

高効率2光子励起化合物の開発動向

稲垣 由夫, 秋葉 雅温

富士写真フイルム(株) 足柄研究所(〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210)

Recent Trends in the Molecular Design Towards Large Two-Photon Absorption Cross-Sections

Yoshio INAGAKI and Masaharu AKIBA

Ashigara Research Laboratories, Fuji Photo Film Co., Ltd, 210 Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193

(Received November 15, 2002)

Studies on the molecular design directed towards large two-photon absorption cross-sections have been reviewed. Organic compounds that showed two-photon absorption cross-sections larger than 1000 GM are illustrated.

Key words: Nonlinear optics, Two-photon absorption, Third-order polarizability

1. はじめに

有機化合物は、その励起エネルギーに等しいエネルギーの光子1個を吸収することにより、1光子吸収の選択律により許容された励起状態を生じる。しかし非常に強い光の中では励起エネルギーの半分のエネルギーを持つ光子2個を同時に吸収して励起され得る。このような2光子の非共鳴同時吸収現象は1930年頃に予言されていたが^{1,2)}、実際に観測されるようになったのは1960年代になってからである³⁾。

2光子の非共鳴同時吸収現象には次の2つの特徴がある。①光の強度の2乗に比例して吸収が起きるので、光子密度の高い焦点付近だけで励起状態を作ることができる。②1光子吸収エネルギーの半分のエネルギーをもつ光子で励起できるので、1光子吸収による光の減衰無しに、物質の深奥部にまで光を到達させることができる。近年強力な光源としてのレーザーの進歩とともに、三次元的高分解能と物質内部への浸透性という2光子励起現象の特徴を活かした応用が検討されるようになった。しかし一般に有機化合物の2光子励起効率は極めて小さく、応用上の障害となっている。そこで2光子励起の起こりやすい高効率2光子励起化合物の分子設計指針の確立が必要だが、2光子吸収の原理と分子の構造とを合理的に関連付けている研究例は少ない。本稿では高効率2光子励起化合物の設計を目指した研究例と、2光子励起効率が比較的大きな有機化合物の例を紹介し、更なる高効率2光子励起化合物の開発の可能性を考えてみたい。なお、比較的寿命の長い1光子励起状態が別の1光子を吸収して更に高い状態へ励起されるという、1光子励起の連続と考えられる逐次2光子吸収現象は本稿の対象外とした。

2. 理論的背景^{4,5)}

1光子吸収が無く2光子吸収の飽和が無視できる領域では、2光子同時吸収により励起される分子の数は入射光強度の2乗と2光子励起の起こりやすさを表す2光子吸収断面積(δ)の積に比例する。非共鳴2光子同時吸収は三次の非線形光学現象であり、2光子吸収断面積(δ)は三次分極率の虚数部($\text{Im}\gamma$)と式(1)の関係にある(式中、 c は光速、 ν は振動数、 ϵ_0 は真空中での誘電率、 n は屈折率を表す)。最近では、2光子の同時吸収を予言したGöppert-Mayerにちなんで、2光子吸収断面積をGM($10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s photon}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)という単位で表すことが多い。

$$\delta = (3\pi h\nu^2/n^2 c^2 \epsilon_0) \text{Im}\gamma(-\omega; \omega, -\omega, \omega) \quad (1)$$

γ の虚数部はいわゆるSum-over-States法によりすべての励起状態を考慮して計算されるが、1光子吸収がもつばら単一の励起状態に関係づけられる場合には、基底状態、 $|g\rangle$ 、1光子許容の第一励起状態、 $|e\rangle$ 、および、これと強く結合し得る更に高い励起状態、 $|e'\rangle$ 、の3準位を考慮するモデルに簡略化できる(Fig. 1)。この3準位モデルを用いて γ の虚数部は式(2)のように表せる(式中、 P は可換演算子、 M_{ge} は $|g\rangle \rightarrow |e\rangle$ の遷移モーメント、 $M_{ge'}$ は $|g\rangle \rightarrow |e'\rangle$ の遷移モーメント、 E_{ge} は遷移エネルギー、 γ_{ge} は励起状態寿命に関するダンピングファクター、 $\Delta\mu_{ge}$ は $|g\rangle$ と $|e\rangle$ との双極子モーメントの差を表す)。

