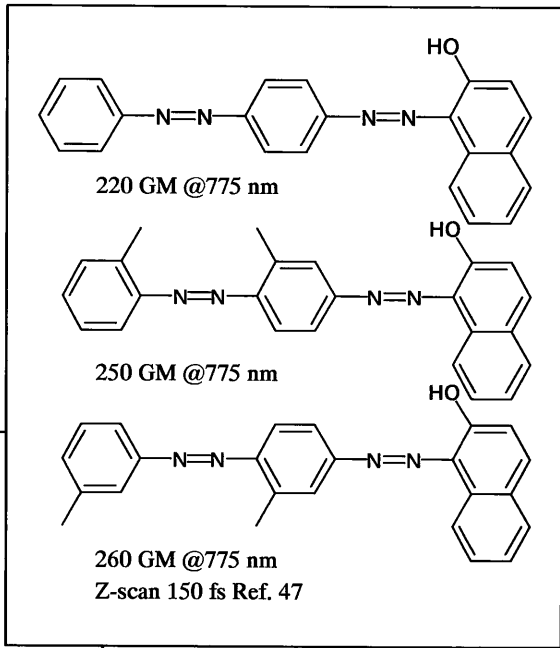
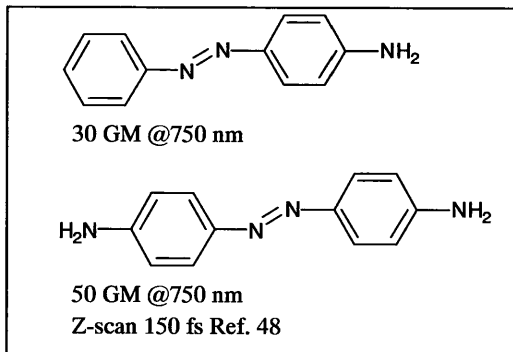
付録

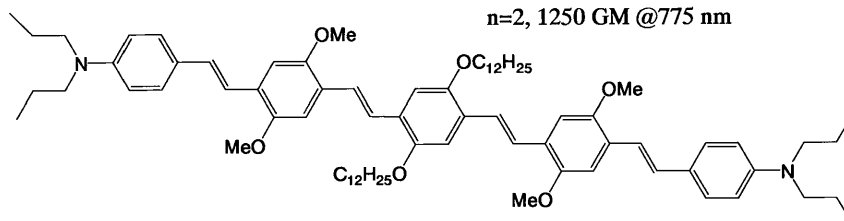
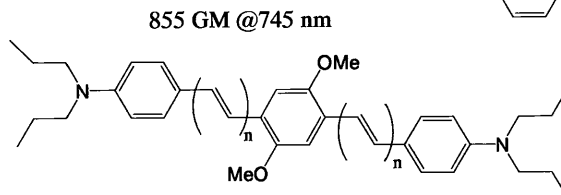
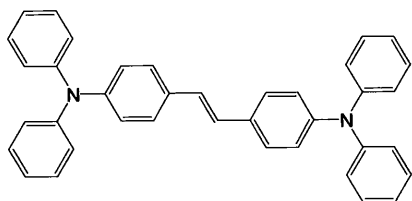
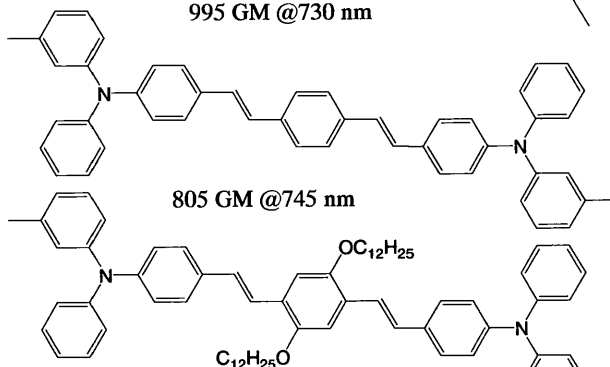
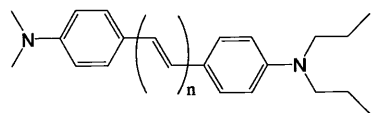
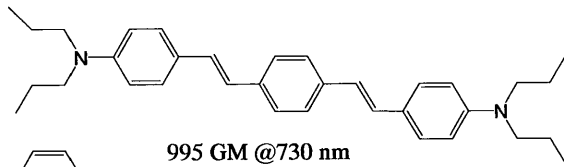
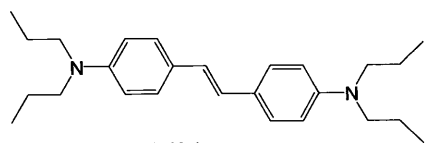
A、これまでに研究されている二光子吸収化合物の例

