

# 多層記録用 2 光子吸収材料

川俣 純

山口大学大学院医学系研究科 〒753-8512 山口県山口市吉田1677-1

## **Two-Photon Absorption Materials for Multi-Layered Optical Memories**

Graduate School of Medicine

Yamaguchi University, 1677-1 Yoshida, Yamaguchi 753-8512

E-mail: j\_kawa@yamaguchi-u.ac.jp

**synopsis**

Now, multi-layered optical memories utilizing the two-photon absorption (TPA) process is not a future technology but almost a practical technology. In this review, progresses in development of efficient TPA materials have been discussed. In addition, novel TPA materials equipped with additional functions required for photon-mode memories have been outlined.

**Key words:** two-photon absorption, material, dye, optical data storage, optical memory

## 和文要旨

2光子吸収を利用した多層光記録を実現する上でのボトルネックであった2光子吸収材料の高効率化は、近年の材料化学者の努力によりほぼ解決しつつある。本稿では、高効率2光子吸収材料開発の最近の進展と、フォトンモード記録のためのピット形成機能を伴った2光子吸収材料の開発動向について概説する。

## 1. はじめに

2光子吸収と呼ばれる光吸収過程は、共鳴型と非共鳴型の二つに大別される<sup>1)</sup>。それぞれの電子遷移のダイアグラムを図1に示す。共鳴2光子吸収は、一つ目の光子の吸収で基底状態( $g$ )から実在する励起状態( $k_1$ )に遷移した後、二つ目の光子をさらに吸収してより高次の励起状態( $k_2$ )へと遷移する過程である。非共鳴型の2光子吸収は、物質が本来は吸収しないエネルギーギャップよりも小さいエネルギーを持つ光子二つを同時に吸収して、その二つの光子のエネルギーの和に相当する2光子吸収許容準位( $e$ )へと遷移する過程である。この際、二つの光子のエネルギーは同じ(縮退2光子吸収)でも、異なって(非縮退2光子吸収)いても良い。共鳴2光子吸収においては、入射光強度が低いとき、単位時間あたりの光吸収量は入射光強度の二乗に依存し、入射光強度が高くなると光吸収量は入射光強度に対して線形に依存するようになる<sup>1)</sup>。一方、非共鳴2光子吸収における単位時間あたりの光吸収量は、常に入射光強度の二乗に依存する。レンズで集光したレーザー光を光源に、入射光強度に対して二乗依存性を示す光吸収過程を生じさせると、光強度の高くなる焦点付近でのみ、空間選択的に光吸収が生じる状況をつくり出すことができる。この原理を利用した三次元多層光記録(図2)は、テラバイト光記録を実現できる技術の一つとして大きな期待が寄せられてきた。

共鳴型の2光子吸収は、通常の光吸収(1光子吸収)過程を逐次的に経るため、非共鳴型に比べ圧倒的に低出力な光源で生じる。しかし、共鳴型の2光子吸収過程を利用して層数の多い光記録を行おうとすると、①記録したい層以外でも光吸収が生じてしまい、記録の信頼性が損なわれてしまう、②光波が深奥部まで到達しにくくなる、などの問題が生じる。そのため、2光子多層光記録メディアの開発の主流は、1光子吸収の影響を受けない非共鳴型の2光子吸収過程を利用したものとなっている。そこで本稿では、以下、2光子吸収とは非共鳴型の2光子吸収をさすこととし、非共鳴型の2光子吸収過程の利用を前提とした多層記録材料についてのみ解説することにする。

一般的な物質の2光子吸収断面積(2光子吸収の効率を表す量)は極めて小さい。そのため、2光子吸収を生じさせるには、フェムト秒パルスチタンサファイアレーザーのような尖頭値出

力が大きいレーザーを光源に用いる必要があった。このことが、2光子吸収を利用した多層記録を実用化する上でのボトルネックとされてきた。汎用的なレーザーで2光子記録を可能とするために、2光子吸収材料の高効率化に向けた多大な努力が材料化学者により進められてきた。その結果、CD-R(Compact Disk Recordable)の書き込み/読み取り波長である780 nmや、DVD-R(Digital Versatile Disk)の波長650 nmでは、10000 GM ( $1 \text{ GM} = 1.0 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s photon}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$ )以上の2光子吸収断面積<sup>1\*</sup>を示す2光子吸収化合物が数多く開発されるようになってきた。

本稿ではまず、高効率2光子吸収材料設計指針の最近の進展を俯瞰する。次に、実際の多層光記録メディアのために、記録機能を付与した材料の開発動向について概説する。

## 2. 高効率2光子吸収材料

現在、光ディスクの記録層に用いられている物質は、いわゆる色素と呼ばれる、 $\pi$ 電子共役系をもつ有機化合物がほとんどである。そのような有機化合物は、加工性、コストに優れるのみならず、光に対して感度良くかつ高速に応答する性質を有している。そのため、多層記録用高効率2光子吸収材料を得るための研究は、有機化合物の2光子吸収断面積を大きくするものがほとんどである。三準位モデル<sup>2, 3)</sup>に基づけば、有機化合物の最低2光子吸収許容準位( $e$ )への遷移における2光子吸収断面積の極大値( $\sigma^{(2)}$ )は、

$$\sigma^{(2)} \propto \frac{|\mu_{kg}|^2 |\mu_{ek}|^2}{\Delta E^2 \Gamma_{eg}} E_{eg}^2 \quad (1)$$

と表せる。ここで $\mu_{kg}$ は $g$ から最低1光子吸収許容準位( $k$ )への遷移双極子モーメント、 $\mu_{ek}$ は $k$ から $e$ への遷移双極子モーメント、 $E_{eg}$ は基底状態から最低2光子吸収許容準位への遷移エネルギー、 $\Delta E$ 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1光子吸収許容準位とのエネルギー差( $\Delta E = (E_{kg} - \frac{1}{2} E_{eg})$ )、 $\Gamma_{eg}$ は減衰率(damping factor)である。

