



Title	非線形光学材料としての共役 $\pi$ 電子系を有する有機低分子、及び高分子に関する研究
Author(s)	川辺, 豊
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3070542">https://doi.org/10.11501/3070542</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

非線形光学材料としての共役 $\pi$ 電子系を有する  
有機低分子、及び高分子に関する研究

川 辺 豊

非線形光学材料としての共役  $\pi$  電子系を有する  
有機低分子、及び高分子に関する研究

出光興産株式会社 中央研究所

川辺 豊



# 目次

第 1 章 序論	7
1-1. 緒言	7
1-2. 非線形光学現象の概略	10
1-3. 有機非線形光学材料の研究の現状	15
1-3-1. 二次の材料（低分子結晶）	16
1-3-2. 二次の材料（低分子／高分子）	19
1-3-3. 三次の材料（導電性高分子など）	20
1-4. 現状における問題点と本研究の位置づけ	22
参考文献	24
第 2 章 共役有機化合物の電界誘起第二高調波発生	29
2-1. 緒言	29
2-2. 理論	33
2-2-1. 一般式	33
2-2-2. SHG 強度	35
2-2-3. 近似	36
2-3. 実験	38
2-3-1. 実験装置	38
2-3-2. 解析方法	42
2-4. 実験結果	43
2-4-1. アルデヒド及びニトロ化合物	44
2-4-2. バルビツール酸誘導体	47
2-4-3. フルベン誘導体	49
2-4-4. カルコン誘導体	50
2-4-5. レチナール誘導体	52
2-4-6. シッフ塩基化合物	53
2-4-7. ハロゲン置換化合物	55
2-4-8. 縮合環化合物	58
2-5. 考察：二準位モデルによる解釈	58
2-6. 工学的応用の可能性	63

2-7. 結語	64
参考文献	66
第3章 レチナール誘導体のインコヒーレント光を用いた縮退四波混合	69
3-1. 緒言	69
3-2. 縮退四波混合の概要	72
3-3. 実験	74
3-4. 結果	77
3-5. 考察	78
3-6. 結語	81
参考文献	81
第4章 ポリジアセチレンの第三高調波発生	85
4-1. 緒言：ポリジアセチレンについて	85
4-2. ポリジアセチレンの光学的非線形性	87
4-3. 理論	88
4-4. 実験	90
4-5. 結果と考察	96
4-6. 結語	98
参考文献	99
第5章 ポリジアセチレンの電界吸収	103
5-1. 緒言	103
5-2. 実験	106
5-3. 理論と考察	107
5-4. 非線形光学定数との対応	112
5-5. ポリジアセチレンの電子準位	115
5-6. 結語	116
参考文献	117
第6章 総括	121

補遺 A. 非線形光学における単位系	127
A-1. 単位系	127
A-2. 非線形分極の係数	128
A-3. 電界の記法	129
参考文献	129
補遺 B. 単純な二準位系における非線形光学定数の計算	131
補遺 C. 非線形媒質中における電磁界の境界条件	139
補遺 D. 弱く配向したランダム媒質の非線形光学テンソル	145
D-1. 二次の非線形光学テンソルの場合	145
D-2. 三次の非線形光学テンソルの場合	148
謝辞	151
発表論文	153



# 第 1 章 序論

## 1-1. 緒言

近年の光産業の進展に伴い、より高性能な光素子及び材料の出現が待たれているが、非線形光学材料は高速応答性を有し、波長変換や光-光スイッチなど直接電子を介しない光だけのプロセスによって光を制御できることから、次世代の光工学に新しい地平を拓くものとして注目されている。なかでも  $\pi$ -電子共役系を有する有機材料は、無機材料に比べ著しく非線形性が大きいことや、分子を修飾することによって多種多様な化合物が得られること、また単結晶状態や高分子中への分散などの様々な形態で利用可能であることから、今後ますます重要性を増して来ることが予想されている (Chemla and Zyss, 1987)。参考のために幾つかの代表的な有機及び無機材料の二次の非線形光学定数を表 1-1 に示す。この表からも有機材料の潜在的な優位性が見てとれる。

非線形光学材料は現在のところ、無機の圧電体や強誘電体の結晶を用いてレーザーの波長変換器や Pockels セルなど産業用、及び理化学用機材が作製されているに過

表 1-1. 主要な材料の二次の非線形光学定数。結晶に関する多くのデータが Dmitriev et. al. (1991) に記載されている。

	材料	非線形光学定数 (esu)	参考文献
無機材料	KDP	$d_{36}=1.5 \times 10^{-9}$	Choy and Byer (1976)
	LiNbO <sub>3</sub>	$d_{33}=8.2 \times 10^{-8}$	Choy and Byer (1976)
	KTP	$d_{33}=3.3 \times 10^{-8}$	Zumsteg <i>et al.</i> (1976)
有機材料	MNA	$d_{11}=5.7 \times 10^{-7}$	Levine <i>et al.</i> (1979)
	MNBA	$d_{11}=1.1 \times 10^{-6}$	後藤 (1990)
	NPP	$d_{21}=2.0 \times 10^{-7}$	Zyss and Chemla (1987)
	DIVA	$d_{22}=2.6 \times 10^{-8}$	Wada <i>et al.</i> (1990)

ぎないが、今後予想される光技術の高度化とそれに伴う民生利用の一層の進展により、多くの分野における実用化が期待されている。以下にその代表例のいくつかを記す。

### (1) 光通信

光通信分野ではコヒーレント光通信を利用した高速化、広帯域化が具体的な技術課題として上っているが、そのためには光の位相や振幅の高速変調が必要である。光の変調を行うためには二次の非線形光学効果の一種である電気光学効果が利用できる。これは、外部電界の印加によって媒質の屈折率が変化することを利用して、できるだけ低電圧で高速に動作することが望ましい。有機材料は非線形性が大きいいため低電圧で駆動が可能であり、誘電率が小さく RC 定数を低下させることができるので、通常利用される電気光学結晶である  $\text{LiNbO}_3$  などの強誘電体よりも高速の動作が可能である。

### (2) OEIC

今後、発光受光素子や光伝送線路を同一基板上や同一チップ内に組み込んだ、光電子集積回路 (OEIC) の開発が進められようとしているなかで有機物、特に高分子材料は素子素材として有用な役割を果たすことが期待されている。高分子材料は薄膜化が容易であり、これまでもパターンニング技術などがフォトレジストの分野で蓄積されている。それらを利用することにより、光回路内の導波路や合・分波器はもとより、さらに機能性を付与したスイッチや変調機能を組み込むことが可能になるであろう。

### (3) 光記録

現在、光ディスクシステムでは半導体レーザーがデータの読み出し及び書き込みに利用されているが、もし半導体レーザーの波長を短く出来れば光の回折限界もそれに比例して向上するので記録密度を増加させることが可能になる。もし、半導体レーザー光を有機非線形光学材料によって効率よく第二高調波に変換することができれば、記録密度は容易に四倍になる。

### (4) 光情報処理

現在、計算機はすべてシリコンを中心とする電子素子より構成されている。もち

ろんシリコンのプロセス技術のこれまでの蓄積を考えると、今後もさらに発展することは疑いないが、電子素子を微小化することによって必然的に生ずるクロストークの問題やRC定数によって決る高速化の限界にいずれ突き当たるであろうことは否定できない。そこで電子にかわって光で演算を行う光コンピューティングが、そのような限界に因われない新しい計算機システムを生み出す概念として近年注目を集めている (McAulay, 1991 など)。光コンピューティングにおいては高速性ばかりでなく光が本来有する特質である並列性が重要である。光コンピューティングでは基本的に光によって光を制御することが求められるため、ここで一つの可能性として非線形光学効果を利用することが挙げられる。一例として、画像増幅法としての位相共役波発生 (Fisher, 1983) や、デジタル信号を処理するための光双安定素子などがある (図 1-1)(Gibbs, 1985)。また、光コンピューティングにおいては、これまでのノイマン型で構成される電子計算機とは異なった、超並列性を利用したあたらしい計算原理も提案されている。例えばニューラルコンピュータなどもそのうちの一つであるが、その核となるニューロン素子を構成する上で不可欠な閾値素子なども光双安定素子を改良することによって実現可能であるし、他に様々な非線形応答を示す素子も設計可能であろう。

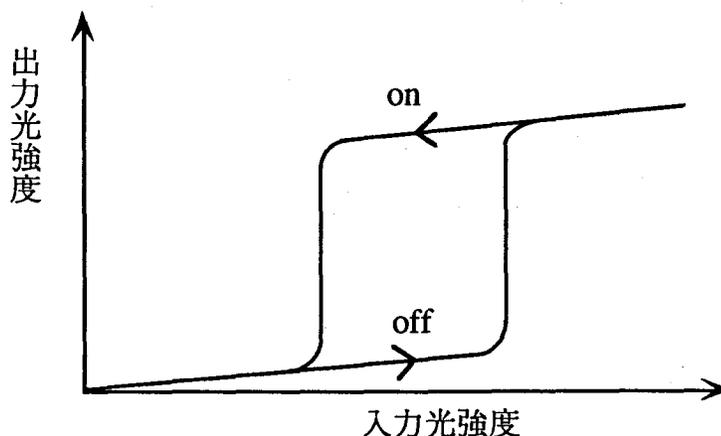


図 1-1. 光双安定素子の概念図。光双安定素子には正帰還の効果によって一つの入力に対して二つの安定な出力状態が存在する。この二状態をデジタル論理に対応させることによって、論理素子やダイナミックメモリーを構成できる。

このように有機非線形光学材料には様々な応用が期待されているが、今の時点ですぐに産業上の実用に供することができるわけではない。加工上の問題、熱に対する安定性の問題など解決しなければならない課題は数多いが、その最大の問題点はやはり非線形性自体の大きさが十分でないことである。特に三次の材料についてはそれが著しい。その点については本章の最後の 1-4 節で再び論ずるが、この非線形性の不足こそ、現段階において材料開発や基礎的検討が急がれる理由である。

## 1-2. 非線形光学現象の概略

本節では簡単に非線形光学現象について説明する。物質に光を照射すると当然媒質内に分極が生ずるが、強力なパワーのレーザ光源を用いた場合は、通常に分極に加えて電界の二次以上に比例する項が無視し得なくなる。このときこれら高次の項の効果により、非線形分極による放射や、屈折率、吸収率の変化などが生ずる。これらは非線形光学効果と総称されている。非線形光学効果の内容は多岐に亙り、寄与する光子の数（次数）、縮退の有無、損失の有無、位相保存の有無、等によって各種の分類が可能である。代表的な現象としては、高調波発生、光学定数の変調、誘導散乱、四波混合、電気光学効果などが挙げられ、さらにこれらの現象の応用として、位相共役鏡、光双安定性、Kerr シャッタなどがある。

非線形光学に関しては数多くの成書 (Bloembergen, 1965; Shen, 1984; Butcher and Cotter, 1990) があるので、ここでは本論文において用いられた手法である高調波発生、四波混合、電界吸収についてのみ簡単に述べる。本論文の記述では、cgs Gauss 単位系を用いているが、これは従来この分野では一部を除いて cgs 系が広く用いられてきたためそれにならった。(補遺 A-1 として換算表を設ける。)

一般に非線形光学物質に外部から振動数  $\omega_n$  の光電界  $\mathbf{E} = \sum_n \mathbf{E}_n \cos(\omega_n t - \mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r})$  が入射したとき、物質の分極は次の様に見える。

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)}\mathbf{E} + \chi^{(2)}\mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)}\mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E}\dots \quad (1-1)$$

ここで、 $\chi^{(n)}$  は  $n+1$  次のテンソルであり、成分毎に表示すると次のようになる。

$$P_i = \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l \cdots \quad (1-2)$$

ここで二度以上出現する添字については和をとるものとする(Einstein の規則)。 $\chi^{(1)}$  は通常の誘電率に関する項であり、 $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}$  の関係から、 $\chi^{(1)} = (\epsilon - 1) / 4\pi$  であることが容易にわかる。 $\chi^{(2)}$  など偶数次に関する項は反転対称の無い媒質においてのみゼロでない値を有する。一方、 $\chi^{(3)}$  などの奇数次の項は全ての媒質においてある有限の値を持つ。つまり材料の如何にかかわらず(場合によっては真空でも)三次の非線形光学効果は発現する。先に示した各種の非線形光学現象は原則として全て(1-1,2)式によって記述することができる。

### 高調波発生

まず振動数  $\omega$  の直線偏光が二次の非線形性を有する媒質に入射する場合を考える。分極の二次の項は

$$\begin{aligned} & \chi^{(2)} \cdot E^2 \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \cdot \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \\ &= \chi^{(2)} \cdot E^2 \frac{e^{2i\omega t} + e^{-2i\omega t} + 2}{4} \end{aligned} \quad (1-3)$$

の様に展開される。これは、周波数  $2\omega$  で振動する部分と定数部分から成り立っている。前者は  $2\omega$  で振動する電磁波、すなわち第二高調波(SHG)の放射源となる。定数の項は光の入射によって発生する静電界に対応し、一般に光整流効果として知られている。本論文の第2,4章においては、高調波発生を用いた光学的非線形性の測定について述べる。

### 光学定数の変化

三次の非線形効果に関しても同様のことが生ずる。この場合は  $3\omega$  で振動する項が第三高調波を発生する。三次の場合はその他に  $\omega$  で振動する項が含まれる。式(1-1)の三次の分極において  $\omega$  で振動する項のみを取り出し、線形の分極と合わせると、合計の  $P_\omega$  に関して次の式が成り立つ。

$$P_{\omega} \cdot \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} = P_{\omega} = \chi^{(1)} E \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} + \chi^{(3)} E^3 \frac{3}{8} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

したがって、

$$\begin{aligned} P_{\omega} &= \chi^{(1)} E + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E^3 \\ &= \left( \chi^{(1)} + \frac{6\pi}{c} I \cdot \chi^{(3)} \right) E \end{aligned} \quad (1-4)$$

と書ける。ここで現れる係数の 3/4 は、関与する光子の周波数が全て同じであること（縮退）によって生ずる。（補遺 A-2 参照）さて式 (1-4) は形式上、線形分極率に光強度に依存する項が加わった形をしている。したがって、これは現象としては屈折率、吸収係数などの光学定数が光強度に比例して変化することを意味する。この係数  $\chi^{(3)}$  を通常の光学定数と非線形定数  $n = n_0 + n_2 I$ 、 $\kappa = \kappa_0 + \kappa_2 I$  を用いて表すと、

$$\text{Re}(\chi^{(3)}) = \frac{cn_0}{12\pi^2} (n_0 n_2 - \kappa_0 \kappa_2) \quad (1-5a)$$

$$\text{Im}(\chi^{(3)}) = \frac{cn_0}{12\pi^2} (n_0 \kappa_2 + \kappa_0 n_2) \quad (1-5b)$$

の関係式が得られる。波長がある程度共鳴中心より離れていれば、 $n_0 \gg \kappa_0$ 、 $n_2 > \kappa_2$  であるから通常  $\chi^{(3)}$  の実虚部はそれぞれ、光照射による屈折率変化と吸収係数変化を表すことが解る。

#### 四波混合

ここまでは一つのモードの光による効果を考えていたが、四波混合の場合は三つのモードの入射光の混合によって一つの方向に光が出射する。この過程においては光の振動数、すなわちエネルギーの保存と、波数（運動量）の保存が成り立たなければならない。さて  $(\omega_i, \mathbf{k}_i)$  ( $i=1 \sim 3$ ) の光が入射した場合、一般に周波数  $\omega = \omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3$  の光を発生する。また同時に  $\mathbf{k} \approx \pm \mathbf{k}_1 \pm \mathbf{k}_2 \pm \mathbf{k}_3$  の時、位相整合

条件が満たされ強い放射を生ずる。この四波混合（四光波混合、四光子混合）のうち、 $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$  が入射し同じ周波数  $\omega$  の光を発生するときは特に縮退四波混合と呼ばれる。光の進行方向や偏光方向は一般に異なってもよい。さて、振動数  $\omega$  で  $\mathbf{k}$ 、 $-\mathbf{k}$ 、 $\mathbf{k}_1$  方向に伝播する三つの波による分極を考えると、その光電界の積は

$$E_1 \cdot \frac{e^{i(\omega t - \mathbf{k}x)} + e^{-i(\omega t - \mathbf{k}x)}}{2} \cdot E_2 \cdot \frac{e^{i(\omega t + \mathbf{k}x)} + e^{-i(\omega t + \mathbf{k}x)}}{2} \cdot E_3 \cdot \frac{e^{i(\omega t - \mathbf{k}_1 x)} + e^{-i(\omega t - \mathbf{k}_1 x)}}{2} \quad (1-6)$$

であり、これを展開すると振動数  $\omega$ 、波数  $-\mathbf{k}_1$  の項が存在することがわかる。この分極から放射される光は入射光  $\mathbf{k}_1$  と完全に反対方向に逆位相で伝播すると言う意味で入射光  $\mathbf{k}_1$  と共役であることから、位相共役光（位相共役波）と呼ばれる。本論文の第3章においてはこの方法を利用した  $\chi^{(3)}$  の測定について述べる。

### 電界吸収

ここまでは光電界ばかりを考えたが、静電界によっても光学定数が変化することはレーザの発明以前から広く知られていた。これらも広い意味での非線形光学効果に含まれる。電界に比例して変化する場合を Pockels 効果といい、 $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$  で書き表される。電界の自乗に比例する場合を Kerr 効果といい、同様に  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$  で書き表す。カッコ内の周波数は通常；の右側が入射する光の周波数（静電界の場合は0）、左が結果として生ずる分極の周波数を表し、全体の和は常に0になる。この時  $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$  が実数のときは屈折率の変化を与えるが（通常の電気光学効果）、もし媒質に吸収が存在するときは電界による吸光係数の変化が観測される。これらは  $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$  の虚数部で記述される。普通、半導体などで観測される Franz-Keldysh 効果や、Stark 効果を非線形光学の記法を用い、 $\chi^{(n)}$  によって解釈することも可能である。第5章では、共役高分子の電界吸収、すなわち吸収係数の電界による変化（虚数部の Kerr 効果）について述べる。

表 1-2. 有機非線形光学材料の現状

## 有機非線型光学材料

	二次	三次
低分子	ニトロアニリン系 スチルベン系 キラル分子 LB 膜 etc.  フェニルポリエン系 レチナール系 バルビツール酸系 etc. (2章)	フタロシアニン 電荷移動錯体 etc.  レチナール系 (3章) シアニン色素 メロシアニン色素 etc.
低分子/ 高分子	ニトロアニリン系 アゾ色素 メロシアニン / PMMA PS etc.  (分散、結合、架橋)	フタロシアニン アゾ色素 シアニン色素 / PMMA PS etc.  (分散、結合、架橋)
導電性高分子		ポリジアセチレン各種 (4,5章)  ポリアセチレン ポリアニリン ポリチオフェン ポリフェニレンビレン etc.
主な応用	第二高調波発生器 (青色光源) 電気光学変調器	光スイッチ 光増幅器 など

### 1-3. 有機非線形光学材料の研究の現状

1961年に初めて水晶からの第二高調波発生が確認されて以来 (Franken et al., 1961)、今日までに非線形光学は著しい発展を遂げた。しかし、その主たる応用目的は第二高調波発生などの波長変換や、電気光学結晶を利用した光の変調やスイッチングであったため、研究対象はKDP系統の結晶やLiNbO<sub>3</sub>などペロブスカイト系強誘電体が主であった。有機材料に関しては、1974年には共役ポリエチレン類の三次の非線形性が (Hermann and Ducuing, 1974)、1975年頃より電子供与基(ドナー)と電子受容基(アクセプタ)を有する低分子であるニトロアニリン系化合物の二次の非線形性が注目されるようになった (Oudar and Le Person, 1975; Levine, 1976)。また1976年に、ポリジアセチレンの三次の非線形性が通常の無機物に比べ極めて大きいことが発見されて以来 (Sauteret et al., 1976) 導電性高分子における光学的非線形性の研究も盛んに行われるようになった。

非線形光学材料として用いられる有機物としては、主として三種の系が研究の対象となっている。第一には低分子有機化合物の結晶であり、第二高調波発生を始めとする二次の効果による、波長変換と電気光学素子への応用が期待されている。第二に、これら二次の非線形性を有する分子を高分子中に分散もしくは共有結合等によってドーブし、電界によって配向した薄膜である。これらもやはり、第二高調波発生器や電気光学素子への応用が主目的であるが、薄膜化が容易であり導波路として利用可能であるため機能性光回路など微小素子への応用指向が強い。三番目がポリジアセチレンを始めとする導電性高分子で、非局在化した $\pi$ -電子による非常に大きな三次の非線形性を有することから、光双安定素子などの論理素子やスイッチング素子への応用が期待されている。これらの全体を表1-2にまとめた。太枠で囲まれた範囲についてはこれまで主として研究がなされている領域である。我々の検討した事項は大きめの活字で示す。また、この論文に記述された部分は特に太字によって示している。

次にこれらの系における研究の現状を簡単に述べる。

### 1-3-1. 二次の材料（低分子結晶）

共役有機材料の二次の非線形性が無機材料に比べて大きい理由は、励起状態における  $\pi$ -電子の分子内電荷移動効果に由来している。これは古典的には、分子の非対称性によって電子の移動しやすさが方向によって違うということで説明される (図 1-2)。

これら非線形光学結晶の主たる用途としては半導体レーザーの SHG による青緑色光の光源が考えられている。したがって実用的な材料の条件としては、大きな非線形性とともに見視域での透明性が求められる。しかしながら一般に両者はトレードオフの関係にあり、非線形光学定数の大きい材料ほど吸収端が長波長側にある。これは単純な次元井戸のモデルなどからも簡単に導き出すことができる。また、一つ

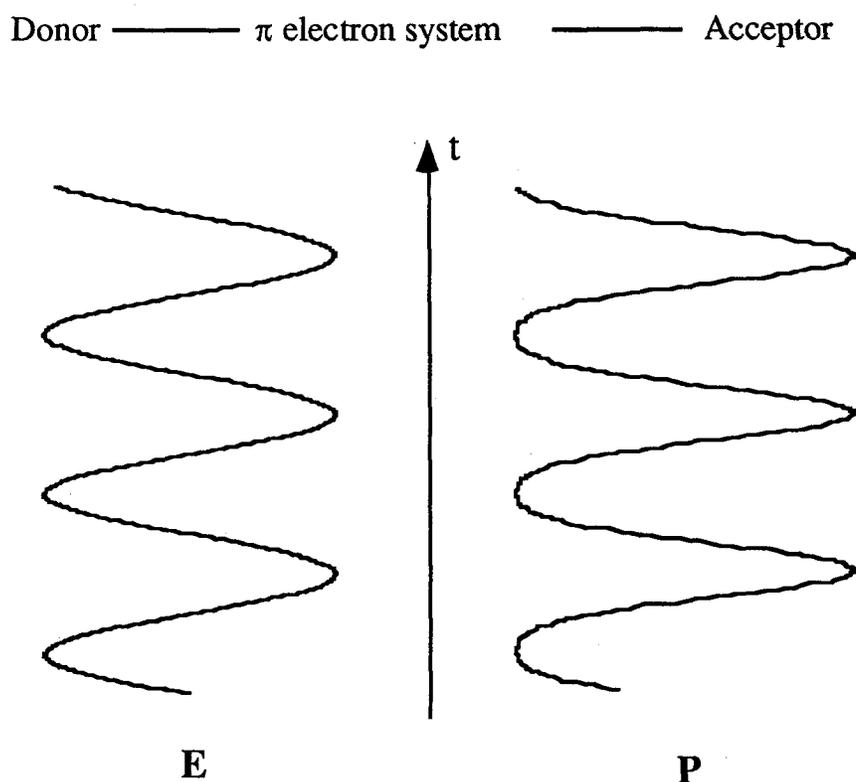


図 1-2. 分子における二次非線形光学効果の概念図。

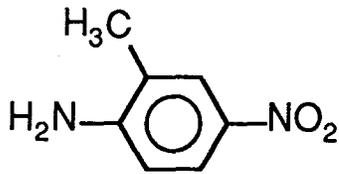
交流電界が分子に印加されたとき  $\pi$ -電子は一般に電子供与体（アクセプタ）側へ動きやすい。従って、生ずる分極は非対称になるがこれは周波数が二倍以上の Fourier 成分を含むことを意味し、高調波の放射源となる。

の材料の $\chi^{(2)}$ の分散を考えると $2\omega$ がある励起準位に近付くと二光子共鳴による増大があるが、当然 SHG の吸収も増加する。これは、二次の光学的非線形性を有する分子は反転対称性を持たないので、エネルギーの固有状態には決った偶奇性がなく、同じ励起状態が光吸収と SHG の両者に寄与するため、非線形性の大きい分子は必然的に SHG の吸収も大きくなるからである。電気光学 (EO) 素子として利用する場合にも同様の事情が存在するが、可視域あるいは近赤外域の吸収さえなければよいので制限はかなり緩和される。したがって、共役鎖を伸長することによって電気光学定数の大きい材料を得ることが出来るはずであるが、この方面の試みはそれほどなされていない。

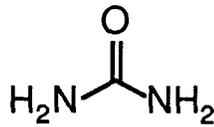
二次の非線形光学材料として最初に注目されたのは MNA (2-メチル-4-ニトロアニリン) と尿素である。MNA の非線形光学定数の最大成分である  $d_{11}$  は KDP の  $d_{36}$  に比べて 380 倍にも達するが (表 1-1 参照)、位相整合条件を満たさないため高効率な波長変換には利用できない。(ここで  $\chi^{(2)}=2d$  である。二次の非線形光学定数は慣例として  $d$  が用いられることが多い。) また、カットオフ波長は 450 nm 以上であり、黄色に着色しているため短波長域では使用できない (Levine et al., 1979)。一方尿素は透明な結晶であり、第二高調波発生における位相整合性も確認され、パラメトリック発振なども観測されているがその  $d$  値は  $3.4 \times 10^{-9}$  esu 程度でしかない (Halbout and Tang, 1987)。

先に述べたような理由により、透明性を保ったまま分子自体の非線形光学定数を増大させることが困難なため、これまでの開発の経緯を見るとむしろ分子がいかに良く配列した結晶を得るかに重点がおかれていた。分子の取り得る結晶構造を予測したり制御することはほとんど不可能であるが、キラル基を導入すること (Twieg and Jain, 1983; Nicoud and Twieg, 1987)、イオン性の分子の対イオン種を変えることなどによって (Meredith, 1983)、種々の分子配列を持った結晶が作製された。これらのうち現在までに光学定数などがある程度詳細に研究されている材料は、DAN (Lin et al., 1990)、P O M、NPP (Zyss and Chemla, 1987) などであり、SHG やパラメトリック発振などの位相整合曲線が決定されている。図 1-3 にこれらのうち代表的な化合物の構造式を例示する。

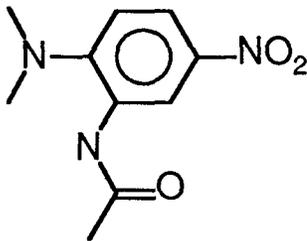
SHG 強度は一般に入射基本波強度の自乗に比例するので、従来は非常に強力な励



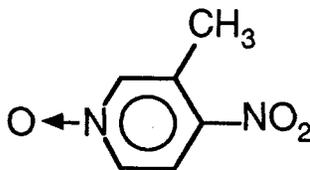
2-Methyl-4-Nitroaniline  
(MNA)



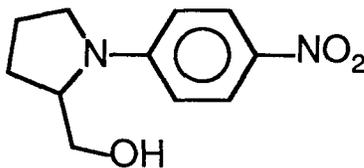
Urea



3-Acetamido-4-Dimethylaminonitrobenzene  
(DAN)



3-Methyl-4-Nitropyridine-1-Oxide  
(POM)



N-(4-Nitrophenyl)-(L)-Prolinol  
(NPP)

図 1-3. 幾つかの代表的な有機非線形光学材料の分子構造

起用光源が必要とされたが、有機材料の大きな非線形性を利用することによって低入力で高効率の SHG が得られるものと期待されている。現在の時点ではまだ実用化段階には至っていないが、半導体励起の固体レーザー共振器中での SHG などが報告されている (北岡 et al.)。

SHG を高効率で発生させるには運動量保存則を満足させるため、結晶中での伝播方向や温度を変化させて、位相整合条件を満たしてやらなければならない。これら

の複雑な微調整を避けるために、導波路化して人工的に整合条件を満たす試みが結晶においてもなされている。結晶の光ファイバ化や導波路化などの研究は現在も盛んに行われている (Nayer, 1983)。

理論的な方面を見ると、分子軌道法と摂動論に基づく非線形光学定数の計算が最も一般的である。非線形光学現象の量子論的な記述自体はごく初期の頃から確立していたが (Bloembergen, 1965)、実際に有機低分子における非線形光学定数の計算が一般化したのは 1970 年代後半である。Lalama らは分子軌道法で求めた波動関数を基底として用いた摂動展開によってニトロアニリンの二次の非線形光学定数を計算し、実験結果とよく一致することを示した (1979)。それ以後、*ab initio* 法などを用いたさらに詳細な計算も数多くなされている。

### 1-3-2. 二次の材料 (低分子/高分子)

結晶構造を人工的に制御することは極めて困難であるが、それとは別に有機分子を透明ポリマー中に分散したり、ポリマー自体に色素を結合することによって非線形光学材料を形成することが出来る。当然ながらこの材料はアモルファスであり、そのままでは二次の非線形性を持たないが、電界を印加することにより配向を制御し、巨視的な反転対称性を打ち消して二次の非線形性を発現させることが可能である。またスピコート法などによる薄膜化が容易であり、光学的な特性にも優れているため導波路素子などの作製には好適といえる。化合物に求められる特性は前小節に述べた結晶の場合とほとんど同じであるが、結晶構造は問わないので分子自体が二次の非線形性を有すれば採用することができ、より広範囲の物質をその候補として挙げる事ができる。この系統の材料は、ここ数年の間に急速に研究が活発化し、現在では既に非線形光学定数が  $\text{LiNbO}_3$  に匹敵するものも開発され、光交換器や光スイッチへの応用が期待されている (Jungbauer et al., 1990 など)。

配向法としては蒸着電極によるポーリングやコロナ放電を用いる方法 (Page et al., 1990) などによって実効的に 30% 程度まで配向したものが作られている。色素の分散方法としては単なる混合や、高分子の側鎖に共有結合する方法、あるいは色素を含めた架橋構造の高分子を作製する方法などがある (Jungbauer et al.,

1990)。配向の熱的安定性も既に実用に耐える寿命が実証されている。(Rikken et al., 1990)。

応用としては、結晶の場合と同様に EO 素子や SHG 素子であるが、この場合は薄膜であるため導波路として利用することが前提となる。電気光学効果を利用した変調器、光交換器などのためのクロスバー・スイッチや Mach-Zehnder 型の干渉計などが試作されている (Lytel et al., 1988)。SHG 素子として利用するには何らかの形で位相整合を取らなければならないが、Cerenkov 放射の利用や、周期的な反転構造を組み込むことによって人工的に位相整合をとり、高効率の SHG を得る方法などが検討されている (Khanarian et al., 1990 など)。

### 1-3-3. 三次の材料 (導電性高分子など)

Sauteret らによってポリジアセチレン (PDA) における極めて大きい三次の光学的非線形性が 1976 年に報告されて以来、数多くの導電性高分子における  $\chi^{(3)}$  が実験的に研究されてきた。これらは主として第三高調波発生 (THG) によって検討されている。THG に関する三次の非線形性は導電性高分子など長い  $\pi$ -電子を有する材料において最も大きい。具体的な材料としては、各種の PDA のほか、ポリアセチレン、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェンなどが挙げられる (Fann et al., 1989; Yang et al., 1989; Kaino et al., 1989; Dorsinville et al., 1989 など)。また  $\sigma$ -電子が共役系を形成した高分子であるポリシランの光学的非線形性も注目されている。実際に応用に至るには様々な問題があるが、透明性の良好なアモルファス PDA フィルムの光導波路を用いた方向性結合器の試作などがこれまでにこなわれている (Townsent et al., 1989)。

現在までに、THG 法によって測定された  $\chi^{(3)}$  値では、ポリアセチレンのものがもっとも大きく  $\sim 10^8$  esu である (Krausz et al., 1989 など)。大きな非線形性はもちろん  $\pi$ -電子の非局在性に由来するが、量子論的に考えると励起子準位への仮想励起からの寄与が支配的であると考えられている。またこれら一次元電子系には、単なる電子励起状態 (励起子) にとどまらず、ソリトン、ポーラロン、バイポーラロンなどの種々の素励起が存在しており、その物理的構造や非線形性への寄

与が興味の対象となっている (Kobayashi et al., 1990)。

$\chi^{(3)}$  は全ての物質において存在するため、導電性高分子以外の物質においても広く研究がなされている。半導体は勿論のこととして、他の例としては、有機金属錯体 (Wada and Yamashita, 1990) や電荷移動錯体 (Huggard et al., 1987)、酸化物超伝導体 (Haus et al., 1990 など)、最近では C<sub>60</sub> (サッカーボール型炭素化合物、フラーレン) (Hoshi et al., 1991; Gong et al., 1992) などにおいても盛んに研究が進められているが、特に傑出した値は得られていない。

三次の非線形性の中でも特に光によって誘起された光学定数 (屈折率、吸収率) の変化を考える場合に注意しなければならないのは、関与する物理的プロセスによって値と応答速度が大きく異なってくることである。一般に非線形性の大きさと応答速度はトレードオフの関係にあり、大きな非線形性と速い応答速度の両者を兼ね備えることは難しい。同じ物質の場合でも、励起波長が共鳴から遠く離れている場合、その応答は小さいが時間遅れなく起こる。励起波長が共鳴に近づくとつれ応答は一般に大きくなるが、実励起を伴った過程が加わってくることが多い。実励起を伴う場合は非線形性は大きいですが、応答速度は励起種の寿命によって決定されるため数桁遅くなる。ただし、高調波発生の場合は共鳴の影響があっても実励起を伴うプロセスを含んでいないため時間遅れはない。同じ物質でもどの様な非線形プロセスを観測するかによって非線形光学定数が大きく異なるのはこのためである。

屈折率の変化を誘起する要因として、液晶などの光電界による配向、光吸収によ

表 1-3. 三次の非線形光学定数の典型的な値。

要因	非線形光学定数 (esu)	応答速度 (s)
液晶の配向	$10^{-1} \sim 10^{-3}$	$1 \sim 10^{-3}$
熱的效果	$10^{-3} \sim 10^{-7}$	$10^{-3} \sim 10^{-6}$
液体分子の配向	$10^{-6} \sim 10^{-8}$	$10^{-12} \sim 10^{-8}$
励起子、電子励起	$10^{-9} \sim 10^{-5}$	$10^{-12} \sim 10^{-8}$
仮想励起	$10^{-14} \sim 10^{-9}$	$10^{-15} \sim 10^{-13}$

る温度変化、分子の配向、励起子の生成、電子の仮想励起（電子位置の移動）など種々の効果がある。表 1-3 にそれらの典型的な  $\chi^{(3)}$  と応答速度を示す。本論文の第 3 章において研究対象となるのは分子内の実励起に基づく非線形性である。

#### 1-4. 現状における問題点と本研究の位置づけ

先にも触れたように二次の材料の主たる応用は SHG 素子と EO 素子である。青緑色光源としての結晶を用いた SHG 素子については、高密度光ディスクなどへの応用が見込まれるが、ある程度実用的な素子とするためには数 10 mW ~ 100 mW 程度の半導体レーザ (LD) もしくは LD 励起の固体レーザ光を効率良く SH 波に変換できなければならない。しかしながら、現状においては結晶を共振器中に挿入した場合でも変換効率 1% 程度が限度である (北岡 et al., 1990)。材料方面からの改良法としては非線形光学定数を上げる以外に方法はないが、これには先に述べた通り吸収の問題が付随してくる。したがって透明領域が広く非線形光学定数が大きいという相反する条件を満足する材料を発見しなければならない。

そのための方法としては先ず、分子の配列を変えることによって利用し得る非線形テンソルがどう変り、吸収がどう変化するかを考察することにより最適な分子の配列を研究することが挙げられる。しかし、本論文ではその点については触れない。第二の方法としては、分子自体の構造を最適化しより高性能の材料を発見することであるが、現在のところ決った方策はないので、試行錯誤を通じて分子を構成する部分を変化させることによる非線形性への影響からそれぞれの得失を考えるべきである。本研究の第 2 章においては各種の有機化合物の分子自体の非線形光学定数を測定することにより、各々の構造の得失と可能性を調べる。

SHG や EO 素子を実現する別の方法として導波路化した配向高分子を用いる方法がある。この場合は光が狭い領域に閉じ込められるため、比較的弱い励起で SHG を発生させることが可能である。Cerenkov 放射や、分極反転領域の形成による位相整合法による高効率化が検討されている。現実には微細加工上の問題など種々の課題があるが原理的な問題ではないため解決可能であろう。またこれら配向高分子を利用した EO 素子における電気光学定数についていえば、すでに LiNbO<sub>3</sub> に匹敵す

る材料が開発されている。高速応答性も確認されているので、周辺分野がある程度熟せば実用化は可能であろう。本研究の第2章においては液体中で配向した分子のSHGを測定しているが、高分子中で配向した場合に生ずる非線形性も本質的に同じである。したがって、本研究の第2章に示されたデータはこれら配向高分子材料に利用する色素に関する設計指針をも与えるものである。

三次の材料は光スイッチング素子などを通じて光通信、光情報処理の分野で利用可能な材料を開発することがその目的である。実用化に足る素子を得るためにはどの程度の非線形性が要求されるかを次に簡単に考察する。電束密度  $\mathbf{D}$  と非線形光学定数の関係は、

$$\mathbf{D} = (1 + 4\pi\chi^{(1)} + 4\pi\chi^{(3)}\mathbf{E}^2)\mathbf{E} \quad (1-7)$$

である。 $\chi^{(1)}$  は1のオーダーであるから素子の長さを  $L \mu\text{m}$  とすると、波長  $1 \mu\text{m}$  の光が  $2\pi$  の位相の変調を受けるためには、 $\chi^{(3)}\mathbf{E}^2$  が  $1/L$  程度であることが必要がある。したがって、断面積を  $a^2 \mu\text{m}^2$  とし、PWの光を入射した場合、必要とされる  $\chi^{(3)}$  は、

$$\chi^{(3)} \approx \frac{1}{L \cdot \mathbf{E}^2} = 2.37 \times 10^{-6} \cdot \frac{a^2}{L \cdot P} \quad (\text{esu}) \quad (1-8)$$

と書ける。2.37 は SI系と cgs系を変換した際に表れる定数である。例えば、素子長が  $100 \mu\text{m}$  で、光のスポットサイズを  $10 \mu\text{m}$ 、1 W のパワーで駆動することを仮定すると求められる  $\chi^{(3)}$  は  $10^{-6}$  esu 程度あり、現在存在する有機材料（ポリアセチレンで  $10^{-8}$  esu）を用いても実用的素子を作製することはできない。しかし、主として高分子において議論されている  $\chi^{(3)}$  は THG に関するものであり、実励起を伴うプロセスでは更に増大することが期待されている (Kobayashi et al., 1990)。したがって、今後は共鳴域における実励起を伴った非線形過程や励起後のダイナミクス等の基礎的検討を行うことが極めて重要である。本論文の第3章においては低分子化合物における実励起を伴った場合の  $\chi^{(3)}$  の研究を行い、それが非常に大きい値と比較的高速な応答速度を有することを示した。

また、導電性高分子の詳しい電子準位の位置や、光学過程への寄与、さらには励起後のダイナミクス等の研究も不可欠である。本論文の第4、5章においては、ポリジアセチレンを用い、その電子準位と非線形過程への寄与について実験、計算の両面より論ずる。

#### 参考文献

- Bloembergen, N. (1965). "Nonlinear Optics" Benjamin, New York
- Butcher, P. N. and Cotter, N. (1990). "The Elements of Nonlinear Optics" Cambridge University, Cambridge
- Chemla, D. S., and Zyss, J. (1987). "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals" Academic Press, Orlando
- Choy, M. M., and Byer, R. L. (1976). *Phys. Rev. B* **14**, 1693.
- Dmitriev, V. G., Gurzadyan, G. G., and Nikogosyan, D. N. (1991). "Handbook of Nonlinear Optical Crystals" Springer-Verlag, Berlin
- Dorsinville, R., Yang, L., Alfano, R. R., Zamboni, R., Danieli, R., Ruani, G., and Taliani. (1989). *Opt. Lett.* **14**, 1321.
- Fann, W. S., Benson, S., Madey, J. M. J., Etemad, S., Baker, G. L., and Kaijar, F. (1989). *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1492.
- Fisher, R. A. (1983). "Optical Phase Conjugation" Academic Press, Orlando
- Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W., and Weinreich, G. (1961). *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118.
- Gibbs, H. M. (1985). "Optical Bistability: Controlling Light with Light" Academic Press, Orlando
- Gong, Q., Sun, Y., Xia, Z., Zou, Y. H., Gu, Z., Zhou, X., and Qiang, D. (1992). *J. Appl. Phys.* **71**, 3025.
- 後藤哲哉 (1990). 日本結晶成長学会誌 **17**, 239.
- Halbout, J. M., and Tang, C. L. (1987). in "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals" (Chemla, D. S., and Zyss. J., eds)

Academic Press, Orlando

- Haus, J. W., Bowden, C. M., and Bloemer, M. (1990). *Proc. SPIE* **1280**, 102.
- Hermann, J. P., and Ducuing, J. (1974). *J. Appl. Phys.* **45**, 5100.
- Hoshi, H., Nakamura, N., Maruyama, Y., Nakagawa, T., Suzuki, S., Shiromaru, H., and Achiba, Y. (1991). *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1397.
- Huggard, P. G., Blau, W., and Schweitzer, D. (1987). *Appl. Phys. Lett.* **51**, 2183.
- Jungbauer, D., Bjorklund, G. C., Reck, B., Twieg, R. J., Swalen, J. D., Willson, C. G., and Yoon, D. Y. (1990) in Digest of "Nonlinear Optics: Materials, Phenomena and Devices" Kauai, Hawaii
- Kaino, T., Kobayashi, H., Kubodera, K., Kurihara, T., Saito, S., Tustsui, T., and Tokito, S. (1989). *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1619.
- Khanarian, G., Norwood, R. A., Haas, D., Feuer, B., and Karim, D. (1990). *Appl. Phys. Lett.* **57**, 977.
- 北岡康夫、小島哲夫、佐々木孝友、中井貞雄 (1990). 光学 **19**, 538.
- Kobayashi, T., Yoshizawa, M., Stamm, U., Taiji, M., and Hasegawa, M. (1990). *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, 1558.
- Krausz, F., Winter, E., and Leising, G. (1989). *Phys. Rev. B* **39**, 3701.
- Lalama, S. J., and Garito, A. F. (1979). *Phys. Rev. A* **20**, 1179.
- Levine, B. F. (1976). *Chem. Phys. Lett.* **37**, 516.
- Levine, B. F., Bethea, C. G., Thurmond, C. D., Lynch, R. T., and Bernstein, J. L. (1979). *J. Appl. Phys.* **50**, 2523.
- Lin, J. T., Huang, G. F., Hwang, M. Y., and Chong, S. W. (1990). *Proc. SPIE* **1220**, 18.
- Lytel, R., Lipscomb, G. F., Stiller, M., Thackara, J. I., and Ticknor, A. J. (1990). *Proc. SPIE* **971**, 218.
- McAulay, A. D. (1991). "Optical Computer Architectures: The Application of Optical Concepts to Next Generation Computers" Wiley, New York
- Meredith, G. R. (1983). in "Nonlinear Optical Properties of Organic and