式(2)の N 項は1光子共鳴だけに關する項であるため、2光子吸収には寄与しない。したがって2光子吸収は D 項と T 項を考慮すれば良いことになる。分子の対称性により以下の2つの場合に分けて考える。

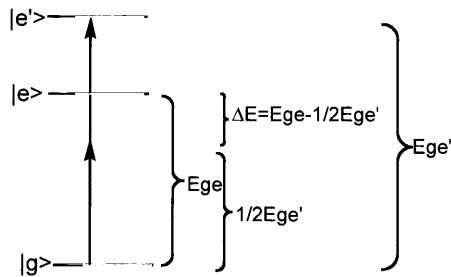


Fig. 1 A three-state model for a centrosymmetric chromophore.

$$\text{Im}\gamma(-\omega; \omega - \omega, \omega) = \text{Im}P$$

$$\left[\begin{array}{l} \frac{M_{ge}^2 \Delta\mu_{ge}^2}{(E_{ge} - \hbar\omega - i\Gamma_{ge})(E_{ge} - 2\hbar\omega - i\Gamma_{ge})(E_{ge} - \hbar\omega - i\Gamma_{ge})} D \\ + \sum_{e'} \frac{M_{ge}^2 M_{ee'}^2}{(E_{ge} - \hbar\omega - i\Gamma_{ge})(E_{ge} - 2\hbar\omega - i\Gamma_{ge})(E_{ge} - \hbar\omega - i\Gamma_{ge})} T \\ \frac{M_{ge}^4}{(E_{ge} - \hbar\omega - i\Gamma_{ge})(E_{ge} + \hbar\omega + i\Gamma_{ge})(E_{ge} - \hbar\omega - i\Gamma_{ge})} N \end{array} \right] \quad (2)$$

2.1 中心対称性化合物⁶⁻⁸⁾

分子が対称性を有する場合には、 $|g\rangle \rightarrow |e\rangle$ が2光子禁制遷移となるため、2光子許容な $|g\rangle \rightarrow |e'\rangle$ の遷移のみを考えればよい。したがってD項は無視でき、2光子吸収に寄与するのはT項のみとなる。2光子分のエネルギー $2\hbar\omega$ はほぼ E_{ge} に等しいから $E_{ge} - 2\hbar\omega \approx 0$ また $\Gamma_{ge} \ll E_{ge} - \hbar\omega$ であるから式(2)は簡略化され、 δ は結局、

$$\delta_{ge} \propto \frac{M_{ge}^2 M_{ee'}^2}{(E_{ge} - \hbar\omega)^2 \Gamma_{ge}} \quad (3)$$

となる。式(3)より、基底状態と第一励起状態との間の遷移モーメント(M_{ge})および第一励起状態と第二励起状態間の遷移モーメント($M_{ee'}$)を大きくし、入射する光子のエネルギーと第一励起エネルギーとの差(ΔE)を小さくすれば、2光子吸収断面積は増大すると考えられる。

2.2 非中心対称性化合物^{4,5)}

分子に対称性が無い場合、遷移の選択則が緩和され対称性禁制が解けるため、 $|g\rangle \rightarrow |e\rangle$ および $|g\rangle \rightarrow |e'\rangle$ が共に2光子許容遷移となる。非中心対称性分子の場合にも、式(2)に示した3準位モデルを用いることができるが、この場合には、T項に加え、式(4)で表される、 $E_{ge} = 2\hbar\omega$ の関係をを用いて簡略化されたD項

$$\delta_{ge} \propto \frac{M_{ge}^2 \Delta\mu_{ge}^2}{(\hbar\omega)^2 \Gamma_{ge}} \quad (4)$$

の寄与も考慮する必要が出てくる(Fig. 2)。この項は共役系の結合交替の程度と関連しており、結合交替が中程度の構造の場合に最大となるといわれている。この点は二次分極率 β も大きくなる点であるので、二次的非線形光学