### 2.1 遷移双極子モーメントを大きくする分子設計

式(1)に現れる変数の中で、最も予測が容易であるのは  $\mu_{kg}$  である。そのため、 $\sigma^{(2)}$  の大きな材料を得るために取られてきた戦略のほとんどは、 $\mu_{kg}$  を大きくするものであった。 $\mu_{kg}$  の二乗は振動子強度に比例する<sup>4)</sup>。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、 $\mu_{kg}$  の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としては、①  $\pi$  電子が光電場により大きく動けるようにするために、 $\pi$  電子共役系を拡張すること<sup>3, 5-9)</sup>と、②  $\pi$  電子を非局在化するために、 $\pi$  電子共役系の両末端に電子供与基または電子受容基を導入すること<sup>10-19)</sup>、の二つの指針が広く受け入れられている。これらの分子設計指針に基づいて見出された、10000 GMを超える極めて大きな2光子吸収断面積を示す化合物のいくつかを図3に示す<sup>20-23)</sup>。

## 2.2 デチューニングエネルギーを小さくする分子設計

ほとんどの有機色素の最低2光子吸収許容準位( $e_1$ )は、主吸収帯(多くの場合最低1光子吸収許容準位( $k_1$ ))よりわずかに高いエネルギーに位置する(図4(a))。デチューニングエネルギーを小さくするためには、図4(b)のダイヤグラムに示すようなエネルギー準位をもつ化合物が設計できればよい。そのためには、 $e_1$ を固定したまま $k_1$ を低下させるか、 $k_1$ を固定したまま $e_1$ を高くするか、のいずれかの方法が必要であるが、現在のところ $e_1$ と $k_1$ を独立して変化させる方法は皆無である。図4(c)に示すように、高次の2光子吸収許容準位( $e_2$ )が、 $k_1$ の二倍より幾分低い位置に偶然あれば、 $e_2$ への遷移に関するデチューニングエネルギーは小さくなり、2光子吸収断面積が飛躍的に大きくなる<sup>24)</sup>。この増強は二重共鳴と呼ばれる。しかし、二重共鳴が生じる化合物を意図して設計する方法は未だ見いだされていない。

平川らは2008年に、2光子吸収許容準位や1光子許容準位を“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1光子許容準位を“置く”(図4(d))ことで、デチューニングエネルギーの小さい分子を意図的に得るという指針を提案している<sup>25)</sup>。図5に示すアズレンの主吸収帯は、 $g$ から二番目の1光子吸収許容準位( $k_2$ )への遷移で、その約半分のエネルギーに、 $g$ から $k_1$ への弱い吸収帯を持つ。このアズレンの分光学的性質は、2光子吸収許容準位が存在すると考えられるエネルギーの約半分のエネルギーに別の1光子吸収許容準位を持

つという、デチューニングエネルギーの小さい化合物の要件に良く当てはまる。アズレン単体では振動子強度があまりにも小さいため、大きな2光子吸収断面積は期待できないが、アズレニル基のような電子的性質を示す置換基を $\pi$ 電子系に導入し、振動子強度を大きくすれば、アズレン由来の $k_1$ がデチューニングエネルギーを小さくする別の1光子許容準位となり、デチューニングエネルギーの小さい化合物を得ることができる。この指針に沿って開発された

$\alpha, \alpha'$ -bis(1-azulenylidene)cyclopentanone (a)と、ベンゼン系の構造異性体である

$\alpha, \alpha'$ -bis(1-naphtylidene)cyclopentanone (b)の構造式を図6に示す。アズレン誘導体(a)の2光子吸収断面積(270 GM)は、構造異性体であるナフチル誘導体(b)の2光子吸収断面積(40 GM)と比べて7倍も大きい<sup>25)</sup>。また、アズレン誘導体(a)には二重共鳴が生じ、600 nmにおける2光子吸収断面積は3280 GMにも及んだ。他の高効率2光子吸収化合物と比べ、アズレン誘導体の分子量が小さいことを鑑みると、アズレン誘導体の2光子吸収断面積は極めて大きい。

この指針によって開発された高効率2光子吸収化合物は、今のところアズレンの誘導体に限られているが、アズレニル基と類似した電子的性質を示す置換基は他にも多数ある。この指針は、遷移双極子モーメントを大きくする分子設計指針を補完する、有望な設計指針としてこれから活用されるだろう。

### 2.3 無機-有機ハイブリッド材料

無機層状高分子の一種である粘土鉱物の層間に、1,4-bis(2,5-dimethoxy-4-{2-[4-(*N*-methyl)pyridinium]ethenyl}phenyl)butadiyne triflate (MPPBT; 図7(a))を挟み込むと、MPPBT一分子当たり2光子吸収断面積は、溶液状態と比べて2.5倍以上に増加することが鎌田らにより報告された<sup>26)</sup>。一般に、無機-有機ハイブリッド材料は散乱体で、分光学的性質の精査が難しいため、この増加の理由の解明は容易ではなかったが、その後、散乱が無視できる質の粘土鉱物-有機化合物ハイブリッド膜の作製方法が確立され<sup>27)</sup>、分光学的挙動の調査が鈴木らにより注意深く行われた<sup>28-30)</sup>。

その結果、①溶液状態では有機化合物が三次元的にランダムな配向をとっているのに対し、ハイブリッド膜中では有機化合物の配向が二次元に制限されるので、入射光を効率良く吸収さ

せられる効果，②粘土鉱物の層間という二次元平面内に有機化合物が閉じ込められることで，有機化合物の $\pi$ -電子系の平面性が向上し， $\pi$ -電子が非局在化できる範囲が大きくなることによる効果，という当初から予想されていた二つの効果に加え，②に起因して③デチューニングエネルギーが減少することによる効果，④粘土層間という疎水的な環境に有機化合物が置かれることによる効果が協奏的に作用し，ハイブリッド膜中で有機化合物の2光子吸収断面積が増加していることが明らかになった<sup>30)</sup>。以上の効果が顕著に作用するように設計された，**tetrakis(1-methylpyridinium-4-yl)porphyrin *p*-toluenesulfonate (TMPyP; 図7(b))**と，粘土鉱物の一種である合成サポナイトとのハイブリッド膜中で，TMPyP分子の2光子吸収断面積は溶液中の値と比べ最大で11倍にまで増加し，二重共鳴が生じる波長**660 nm**においては**13000 GM**もの値を示した(図8)<sup>30)</sup>。以上のように，色素の無機層状化合物とのハイブリッド化は，2光子吸収の効率が低い固体材料を得る方法として期待が持てるだろう。