- Polymeric Materials" ( Williams, D. J. ed. ) ACS, Washington, D. C.
- Nayer, B. K. (1983). in "Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials" ( Williams, D. J. ed. ) ACS, Washington, D. C.
- Nicoud, J. F., and Twieg, R. J. in "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals" (Chemla, D. S., and Zyss. J., eds) Academic Press, Orlando
- Oudar, J. L., and Le Person, H. (1975). *Opt. Commun.* **15**, 258.
- Page, R. H., Jurich, M. C., Reck, B., Sen, A., Twieg, R. J., Swalen, J. D., Bjorklund, G. C., and Willson, C. G. (1990). *J. Opt. Soc. Am. B*, **7**, 1239.
- Rikken, G. L. J. A., Seppen, C. J. E., Nijhuis, S., and Meijer, E. W. (1990) in Digest of "Nonlinear Optics: Materials, Phenomena and Devices" Kauai, Hawaii
- Sauteret, C., Hermann, J. P., Frey, R., Pradere, F., Ducuing, J., Baughman, R. H., and Chance, R. R. (1976). *Phys. Rev. Lett.* **36**, 956.
- Shen, Y. R. (1984). "The Principles of Nonlinear Optics" Wiley, New York
- Townsent, P. D., Baker, G. L., Jackel, J. L., Shelburne III, J. A., and Etemad, S. (1989). *Proc. SPIE* **1147**, 256.
- Twieg, R. J., and Jain, K. (1983). in "Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials" ( Williams, D. J. ed. ) ACS, Washington, D. C.
- Wada, T., Grossman, C. H., Yamada, S., Yamada, A., Garito, A. F., Sasabe, H. (1990). *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **173**, 519.
- Wada, Y., and Yamashita, M. (1990). *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 2744.
- Yang, L., Wang, Q. Z., Ho, P. P., Dorsinville, R., Alfano, R. R., Zou, W. K., and Yang, N. L. (1988). *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1245.
- Zumsteg, F. C., Bierlein, L. D., and Gier, T. E. (1976). *J. Appl. Phys.* **47**, 4980.
- Zyss, J., and Chemla, D. S. (1987). in "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals" (Chemla, D. S., and Zyss. J., eds)

Academic Press, Orlando



## 第 2 章 共役有機化合物の電界誘起第二高調波発生

### 2-1. 緒言

第 1 章において簡単に述べたように電子供与体（ドナー）と電子受容体（アクセプタ）を有する共役有機化合物は、 $\pi$ -電子の非局在化と分子内電荷移動による巨大かつ高速の非線形光学応答を有することから、二次の非線形光学 (Nonlinear Optical, NLO) 素子としての応用が期待されてきた (Chemla and Zyss, 1987 など)。これまで、第二高調波発生器や電気光学 (Electro-Optic, EO) 変調器に用いる材料を開発する目的で、多くの化合物が合成され、その結晶及び分子自体の非線形性が種々の方法で研究されてきた。共役系を有する有機材料の分子構造には無限の組み合わせが存在するわけであるが、その光学的非線形性に関してはベンゼン誘導体、スチルベン誘導体、及びある種のアゾ系化合物などごく限られた範囲についてしか検討がなされていないのが現状である。本研究においては、これまでほとんど検討されることのなかった種々の系列の化合物について非線形性を測定しその得失を論ずる。

大きな二次の非線形性を有する材料を得るためには二つの要素が必要になる。一つは分子自身の非線形性が大きいことであり、第二にはその分子ができるだけ反転対称性を持たないように同一方向に配列していることである。この両者がともに成立する場合に大きな二次の非線形性が発現する。

もちろん、実用上は両者とも重要なわけであるが、本論文においてとりあげるのは分子自身の非線形性についてである。その第一の理由は材料の非線形定数の上限は、いかに分子を巧みに配列させようとも、分子自体の非線形性によって決まるからである。現在までに数多くの非線形光学材料が知られており、その中のあるものはほぼ理想的な分子配列を有している (MNA, NPP など)。しかしながらそれにもかかわらず、従来の材料では工業的応用には十分でなく、したがってより高い上限を有する材料を探索することが今後の発展の鍵であると考えからである。第二の理由としては、実用的な素子を製作するためには材料を必ずしも結晶状態で用いる必要はないからである。制御性や薄膜化等を考慮すると、将来的にはむしろ非線形

性を有する分子を高分子中に分散し配向させた薄膜が重要になるであろう。その場合結晶状態の性能は問題ではなく、ただ分子の非線形性のみが問われることになる。以上に理由によって、分子の構造と非線形性の関係という観点から本研究を進めた。この際、孤立した分子の非線形光学定数の高速成分を決定しなければならないが、電界誘起第二高調波発生法 (Electric Field Induced Second Harmonic Generation, EFISHG) は、そのための手法として最も適している (Levine and Bethea, 1975; Oudar, 1977; Singer and Garito, 1981; Teng and Garito, 1983; Kajzar et al., 1987)。また、この方法で求められた非線形光学定数は、色素分散高分子による非線形光学素子を設計するにあたっての直接的な指針を与える

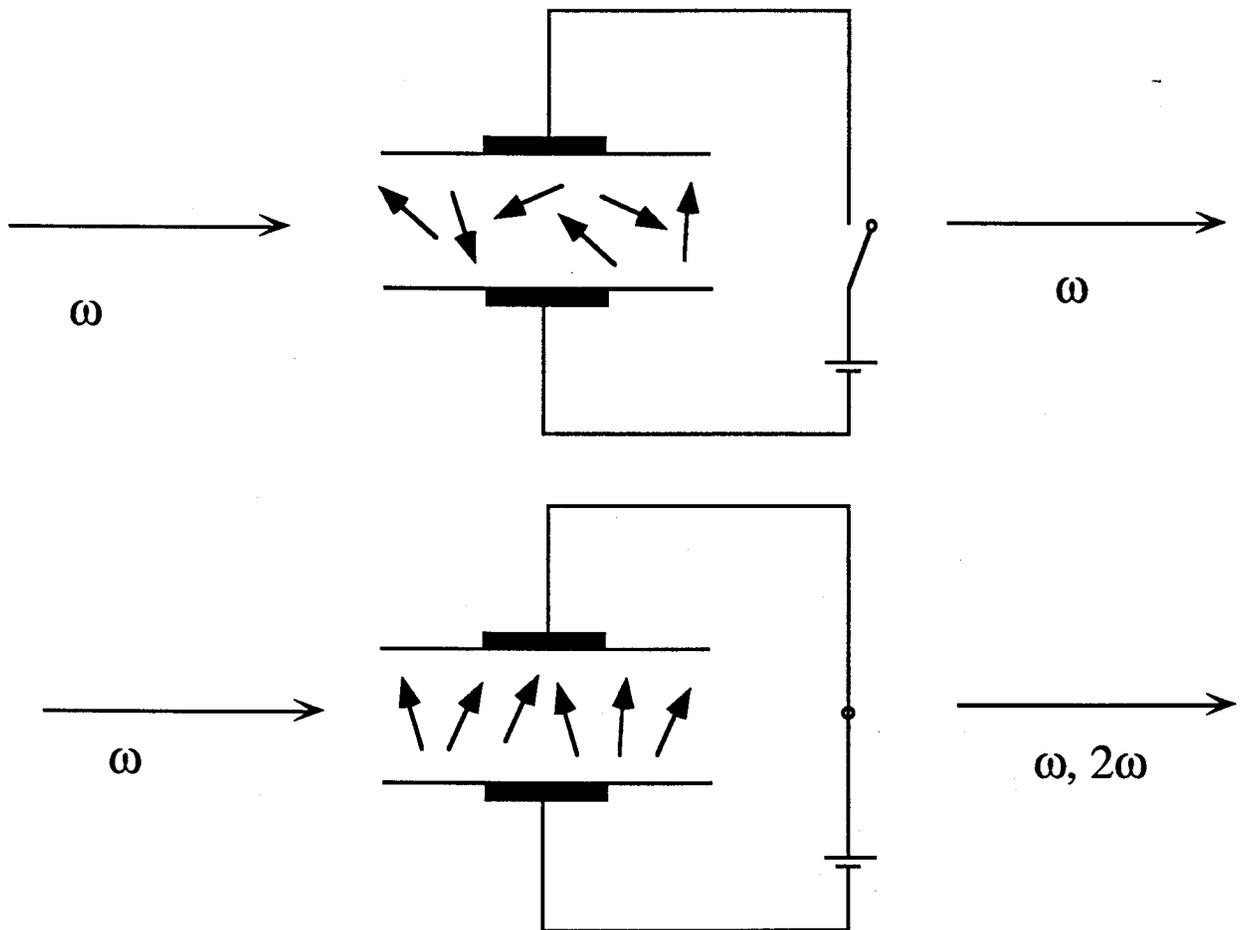


図 2-1. 電界誘起第二高調波発生概念図。

矢印は永久双極子モーメントを持った分子を示す。電界を印加すると分子が一方方向に配向し、巨視的な二次の非線形性が生じ、SHG を発生し得るようになる。

ことにもなり、応用上の観点からも非常に有用なものである。

先ず始めに、EFISHG法の概略を説明する。物質の持つ二次の非線形光学テンソルの対称性は結晶の属する点群によって決定される。32種の点群のうち反転対称性を有する点群に属する結晶では分子同志の非線形光学テンソルの成分が互いに打ち消し合ってゼロになる。また、分子が融液もしくは溶液状態にあるときはランダムな配列にともなう巨視的な中心対称性のために、例え分子自体は微視的な二次の非線形光学定数を有していても、その巨視的な非線形性は消失する。しかし、分子が何らかの外力によってある方向に配向している場合には、対称性の破れが誘起され、巨視的な二次の非線形性がゼロでない値を取るようになる。二次の非線形感受率を有する分子は、通常永久双極子モーメントを有するので、溶媒に溶かした上で静電界を印加する事によって配向させることが出来る。この配向した溶液からの第二高調波 (SHG) 強度を測定することによって分子の非線形光学定数が決定される。この間の概念を図 2-1 に示す。

EFISHG法によって、分子の非線形光学テンソル（最大 27 成分、縮退を考慮すると 18 成分）の全ての成分を完全に決定することは不可能であり、実際に実験的に求めることが可能なのは Boltzmann 統計にしたがって分布した分子の、ある方位平均である。電界がそれほど強くない場合、配向した分子系における実効的な二次の NLO 定数は次のように書ける。

$$d = E_0 N f \cdot \left( \gamma + \frac{\mu_0 \beta}{5kT} \right) \equiv E_0 \Gamma \quad (2-1)$$

式 (2-1) において  $E_0$  は静電界、 $N$  は単位体積当たりの分子数を表す。 $f$  は誘電体の理論によって与えられる局所場補正であり (Singer and Garito, 1981 など)、 $k$  と  $T$  はそれぞれ Boltzmann 定数と絶対温度を示す。二次の非線形光学定数のベクトル部  $\beta$  は、分子の非線形光学テンソル  $\beta_{ijk}$  の方位平均であり、分子内における座標軸  $x$  を基底状態の永久双極子モーメント  $\mu_0$  の方向に選んだとき、次式によって定義される。(補遺 D 参照)

$$\beta \equiv \beta_{xxx} + \frac{1}{3}(\beta_{xyy} + 2\beta_{yyx} + \beta_{xzz} + 2\beta_{zzx}) \equiv \beta_{xxx} \quad (2-2)$$

一般に強いドナーとアクセプタを有する分子においては分極は一次元的でありその方向は永久双極子の向きとも一致するので、一つの対角成分  $\beta_{xxx}$  のみが支配的であり、その結果最後の近似が成り立つ。また、(2-1)における三次の非線形感受率の方位平均  $\gamma$  は通常二次の項にくらべて無視し得る。ちなみに、 $\gamma$  は

$$\gamma = \frac{1}{15} \sum_{u,v} (2\gamma_{uuvv} + \gamma_{uvvu}) \quad (2-3)$$

である。

緩和を無視した単純な二準位モデル（基底状態  $g$ 、励起状態  $e$ ）を用いると、非線形光学テンソルの対角成分は、密度行列の摂動展開より計算され、以下のような結果を与える（Shen, 1984; 及び補遺 B を参照）。

$$\beta_{xxx} = - \left( \frac{3e^3}{2\hbar^2} \right) \frac{\omega_{eg}^2 (x_{ge})^2 (x_{ee} - x_{gg})}{(\omega^2 - \omega_{eg}^2)(4\omega^2 - \omega_{eg}^2)} \quad (2-4)$$

式(2-4)において  $\beta_{xxx}$  は、遷移双極子モーメント ( $x_{ge}$ )、励起状態における永久双極子モーメントと基底状態におけるそれとの差 ( $x_{ee} - x_{gg}$ )、及び分散のファクタで書き表せる。 $\beta$  は一光子及び二光子共鳴に対応する二つの振動数において発散する。NLO 定数は共鳴領域においては波長に大きく依存しているので、分子構造とその非線形性の関係をより明確に議論するために、 $\omega = 0$  における非共鳴の  $\beta$  値 ( $\beta_{\omega=0} = (3e^3/2\hbar^2) x_{ge}^2 (x_{ee} - x_{gg}) / \omega_{eg}^2$ ) を定義する。 $\beta_{\omega=0}$  は波長に無関係な「本質的」な値であり、実験的に得られた  $\beta$  と式(2-4)から算出する事が出来る。

本研究においては系統的に、多くの系列の共役化合物を合成した。それらを列挙すると (A) アルデヒド及びニトロ化合物、(B) バルビツール酸誘導体、(C) フルベン誘導体、(D) カルコン誘導体、(E) レチナール誘導体、(F) シッフ塩基化合物、(G) ハロゲン置換化合物、(H) 縮合環化合物である。これらのジメチルスルホキシド

(DMSO) 溶液について EFISHG 法を用いて  $1.064 \mu\text{m}$  における二次の NLO 定数を測定した。

次節においては、媒質が SHG 波長において強い吸収を有する条件下での EFISHG の理論的取り扱いを示す。実験装置は 3 節に、実験結果とそれに関する考察を 4、5 節に示す。さらに、工業的応用の適否について 6 節で論じ、7 節に本章のまとめを記す。

## 2-2. 理論

### 2-2-1. 一般式

本小節では、EFISHG の強度を導く一般的な方法について記述する。基本的に

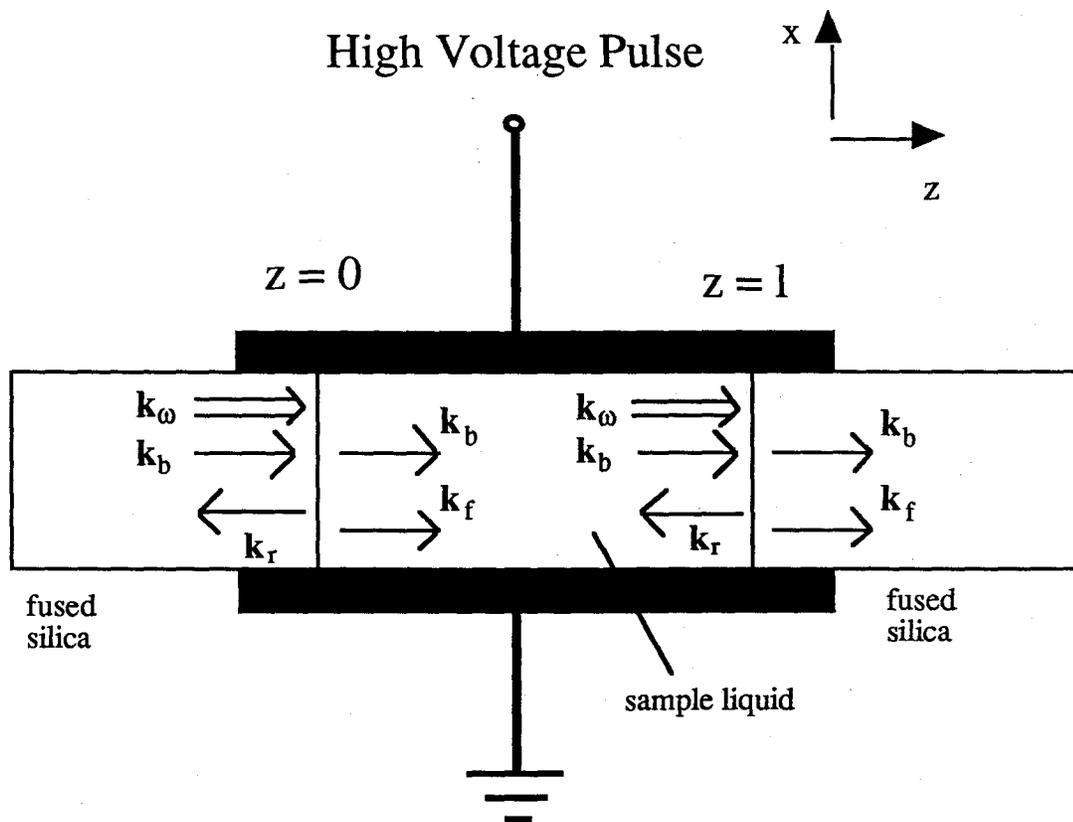


図 2-2. 実験系の境界条件。 $k$  の添字  $\omega, f, b, r$  はそれぞれ、基本波 ( $\omega$ ) と、高調波のうち、自由波 ( $f$ )、束縛波 ( $b$ )、自由波の反射 ( $r$ ) を表している。

は、分子の非線形分極から放射される電磁 (Electro-magnetic, EM) 界の伝播方程式と、試料セルを含む実験系の境界条件から導かれる (Jerphagnon and Kurtz, 1970; Bloembergen, 1965)。この種の計算は既に幾人かによってなされているが、媒質が強い吸収を有する場合については、ほとんど検討されていない (Levine and Bethea, 1978; Oudar, 1977; Kajzar et al., 1987)。ここでは同様の方法を用いて、EFISHG 強度に関する、完全な表式を与えた。以下の計算においては実際の実験条件にしたがって、石英、試料の非線形性は共に考慮するが、石英における SHG の吸収および両媒質における基本波の吸収は考慮しないものとする。EM 界の境界条件を模式的に図 2-2 に示す。用いた実験配置において、試料溶液は二枚の合成石英板の間に満され、静電界は試料全体と石英の一部に印加される。静電界と同じ方向に偏光した直線偏光が各境界面に垂直な z 方向に入射及び伝播する。この図において、下添字  $\omega$ 、 $f$ 、 $b$ 、及び  $r$  を有する波数ベクトル  $\mathbf{k}$  はそれぞれ、基本波、及び伝播方程式の解として与えられる自由波、束縛波及び自由波の反射を表す (Bloembergen, 1965)。自由波は各境界から放射されたのち、自由に伝播する高調波であり、束縛波は位相が基本波の位相に同期的に束縛された高調波である。それぞれの波の振幅は  $z$  のみに依存すると仮定する。

一般的に、二つの非線形媒質 (ここでは、1、2 と記し、光は 1 から 2 へ伝播するものとする) の境界面 ( $z = z_0$ ) の、媒質 2 の側における自由波の振幅は両媒質での電界と磁界の連続性から計算され、次式 (2-5) に示すように媒質 1 における自由波と、境界の両側における束縛波の振幅とによって表される。(計算の詳細は Jerphagnon and Kurtz, 1970 及び補遺 C を参照。)

$$E_f^{(2)} e^{i\theta_f} = \frac{2\epsilon_{2\omega}^{(1)1/2}}{\epsilon_{2\omega}^{(2)1/2} + \epsilon_{2\omega}^{(1)1/2}} \cdot E_f^{(1)} e^{i\theta_f} + \left[ \frac{\epsilon_{\omega}^{(1)1/2} + \epsilon_{2\omega}^{(1)1/2}}{\epsilon_{2\omega}^{(2)1/2} + \epsilon_{2\omega}^{(1)1/2}} \cdot E_b^{(1)}(z_0) - \frac{\epsilon_{\omega}^{(2)1/2} + \epsilon_{2\omega}^{(1)1/2}}{\epsilon_{2\omega}^{(2)1/2} + \epsilon_{2\omega}^{(1)1/2}} \cdot E_b^{(2)}(z_0) \right] \cdot e^{i\theta_b} \quad (2-5)$$

ここで、 $E_f^{(n)}$  と  $E_b^{(n)}$  は媒質  $n$  における両波の振幅であり、 $\epsilon_{\omega}^{(n)}$  は媒質  $n$  の周波数  $\omega$  における誘電率である。 $\theta_f$ 、 $\theta_b$  は両波の位相であり、境界面で連続であること

を仮定する。

$$\begin{aligned}\theta_f^{(1,2)}(z=z_0) &= k_f z_0 = \frac{2\omega}{c} (n_{2\omega}^{(1)} + i\kappa^{(1)}) \cdot z_0 \\ \theta_b^{(1,2)}(z=z_0) &= k_b z_0 = \frac{2\omega}{c} n_{2\omega}^{(1)} z_0\end{aligned}\quad (2-6)$$

先に述べたように、本研究では基本波波長においては透明な試料を用いているので、高調波の再吸収のみを(2-6)式において考慮し、消光係数  $\kappa$  で表した。式(2-5)における媒質1の自由波の振幅はもう一つ前の界面における境界条件から求められる。もし、実験系における最初の界面を考えているならば  $E_f = 0$  となる。また、束縛波の振幅は次のように与えられる。

$$E_b(z) = \frac{4\pi}{\epsilon_\omega - \epsilon_{2\omega}} \cdot d(z) \{E_\omega(z)\}^2 \quad (2-7)$$

ここで、 $E_\omega$  は基本波の振幅、 $d$  は式(2-1)で与えられた二次の非線形感受率である。実験における SHG の変換効率は非常に小さいので基本波の減衰は無視した。

### 2-2-2. SHG 強度

図 2-2 に示した実験系において得られる SHG の振幅は式(2-5)をそれぞれの境界 ( $z=0$  と  $1$ ) において、用いることによって計算される。その結果、最終的に、 $z>1$  の石英中における自由波の振幅は次のように書ける。

$$\begin{aligned}E_f^G e^{i\theta_f^G(z=1)} &= \frac{2(n_{2\omega}^L + i\kappa) \left[ (n_{2\omega}^G + n_\omega^G) E_b^G - (n_{2\omega}^G + n_\omega^L) E_b^L \right]}{(n_{2\omega}^L + i\kappa + n_{2\omega}^G)^2} e^{i\theta_f^L(z=1)} \\ &+ \frac{(n_{2\omega}^L + i\kappa + n_\omega^L) E_b^L - (n_{2\omega}^L + i\kappa + n_\omega^G) E_b^G}{n_{2\omega}^L + i\kappa + n_{2\omega}^G} e^{i\theta_b^L(z=1)}\end{aligned}\quad (2-8)$$

ここで、G、L は石英及び溶液試料を表す。分数のファクタは各境界面の反射係数を

反映しており、指数部、すなわち自由波と束縛波の位相と減衰は式 (2-6) で与えられている。

先に述べたように基本波の減衰を無視すると、束縛波の振幅はそれぞれの媒質中では一定である。基本波の境界面における反射率を考慮すると、(2-8) に現れる両媒質中の束縛波の振幅は次のように書ける。

$$\begin{aligned}
 E_b^G &= \frac{4\pi}{\epsilon_\omega^G - \epsilon_{2\omega}^G} \cdot E_0 \Gamma^G \left\{ \frac{2}{(1+n_\omega^G)} E_\omega \right\}^2 \\
 E_b^L &= \frac{4\pi}{\epsilon_\omega^L - \epsilon_{2\omega}^L} \cdot E_0 \Gamma^L \left\{ \frac{2}{(1+n_\omega^G)} \cdot \frac{2n_\omega^G}{(n_\omega^G + n_\omega^L)} E_\omega \right\}^2
 \end{aligned} \tag{2-9}$$

観測される SHG 強度は式 (2-8) の絶対値の自乗で表され、異なった位相を有する二つの項の和で書かれるため、その間の干渉による強度の変調が観測される。これは Maker 干渉縞と呼ばれる。

### 2-2-3. 近似

前節で与えられた、SHG 強度は適当な近似を用いて簡略化することが出来る。まず、実験に用いたような希薄な溶液 ( $\sim 10^{-2}$  M) においては、虚数部  $\kappa$  は実数部  $n$  に比べて非常に小さいので、分数部の消光係数  $\kappa$  は無視できる。ただし、指数部の  $\kappa$  は重要で、Maker 干渉縞のコントラストに対して大きな影響を与える。

石英と、溶媒に用いた DMSO の屈折率は  $1.064 \mu\text{m}$  においてそれぞれ、 $1.44962$  と  $1.463$  であり、 $0.532 \mu\text{m}$  においては  $1.46072$  と  $1.478$  である (Singer and Garito, 1981; Kajzar et al., 1987)。したがって、式 (2-8)、(2-9) における様々な場合の屈折率  $n$  の値の差異 (すなわち、その差によって生ずる石英板と試料溶液との境界面における反射) は事実上無視できる。最終的に EFISHG の強度は次のように簡単な形に書き表せる。 $\kappa$  と吸光係数  $\alpha$  との関係  $\alpha = 4\omega \kappa / c$  を用いた。

$$\begin{aligned}
I_{2\omega} &\propto \left| (E_b^G - E_b^L) \left( e^{-\frac{\alpha}{2}l} - e^{i\frac{2\omega}{c}(n_{2\omega}^L - n_{\omega}^L)l} \right) \right|^2 \\
&= |E_b^G - E_b^L|^2 \left[ e^{-\alpha l} - 2e^{-\frac{\alpha l}{2}} \cos \left\{ \frac{2\omega}{c}(n_{\omega}^L - n_{2\omega}^L)l \right\} + 1 \right] \quad (2-10)
\end{aligned}$$

式 (2-10) の中で束縛波の振幅の差の絶対値の自乗は SHG の強度を表し、カッコ内の項は Maker 干渉による強度の空間的な変調を表す。吸収がない場合 ( $\alpha = 0$ ) (2-10) の二番目の括弧内には余弦の項のみが残り、 $l$  すなわち試料長の変化に応じて強度が振動することがわかる。同様に、強い吸収を有する媒質では干渉縞は消失し、SHG 強度は試料の厚みによらなくなる。振幅の項は

$$\begin{aligned}
E_b^G - E_b^L &= \frac{4\pi}{n_{\omega}^{G^2} - n_{2\omega}^{G^2}} E_0 \Gamma^G - \frac{4\pi}{n_{\omega}^{L^2} - (n_{2\omega}^L + i\kappa)^2} E_0 (\Gamma^{L'} + i\Gamma^{L''}) \\
&\cong \frac{2\pi}{n^G \Delta n^G} E_0 \Gamma^G - \frac{2\pi}{n^L (\Delta n^L - i\kappa)} E_0 (\Gamma^{L'} + i\Gamma^{L''}) \\
&\cong \frac{2\pi}{n^G \Delta n^G} E_0 \Gamma^G - \frac{2\pi}{n^L \Delta n^L} E_0 (\Gamma^{L'} + i\Gamma^{L''}) \\
&\cong \frac{4\pi l_c^G}{n^G c} E_0 \Gamma^G - \frac{4\pi l_c^L}{n^L c} E_0 (\Gamma^{L'} + i\Gamma^{L''}) \quad (2-11)
\end{aligned}$$

と変形される。ここでコヒーレンス長  $l_c (= \pi c / 2\omega \Delta n)$  は電磁界と非線形媒質との実効的な相互作用長を意味する。(2-11) 式におけるプライム及びダブルプライムは NLO 定数の実数部及び虚数部を意味する。これは、場合によっては二光子共鳴等に由来する非線形係数の虚数部を考慮する必要が生ずるからである。石英の場合は、関与する波長範囲にそのような励起準位が存在しないので実数と考えるのが妥当である。式 (2-11) の三番目の式を導くときの近似は吸収長がコヒーレンス長より十分長いとき ( $1/\kappa \gg 1/\Delta n^L$ ) にのみ成り立っている。式 (2-1) を用いると、式 (2-11) の  $\Gamma^L$  は分子の非線形光学定数を用いて次のように書くことができる。

$$\Gamma^{L'} + i\Gamma^{L''} = \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^3 \cdot \frac{\epsilon_0(n^2 + 2)}{n^2 + 2\epsilon_0} \cdot \left[ \frac{\{N\mu_0\beta\}_{\text{solvent}}}{5kT} - \frac{\{N\mu_0(\beta' + i\beta'')\}_{\text{solute}}}{5kT} \right] \quad (2-12)$$

式 (2-1) において  $f$  として現れた局所場ファクタはこの方程式では Lorentz 補正と Onsager の局所場係数によって置き換えられている。実験において希薄な溶液を用いる限り、このファクタにおける屈折率と誘電率の濃度依存性や分散の影響は考えなくてもよい。本研究の場合、最大の濃度は  $10^{-2}$  M のオーダーであり、これは 1 wt% よりも小さいので全く問題はない。

本論文において求める値は  $\mu_0\beta'$  と  $\mu_0\beta''$  である。残念ながら  $\mu_0$  と分離することは本方法の範囲内では不可能である。

## 2-3. 実験

### 2-3-1. 実験装置

合成石英製の試料セルを図 2-3 に示す。真鍮製の電極を石英と試料で隔てられた

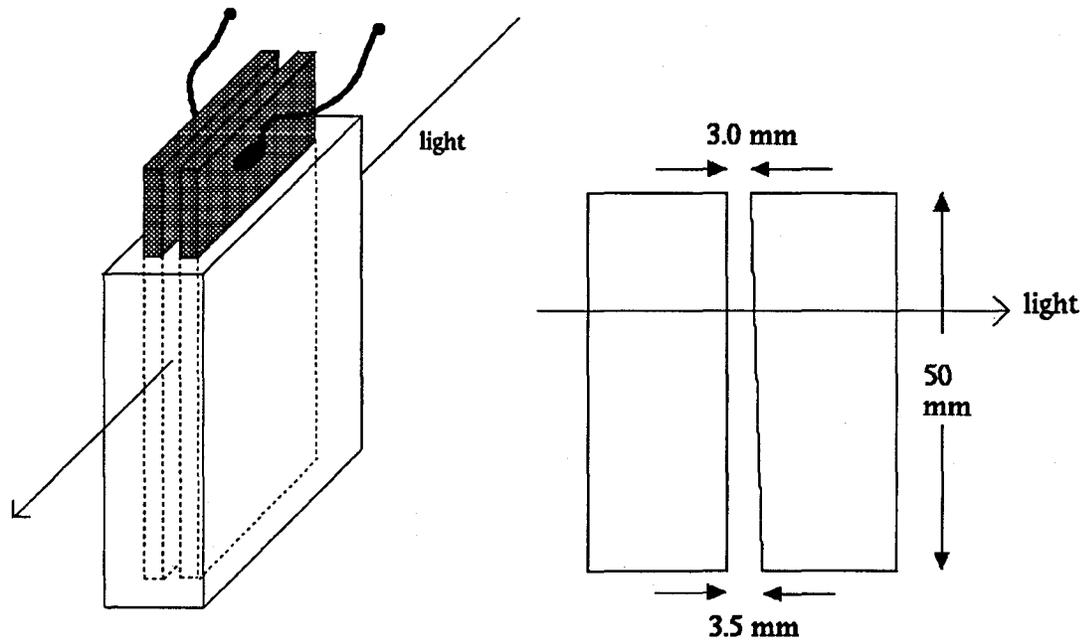


図 2-3. 試料セルの外観図

二ヶ所のスリットに挿入した。電極間の距離は 1 mm である。石英板の一方の端面には傾斜をつけ、セル全体を上下に移動することによって、試料内の光路長を変化させて Maker 干渉縞の周期を決定することが出来るようにした。光学系を図 2-4 に示す。10 Hz で動作する Qスイッチ Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザ (Spectra Physics 社 Quanta-Ray DCR-3D) の基本波 (1.064 $\mu$ m) を光源として用いた。光の偏光方向

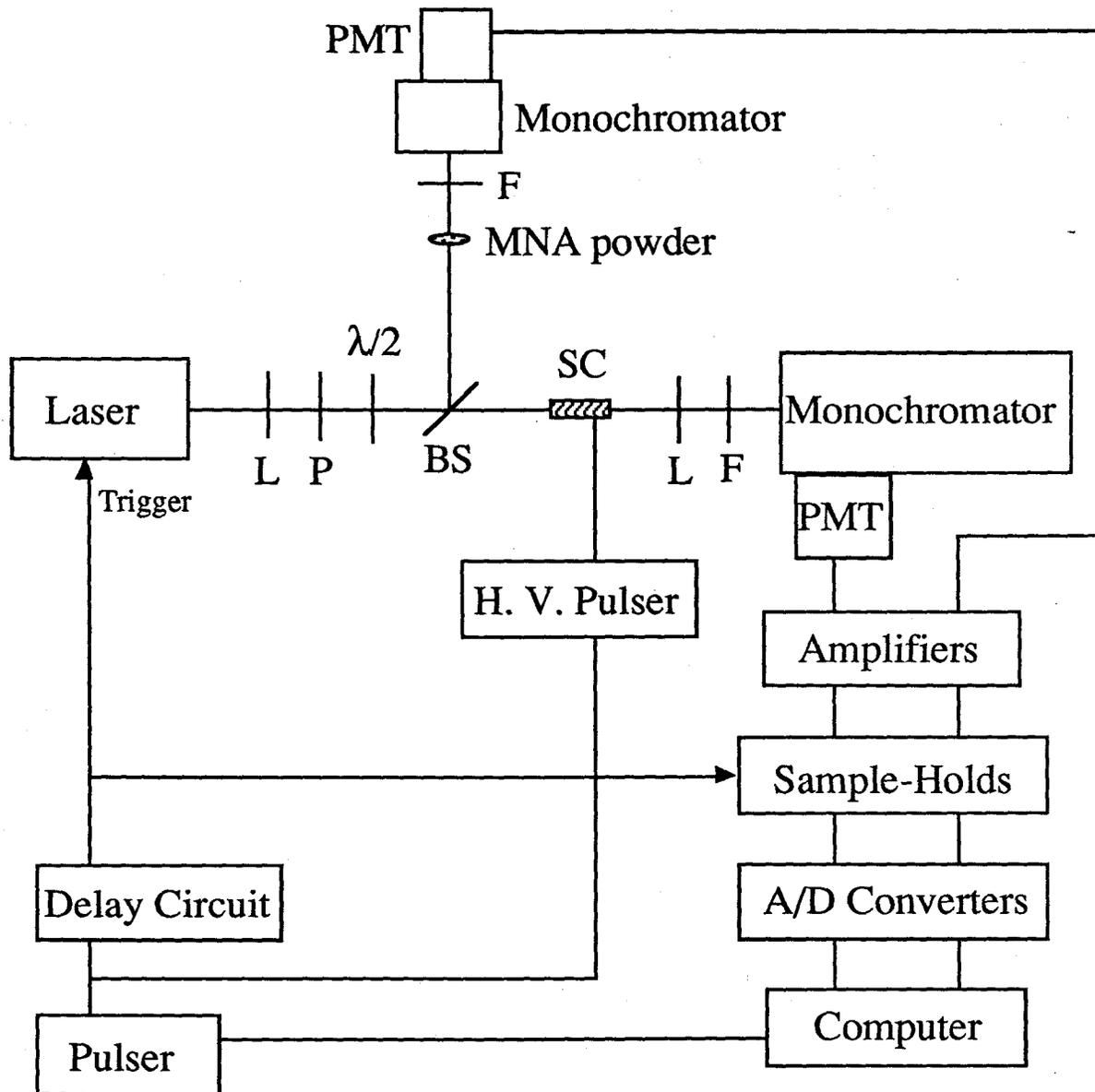


図 2-4. 電界誘起第二高調波発生法の実験系のブロック・ダイアグラム  
 PMT: 光電子増倍管 ; F: 赤外吸収フィルター ; L: レンズ ; P: 偏光板 ;  
 $\lambda/2$ : 1/2 波長板 ; BS: ビームスプリッター ; SC: サンプルセル

は、Glan-レーザプリズムと Fresnel-ロムプリズムによって電界と平行になるように調整した。パルス幅 10 ns で 0.5 mJ のエネルギーを有するレーザパルスを焦点距離 50 cm のレンズで絞ってセルに照射した。最大 4 kV / mm で 1 ~ 10  $\mu$ s 幅の電界パルスを高電圧パルス発生器 (Veronex 社、モデル 360) によってレーザパルスと同期して印加した。レーザ光がセルを通過するときには分子は既に配向し平衡状態になっている。発生した SHG は IR 除去フィルタと分光器 (50 cm 焦点距離、日本分光 CT-50) によって基本波から分離し、光電子増倍管 (Hamamatsu R928) によって検知した。出力の光電流は電圧信号に変換され、手製のサンプル・アンド・ホールド回路に取り込まれた後、A/D コンバータを通じてマイクロ・コンピュータ (HP 300 シリーズ) 内にデータとして蓄積した。レーザ光強度のふらつきを補正するために 2-メチル-4-ニトロアニリン (MNA) 粉末からの SHG を信号強度の規格化のために用いた。試料セルの位置はパルスステージ (オブテック社製)

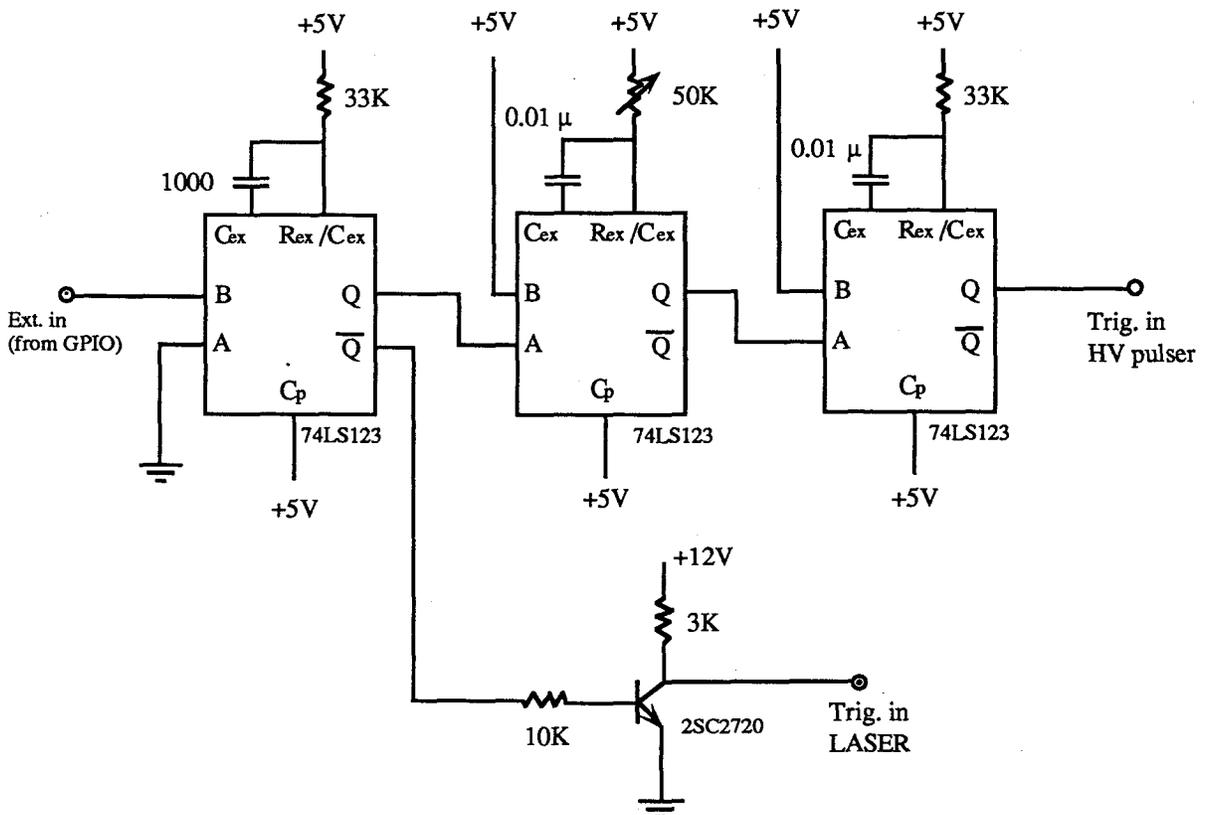


図 2-5. 実験系の制御回路。単安定マルチバイブレーターを遅延回路として用いている。

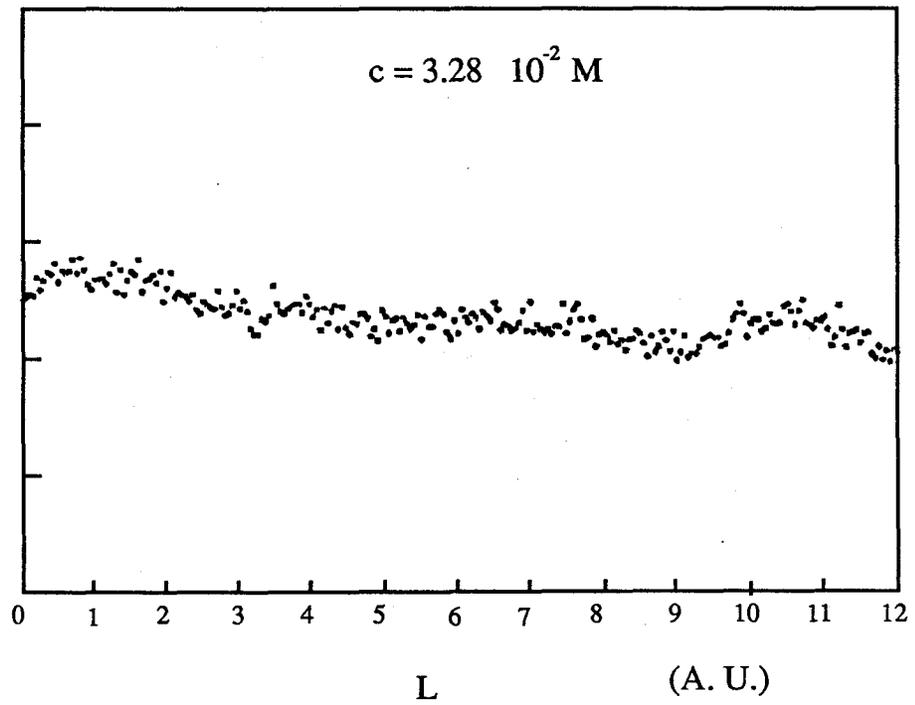
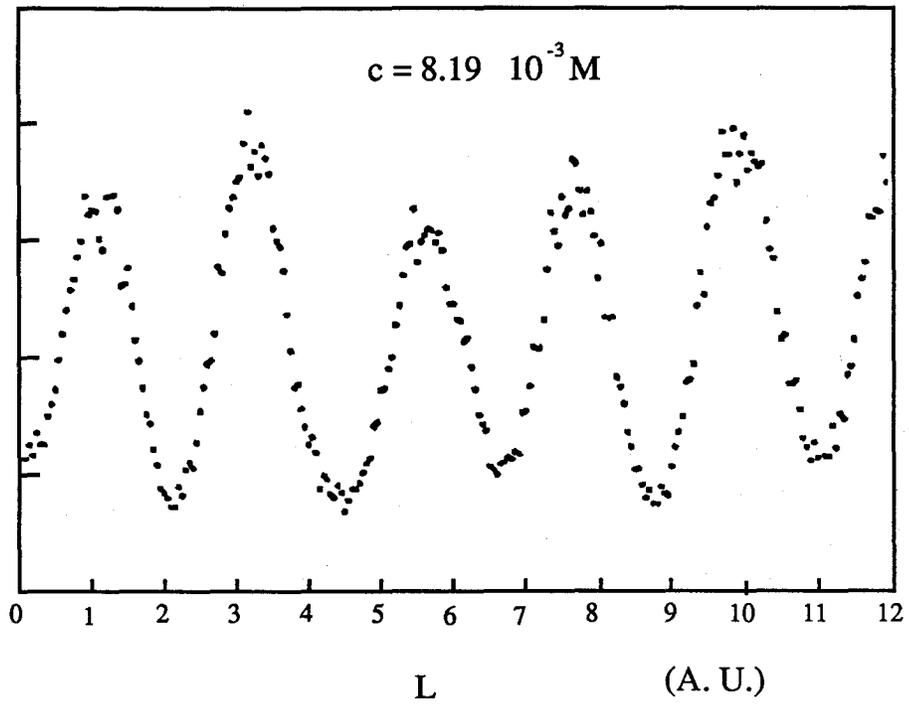