材料を設計する際の考え方が利用できるといわれている。

3. 分子構造への具体化の試み

3.1 中心対称性化合物の研究例⁶⁾

Marderらのグループは、中心対称性を有する種々のビスチルベン化合物を合成して δ を測定して計算値と比較し、構造と2光子吸収断面積との関係を論じた。式3における各変数の計算値と構造との関係から、2光子吸収断面積を大きくする構造要因を以下のようにまとめている。

- ①電子供与性基(D)の導入により $M_{ee'}$ が増大するので、 $\text{Im}\langle\gamma\rangle$ が大きくなる。
- ②共役二重結合鎖の伸長により M_{ge} が増大し、 ΔE が減少するので、 $\text{Im}\langle\gamma\rangle$ が大きくなる。
- ③ビニレン鎖よりフェニレン鎖のほうが $M_{ee'}$ が大きく、 $\text{Im}\langle\gamma\rangle$ が大きくなる。

無置換チルベンの δ が12 GM程度であるのに対して、この考えに従って設計された化合物の δ は 10^3 GMのオーダーに達している。(Fig. 3)

3.2 非中心対称性化合物の研究例^{4,5)}

BrdásらのグループとMarderらのグループは、末端にドナー(ジメチルアミノ基)とアクセプター(ホルミル基)とを有するD-A型非中心対称性チルベン(DAFS)の2光子吸収断面積を計算した。(Fig. 4)

DAFSに3準位モデルを適用して $\text{Im}\langle\gamma\rangle$ を算出し、D項に寄与する基底状態から第一励起状態(S_1)への2光子吸収と、主としてT項に寄与する第二励起状態(S_2)への2光子吸収の2光子吸収断面積 δ を求めた。2光子吸収断面積への寄

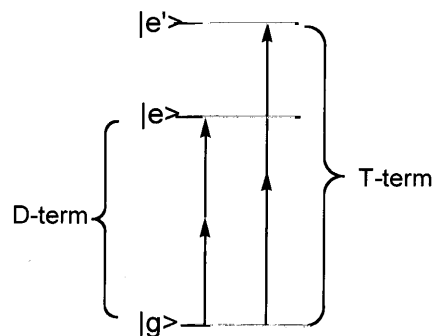


Fig. 2 A three-state model for a noncentrosymmetric chromophore.

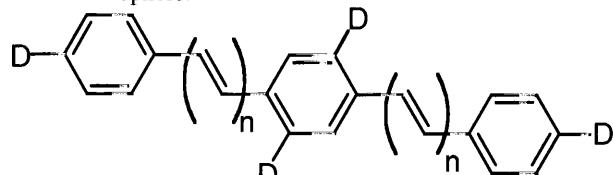


Fig. 3 Bis-stilbene compounds.

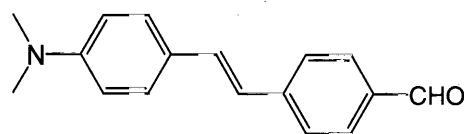


Fig. 4 4-dimethylamino-4'-formylstilbene (DAFS).

与は、 D 項が 10^3 GM, T 項が 10^4 GMのオーダーであった。 δ は π 共役系の結合交替の程度に依存して変化するが、 D 項は中程度の結合交替の場合に極大となり、 T 項はシアニンリミットといわれる結合交替が小さい領域で大きくなった。計算によると S_2 の励起エネルギーが S_1 の励起エネルギーの2倍に近づくほど T 項が増大するので、1光子吸収帯の近傍の波長で起きる2光子吸収の断面積は大きくなる。従ってシアニン色素のように結合交替が小さいうえに、1光子吸収帯の長波端が急峻である色素は、1光子と2光子の二重共鳴を避けられる可能性があるのが有望であるとしている。しかしDAFSなどのD-A型化合物の2光子吸収断面積の実測値は 10^2 GM程度にとどまっている。