○D- π -A 型分子



○D-π-D 型分子

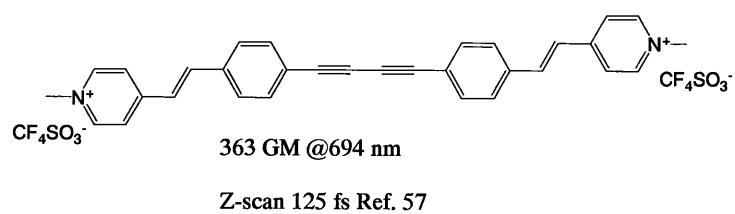
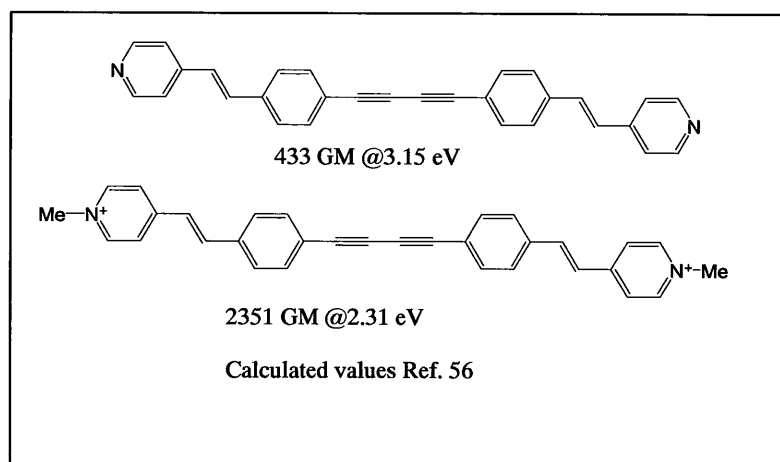




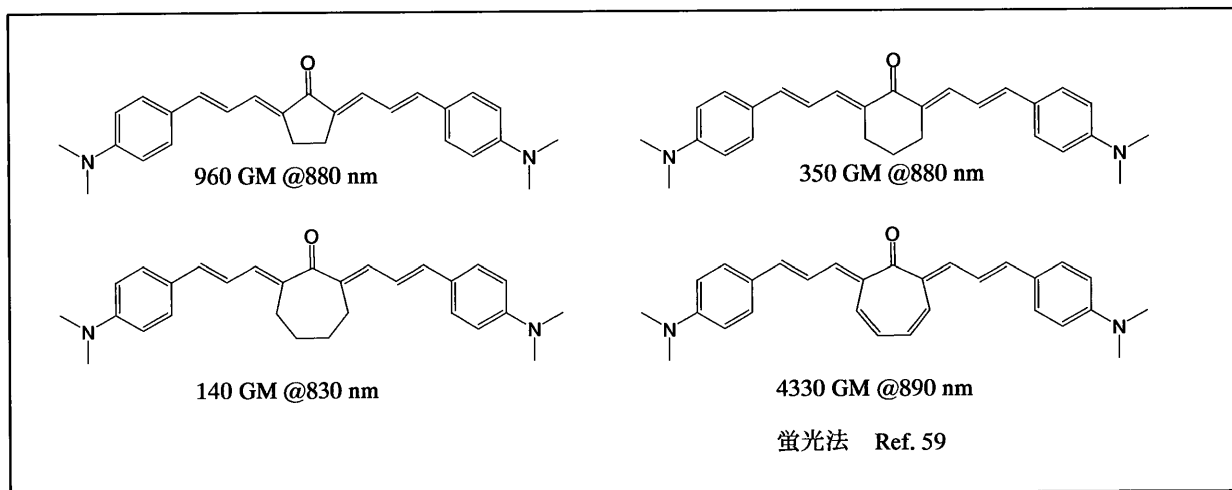
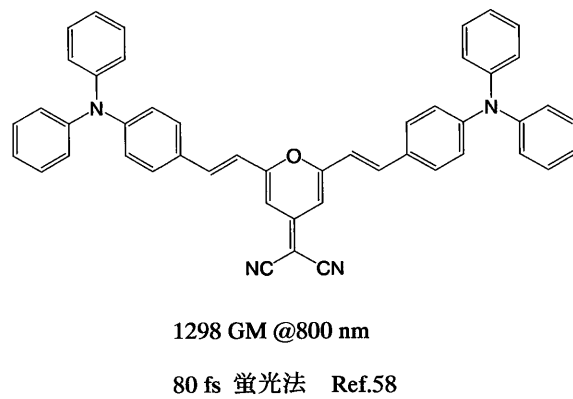
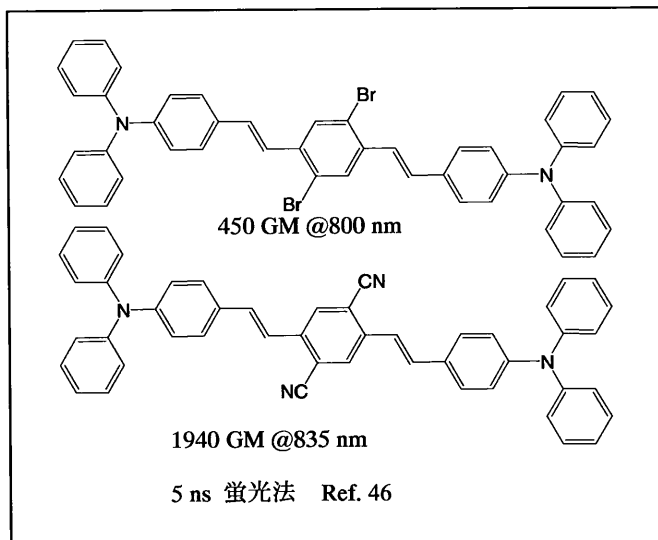
1420 GM @840 nm