図 2-6. 典型的な実験データ。横軸は光路長、縦軸は SHG 強度である。濃度が大きくなると Maker 干渉縞がはやけて来るのがわかる。

によって制御した。システム全体の同期はコンピュータの GPIO (General Purpose I/O) ポートから、単安定マルチバイブレータを用いた手製の遅延回路を通じて各機器を制御した。実験系制御用回路を参考のために 2-5 図に示す。また、試料 7 (次節参照) において得られた典型的な実験データを 2-6 図に示す。ここに示した試料は、SHG 波長において若干の吸収を有するため、濃度を上げると式 (2-10) に示したように Maker 干渉縞がはやけて行くことがわかる。

### 2-3-2. 解析方法

先に述べたように、試料セルを上下に動かすことにより SHG 強度と光路長の関係が得られるが、そこに現れる Maker 干渉縞の周期と振幅から、非線形最小自乗法によって式 (2-10) で用いられたパラメータが決定される。試料の溶媒には DMSO を用いたが、その理由は極性が強く大部分の試料を実験に必要な分量まで溶解することが可能であったことと、後に述べるように DMSO の非線形性  $\mu_0 \beta$  が負値を有するため解析に都合がよいからである。試料の  $\mu_0 \beta$  値は、SHG 強度の濃度依存性を式 (2-12) によって最小自乗フィッティングすることから求められる。合成石英と溶媒 DMSO 自体における  $lc\Gamma$  の値は、非線形性の知られている他の溶媒の値と比較することによって求めた。(Oudar, 1977) その結果、 $(lc\Gamma)_{\text{fused silica}} = 9.7 \times 10^{-17}$  (esu) 及び  $(lc\Gamma)_{\text{DMSO}} = -6.0 \times 10^{-17}$  (esu) であった。石英のコヒーレンス長は  $20 \mu\text{m}$ 、 $\Gamma$  に対応する三次の非線形光学定数は  $3.8 \times 10^{-14}$  (esu) であることが知られており (Levine and Bethea, 1978; Meredith, 1981)、従って  $lc\Gamma = 7.6 \times 10^{-17}$  (esu) であり、今回の値とよく一致していることがわかる。DMSO に関しては  $lc\Gamma = -1.1 \times 10^{-16}$  (esu) という文献値があるが (Singer and Garito, 1981)、本研究における値との違いの原因は不明である。典型的なフィッティング曲線として、化合物 26 (レチナールの一種) に関するものを図 2-7 に示す。DMSO の  $\Gamma$  が負であるため、試料の  $\Gamma$  が正であれば溶液の  $\Gamma$  は濃度とともに一旦はゼロとなりその後再び増加するはずであるが、試料 26 においては  $\Gamma$  に虚数部が存在するためその絶対値がゼロにならず、あるところに極小値を有する。データは濃度が希薄な領域においては式 (2-12) で良く説明できる。高濃度の領域にお

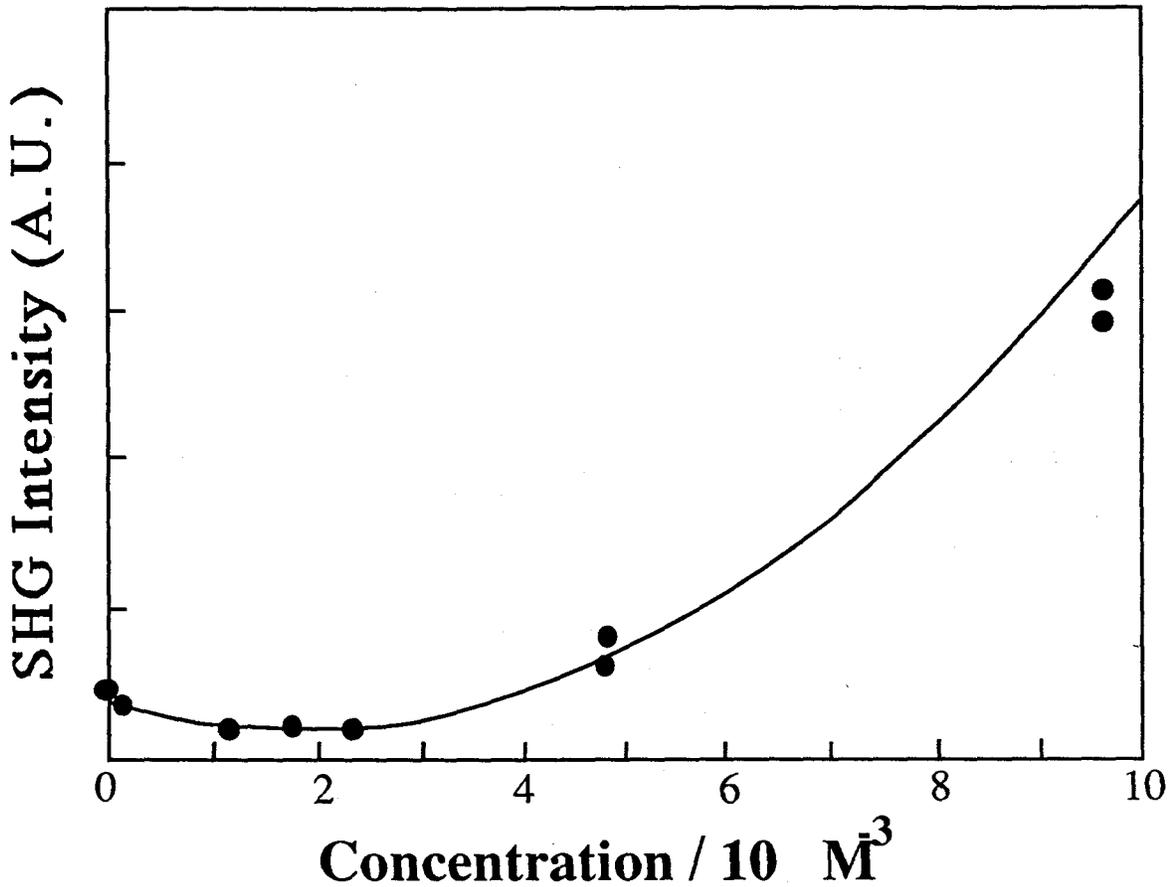


図 2-7. 第二高調波強度の濃度依存性。試料はレチナール誘導体 26

るフィッティング曲線からのずれは、式 (2-11) で用いられた近似が不適當になることと、吸収の影響で Maker 干渉縞の明暗がぼやけ、試料のコヒーレンス長の測定精度が悪化したことなどによる。なお、非線形最小自乗法のアルゴリズムは最も一般的な最急降下法を用いた (中川、小柳, 1982)。

#### 2-4. 実験結果

我々の研究室において合成された化合物の構造式を、吸収ピークエネルギー及び  $\mu_0\beta$  値と共に、表 2-1 ~ 2-8 に示す。実際の応用において重要である、分散のファクタで規格化された非線形光学定数 ( $\mu_0\beta_{\omega=0}$ ) も同じく表に記す。

## 2-4-1. アルデヒド及びニトロ化合物

9種のアルデヒド及びニトロ化合物について測定を行った。MNA やその誘導体が無機の圧電性結晶に比較して非常に大きな非線形光学定数を有することが知られて以来、ドナーとアクセプタを芳香環や共役鎖の両端に有する分子の光学的非線形性に関する研究が数多くなされてきた。Oudar と Le Person (1975)、Levine (1976) や Oudar (1977) は、EFISHG 法によっていくつかのベンゼン、スチルベン及びスチレン誘導体の測定を行ない、強いドナー及びアクセプタによる電荷移動の効果によって、非線形性が大きく増強されることを実験的に検証した。Levine と Bethea (1978) はスチルベン誘導体の二次の非線形性が共鳴によって増強されることを電界誘起和周波発生によって見いだした。また、Dulcic と Flytzanis (1978) はメロシアニン色素の非線形性がメチル基による超共役効果によって増強されることを示している。理論的な方面では Lalama と Garito (1979) によって、*p*-ニトロアニリンの非線形光学定数に対し分子軌道法に基づく計算が行われ、電荷移動効果の詳細を量子化学的な観点から明かにした。

これまでの様々な研究によって、強力なドナーとアクセプタは一般に共役系内の電荷移動を増大し、その結果として吸収極大の赤方への移動をも引き起こすこと、また長い共役鎖は大きな永久双極子能率を生ずることなどが経験的に知られている。したがって強いドナーとアクセプタ、さらに長い共役長を有する分子は、非線形性が増強されると同時に長い吸収波長を有することが予想される。本研究においては、このような化合物における置換基や共役長の効果を明らかにするために、一つのベンゼン環と長さの異なる二重結合から構成される共役鎖と、異なったドナーとアクセプタ置換基とを有する化合物9種を Knoevenagel 反応によって合成した。ドナーとしては、メトキシ基と水酸基を選んだ。水酸基はメトキシ基よりもドナーとして強力である。ニトロ、ジニトロフェニル、及びカルボニル基をアクセプタとして用いた。これらのアクセプタの中では、ニトロ基はカルボニル基よりも強い。ジニトロフェニル基については官能基ばかりでなくそれ自身芳香環でもあるため、アクセプタの強さという形で論ずるのは必ずしも適当ではないが、ジニトロフェニル全体をアクセプタと考えれば三つのうちで最も強力である。化合物の構造

表 2-1. アルデヒド及びニトロ化合物の吸収ピークエネルギーと非線形光学定数、および分散を規格化した非線形光学定数。

		Absorption peak (eV)	$\mu_0\beta$ ( $10^{-48}$ esu)	$\mu_0\beta$ (normalized)
1		3.35	70	32
2		3.10	200	75
3		2.95	240	76
4		3.35	130	59
5		3.10	470	175
6		3.10	300	112
7		3.02	470	162
8		3.82	40	23
9		3.54	110	56

式と実験結果を表 2-1 に示す。

非線形性自体は置換基の強さと共役系の長さを反映している。すなわち、表から明らかなように強いドナー、強いアクセプタ、長い共役鎖を有する分子ほど大きな非線形性を有する。同じ傾向が規格化された値においても見られ、この増強が共役効果に基づく「本質的な」非線形性に由来することがわかる。

本小節において検討した化合物の  $\mu_0\beta_{\omega=0}$  と吸収ピークエネルギーの関係を図 2-8 に示す。数字は二重結合の数を表す。図 2-8 において、ジニトロフェニル基の共役長は二重結合二個に相当するものとして換算している。水酸基 - ニトロ基の組と、メトキシ基 - ニトロ基の組を比較すると、水酸基を有する化合物の非線形性はメトキシ基を有するものに比して二倍程度大きいが、吸収最大波長にはそれほど違

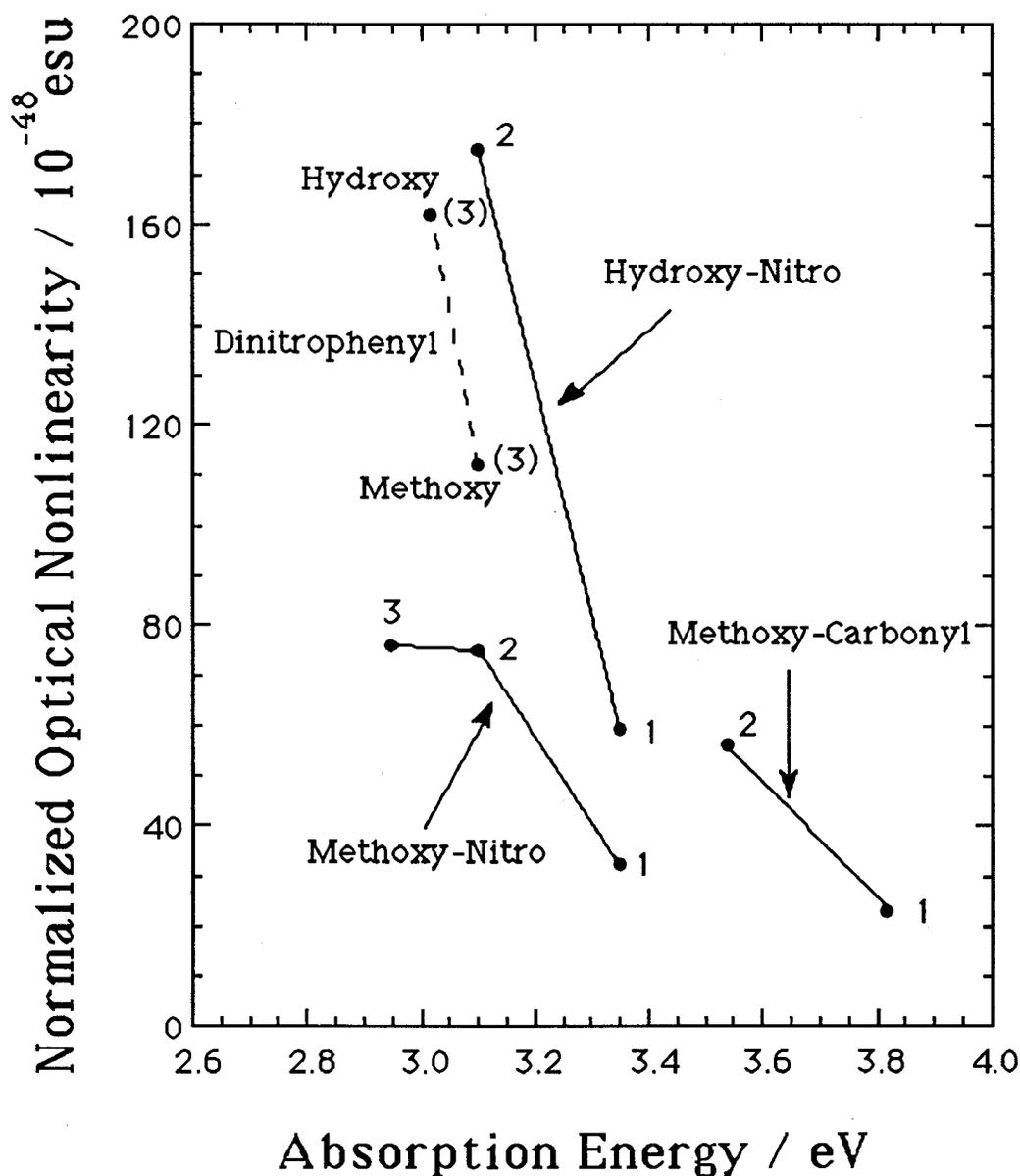


図 2-8. 規格化された非線形光学定数と吸収極大エネルギーの相関。同じ系列の化合物を直線をつないでいる。数字は二重結合の長さを示す。ジニトロフェニル化合物については相当する値をカッコ内に示す。

いがないことがわかる。ジニトロフェニル基とニトロ基については、水酸基-ジニトロフェニル基の組合せは水酸基-ニトロ基よりも悪いが、メトキシ基-ジニトロフェニル基はメトキシ基-ニトロ基よりも優れているので簡単な比較は出来ない。すなわち、高性能な材料を設計するためにはドナーとアクセプタの組み合わせが重要であることが理解される。これらの化合物中、アルデヒド(8, 9)は興味ある性質を有する。その非線形性は他の化合物に比べて小さいが、吸収波長も非常に短い。たとえば9の規格化した $\mu_0\beta_{\omega=0}$ 値は1と同程度であるが、UV波長における透明領域は1よりもかなり広いことに注意すればアルデヒド類の優れていることがわかる。これら二種のカルボニル化合物に関する結果は、カルボニル基と他の分子骨格(たとえば水酸基)を組み合わせることにより、高い非線形性と少ない吸収損失をあわせ持つ化合物の設計可能性を示唆しているが、今のところ合成には成功していない。

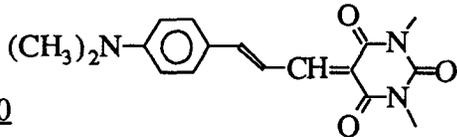
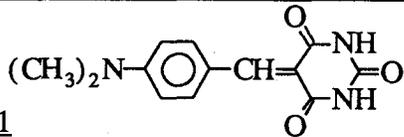
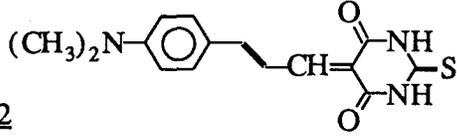
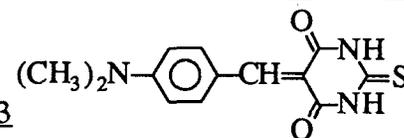
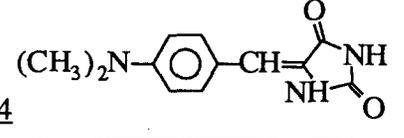
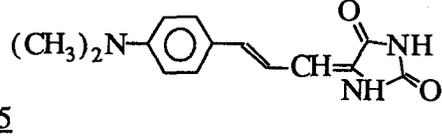
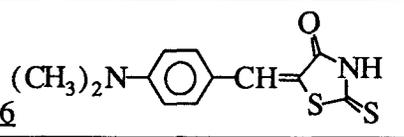
図2-8より明かなように、共役鎖の延長はNLO定数を増加させるが、同時に吸収極大も確実に赤方へ移動する。しかし、置換基の非線形性に関する効果と吸収ピークに対する効果はしばしば独立である。すなわち、最適な分子を探索するためには置換基の組み合わせがより重要であることを示唆している。

#### 2-4-2. バルピツール酸誘導体

バルピツール酸誘導体(10~13)、ヒダントイン誘導体(14, 15)及びローダニン誘導体(16)の結果を表2-2に示す。ここでは以上を総称してバルピツール酸誘導体と称する。この系列の化合物においては、ジメチルアミノ基をドナーとし、フェニル環を共役鎖として用い、五員または六員のバルピツール環を分子のもう一方側に付けた。化合物12、13および16においては酸素の替りに硫黄が用いられている。

光学的性質はバルピツール環のカルコゲン原子の種類に大きく依存する。すなわち、化合物のうち10と12、11と13は分子の末端のカルコゲン原子を除けばそれぞれ互いに同じ構造であるが、硫黄を含む分子の吸収極大のエネルギーは、硫黄を含まない分子に比べて小さい。バルピツール環構造は $\pi$ -電子共役系に対して強い

表 2-2. バルビツール酸誘導体の吸収ピークエネルギーと非線形光学定数、および分散を規格化した非線形光学定数。括弧外の数値は実部、括弧内は虚部である。

	Absorption peak (eV)	$\mu_0\beta$ ( $10^{-48}$ esu)	$\mu_0\beta$ (normalized)
<p><u>10</u></p> 	2.30	1330 (5200)	
<p><u>11</u></p> 	2.67	630	121
<p><u>12</u></p> 	2.16	140 (3700)	
<p><u>13</u></p> 	2.48	1150 (600)	
<p><u>14</u></p> 	3.18	120	48
<p><u>15</u></p> 	2.99	340	113
<p><u>16</u></p> 	2.61	1050 (310)	

アクセプタとして寄与しており、前小節の化合物にくらべると著しく吸収極大エネルギーが低くなっていることがわかる。六員のバルビツール環を持つ分子は五員環を持つ分子よりも長い吸収波長を有する。つまり、六員環は電子の共役により大きい効果を有している。硫黄は一般にそれほど共役には寄与しないと言われ、これまでの研究においてはむしろ吸収端を短くするために導入されることが多かった。(た

たとえば Barzoukas et al., 1989) したがって、今回吸収端が大きく長波長側へ移動しているのは、硫黄原子が共役に寄与しているというよりも、むしろアクセプタとして電荷移動を助けているのであろう。

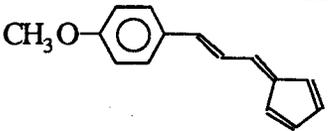
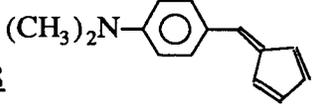
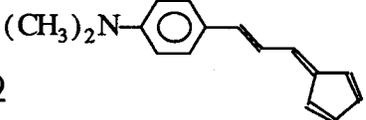
非線形光学効果に関しては、前小節と同じく共役鎖長が NLO 係数に寄与することがわかる。また、14 と 16 あるいは 10 と 15 の比較によって、硫黄と六員環が非線形性にも大きく寄与していることがわかる。NLO 係数はアルデヒドやニトロ化合物に比して非常に大きい。NLO 係数と吸収エネルギーとの間には前節の場合と似た関係が成り立つように見えるが、最低励起状態の二光子共鳴に起因する NLO 係数の虚数部があるため明白にはわからない。

硫黄を含んだ材料の光学的非線形性についてはこれまでも例がないわけではない。Kitaoka ら (1991) は、チェニルカルコン結晶を用いて SHG を観測している。また、Meyers et al. (1992) はベンゾジチア基やジチオレン基を含んだ分子について計算を行い、硫黄がドナーとして働き、 $\mu_0\beta \sim 100 \times 10^{-48}$  esu 程度になることを見いだしている。Morley et al. (1987b) の計算はシアニン色素内の硫黄原子は共役に寄与すると同時にドナーとして働くことを示している。Barzoukas et al. (1989) の計算によると硫黄はニトロ基に対してはドナー、アミノ基に対してはアクセプタとして働くことが指摘されている。今の場合バルビツール環の反対側は強いドナーであるジメチルアミノ基であるから硫黄はアクセプタとして働いている。本研究において示された実験結果によると環を構成している硫黄はアクセプタとして非線形性の増大に寄与している。

#### 2-4-3. フルベン誘導体

炭素のみから構成される非ベンゼン環もその非対称性から極性を有し、光学的非線形性を引き起こすことが期待される。我々は、アクセプタとしてのペンタフルベン環をドナーを有する共役鎖に Knoevenagel 反応によって結合させた。(Ikeda et al., 1989) ペンタフルベン環は、炭素のみから構成されるが、アクセプタ効果を有し、 $\pi$ -電子系の電荷移動を引き起こすからである。本研究においては表 2-3 に示すように、メトキシ基又はジメチルアミノ基のドナー、及びフェニル環と数個の二重

表 2-3. フルベン誘導体の吸収ピークエネルギーと非線形光学定数、および分散を規格化した非線形光学定数。

		Absorption peak (eV)	$\mu_0\beta$ ( $10^{-48}$ esu)	$\mu_0\beta$ (normalized)
<u>17</u>		3.44	40	19
<u>18</u>		2.95	300	95
<u>19</u>		2.76	1300	306

結合からなる共役結合を有する三種のフルベン化合物について EFISHG を測定した。

この場合、共役長の効果は極めて顕著である (18, 19)。化合物 19 は、今回の一連の実験において最も大きい規格化された非線形性を有する。2-5 節において詳述するが、アクセプタとしてのフルベンにはニトロ基やカルボニル基に比べて、NLO 材料として必ずしもすぐれているとはいえないが、19 の吸収極大波長はそれほど短くないにもかかわらず、 $\beta$  の虚部や吸収は 532 nm において極めて小さいことなどから何らかの応用可能性がある。

#### 2-4-4. カルコン誘導体

これまで、数種のカルコン誘導体において巨視的な二次の NLO 定数が測定され、SHG の観測が行われている。(Fichou et al., 1988; Kitaoka et al., 1991) 今回合成したカルコン誘導体の多くは (表 2-4) 両翼の二つの芳香環上にドナー基を有し (21 を除く)、中心のカルボニル基がアクセプタとして働いている。化合物 22 は化合物 8 二個から構成され、カルボニル基の炭素によって結合されている。22 の

表 2-4. カルコン誘導体の吸収ピークエネルギーと非線形光学定数、および分散を規格化した非線形光学定数。

	Absorption peak (eV)	$\mu_0\beta$ ( $10^{-48}$ esu)	$\mu_0\beta$ (normalized)
<u>20</u>	2.95	130	41
<u>21</u>	3.26	180	77
<u>22</u>	3.44	70	34
<u>23</u>	2.82	970 (480)	

吸収極大エネルギーは 8 よりも非常に小さく、二つの 21 とベンゼン環から構成される 23 についても同じ事が言える。これらより、カルコン誘導体の二つの永久双極子は独立ではなく、共役系を伸長し非線形性の増大に寄与している事がわかる。

ジメチルアミノ基のドナーとカルボニルのアクセプタを有する化合物 21 の構造はニトロ及びアルデヒド化合物 (2-4-1節) に類似しており NLO 定数も同程度である。しかしながら、2-4-1 節で見られたようなカルボニルの優位性はそれほど顕著ではなかった (後出の図 2-9 参照)。化合物 20 と 22 は結合された共役鎖が異なる方向を向いているので、非線形テンソルは無視できない非対角成分を有しているであろう。それゆえ、分子構造と非線形効果の関係をより確実にするためには、さらに精密な研究が要求される。

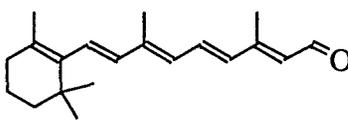
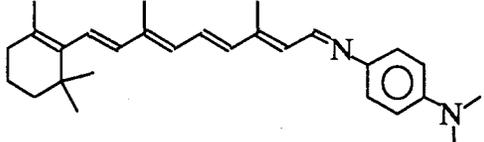
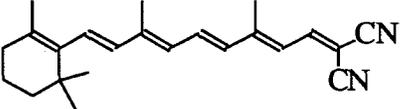
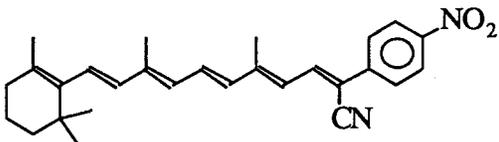
化合物 23 は中心対称な形をしているので、もし分子の配座が表 2-4 に記した形状を保っているならば、EFISHG 法によって NLO 効果を観測することは不可能なは

ずである。この化合物がかなり大きな NLO 係数を有している原因としては、その形状が熱運動または電界によって変化している、あるいは無視できない三次の非線形性を有しているなどの可能性があげられる。

#### 2-4-5. レチナール誘導体

前小節までの結果からも明らかなように、共役鎖の延伸は分子の非線形性を増強する上で有用な方法の一つである。その極限がポリアセチレンなどの導電性高分子であるが、それらを製造する重合プロセスにおいては共役鎖長をある特定の長さに制御することは困難である。そこで、長い共役鎖を有する天然物を出発原料としてそれに修飾を行うことが有用な手法となってくる。ポリエン型の天然物共役分子が巨大な三次の非線形性を有することは第三高調波発生 (THG) 等によって既に知られている (Hermann and Ducuing, 1974)。我々もまた、レチナールとその誘導体の

表 2-5. レチナール誘導体の吸収ピークエネルギーと非線形光学定数、および分散を規格化した非線形光学定数。

	Absorption peak (eV)	$\mu_0\beta$ ( $10^{-48}$ esu)	$\mu_0\beta$ (normalized)
24 	3.25	230	97
25 	2.88	1500 (1700)	
26 	2.70	1300 (1500)	
27 	2.58	1400 (3500)	

$\chi^{(3)}$  値を縮退四波混合で測定し、共鳴領域において  $10^{-8} \sim 10^{-7}$  (esu) のオーダーであることを示した (第 3 章参照) (Kawabe et al., 1989; Ikeda et al., 1989; Sakai et al., 1990)。二次の非線形性については LB 膜試料についてレチナールの SHG が測定された例がある (Huang et al., 1988)。本論文においては、レチナール及び誘導体の EFISHG の結果を示す。表 2-5 に示された天然物レチナール 24 とそれ以外の誘導体とを比較することによって、置換基を共役鎖の一方に結合することで、励起エネルギーはレチナール 24 に比べて 0.4~0.6 (eV) 低くなり、非線形性も大きく増強されている事がわかる。

大きな分子系における EFISHG の場合、しばしば式 (2-1) に現れる三次の項を考慮する必要がある。そこで、式 (2-1) における二次の部分と、三次の項  $\gamma$  のうち支配的成分である  $\gamma_{xxxx}/5$  を比較してみる。Hermann ら (1974) はレチナールそのもの (24) の  $\gamma$  が  $1.3 \times 10^{-34}$  esu であることを THG 法によって決定した。一方 24 の  $\mu_0 \beta / 5kT + \gamma$  は  $1.1 \times 10^{-33}$  (表 2-5) であることから、EFISHG 信号への主要な寄与は二次の効果によるものであることがわかる。

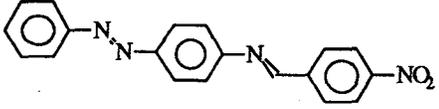
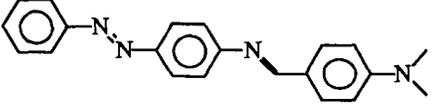
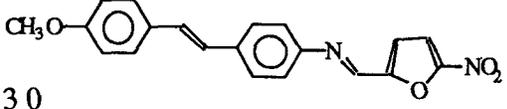
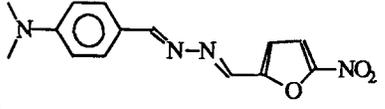
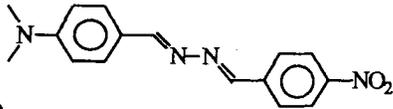
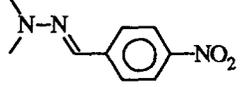
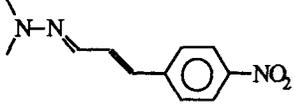
この一連の化合物は本章において最大の NLO 係数を有し、これまでに開発された NLO 物質の中でも最も非線形性の大きい低分子化合物の一つに数えられる。しかし、もちろん可視域に広い吸収を有するため (次章、図 3-2 参照) 応用の範囲は制限される。

ここで用いられたレチナール誘導体は全てドナー及びアクセプタの一方しか含まないにもかかわらず、非常に大きな非線形性を有している。これは、やはり同程度の長さの共役長とドナーを有するシッフ塩基化合物 29 (次小節) などと比べても際だっている。最近理論的にも、炭素-炭素二重結合の非線形性における優位性が示されているが、本研究における実験結果もそのことを支持している (Morley et al., 1987a など)。

#### 2-4-6. シッフ塩基化合物

前小節では天然物から長い共役鎖を有する化合物を得たが、もちろん人工的に得ることも可能である。一般に炭素のみからなる二重結合を伸長する反応に比べてへ

表 2-6. シッフ塩基化合物の吸収ピークエネルギーと非線形光学定数、および分散を規格化した非線形光学定数。

	Absorption peak (eV)	$\mu_0\beta$ ( $10^{-48}$ esu)	$\mu_0\beta$ (normalized)
28	 3.26	230 (65)	
29	 3.02	450	155
30	 2.88	640 (310)	
31	 2.73	1400 (1400)	
32	 3.10	370 (240)	
33	 3.06	440	158
34	 2.95	1100 (190)	

テロ原子を含んだ共役結合の方が合成が容易である。本小節ではシッフ塩基を含む化合物の結果について述べる。

種々の共役系における非線形性能を比較することは、非線形光学材料を設計するにあたっては意味のあることである。これはまた、無限に長い共役鎖を持つ導電性

高分子がその種類によって NLO 性能が大きく違うことの原因を知るためにも役立つであろう。表 2-6 に、我々の研究室で合成された、幾つかのシッフ塩基化合物を示す。それらの構造には、炭素二重結合のほか、ベンゼン環、フラン環、アゾ結合などが含まれる。

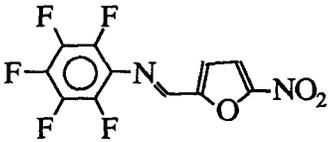
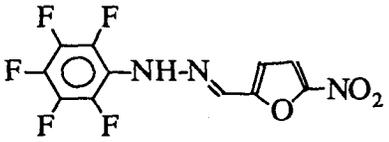
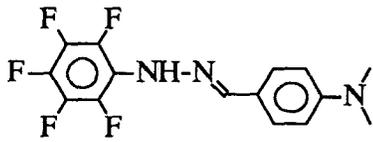
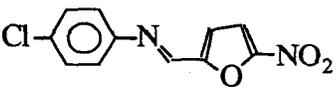
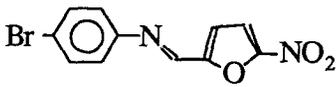
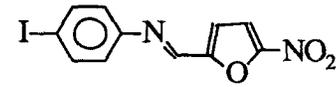
完全に対応する化合物を合成したわけではないので、通常二重結合を有する分子とシッフ塩基化合物の直接的な比較は出来ない。化合物 28 と 29 は、ドナーかアクセプタの一方を有するのみであるが、吸収ピークエネルギーが小さいことから、すくなくともシッフ塩基二重結合が共役に寄与していることがわかる。しかしながら、レチナール化合物 26 などと比較すると炭素-炭素よりもその寄与は小さい。

図 1-9 (次節) における 29 と 33 の位置などから、両者の NLO 係数は 2-4-1 節に示したニトロ化合物に匹敵していることがわかる。31 と 32 を比較するとフラン環はベンゼン環に比べて NLO 効果への寄与が大きく、これまでの導電性高分子における THG の結果などをもふまえて考察すると、芳香族性の少ない二重結合の方が、分子の非線形性を増大するためには適していると言える。すなわち典型的な二種の高分子としてポリアセチレンとポリ-*p*-フェニレンビニレンのいくつかの実験結果を比較すると前者の  $\chi^{(3)} \sim 10^{-9}$  esu は後者の  $\chi^{(3)} = 5 \times 10^{-11}$  esu よりも 1~2 桁大きいことから、二次元的なフェニル環より線型的な二重結合の方がより大きな非線形性を示している事がわかる (Fann et al., 1989; Kaino et al., 1989)。また、分子軌道法により種々の共役系における非線形性の計算結果も、やはり同様の傾向を示唆している (Morley et al., 1987a)。本研究における結果もその仮説を支持している。

#### 2-4-7. ハロゲン置換化合物

Levine と Bethea (1975) は、ベンゼン環上の水素と置換されたハロゲン原子が光学的非線形性を誘起し、重いハロゲンほど非線形性に寄与することを示した。我々は、ハロゲン置換されたベンゼン環と、反対側にニトロ及びジメチルアミノ基を有するシッフ塩基化合物を合成した。表 2-7 の結果もまた、重いハロゲンほど大

表 2-7. ハロゲン置換化合物の吸収ピークエネルギーと非線形光学定数、および分散を規格化した非線形光学定数。

		Absorption peak (eV)	$\mu_0\beta$ ( $10^{-48}$ esu)	$\mu_0\beta$ (normalized)
<u>35</u>		3.54	25	13
<u>36</u>		2.95	200	63
<u>37</u>		3.49	55	27
<u>38</u>		3.31	55	24
<u>39</u>		3.26	80	34
<u>40</u>		3.22	90	37

きな非線形性を誘起することを示すが(38~40)、その違いはそれほど顕著ではなく  $\mu_0\beta$  の値も通常のシッフ塩基化合物に比べると非常に小さい。化合物 35~37 においては、フェニル環の全ての水素原子はフッ素に置き変っているが、非線形性に対する著しい効果はない。

表 2-8. 縮合環化合物の吸収ピークエネルギーと非線形光学定数、および分散を規格化した非線形光学定数。

	Absorption peak (eV)	$\mu_0\beta$ ( $10^{-48}$ esu)	$\mu_0\beta$ (normalized)
41	2.88	100 (75)	
42	2.99	95 (80)	
43	2.79	260 (210)	
44	2.82	740 (390)	
45	2.64	370 (390)	
46	3.26	470 (300)	
47	3.02	820 (410)	

## 2-4-8. 縮合環化合物

縮合環化合物は光物性の研究対象となった有機化合物の中では最も理解の進んだ系であるが、その非線形光学的性質についてはわずかにフタロシアニン系の材料の THG や、アントラセンの非線形反射率の研究が行われている程度である (Ho et al., 1987; Kuwata, 1987)。縮合環に存在する多くの  $\pi$ -電子が二次の非線形性にどのような影響を与えるかはほとんど知られていない。そこで、本研究においてはアントラセン、ピレン、及びフルオレノン Schiff 塩基化合物の一端に結合させて、その非線形性を測定した。表 2-8 に示された 43 と 45 より、ピレンの方がアントラセンよりも NLO 効果に寄与することがわかる。フルオレノン環もまたピレンと同程度の効果を有している。他の系列の化合物と比較することによって縮合環の効果を見ることが出来る。28 と 44 の分子構造の半分は同じであり、残りの半分はそれぞれアゾベンゼンとピレンから成り立っている。化合物 44 は 28 の二倍大きい非線形定数を有しているが、これはアゾベンゼンとピレンの違いによるものである。この小節に示した他の化合物もかなり大きな NLO 効果を示している。したがって、縮合環化合物もまた、NLO 素子への応用の候補と言えるが、これらはいずれも長い吸収波長と広い吸収幅を有するので、使用可能な領域はおのずから限られるであろう。

ただし、この系列の化合物は分子の形が一次元的でないため、二次及び三次の非線形性のうちどちらが支配的であるか明かではなく、詳細は今後の研究に待つ必要がある。

## 2-5. 考察：二準位モデルによる解釈

さて、以上 8 系列の化合物群における二次の非線形効果について実験結果と簡単な考察を述べてきた。将来的により高性能な材料を開発するための指針を得るためには、さらに原理的な点から考察を行う必要がある。一つの方法は、量子化学的計算によって非線形光学定数を求め、非線形性に最も寄与する過程や準位の物理的意味を考察することであろうが、分子の大きさと共に計算量が著しく増大するため本研究で取り扱ったような大きな分子に対して適用することは必ずしも現実的ではな

い。そこで、本節においては第1節と補遺Bに述べた最も簡単な二準位モデルに基づいて考察する。式(2-4)に記したように二次の非線形光学定数は遷移の双極子モーメント（以下  $x$  で表す）、励起状態と基底状態における永久双極子モーメント

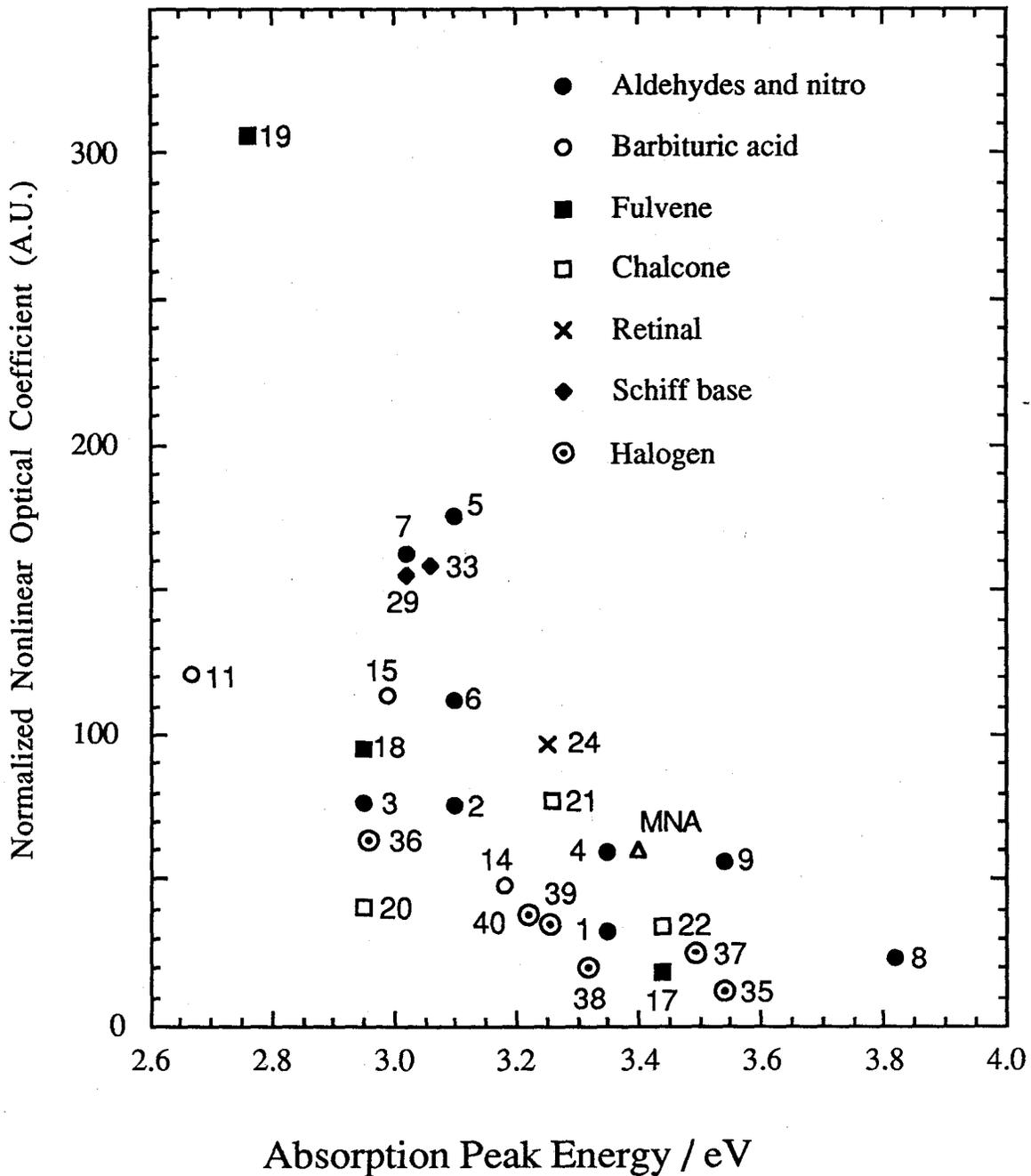


図 2-9. 規格化された非線形光学定数と吸収極大エネルギーの相関。本章で検討した全ての化合物について示す。右上方にあるもの程二次の非線形材料としては好ましい。

の差 (以下  $\Delta x$ )、及び分散の係数によって書き表せる。また、分散の係数を規格化した  $\mu_0 \beta_{\omega=0}$  は  $x^2 \Delta x \mu_0 / \omega_0^2$  に比例する。 $\omega_0$  は両状態のエネルギー差である。分散ファクタによって規格化された「本質的な」非線形性である  $\mu_0 \beta_{\omega=0}$  値と吸収エネルギーを図 2-9 にプロットした。典型的な化合物である MNA を同時に参照用としてプロットしている。ここでは、 $\beta$  が虚数部を持たない分子のみを選んでいいる。なぜなら、強い共鳴領域では式 (2-4) で無視した緩和の影響が無視しえなくなり、分散のファクタによる規格化が不適當になるからである。大体において長い吸収長を有する化合物の非線形性が大きいという粗い傾向がみられる。三次の非線形性に関しては、実際にこの様な傾向が有機材料に限らず誘電体から半導体に至る広い範囲の材料 ( $E_g = 1 \sim 10$  eV) に存在し  $\chi^{(3)} \sim 1/E_g^4$  の関係があることが指摘されている (Hutchings et al., 1992)。二次の非線形性の場合、 $\mu_0 \beta_{\omega=0}$  の分母に  $\omega_0^2$  を含んでいる。しかしながら  $\mu_0 \beta_{\omega=0}$  が  $\omega_0^2$  に反比例しているわけではないことは図 2-10 にプロットされた  $\mu_0 \beta_{\omega=0} \times \omega_0^2 = x^2 \Delta x \mu_0$  においても同様の傾向が存在していることから明かである。残る要因は  $x^2$  と  $\Delta x$  と  $\mu_0$  である。 $x^2$  は遷移の双極