### 3. 2光子多層光記録材料

従来の光記録に比べ，書き込まれる情報量が圧倒的に多くなる2光子多層光記録においては，ヒートモード記録，すなわち記録媒質を熱により変性させて記録を形成していると，書き込みに要する時間が長くなってしまふことが懸念されている。そのため，光エネルギーを光反応に用いて物性変化を誘起して記録を形成するフォトンモードによる2光子多層光記録が，有力な方式として期待されている。フォトンモード2光子光記録材料には，2光子吸収を生じる機能と，光反応により物性変化を生じ記録ピットを形成する機能の双方が求められる。そのため，ただ単に2光子吸収断面積が大きいだけではなく，2光子吸収をトリガーにした光反応が効率よく生じる機能や，光反応により生じる物性変化が安定に保持される性質も求められる。最近の2光子吸収材料の開発は，単なる2光子吸収の高効率化から，フォトンモード記録に必要な物性変化の効率化を含めた高感度化へとシフトしてきている。フォトンモード2光子光記録材料は，2光子吸収を生じる機能と，光反応により物性変化が生じる機能を同一の分子が担うタイプと，異なる分子が担うタイプに分類できる。本節では，前者を単一成分型，後者を機能分



離型と名付け、現在までに開発されてきた2光子励起型フォトンモード光メモリーを概観する。紙数の関係で詳細は文献を参照されたい<sup>31, 32)</sup>。

### 3.1 単一成分型2光子光メモリー：フォトクロミック材料

P. M. Rentzepisのグループは、ポリマーマトリックスに分散したスピロピラン誘導体のフォトクロミズムにより世界初の2光子三次元光記録を実現した(図9)<sup>33)</sup>。メロシアニン体に異性化するとこの系は発色し、長波長のレーザー光により2光子励起蛍光を発するようになるので、蛍光をモニターすることで記録を読み出す。スピロ体とメロシアニン体との間には熱平衡があること、メロシアニン体を励起することにより読み出しを行っていること、などにより記録の安定性に問題があるが、フォトクロミック化合物の化学種を工夫すれば優れた記録方式となるとされている。

その後、安定なフォトクロミック物質として、ジアリールエテン誘導体を用いた2光子励起三次元光記録が数多く研究されている。ジアリールエテン誘導体は、繰り返し耐久性に優れ、また、熱による異性体間の変化を抑制することが可能なフォトクロミック化合物として知られており<sup>34)</sup>、記録の安定性の観点においては有望な材料であるが、2光子吸収の感度は低い。例えば、初期の研究で用いられた1,2-ジシアノ-1,2-ビス(2,4,5-トリメチル-3-チエニル)エタンの2光子吸収断面積は、0.76 GMとされている<sup>31)</sup>。2光子吸収断面積の大きいジアリールエテン誘導体の開発に向けた努力が重ねられてきたが、ジアリールエテン誘導体の2光子吸収断面積は、大きいものでも未だ数十GMにとどまっている<sup>35, 36)</sup>。

### 3.2 機能分離型

2光子吸収断面積を大きくすることと、光反応により物性変化を生じ、安定な記録ピットを形成することとを両立させるため、2光子吸収の機能と、物性変化の機能を、別々の分子に担わせた多成分型の2光子吸収材料の開発が活発に進められている。

機能分離型2光子多層光記録の代表例は、酸発生型である。2光子吸収により酸を発生する分子と、酸により物性が大きく変化する分子とが組み合わせられている。P. M. Rentzepisのグループによる、1-ニトロ-2-ナフタルデヒド(2光子吸収による酸発生剤)とローダミンBベース

(記録ピット形成化合物)の組み合わせが最初期の例である<sup>37)</sup>。

近年、この発展型として、酸発生の機能と2光子吸収の機能とをさらに分離した、三成分型の光メモリが提案されている<sup>31, 38)</sup>。2光子吸収化合物から酸発生剤に電子移動を生じさせる系を構築することで、それぞれの機能を分離し、2光子吸収化合物の選択の自由度を高めている。高効率2光子吸収化合物が利用可能となり、手のひらサイズのレーザー<sup>39)</sup>を光源とした2光子多層光記録が実現しているという。

また、酸発生型とは別に、蛍光消光剤を2光子励起により化学反応させ、消光能を失わせることで、消光剤と蛍光物質との混合物からなる2光子記録材料に蛍光性の記録ピットを発現させるメモリーも提案されている。三価の金イオン(消光剤)とローダミンB(蛍光物質)を組み合わせた系<sup>40)</sup>、消光剤として働くフルギミド部位と蛍光部位であるオキサジン系色素とを連結した化合物<sup>41)</sup>などが報告されている。

#### 4. おわりに

高効率2光子吸収材料の設計指針が近年急速に進歩し、感度の高い2光子吸収材料を開発すること自体は、最早2光子光記録を実現する上でのボトルネックではなくなった。材料開発のウエイトは、単なる高感度化から実際の記録ピット形成能の向上へとシフトしてきている。

660 nmや780 nmの光源により2光子多層光記録が実現できる材料はほぼ完成しているが、1層あたりの記録密度に有利なBlu-rayの波長である405 nmで、2光子記録が可能な材料を開発することにはまだハードルがある。これまでの定石である遷移双極子モーメントを大きくする分子設計により2光子吸収断面積を大きくすることと、短い波長領域で2光子吸収が生じるようにすることとはトレードオフの関係にあるため、405 nmで2光子吸収の効率が低い材料がまだ得られていないのである。遷移双極子モーメントを大きくすると、2光子吸収に優先する1光子吸収帯が可視光領域に現れてしまうため、2光子吸収が事実上生じなくなる。したがって、405 nmで2光子吸収が生じる材料を開発するためには、遷移双極子モーメントを小さくしなければならない。遷移双極子モーメントを小さくしつつ、2光子吸収断面積を大きくするために