3.3 クロモホア連結の効果

2光子吸収断面積が1モルあたり δ_a であるクロモホアを n 個連結した分子の2光子断面積が $n\delta_a$ となる場合には、名目上の2光子断面積は大きくなるが、応用上意義のある単位重量あたりの2光子吸収断面積は連結によってほとんど増大しないことになる。一方、連結されたクロモホア間に特別な相互作用を導入すれば、連結分子の2光子断面積が $n\delta_a$ より大きくなり、クロモホア1個あたりの2光子吸収断面積も大きくなるのではないかと期待もある。Morelらはビフェニル、フルオレン、スチルベンの各骨格を2個連結することにより2光子吸収断面積が6~10倍増大して、それぞれ420 GM, 590 GM, 1300 GMになるという計算結果を得たが、実測値はそれぞれ、15 GM, 60 GM, および130 GMにすぎなかった⁹⁾。多数の2光子吸収クロモホアを dendritic 構造に組み込むことにより、クロモホア間の協奏的強調効果の有無が検討されているが、クロモホアの数以上の増強が認められた場合も^{10,11)}、認められない場合もあり^{12,13)}、明確な結論は得られていない。

4. 大きな2光子吸収断面積の報告例

これまでに報告された比較的大きな2光子吸収断面積を示す有機化合物の構造と2光子吸収断面積(δ /GM)を以下に示した。この値は測定法(蛍光法, 吸収法), 溶媒, あるいは用いるレーザーの違いによって異なる。例えばナノ秒レーザーを用いた場合には励起状態での再吸収が加わるため、フェムト秒レーザーを用いた場合に比べて2光子吸収断面積が見かけ上大きく観測される可能性があるため、報告されている値の相互比較には注意が必要である。また励起状態からの蛍光の強度を測定する方法に比べて、吸収による透過光の減衰を測定する方法は不正確になりがちであるので注意が必要であるとの指摘もある¹⁴⁾。多くの場合この値は1モルあたりの値で表されているので、一つの分子中に存在する2光子吸収クロモホアの数が多いほど大きな値になる。したがって一つの分子中に複数の2光子吸収クロモホアを有する化合物の場合には、クロモホアの数または分子量あたりの数値を比較することにより個々のクロモホアやクロモホア間の相互作用の性格を吟味すべきであろう。なお比較の対象とされ

るローダミンB, ローダミン6G, Cy3などの汎用蛍光色素の δ はフェムト秒レーザーを用いた測定では高々100 GM程度である。

4.1 四重極子型化合物

複数の双極子が互いに打ち消すように分子内に配置された中心対称構造にすることで式(3)が大きくなるという。ビススチルベン系化合物では⁶⁻⁸⁾、フェムト秒レーザーで1250 GMという値が報告されている。ナノ秒およびフェムト秒レーザーにより $10^2 \sim 10^3$ GM程度の δ が報告されている。(Fig. 5)

ジヒドロフェナントレン系化合物は¹⁵⁾、共役鎖中にリジッドな構造を導入することにより、蛍光強度の低下と過度の長波長化を防ぎつつ、2光子吸収断面積を大きくする設計である。フェムト秒レーザーを用いて3760 GMという δ が報告されている。(Fig. 6)

4.2 双極子型(D-A型)

非対称スチルベン系化合物では¹⁶⁻¹⁸⁾、ピコ秒レーザーにより $10^2 \sim 10^3$ GM程度の δ が報告されている。(Fig. 7) スチルバゾリウム系化合物では¹⁸⁻²⁵⁾、ナノ秒レーザーを用いて 10^4 GMオーダーの非常に大きい値が報告されているが、フェムト秒レーザーを用いた測定値は 10^2 GM程度である。(Fig. 8)

フルオレン系化合物では²⁶⁻³⁰⁾、ナノ秒レーザーを用いて 10^4 GMオーダーの非常に大きい値が報告されているが、フェムト秒レーザーを用いた測定値は 10^2 GM程度である。(Fig. 9)

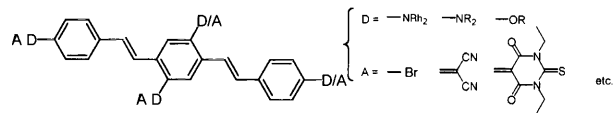


Fig. 5 Centrosymmetric bis(stilbene) compounds.

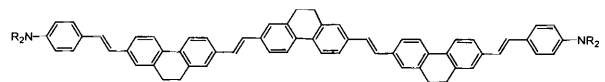


Fig. 6 An example of polydihydroanthracene compounds.