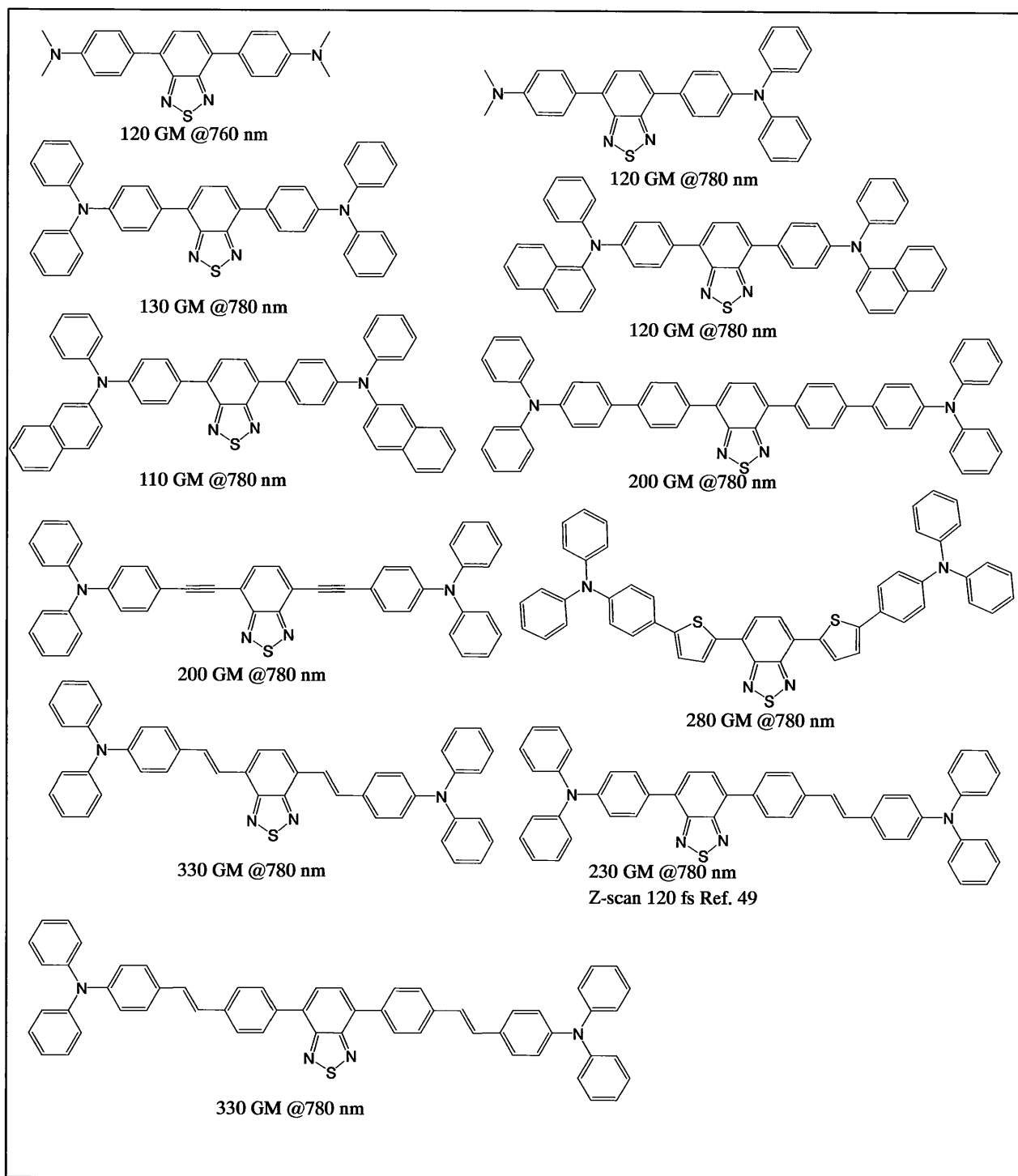
荧光法 Ref. 34

○A- π -A 型分子