は、デチューニングエネルギーを最適化する分子設計をさらに進化させる必要があるだろう。

2光子吸収における光吸収量は入射光強度に対して二乗依存性を示すため、ガウス光を集光して2光子吸収により化学反応を誘起した場合、光強度が高い中心部で反応が生じやすく、光強度が低いスポットの周辺部では反応が生じにくい。そのため、2光子吸収による記録ピットのサイズは、同じ波長の1光子吸収による記録ピットのサイズに比べ $1/\sqrt{2}$ になるとされる。したがって、記録には530 nm近傍のレーザーを、読み出しには405 nmのレーザーを用いれば、Blu-ray並の1層あたりの記録密度と、多層記録とを両立することは現状でも不可能ではない。この戦略も、単層あたりの記録密度に優れた2光子多層光記録を実現するための有力な手段として検討に値するだろう。

1\* 2光子多層光メモリー開発研究の黎明期に、半導体レーザーによる2光子励起が可能な2光子吸収断面積の目安は10000 GMであるとされた。それ以来、高効率材料開発の目標として、10000GMが良く掲げられている。レーザー技術の進歩に伴い、現在は数千GM程度の2光子吸収断面積があれば半導体レーザーによる2光子光記録が可能である。

## 文 献

- 1) 川崎昌博, 田中郁三: “多光子励起の光化学”, 田中郁三編“励起分子の化学”, 第9章 (共立出版, 東京, 1987) pp. 245-284.
- 2) M. Rumi, J. E. Ehrlich, A. A. Heikal, J. W. Perry, S. Barlow, Z. Hu, D. McCord-Maughon, T. C. Parker, H. Rockel, S. Thayumanavan, S. R. Marder, D. Beljonne and J. L. Bredas: “Structure-Property Relationships for Two-Photon Absorbing Chromophores: Bis-Donor Diphenylpolyene and Bis(styryl)benzene Derivatives,” *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 9500-9510.
- 3) K. Ohta and K. Kamada: “Theoretical investigation of two-photon absorption allowed excited states in symmetrically substituted diacetylenes by ab initio molecular-orbital method,” *J. Chem. Phys.*, **124** (2006) 124303-124313.
- 4) N. J. Turro: “Radiative transitions— The absorption and emission of light.” in *Modern Molecular Photochemistry*, (University Science Books, California, 1991) pp.76-152.
- 5) A. R. Morales, K. D. Belfield, J. M. Hales, E. W. Van Stryland and D. J. Hagan: “Synthesis of Two-Photon Absorbing Unsymmetrical Fluorenyl-Based Chromophores,” *Chem. Mater.*, **18** (2006) 4972-4980.
- 6) K. Ogawa, A. Ohashi, Y. Kobuke, K. Kamada and K. Ohta: “Strong Two-Photon Absorption of Self-Assembled Butadiyne-Linked Bisporphyrin,” *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 13356-13357.
- 7) K. Ogawa, A. Ohashi, Y. Kobuke, K. Kamada and K. Ohta: “Two-Photon Absorption Properties of Self-Assemblies of Butadiyne-Linked Bis(Imidazolylporphyrin),” *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 22003-22012.
- 8) A. Karotki, M. Drobizhev, Y. Dzenis, P. N. Taylor, H. L. Anderson and A. Rebane: “Dramatic enhancement of intrinsic two-photon absorption in a conjugated porphyrin dimer,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004) 7-10.
- 9) M. Drobizhev, Y. Stepaneko, A. Rebane, C. J. Wilson, T. E. Screen and H. L. Anderson: “Strong Cooperative Enhancement of Two-Photon Absorption in Double-Strand Conjugated Porphyrin

- Ladder Arrays,” *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 12432-12433.
- 10) M. Akiba, N. Morinaga, H. Takizawa, M. Ogiyama, S. Ichijima, T. Tani, A. Harada and Y. Inagaki: “A Novel Chromophore with a Large Two-Photon Absorption Cross-Section: 2,7-Bis[3-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)propenylidene]cyclohepta-3,5-dien-1-one,” *Nonlinear Opt. Quantum Opt.*, **34** (2005) 179-182.
  - 11) L. D. Boni, L. Misoguti, S. C. Zilio and C. R. Mendonca: “Degenerate Two-Photon Absorption Spectra in Azoaromatic Compounds,” *Chem. Phys. Chem.*, **6** (2005) 1121-1125.
  - 12) Y. Iwase, K. Kamada, K. Ohta and K. Kondo: “Synthesis and photophysical properties of new two-photon absorption chromophores containing a diacetylene moiety as the central  $\pi$ -bridge,” *J. Mater. Chem.*, **13** (2003) 1575-1581.
  - 13) P. Audebert, K. Kamada, K. Matsunaga and K. Ohta: “The third-order NLO properties of D- $\pi$ -A molecules with changing a primary amino group into pyrrole,” *Chem. Phys. Lett.*, **367** (2003) 62-71.
  - 14) S.-i. Kato, T. Matsumoto, M. Shigeiwa, H. Grohmaru, S. Maeda, T. Ishii and S. Mataka: “Novel 2,1,3-Benzothiadiazole-Based Red-Fluorescent Dyes with Enhanced Two-Photon Absorption Cross-Sections,” *Chem. Eur. J.*, **12** (2006) 2303-2317.
  - 15) E. A. Badaeva, T. V. Timofeeva, A. Masunov and S. Tretiak: “Role of Donor-Acceptor Strengths and Separation on the Two-Photon Absorption Response of Cytotoxic Dyes: A TD-DFT Study,” *J. Phys. Chem.*, **109** (2005) 7276-7284.
  - 16) 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: “Highly Active Two-Photon Dyes: Design, Synthesis, and Characterization toward Application,” *Chem. Mater.*, **10** (1998) 1863-1874.
  - 17) M. Albota, D. Beljonne, J. L. Bredas, J. E. Ehrlich, J. Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. McCord-Maughon, J. W. Perry, H. Rockel, M. Rumi, G. Subramaniam, W. W. Webb, X. L. Wu and C. Xu: “Design of Organic Molecules with Large Two-Photon

Absorption Cross Sections,” *Science*, **281** (1998) 1653-1656.