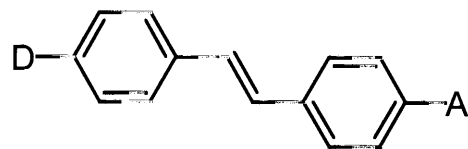


Fig. 7 Noncentrosymmetric stilbene compounds: D=-NBu₂, A=-NO₂ (DBANS), D=-N(CH₃)(C₂H₅OH), A=-SO₂C₆H₁₂OH.

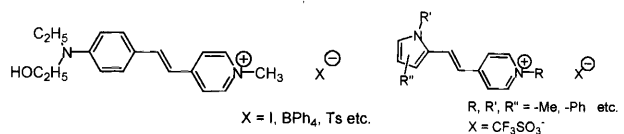


Fig. 8 Stilbazolium compounds and their analogues.

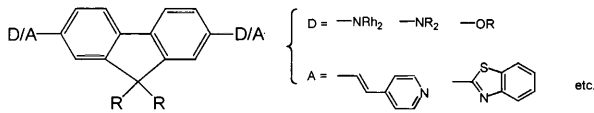


Fig. 9 Substituted fluorenes.

4.3 連結型化合物

1分子中に複数個の2光子吸収クロモホアを有するので見かけの δ は大きいですが、クロモホア1個あたりの δ は必ずしも大きいとは限らない。

トリフェニルアミン系分岐構造化合物では(Fig. 10(a))^{30,32}, ナノ秒レーザーを用いて 10^5 GMオーダーの非常に大きな δ が報告されているが³, フェムト秒レーザーでは 10^3 GM程度である。

スチルベン系 dendリマーでは(Fig. 10(b))³³, フェムト秒レーザーで $10^3 \sim 10^4$ GM程度の δ が報告されている。

5. 2光子励起化合物の機能化

2光子励起状態のエネルギーを有効に利用するための分子設計も行われている。例えば、上述のビススチルベン化合物は、それ自身が励起電子を放出することにより光照射部で光重合開始剤として機能し得る。一方、この骨格に光酸発生剤として機能するスルホニウムイオンを連結した化合物(Fig. 11(a))は2光子励起によりプロトンを発生するので、これを樹脂中で用いれば近傍の樹脂の結合を切断できる。その結果光照射部で樹脂が溶解し、ポジ型の微細造形が可能になる³⁴。スチルベン骨格にラジカル重合性かつ蛍光消光性のメタクリル酸エステルの部分構造を導入した化合物は(Fig. 11(b)), 2光子励起によりそのメタクリル酸エステル部分が重合して蛍光を消光しなくなるので、蛍光読みとり型の三次元光記録媒体に利用できるという³⁵。

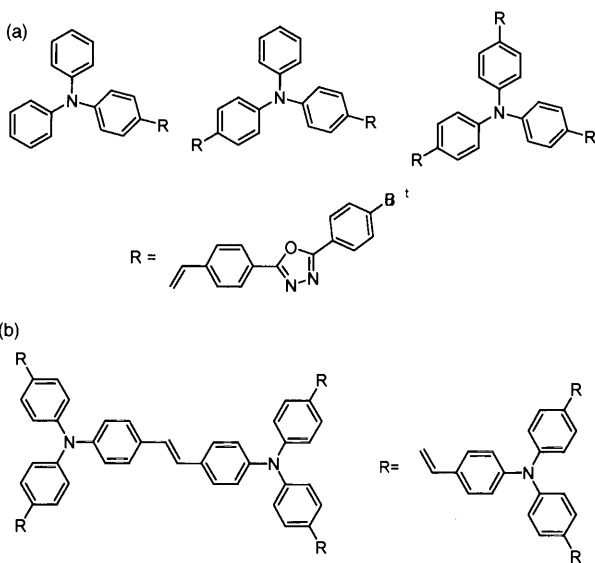


Fig. 10 (a) Branched triphenylamines and (b) aminostyrene dendrimers.