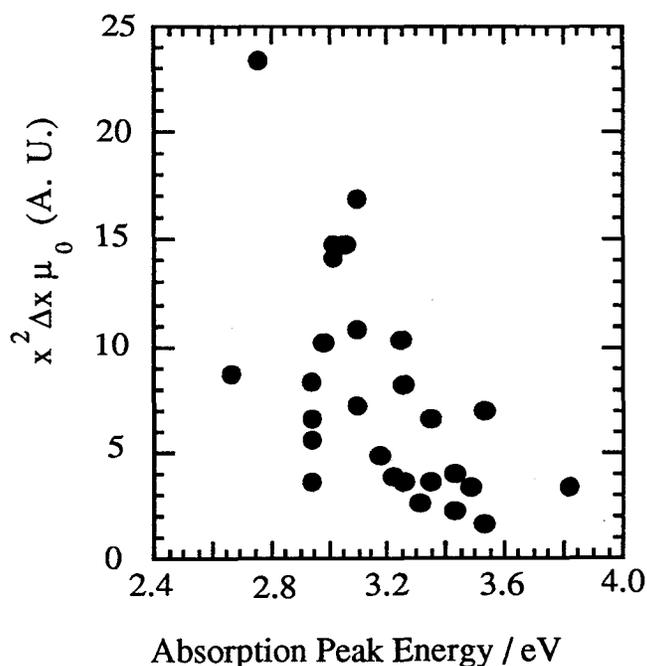


図 2-10. 吸収ピーク波長と  $x^2 \Delta x \mu_0$  の相関。この場合も図 1-9 ( $\omega_0$  vs.  $\mu_0 \beta$ ) と同様の傾向が存在する。

子モーメントの自乗で吸光度に比例する。すなわち光と物質の相互作用の強さを意味している。 $\Delta x$  は励起状態と基底状態の永久双極子モーメントの差であるから、摂動（すなわち光電界）がかかったときの分子内の電荷の移動を意味している。 $\mu_0$  は基底状態の永久双極子モーメントであり、分子内の電荷の分離の度合を示している。これらのうち  $x^2$  に関しては吸収スペクトルから推定することが可能である。以下簡単に述べると、まず線形分極率を補遺 B に詳述した方法と同様の手段で導き出す。すなわち、

$$\alpha \propto \frac{x^2 \omega_0}{\omega^2 - \omega_0^2} \quad (2-13)$$

であり、非共鳴の極限における値  $\alpha_{\omega=0}$  は  $x^2/\omega_0$  に比例する。式 (2-13) は  $\omega = \omega_0$  で発散するが、実際の吸収スペクトルと対照するために、緩和定数  $\Gamma$  を考慮し回転波近似を用いると  $\alpha$  は次のように書ける。ただし、ここでいう緩和定数は実際に観測される吸収スペクトルのピーク幅を意味している。

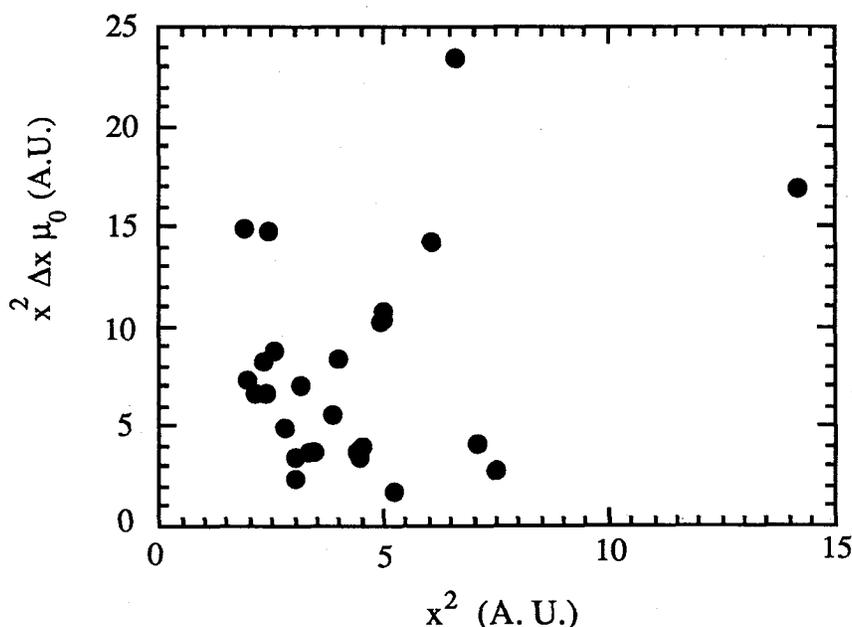


図 2-11a.  $x^2$  と  $x^2 \Delta x \mu_0$  の相関

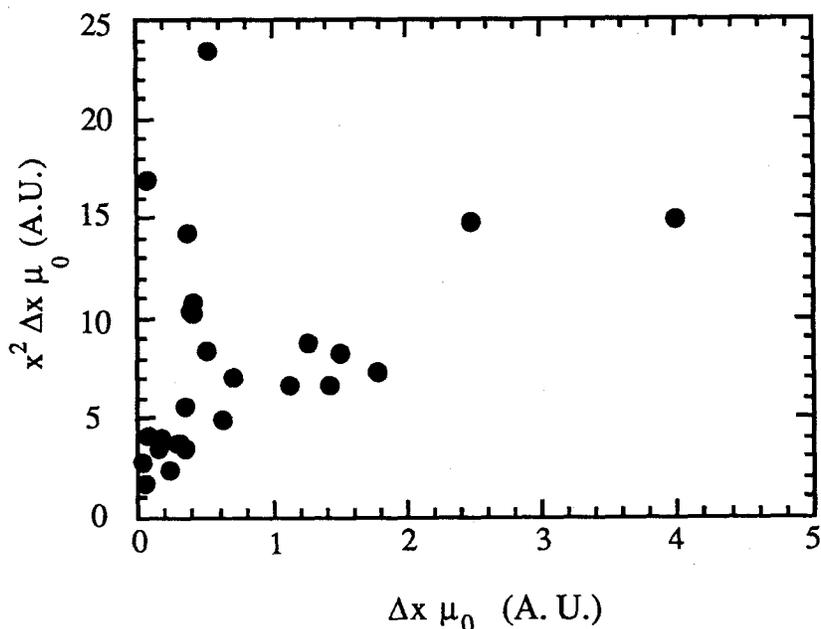


図 2-11b.  $\Delta x \mu_0$  と  $x^2 \Delta x \mu_0$  の相関

$$\alpha = \frac{x^2 \omega_0}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \quad (2-14)$$

したがって、吸収ピークにおける吸光度は  $x^2 \omega_0 / \Gamma^2$  と書ける。吸収スペクトル幅から  $\Gamma$  を求め、得られた  $x^2$  を横軸にして  $x^2 \Delta x \mu_0$  をプロットしたのが図 2-11a である。図からわかるように両者の間には相関がない、すなわち二次の非線形性は光と物質の相互作用の強さを直接には反映していないことを意味している。

次に分子内の電荷の移動と分離、すなわち  $\Delta x \mu_0$  を考えよう。 $\Delta x$  と  $\mu_0$  の直接の測定は行っていないので、二次の非線形光学定数と吸収スペクトルから求められた値を用いて導いた  $\Delta x \mu_0$  と  $x^2 \Delta x \mu_0$  の関係を図 2-11b を示す。この間にも相関があるとは言い難い。すなわち、 $\Delta x \mu_0$  の大きさにかかわらず非線形性の大きい化合物が存在している。ただし  $\Delta x \mu_0$  の大きい化合物は皆非線形性も大きい、 $x^2$  の大きいものについては必ずしも非線形性が大きくないことに注意すると、分子の二次の非線形性を増強するには分子内の電荷移動がより重要であることを示唆している。しかしながら、これまでの議論はあくまで二準位モデルの仮定の上で行っており、また  $\Delta x \mu_0$  は実測したわけではないのでこれ以上個別の化合物について議論

することは難しい。

## 2-6. 工学的応用の可能性

新しい物質を開発するためには、どのような分子構造が光学的非線形性に寄与するかを明かにすることが重要である。前節までにおいて、われわれは、六員のバルビツール環、フルベン環、非芳香族性二重結合、ヘテロ原子を含んだ二重結合、及び縮合環などが、NLO 定数の向上に寄与することを示した。

一般に前節の図 2-9 の右かつ上にある物質が応用に適している。本論文に示したもののうちでは、アルデヒド及びニトロ化合物、フルベン誘導体、シッフ塩基化合物がこの要請を満たしている。

異なった応用には異なった材料が要求される。二次の非線形光学における二つの主要な応用は SHG と EO であるが、SHG は青及び緑の波長域の透明性が求められるが、EO における利用では用いる波長での透明性のみが問題になる。従って本論文に示した化合物のうちでは、SHG 素子にはニトロ化合物が最適であり、シッフ塩基化合物、フルベン誘導体がこれに次ぐ。アルデヒドの NLO 定数の値はそれほど大きくはないが、吸収極大波長が短いことを考慮すれば、この系列の化合物において他のドナー・アクセプタの組み合わせを探索することは興味のある事である。一方、EO 素子の場合には、光通信で用いられる近赤外波長域で透明であるかぎり、非線形性が大きければ大きいほど良い。本章に示した全ての化合物はこの透明性の条件を満たしているので、NLO 定数の絶対値が最も重要である。したがって、バルビツール酸誘導体やレチナール誘導体が最も好都合である。

もちろん、この評価は分子自体に関するものであり、結晶状態での利用については言及できない。しかし何度も述べるようだが、これらの分子を高分子中に分散し配向して利用する場合には、本章において示した値がそのまま分子の良否の判断材料となりうる。

材料の実用化のためには、その性能ばかりでなく長期にわたる安定性の有無が問われる。色素分子の劣化を引き起こす原因は光と熱である。もちろん、不純物や空間電荷などの影響も否定できないだろうが、これらは製造や精製の過程で取り除く

ことが原理的には可能である。これに対して熱励起や光励起による劣化はより本質的に内在するものである。

熱励起は物質が有限温度にある限り常に一定の割合の分子が励起状態に存在し、それが外部からなんらかの擾乱を受けて電子を放出することによって劣化が進むものと考えられる。励起の起こる確率は励起状態のエネルギーによって決まる。したがって、励起エネルギーの小さいもの、すなわち色の濃いものほど劣化し易いという推論は大体において正しい。(例えばレーザ用近赤外色素の劣化が早いことなどからもわかる。)しかしながら劣化は励起された電子がなんらかの原因で放出され、さらにその電子が他の分子の共有結合になんらかの作用を行う過程を経て進むものである。したがって、物質内の電荷の移動を制御することなどからなんらかの指針が得られるのではないかと考えられる。しかしながらこのような劣化のプロセスは必ずしも明かでない部分が多く、有機光デバイスにおける今後の研究課題として残されているとあってよい。一例を挙げるならば似たようなレーザ色素でもものによって劣化の速度に大きな違いがある。その原因を究明することなどから何らかの手がかりが得られるのではないだろうか。

二次の非線形プロセスには光の実励起は関与していないので、実際に劣化に関与するのはバックグラウンドの吸収と二光子吸収である。実際にデバイスとして使用するときはこれらの吸収を完全になくすことは不可能であるが、吸収ピークの線幅の狭い、すなわち不均一広がり小さい材料を用いることによってこのような吸収を低減することが可能である。また、実際の吸収が起こっても、光自体の損失につながらない程度なら先に述べたようなその後のプロセスがより重要である。

## 2-7. 結語

以下に、本章において得られた知見をまとめる。

(1) アルデヒド及びニトロ化合物：9種の化合物における測定結果より、強いドナー、強いアクセプタ、長い共役鎖を有する分子ほど大きな非線形性を有すると共に、同じ傾向が規格化された $\mu_0\beta$ 値においても見られ、この増強が共役効果に基づく本質的な非線形性に由来する事を示した。また、より優れた分子を設計するため

には、個々の置換基だけでなく、それらの適当な組み合わせを択ぶことが重要である事を明かにした。

(2) バルビツール酸誘導体：バルビツール環のカルコゲン原子がアクセプタとして非局在性と非線形性に寄与し、さらに硫黄は酸素よりも非線形性の増大に関して効果的であることが解った。また、六員のバルビツール環は五員の環に比べ非線形性により大きく寄与している事を示した。非線形光学定数はアルデヒドやニトロ化合物と同程度である。

(3) フルベン誘導体：ペンタフルベンは、炭素のみから構成されるにもかかわらず、アクセプタ効果を有し、 $\pi$ -電子系の電荷移動を引き起こす。この場合、光学的非線形性に対する共役長の効果は極めて顕著であった。

(4) レチナール誘導体：この一連の化合物は本章において最大の非線形光学定数を示し、これまでに開発された非線形光学物質の中でも、最も非線形性の大きい低分子化合物の一つであることを示した。しかし、可視域に大きな吸収があるために応用の範囲が限られる。

(5) シッフ塩基化合物：シッフ塩基二重結合も炭素 - 炭素二重結合と同様に共役と非線形性に寄与していることを示した。フラン環はベンゼン環に比べて非線形光学効果への寄与が大きいことが解った。芳香族性の小さい共役鎖の方が非線形性には効果的であることを示唆している。

(6) 縮合環化合物：この系列の分子もかなり大きな NLO 効果を示している。しかし、これらは通常長い吸収波長と広い吸収幅を有するので、使用可能な領域は限られる。

(7) これらの化合物による応用を考えた場合、SHG 素子にはニトロ化合物とシッフ塩基化合物、EO 素子にはバルビツール酸系化合物、レチナール誘導体が適していることがわかる。

(8) 二準位モデルによって以上の実験結果を解釈した結果、二次の非線形性を増強する要因としては、分子内の電荷移動が特に重要であることを確認した。

参考文献

- Barzoukas, M., Josse, D., Zyss, J., Gordon, P., and Morley, J. O. (1989). *Chem. Phys.* **139**, 359.
- Bloembergen, N. (1965) "Nonlinear Optics" Benjamin, Reading.
- Chemla, D. S., and Zyss, J. eds. (1987). "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals" Academic Press, Orlando
- Dulcic, A., and Flytzanis, C. (1978). *Opt. Commun.* **25**, 402.
- Fann, W. S., Benson, S., Madey, J. M. J., Etemad, S., Baker, G. L., and Kajzar, F. (1989). *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1492.
- Fichou, D., Watanabe, T., Takeda, T., Miyata, S., Goto, Y., and Nakayama Y. (1988). *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **27**, L429.
- Hermann, J. P., and Ducuing, J. (1974) *J. Appl. Phys.* **45**, 5100.
- Ho, Z. Z., Ju, C. Y., and Hetherington, W. M. III (1987). *J. Appl. Phys.* **62**, 716.
- Huang, J., Lewis, A., and Rasing, Th. (1988) *J. Phys. Chem.* **92**, 1756.
- Hutchings, D. C., Sheik-Bahae, M., Hagan, D. J., and van Stryland, E. W. (1992). *Opt. and Quantum Electron.* **24**, 1.
- Ikeda, H., Kawabe, Y., Sakai, T., and Kawasaki, K. (1989) *Chem. Phys. Lett.* **157**, 576.
- Ikeda, H., Kawabe, Y., Sakai, T., and Kawasaki, K. (1989) *Chem. Lett.* 1285.
- Jerphagnon, J., and Kurtz. K. (1970). *J. Appl. Phys.* **41**, 1667.
- Kaino, T., Kobayashi, H., Kubodera, K., Kurihara, T., Saito, S., Tsutsui, T., and Tokito, S. (1989). *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1619.
- Kajzar, F., Ledoux, I., and Zyss, J. (1987). *Phys. Rev. A* **36**, 2210.
- Kawabe, Y., Ikeda, H., Sakai, T., and Kawasaki, K. (1989). in "Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors" (ed. Kobayashi, T.) Springer-Verlag, Berlin.

- Kitaoka, Y., Sasaki, T., Nakai, S., and Goto, Y. (1991). *Appl. Phys. Lett.* **59**, 19.
- Kuwata, M. (1987). *J. Lumin.* **38**, 247.
- Lalama, S. J., and Garito, A. F. (1979). *Phys. Rev. A* **20**, 1179.
- Levine, B. F. (1976). *Chem. Phys. Lett.* **37**, 516.
- Levine, B. F., and Bethea, C. G. (1975). *J. Chem. Phys.* **63**, 2666.
- Levine, B. F., and Bethea, C. G. (1978). *J. Chem. Phys.* **69**, 5240.
- Meredith, G. R. (1981). *Phys. Rev. B* **24**, 5522.
- Meyers, F., Bredas, J. L., and Zyss., J. (1992). *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 2914.
- Morley, J. O., Docherty, V. J., and Pugh, D. (1987a). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1351.
- Morley, J. O., Docherty, V. J., and Pugh, D. (1987b). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1361.
- 中川徹、小柳義夫 (1982) 「最小自乗法による実験データ解析」東京大学出版会、東京
- Oudar, J. L. (1977). *J. Chem. Phys.* **67**, 446.
- Oudar, J. L., and LePerson, H. (1975). *Opt. Commun.* **15**, 258.
- Sakai, T., Kawabe, Y., Ikeda, H., and Kawasaki, K. (1990). *Appl. Phys. Lett.* **56**, 411.
- Shen, Y. R., (1984). "The Principles of Nonlinear Optics" Wiley, New York
- Singer, K. D., and Garito, A. F. (1981). *J. Chem. Phys.* **75**, 3572.
- Teng, C. C., and Garito, A. F. (1983). *Phys. Rev. B* **28**, 6766.



# 第 3 章 レチナール誘導体のインコヒーレント光を用いた縮退四波混合

## 3-1. 緒言

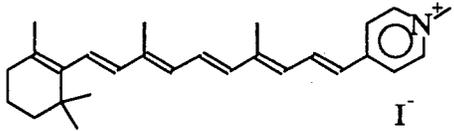
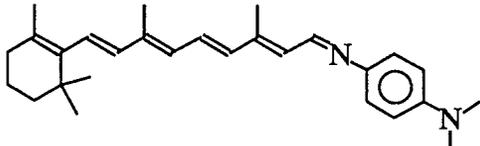
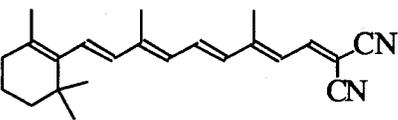
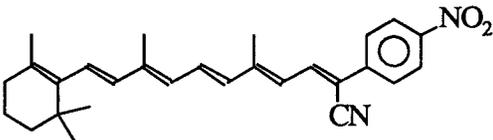
第 1 章において簡単に述べたように、三次の光学的非線形性は関与する物理的過程の違いによってしばしばその性質、すなわち定数の大きさや応答速度に大きな違いを生ずる。同じく電子的な励起準位が関与する場合でも、実励起が存在するか否かによって非線形光学定数とその応答速度は大きく異なる。実励起によって光学定数が変化するということは、励起された分子の誘電率が基底状態のそれとは異なっているため、その違いが巨視的な光学定数の変化として現れるものとして理解される。したがって、変化は励起された分子が基底状態以外の状態にとどまる限り継続する。一方、仮想励起の場合を量子論的に考察すれば、光電界による摂動によって基底状態と励起状態との間に混合が起こり、混合した励起状態の分だけ誘電率が変化すると考えられる。したがって、その変化は摂動がかかっている間のみ存在しているわけであるから応答は瞬時である。この二つの過程による非線形応答の違いを明確にすることは、今後の応用や素子の設計を考えるに際しても極めて重要である。

これまで、有機材料の三次の非線形性は主として第三高調波によって研究されることが多かった。この過程は実励起を伴っていないため、得られる非線形光学定数は一般に非常に小さく、その結果三次の有機非線形光学材料全体について、その実用可能性を疑問視する向きもないではない。しかし、実際に三次の非線形素子への応用を考えた場合重要なのは高調波の発生ではなく光による光学定数の変化であるから、それを直接測定する必要がある。

縮退四波混合 (Degenerate Four Wave Mixing, DFWM) は三次の光学的非線形性を評価する上で有用な方法である (Fisher, 1983)。最近、近赤外色素 (Maloney and Blau, 1987; Maloney et al., 1988) や共役高分子 (Rao et al., 1986; Zhao et al., 1988) が共鳴領域で巨大かつ高速の三次の非線形性を有するこ

とが、超短パルスレーザーを用いたDFWMによって見いだされている。一方、量子エレクトロニクス分野では超高速現象の測定手段として、各種の縮退四波混合が用いられ横（位相）緩和時間  $T_2$ 、及び縦（ポピュレーション）緩和時間  $T_1$ （すなわち、応答速度）の測定が有機材料においても試みられてきた (Yajima and Taira, 1979 など)。またその関連でインコヒーレント光を用いた高速現象の測定法が主として日本において活発に研究され、時間分解能がパルス幅ではなく、それよりも短い光源の相関時間によって決定されることから、多くの関心を集めている (Morita and Yajima, 1984; Tomita and Matsuoka, 1986; Morita et al., 1987; Kurokawa et al., 1987; Kobayashi et al., 1988)。この方法は、必ずしも非線形光学定数の測定法として用いられてきたわけではないが、第1章第2節に述べたように、やはり三次の非線形光学効果である縮退四波混合によって位相共役波を発生させることができ、逆にその強度から  $\chi^{(3)}$  値を知ることができる。本研究においてはインコヒーレント光を用いたDFWMによる、レチナール誘導体の非線形光学定

表 3-1. レチナール誘導体の分子構造、吸収最大エネルギー、および微視的な三次の非線形光学定数。

	Absorption peak (eV)	$\gamma$ (esu)
1 	2.64	$5.2 \times 10^{-30}$
2 	2.82	$6.5 \times 10^{-31}$
3 	2.64	$1.8 \times 10^{-30}$
4 	2.58	$1.5 \times 10^{-29}$

数の大きさとその応答特性の測定法と実験結果について詳述する。ここで言うインコヒーレントとは、光電界の自己相関時間がパルス幅よりも十分短いことを言う。

試料として用いたレチナール誘導体 (表 3-1) は構造式からも解るように、長鎖ポリエンの一端に置換基を導入した形をしている。通常のポリエンについては早くに Hermann と Ducuing (1974) が第三高調波を測定し、二重結合の数の増加によって三次の非線形分極率が飛躍的に増大することを見いだしている。この増大の原因は分子鎖内における  $\pi$ -電子の非局在化によるとされている。したがって、芳香族分子において報告されているように、アクセプタ基またはドナー基を導入すると、極性基の誘導効果や電荷移動効果によって光学的非線形性の一層の増大が起こるものと期待される (Chemla and Zyss, 1987)。我々は、本論文の第 2 章に記したように、レチナールの共役鎖の末端をドナー基もしくはアクセプタ基で置換し、それら新しい化合物の非線形光学的性質を電界誘起第二高調波発生によって検討した結果、非線形性がもとのレチナールよりも一桁程度増大することを見いだした (Ikeda et al., 1989; Kawabe et al., 1989)。したがって、レチナール誘導体の三次の光学的非線形性もまた、置換基の効果によって増大することが期待される。

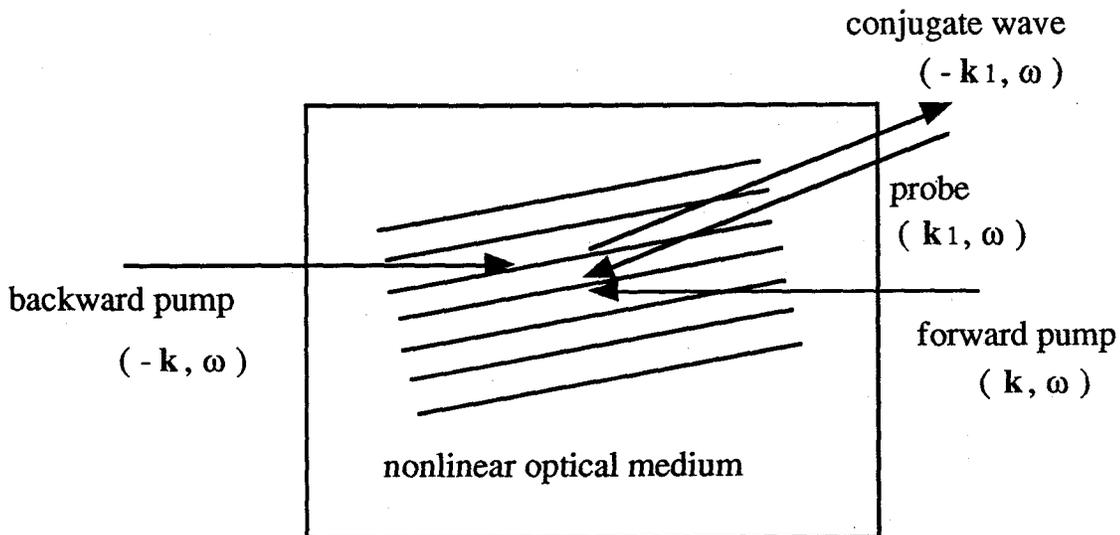


図 3-1. 縮退四波混合 (位相共役波発生) の概念図。f-ポンプ光とプローブ光によって形成された動的回折格子によって b-ポンプ光が回折されて位相共役波となる。

本章においては、時間的にインコヒーレントな光を用いた時間遅延 DFWM によるレチナール誘導体の光学的非線形性の大きさと応答速度について述べ、その置換基の効果と共鳴の与える影響について論ずる。

### 3-2. 縮退四波混合の概要

第 1 章において簡単に述べたようにここで用いる縮退四波混合は  $(\omega, \mathbf{k})$ 、 $(\omega, -\mathbf{k})$ 、 $(\omega, \mathbf{k}_1)$  の光を入射した時に  $(\omega, -\mathbf{k}_1)$  の信号光が生ずる現象を言う。この現象はまたホログラフィーとの類推から動的回折格子による光の回折としてとらえることもできる。すなわち、図 3-1 に示すように f (forward)-ポンプ光とプローブ光の干渉によって回折格子が形成され、b (backward)-ポンプ光がプローブ光と逆方向に回折されて位相共役光として観測される。逆に、b-ポンプ光とプローブ光による回折格子により、f-ポンプ光が回折される過程も同時に起こる。また、回折格子は形成しないが f, b-ポンプ光によって生じた定在波によってプローブ光が反射される過程も存在する。すなわち、式で表すと、

$$P_{NL} = \frac{1}{2} \left[ A(\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_p^*) \mathbf{E}_2 + B(\mathbf{E}_2 \cdot \mathbf{E}_p^*) \mathbf{E}_1 + C(\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2) \mathbf{E}_p^* \right] + \text{c.c.} \quad (3-1)$$

である (Pepper and Yariv, 1983)。第一項、第二項は回折格子による効果であり、第三項は定在波による項である。さて、ここで回折格子が形成されるには二つの光が同時に存在するばかりでなく、偏光方向が直交せず、関与する光の振幅変動の間に相関が存在しなければならない。(3-1) 式より解るように、全ての光の偏光が同じ向きであれば、三つの項の全てが寄与する。その際、一、二項の回折格子を形成する要因としては電子励起によるもの、熱 (温度変化) によるもの、音波によるものなどさまざまな過程が寄与する。インコヒーレントな光を用いる場合でも、ポンプとプローブの間に相関が存在していれば同様に回折格子が生成される。特にパルス幅が ns 以上であるときは熱的回折格子の効果が支配的となるので、 $\chi^{(3)}$  の高速成分のみを分離することは不可能になる。したがって、それを避けるためには第一、二項の影響が入らないように、ポンプ光とプローブ光の偏光方向を直交させ

てやる必要がある。このときは、両者の間の干渉が無くなるので第三項のみが信号に寄与する。また、実験上もポンプ光の散乱を偏光板によって除くことができるので S/N 比を向上させる上でも効果がある。

さて、これまでは材料に  $\chi^{(3)}$  が存在することを前提として話を進めてきた。現象論的な記述としてはこれで十分であるが、実際に実験結果と物理量の相関を考察するためには必ずしも十分ではない。そこで、前章及び補遺 B に述べたような量子論的記述が必要となってくる。簡単のため二準位系を用いて考察する。二準位系において回転波近似のもとで求められた三次の非線形分極は次式のように書ける (Yajima and Taira, 1979; Mitsunaga and Brewer, 1985; Lavoine and Villaeys, 1986; Nakano and Sakai, 1991)。

$$-\frac{2i}{\hbar^3} \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \cdot e^{-\Gamma_2(t-t_3+t_2-t_1)} \cdot e^{-\Gamma_1(t_3-t_2)} \\ \cdot \left[ H_{ba}^*(t_3) H_{ba}(t_2) H_{ba}^*(t_1) \cdot e^{i\Delta(t-t_3+t_2-t_1)} \right. \\ \left. + H_{ba}^*(t_3) H_{ba}^*(t_2) H_{ba}(t_1) \cdot e^{i\Delta(t-t_3-t_2+t_1)} \right] \quad (3-2)$$

インコヒーレント光の場合はこの分極の絶対値の自乗の平均の時間積分が信号強度である。光電界の積の相関関数を相関時間  $\tau_c$  を用いて  $\exp(-t^2 / \tau_c^2)$  と仮定すると、b-ポンプ光が他と相関を持たず、プローブ光の f-ポンプ光に対する時間遅れを  $\tau$  とした場合、信号強度は次のように表される (Kobayashi et al., 1988)。

$$I(\tau) \propto 1 + \exp\left\{-2\left(\frac{\tau}{\tau_c}\right)^2\right\} \quad (T_1 \ll \tau_c \text{ の場合}) \quad (3-3a)$$

$$I(\tau) \propto 1 + 0.8 \frac{T_1}{\tau_c} \exp\left\{-2\left(\frac{\tau}{\tau_c}\right)^2\right\} + 1.4 \frac{\tau_c}{T_1} \exp\left\{-2\frac{\tau}{T_1}\right\} \\ (T_1 \gg \tau_c \text{ の場合}) \quad (3-3b)$$

前者は原点に対して対称であり、後者は非対称である。

ここで求められた三次の非線形分極には空間に関する変数は含まれていない。したがって、ここで記述した過程は、例えば原子一個に対しても存在する。すなわち、この計算に示されたような分極による放射は動的回折格子と直接の関連はない。もちろん、動的回折格子は分極の空間的な変化を表しており、その回折効率も屈折率の変化に依存するため何らかの比例関係は存在するであろうが、その間の定式化を厳密に行った例はないようである。今回は直交偏光の配置で行っているから問題はないが、平行配置で行う場合は空間的な広がりをもよく考慮する必要がある。

### 3-3. 実験

表 3-1 に示した4種のレチナール誘導体は全トランスレチナール (Eastmann Kodak) より Knoevenagel 反応によって合成した。但し、1 については通常のシッフ塩基合成法にしたがった。それらの構造式とジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液における吸収最大波長 ( $\lambda_{\max}$ ) は表 3-1 に示されている。また、これらのうち 1、3 に関する吸収スペクトルを図 3-2 に示す。

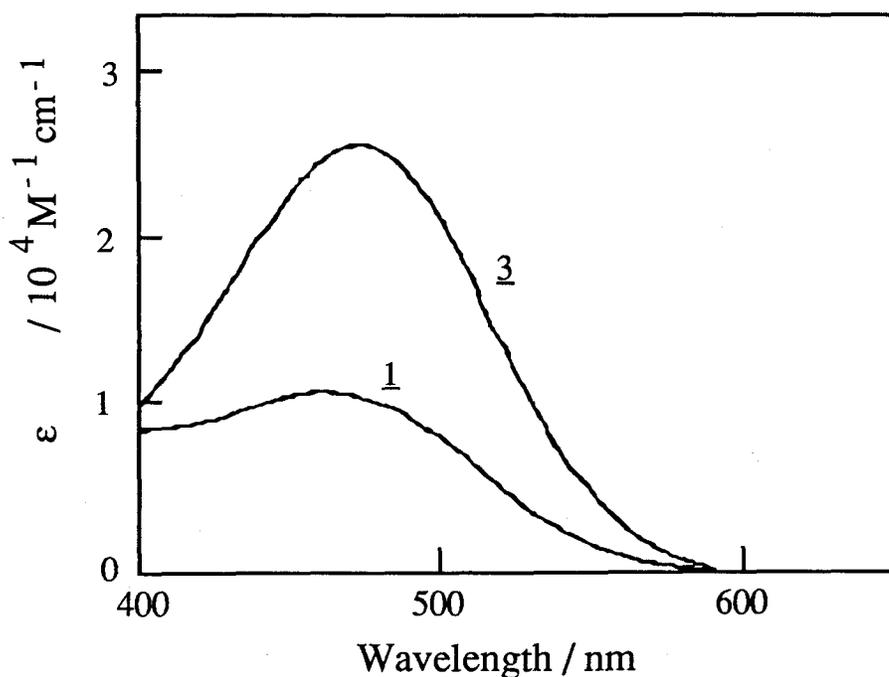


図 3-2. レチナール誘導体 1 及び 3 の吸収スペクトル。

DFWMの実験配置を図3-3に示す。インコヒーレントな光源として10 Hzで動作するQスイッチNd<sup>3+</sup>:YAGレーザー (Spectra Physics, Quanta-Ray, DCR-3D)の第二高調波(532 nm)を用いた。光源は二つのポンプ光( $I_{\text{pump}} \sim 100 \text{ MW/cm}^2$ )と一つのプローブ光( $I_{\text{probe}} \sim 3 \text{ MW/cm}^2$ )に分割される。二つのポンプ光のうちプローブ光と同じ方向から入射するものをf (forward)-ポンプ、それに対向して入射するものをb (backward)-ポンプと呼ぶことにする。パルス幅は6 ns, スペクトル幅は約30 GHzである。したがってスペクトル幅の逆数、すなわち相関時間( $\tau_c$ )は約30 psでありパルス幅よりもはるかに短いので、この光源はFourier限界から程遠いインコヒーレントなものであるといえる。ポンプ光は共に垂直方向に偏光しておりプローブ光の偏光面は $\lambda/2$ 板で変えられるようにした。それぞれのビームを偏光させるために、消光比 $10^{-5}$ のGlan-Thompsonプリズムを用いた。f-ポンプ光はプローブ光に対して遅延線路によって遅らせることができる。b-ポンプ光は他の二つのビームよりも約1 ns早く試料に到達しているので、

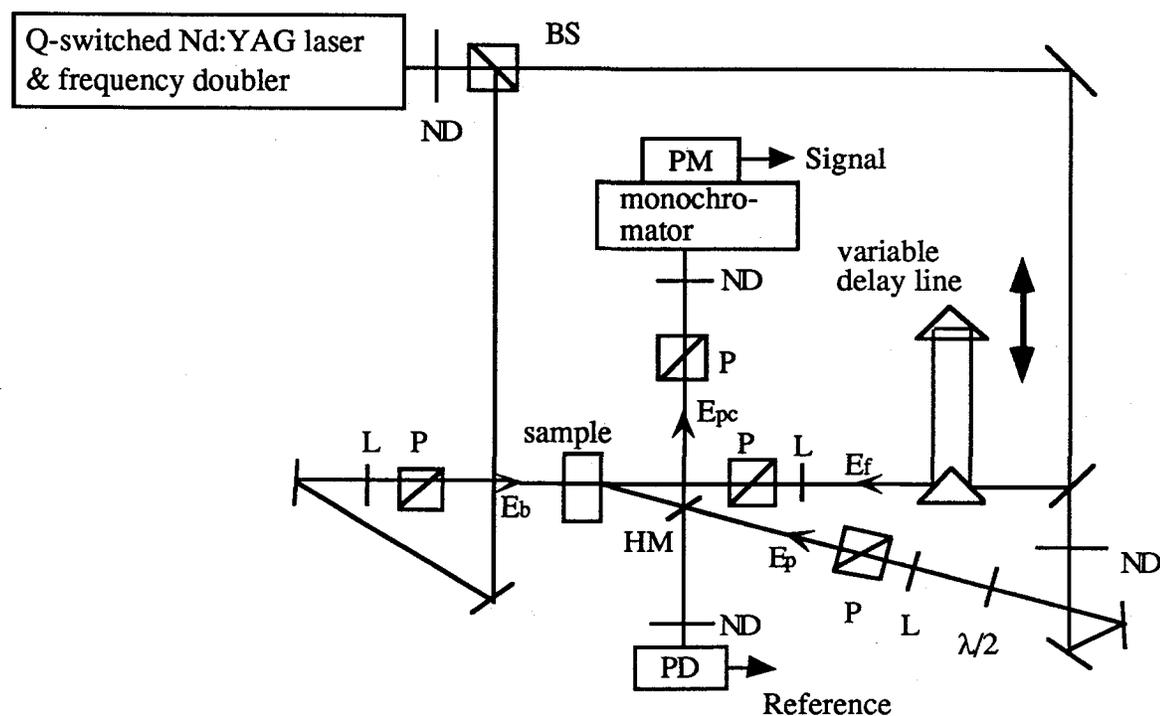


図3-3 . 縮退四波混合の実験装置のブロックダイヤグラム。略号は PM: 光電子増倍管、PD: フォトダイオード、BS: ビームスプリッター、P: 偏光板、ND: ND フィルター、L: レンズ、HM: ハーフミラー、 $\lambda/2$ :  $1/2$  波長板である。

他のビームとは相関を持たない。試料は DMSO に溶解し光路長 1 mm の石英セル中に置いた。全ての試料は実験を行った波長において吸収を有する。そこで試料の吸収長がセル厚と同程度、すなわち吸収係数  $\alpha$  が約  $10 \text{ cm}^{-1}$  になるよう、溶液の濃度を  $10^{-3} \text{ mol/l}$  内外に調整した。吸収スペクトルの形状は  $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ mol/l}$  の範囲で不変であることを確認した。さらに試料濃度を上げると吸収スペクトルの形状は著しく変化する（会合等による）。すなわち、実験を行った濃度範囲においては、分子の会合等が起こっていないことを示している。パルス幅が比較的に長いから、ポンプ光とプローブ光の偏光が平行であれば、熱的回折格子の効果が位相共役過程に大きく寄与する。純粋に電子的な過程による光学的非線形性を調べるには熱的效果を除くことが必要である。時間的空間的に重なり合った互いに直交する偏光の波動は、媒質中で分極方向に関する周期的変調を生ずるが強度分布は均一であることが良く知られているので、熱的回折格子の影響は図 3-3 に示したようにプローブビームの偏光方向が二つの対向するポンプビームの偏光方向と直交するように配置することで取り除くことが出来る (3-2 節参照) (Maloney and Blau, 1987; Kobayashi et al., 1988)。

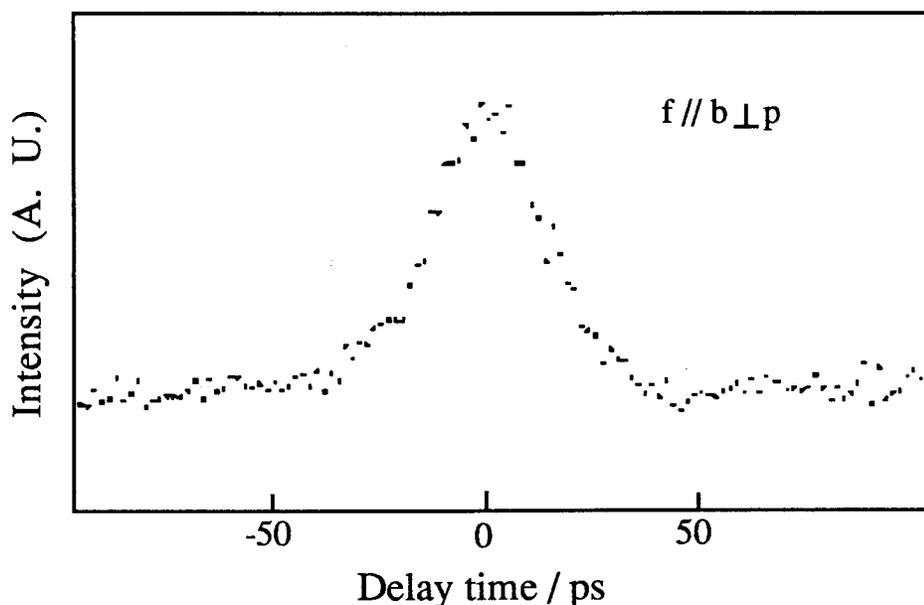


図 3-4. 縮退四波混合信号の遅延時間依存性。プローブ光の偏光がポンプ光と垂直な場合。

### 3-4. 結果

非線形過程の応答時間を調べるために、f-ポンプビームのプロープビームに対する遅延時間  $\tau$  に関する位相共役光強度の依存性  $I(\tau)$  を測定した (Kurokawa et al., 1987)。その一例として示す化合物 2 に関する結果を図3-4 に示す。この結果には非対称な成分 ((3-3b) 式の第三項) は観測されていないので (3-3a) 式で記述される条件に一致していることがわかる。コヒーレンス・スパイクの半値幅 (FWHM) は、ほぼ  $\tau_c \sim 30$  ps で理論と一致している。コヒーレンス・スパイクのバックグラウンドに対する比  $I(0)/I(\infty)$  は約 3 であり、理論的に予想される 2 と異なっている。しかし、同様のずれが最長の緩和時間が 2 ps である (Kurokawa et al., 1987) CS<sub>2</sub> においても、同じ実験条件下で観測されているので、この違いは必ずしも非線形光学過程における長寿命成分の存在を示しているわけではなく、原因は今のところ不明である。したがって、レチナール誘導体の DMSO 溶液中における緩和時間は 30 ps 未満であることが確認された。

つぎに、ポンプ光とプロープ光の偏光が平行である場合の信号強度を図 3-5 に示す。この場合は、比較的強い信号が観測されその反射率は  $6 \times 10^{-4}$  であった。信

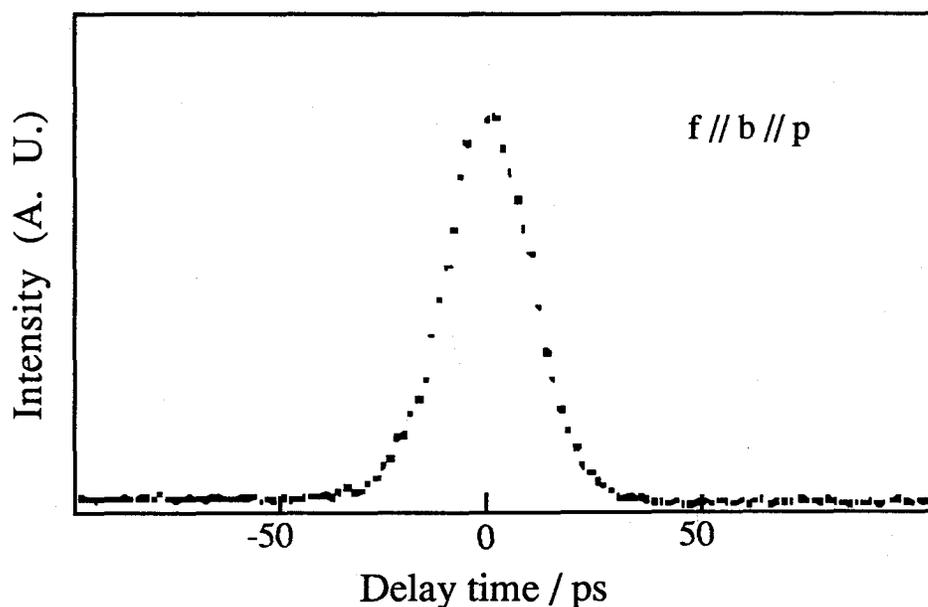


図 3-5. 縮退四波混合信号の遅延時間依存性。プロープ光の偏光がポンプ光と平行な場合。

号の主たる原因は実験波長における吸収によって生じた熱的回折格子であると考えられる。ピークの幅は 25 ps で、これはやはりレーザーの相関時間に相当する。バックグラウンドにおける反射率は両偏光配置において同程度である。しかしながらピークにおいては、平行配置時の信号強度は垂直時よりも二桁大きい。