- 18) A. Hayek, J.-F. Nicoud, F. Bolze, C. Bourgogne and P. L. Baldeck: “Boron-Containing Two-Photon-Absorbing Chromophores: Electronic Interaction through the Cyclodiborazane Core,” *Angew. Chem.*, **118** (2006) 6616-6619.
- 19) R. Kishi, M. Nakano, S. Yamada, K. Kamada, K. Ohta, T. Nitta and K. Yamaguchi: “Structure–property relation in two-photon absorption for symmetric molecules involving diacetylene  $\pi$ -conjugated bridge,” *Chem. Phys. Lett.*, **393** (2004) 437-441.
- 20) M. Drobizhev, A. Karotki, Y. Dzenis and A. Rebane: “Strong Cooperative Enhancement of Two-Photon Absorption in Dendrimers,” *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 7540–7543.
- 21) M. Williams-Harry, A. Bhaskar, G. Ramakrishna, T. Goodson III, M. Imamura, A. Mawatari, K. Nakao, H. Enozawa, T. Nishinaga and M. Iyoda: “Giant Thienylene-Acetylene-Ethylene Macrocycles with Large Two-Photon Absorption Cross Section and Semishape-Persistence,” *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 3252–3253.
- 22) T.-K. Ahn, K.-S. Kim, D.-Y. Kim, S.-B. Noh, N. Aratani, C. Ikeda, A. Osuka and D. Kim: “Relationship between Two-Photon Absorption and the  $\pi$ -Conjugation Pathway in Porphyrin Arrays through Dihedral Angle Control,” *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 1700–1704.
- 23) 秋葉雅温, 川原果林, 谷武晴, 川俣純, 滝沢裕雄 : 特開 2004-279674.
- 24) K. Kamada, K. Ohta, Y. Iwase and K. Kondo: “Two-photon absorption properties of symmetric substituted diacetylene: drastic enhancement of the cross section near the one-photon absorption peak,” *Chem. Phys. Lett.*, **372** (2003) 386-393.
- 25) S. Hirakawa, J. Kawamata, Y. Suzuki, S. Tani, T. Murafuji, K. Kasatani, L. Antonov, K. Kamada and K. Ohta: “Two-Photon Absorption Properties of Azulenyl Compounds Having a Conjugated Ketone Backbone,” *J. Phys. Chem. A*, **112** (2008) 5198-5207.
- 26) K. Kamada, Y. Tanamura, K. Ueno, K. Ohta and H. Misawa: “Enhanced Two-Photon Absorption of Chromophores Confined in Two-Dimensional Nanospace,” *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007)

11193-11198.

- 27) J. Kawamata, Y. Suzuki and Y. Tenma: "Fabrication of clay mineral-dye composites as nonlinear optical materials," *Phil. Mag.*, **90** (2010) 2519-2527.
- 28) Y. Suzuki, S. Hirakawa, Y. Sakamoto, J. Kawamata, K. Kamada and K. Ohta: "Hybrid Films Consisting of a Clay and a Diacetylenic Two-Photon Absorptive Dye," *Clay. Clay Mineral.*, **56** (2008) 487-493.
- 29) Y. Suzuki, K. Nakagawa, Y. Nishioka, Y. Tenma and J. Kawamata: "Two-photon absorption properties of a cationic fluorene in clay films," *Clay Sci.*, **14** (2010) 229-234.
- 30) Y. Suzuki, Y. Tenma, Y. Nishioka, K. Kamada, K. Ohta and J. Kawamata: "Efficient Two-Photon Absorption Materials Consisting of Cationic Dyes and Clay Minerals," *J. Phys. Chem. C*, DOI: 10.1021/jp203809b.
- 31) 秋葉雅温: "2光子吸収記録材料", 沖野芳弘監修 "次世代光メモリとシステム技術", 第5章第2節 (シーエムシー出版, 東京, 2009) pp. 219-231.
- 32) 川俣純: "新方式光記録メモリー", 渡辺敏幸監修 "高効率2光子吸収材料の開発と応用", 【応用分野】第2章第3節 (シーエムシー出版, 東京, 2011) pp. 94-99.
- 33) D. A. Parthenopoulos and P. M. Rentzepis: "Three-Dimensional Optical Storage Memory," *Science*, **245** (1989) 843-845.
- 34) S. Kawata and Y. Kawata: "Three-Dimensional Optical Data Storage Using Photochromic materials," *Chem. Rev.*, **100** (2000) 1777-1788.
- 35) M. Shigeiwa, S. Maeda, H. Gorohmaru, S. Imamura and M. Irie: "Development of Photochromic Two-Photon Absorption Dyes," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **430** (2005) 173-179.
- 36) C. C. Corredor, K. D. Belfield, M. V. Bondar, O. V. Przhonska, F. E. Hernandez and O. D. Kachkovsky: "One- and two-photon photochromism of 3,4-bis-(2,4,5-trimethyl-thiophen-3-yl)furan-2,5-dione," *J. Photochem. Photobiol. A*, **184** (2006) 177-183.