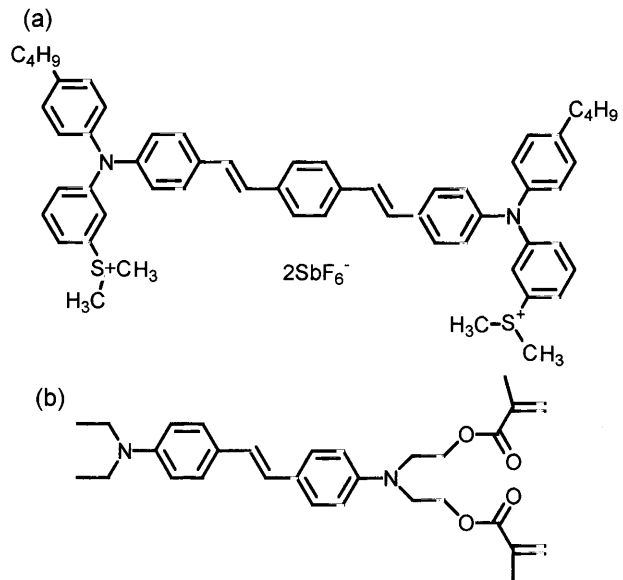


Fig. 11 The introduction of useful functional groups to two-photon absorbing nuclei.

6. おわりに

多くの有機化合物の2光子吸収断面積は10 GM程度にすぎないが、 10^3 GMのオーダーの値を示す化合物も開発されている。これまでに検討された化合物が比較的単純な構造のものであることを考えると、分子設計の工夫により、更に大きな2光子吸収断面積を有する化合物が得られる可能性は高い。2光子吸収により生じた励起状態を用途に応じて有効に利用するという観点でも2光子吸収化合物の設計が行われるようになっており、基本骨格の探索と応用の両面から、今後多岐にわたる化合物開発が行われることになろう。

参考文献

- 1) M. Göpert: *Naturwissenschaften* **17** (1929) 932.
- 2) M. Göpert-Mayer: *Ann. Phys. Leipzig* **9** (1929) 273.
- 3) W. L. Peticolas: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **18** (1967) 233.
- 4) T. Kogej, D. Beljonne, J. W. Perry, S. R. Marder, and J. L. Brédas: *Chem. Phys. Lett.* **298** (1998) 1.
- 5) J. W. Perry, S. Barlow, J. E. Ehrlich, A. A. Heikal, Z.-Y. Hu, I.-Y. S. Lee, K. Mansour, S. R. Marder, H. Rökel, M. Rumi, S. Thayumanavan, and X. L. Wu: *Nonlinear Opt.* **21** (1999) 225.
- 6) M. A. Albota, D. Beljonne, J. L. Brédas, J. E. Ehrlich, J.-Y. Fu, A. A. Heika, S. Hes; T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. McCord-Maughon, J. W. Perry, H. Rökel, M. Rumi, G. Subramanian, W. W. Webb, X.-L. Wu, and C. Xu: *Science* **281** (1998) 1653.
- 7) M. Rumi, J. E. Ehrlich, A. A. Heikal, J. W. Perry, S. Barlow, Z. Hu, D. McCord-Maughon, S. R. Marder, D. Beljonne, and J. L. Brédas: *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 9500.
- 8) J. E. Ehrlich, X.-L. Wu, I.-Y. Lee, Z.-Y. Hu, H. Rökel, S. R. Marder, and J. W. Perry: *Opt. Lett.* **22** (1997) 1843.
- 9) Y. Morel, O. Stephan, C. Andrand, and P. L. Baldeck: *Synth. Met.* **124** (2000) 237.
- 10) A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, and B. Luther-Davies: *Organometallics* **18** (1999) 5195.
- 11) S.-J. Chung, K.-S. Kim, T.-C. Lin, G. S. He, J. Swiatkiewicz, and P. N. Prasad: *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 10741.
- 12) A. Adronov, J. M. Fréchet, G. S. He, K.-S. Kim, S.-J. Chung, J. Swiatkiewicz, and P. N. Prasad: *Chem. Mater.* **12** (2000) 2838.