### 3-5. 考察

三次の非線形光学定数  $\gamma$  の大きさは、ポンプ光のエネルギー  $I_{\text{pump}}$  を変化させた場合の位相共役光の反射率  $R_{\text{pc}}$  の変化から決定される。 $R_{\text{pc}}$  は、プローブ光強度 ( $I_{\text{probe}}$ ) と位相共役信号強度 ( $I_{\text{signal}}$ ) の比、すなわち  $R_{\text{pc}} = I_{\text{signal}} / I_{\text{probe}}$  である。このとき f-ポンプ光とプローブ光を試料セルに同時に到達させた場合の値を用いる。CS<sub>2</sub> の  $R_{\text{pc}}$  を参照用として同じ条件下で測定した。図 3-6 に化合物 2 の結

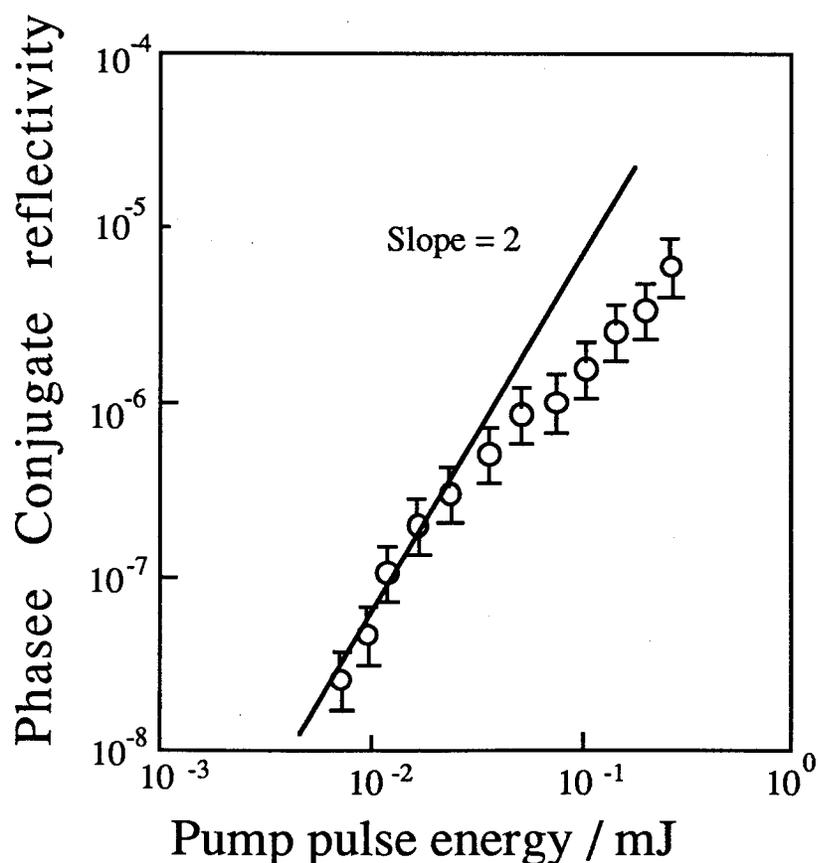


図 3-6. 化合物 3 の DMSO 溶液の位相共役光の反射効率のポンプ光強度依存性。

果を示す。この実験において  $I_{\text{pump}} = 1 \text{ mJ/pulse}$  のポンプ光のピーク強度は約  $50 \text{ MW/cm}^2$  に相当する。化合物 2 の溶液の  $R_{\text{pc}}$  の絶対値は  $\text{CS}_2$  と同程度である。図 3-6 に示したように、 $I_{\text{pump}}$  が十分に小さいとき、化合物 2 における  $R_{\text{pc}}$  は  $I_{\text{pump}}$  の自乗に比例する。一方、強いポンプ光の領域では  $R_{\text{pc}}$  は  $I_{\text{pump}}$  の自乗よりずれ、飽和する傾向を示す。この主たる原因は、吸収係数  $\alpha$  が  $I_{\text{pump}}$  に依存する（吸収飽和）からである。そこで、ポンプ・プローブ実験によって吸収係数の飽和の直接観測を試みたが、同じポンプ光強度での吸収飽和は観測できなかった。原因は今のところ不明である。

$R_{\text{pc}}$  がポンプ光強度の自乗に比例するような弱励起の領域における反射率からレチナール誘導体の  $\gamma$  値を評価した。光吸収が飽和せず、 $R_{\text{pc}}$  が 1 よりも十分小さいとき  $R_{\text{pc}}$  は次のように書き表せる (Caro and Gower, 1982)。

$$R_{\text{pc}} \propto I_{\text{pump}}^2 |\chi^{(3)}|^2 \exp(-\alpha L) [1 - \exp(-\alpha L)]^2 / \alpha^2 \quad (3-4)$$

ここで  $\chi^{(3)}$  は巨視的な三次の非線形光学定数、 $L$  は光路長である。化合物 2 の溶液の  $\chi^{(3)}$  値は  $\text{CS}_2$  の  $1.6 \times 10^{-12} \text{ esu}$  (Yariv, 1978) との比較によって  $4.3 \times 10^{-12} \text{ esu}$  と決定された。 $\gamma$  と  $\chi^{(3)}$  は  $f$  を Lorentz の局所場係数、 $N$  を溶質分子の数としたとき、 $\chi^{(3)} = Nf\gamma$  で書き表せる。局所場係数は溶媒の屈折率を  $n$  としたとき  $[(n^2 + 2)/3]^4$  である。溶媒の非線形性への寄与は無視できる程度である。したがって  $\gamma$  の値は  $1.8 \times 10^{-30} \text{ esu}$  と評価される。同じ手続きで決定された他の化合物の  $\gamma$  値を同様に表 3-1 に記している。レチナール誘導体は共鳴領域において非常に大きな  $\gamma$  を有することが解る。この値より純粋なレチナール誘導体のみから構成される材料の  $\chi^{(3)}$  を単純に計算すると、 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ esu}$  程度に達することが予想される。それぞれの化合物における  $\gamma$  値の違いは置換基の効果と共鳴による増強によって引き起される。表 3-1 によると、 $\lambda_{\text{max}}$  がレーザ波長に近い化合物ほど大きな  $\gamma$  値を有していることが知られる (図 3-7)。これは、 $\gamma$  が大きく波長に依存していることを示唆している。我々の最近の  $\gamma$  の分散に関する結果もこのことを支持している (Sakai et al., 1990)。これはまた、大きな光学的非線形性の主たる起源が分子の回転ではなく、純電子的な過程であることを意味している。化合物 2、3

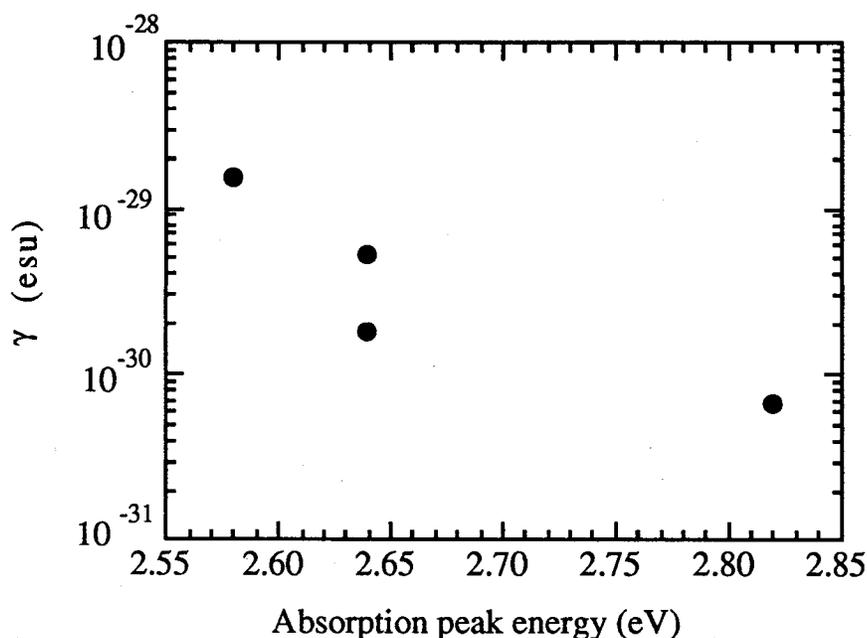


図 3-7. レチナール誘導体の吸収極大波長と三次の非線形光学定数。

の  $\lambda_{\max}$  を化合物 1 と比較すると電荷移動効果はアクセプタで置換する場合においてより効果的である。これは、共役鎖が電子に富んだ系でありドナー的な性質を有しているので、電荷移動効果を引き起こすにはアクセプタを導入する方が有利であるからである (Ikeda et al., 1989)。しかしながら  $\gamma$  の置換基効果をより詳細に論ずるためには、 $\gamma$  の分散を知ることが不可欠であり、それは現在我々が行っている。

レチナールの THG は、1974 年に既に Hermann と Ducuing によって測定され、 $\gamma$  として約  $1.3 \times 10^{-34}$  esu の値を与えている。もちろん、これはレチナールそのものに関する値であり、本章で示した値は誘導体のそれであるから一概に単純な比較はできないが、得られた値が 4 桁大きいという事実、及び第一章の EFISHG によって得られた両者の二次の非線形光学定数の違いは 1 桁程度であることを考慮すると、実励起に基づく増強の存在とその大きな効果がわかる。

### 3-6. 結語

本章ではドナーもしくはアクセプタを導入したレチナール誘導体4種に関して、共鳴励起による三次の非線形性を測定し、以下の事柄を明かにした。

(1) 時間的コヒーレンスの悪い YAG レーザを光源として、縮退四波混合による位相共役波発生の実験系を作製した。位相共役波の発生効率より  $\chi^{(3)}$  が求まり、時間分解能はライン幅の逆数より決定され、約 30 ps であった。

(2) プローブ光の偏光方向をポンプ光と直交させることで、熱的效果と電子励起効果による信号を分離した。前者は後者より二桁程度大きかった。

(3) 4種のレチナール誘導体について、非線形光学定数  $\gamma$  を求めたところ、最大のものは  $1.5 \times 10^{-29}$  esu であった。これは、実励起を伴わない過程である第三高調波発生で観測された値に比べて4桁程度大きい。応答速度はいずれも 30 ps よりも短かった。

(4) アクセプタ性の置換基の方が、ドナー性の置換基よりも吸収ピークの赤方シフトや非線形性に大きく寄与することを明かにした。

(5) 求められた  $\gamma$  値から、レチナール誘導体のバルク状態における非線形光学定数  $\chi^{(3)}$  を推定すると  $10^{-7} \sim 10^{-8}$  esu 程度まで達し、導電性高分子の非線形性と同程度またはそれ以上になることがわかった。

### 参考文献

Caro, R. G., and Gower, M. C. (1982). *IEEE J. Quantum Electron.* QE18, 1376.

Chemla, D. S., and Zyss, J. (1987). "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals" Academic Press, Orlando

Fisher, R. A. (1983). "Optical Phase Conjugation" Academic Press, Orlando

Hermann, J. P., and Ducuing, J. (1974). *J. Appl. Phys.* 45, 5100.

Ikeda, H., Kawabe, Y., Sakai, T., and Kawasaki, K. (1989) *Chem. Lett.* 1285.

- Kawabe, Y., Ikeda, H., Sakai, T., and Kawasaki, K. (1989). in "Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors" (ed. by Kobayashi, T.) Springer-Verlag, Berlin
- Kobayashi, T., Terasaki, A., Hattori, T., and Kurokawa, K. (1988). *Appl. Phys. B* **47**, 107.
- Kurokawa, K., Hattori, T., and Kobayashi, T. (1987). *Phys. Rev. A* **36**, 1298.
- Lavoine, J. P., and Villaeys, A. A. (1986). *Opt. Commun.* **59**, 160.
- Maloney, C., and Blau, W. (1987). *J. OPT. Soc. Am. B* **4**, 1035.
- Maloney, C., Byrne, H., Dennis, W. M. and Blau, W., *Chem. Phys.* **121**, 21.
- Mitsunaga, M., and Brewer, R. G. (1985). *Phys. Rev. A* **32**, 1605.
- Morita, N., and Yajima, T. (1984). *Phys. Rev. A* **30**, 2525.
- Morita, N., Tokizaki, T., and Yajima, T. (1987) *J. Opt. Soc. Am. B* **4**, 1269.
- Nakano, H., and Sakai, J. (1991). *IEEE J. Quantum Electron.* **QE27**, 2495.
- Pepper, D. M., and Yariv, A. (1983) in "Optical Phase Conjugation" ( ed. by Fisher, R. A.) Academic Press, Orlando
- Rao, D. N., Swiatkiewicz, J., Chopra, P., Ghoshal, S. K., and Prasad, P. N. (1986) *Appl. Phys. Lett.* **48**, 1187.
- Sakai, T., Ikeda, H., and Kawasaki, K. (1990). *Conference Record of International Topical Meeting on Optical Computing*, Kobe.
- Tomita, M., and Matsuoka, M. (1986). *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 560.
- Yajima, T., and Y. Taira. (1979). *J. Phys. Soc. Jpn.* **47**, 1620.
- Yariv, A. (1978). *IEEE J. Quantum Electron.* **QE14**, 650.
- Zhao, M. T., Singh. B. P., and Prasad, P. N. (1988). *J. Chem. Phys.* **89**, 5535.





## 第4章 ポリジアセチレンの第三高調波発生

### 4-1. 緒言：ポリジアセチレンについて

ポリジアセチレン (PDA) は一次元的な電子構造を有する高分子であり、様々な理由から注目を集めている。一次元的な導電性高分子は、ポリアセチレンを始め数多くの種類が知られているが、PDA は特に以下に示すような特徴を有する。PDA はその単量体であるジアセチレン結晶から光や $\gamma$ 線の照射、あるいは加熱などの手段によって結晶状態のまま重合反応を起すことができる。この様子を図4-1に示す。重合の過程で結晶は多少ひずみを受けるもののほぼ原型を保ったままであり、その結果完全な結晶性高分子が得られる。またその重合反応によって各単量体ごとに孤立していた $\pi$ -電子系が一次元的に連続し、電子の非局在化が起こり、光学的性質も大きく変化する。すなわち、もとはほとんど透明であった結晶のバンドギャップがせばまり、赤～青の色を呈するようになると同時に、大きな光学的非線形性を示すようになる (Sauteret et al., 1976; Schott and Wegner, 1987)。

次に重要な特徴は、PDA は共役鎖の両側に側鎖 (図4-1のR) を有しており、こ

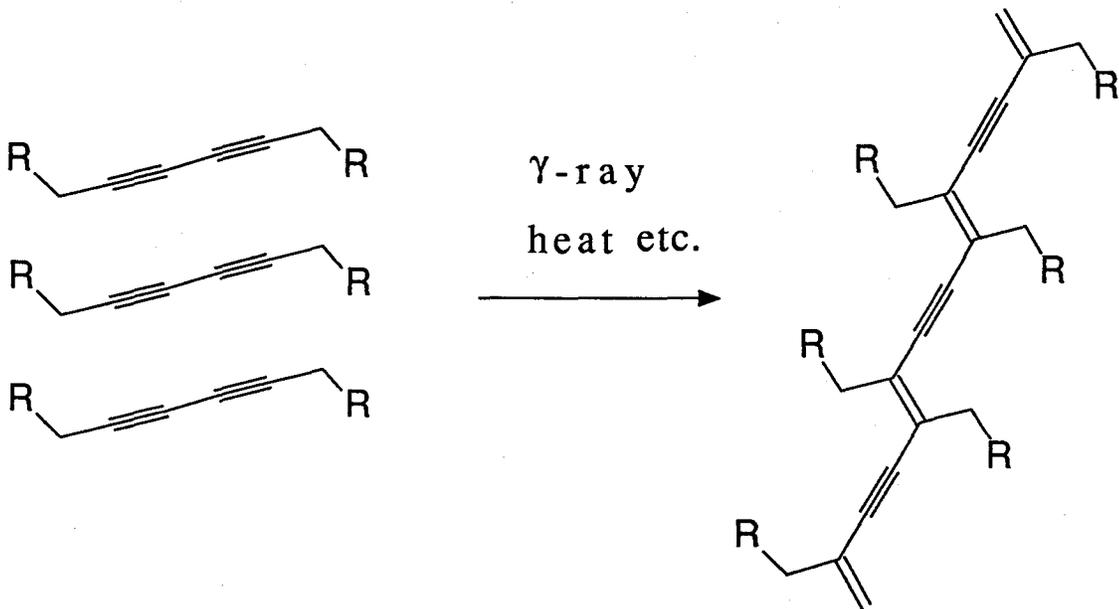


図4-1. ポリジアセチレンの固相重合の概念図。

の側鎖を変えることによって様々な種類の PDA を得ることができることである。また、通常 PDA の側鎖は非常に大きく、主鎖が隣接する他の主鎖と電子的に完全に分離しているため、ポリアセチレンなどに比べてより純粋な一次元電子系を構成している。

つぎに、PDA の光学的性質に関して概観する。側鎖の種類が異なっても主鎖の基本構造に変化はないが、スペクトル的には多少の違いが生ずる。種々の PDA において最低励起状態は 2.0~2.4 eV まで様々な値をとり、その見た目の色も赤、青、黄色と多彩である (Schott and Wegner, 1987 など)。また、側鎖の種類によって非常に結晶性の良いものからアモルファスになるものなど多くの形態が存在し、このようなことも PDA の応用可能性が注目される一因である。

ある種の PDA は青色から赤色の相へ熱や光によって相転移を起こす。これは不可逆な過程であることが多いが、記録材料としての可能性も論議されている (Chance et al., 1979; Tanaka et al., 1987)。相転移のメカニズムについては今のところ定説はないが、側鎖構造のなんらかの変化によるものと考えられている。

PDA は可視域に非常に強い吸収帯を有するが、これは励起子による吸収である。この強い励起子吸収のために、その 0.4 eV 程高エネルギー側にある伝導帯の振動子強度は非常に小さくなり、通常の吸収スペクトルからは観測されない (阿部, 1992)。しかしながら、光導電性の実験から伝導帯の存在自体は知られている (Lochner et al., 1987)。励起子の緩和時間は非常に速く 2 ps 程度である (Greene et al., 1987; Kobayashi et al., 1990 など)。また、励起子とフォノンの強い相互作用による特異な現象なども観測されている (Greene et al., 1988)。

PDA には、この他にもポーラロンやバイポーロンなどの素励起が存在する。ただし、ポリアセチレンに見られるようなソリトンは、結合交代が非対称であるため、PDA には存在しない。

これまで数多くの研究が PDA に関してなされているが、その電子構造は完全に解明されたとは言い難く、特に二光子励起準位がどの位置にあり、非線形過程にどのように関与しているかなど、未だに不明の点も数多い。

## 4-2. ポリジアセチレンの光学的非線形性

完全に共役な主鎖が一次元電子構造を形成するポリジアセチレン (PDA) の三次の非線形性は高速で (Carter, 1987; Greene et al., 1987; Kajzar et al., 1988) かつ非常に大きい (Sauteret et al., 1976; Kajzar and Messier, 1983; Kajzar and Messier, 1985a; Bloor et al., 1987) ことがこれまでに数多く報告されている。

本章においては特に P-4BCMU (プトキシ-カルボニル-メチル-ウレタン-PDA) と呼ばれる PDA を対象として用いた。種々の PDA の内、P-4BCMU は赤色域における透明性や、多くの溶媒に可溶であること、および結晶、アモルファス両状態を取りうることなどから特に注目されている。また、この高分子の可視域における光学スペクトルは、溶媒の種類や温度によって制御できる事も重要な特徴である (Chance et al., 1979)。スピコート法によって容易に薄膜化することが可能なので、P-4BCMU を用いた光導波路などが既に試作されている (Townsent et al., 1988)。その非線形光学定数に関しては、空気と水面の間に形成された P-4BCMU 単分子膜の第三高調波発生 (THG) が報告されており (Berkovic et al., 1987, 1988)、その結果から、 $1.064 \mu\text{m}$  における  $\chi^{(3)}$  の値 ( $3 \times 10^{-11}$  esu) が得られている。最近、Chollet らは青色相 P-4BCMU の  $0.9 \sim 1.9 \mu\text{m}$  における  $\chi^{(3)}$  ( $-3 \omega; \omega, \omega, \omega$ ) を測定した (Kajzar and Messier, 1985a; Chollet et al., 1989)。その結果によると、THG には  $1.9 \mu\text{m}$  と  $1.35 \mu\text{m}$  においてそれぞれ、三光子及び二光子共鳴による  $\chi^{(3)}$  の増強が見られるとしている。

本章においては、赤色相の P-4BCMU の THG の測定について述べる。実験は石英基板の上に作製されたアモルファス及び単結晶の薄膜に対して基本波  $1.064$  及び、 $1.319 \mu\text{m}$  において行った。THG 強度の角度依存性を両者の試料について測定し、フィッティングによってパラメータを決定した。その際、正確な非線形光学定数を得るため、計算においては THG 波長における吸収の効果と、境界面における反射を考慮した。高分子の配向、及び多光子共鳴の効果について最後に論ずる。

### 4-3. 理論

本実験配置においては、試料は二層より構成されている（石英基板と高分子薄膜）。レーザ光は基板を透過したのち高分子に入射するような配置にした（図 4-2 参照）。これは石英基板による THG の再吸収を避けるためである。この二層系における THG 強度を求める計算を以下に示す。THG 強度は高調波の電界に関する古典的な伝播方程式と、各境界面における境界条件から導かれる。具体的な計算方法は第 2 章、及び補遺 C に示したものと基本的に同じであり、Jerphagnon と Kurtz (1970) によって記述された方法を THG に適用したものである。石英の非線形光学定数は P-4BCMU に比べて非常に小さいので基板の非線形性は無視できる。しかしながら、界面の両側における屈折率はかなり異なっているので、反射の係数 (Fresnel 係数) は無視し得ない。材料は二層とも等方的であるとした。このような条件下における THG 強度は次式で表される。

$$I_{3\omega} \propto R|Q''|^2 \left| A_1 \exp\left(-\frac{3\omega\kappa l}{c(\cos\theta_{3\omega}'')} \right) + A_2 \exp\left((-i3\omega l) \frac{n_{3\omega}'' \cos\theta_{3\omega}'' - n_{\omega}'' \cos\theta_{\omega}''}{c} \right) \right|^2 \quad (4-1)$$

ここで  $A_1$  と  $A_2$  は基本波及び第三高調波の媒質の境界面における反射係数であ

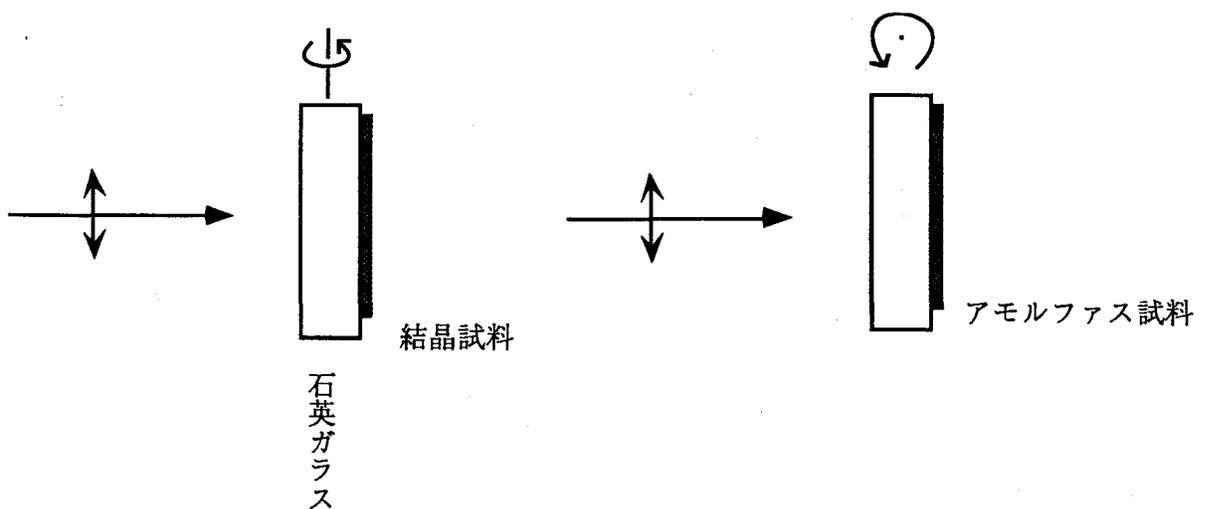


図 4-2. 第三高調波発生の試料配置図

り、s、p波の場合についてそれぞれ次のように書ける。

$$A_1 = -\frac{2\cos\theta''_{3\omega}(n''_{3\omega} + i\kappa)(n'_{3\omega}\cos\theta''_{\omega} + n''_{\omega}\cos\theta'_{3\omega})}{[(n''_{3\omega} + i\kappa)\cos\theta + \cos\theta''_{3\omega}][n'_{3\omega}\cos\theta''_{3\omega} + (n''_{3\omega} + i\kappa)\cos\theta'_{3\omega}]} \quad (\text{p波}) \quad (4-2a)$$

$$A_1 = -\frac{2\cos\theta''_{3\omega}(n''_{3\omega} + i\kappa)(n'_{3\omega}\cos\theta'_{3\omega} + n''_{\omega}\cos\theta''_{3\omega})}{[(n''_{3\omega} + i\kappa)\cos\theta''_{3\omega} + \cos\theta][n'_{3\omega}\cos\theta'_{3\omega} + (n''_{3\omega} + i\kappa)\cos\theta''_{3\omega}]} \quad (\text{s波}) \quad (4-2b)$$

$$A_2 = -\frac{(n''_{3\omega} + i\kappa)\cos\theta''_{3\omega} + n''_{\omega}\cos\theta''_{3\omega}}{(n''_{3\omega} + i\kappa)\cos\theta + \cos\theta''_{3\omega}} \quad (\text{p波}) \quad (4-3a)$$

及び、

$$A_2 = -\frac{(n''_{3\omega} + i\kappa)\cos\theta''_{3\omega} + n''_{\omega}\cos\theta''_{3\omega}}{(n''_{3\omega} + i\kappa)\cos\theta''_{3\omega} + \cos\theta} \quad (\text{s波}) \quad (4-3b)$$

である。ここで $\theta$ はレーザ光の入射角、 $\theta'_{\omega}$ 、 $\theta'_{3\omega}$ 、 $\theta''_{\omega}$ 、 $\theta''_{3\omega}$ は下添字の振動数における内部屈折角であり、'はそれぞれ第一層（石英）、第二層（高分子）を表す。屈折率 $n$ に関する添字も同様である。THG波長における高分子の吸収は、屈折率の虚数部( $\kappa$ )で表している。また方程式(4-1)における $R$ は最初の空気-基板境界における基本波の反射に関する補正を表す。すなわち、

$$R = \left( \frac{2\cos\theta}{n'_{\omega}\cos\theta'_{\omega} + \cos\theta'_{\omega}} \right)^6 \quad (\text{p波}) \quad (4-4a)$$

及び

$$R = \left( \frac{2\cos\theta}{n'_{\omega}\cos\theta'_{\omega} + \cos\theta} \right)^6 \quad (\text{s波}) \quad (4-4b)$$

である。 $Q''$ は高分子中の非線形分極に関連し、以下の式で書き表せる。

$$Q'' = \pi \chi_{xxxx}^{(3)} \frac{E_{\omega}^3}{n_{\omega}''^2 - n_{3\omega}''^2 + \kappa^2 - 2in_{3\omega}''\kappa} \quad (\text{s, p波}) \quad (4-5)$$

アモルファスのような等方性媒質においては、関与する  $\chi^{(3)}$  のテンソル成分は s, p 波いづれの場合についても同じ  $\chi^{(3)}$  である。本研究においては、p 波の配置を用いている。結晶性媒質でしかも PDA のような単斜晶系の場合は、光学定数及び非線形光学定数の異方性を考慮しなければならない。結晶試料における THG 実験においてはレーザの偏光方向を高分子の主鎖方向に平行に取り、偏光方向を入射面に垂直にした (s 波)。此の場合、光学定数すなわち屈折率や吸収係数のテンソル成分はポリマー主鎖に平行な成分だけが重要である。非線形光学テンソルについては試料の一次元性を考慮し、 $\chi_{xxxx}^{(3)}$  (x は主鎖方向) は  $\chi^{(3)}$  の他のどんな成分よりも十分大きいと考えられるので、これらの条件下において方程式 (4-1) ~ (4-5) を利用した。

石英の Maker 干渉縞の包絡線の最大値 ( $I_{3\omega q}$ ) も同様の方法で計算できる。

$$I_{3\omega q} = 4R_q \cdot 16\pi^2 |\chi_q^{(3)}|^2 \frac{I_{\omega}^3}{(1+n_q)^2 (\Delta n_q)^2} \quad (4-6)$$

ここで、 $R_q = [2/(1+n_q')]^6$  は石英表面における基本波の反射に関して行う補正であり、 $\chi_q^{(3)}$  は石英の非線形光学定数、 $n_q$  は石英の屈折率、 $\Delta n_q$  は  $\omega$  と  $3\omega$  における屈折率の差である。実験的に得られた THG 強度比  $I_{3\omega p} / I_{3\omega q}$  は以上の計算によってフィッティングされ、 $\chi_p^{(3)} / \chi_q^{(3)}$  及び、 $\chi_{pc}^{(3)} / \chi_q^{(3)}$  が与えられる。以後、 $\chi^{(3)}$  の下添字 q は石英、p はアモルファス高分子、pc は結晶性高分子を意味する。

#### 4-4. 実験

試料 4BCMU-PDA の分子構造を図 4-3 に示す。4BCMU 低分子は文献所載の方法によって合成し (Patel, 1978)、冷凍暗箱中に保存する。再結晶したモノマーに

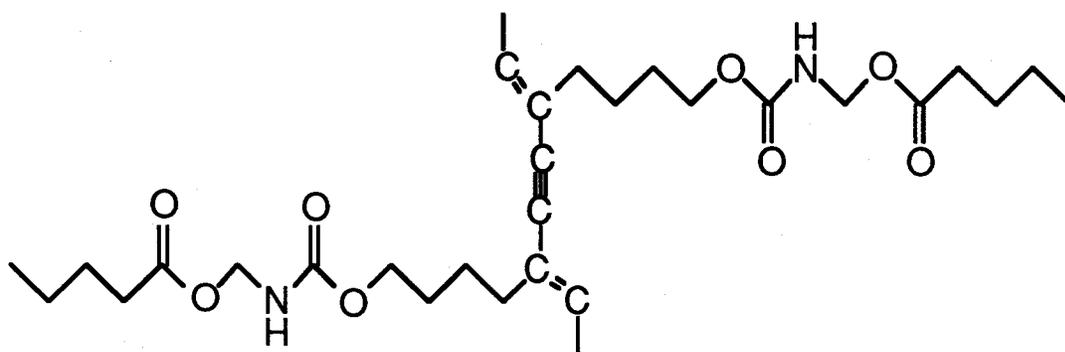


図 4-3. 4BCMUPDA の構造式

$\text{Co}^{60}$  を用いて合計 50 Mrad の放射線を照射して重合することによりアモルファス P-4BCMUPDA を得た。その後、出来た高分子を高温のアセトン溶液より二度析出させ、窒素雰囲気中においてジエチルエーテルを用いて 8 時間ソックスレー抽出を行った。次に、適当な濃度のシクロペンタノンに溶解したのち、ドラフトフード内でスピコート法によって薄膜化した。得られたアモルファス薄膜は、65 °C のオープン中に放置して乾燥させた (Townsend et al., 1988)。このようにして赤色相の薄膜が得られた。

次に P-4BCMUPDA の薄膜結晶の作製法について述べる。まず低分子試料をアセトン／ヘキサン混合溶媒より二度再結晶し、真空中で重量変化が無くなるまで乾燥させたのち、液体クロマトグラフィー (HPLC) 用高純度アセトン (10 wt%) 中に溶解する。次に無水硫酸ナトリウムで脱水し、0.2  $\mu\text{m}$  のシリンジフィルタを通し、最後に二枚の光学用平面基板中に注入する。適当な圧力をクランプによって印加しながら暗室中で徐々に溶媒を蒸発させ (Thakur and Meyler, 1985; Krug et al., 1989) 最後に基板を注意深く分離してモノマー薄膜単結晶を取り出した。この試料に紫外線 (254 nm) を照射することによって重合し、青色相の結晶を得た。試料の光学的均一性は偏光顕微鏡によって確認した。フィルムの厚さは表面プロファイラ (Tencor Alpha Step 200) によって測定した。この青色相の試料に 1.064  $\mu\text{m}$  のレーザパルス照射することによって赤色相の P-4BCMUPDA 結晶試料を得ることができた。この際、吸収ピークの位置は明かに、青色相 (620 nm ピーク) からより安定な赤色相 (520 nm) への転移を示した。赤色相の吸収スペクトルもまた強い偏

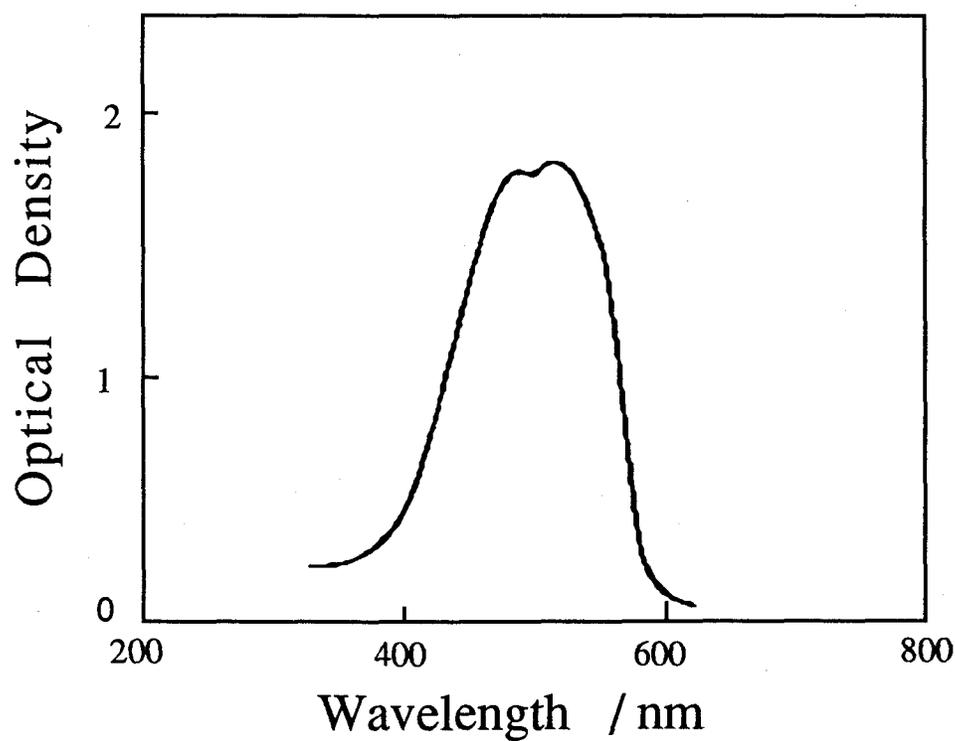
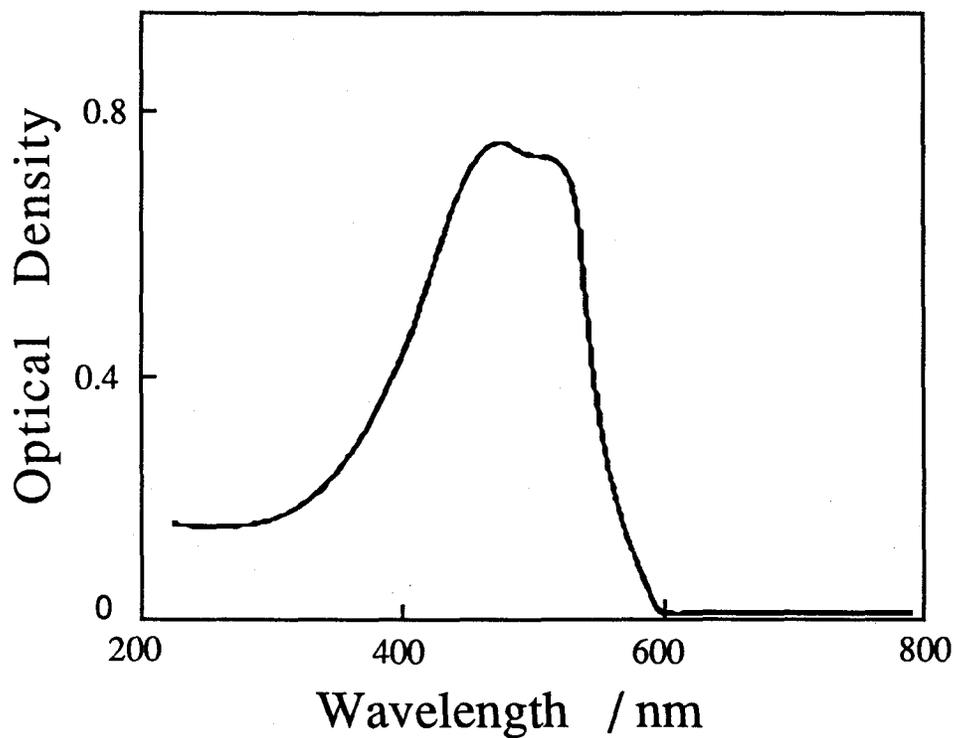


図 4-4. アモルファス (上) 及び結晶性 (下) 4BCMUPolyacetylene の吸収スペクトル。結晶性の試料についてはポリマー主鎖方向の偏光を用いて測定した。

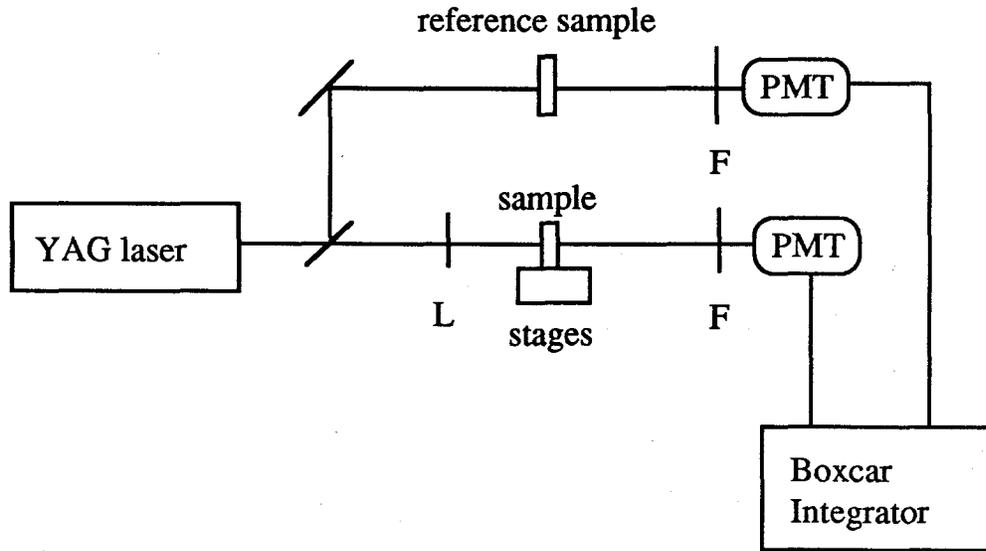


図 4-5. THG 実験のブロックダイヤグラム。PMT; 光電子増倍管、L; レンズ、F; フィルタ

光依存性を有している。最大の吸光度を有する方向を高分子の主鎖方向と仮定した。赤色相の結晶薄膜の吸収スペクトルは同じく赤色相のアモルファス薄膜の吸収スペクトル (ピーク 480 nm) と良く類似している。(図 4-4) 赤色相試料 (結晶及びアモルファス) は長時間のレーザ照射 (1.064  $\mu\text{m}$ ) に対して安定であった。

1.064 及び 1.319  $\mu\text{m}$  で発振するパルス幅 10 ns の Q-スイッチ  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  レーザを光源として THG を測定した。基板による THG の吸収を防ぐために、レーザ光は基板側より入射し、ゴニオステージと回転台上に固定した薄膜試料中に絞られる。レーザは繰り返し 10 Hz で動作し、ピークにおけるパワー密度は約 1  $\text{GW}/\text{cm}^2$  である。この強度においては、試料の劣化は観測されなかった。 $\chi^{(3)}$  の値が石英程度の大きさしかない場合は、THG 信号への空気の影響が問題になることは良く知られている。その影響を最小にするために、適当な焦点距離のレンズ (10 cm) を用いた。この光学配置ではレーザビームのコリメーション長は空気のコヒーレンス長に比べて短くなり、参照用に用いる石英試料の光路長と同程度になるので空気からの寄与は無視できる (Kanetake et al., 1989; Kajzar and Messier, 1985b)。透過してくる THG 信号は適当な色ガラスフィルタで基本波から分離し光電子増倍管で検知した。基本波のうちの一部を  $\text{LiIO}_3$  結晶に照射し、発生した SHG を参照信

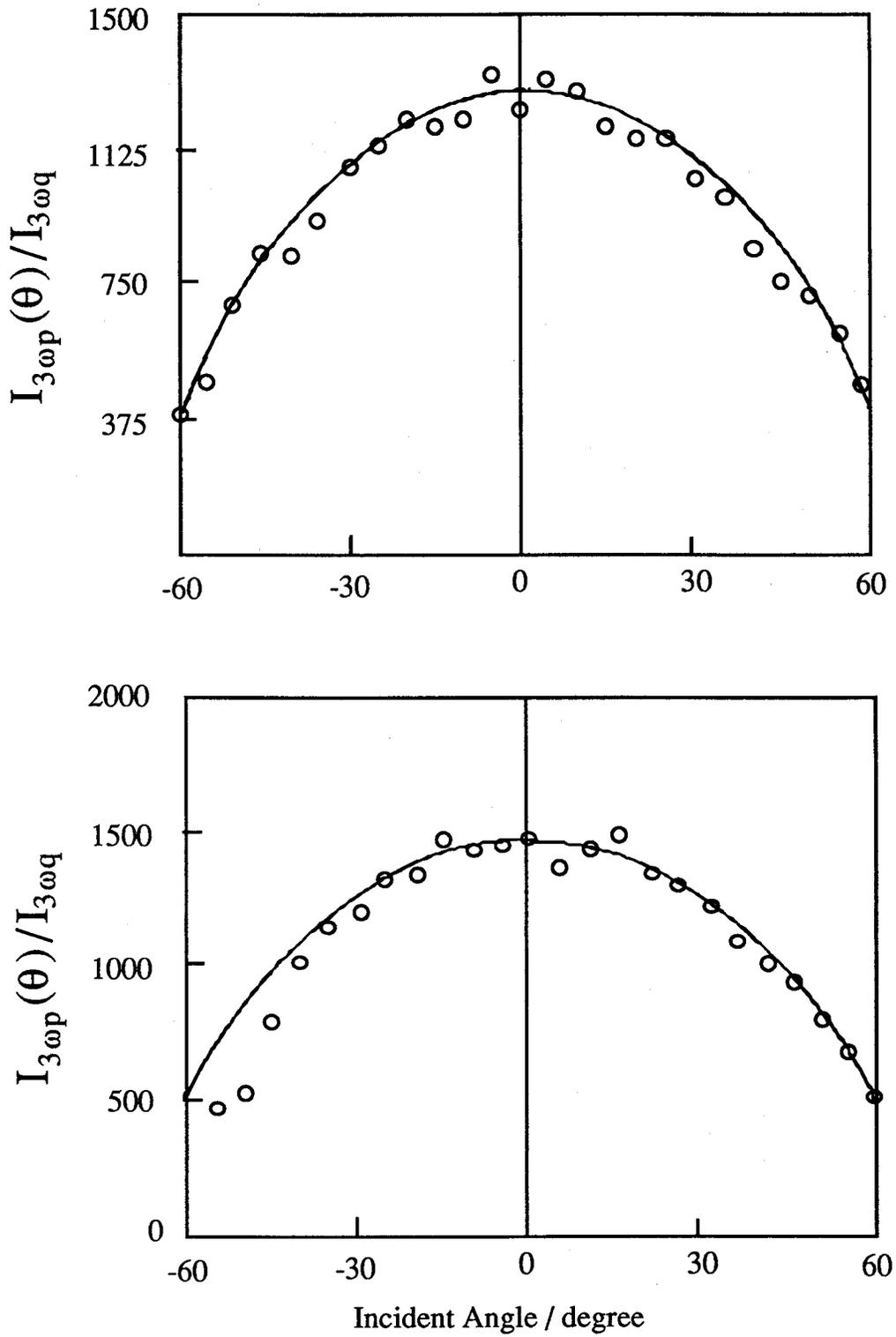


図 4-6. スピンコート法で作製したアモルファス 4BCMU 膜の相対 THG 強度の角度依存性。上は  $1.064 \mu\text{m}$ 、下は  $1.319 \mu\text{m}$ 。