- 37) A. S. Dvornikov and P. M. Rentzepis: "Novel organic ROM materials for optical 3D memory devices," *Opt. Commun.*, **136** (1997) 1-6.
- 38) 秋葉雅温, 高橋依里, 滝沢裕雄, 佐々木俊央, 望月英宏, 見上竜雄, 北原淑行: "多層ディスク用 2 光子増感型光記録材料の開発", 富士フイルム研究報告, **56** (2011) 20-23.
- 39) 山添昇吾, 加藤雅紀, 笠松直史, 足立貴志: "手のひらサイズ超短パルス固体レーザーの開発", *O plus E*, **372** (2010) 1294-1298.
- 40) T. Tanaka, K. Yamaguchi and S. Yamamoto: "Rhodamine-B-doped and Au(III)-doped PMMA film for three-dimensional multi-layered optical memory," *Opt. Commun.*, **212** (2002) 45-50.
- 41) A. S. Dvornikov, Y. Liang, C. S. Cruse and P. M. Rentzepis: "Spectroscopy and Kinetics of a Molecular Memory with Nondestructive Readout for Use in 2D and 3D Storage Systems," *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 8652-8658.



## 図の説明

図1, 共鳴2光子吸収(左)と非共鳴2光子吸収(右)それぞれの電子遷移のダイアグラム. 基底状態( $g$ ), 1光子吸収許容準位( $k$ ), 2光子吸収許容準位( $e$ ).

図2, 2光子多層記録の模式図.

図3, 2光子吸収断面積が10000 GMを上回る化合物の例. (1)トリフェニルアミン dendriマ<sup>20)</sup>, (2)チエニレン-アセチレン-エチレンを要素とする巨大環状分子<sup>21)</sup>, (3)ポルフィリンアレ<sup>22)</sup>, (4)シクロペンタン誘導体<sup>23)</sup>.

図4, 一般的な有機化合物の電子遷移のダイアグラム(a)と, デチューニングエネルギーが小さい化合物に要求される電子遷移のダイアグラム(b)~(d).

図5, アズレンの構造式と1光子吸収スペクトル.

図6, (a)アズレン誘導体,  $\alpha, \alpha'$ -bis(1-azulenylidene)cyclopentanoneと, (b)そのベンゼン系の構造異性体である $\alpha, \alpha'$ -bis(1-naphtylidene)cyclopentanoneの構造式. 併記の2光子吸収断面積は, 最低2光子吸収許容準位への遷移に関する値.

図7, (a) 1,4-bis(2,5-dimethoxy-4-{2-[4-(*N*-methyl)pyridinium]ethenyl}phenyl)butadiyne triflate(MPPBT)と, (b) tetrakis(1-methylpyridinium-4-yl)porphyrin *p*-toluenesulfonate (TMPyP)の構造式.

図8, MPPBTとTMPyPそれぞれの, 粘土鉱物とのハイブリッド膜の2光子吸収スペクトル.

図9, 世界初の2光子多層光記録に用いられたスピロピラン誘導体のフォトクロミズム.