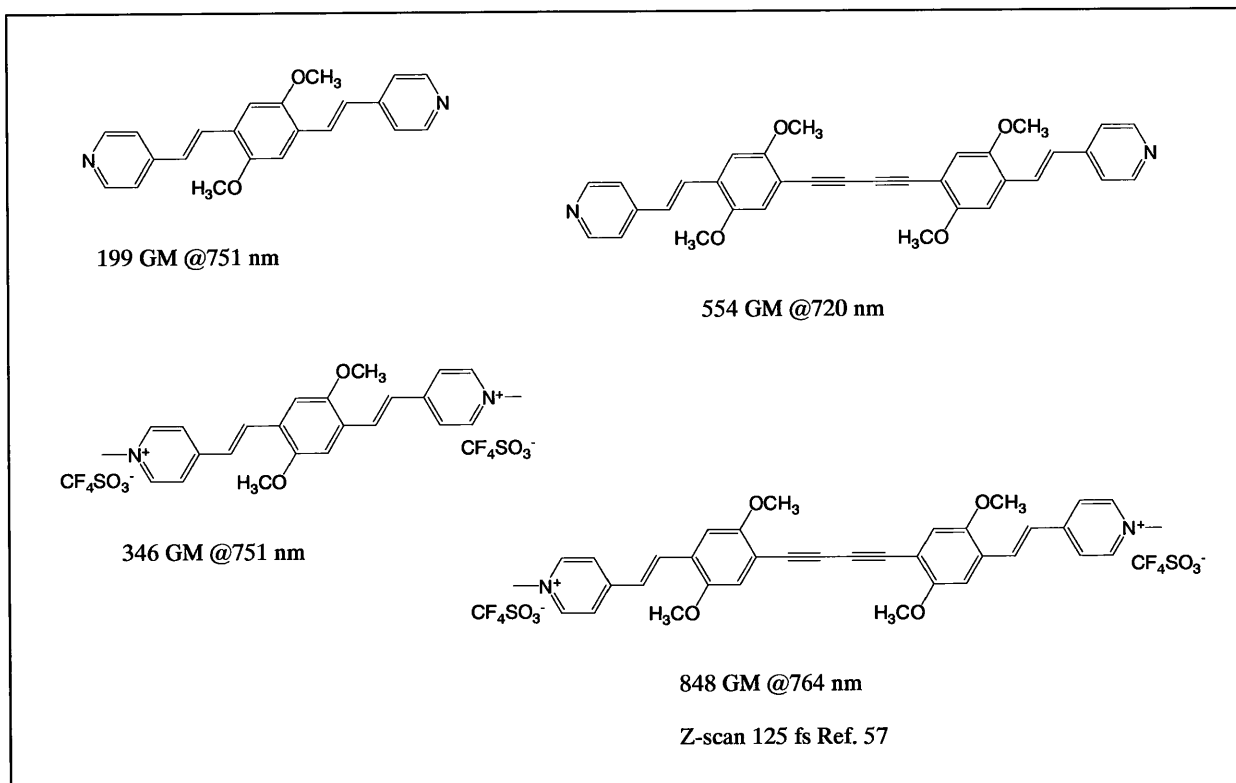
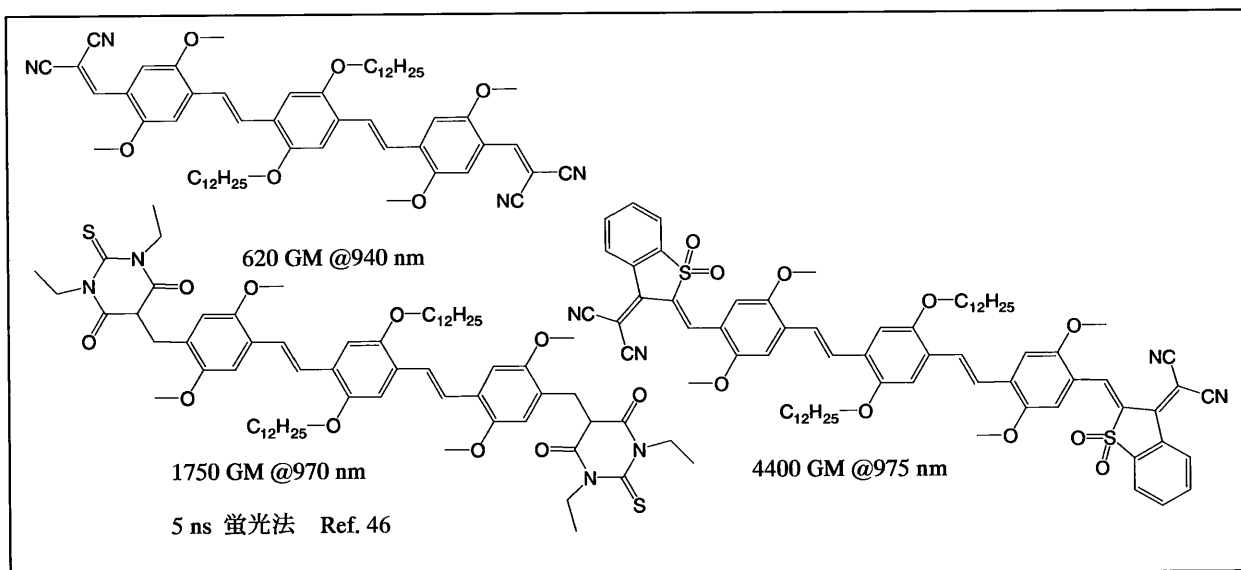