- 13) S.-J. Chung, T.-C. Lin, K.-S. Kim, G. S. He, J. Swiatkiewicz, and P. N. Prasad: *Chem. Mater.* **13** (2000) 4071.
- 14) D. A. Oulianov, I. V. Tomov, A. S. Dvornikov, and P. M. Rentzepis: *Opt Commun.* **191** (2001) 235.
- 15) L. Ventelon, S. Chariet, L. Moreaux, J. Mertz, and M. Blanchard-Desce: *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 2098.
- 16) D. Beljonne, J. L. Brédas, M. Cha, W. E. Torruellas, G. I. Stegeman, J. W. Hofstraat, W. H. G. Horsthuis, and G. R. Mohlmann: *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 7834.
- 17) J. D. Bhawalkar, G. S. He, and P. N. Prasad: *Rep. Prog. Phys.* **59** (1996) 1041.
- 18) P. N. Prasad, G. S. He, M. P. Joshi, J. Swiatkiewicz, G. Manchala, M. Lal, Biswas, and K.-S. Kim: *Nonlinear Opt.* **21** (1999) 39.
- 19) G. S. He, C. F. Zhao, J. D. Bhawalkar, and P. N. Prasad: *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 3703.
- 20) G. S. He, J. D. Bhawalkar, C. F. Zhao, and P. N. Prasad: *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 2433.
- 21) G. S. He, J. D. Bhawalkar, C. F. Zhao, C. K. Park, and P. N. Prasad: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 3549.
- 22) G. S. He, L. X. Yuan, Y. P. Cui, M. Li, and P. N. Prasad: *J. App. Phys.* **81** (1997) 2529.
- 23) Y. Ren, Q. Fang, W.-T. Yu, H. Lei, Y.-P. Tian, M.-H. Jian, Q.-C. Yang, and T. C. W. Mak: *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 2025.
- 24) L.-Z. Wu, X.-J. Tang, M.-H. Jian, and C.-H. Tung: *Chem. Phys. Lett.* **315** (1999) 379.
- 25) A. Abbotto, L. Beverina, R. Bozio, S. Bradamante, C. Ferrante, G. A. Pagani, and R. Signorini: *Adv. Mater.* **12** (2000) 1963.
- 26) 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.
- 27) K. D. Belfield; K. I. Schafer; W. Mourad, and B. A. Reinhardt: *J. Org. Chem.* **65** (2000) 4475.
- 28) K. D. Belfield, K. I. Schafer; Y. Liu, J. Liu X. Ren, and E. W. Van Stryland: *J. Phys. Org. Chem.* **13** (2000) 837.
- 29) S.-J. Chung, K.-S. Kim, T.-C. Lin, G. S. He, J. Swiatkiewits, and P. N. Prasad: *J. Phys. Chem B* **103** (1999) 10741.
- 30) C. Xu and J. Webb: *J. Opt. Soc. Am. B* **13** (1996) 481.
- 31) P. Sengupta, J. Balaji, S. Banerjee, R. Philip, G. Ravindra Kumar, and S. Maiti: *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 9201.
- 32) M. A. Albota, C. Xu, and W. W. Webb: *Appl. Opt.* **37** (1998) 7352.
- 33) M. Drobizhov, A. Karotki, A. Rebane, and Spangler, C. W.: *Optics Lett.* **26** (2000) 1081.
- 34) W. Zhou, S. Kuebler, K. L. Braun, T. Yu, J. K. Cammack, C. K. Ober, J. W. Perry, and S. R. Marder: *Science* **296** (2002) 1106.
- 35) B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskin, A. A. Heikal, S. M. Kuebler, I.-Y. S. Lee, D. McCord-Manghon, J. Quin, H. Röckel, M. Rumi, S. R. Marder, and J. W. Perry: *Science.* **398** (1999) 51.

レーザーワード

三次分極率(third-order polarizability)

有機物のミクロスコピックな光学的性質は分子の分極率で決まる。光の電場 E 中の有機分子の双極子モーメント p は E のべき級数で表される： $p = \mu_g + \alpha E + \beta EE + \gamma EEE + \dots$ ここで、 μ_g は基底状態の双極子モーメントであり、 α は一次分極率、 β は二次分極率すなわち一次超分極率、 γ は三次分極率(third-order polarizability)すなわち二次

超分極率(second-order hyperpolarizability)を表す。 α は通常の光学効果の起源となり、 β は第二高調波発生など二次の非線形光学効果の起源となる。 γ は三次の非線形光学効果の起源となり、その虚数部は2光子吸収現象と関係付けられる。

(稲垣 由夫)