図1 川俣純

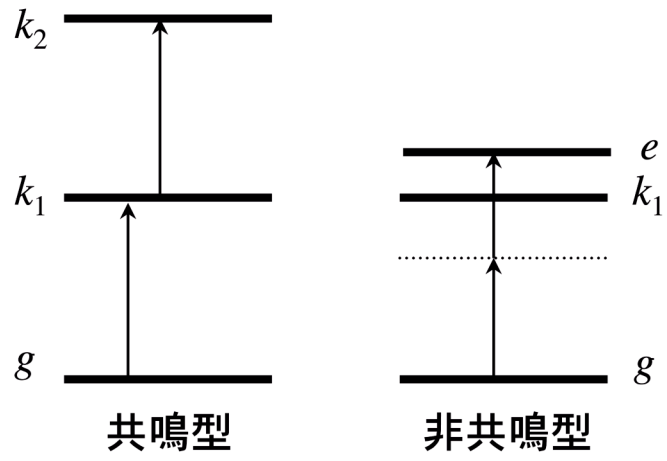


図2 川俣純

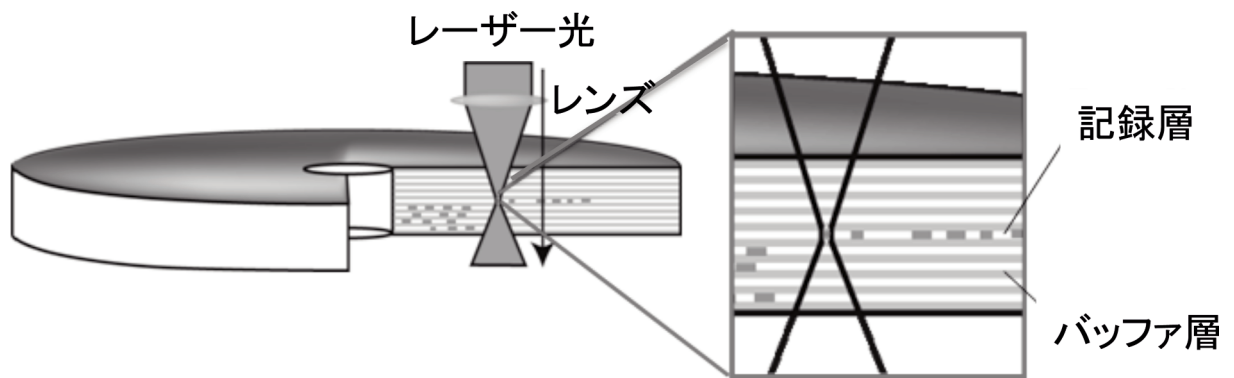


図3 川俣純

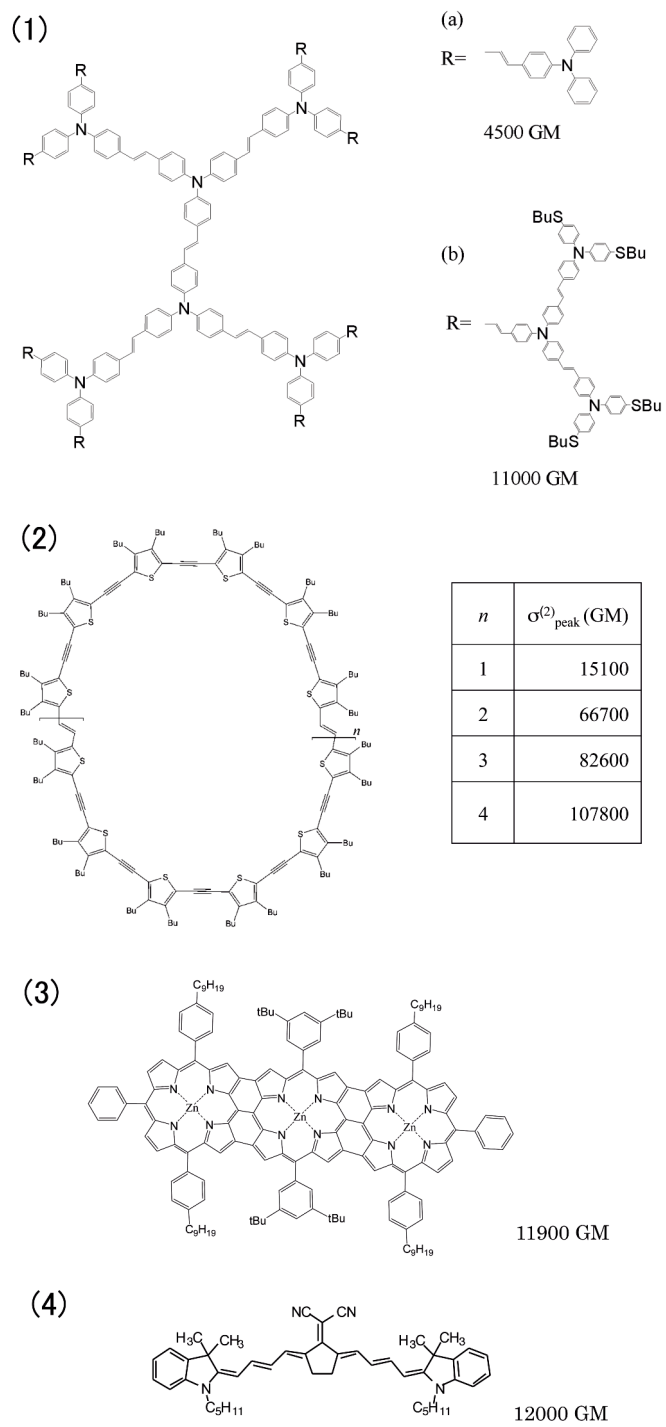


図4 川俣純

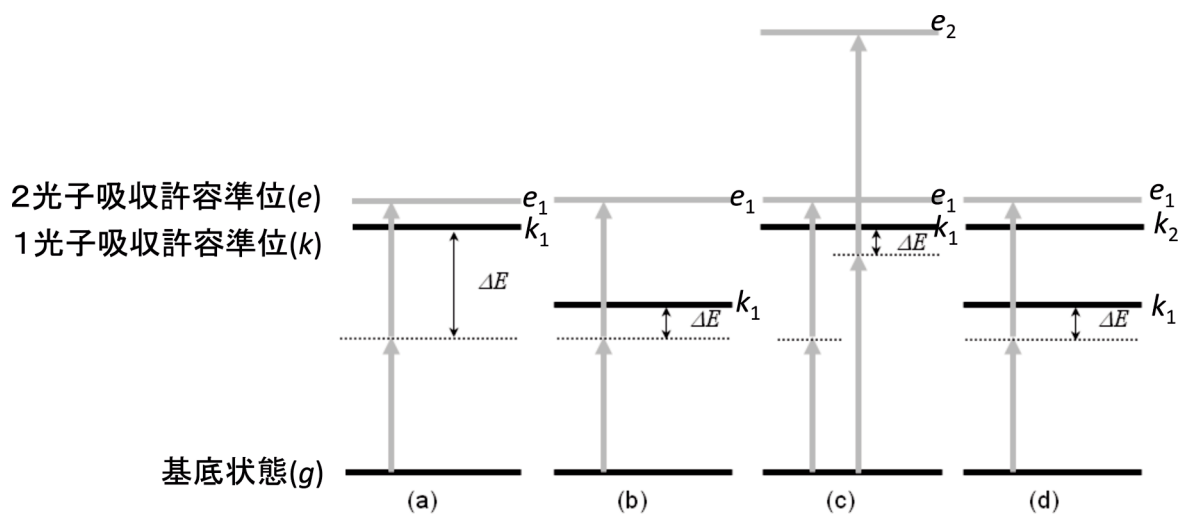


図5 川俣純

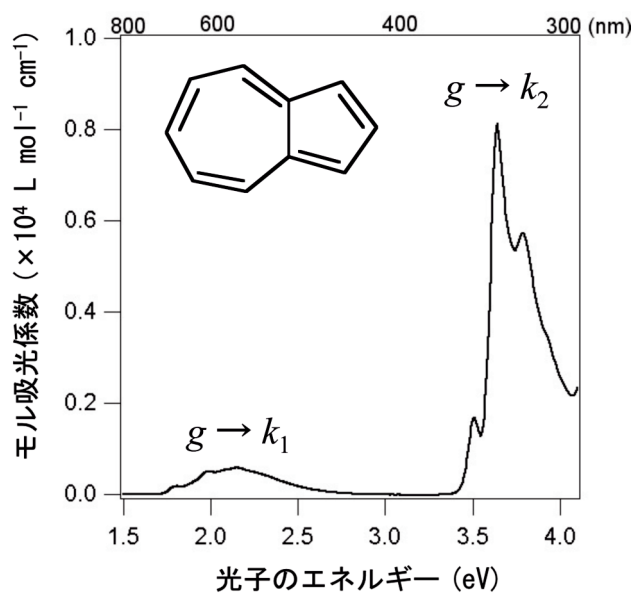