○D-π-A-π-D 型分子

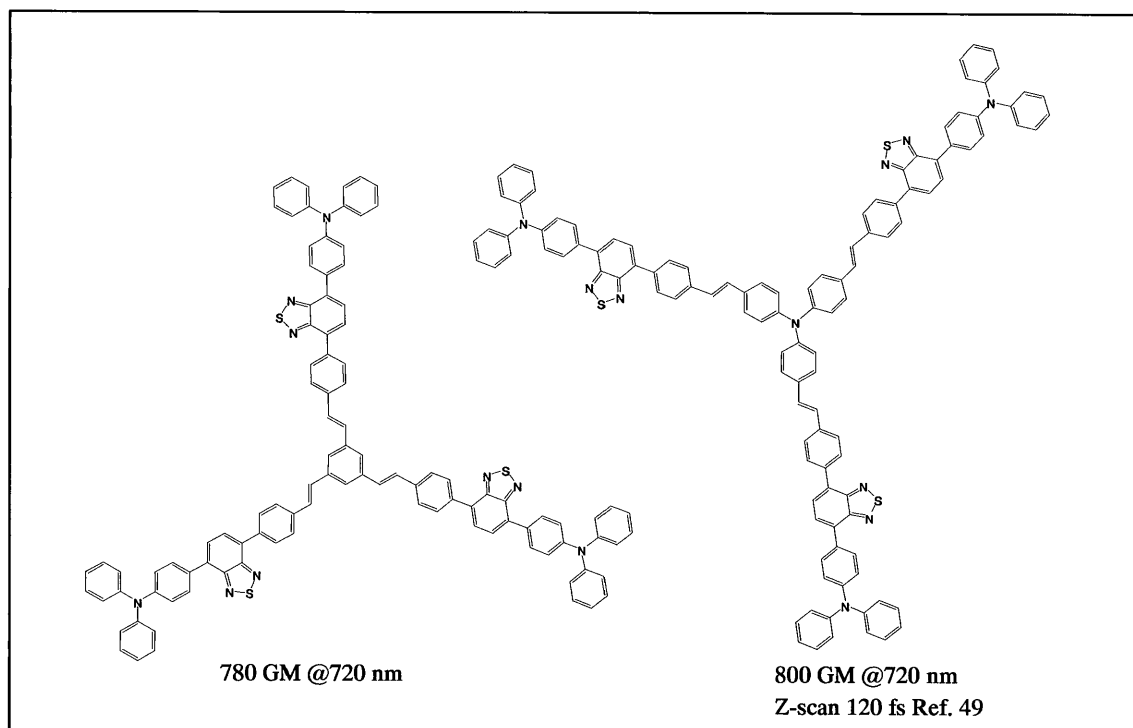
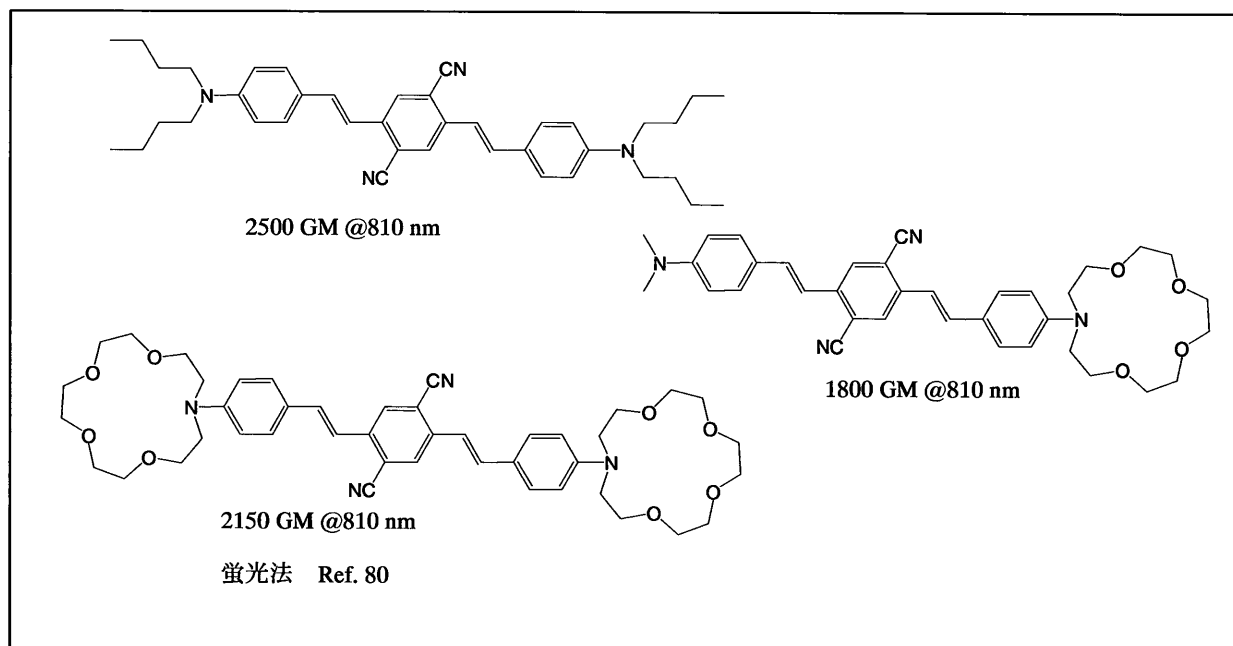