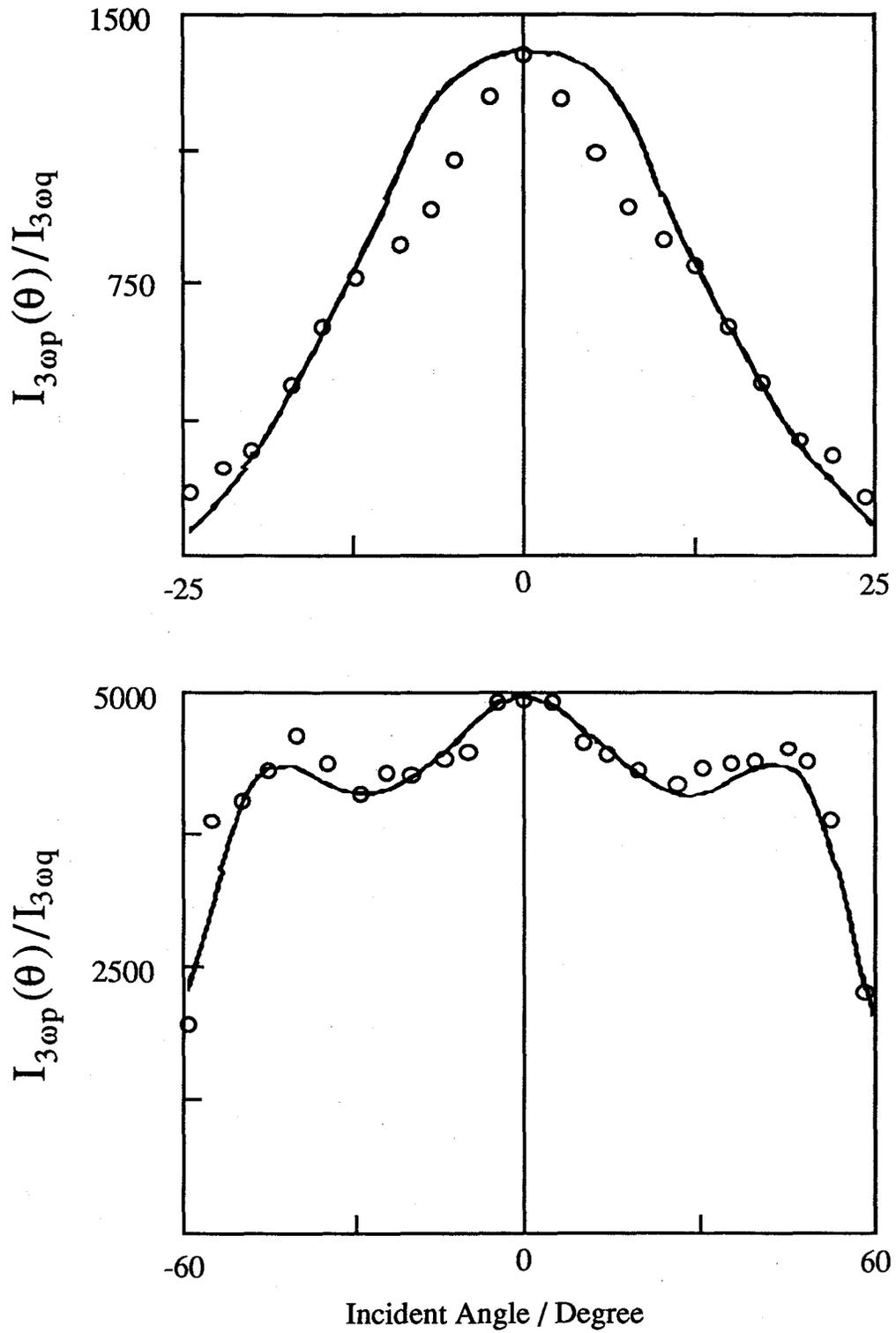


図 4-7. 結晶性 4BCMU 膜の相対 THG 強度の角度依存性。上は 1.064  $\mu\text{m}$ 、下は 1.319  $\mu\text{m}$ 。

号として用いた。THG 強度を平均し規格化するためにボックスカー積分器を用い、各点において 50 パルスの信号を平均し、試料と石英からの信号の比を求めた。最終的に、スピコート膜と結晶膜の  $\chi^{(3)}$  は、石英の  $\chi^{(3)}$  の値との比として求められた。実験系の全体の略図を図 4-5 に示す。

スピコート膜は等方的であるから、その  $\chi^{(3)}$  値と吸収スペクトルは偏光方向に依存しないが、結晶試料の光学特性は偏光方向に強く依存する。結晶薄膜の実験においては、回転軸をレーザー光の偏光方向と平行に取り (s 波)、高分子の主鎖方向とも一致させた。THG 強度 ( $I_{3\omega p}$ ) は 1.319  $\mu\text{m}$  の基本波のときは試料を  $-60^\circ$  から  $60^\circ$  まで  $5^\circ$  きざみで回転させ、1.064  $\mu\text{m}$  基本波のときは  $-25^\circ$  から  $25^\circ$  まで  $2.5^\circ$  きざみで回転させて測定した。アモルファス試料の実験においては、回転軸をレーザーの偏光方向と垂直にした (p 波)。このとき試料は 1.064、1.319  $\mu\text{m}$  の場合とも  $-60^\circ$  から  $60^\circ$  まで  $5^\circ$  きざみで回転させた。

#### 4-5. 結果と考察

実験によって得られたアモルファス P-4BCMU の THG 強度の入射角依存性を図 4-6 に示す。縦軸の値は石英の THG 強度との比 ( $I_{3\omega p}(\theta)/I_{3\omega q}$ ) として与えられている。膜の厚さは 0.75  $\mu\text{m}$  である。屈折率  $n''_{\omega}$  は 1.064、1.319  $\mu\text{m}$  においてそれぞれ 1.57 と 1.56 であり、 $n''_{3\omega}$  は 0.355、0.440  $\mu\text{m}$  において 1.32、1.28 であった。これらの値はプリズム結合法と Brewster 角から測定されたが、両者の間に矛盾は無かった。屈折率の虚部  $\kappa$  は 0.355、0.440  $\mu\text{m}$  においてそれぞれ、0.0208 と 0.0653 であった。石英の屈折率  $n'_{\omega}$  は 1.064  $\mu\text{m}$  において 1.4496、1.319  $\mu\text{m}$  において 1.4467、 $n'_{3\omega}$  は 0.355  $\mu\text{m}$  において 1.4791、0.440  $\mu\text{m}$  においては 1.4664 である (Malitson, 1965)。THG 強度のパターンの実験値を式 (4-1) ~ (4-6) を用いて計算式に最適に一致させることによって、アモルファス P-4BCMU と石英の  $\chi_q^{(3)}$  の比として 1.064  $\mu\text{m}$  では、 $340 \pm 30$ 、1.319  $\mu\text{m}$  では  $720 \pm 80$  が得られた。石英の  $\chi_q^{(3)}$  は 1.9  $\mu\text{m}$  において  $2.87 \times 10^{-14}$  esu と報告されている (Meredith et al., 1983)。 $\chi_q^{(3)}$  のそれぞれの実験波長における値はこの値に基づき Miller の法則より較正した (例えば、Shen, 1984 な

ど)。その結果、P-4BCMU スピンコート膜の  $\chi_p^{(3)}$  として  $1.064 \mu\text{m}$  において  $(9.6 \pm 1.0) \times 10^{-12}$  esu、 $1.319 \mu\text{m}$  においては  $(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-11}$  esu が得られた。

結晶性 P-4BCMU における THG 強度比の入射角依存性 ( $I_{3\omega p}(\theta)/I_{3\omega q}$ ) を図 4-7 に示す。膜の厚さは  $1.88 \mu\text{m}$  である。主鎖に平行な方向の屈折率  $n''_{\omega}$  は  $1.064$ 、 $1.319 \mu\text{m}$  においてそれぞれ  $1.68$  と  $1.67$  であり、 $n''_{3\omega}$  は  $0.355$ 、 $0.440 \mu\text{m}$  においてそれぞれ  $1.32$ 、 $1.22$  であった。これらの値は反射率より測定した。 $\kappa$  は  $0.355$ 、 $0.440 \mu\text{m}$  においてそれぞれ、 $0.0062$  と  $0.0524$  であった。実験値を計算式に最適に一致させることによって、結晶膜における比  $\chi_{pc}^{(3)}/\chi_q^{(3)}$  として  $1.064 \mu\text{m}$  では、 $1730 \pm 170$ 、 $1.319 \mu\text{m}$  では  $3660 \pm 250$  が得られた。これらの値より、 $\chi_{pc}^{(3)}$  は  $1.064 \mu\text{m}$  において  $(4.9 \pm 0.5) \times 10^{-11}$  esu、 $1.319 \mu\text{m}$  においては  $(1.0 \pm 0.07) \times 10^{-10}$  esu であることがわかった。 $1.064 \mu\text{m}$  における値は、空気-水の界面の単層 P-4BCMU より得られている  $\chi^{(3)}$  よりもやや大きかった (2 倍) (Berkovic et al., 1987, 1988)。

P-4BCMU の結晶とアモルファス薄膜試料の  $\chi^{(3)}$  の値の比は両方の波長において約 5 である。アモルファスにおいて得られた  $\chi^{(3)}$  は三次元空間にランダムに分布した分子の方位平均であると考えられる。三次元空間における分布の係数は  $\langle \cos^4 \theta \rangle = 1/5$  であることが簡単な計算によってわかる (Zyss and Chemla, 1987)。ここで  $\theta$  は高分子主鎖と偏光方向の角度を表す。両者の一致から、アモルファス P-4BCMU において分子鎖はランダムに分布していることが確かめられた。また、この一致は結晶試料における三次の非線形性においては高分子の配向が重要な役割を果たしていることを示す。

THG の二光子及び三光子共鳴による増大は Chollet 等によって P-4BCMU ポリジアセチレンの Langmuir-Blodgett 膜の青色相において観測され、議論されている (Kajzar and Messier, 1985a; Chollet et al., 1989)。その結果によると、 $1.9 \mu\text{m}$  における大きな非線形光学定数は三光子共鳴に起因し、 $1.35 \mu\text{m}$  のピークは最低一光子状態の下にある二光子励起状態による共鳴効果によるものとして解釈されている。しかしながら、二光子状態は最初の一光子状態より高エネルギー側に現れるという報告もある (Chance et al., 1980; Dinur and Karplus, 1982)。図 4-4

に見られるように、P-4BCMU アモルファス試料の一光子吸収スペクトルのピークは  $0.480 \mu\text{m}$  に存在し、 $0.200$  と  $0.380 \mu\text{m}$  の間では低い値になっている。したがって、もし三光子共鳴効果が非線形感受率の増大に対して支配的であるならば、 $1.319 \mu\text{m}$  (THG  $0.440 \mu\text{m}$ ) では、 $1.064 \mu\text{m}$  (THG  $0.355 \mu\text{m}$ ) におけるより強い増強効果が存在するはずである。我々のデータでは  $1.319 \mu\text{m}$  の  $\chi^{(3)}$  値は  $1.064 \mu\text{m}$  よりも 2 倍大きく、三光子共鳴が重要であることを示唆している。もし二光子準位が一光子準位の下に存在するならば、この波長領域では二光子共鳴が重要になるであろう (Hsu et al., 1990)。二光子準位の位置については明確なことはこれからは解らないが、第 5 章において電界吸収の結果ともあわせて論じる。

#### 4-6. 結語

本章では、可溶性のポリジアセチレンである 4BCMU-PDA のアモルファス及び単結晶薄膜を用いて第三高調波発生を行い、以下のことを明かにした。

(1) s、p 両偏光の基本波が任意の角度から、透明基板上の吸収を有する非線形光学材料に入射する場合の THG 強度を表す式を導き、実験結果がよく説明されることを示した。

(2) アモルファスと結晶性の場合について THG による  $\chi^{(3)}$  を求めたところ、以下の値を得た。

波長	$1.064 \mu\text{m}$	$1.319 \mu\text{m}$
アモルファス	$9.6 \times 10^{-12}$ esu	$2.0 \times 10^{-11}$ esu
結晶	$4.9 \times 10^{-11}$ esu	$1.0 \times 10^{-10}$ esu

(3) アモルファス膜と結晶膜における値の違い (5 倍) は、アモルファスの場合は分子鎖の方向がランダムに分布しているものとして説明できる。

(4)  $1.319 \mu\text{m}$  における  $\chi^{(3)}$  が  $1.064 \mu\text{m}$  の場合よりも大きいことは、三光子共鳴がこの場合重要であり、励起子準位より下の二光子準位は存在しないか、存在するにしても重要な寄与をしないことを示唆している。

参考文献

- 阿部修治 (1992). 日本物理学会誌 **47**, 420.
- Berkovic, G., Shen, Y. R., and Prasad, P. N. (1987). *J. Chem. Phys.* **87**, 1897.
- Berkovic, G., Superfine, R., Guyot-Sionnest, P., Shen, Y. R., and Prasad, P. N. (1988). *J. Opt. Soc. Am. B* **5**, 668.
- Bloor, D., Ando, D. J., Norman, P. A., Obhi, J. S., Kolinsky, P. V., and Movaghar, B. (1987). *Phys. Spectra* **T19**, 226.
- Carter, G. M. (1987). *J. Opt. Soc. Am. B* **4**, 1018.
- Chance, R. R., Patel, G. N., and Witt, J. D. (1979). *J. Chem. Phys.* **71**, 206.
- Chance, R. R., Shand, M. L., Hogg, C., and Silbey, R., (1980). *Phys. Rev. B* **22**, 3540.
- Chemla, D. S., and Zyss, J. (1987). "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", Academic Press, Orlando
- Chollet, P. A., Kajzar, F., and Messier, J. (1989). in "Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors" ( ed. by Kobayashi, T.) Springer, New York
- Dinur, U., and Karplus, M. (1982). *Chem. Phys. Lett.* **88**, 171.
- Greene, B. I., Orenstein, J., Millard, R. R., and Williams, L. R. (1987). *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2750.
- Greene, B. I., Muller J. F., Orenstein, J., Rapkine D. H., Schmitt-Rink, R., and Thakur, M. (1988). *Phys. Rev. Lett.* **61**, 325.
- Jerphagnon, J., and Kurtz, K. (1970). *J. Appl. Phys.* **41**, 1667.
- Hsu, C. C., Kawabe, Y., Ho, Z. Z., Peyghambarian, N., Polky, J. N., Krug, W., Miao, E. (1990). *J. Appl. Phys.* **67**, 7199.
- Lochner, K., Bassler, H., Tieke, B, and Wegner, G. (1978). *Phys. Status Solidi (b)* **88**, 653.
- Kajzar, F., and Messier, J. (1983). *Thin Solid Films* **99**, 109.

- Kajzar, F., and Messier, J. (1985a) *Thin Solid Films* **132**, 11.
- Kajzar, F., and Messier, J. (1985b). *Phys. Rev. A* **32**, 2352.
- Kajzar, F., Rothberg, L., Etemad, S., Chollet, P. A., Grec, Boudet, D. A., and JEDIU, T. (1988) *Opt. Commun.* **66**, 55.
- Kanetake, T., Ishikawa, K., Hasegawa, T., Koda, T., Takeda, K., Hasegawa, M., Kubodera, K., and Kobayashi, H. (1989). *Appl. Phys. Lett.* **54**, 2287.
- Kobayashi, T., Yoshizawa, M., Stamm, U., Taiji, M., and Hasegawa, M. (1990). *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, 1558.
- Krug, W., Miao, E., Derstine, M., and Valera, J. (1989). *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 726.
- Malitson, I. H. (1965). *J. Opt. Soc. Am.* **55**, 1205.
- Meredith, G. R., Buchalter, B., and Hanzlik, C. (1983). *J. Chem. Phys.* **78**, 1533.
- Patel, G. N. (1978). *Polym. preprint, Am. Chem. Div. Polym. Chem.* **19**, 155.
- Sauteret, C., Hermann, J. P., Frey, R., Pradere, F., Ducuing, J., Baughman, R. H., and Chance, R. R. (1976). *Phys. Rev. Lett.* **36**, 956.
- Schott, M., and Wegner, G. (1987). in "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals" ( ed. by Chemla, D. S. and Zyss, J. ) Academic Press, Orlando
- Shen, Y. R. (1984). "The Principles of Nonlinear Optics" Wiley, New York
- Stegeman, G. I., and Seaton, C. T. (1985). *J. Appl. Phys.* **58**, R57.
- Tanaka, H., Inoue, M., and Hanamura, E. (1987). *Solid State Commun.* **63**, 103.
- Thakur, M., and Meyler, S. (1985). *Macromolecules* **18**, 2341.
- Townsend, P. D., Baker, G. L., Schlotter, N. E., Klausner, C. F., and Etemad, S. (1988). *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1782.
- Townsend, P. D., Baker, G. L., Jackel, J. L., Shelburne III, J. A., and Etemad, S. (1989). *Proc. SPIE* **1147**, 256.

Williams, D. J. (1985). "Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials", ACS Symp. Ser. Vol. 233, American Chemical Society, Washington

Zyss, J., and Chemla, D. S., (1987). in "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals" ( ed. by Chemla, D. S. and Zyss, J. ) Academic Press, Orlando



## 第5章 ポリジアセチレンの電界吸収

### 5-1. 緒言

第4章の最後でポリジアセチレン (PDA) の二光子励起に関する電子準位について簡単な予測を行った。その位置や物理的性質を調べることは単に科学的な興味のみならず、応用的な見地からも重要である。なぜなら、非線形光学プロセスは物質内の電子の挙動によって決定されるため、実用的な素子を設計するためには、材料の電子準位に関する知識が不可欠であるからである。光学的性質の優れた、有機配向膜作製法の大きな進歩と (Le Moigne et al., 1988, 1989)、一電子近似を越えた理論的記述の進展によって (Baeriswyl et al., 1991)、これら一次元電子系の低エネルギー側 (最低一光子励起準位、すなわち励起子準位以下) における励起状態の理解は進んできた。しかしながら非線形光学応答は高エネルギー側 (同以上) の励起状態にも大きく依存している。本章においては高エネルギー側の励起状態について電界吸収 (EA) を用いて実験と理論の両面より考察した。

ポリジアセチレンのように反転対称性を有する高分子や、線形共役ポリエンの固有状態は、もしそれが反転中心に対して対称ならば  $A_g$  に分類され、非対称ならば  $B_u$  に分類される。それぞれの準位はエネルギー的な順序を示す量子数を前につけて区別する。この記法に従えば基底状態は  $1A_g$  で表される。双極子遷移は  $A_g$  と  $B_u$  の間にのみ行われるので、基底状態から  $A_g$  への遷移は一光子禁制、二光子許容である。ところが、弱い静電界  $F$  が印加されると、摂動によってその波動関数  $\psi_n$  は  $A_g$ 、 $B_u$  両状態の混合となり、次のように書ける。

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} \psi_k^{(0)} \frac{(H_F)_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (5-1)$$

ここで  $H_F = \mu F$  はハミルトニアン  $H_0$  の  $F$  による摂動項、 $\mu$  は双極子演算子である。摂動がない時 ( $F=0$ ) の波動関数とエネルギーは  $\psi_n^{(0)}$  と  $E_n^{(0)}$  で書かれる。 $(H_F)_{kn}$  は  $H_F$  に対する二つの無摂動状態  $k$ 、 $n$  間の行列要素である。 $\psi_n^{(0)}$  と

$\psi_k^{(0)}$  が反対の対称性を有している時のみ  $(H_F)_{kn}$  が有限の値を持つことは明らかであるから、 $\psi_n$  には  $A_g$  と  $B_u$  の両方の性格が混合し、その度合は電界  $F$  の大きさによって決る。このようにして、 $F \neq 0$  である時の基底状態からの遷移を考えると、先に禁制であった  $A_g$  準位は弱い許容となり、 $B_u$  準位は吸収がやや弱まりエネルギー位置が移動する。

これまでに行れた PDA における電界吸収の研究においては (Sebastian and Weiser, 1981a, 1981b; Tokura et al., 1984, 1986)、電界によって誘起される吸収変化の原因は PDA 主鎖の電子によるという点では見解が一致しているものの、その解釈は多少異なっている。現象としては、1) 双極子許容な励起子準位の Stark シフトが存在し、2) 線形吸収スペクトルにおいては目立った構造が現れない高エネルギー側に強い信号が存在していることが、PDA の種類に関わらず共通している。Sebastian 等はこの高エネルギー側の信号を伝導帯への双極子許容な遷移に起因するものとみなしている (Sebastian and Weiser, 1981a; 1981b)。しかしながら Tokura 等は、この構造を双極子禁制の  $A_g$  準位によるものとしている (Tokura et al., 1984, 1986)。準位の構成に関する議論は、DCH-PDA における電界誘起第二高調波発生や、第三高調波発生 (THG) によって得られた結果を考えるとより複雑になる。これらの実験は、励起子とほとんど縮退したエネルギー位置における強い一光子禁制準位の存在を示唆している (Le Moigne et al., 1988)。本研究はこれらの間の矛盾を解決し、ポリ[1,6-ジ(N-カルバゾール)-2,4-ヘキサジイン] (DCH-PDA) における、高エネルギー側の双極子許容及び禁制遷移の果たす役

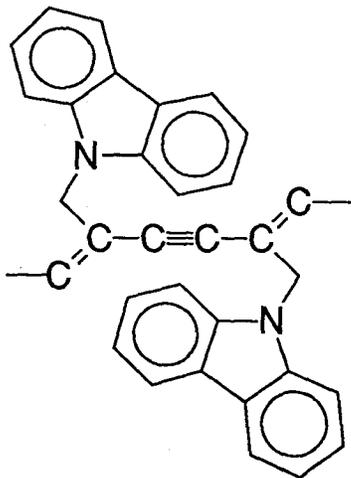


図 5-1 DCH ポリジアセチレンの構造式

割を決定することにある。

本章においては、薄膜試料の透過光を用いて行った電界吸収に関する実験の概要とその結果について次節で述べる。続いて5-3節では計算の概要とその結果を述べる。次に三次の非線形光学定数との関連について略述し、最後に前章のTHGの結果をも踏まえてPDAの電子準位について論ずる。

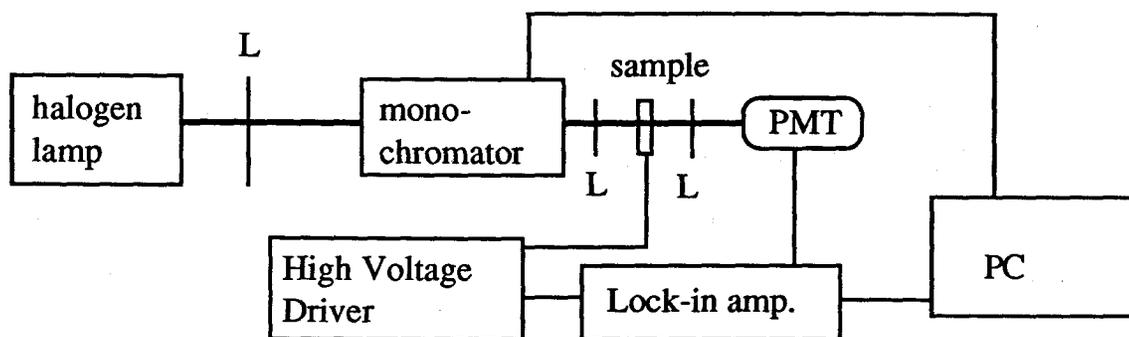


図 5-2. 電界吸収スペクトルの測定系。PMT; 光電子増倍管、L; レンズ、PC; コンピュータ。

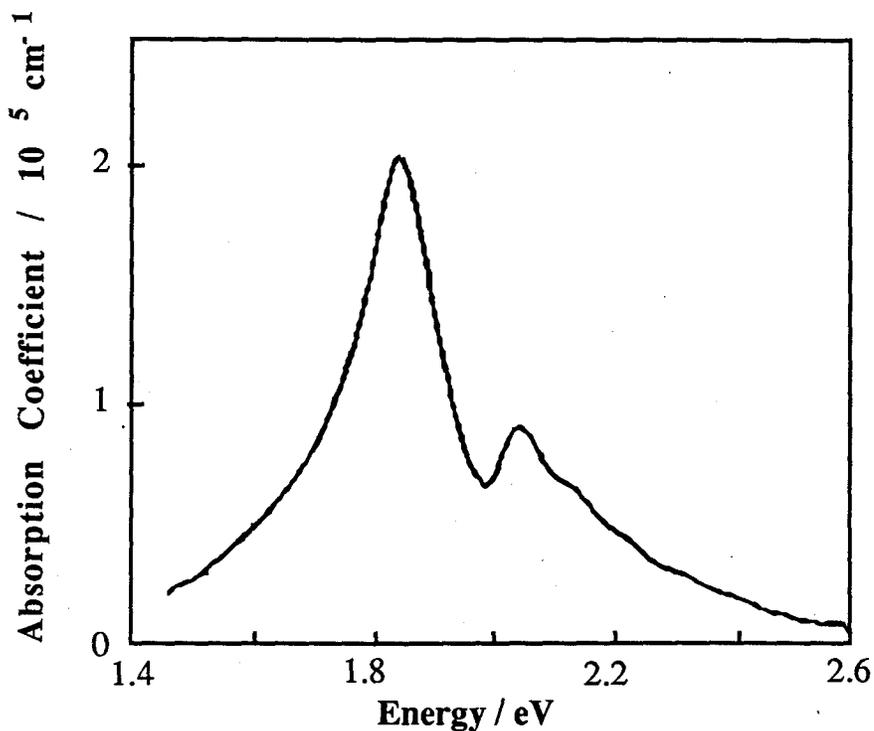


図 5-3. DCH-PDA の吸収スペクトル。

## 5-2. 実験

本研究においては、Le Moigne et al., (1988, 1989) によって示された真空蒸着法によってカリウム水素フタレート単結晶基板上に作製された一方向へ配向した 400 Å 厚の DCH-PDA (図 5-1) 薄膜を用いた。強い二色性が観察されることから、分子主鎖が配向していることが確認された。間隔 50 μm の平行なアルミニウム電極を電子ビーム蒸着によって膜上に作製した。このとき電極によって生ずる電界の方向が高分子の主鎖方向に一致するようにした。吸収スペクトル、及び電界吸収スペクトル測定用の光学系はハロゲンランプ、偏光子、焦点距離 25 cm の分光器と光電子増倍管から構成される (図 5-2)。測定は室温において行い、電界は 200 Hz、最大 120 kV/cm の単方向矩形波を手製のトランジスタ・スイッチ回路によって発生して印加した。電界と単色化した光の偏光方向は一致するように設定した。変調された光の強度は光電子増倍管で検知され、ロックインアンプで増幅され、マイクロコンピュータで処理された。

図 5-3 に示された試料の線形吸収スペクトルより、高エネルギー側に振動準位を

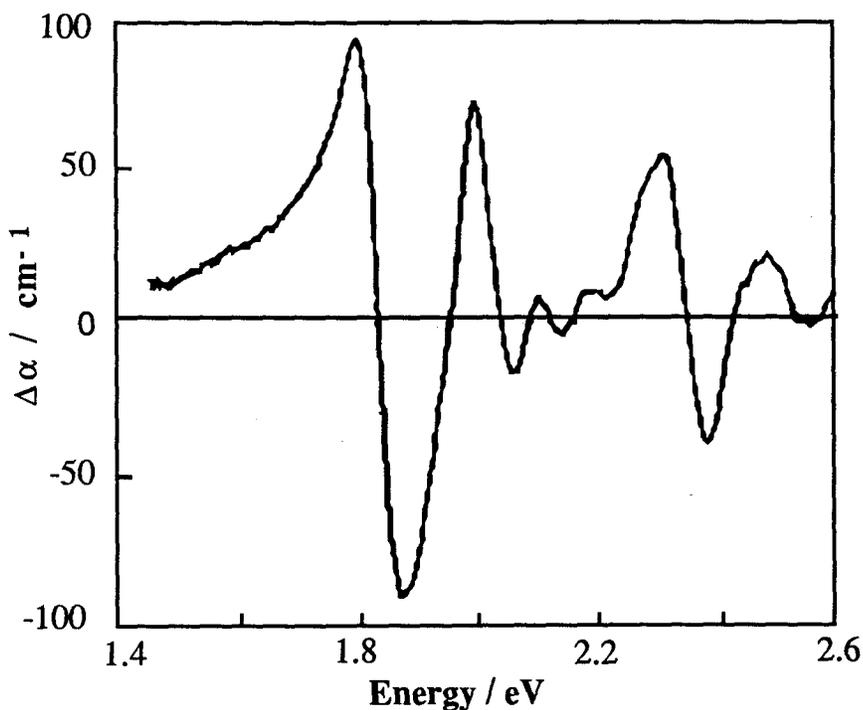


図 5-4. DCH-PDA の電界吸収スペクトル。

伴った巨大な励起子吸収ピークが 1.85 eV に存在することが解る。光電流の測定は、PDA の伝導帯の端が 2.4 eV 前後に位置することを示しているが (Batchelder, 1985)、励起子の巨大な振動子強度のために、吸収スペクトルではバンド端の存在はわからない。

図 5-4 に 120 kV/cm の電界を印加した時の吸光係数の変化  $\Delta\alpha$  を示す。図 5-3 と比較することによって、1.8 eV から 2.1 eV の間の吸収変化は、励起子及び振動準位の赤方シフト (シフト量 0.18 meV) によって説明される。 $\Delta\alpha$  は電界の自乗に比例することから、このシフトは単純な Stark 効果であることが解った (Sebastian and Weiser, 1981a, 1981b; Tokura et al., 1984, 1986)。先に説明した励起子のシフト以外の信号が高エネルギー側 2.35 eV 付近に存在する。この形状はピークではなくむしろ振動的で幾度か横軸のゼロを横切っていることに注意したい。すなわち、新たなピークが生じたというよりも、隠れていたピークがシフトしたものであることを示唆している (Kawabe et al., 1991, 1992; Madumdar et al., 1992)。

### 5-3. 理論

データを解釈するために、次に示すような  $\pi$ -電子で半分満たされたバンドに関する拡張 Hubbard ハミルトニアンを用いて電界吸収を計算した。

$$H = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V \sum_i (n_i - 1)(n_{i+1} - 1) + t \sum_{i,\sigma} [1 + (-1)^i \delta] (c_{i\sigma}^* c_{i+1,\sigma} + c_{i+1,\sigma}^* c_{i\sigma}) \quad (5-2)$$

ここで  $c_{i\sigma}^*$  はスピン  $\sigma$  の電子を位置  $i$  に生成する演算子、 $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^* c_{i\sigma}$  は対応する数演算子であり、 $n_i = \sum_{\sigma} n_{i\sigma}$  である。 $t$  は最近接原子間のホッピング積分であり、 $U$  と  $V$  は同一サイト及び最近接サイトにおける  $\pi$ -電子同志の Coulomb 斥力であり、 $\delta$  は結合交代パラメータを意味する。簡単のため、ここではただ二つの交互ホッピング積分  $t(1 \pm \delta)$  を残す。このハミルトニアンは PDA よりむしろポリアセチレンに相当である。我々の知る限りでは、第三高調波に関する非線形光学定数の計算はこれまでもなされているが、EA に関するこのような計算は知られていな

い。

計算は  $N = 8$  の有限の主鎖について行った。 $F \neq 0$  の場合のハミルトニアン行列の次元は 945 であり、 $N = 10$  になると行列の次元は一桁増加する。より大きな  $N$  に関する計算は非常な労力を要するようになるが、得られる知見にはそれほど変りはない。すなわち、 $N = 10$  においても準位は離散的であり、長さ無限の主鎖について期待される連続状態とはならない。むしろ、PDA の励起子と高エネルギー側の連続状態は  $N = 8$  の計算において人工的に大きな  $U$  と  $V$  を導入する事によって、現象を再現できることが知られている (Lochner et al., 1978)。このように強い結合を用いた場合は  $U - V$  に励起子状態、 $U$  にバンド状態が得られるが、現実的な結合定数 (小さい  $U$ 、 $V$ ) を有限の長さの共役鎖に対して用いると、励起子とバンドの違いは区別できない。長距離相互作用は有限共役鎖のスペクトルの離散性を増加させるので長距離 Coulomb 相互作用は無視した。ここでは代表的な  $U$ 、 $V$  値に対する結果のみを示すが、実際の計算は結果の一般性を確認するため、広い範囲の  $U$ 、 $V$  に対して行ったものである。

EA の計算は以下のように行った。電界がない場合の拡張 Hubbard ハミルトニ

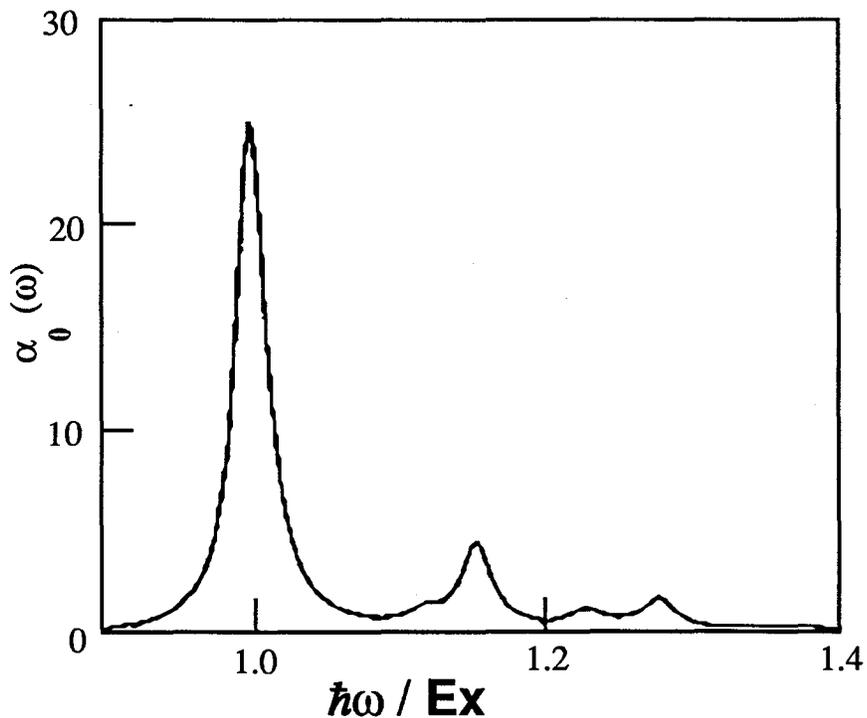


図 5-5. 理論的に求められた吸収スペクトル。

アンに関する正確な固有状態と状態間の双極子能率を最初に計算する。次に  $F \neq 0$  の場合の正確な固有状態を電界を含めたハミルトニアンを、電界がない場合のハミルトニアンの基底を用いて対角化することによって計算する。電界吸収は電界の有る場合と無い場合について別々に計算した光吸収の差から計算した。

$N = 8$ 、 $U = 10$ 、 $V = 3$  及び  $\delta = 0.1$  の時の無電界時の線形吸収を図 5-5 に示す。エネルギーは、 $1B_u$  励起子準位のエネルギー  $E_x$  を単位とした。強いピークは  $1B_u$  励起子への遷移によるもので、その右側のピークはより高いエネルギーの  $B_u$  状態に対応している。図 5-6 に  $800 \text{ kV/cm}$  に対応する電界強度での電界吸収を示す。真の連続状態は  $N = 8$  では、得られていないので、例え大きな  $U$ 、 $V$  を用いた場合でも、実験と同程度の  $\Delta\alpha/\alpha$  を得るためには、人工的に大きな電界を想定する必要が有る。図 5-6 は、実験的に得られた  $\Delta\alpha$  に酷似している。

$\Delta\alpha$  への  $A_g$  と  $B_u$  からの寄与は逆符号であることが計算で示されている。 $1B_u$  励起子は近傍の  $A_g$  準位によって摂動を受ける。Dixit ら (1991) は近頃  $1B_u$  と励起子ピークの下  $A_g$  準位との双極子結合は弱く (Kohler and Schilke, 1987)、 $1B_u$

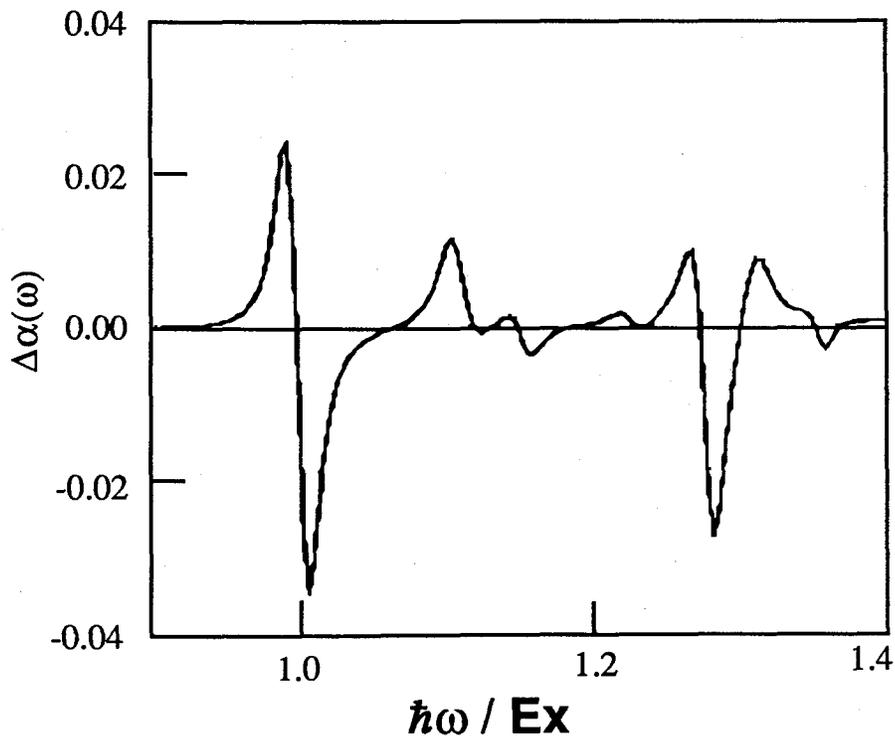


図 5-6. 理論的に求められた電界吸収スペクトル。

励起子とその上の  $A_g$  との間に強い結合が存在することを示した。1  $B_u$  より上のこの  $A_g$  準位を今後  $mA_g$  準位と記す。図 5-4 と図 5-6 に見られる 1  $B_u$  励起子の赤方シフトは  $mA_g$  状態との強い結合に対応している。また理論的な  $\Delta\alpha$  スペクトルにおける、 $\hbar\omega = 1.1 E_x$  のピークがこの  $mA_g$  準位に対応している。実験データにおいてはこのピークは観測されていない。

計算において、顕著な振動的構造が  $\hbar\omega \sim 1.24 E_x$  に生じ、さらに高エネルギー側において  $\Delta\alpha$  は再び小さくなる。この近傍には  $B_u$  (以後  $nB_u$  準位と記す) 状態が存在し、その上には互いに近接した  $A_g$  と  $B_u$  準位が数多く存在している (伝導帯)。しかし、このエネルギー領域で  $\alpha$  自体は顕著な構造がなく、値自体も小さい。なぜなら伝導帯内の  $A_g$ 、 $B_u$  準位間の双極子能率が非常に大きいにもかかわらず、基底状態との間にはほとんど結合がないからである。また  $nB_u$  は  $mA_g$  と強く結合している。

次に、 $nB_u$  が連続状態の下部の閾値を形成していることを示す計算結果について述べる。はじめに、広いエネルギー領域における  $A_g$  と  $B_u$  状態からの  $\Delta\alpha$  への寄与

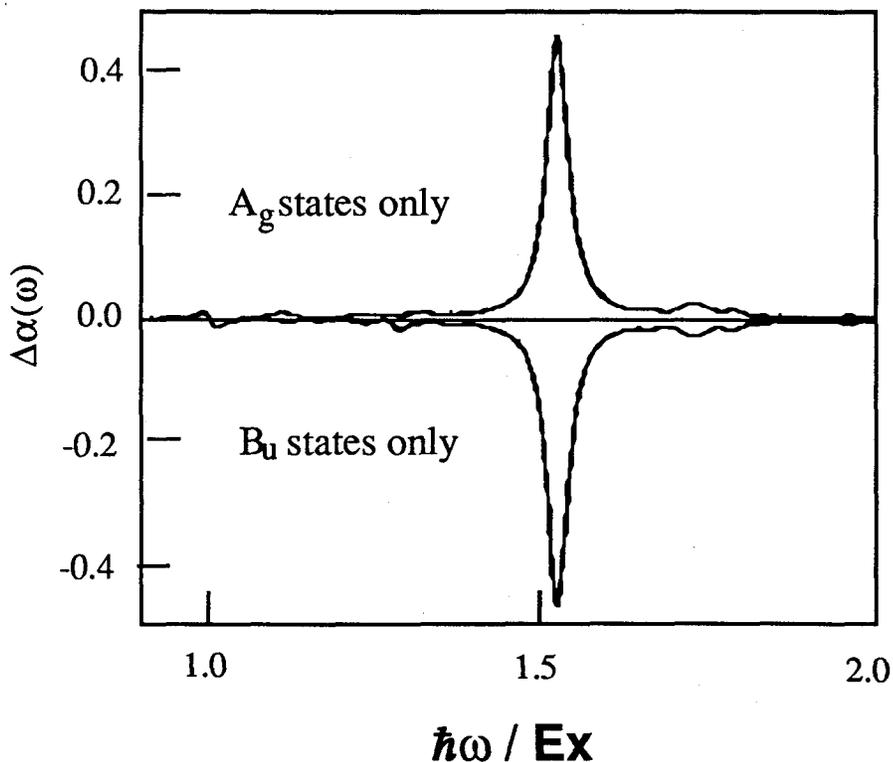


図 5-7. EA スペクトルに対する  $A_g$ 、 $B_u$  準位からの寄与。

を別々に計算した。励起子エネルギーの二倍まで計算した結果を図 5-7 に示す。Ag と Bu による EA 信号は nBu より高いエネルギーの時に、それぞれ巨大な値を取り、そのスケールで見ればそれ以下のエネルギーにおける EA は無視できる程度である。このような大きな  $\Delta\alpha$  はエネルギー的に近接した準位によって生ずる (式 5-1)。しかし、Ag、Bu 準位による寄与はそれぞれ大きいにも関わらず、 $\Delta\alpha$  の合計は低エネルギー側の EA に比べても非常に小さい。これは、近接した準位同志でほとんど互いに打ち消しあっているからである。nBu の性質を調べる為に、U と V を変化した場合の影響をみた。それぞれの場合の n の値は双極子能率の計算から特定される。nBu のエネルギーは U に比例するが、いずれの U に関しても V には無関係であった。nBu 以下の状態のエネルギーは U - V に比例して増加した。これら両者の事実や電子位置の相関の計算から、nBu は「バンド」状態の最底位置にあり、それより下の全ての状態は励起子的である事が示された (Madumdar et al., 1992)。