図6, 川俣純

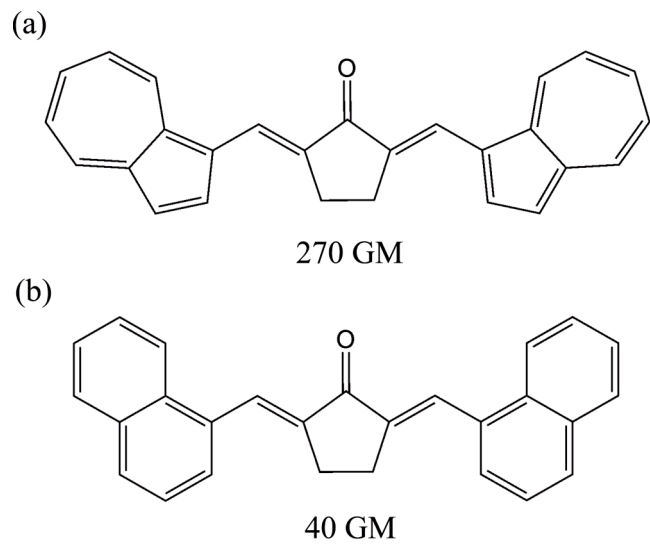
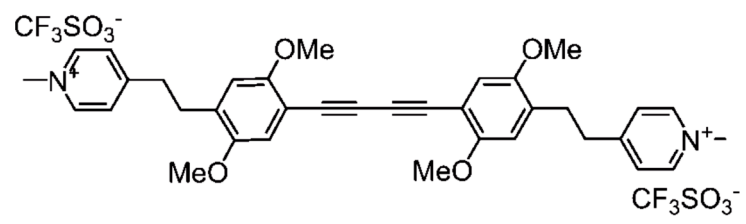




図7, 川俣純

(a)



(b)

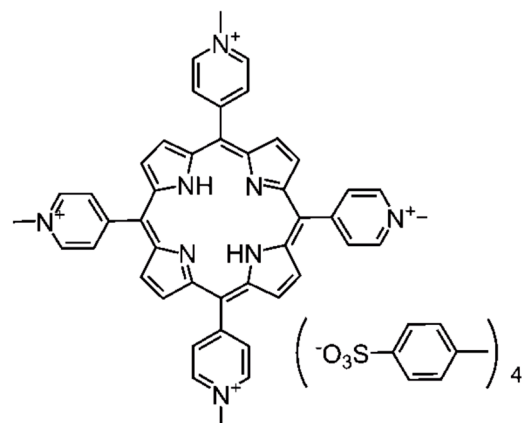


図8, 川俣純

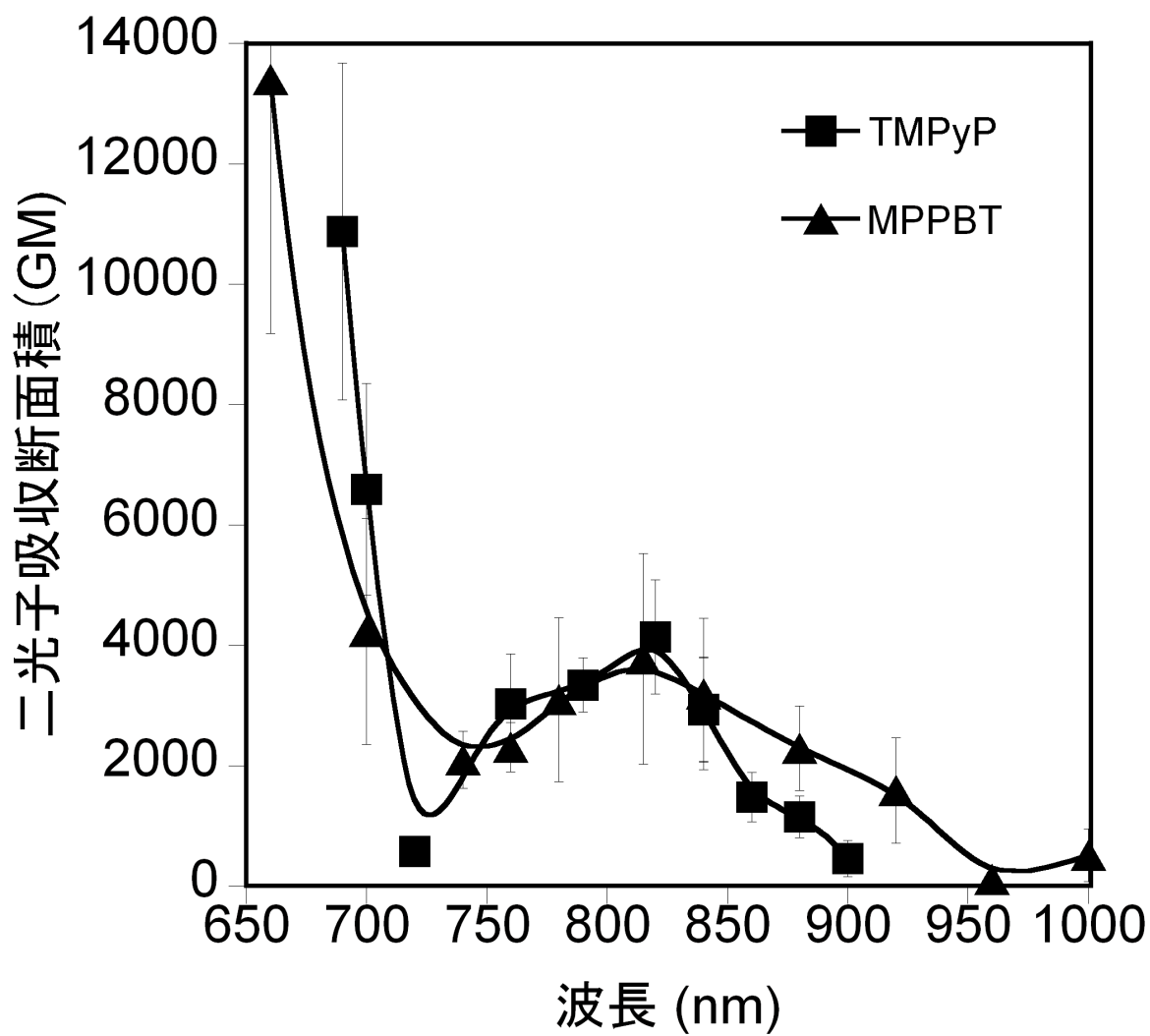


図9, 川俣純