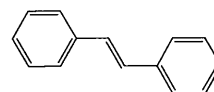
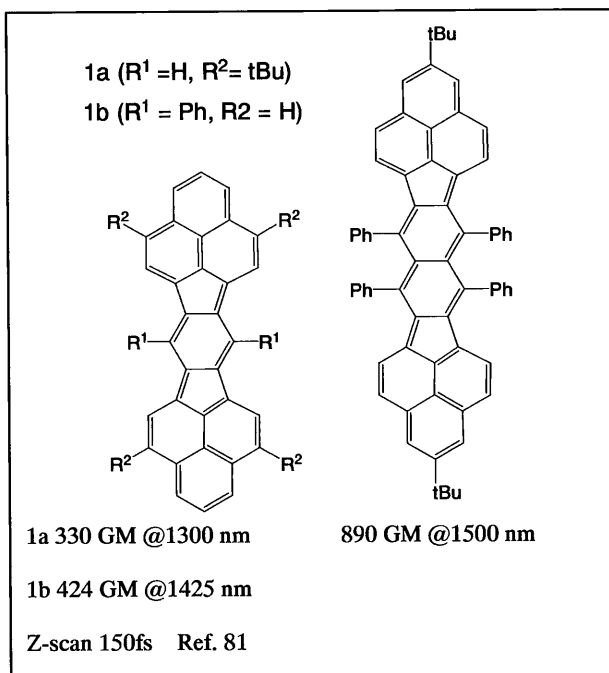
○A-π-D-π-A 型分子