以上要約すると、計算された EA はただ二つの顕著な信号が得られているという点において、実験結果と非常によく一致している。高エネルギー側における EA 信号は nBu と、その近傍の状態によって生ずる。すなわち、バンド端の Ag、Bu の両状態が EA に寄与している。計算から示されたように、nBu 状態は伝導帯の下端を形成している。それ故、光伝導に関するエネルギーの閾値と EA が一致しているのは偶然のことではない (Lochner et al., 1978)。Dixit ら (1991) によると、THG 過程ではエネルギー的に 1Bu と 2Bu の間に位置する mAg 状態が支配的である事が示されている。今回の研究において、EA は nBu (高エネルギー側の信号) と mAg (低エネルギー側の信号) によって支配されることが示された。ここで、 $n > 2$  であり、nBu と mAg との間には強い双極子能率が有る。以上の結果より、THG と EA は、状態の位置に関して相補的な情報を与えることがわかる。これらの研究結果に基づいて、5-5 節の図 5-9 に、PDA の各準位の位置として最も適切と信じられるものを示した。

次に、EA において、nBu より下位にある Ag 励起子状態の役割を検討した。図 5-6 より、2Ag (又は、1Bu より低い他の Ag 状態) は 1Bu と弱くしか結合していないので、EA スペクトルには寄与しないことが見て取れる。これは、Torruellas

ら (1991) による 4BCMU-PDA における最近の THG の実験結果とも一致している。m A g 状態による EA スペクトルへの直接的な寄与 (ピークとしての出現) はそれほど明かではない。理論的に得た、 $\Delta\alpha$  においては、m A g は任意の U と V において、1 B u と n B u の二ヶ所の顕著な信号の中間にピークとして現れている。実験によって得られた  $\Delta\alpha$  においては、1 B u の高エネルギー側で、振動準位より低いあたりに、大きな正の吸収変化が存在している。現在のところ、それが単に 1 B u の吸収ピークの非対称な形によって生じたものか、m A g 状態によるものかは正確には言えない。しかしながら、これまで m A g 状態は比較的高いエネルギーに存在していると示唆されていたが (Soos et al., 1990)、n B u との強い結合の存在を考慮するとその可能性は低いといえるであろう。なぜなら、もし m A g が高エネルギー側すなわち n B u に近接した位置にあるならば EA スペクトルに顕著な寄与をするはずだからである。

最後に、三次の非線形光学過程における高エネルギー側の準位の役割について述べる。以前より、1 A g  $\rightarrow$  1 B u  $\rightarrow$  m A g  $\rightarrow$  1 B u  $\rightarrow$  1 A g の過程が長波長領域における三次の感受率の大半を占めていることが示されていた (Dixit et al, 1991)。n B u 以上の A g、B u 状態は、それら同志の間では強い双極子能率を有するが 1 A g や n B u とは弱くしか結合していないことが解った。一方、m A g と n B u 間の比較的高い双極子能率は、第二の過程 1 A g  $\rightarrow$  1 B u  $\rightarrow$  m A g  $\rightarrow$  n B u  $\rightarrow$  1 A g が  $\chi^{(3)}$  の残りの成分に寄与していることを示している。これらによって、 $\chi^{(3)}$  のほとんど全体は 1 A g、1 B u、m A g、n B u という四つの状態によって決り、他は重要な寄与をしていないことが数値的に示された。

#### 5-4. 非線形光学定数との対応

これまでの記述では特に非線形光学定数を意識していなかった。ここで、得られた実験結果から、電界吸収に関する非線形光学定数を導くことにする。今のように反転対称性を有する試料の場合、光学定数の変化の最低次の項は電界の自乗に比例するので

$$n + i\kappa = n_0 + n_2 E^2 + i(\kappa_0 + \kappa_2 E^2) \quad (5-3)$$

のように書くことができる。電束密度は cgs 単位系においては  $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$  と書けるので、これに式 (1-1) を代入し  $\mathbf{E}$  の比例係数となる実効的な誘電率として整理すると以下のように表される。

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 1 + 4\pi\chi^{(1)} + 4\pi\chi^{(3)}E^2 \\ &= \left\{ n_0 + n_2 E_0^2 + i(\kappa_0 + \kappa_2 E_0^2) \right\}^2 \end{aligned} \quad (5-4)$$

したがって、非線形光学定数  $\chi^{(3)}$  の実部と虚部は、光学定数  $n$ 、 $\kappa$  及びその非線形成分  $n_2$ 、 $\kappa_2$  を用いて最終的に

$$Re(\chi^{(3)}) = 2(n_0 n_2 - \kappa_0 \kappa_2) \quad (5-5a)$$

$$Im(\chi^{(3)}) = 2(\kappa_0 n_2 - n_0 \kappa_2) \quad (5-5b)$$

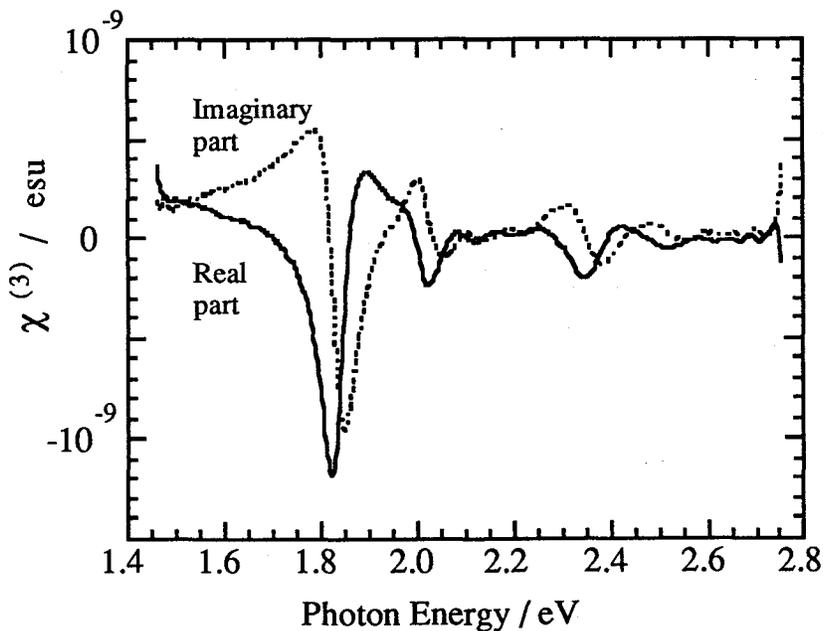


図 5-8. DCH-PDA の二次の電界光学効果に関する  $\chi^{(3)}$  スペクトル

と書ける。実験的に  $\kappa$  及び  $\kappa_2$  は得られているが、 $n$  及び  $n_2$  は不明である。そこで Kramers-Kronig 変換によって前者から後者を求めた。念のため、以下に公式を記す (工藤、1977 など)。

$$n(\omega_i) = 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \kappa(\omega)}{\omega^2 - \omega_i^2} d\omega \quad (5-6a)$$

$$n_2(\omega_i) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \kappa_2(\omega)}{\omega^2 - \omega_i^2} d\omega \quad (5-6b)$$

これらの式からわかるように、正確な光学定数を得るためには全波長領域における吸収係数を知る必要がある。しかしながら、値を求めようとする周波数の近傍に存在するピークからの寄与が支配的であることが被積分関数の形からわかるので、大体の値は可視域のスペクトルのみから知ることができる。このようにして求められた  $\chi^{(3)}$  スペクトルを図 5-8 に示す。吸収ピークにおける値は、 $10^{-9}$  esu 程度であり、通常 PDA の  $\chi^{(3)}$  として知られている値と矛盾しない。

さて、求められた  $\chi^{(3)}$  より電気光学素子としての応用可能性を考える。通常、光交換器用スイッチなどの電気光学材料としては LiNbO<sub>3</sub> や第 1 章で述べたような色素ドーブ高分子などが候補として挙げられているが、原理的には三次の非線形光学 (二次の電気光学) 材料も利用可能である。そのためには、例えば PDA の三次の非線形分極が、LiNbO<sub>3</sub> などの二次の非線形分極より大きければよい。非線形分極はそれぞれ、

$$P_{NL}^{(2)} = (\chi^{(2)} E_0) E_{\omega} \quad (5-7a)$$

$$P_{NL}^{(3)} = (\chi^{(3)} E_0^2) E_{\omega} \quad (5-7b)$$

である。もちろん電界が大きいほど三次の分極の方が大きくなるが、常識的な値として  $5 \text{ V}/\mu\text{m} = 167 \text{ esu}$  を仮定する。このとき LiNbO<sub>3</sub> の  $\chi^{(2)} \sim 10^7 \text{ esu}$  を用いこれと同等の非線形分極を得るために必要な  $\chi^{(3)}$  を計算すると  $6 \times 10^{-10} \text{ esu}$  となる。したがって、PDA の場合も電気光学素子として十分利用可能であるといえる。

### 5-5. ポリジアセチレンの電子準位

本節においては、理論、実験両面より得られた、PDA の電子準位に基づいて THG の実験結果を考察する(Kawabe et al., 1991; Madumdar et al., 1992)。THG に用いた PDA は 4BCM U であり、DCH より励起子準位が 0.4 eV 高エネルギー側にある。もし、励起子の束縛エネルギーが同程度であると仮定すると 4BCM U の基底状態以外の準位も DCH の場合より 0.4 eV だけ高エネルギー側へ移

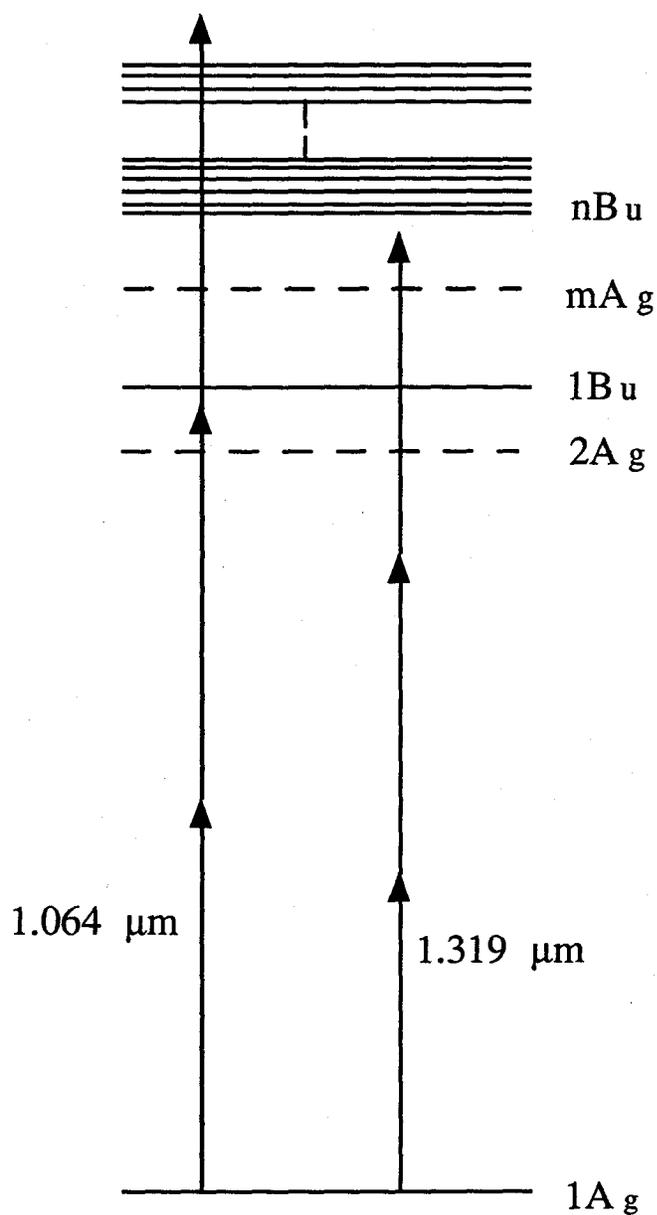


図 5-9. ポリジアセチレンの電子準位と、第三高調波発生。

動したものと考えることができる。そこで、エネルギー準位と THG に関する光子のエネルギーを同じダイアグラムに記す(図 5-9)。それによると先ず、1.064  $\mu\text{m}$  の場合は第二の光子が励起子の準位の近傍にあるが、この光子は  $B_u$  準位とは結合しない。また、この近辺には  $A_g$  準位があるにしてもそれは、他の  $B_u$  準位との間の双極子能率は小さいので非線形性を増強する要因にはならない。三光子目は連続準位の中になる。先に記したようにこのあたりの準位には  $A_g$ 、 $B_u$  準位の影響が互いに打ち消しあうので非線形過程には寄与しない。さて、1.319  $\mu\text{m}$  の時は一光子目、二光子目に関しては同様に共鳴はないが、三光子目が丁度  $nB_u$  の位置にあり、対称性から言っても共鳴の影響を受けるはずである。

以上の結果を総合すると、1.064  $\mu\text{m}$  においては共鳴の影響はほとんど無く、1.319  $\mu\text{m}$  においては  $nB_u$  準位による三光子共鳴の影響によってやや大きい値を有するのは妥当な結果である。

## 5-6. 結語

本章では、ポリジアセチレンの一種である DCH-PDA 薄膜に電界を印加し、吸収スペクトルの変化を測定し、分子軌道計算から求められた結果とあわせて考察し以下のことを明かにした。

(1) 電界吸収スペクトルにおいては、1.8 ~ 2.1 eV に大きな振動的な信号が観測された。これは、励起子吸収と付随する振動準位のシフトによって説明することが出来た。

(2) 同じスペクトルにおいて、2.3 eV 付近にも大きな振動的な信号が観測された。この位置には対応する吸収帯は観測されていない。

(3) 拡張 Hubbard ハミルトニアンを用いた分子軌道計算によって電界吸収スペクトルを計算したところ、実験結果を良く再現する結果が得られた。2.3 eV の信号は伝導帯の下端の一光子許容準位によるものであることがわかった。

(4) 電界吸収スペクトルは、数多くの準位のうち、基底状態 ( $1A_g$ )、励起子準位 ( $1B_u$ )、伝導帯下端に存在する許容準位 ( $nB_u$ ) と、 $1B_u$  と  $nB_u$  の中間に存在する禁

制準位 (mAg) からの寄与のみでほとんど決定されることがわかった。

(5) mAg 準位の吸収は、励起子に付随した振動準位による信号が同じエネルギー領域に存在するために、特定することは出来なかった。

(6) 得られた電界吸収スペクトルより  $\chi^{(3)}$  の値を評価したところピークにおいて  $10^{-9}$  esu であった。この値は、電気光学素子に利用するために十分であることを示した。

## 参考文献

Baeriswyl, D., Campbell, D. K., and Mazumdar, S. (1991). in "The Physics of Conducting Polymers" ( ed. by Kiess, H. ) Springer-Verlag, Berlin

Batchelder, D. N. (1985). in "Polydiacetylenes" ( eds. by Bloor, D. and Chance, R. R., NATO Advanced Study Institutes Ser. E 102 ) Martinus Nijhoff, Dordrecht and references therein.

Dixit, S. N., Guo, D., and Mazumdar, S. (1991). *Phys. Rev. B* **43**, 6781.

Kawabe, Y., Jarka, F., N. Peyghambarian, Guo, D., Madumdar, S., Dixit, S. N., Kajzar, F., (1991). *Phys. Rev. B* **44**, 6530.

Kawabe, Y., Jarka, F., N. Peyghambarian, Guo, D., Madumdar, S., Dixit, S. N., Kajzar, F., (1992). *Synthetic Metals*, **49-50**, 517.

Kohler, B. E., and Schilke, D. E. (1987). *J. Chem. Phys.* **86**, 5214.

工藤恵栄 (1977) 「光物性の基礎」オーム社

Le Moigne, J., Thierry, A., Chollet, P. A., Kajzar, F., and Messier, J. (1988). *J. Chem. Phys.* **88**, 6647.

Le Moigne, J., Thierry, A., and Kajzar, F. (1989). in "Thin Films in Optics" ( ed. by Tschudi, T., SPIE Conference Proceedings 1125 ) International Society for Optical engineers, Bellingham, WA

Lochner, K., Bassler, H., Tieke, B., and Wegner, G. (1978). *Phys. Status Solidi (b)* **88**, 653. and references therein.

Madumdar, S., Guo, D., Dixit, S. N., Kajzar, F., Jarka, F., Kawabe, Y., and

- Peyghambarian, N. (1992). (to be published)
- Messier, J., Kajzar, F., Prasad, P., and Ulrich, D. (1989) "Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers" NATO Advanced Study Institutes Ser. E Vol. 162 Kluwer Academic, Dordrecht
- Sebastian, L., and Weiser, G. (1981a). *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1156.
- Sebastian, L., and Weiser, G. (1981b). *Chem. Phys* **62**, 447.
- Soos, Z. G., McWilliams, P. F., and Hayden, G. W. (1990). *Chem. Phys. Lett.* **171**, 14.
- Townsend, P. D., Baker, G. L., Schlotter, N. E., Klausner, C. F., and Etemad, E. (1988). *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1782.
- Thakur, M., and Krol, D. M. (1990). *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1213.
- Tokura, Y., Oowaki, Y., Koda, T., and Baughman, R. H. (1984). *Chem. Phys.* **88**, 437.
- Tokura, Y., Koda, T., Itsubo, A., Miyabayashi, M., Okuhara, K., and Ueda, A. (1986). *J. Chem. Phys.* **85**, 99.
- Torruellas, W. E., Rochford, K. B., Zanoni, R., Aramaki, S., and Stegeman, G. I. (1991). *Opt. Commun.* **82**, 94.
- Williams, V., Ho, Z. Z., Peygambarian, N., Gibbons, W. N., Grasso, R. P., O'Brien, M.K., Shannon, P. J., and Sun, S. T. (1990). *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2399.





## 第6章 総括

有機非線形光学材料が注目され始めてからすでに十年以上の月日がたち、その物理的・化学的な理解は飛躍的に向上したが、実用という観点から見た場合、当初の予想に比べてその歩みがやや遅い観があるのを否めない。筆者はその原因として、つまるところ要求される性能を満足する材料がないためであると理解している。

二次の非線形光学材料に関しては、近年の半導体レーザ、固体レーザ、及び導波路化技術の進歩によって、材料の不備な点がある程度克服されつつある。しかし、三次の材料に至ってはなお遠く及ばないことは第1章に記したとおりである。筆者はこのような現状にかんがみ、新しい材料の開発、特に材料から得られる物理的な知見に基づく物質設計が今後の発展の鍵を握るものと考えて研究を行ってきた。

本章においては総括として、本研究によって得られた成果をまとめて簡単に記し、今後のこの分野において目指すべき方向について私見を簡単に述べる。

(1) アルデヒド及びニトロ化合物、バルビツール酸誘導体、フルベン誘導体、カルコン誘導体、レチナール誘導体、シッフ塩基化合物、ハロゲン置換化合物、及び縮合環化合物 47 種類に関して電界誘起第二高調波発生法によって二次の非線形光学定数を測定した。

吸収極大ができるだけ高エネルギー側にあり、なおかつ非線形光学定数の大きい化合物を探索するには、共役長を延ばすよりもより適当なドナー、アクセプタの組み合わせを見いだすことが重要であることを示した。

非線形性を増大するためには、六員のバルビツール環、アクセプタとしての硫黄原子、アクセプタとしての五員環、非芳香族性の二重結合、縮合環が有効であることを新たに示した。

バルビツール酸誘導体、レチナール誘導体において  $\mu_0\beta \sim 5000 \times 10^{-48}$  esu に達する化合物を見いだした。これは、現在までに知られている化合物の中でも最も大きい値を示すものの一つに数えられる。

二次の非線形性を有する分子の設計指針としては、遷移の双極子能率よりも電荷移動効果の方がより重要であることを示した。

(2) レチナール化合物 4 種について、インコヒーレント光を利用した縮退四波混合によって三次の非線形光学定数を測定した。

得られた三次の非線形光学定数  $\gamma$  は最大のものでは  $1.5 \times 10^{-29}$  esu、応答速度は 30 ps 以下であった。この値は THG によって得られているものよりも 3 桁以上大きく、実励起をとまなうことにより非線形光学定数は大きく増大することが示された。この値から予想されるバルクの  $\chi^{(3)}$  は約  $10^{-8}$  esu である。

(3) 4BCMU ポリジアセチレンの三次の非線形光学定数を第三高調波発生によって測定した。

結晶膜の  $\chi^{(3)}$  はアモルファス膜の  $\chi^{(3)}$  の 5 倍の値を有している。これは、高分子の配向によるものとして説明される。

1.319  $\mu\text{m}$  の  $\chi^{(3)}$  は 1.064  $\mu\text{m}$  における  $\chi^{(3)}$  の 2 倍の値を有している。これは、3 光子共鳴による効果として理解される。

(4) DCH ポリジアセチレンの電界吸収スペクトルを測定し、あわせて三次の非線形光学定数を評価した。

実験においては、1.8 ~ 2.1 eV と 2.3 eV に振動的な信号が見いだされた。計算結果とあわせて前者は励起子吸収の Stark シフト、後者は伝導帯下端の許容準位によるものであることが示された。さらに、電界吸収の過程は基底準位、励起子準位、伝導帯下端の許容準位、及び励起子と伝導帯の間にある禁制準位の四つで決定されることが示された。

このスペクトルより三次の非線形光学定数はピークにおいて  $10^{-9}$  esu 程度であることが求められた。

非線形光学材料の開発は今後の光デバイスや高度光情報システム実現の鍵であるともいえる。本研究において得られた知見がその一端にでも寄与できれば幸であるが、現実問題として越えなければならない障壁はまだ高い。今後、さらなる発展を継続するためには何が必要であるか、筆者の思うところを記してこの稿を終えたい。

二次の材料については周辺技術の発展にともない、現存の材料による波長変換素子の作製も多少現実的なものになりつつある。しかし、より効率的で安価なものを得るためには材料の重要性は変わらない。したがって、無限にある分子構造の中から最適なものを見いだす努力は今後とも継続すべきであろう。それに加えて、高次構造の制御が重要なポイントとなる。低分子高分子を問わず非線形光学材料の実用化に関しては非線形性のみならず、通常の光学的性質も重要な要素である。したがって、これらのパラメータを制御するために、結晶構造や高分子の配向性の予測や制御が益々重要となるであろう。

三次の材料については、非線形光学定数を増加させることが肝要である。そのためには、実励起をとまなう共鳴を利用しなければ飛躍的な向上は望めないであろう。さらに分子のみでなく分子の集合全体に非局在化したような励起状態を利用することを提案したい。半導体や導電性高分子においては励起子による巨大な非線形効果を取り上げられて久しい。このような非局在化した励起状態は有機結晶にあっても存在しているが、その励起によるダイナミクスや非線形応答はこれまで一部を除いてほとんど研究されていないといつてよい。また、有機材料における励起自体は非常に振動子強度が大きく、したがって光と分子の間の相互作用も非常に強いいため、今後新しい非線形光学プロセスも有機材料においては見いだされる可能性もある。三次の非線形光学材料の実用化は二次の材料に比べるとまだまだ先であるが、そのためには、有機結晶自体の理解をさらに深めるような基礎研究が依然重要な位置を占めているといえよう。

材料の長期安定性も重要である。一般に有機材料は安定性に対する懸念が大きいですが、少なくとも吸湿性のない結晶の場合は常温、空気雰囲気中で保存する限り著しい劣化はない。しかしながら薄膜化した場合などは酸化による劣化が急速に進む場合がある。このような過程はある程度素子の構成（積層法など）を工夫することで解決できるであろうし酸化防止剤などを混入することでも対処は可能である。また、光や熱励起による劣化も無視できない。第1章の章末に述べたように熱励起自体は必然的なもので避けることは困難であるから、むしろその後のプロセスをを検討し、防止策を図ることが今後の課題であろう。

三次の非線形性においては熱の影響はさらに深刻である。筆者が考えるように非

共鳴領域で用いる限り非線形光学定数の著しい向上が難しい以上、共鳴励起を利用することになるが、この際励起した分子が緩和することによって大量の熱を発生する。そこで、物質の劣化を考える以前にいかにして熱発生を抑制するかが重要になってくる。この問題は非線形性の向上の問題とも大きく関わってくる。すなわち非線形光学定数が大きい場合はより低いパワーの入射光で非線形分極を発生させることができるので、発熱を抑えることが可能となる。つまりわずかなフォトンで大きな変化を物質中に起こすことが求められるわけだが、これに対する一つの回答が上で述べたような非局在化した励起状態を用いることである。

以上述べてきたように様々な問題があるとは言え、有機非線型光学材料の研究、及び有機物の光物性に関する研究、さらに薄膜作製の技術はここ十数年で大きく進歩してきた。もちろん、それらの中から新に次世代の技術を形成するものが生まれるか否かは予断を許さないが、既に見てきたように有機材料の潜在的優位性、物質設計の自由度、現象における未知の様々な要素を考えると、必ずや将来における情報通信の一端を担うものが生み出されることを確信している。





## 補遺 A 非線形光学における単位系

理工学分野においては、通常 SI 単位系が用いられるべきであるが、非線形光学においては慣習的に cgs Gauss 単位系が用いられることが多い。本文においては cgs 系によって記述したが、他の文献やデータを参照する場合の便宜のために換算式を記すことにする。また、非線形分極は非線形光学定数と電界の巾乗の積によって表されるが、その場合電界の表式、関与する光電界の縮退などによって乗ずる係数が変化する。そのことについても簡単に述べる。

### A-1. 単位系

物質中の電束密度は cgs 単位系においては次のように表される。

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} \\ &= \mathbf{E} + 4\pi(\chi^{(1)}\mathbf{E} + \chi^{(2)}\mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)}\mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E}\dots) \end{aligned} \quad (\text{A-1})$$

一方 SI 単位系では二通りの記法が行われている。すなわち真空の誘電率を非線形光学定数に掛けるか否かによって非線形定数の定義が異なっている。

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \varepsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P} \\ &= \varepsilon_0\mathbf{E} + \chi^{(1)}\mathbf{E} + \chi^{(2)}\mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)}\mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E}\dots \end{aligned} \quad (\text{A-2}) \quad \text{Def.1}$$

$$= \varepsilon_0(\mathbf{E} + \chi^{(1)}\mathbf{E} + \chi^{(2)}\mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)}\mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E}\dots) \quad (\text{A-3}) \quad \text{Def.2}$$

前者 Def.1 は例えば Yariv (1985) など用いられている。Shen (1984) の教科書では Def.2 で定義されている。どちらかというとなら Def.2 の定義の方が通常よく用いられている。それぞれの場合について cgs 系の  $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$  との関係は以下のように書ける。

$$\chi_{\text{cgs}}^{(2)} = \chi_{\text{SI}}^{(2)} \cdot 3^3 \cdot 10^{13} \quad (\text{A-4}) \quad \text{Def.1}$$

$$\chi_{\text{cgs}}^{(2)} = \chi_{\text{SI}}^{(2)} \cdot 3^3 \cdot 10^{13} \cdot \epsilon_0 = \chi_{\text{SI}}^{(2)} / (4.19 \cdot 10^{-4}) \quad (\text{A-5}) \quad \text{Def.2}$$

$$\chi_{\text{cgs}}^{(3)} = \chi_{\text{SI}}^{(3)} \cdot 3^4 \cdot 10^{17} \quad (\text{A-6}) \quad \text{Def.1}$$

$$\chi_{\text{cgs}}^{(3)} = \chi_{\text{SI}}^{(3)} \cdot 3^4 \cdot 10^{17} \cdot \epsilon_0 = \chi_{\text{SI}}^{(3)} / (4.19 \cdot 10^{-4}) \quad (\text{A-7}) \quad \text{Def.2}$$

Def.2 に相当する微視的な定数  $\mu_0$ 、 $\beta$ 、及び  $\gamma$  も同様に換算される。Def.2 に相当するものを以下に記す。

$$(\mu_0)_{\text{cgs}} = 3 \cdot 10^{11} \cdot (\mu_0)_{\text{SI}} \quad (\text{A-8})$$

$$(\beta)_{\text{cgs}} = 2.39 \cdot 10^9 \cdot (\beta)_{\text{SI}} \quad (\text{A-9})$$

$$(\mu_0\beta)_{\text{cgs}} = 7.17 \cdot 10^{20} \cdot (\mu_0\beta)_{\text{SI}} \quad (\text{A-10})$$

$$(\gamma)_{\text{cgs}} = 7.14 \cdot 10^{13} \cdot (\gamma)_{\text{SI}} \quad (\text{A-11})$$

## A-2. 非線形分極の係数

光電界を全電界の和として次のように書き、(A-1)等に代入することを考える。

$$\mathbf{E} = \sum_{j=1}^n \sum_{\alpha=x,y,z} \left( \frac{\mathbf{E}_{\omega_j}^{\alpha} e^{-i\omega_j t} + \mathbf{E}_{\omega_j}^{*\alpha} e^{i\omega_j t}}{2} \right) \quad (\text{A-12})$$

それぞれの項に対応する非線形光学定数  $\chi_{\sigma(1)\sigma(2)\dots\sigma(n)}^{(n)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)$  は対応する位置にある座標成分と周波数 ( $\sigma(i), \omega_i$ ) を組として置換する場合は不変であるため、等価な項が存在する場合がある。等価な項の数が  $K$  であるとき、その座標と周波数に対応する非線形分極は次のように表される。

$$\mathbf{P}^{\text{NL}} = (\epsilon_0) K \chi^{(n)} \mathbf{E}^n \quad (\text{A-13})$$

この辺りの事情に関しては Hanna et. al. (1979) にくわしく記述されているので詳細は省略するが、本文において用いられた  $n$  次高調波発生、縮退四波混合、電界

吸収（二次の電気光学効果 = Kerr 効果）の  $K$  はそれぞれ  $1/2^{n-1}$ ,  $3/4$ ,  $3$  である。

### A-3. 電界の記法

これまで電界は (A-12) のように余弦関数で表し、分極もまた同じ形で表した。しかしながら著者によっては（例えば Shen, 1984）その二倍を交流電界の表示として用いている。この場合  $n$  次の非線形光学定数は通常の  $2^{n-1}$  倍になるので注意を要する。また  $\omega \rightarrow 0$  とした場合、電界は  $2E_0$  となり整合性がよくないので、電気光学効果などに関わる定数の定義は注意を要する。

もちろん、通常の研究においては非線形光学定数を直接測定することは特殊な場合を除いては存在しないので、定義にそれほど神経質になる必要はないが、他のデータと比較する場合は、それが何を基準にして決定されたものかに十分注意する必要がある。

### 参考文献

- Hanna, D. C., Yuratich, M. A., and Cotter, D., (1979). "Nonlinear Optics of Free Atoms and Molecules" Springer-Verlag, Berlin
- Shen, Y. R., (1984). "The Principles of Nonlinear Optics" Wiley, New York
- Yariv, A., (1985). "Optical Electronics" Holt-Saunders, New York



## 補遺 B. 単純な二準位系における非線形光学定数の計算

非線形光学定数は密度行列の摂動展開から求めることができる。また、展開によって得られる各項を等価な Feynmann ダイアグラムから計算する方法も広く知られている。本節では任意の系における非線形光学定数の摂動法による導出法を述べる。

この方法では、物質（分子）は量子的な系として記述し、電磁波は古典的な単色波として扱う。そのため半古典的方法と呼ばれるが、非線形光学においては最も一般的な手段である。また、分子は波長に比べると非常に小さいので大きさを持たない一点と仮定し、電界の空間的変動は考慮しない。密度演算子の Heisenberg 方程式は次のように書かれる (Slichter, 1963 など)。

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, H_0 + H_1(t)] \quad (\text{B-1})$$

ここで、 $H_0$  は無摂動時の分子系のハミルトニアン、 $H_1$  は分子と電界の相互作用を表し、次のように書かれる。

$$H_1(t) = e \sum_{\alpha, j} (x_j E_{\alpha j} e^{-i\omega_\alpha t} + x_j E_{\alpha j}^* e^{i\omega_\alpha t}) \quad (\text{B-2})$$

$\alpha, j$  は光のモードと座標成分を表す。さて、ここで相互作用表示における密度演算子  $\rho^*(t)$  と、相互作用ハミルトニアン  $H_1^*$  を次のように定義する。

$$\rho(t) = e^{-(i/\hbar)H_0 t} \rho^*(t) e^{(i/\hbar)H_0 t} \quad (\text{B-3})$$

$$H_1 = e^{-(i/\hbar)H_0 t} H_1^* e^{(i/\hbar)H_0 t} \quad (\text{B-4})$$

さて、これらを用いると Heisenberg 方程式は、

$$\frac{d\rho^*}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho^*, H_1^*(t)] \quad (\text{B-5})$$

のように書ける。従って、 $\rho^*(0)$  をゼロ次の解として逐次代入すると、 $\rho^*(t)$  は次のような形式に展開できる。

$$\begin{aligned} \rho^*(t) &= \rho^*(0) + \frac{i}{\hbar} \int_0^t [\rho^*(0), H_1^*(t')] dt' \\ &\quad + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t \int_0^{t'} [[\rho^*(0), H_1^*(t'')], H_1^*(t')] dt' dt'' \dots \end{aligned} \quad (\text{B-6})$$

この第三項が、二次の非線形性を表していることは、摂動による電界が二回関与していることからわかる。

さて、つぎにこの様に表された密度演算子から非線形分極を計算する。あらゆる物理量はその演算子と密度演算子の積の対角和で表される。したがって、二次の非線形分極は、

$$\begin{aligned} P_i^{(2)}(t) &= e \cdot \text{Tr} \{ \rho^{(2)}(t) x_i \} \\ &= e \cdot \text{Tr} \left\{ e^{-(i/\hbar)H_0 t} \rho^{(2)*}(t) e^{(i/\hbar)H_0 t} x_i \right\} \\ &= e \cdot \sum_{n,m} \langle n | e^{-(i/\hbar)H_0 t} \rho^{(2)*}(t) e^{(i/\hbar)H_0 t} | m \rangle \langle m | x_i | n \rangle \end{aligned}$$

であり、 $m, n$  は  $H_0$  の固有状態であることを考慮すると最終的に

$$= e \cdot \sum_{n,m} e^{-i(\omega_n - \omega_m)t} \langle n | \rho^{(2)*}(t) | m \rangle \langle m | x_i | n \rangle \quad (\text{B-7})$$

と書ける。ところで (B-6) 式の第三項を展開すると、次のような四項の和で表される。

$$\rho^{(2)*}(t) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t \int_0^{t'} \{ \rho^*(0) H_1^*(t'') H_1^*(t') - H_1^*(t'') \rho^*(0) H_1^*(t') \}$$

$$-H_1^*(t')\rho^*(0)H_1^*(t')-H_1^*(t')H_1^*(t'')\rho^*(0)\}dt'dt'' \quad (\text{B-8})$$

以下、各項の計算を行うが、先ず第一項について、(B-7)式に代入すると、

$$\left(\frac{ie}{\hbar}\right)^2 \sum_{n,m} e^{-i(\omega_n - \omega_m)t} \sum_{k,l} \int_0^t \int_0^{t'} dt' dt'' \langle n | \rho^*(0) | k \rangle \langle k | H_1^*(t'') | l \rangle \langle l | H_1^*(t') | m \rangle \langle m | x_i | n \rangle \quad (\text{B-9})$$

である。さて、 $t=0$ において、全ての分子が基底状態(g)にあるとすると  $\rho^*(0) = \rho(0)$  で、 $\rho_{gg} = 1$ 、他の成分は全て0である。ここで、摂動を与えるハミルトニアン  $H_1^*$  を式(B-4)に従って通常の表示に戻すと、次のように書ける。

$$\left(\frac{ie}{\hbar}\right)^2 \sum_{m,l} e^{-i(\omega_g - \omega_m)t} \langle m | x_i | g \rangle \int_0^t dt' \langle l | H_1(t') | m \rangle e^{-i(\omega_m - \omega_l)t'} \int_0^{t'} dt'' \langle g | H_1(t'') | l \rangle e^{-i(\omega_l - \omega_g)t''} \quad (\text{B-10})$$

ここへ、式(B-2)を代入し積分部分のみを書き出せば、

$$\sum_{\alpha\alpha'jj'} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \cdot \langle l | (x_j E_{\alpha j} e^{-i\omega_\alpha t'} + x_j E_{\alpha j}^* e^{i\omega_\alpha t'}) | m \rangle e^{-i(\omega_m - \omega_l)t'} \cdot \langle g | (x_j E_{\alpha j'} e^{-i\omega_\alpha t''} + x_j E_{\alpha j'}^* e^{i\omega_\alpha t''}) | l \rangle e^{-i(\omega_l - \omega_g)t''} \quad (\text{B-11})$$

が得られる。 $t''$ に関する積分は、第一項、第二項についてそれぞれ、

$$E_{\alpha j'} \langle g | x_j | l \rangle \cdot \frac{e^{-i(\omega_l - \omega_g + \omega_\alpha)t''} - 1}{-i(\omega_l - \omega_g + \omega_\alpha)}$$

$$E_{\alpha j'}^* \langle g | x_j | l \rangle \cdot \frac{e^{-i(\omega_l - \omega_g - \omega_\alpha)t''} - 1}{-i(\omega_l - \omega_g - \omega_\alpha)}$$

となる。したがって、式(B-11)の積分をこれに代入すると、

$$\int_0^t dt' \cdot \langle 1 | (x_j E_{\alpha j} e^{-i\omega_{\alpha} t'} + x_j E_{\alpha j}^* e^{i\omega_{\alpha} t'}) | m \rangle e^{-i(\omega_m - \omega_1) t'} \left\{ E_{\alpha' j'} \langle g | x_{j'} | 1 \rangle \cdot \frac{e^{-i(\omega_1 - \omega_g + \omega_{\alpha'}) t'} - 1}{-i(\omega_1 - \omega_g + \omega_{\alpha'})} + E_{\alpha' j'}^* \langle g | x_{j'} | 1 \rangle \cdot \frac{e^{-i(\omega_1 - \omega_g - \omega_{\alpha'}) t'} - 1}{-i(\omega_1 - \omega_g - \omega_{\alpha'})} \right\} \quad (\text{B-12})$$

となる。次に  $t'$  に関する積分を行うと (B-11) 式は、

$$= \left( \frac{e^3}{\hbar^2} \right) \sum_{ml} \sum_{\alpha\alpha'j'j} \langle m | x_i | g \rangle \langle 1 | x_j | m \rangle \langle g | x_{j'} | 1 \rangle \left[ \begin{aligned} & \frac{E_{\alpha j} E_{\alpha' j'}}{\omega_1 - \omega_g + \omega_{\alpha'}} \left\{ \frac{e^{-i(\omega_{\alpha} + \omega_{\alpha'}) t} - e^{-i(\omega_g - \omega_m) t}}{\omega_m - \omega_g + \omega_{\alpha} + \omega_{\alpha'}} - \frac{e^{-i(\omega_g - \omega_1 + \omega_{\alpha}) t} - e^{-i(\omega_g - \omega_m) t}}{\omega_m - \omega_1 + \omega_{\alpha}} \right\} \\ & + \frac{E_{\alpha j} E_{\alpha' j'}^*}{\omega_1 - \omega_g - \omega_{\alpha'}} \left\{ \frac{e^{-i(\omega_{\alpha} - \omega_{\alpha'}) t} - e^{-i(\omega_g - \omega_m) t}}{\omega_m - \omega_g + \omega_{\alpha} - \omega_{\alpha'}} - \frac{e^{-i(\omega_g - \omega_1 + \omega_{\alpha}) t} - e^{-i(\omega_g - \omega_m) t}}{\omega_m - \omega_1 + \omega_{\alpha}} \right\} \\ & + \frac{E_{\alpha j}^* E_{\alpha' j'}}{\omega_1 - \omega_g + \omega_{\alpha'}} \left\{ \frac{e^{-i(-\omega_{\alpha} + \omega_{\alpha'}) t} - e^{-i(\omega_g - \omega_m) t}}{\omega_m - \omega_g - \omega_{\alpha} + \omega_{\alpha'}} - \frac{e^{-i(\omega_g - \omega_1 - \omega_{\alpha}) t} - e^{-i(\omega_g - \omega_m) t}}{\omega_m - \omega_1 - \omega_{\alpha}} \right\} \\ & + \frac{E_{\alpha j}^* E_{\alpha' j'}^*}{\omega_1 - \omega_g - \omega_{\alpha'}} \left\{ \frac{e^{-i(-\omega_{\alpha} - \omega_{\alpha'}) t} - e^{-i(\omega_g - \omega_m) t}}{\omega_m - \omega_g - \omega_{\alpha} - \omega_{\alpha'}} - \frac{e^{-i(\omega_g - \omega_1 - \omega_{\alpha}) t} - e^{-i(\omega_g - \omega_m) t}}{\omega_m - \omega_1 - \omega_{\alpha}} \right\} \end{aligned} \right] \quad (\text{B-13})$$

のようにまとめられる。さて、これらの各項のうち各  $\{ \}$  内の第一項以外は指数部の肩に  $\omega_g - \omega_m$  のようなエネルギー差を含んでいる。ここには明示しなかったが、通常このような位相項には緩和に起因する虚数部が付随しているため、定積分の過程で  $\rightarrow 0$  に収束するはずのものである。したがって、少なくとも定常状態における非線形分極を考える限り無視してよい。このようにして、式 (B-8) における非線形分極への全ての寄与は以下のようにまとめられる。

$$P_i^{(2)}(t) = \left( \frac{e^3}{\hbar^2} \right) \sum_{\alpha\beta jk} \sum_{mn} \langle m | x_i | g \rangle \langle n | x_j | m \rangle \langle g | x_k | n \rangle \left\{ \begin{aligned} & \frac{E_{\alpha j} E_{\beta k}}{\omega_n - \omega_g + \omega_{\beta}} \cdot \frac{e^{-i(\omega_{\alpha} + \omega_{\beta}) t}}{\omega_m - \omega_g + \omega_{\alpha} + \omega_{\beta}} + \frac{E_{\alpha j} E_{\beta k}^*}{\omega_n - \omega_g - \omega_{\beta}} \cdot \frac{e^{-i(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta}) t}}{\omega_m - \omega_g + \omega_{\alpha} - \omega_{\beta}} \\ & + \frac{E_{\alpha j}^* E_{\beta k}}{\omega_n - \omega_g + \omega_{\beta}} \cdot \frac{e^{-i(-\omega_{\alpha} + \omega_{\beta}) t}}{\omega_m - \omega_g - \omega_{\alpha} + \omega_{\beta}} + \frac{E_{\alpha j}^* E_{\beta k}^*}{\omega_n - \omega_g - \omega_{\beta}} \cdot \frac{e^{-i(-\omega_{\alpha} - \omega_{\beta}) t}}{\omega_m - \omega_g - \omega_{\alpha} - \omega_{\beta}} \end{aligned} \right\}$$

$$\begin{aligned}
& -\left(\frac{e^3}{\hbar^2}\right) \sum_{\alpha\beta jk} \sum_{mn} \langle n|x_i|m\rangle \langle g|x_j|n\rangle \langle m|x_k|g\rangle \\
& \left\{ \frac{E_{\alpha j} E_{\beta k}}{\omega_g - \omega_m + \omega_\beta} \cdot \frac{e^{-i(\omega_\alpha + \omega_\beta)t}}{\omega_n - \omega_m + \omega_\alpha + \omega_\beta} + \frac{E_{\alpha j} E_{\beta k}^*}{\omega_g - \omega_m - \omega_\beta} \cdot \frac{e^{-i(\omega_\alpha - \omega_\beta)t}}{\omega_n - \omega_m + \omega_\alpha - \omega_\beta} \right. \\
& \left. + \frac{E_{\alpha j}^* E_{\beta k}}{\omega_g - \omega_m + \omega_\beta} \cdot \frac{e^{-i(-\omega_\alpha + \omega_\beta)t}}{\omega_n - \omega_m - \omega_\alpha + \omega_\beta} + \frac{E_{\alpha j}^* E_{\beta k}^*}{\omega_g - \omega_m - \omega_\beta} \cdot \frac{e^{-i(-\omega_\alpha - \omega_\beta)t}}{\omega_n - \omega_m - \omega_\alpha - \omega_\beta} \right\} \\
& -\left(\frac{e^3}{\hbar^2}\right) \sum_{\alpha\beta jk} \sum_{mn} \langle n|x_i|m\rangle \langle m|x_j|g\rangle \langle g|x_k|n\rangle \\
& \left\{ \frac{E_{\alpha j} E_{\beta k}}{\omega_n - \omega_g + \omega_\beta} \cdot \frac{e^{-i(\omega_\alpha + \omega_\beta)t}}{\omega_n - \omega_m + \omega_\alpha + \omega_\beta} + \frac{E_{\alpha j} E_{\beta k}^*}{\omega_n - \omega_g - \omega_\beta} \cdot \frac{e^{-i(\omega_\alpha - \omega_\beta)t}}{\omega_n - \omega_m + \omega_\alpha - \omega_\beta} \right. \\
& \left. + \frac{E_{\alpha j}^* E_{\beta k}}{\omega_n - \omega_g + \omega_\beta} \cdot \frac{e^{-i(-\omega_\alpha + \omega_\beta)t}}{\omega_n - \omega_m - \omega_\alpha + \omega_\beta} + \frac{E_{\alpha j}^* E_{\beta k}^*}{\omega_n - \omega_g - \omega_\beta} \cdot \frac{e^{-i(-\omega_\alpha - \omega_\beta)t}}{\omega_n - \omega_m - \omega_\alpha - \omega_\beta} \right\} \\
& + \left(\frac{e^3}{\hbar^2}\right) \sum_{\alpha\beta jk} \sum_{mn} \langle g|x_i|m\rangle \langle m|x_j|n\rangle \langle n|x_k|g\rangle \\
& \left\{ \frac{E_{\alpha j} E_{\beta k}}{\omega_g - \omega_n + \omega_\beta} \cdot \frac{e^{-i(\omega_\alpha + \omega_\beta)t}}{\omega_g - \omega_m + \omega_\alpha + \omega_\beta} + \frac{E_{\alpha j} E_{\beta k}^*}{\omega_g - \omega_n - \omega_\beta} \cdot \frac{e^{-i(\omega_\alpha - \omega_\beta)t}}{\omega_g - \omega_m + \omega_\alpha - \omega_\beta} \right. \\
& \left. + \frac{E_{\alpha j}^* E_{\beta k}}{\omega_g - \omega_n + \omega_\beta} \cdot \frac{e^{-i(-\omega_\alpha + \omega_\beta)t}}{\omega_g - \omega_m - \omega_\alpha + \omega_\beta} + \frac{E_{\alpha j}^* E_{\beta k}^*}{\omega_g - \omega_n - \omega_\beta} \cdot \frac{e^{-i(-\omega_\alpha - \omega_\beta)t}}{\omega_g - \omega_m - \omega_\alpha - \omega_\beta} \right\} \quad (\text{B-14})
\end{aligned}$$

ここで示した非線形分極には周波数  $\omega_\alpha + \omega_\beta$  (和周波) と  $\omega_\alpha - \omega_\beta$  (差周波) の成分を含んでいる。第二高調波は和周波でかつ  $\omega_\alpha = \omega_\beta$  の場合に相当する。ちなみにその場合、差周波は光整流効果に相当する。上式の和周波に関する部分を、複素共役の項を含んでいることを考慮して書き出すと次のように書ける。

$$\begin{aligned}
P_{i, \omega_\alpha + \omega_\beta}^{(2)} &= \left(\frac{e^3}{\hbar^2}\right) \sum_{\alpha\beta jk} \sum_{mn} E_{\alpha j} E_{\beta k} \cdot \\
& \left\{ \frac{\Gamma_{mg}^i \Gamma_{nm}^j \Gamma_{gn}^k}{(\omega_{ng} + \omega_\beta)(\omega_{mg} + \omega_\alpha + \omega_\beta)} + \frac{\Gamma_{gm}^i \Gamma_{mn}^j \Gamma_{ng}^k}{(\omega_{ng} + \omega_\beta)(\omega_{gm} + \omega_\alpha + \omega_\beta)} \right. \\
& \left. - \frac{\Gamma_{mn}^i \Gamma_{ng}^j \Gamma_{gm}^k}{(\omega_{gn} + \omega_\beta)(\omega_{mn} + \omega_\alpha + \omega_\beta)} - \frac{\Gamma_{nm}^i \Gamma_{mg}^j \Gamma_{gn}^k}{(\omega_{ng} + \omega_\beta)(\omega_{nm} + \omega_\alpha + \omega_\beta)} + \text{c.c.} \right\} \quad (\text{B-15})
\end{aligned}$$

ただしここで、 $\omega_{ij} = \omega_i - \omega_j$  であり、 $\exp[i(\omega_\alpha + \omega_\beta)t]$  は省略した。また、分極

の演算子  $x$  の行列要素は  $r$  で表した。第二高調波は  $\alpha, \beta = 1$  についてのみ考えればよいので、

$$P_{i,2\omega}^{(2)} = -\left(\frac{e^3}{2\hbar^2}\right) \sum_{jk} \sum_{mn} E_{1j} E_{1k} \cdot \left\{ \begin{aligned} & \frac{\Gamma_{mg}^i \Gamma_{nm}^j \Gamma_{gn}^k}{(\omega + \omega_{ng})(2\omega + \omega_{mg})} + \frac{\Gamma_{gm}^i \Gamma_{mn}^j \Gamma_{ng}^k}{(\omega - \omega_{ng})(2\omega - \omega_{mg})} \\ & - \frac{\Gamma_{mn}^i \Gamma_{ng}^j \Gamma_{gm}^k}{(\omega - \omega_{ng})(2\omega + \omega_{mn})} - \frac{\Gamma_{nm}^i \Gamma_{mg}^j \Gamma_{gn}^k}{(\omega + \omega_{ng})(2\omega - \omega_{mn})} \end{aligned} \right\} \quad (B-16)$$

となる。ここで、電界の振動を  $\exp$  でなく  $\cos$  で表したことによって生ずる係数  $1/2$  を乗じた。上式を見ると  $-(e^2/\hbar^3) \times \{...\}$  が非線形光学定数に相当することがわかる。そこで、振動数の縮退によるテンソルの対称性を考慮すると、

$$\begin{aligned} & \chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) + \chi_{ikj}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \\ & = -\left(\frac{e^3}{2\hbar^2}\right) \sum_{mn} \left\{ \begin{aligned} & \frac{\Gamma_{mg}^i \Gamma_{nm}^j \Gamma_{gn}^k}{(\omega + \omega_{ng})(2\omega + \omega_{mg})} + \frac{\Gamma_{gm}^i \Gamma_{mn}^j \Gamma_{ng}^k}{(\omega - \omega_{ng})(2\omega - \omega_{mg})} \\ & - \frac{\Gamma_{mn}^i \Gamma_{ng}^j \Gamma_{gm}^k}{(\omega - \omega_{ng})(2\omega + \omega_{mn})} - \frac{\Gamma_{nm}^i \Gamma_{mg}^j \Gamma_{gn}^k}{(\omega + \omega_{ng})(2\omega - \omega_{mn})} \\ & + \frac{\Gamma_{mg}^i \Gamma_{nm}^k \Gamma_{gn}^j}{(\omega + \omega_{ng})(2\omega + \omega_{mg})} + \frac{\Gamma_{gm}^i \Gamma_{mn}^k \Gamma_{ng}^j}{(\omega - \omega_{ng})(2\omega - \omega_{mg})} \\ & - \frac{\Gamma_{mn}^i \Gamma_{ng}^k \Gamma_{gm}^j}{(\omega - \omega_{ng})(2\omega + \omega_{mn})} - \frac{\Gamma_{nm}^i \Gamma_{mg}^k \Gamma_{gn}^j}{(\omega + \omega_{ng})(2\omega - \omega_{mn})} \end{aligned} \right\} \quad (B-17) \end{aligned}$$

が得られることがわかる。この式から若干の変形とランニングパラメータの交換を行えば、Ward (1965)、Lalama et al. (1979)、及び Shen (1984) らによって与えられたものと同形の公式が得られることがわかる。

さて、二準位系の場合は式 (B-17) において、 $m, n = g, a$  を代入して和を求めればよい ( $a$  は励起状態)。また、通常支配的である対角成分、すなわち  $i = j = k = x$

の場合について計算すると最終的に、

$$2\chi_{xxx}^{(2)} = -6 \cdot \left( \frac{e^3}{2\hbar^2} \right) \frac{\omega_{ag}^2 \cdot (r^x)^2 \Delta^x}{(\omega^2 - \omega_{ag}^2)(4\omega^2 - \omega_{ag}^2)} \quad (\text{B-18})$$

が得られる。ここで、 $\Delta = r_{aa} - r_{gg}$  である。

式 (B-17) を導くに当って、Feynmann ダイアグラムを用いて全く形式的に導出することも可能である。この方法については Shen (1984) や Yee and Gustafson (1978) に詳しいので省略するが、同じ結果が得られることを付記しておく。

#### 参考文献

Lalama, S. J., and Garito, A. F. (1979). *Phys. Rev. A* **20**, 1179.

Shen, Y. R. (1984). "The Principles of Nonlinear Optics" Wiley, New York

Slichter, C. P. (1963). "Principles of Magnetic Resonance" Harper & Row

Ward, J. F. (1965). *Rev. Mod. Phys.* **37**, 1.

Yee, T. K., and Gustafson, T. K. (1978). *Phys. Rev. A* **18**, 1597.



## 補遺 C. 非線形媒質中における電磁界の境界条件

第2章と第4章において高調波強度の光路長と入射角に対する依存性を表す公式を導いた。ここでは、その際に用いた電磁界の境界条件について簡単に述べる。境界条件は二つの非線形媒質の境界面における第二高調波の連続性から導かれる。この補遺における表記法は概ね Bloembergen and Pershan (1962)、もしくは Jerphagnon and Kurtz (1970) に従った。先ず、一般に非線形媒質中の高調波の伝播は次の方程式 (C-1) 式によって記述される。

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}_{2\omega}(\mathbf{r}, t) + \frac{n_{2\omega}^2}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}_{2\omega}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}_{2\omega}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} \quad (\text{C-1})$$

電界はこの方程式の解として次のように書かれ、

$$\mathbf{E}_{2\omega} = \hat{\mathbf{e}}_f E_f e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}} + \frac{4\pi \mathbf{P}_{2\omega}}{(n_\omega^2 - n_{2\omega}^2)} \times \left[ \hat{\mathbf{p}} - \frac{\mathbf{k}_b (\mathbf{k}_b \cdot \hat{\mathbf{p}})}{|\mathbf{k}_f|^2} \right] e^{i\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{C-2})$$

また、同様に磁界は次のように書かれる。

$$\mathbf{H}_{2\omega} = \frac{c}{2\omega} (\mathbf{k}_f \times \hat{\mathbf{e}}_f) E_f e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}} + \frac{4\pi \mathbf{P}_{2\omega}}{(n_\omega^2 - n_{2\omega}^2)} \frac{c}{2\omega} (\mathbf{k}_b \times \hat{\mathbf{p}}) e^{i\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{C-3})$$

ここで、第一項は方程式 (C-1) の一般解であり物理的には自由波すなわち媒質中を自由に伝播する高調波を意味する。第二項は特解であり束縛波すなわち基本波に束縛された分極の伝播を意味する。 $\hat{\mathbf{p}}$  は単位ベクトルを意味する。この二項があるために両者の干渉によって、角度や光路長に対する高調波強度の依存性が生ずるのである。一般に、二つの非線形媒質 1、2 の境界面においては、図 2-2 に示したように媒質 1 中には自由波、束縛波、及び自由波の反射、媒質 2 中には自由波と束縛波が存在する。媒質 2 にはその次の媒質 3 との境界で反射された自由波があるはずであるが、強度が弱くそれほど影響がないので省略する。

先ず例として、第2章で取り上げた第二高調波について考える。このとき、光は境界面から垂直に入射するものとする。束縛波の単位ベクトルと非線形分極を、

$$\hat{e}_b = \hat{p} - \frac{\mathbf{k}_b(\mathbf{k}_b \cdot \hat{p})}{|\mathbf{k}_f|^2} \quad (\text{C-4})$$

$$Q = \frac{4\pi P_{2\omega}}{(n_\omega^2 - n_{2\omega}^2)} \quad (\text{C-5})$$

とする。z=0における境界条件を考える。図2-2を参照すると媒質1は石英、媒質2は試料に相当する。電界はx方向に印加され、基本波の偏光方向もx方向であるとする。媒質1には中途から電界がかかっているため自由波は存在しないが束縛波は存在する。したがって境界条件はそれぞれ

$$\hat{e}_R^{(1)} E_R^{(1)} + \hat{e}_b^{(1)} Q^{(1)} = \hat{e}_f^{(2)} E_f^{(2)} + \hat{e}_b^{(2)} Q^{(2)} \quad (\text{C-6})$$

$$(\mathbf{k}_R^{(1)} \times \hat{e}_R^{(1)}) E_R^{(1)} + (\mathbf{k}_b^{(1)} \times \hat{p}^{(1)}) Q^{(1)} = (\mathbf{k}_f^{(2)} \times \mathbf{e}_f^{(2)}) E_f^{(2)} + (\mathbf{k}_b^{(2)} \times \hat{p}^{(2)}) Q^{(2)} \quad (\text{C-7})$$

と書ける。これを、x、y成分に関して書き下すと以下のようになる。

$$R_x^{(1)} E_R^{(1)} + b_x^{(1)} Q^{(1)} = f_x^{(2)} E_f^{(2)} + b_x^{(2)} Q^{(2)} \quad (\text{C-8a})$$

$$R_y^{(1)} E_R^{(1)} + b_y^{(1)} Q^{(1)} = f_y^{(2)} E_f^{(2)} + b_y^{(2)} Q^{(2)} \quad (\text{C-8b})$$

$$\begin{aligned} (R_y^{(1)} k_{Rz}^{(1)} - R_z^{(1)} k_{Ry}^{(1)}) E_R^{(1)} + (p_y^{(1)} k_{bz}^{(1)} - p_z^{(1)} k_{by}^{(1)}) Q^{(1)} = \\ (f_y^{(2)} k_{fz}^{(2)} - f_z^{(2)} k_{fy}^{(2)}) E_f^{(2)} + (p_y^{(2)} k_{bz}^{(2)} - p_z^{(2)} k_{by}^{(2)}) Q^{(2)} \end{aligned} \quad (\text{C-8c})$$

$$\begin{aligned} (R_x^{(1)} k_{Rz}^{(1)} - R_z^{(1)} k_{Rx}^{(1)}) E_R^{(1)} + (p_x^{(1)} k_{bz}^{(1)} - p_z^{(1)} k_{bx}^{(1)}) Q^{(1)} = \\ (f_x^{(2)} k_{fz}^{(2)} - f_z^{(2)} k_{fx}^{(2)}) E_f^{(2)} + (p_x^{(2)} k_{bz}^{(2)} - p_z^{(2)} k_{bx}^{(2)}) Q^{(2)} \end{aligned} \quad (\text{C-8d})$$

ここで下添字R、f、bはそれぞれの単位ベクトルの成分を表している。入射光が境界面に対して垂直であることを考慮すると、波数ベクトルは

$$\mathbf{k}_R^{(1)} = \frac{2\omega}{c} \left( 0, 0, -\varepsilon_{2\omega}^{(1)1/2} \right) \quad (\text{C-9a})$$

$$\mathbf{k}_f^{(2)} = \frac{2\omega}{c} \left( 0, 0, \varepsilon_{2\omega}^{(2)1/2} \right) \quad (\text{C-9b})$$

$$\mathbf{k}_b^{(1,2)} = \frac{2\omega}{c} \left( 0, 0, \varepsilon_{\omega}^{(1,2)1/2} \right) \quad (\text{C-9c})$$

である。また、補遺 D に示したようにこの系で存在する非線形光学テンソル成分は  $\beta_{xxx}$  のみであるから、

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{p}} &= (1, 0, 0) \\ \hat{\mathbf{e}}_b &= (1, 0, 0) \end{aligned} \quad (\text{C-10})$$

である。これらを考慮すると式 (C-8) は次のように書ける。

$$\mathbf{R}_x^{(1)} \mathbf{E}_R^{(1)} + \mathbf{Q}^{(1)} = \mathbf{f}_x^{(2)} \mathbf{E}_f^{(2)} + \mathbf{Q}^{(2)} \quad (\text{C-11a})$$

$$\mathbf{R}_y^{(1)} \mathbf{E}_R^{(1)} = \mathbf{f}_y^{(2)} \mathbf{E}_f^{(2)} \quad (\text{C-11b})$$

$$-\mathbf{R}_y^{(1)} \varepsilon_{2\omega}^{(1)1/2} \mathbf{E}_R^{(1)} = \mathbf{f}_y^{(2)} \varepsilon_{2\omega}^{(2)1/2} \mathbf{E}_f^{(2)} \quad (\text{C-11c})$$

$$-\mathbf{R}_x^{(1)} \varepsilon_{2\omega}^{(1)1/2} \mathbf{E}_R^{(1)} + \varepsilon_{\omega}^{(1)1/2} \mathbf{Q}^{(1)} = \mathbf{f}_x^{(2)} \varepsilon_{2\omega}^{(2)1/2} \mathbf{E}_f^{(2)} + \varepsilon_{\omega}^{(2)1/2} \mathbf{Q}^{(2)} \quad (\text{C-11d})$$

(C-11b,c) より  $R_y^{(1)} = 0$  及び  $f_y^{(2)} = 0$  が容易に得られる。したがって  $R_x^{(1)} = f_x^{(2)} = 1$  を用いて残りの二式を解けば、

$$\mathbf{E}_f^{(2)} = \frac{\varepsilon_{2\omega}^{(1)1/2} + \varepsilon_{\omega}^{(1)1/2}}{\varepsilon_{2\omega}^{(1)1/2} + \varepsilon_{2\omega}^{(2)1/2}} \mathbf{Q}^{(1)} - \frac{\varepsilon_{2\omega}^{(1)1/2} + \varepsilon_{\omega}^{(2)1/2}}{\varepsilon_{2\omega}^{(1)1/2} + \varepsilon_{2\omega}^{(2)1/2}} \mathbf{Q}^{(2)} \quad (\text{C-12})$$

が得られる。これは、媒質 1 の自由波がないことと  $z=0$  によって位相が全て 0 となっている以外は第 2 章の (2-5) 式と全く同じである。

次に  $z=1$  における媒質 2 (試料) と媒質 3 (石英) の境界について同じ計算をする。このときも (C-8) を導く場合と全く同様にすればよい。ただし、位相のファクタと両方の媒質に自由波が存在することを考慮すると、最終的に

$$R_x^{(2)} E_R^{(2)} e^{-ik_f^{(2)} z_l} + f_x^{(2)} E_f^{(2)} e^{ik_f^{(2)} z_l} + b_x^{(2)} Q^{(2)} e^{ik_b^{(2)} z_l} = f_x^{(3)} E_f^{(3)} e^{ik_f^{(3)} z_l} + b_x^{(3)} Q^{(3)} e^{ik_b^{(3)} z_l} \quad (C-13a)$$

$$R_y^{(2)} E_R^{(2)} e^{-ik_f^{(2)} z_l} + f_y^{(2)} E_f^{(2)} e^{ik_f^{(2)} z_l} + b_y^{(2)} Q^{(2)} e^{ik_b^{(2)} z_l} = f_y^{(3)} E_f^{(3)} e^{ik_f^{(3)} z_l} + b_y^{(3)} Q^{(3)} e^{ik_b^{(3)} z_l} \quad (C-13b)$$

$$\begin{aligned} & (R_y^{(2)} k_{Rz}^{(2)} - R_z^{(2)} k_{Ry}^{(2)}) E_R^{(2)} e^{-ik_f^{(2)} z_l} + (f_y^{(2)} k_{fz}^{(2)} - f_z^{(2)} k_{fy}^{(2)}) E_f^{(2)} e^{ik_f^{(2)} z_l} + (p_y^{(2)} k_{bz}^{(2)} - p_z^{(2)} k_{by}^{(2)}) Q^{(2)} e^{ik_b^{(2)} z_l} \\ & = (f_y^{(3)} k_{fz}^{(3)} - f_z^{(3)} k_{fy}^{(3)}) E_f^{(3)} e^{ik_f^{(3)} z_l} + (p_y^{(3)} k_{bz}^{(3)} - p_z^{(3)} k_{by}^{(3)}) Q^{(3)} e^{ik_b^{(3)} z_l} \end{aligned} \quad (C-13c)$$

$$\begin{aligned} & (R_x^{(2)} k_{Rz}^{(2)} - R_z^{(2)} k_{Rx}^{(2)}) E_R^{(2)} e^{-ik_f^{(2)} z_l} + (f_x^{(2)} k_{fz}^{(2)} - f_z^{(2)} k_{fx}^{(2)}) E_f^{(2)} e^{ik_f^{(2)} z_l} + (p_x^{(2)} k_{bz}^{(2)} - p_z^{(2)} k_{bx}^{(2)}) Q^{(2)} e^{ik_b^{(2)} z_l} \\ & = (f_x^{(3)} k_{fz}^{(3)} - f_z^{(3)} k_{fx}^{(3)}) E_f^{(3)} e^{ik_f^{(3)} z_l} + (p_x^{(3)} k_{bz}^{(3)} - p_z^{(3)} k_{bx}^{(3)}) Q^{(3)} e^{ik_b^{(3)} z_l} \end{aligned} \quad (C-13d)$$

が得られる。式 (C-9)、(C-10) と同様の条件を課すと、(C-13b,c) より  $R_y^{(2)} = f_y^{(3)} = 0$  が得られ、先に得られた  $f_y^{(2)} = 0$  とあわせると、(C-13a,d) は以下のようになる。

$$E_R^{(2)} e^{-ik_f^{(2)} l} + E_f^{(2)} e^{ik_f^{(2)} l} + Q^{(2)} e^{ik_b^{(2)} l} = E_f^{(3)} e^{ik_f^{(3)} l} + Q^{(3)} e^{ik_b^{(3)} l} \quad (C-14a)$$

$$\begin{aligned} & -E_R^{(2)} \epsilon_{2\omega}^{(2)1/2} e^{-ik_f^{(2)} l} + E_f^{(2)} \epsilon_{2\omega}^{(2)1/2} e^{ik_f^{(2)} l} + Q^{(2)} \epsilon_{\omega}^{(2)1/2} e^{ik_b^{(2)} l} \\ & = E_f^{(3)} \epsilon_{2\omega}^{(3)1/2} e^{ik_f^{(3)} l} + Q^{(3)} \epsilon_{\omega}^{(3)1/2} e^{ik_b^{(3)} l} \end{aligned} \quad (C-14b)$$

これを解けば、先ほどと同様に媒質 3 における自由波として次の表式が得られる。

$$\begin{aligned} E_f^{(3)} e^{i\phi_f} &= \frac{2\epsilon_{2\omega}^{(2)1/2}}{\epsilon_{2\omega}^{(2)1/2} + \epsilon_{2\omega}^{(3)1/2}} E_f^{(2)} e^{i\phi_f} \\ &+ \left[ \frac{\epsilon_{2\omega}^{(2)1/2} + \epsilon_{\omega}^{(2)1/2}}{\epsilon_{2\omega}^{(2)1/2} + \epsilon_{2\omega}^{(3)1/2}} Q^{(2)} - \frac{\epsilon_{2\omega}^{(2)1/2} + \epsilon_{\omega}^{(3)1/2}}{\epsilon_{2\omega}^{(2)1/2} + \epsilon_{2\omega}^{(3)1/2}} Q^{(3)} \right] e^{i\phi_b} \end{aligned} \quad (C-15)$$

ただし、ここで  $ik_f^{(2)} l = ik_f^{(3)} l = \phi_f$ 、及び  $ik_b^{(2)} l = ik_b^{(3)} l = \phi_b$  すなわち、境界面で位相の変化はないものと仮定している。この式は第 2 章の (2-5) 式と完全に一致している。

## 参考文献

Bloembergen, N., and Pershan, P. S. (1962). *Phys. Rev.* **128**, 606.

Jerphagnon, J., and Kurtz, S. K. (1970). *J. Appl. Phys.* **41**, 1667.



# 補遺 D. 弱く配向したランダム媒質の非線形光学テンソル

## D-1. 二次の非線形光学テンソルの場合

電界を印加した溶液の巨視的な非線形光学定数と微視的な分子の非線形光学定数との関係を以下に簡単に示す。永久双極子モーメントを持つ分子の溶液中での配向は Boltzmann 分布によってきまる。すなわち、双極子  $\mu$  の方向と電界  $\mathbf{E}$  のなす角度が  $\theta$  であるとき、そのエネルギーは  $-\mu E \cos\theta$  であるため、分子がある立体角  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$  の方向を向く確率は  $\exp(\mu E \cos\theta / kT) d\Omega$  に比例する。規格化定数を考慮すると、ある一個の分子が  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$  方向を向く確率は

$$\frac{1}{4\pi} e^{\frac{\mu E \cos\theta}{kT}} \sin\theta d\theta d\phi \quad (\text{D-1})$$

である。

さて、分子座標系  $(x, y, z)$  で書き表された非線形光学テンソルは次の公式を用いると実験室座標系  $(X, Y, Z)$  に変換される。

$$\beta_{\text{IJK}} = \sum_{i,j,k} \cos\theta_{i\text{I}} \cos\theta_{j\text{J}} \cos\theta_{k\text{K}} \beta_{ijk} \quad (\text{D-2})$$

角度  $\theta_{i\text{I}}$  は  $i$  軸と  $\text{I}$  軸の間の方向余弦を表している。ちなみに、次に記した座標変換公式において対応する係数が各座標軸間の方向余弦である。

$$\mathbf{e}_x = \mathbf{e}_X \cos\theta + \mathbf{e}_Y \sin\theta \cos\phi + \mathbf{e}_Z \sin\theta \sin\phi \quad (\text{D-3a})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_y = & -\mathbf{e}_X \sin\theta \cos\phi + \mathbf{e}_Y (\cos\theta \cos\phi \cos\psi - \sin\phi \sin\psi) \\ & + \mathbf{e}_Z (\cos\theta \sin\phi \cos\psi + \cos\phi \sin\psi) \end{aligned} \quad (\text{D-3b})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_z = & \mathbf{e}_X \sin\theta \sin\phi - \mathbf{e}_Y (\cos\theta \cos\phi \sin\psi - \sin\phi \cos\psi) \\ & - \mathbf{e}_Z (\cos\theta \sin\phi \sin\psi - \cos\phi \sin\psi) \end{aligned} \quad (\text{D-3c})$$

ここでは、電界方向を x 軸としているため、座標系の極軸として x 軸を選んでいる。以上の公式より分子一個当たりの巨視的な非線形光学テンソルへの寄与は次の積分で書き表せる。

$$\beta_{ijk} = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi d\theta e^{\mu E \cos\theta/kT} \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{2\pi} d\psi \times \sum_{i,j,k} \cos\theta_{ii} \cos\theta_{jj} \cos\theta_{kk} \cdot \beta_{ijk} \quad (D-4)$$

ここで、 $\mu E \ll kT$ であることを考慮し、指数関数を一次まで展開するとテンソルの各成分は以下のように書き表せる。

$$\beta_{xxx} = \frac{1}{5} \left\{ \beta_{xxx} + \frac{1}{3} (\beta_{xyy} + \beta_{yxy} + \beta_{yyx} + \beta_{xzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zzx}) \right\} \frac{\mu E}{kT} \quad (D-5a)$$

$$\beta_{xyy} = \beta_{xzz} = \frac{1}{5} \left\{ \frac{1}{3} \beta_{xxx} + \frac{2}{3} \beta_{xyy} - \frac{1}{6} \beta_{yxy} - \frac{1}{6} \beta_{yyx} + \frac{2}{3} \beta_{xzz} - \frac{1}{6} \beta_{zxx} - \frac{1}{6} \beta_{zzx} \right\} \frac{\mu E}{kT}$$

$$\beta_{yxy} = \beta_{zxx} = \frac{1}{5} \left\{ \frac{1}{3} \beta_{xxx} - \frac{1}{6} \beta_{xyy} + \frac{2}{3} \beta_{yxy} - \frac{1}{6} \beta_{yyx} - \frac{1}{6} \beta_{xzz} + \frac{2}{3} \beta_{zxx} - \frac{1}{6} \beta_{zzx} \right\} \frac{\mu E}{kT}$$

$$\beta_{yyx} = \beta_{zzx} = \frac{1}{5} \left\{ \frac{1}{3} \beta_{xxx} - \frac{1}{6} \beta_{xyy} - \frac{1}{6} \beta_{yxy} + \frac{2}{3} \beta_{yyx} - \frac{1}{6} \beta_{xzz} - \frac{1}{6} \beta_{zxx} + \frac{2}{3} \beta_{zzx} \right\} \frac{\mu E}{kT} \quad (D-5b)$$

$$\begin{aligned} \beta_{xyz} = \beta_{yzz} = \beta_{zxy} = -\beta_{xzy} = -\beta_{yxz} = -\beta_{zyx} \\ = \frac{1}{6} \{ \beta_{xyz} - \beta_{xzy} - \beta_{yxz} + \beta_{yzx} + \beta_{zxy} - \beta_{zyx} \} \end{aligned} \quad (D-5c)$$

(その他の成分) = 0

この公式は全ての二次の非線形光学効果について成立する。ここで興味深いのは (D-5c) 式である。この最低次項には電界が含まれていない。すなわち、右辺が縮退によってゼロにならないような一般的な場合 (例えば和周波光発生など) において

はもし分子自体に二次の非線形性があれば、それがたとえランダムに分布していても、巨視的な二次の非線形光学効果が存在することを意味している。これは、ランダムな媒質には巨視的な反転対称性が存在するので二次の非線形性がないという解釈が必ずしも正確ではないことを意味する。これは、同様に反転対称性を持たないにもかかわらず二次の非線形性を有しない点群 432 についても言えることであるが、二次の非線形項は反転操作ではない他の対称操作の組み合わせと縮退の結果によってゼロになる場合もある。

高調波発生のような場合はテンソルの第 2、第 3 番目の添字は可換であるから、(D-5) 式は次のように簡略化される。

$$\beta_{xxx} = \frac{1}{5} \left\{ \beta_{xxx} + \frac{1}{3} (\beta_{xyy} + 2\beta_{yyx} + \beta_{xzz} + 2\beta_{zzx}) \right\} \frac{\mu E}{kT} \quad (D-6a)$$

$$\beta_{xyy} = \beta_{xzz} = \frac{1}{5} \left\{ \frac{1}{3} (\beta_{xxx} + 2\beta_{xyy} - \beta_{yyx} + 2\beta_{xzz} - \beta_{zzx}) \right\} \frac{\mu E}{kT} \quad (D-6b)$$

$$\begin{aligned} \beta_{yxy} &= \beta_{zxx} = \beta_{yyx} = \beta_{zzx} \\ &= \frac{1}{5} \left\{ \frac{1}{3} \beta_{xxx} - \frac{1}{6} \beta_{xyy} + \frac{1}{2} \beta_{yyx} - \frac{1}{6} \beta_{xzz} + \frac{1}{2} \beta_{zzx} \right\} \frac{\mu E}{kT} \end{aligned} \quad (D-6c)$$

$$(\text{その他の場合}) = 0$$

(D6-a) 式は第 2 章の (2-2) 式と完全に一致している。さらに、もし媒質の分散が無視できる程度、すなわち Kleinmann (1962) の関係 ( $\beta_{ijk} = \beta_{ikj} = \beta_{jik} = \beta_{jki} = \beta_{kij} = \beta_{kji}$ ) が成立する場合は、以下のように簡単化される。

$$\beta_{xxx} = \frac{1}{5} \left\{ \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \right\} \frac{\mu E}{kT} \quad (D-7a)$$

$$\begin{aligned} \beta_{xyy} &= \beta_{xzz} = \beta_{yxy} = \beta_{zxx} = \beta_{yyx} = \beta_{zzx} \\ &= \frac{1}{15} \left\{ \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \right\} \frac{\mu E}{kT} \end{aligned} \quad (D-7b)$$

$$(\text{その他の成分}) = 0$$

## D-2. 三次の非線形光学テンソルの場合

三次の場合も全く同様にして計算できる。ただし (D-4) 式の和の項が

$$\sum_{ijkl} \cos\theta_{il} \cos\theta_{jk} \cos\theta_{kk} \cos\theta_{ll} \cdot \gamma_{ijkl} \quad (\text{D-8})$$

となる所だけが異なる。三次の非線形光学テンソルは配向の有無にかかわらず存在するので指数関数の最低次項は 1 である。縮退がない場合の計算結果は最終的に次のようになる。

$$\begin{aligned} \gamma_{XXXX} = \gamma_{YYYY} = \gamma_{ZZZZ} &= \frac{1}{5} \left\{ \gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} \right. \\ &+ \frac{1}{3} \left( \gamma_{xxyy} + \gamma_{xyxy} + \gamma_{xyyx} + \gamma_{yxxy} + \gamma_{yxyx} + \gamma_{yyxx} \right. \\ &+ \gamma_{xxzz} + \gamma_{xzzx} + \gamma_{xzzx} + \gamma_{zxxz} + \gamma_{zxzx} + \gamma_{zzxx} \\ &\left. \left. + \gamma_{yyzz} + \gamma_{yzyz} + \gamma_{yzyz} + \gamma_{zyyz} + \gamma_{zyzy} + \gamma_{zzyy} \right) \right\} \quad (\text{D-9a}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma_{XXYY} = \gamma_{XXZZ} = \gamma_{YYXX} = \gamma_{YYZZ} = \gamma_{ZZXX} = \gamma_{ZZYY} \\ &= \frac{1}{15} \left\{ \gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} \right. \\ &+ \left( 2\gamma_{xxyy} + 2\gamma_{yyxx} - \frac{1}{2}\gamma_{xyxy} - \frac{1}{2}\gamma_{yxyx} - \frac{1}{2}\gamma_{xyyx} - \frac{1}{2}\gamma_{yxxy} \right) \\ &+ \left( 2\gamma_{xxzz} + 2\gamma_{zzxx} - \frac{1}{2}\gamma_{xzzx} - \frac{1}{2}\gamma_{zxzx} - \frac{1}{2}\gamma_{xzzx} - \frac{1}{2}\gamma_{zzxx} \right) \\ &\left. \left. + \left( 2\gamma_{yyzz} + 2\gamma_{zzyy} - \frac{1}{2}\gamma_{yzyz} - \frac{1}{2}\gamma_{zyzy} - \frac{1}{2}\gamma_{yzyz} - \frac{1}{2}\gamma_{zyyz} \right) \right\} \quad (\text{D9-b}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma_{XYXY} = \gamma_{XZYZ} = \gamma_{YXYX} = \gamma_{YZYZ} = \gamma_{ZXZX} = \gamma_{ZYZY} \\ &= \frac{1}{15} \left\{ \gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} \right. \\ &+ \left( -\frac{1}{2}\gamma_{xxyy} - \frac{1}{2}\gamma_{yyxx} + 2\gamma_{xyxy} + 2\gamma_{yxyx} - \frac{1}{2}\gamma_{xyyx} - \frac{1}{2}\gamma_{yxxy} \right) \\ &+ \left( -\frac{1}{2}\gamma_{xxzz} - \frac{1}{2}\gamma_{zzxx} + 2\gamma_{xzzx} + 2\gamma_{zxzx} - \frac{1}{2}\gamma_{xzzx} - \frac{1}{2}\gamma_{zzxx} \right) \\ &\left. \left. + \left( -\frac{1}{2}\gamma_{yyzz} - \frac{1}{2}\gamma_{zzyy} + 2\gamma_{yzyz} + 2\gamma_{zyzy} - \frac{1}{2}\gamma_{yzyz} - \frac{1}{2}\gamma_{zyyz} \right) \right\} \quad (\text{D9-c}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\gamma_{xyyx} &= \gamma_{xzzx} = \gamma_{yxyx} = \gamma_{yzyx} = \gamma_{zxxz} = \gamma_{zyyz} \\
&= \frac{1}{15} \left\{ \gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} \right. \\
&\quad + \left( -\frac{1}{2}\gamma_{xxyy} - \frac{1}{2}\gamma_{yyxx} - \frac{1}{2}\gamma_{xyxy} - \frac{1}{2}\gamma_{yxyx} + 2\gamma_{xyyx} + 2\gamma_{yxyx} \right) \\
&\quad + \left( -\frac{1}{2}\gamma_{xxzz} - \frac{1}{2}\gamma_{zzxx} - \frac{1}{2}\gamma_{xzxz} - \frac{1}{2}\gamma_{zxzx} + 2\gamma_{xzzx} + 2\gamma_{zxzx} \right) \\
&\quad \left. + \left( -\frac{1}{2}\gamma_{yyzz} - \frac{1}{2}\gamma_{zzyy} - \frac{1}{2}\gamma_{yzyz} - \frac{1}{2}\gamma_{zyzy} + 2\gamma_{yzyz} + 2\gamma_{zyzy} \right) \right\} \\
&\quad (\text{その他の成分}) = 0 \tag{D-9d}
\end{aligned}$$

第2章の式(2-3)は(D-9a)から求められる。

なお、本補遺における計算は数式処理プログラム mu-MATH (Soft Warehouse社)を用いて行った。

#### 参考文献

Kleinmann, D. A. (1962). *Phys. Rev.* **126**, 1977.



## 謝辞

本論文をまとめるに当り、内容全般にわたり懇切なる御指導をいただいた、大阪大学工学部平木昭夫教授に深甚なる感謝の意を表します。

本論文の内容に関して数々の貴重なご指導をいただいた、大阪大学工学部青木亮三教授、同白藤純嗣教授、同吉野勝美教授に感謝の意を表します。

本研究を遂行するに当って、数多くの有機化合物の合成を行っていただいた出光興産中央研究所池田秀嗣博士、並びに実験全般にわたって御協力をいただいた同酒井俊男氏の両共同研究者に感謝致します。おりにふれ貴重な御意見を数々いただいた出光興産中央研究所新材料研究所光電子材料グループの諸氏に感謝致します。

本研究をまとめるに当って暖かい御支援をいただいた出光興産中央研究所新材料研究所光電子材料グループ川寄健次室長、出光興産中央研究所新材料研究所田上早苗所長、並びに出光興産中央研究所山本昂所長に感謝の意を表します。

筆者が米国アリゾナ大学に滞在中公私にわたり御協力をいただいた光科学センター-Nasser Peyghambarian 準教授、並びに Peyghambarian 研究室の Chia-chen Hsu (許佳振) 氏、Fred Jarka 氏、Z. Z. Ho (何重人) 博士、及び Jason Sokoloff 博士に感謝致します。また第5章の理論計算に関してはそのほとんどを同大学物理学教室の Sumit Mazumdar 教授、並びに Dandan Guo 氏に負っています。あわせて感謝の意を表します。また、PDA 試料を提供していただいた米国 Boeing 社の E. Miao 博士、仏国原子力研究所の F. Kajzar 博士に感謝致します。

インコヒーレント光の実験に関して御教唆いただいた東京大学理学部小林孝嘉助教授に感謝致します。



## 発表論文

本論文に関連するもの

- 1) Y. Kawabe, H. Ikeda, T. Sakai and K. Kawasaki, "Nonlinear Optical Properties of Retinal Derivatives" in "Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors" ed. by T. Kobayashi (1989, Supringer-Verlag).
- 2) H. Ikeda, Y. Kawabe, T. Sakai and K. Kawasaki, "Second Harmonic Generation in Nonbenzenoid Aromatics" Chem. Phys. Lett. 157, 576 (1989).
- 3) H. Ikeda, Y. Kawabe, T. Sakai and K. Kawasaki, "Nonlinear Optical Properties of Retinal Derivatives" Chem. Lett. 1285 (1989).
- 4) H. Ikeda, Y. Kawabe, T. Sakai and K. Kawasaki, "Second Order Hyperpolarizabilities of Barbituric Acid Derivatives" Chem. Lett. 1803 (1989).
- 5) T. Sakai, Y. Kawabe, H. Ikeda and K. Kawasaki, "Third-Order Nonlinear Optical Properties of Retinal Derivatives" Appl. Phys. Lett. 56, 411 (1990).
- 6) C. C. Hsu, Y. Kawabe, Z. Z. Ho, N. Peyghambarian, J. N. Polky, W. Krug and E. Miao, "Comparison of the  $\chi^{(3)}$  Values of Crystalline and Amorphous Thin Films of 4-Butoxy-Carbonyl-Methyl-Urethane Polydiacetylene at 1.06 and 1.3  $\mu\text{m}$ " J. Appl. Phys. 67, 7199 (1990).
- 7) Y. Kawabe, F. Jarka, N. Peyghambarian, D. Guo, S. Mazumdar, S. N. Dixit

and F. Kajzar, "Roles of Band States and Two-Photon Transitions in the Electroabsorption of a Polydiacetylene" *Phys. Rev. B* **44**, 6530 (1991).

- 8) N. Peyghambarian, K. Tamura, B. Kippelen, Y. Kawabe, F. Jarka, S. Mazumdar, D. D. Guo, H. K. Hall, Jr., and A. B. Padias, "Photorefractive, Electro-Optical and Nonlinear Optical Properties of Conjugated Polymers" in "Macromolecular Host-Guest Complexes: Optical and Optoelectronic, and Photorefractive Properties and Applications" ed. by S. A. Jenekhe (*Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **277**), (1992 MRS)
- 9) Y. Kawabe, H. Ikeda, T. Sakai and K. Kawasaki, "Second Order Nonlinear Optical Properties of New Organic Conjugated Molecules" *J. Mater. Chem.* **2**, 1025 (1992).
- 10) S. Madumdar, D. Guo, S. N. Dixit, F. Kajzar, F. Jarka, Y. Kawabe, and N. Peyghambarian, "The Role of the Conduction Band in Electro-Absorption, Two-Photon Absorption, and Third Harmonic Generation in  $\pi$ -Conjugated Polymers" (Submitted to *Phys. Rev. B*)
- 11) Y. Kawabe, F. Jarka, N. Peyghambarian, D. Guo, S. Mazumdar, S. N. Dixit, and F. Kajzar, in *Proceedings of the International Conference on Optical Properties of Conjugated Polymers* (ed. by Z. V. Vardeny and G. L. Baker) *Synthetic Metals*, **49-50**, 517 (1992)

その他

- 1) Y. Kawabe, K. Fukuda and A. Hirai, "A Note on the Signal Intensity of the Second Spin Echo in Carr-Purcell-Meiboom-Gill Sequence of Turbulent Flows" *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 2308 (1983).

- 2) K. Fukuda, A. Inoue, Y. Kawabe and A. Hirai, "Transition from Laminar to Turbulent Flow of Water in a Pipe Measured by a Pulsed NMR Method" J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 4555 (1985).
- 3) Y. Kawabe, "Recent Advances in Organic Nonlinear Optical Materials" in "Optical Computing in Japan" ed. by S. Ishihara (1990, Nova).
- 4) 川辺豊「新しい光通信技術」出光技報、**35**, 484 (1992).