○Multipolar 分子

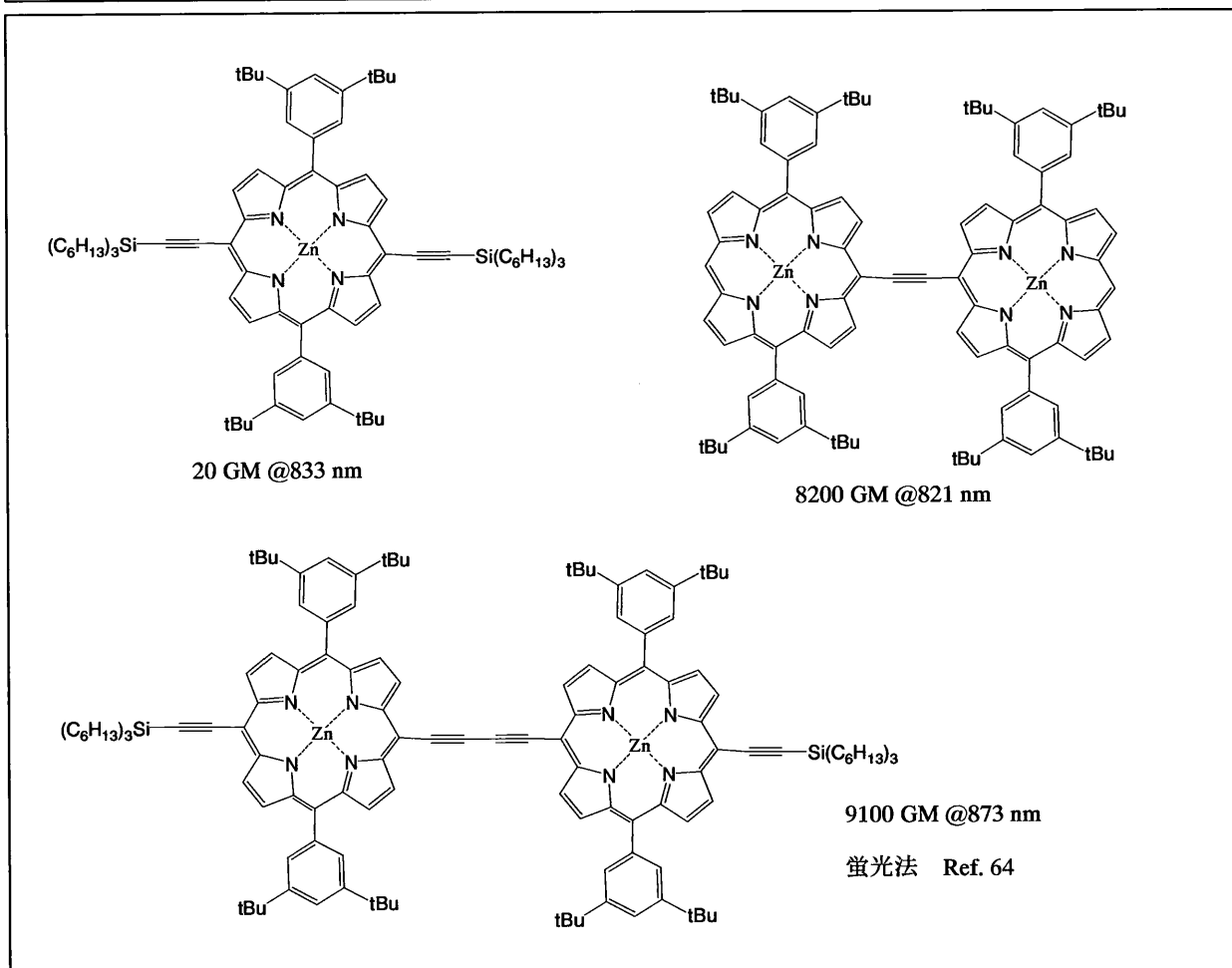


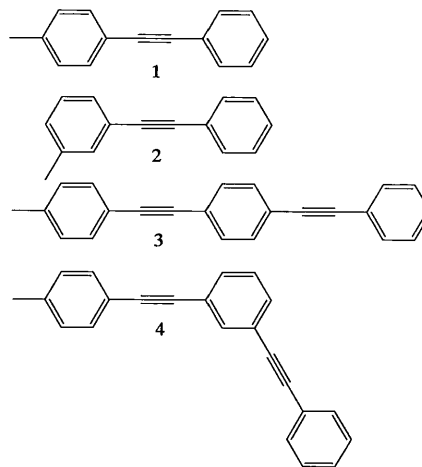
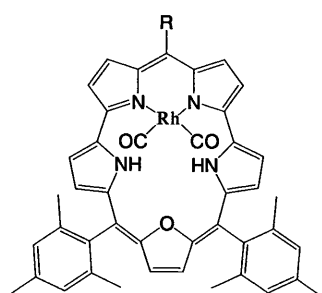
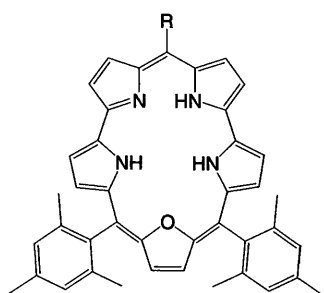
○その他の分子



12 GM @514 nm

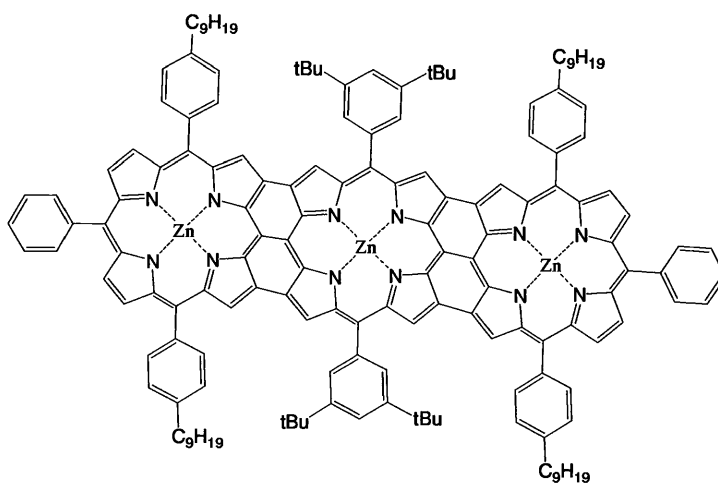
5 ns 蛍光法 Ref. 46



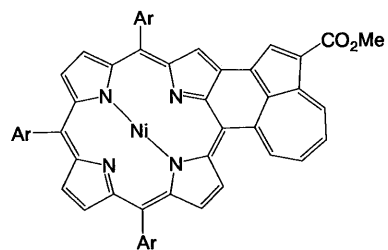


R=1 1215 GM
 R=2 926 GM
 R=3 7839 GM
 R=4 6226 GM @780 nm

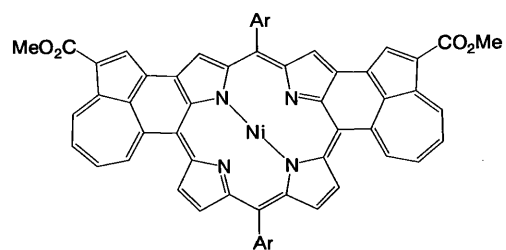
R=1 4496 GM
 R=2 1537 GM
 R=3 15525 GM
 R=4 10523 GM @780 nm
 Z-scan Ref. 65



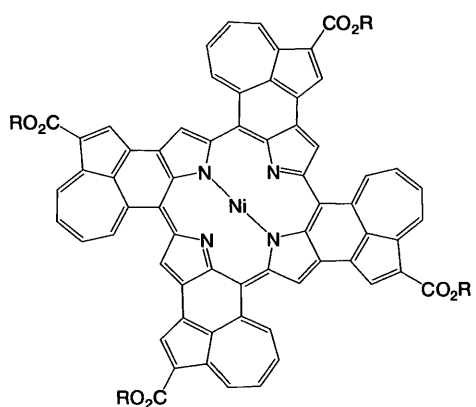
11900 GM @1200 nm
 4.5 ps Z-scan Ref. 43



340 GM 1200 nm



2050 GM 1200 nm



7170 GM 1380 nm

130 fs Z-scan Ref. 82

R = Me, octyl, 2,4,6-tert-butylphenyl

Ar = Phenyl

B、単純指標表

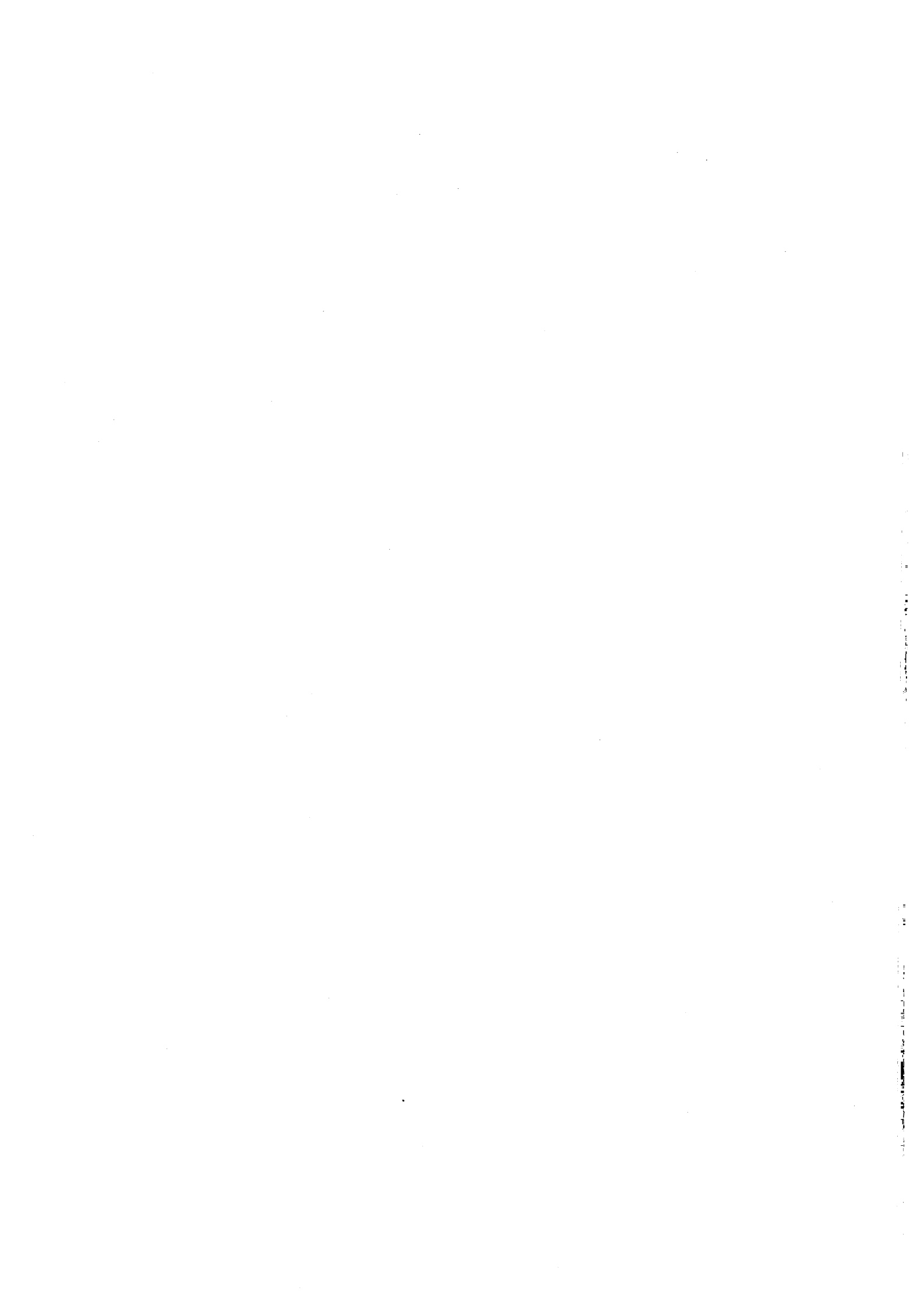
C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	R_y, x	xz
B_2	1	-1	-1	1	R_x, y	yz

黄色の背景の既約表現を持つ遷移が二光子吸収許容遷移となる。

C、物理定数

物理量	記号	値	べき	単位
プランク定数	h	6.62608	10^{-34}	J s
光速	c	2.99792458	10^8	$m s^{-1}$
アボガドロ定数	N_A	6.02214	10^{23}	mol^{-1}



謝辞

本研究を行うにあたり、終始ご指導くださいました山口大学大学院医学系研究科、川俣純准教授に厚く御礼申し上げます。

本論文を御校閲下さり御助言を賜りました山口大学大学院医学系研究科、阿部憲孝教授、村藤俊宏准教授、山口大学大学院理工学研究科、田頭昭二教授、山崎鈴子教授に拝謝申し上げます。また、アズレニル化合物の原料を御提供くださり、合成に関する御指導をくださいました山口大学大学院医学系研究科、阿部憲孝教授、村藤俊宏准教授に重ねて御礼申し上げます。

Z-スキャン測定について御指導くださり、さらに本研究に関し有益な御助言くださいました産業技術総合研究所光技術研究部門、主任研究員 太田浩二博士、主任研究員 鎌田賢司博士、Bulgarian Academy of Sciences, Institute of Organic Chemistry, Liudmil Antonov 博士、ならびに、山口大学大学院理工学研究科、谷誠治助教に大変お世話になりました。心から感謝申し上げます。

固相膜の Z-スキャン測定にあたり、レーザーシステムを御貸しくくださり、深夜遅くまで実験にお付き合ってくださいました山口大学大学院理工学研究科、笠谷和男教授に心から感謝申し上げます。

私が研究を行ってきた5年間、お世話になった研究室の朋輩諸氏に御礼申し上げます。

最後に、山口大学で勉学に励むにあたり多くの支援をくださった両親、その他お世話になった多くの方々に御礼申し上げます。

本研究は日本学術振興会特別研究委員奨励費の助成を受けて行いました。

2008年2月

平川 祥一朗

