



Title	有機材料の高速非線形光応答過程に関する研究
Author(s)	鎌田, 賢司
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3144128
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

有機材料の高速非線形光応答 過程に関する研究

1997年8月

鎌田 賢司

目次

1 序論	1
1.1 研究の背景と目的	1
1.2 有機材料の三次非線形光学応答	3
1.3 球形微粒子のレーザー発振	5
1.4 本論文の構成	7
参考文献	9
2 超高速三次非線形光学応答の測定手法	12
2.1 緒言	12
2.2 光 Kerr 効果(OKE)法	13
2.3 光ヘテロダイン検出光 Kerr 効果(OHD-OKE)法	15
2.3.1 OHD-OKE 法の原理	15
2.3.2 Jones ベクトルを用いた解析	18
2.3.3 三次非線形感受率の決定方法	23
2.4 OHD-OKE 測定システム	24
2.5 OHD-OKE 法による実測例	27
2.6 定量的測定における問題点	29
2.7 まとめ	31
参考文献	32
3 チオフェン同族体の三次非線形光学応答の電子成分	33
3.1 緒言	33
3.2 OHD-OKE 法による測定	35
3.2.1 電子成分と核成分の分離についての理論的背景	35
3.2.2 電子的非線形感受率および第二超分極率の決定方法	37
3.2.3 実験	38
3.2.4 チオフェン同族体の OHD-OKE 応答と第二超分極率	38

3.2.5	第二超分極率の重原子置換による効果の考察	45
3.3	第二超分極率の第一原理計算	48
3.3.1	<i>ab initio</i> 分子軌道法による第二超分極率の計算手法	48
3.3.2	計算結果および考察	52
3.4	まとめ	57
	参考文献	59
	補足 時間応答を考慮した OHD-OKE シグナル強度	62
4	チオフェン同族体の三次非線形光学応答の核成分	64
4.1	緒言	64
4.2	理論的背景および解析法	66
4.2.1	OHD-OKE 応答と低周波数 Raman スペクトルの対応	66
4.2.2	周波数領域における核応答のモデル関数	67
4.3	実験結果	68
4.3.1	OHD-OKE 応答の核成分	68
4.3.2	低周波数 Raman スペクトル	72
4.3.3	分子間相互作用エネルギー	74
4.4	考察	77
4.4.1	配向緩和	77
4.4.2	サブピコ秒ダイナミクス	79
4.4.3	分子間相互作用エネルギー	83
4.4.4	Fourier 変換 OHD-OKE スペクトルと Raman スペクトルとの比較	83
4.5	まとめ	84
	参考文献	86
5	チオフェン／四塩化炭素 2 成分系の三次非線形光学応答	89
5.1	緒言	89
5.2	実験	90
5.3	結果および考察	91
5.3.1	チオフェン／四塩化炭素溶液の OHD-OKE 応答	91

5.3.2	チオフェン／四塩化炭素溶液の紫外可視吸収スペクトル	94
5.4	まとめ	96
	参考文献	97
6	色素ドーブ球形ポリマー微粒子のレーザー発振	98
6.1	緒言	98
6.2	高速レーザー発振ダイナミクス	99
6.2.1	実験	99
6.2.2	レーザー発振光のスペクトルと時間プロファイル	101
6.2.3	レーザー発振ダイナミクスへの色素の再吸収の効果	106
6.3	過渡吸収によるレーザー発振の光制御	113
6.3.1	微粒子内部への過渡吸収色素の導入	113
6.3.2	実験	114
6.3.3	過渡吸収色素ドーブ微粒子のレーザー発振スペクトル	116
6.3.4	過渡吸収の吸光度とレーザー発振光強度との関係	118
6.3.5	過渡吸収によるレーザー発振ダイナミクスの光制御	123
6.4	まとめ	124
	参考文献	126
7	色素ドーブ球形有機／無機複合シリカ微粒子のレーザー発振	127
7.1	緒言	127
7.2	微粒子の作製と特性評価	128
7.3	レーザー発振光のスペクトル	132
7.4	まとめ	134
	参考文献	136
8	総括	137
	本研究に関する論文発表	142

本研究に関する総説	143
本研究に関する国際学会発表	143
著者のその他の論文発表	144
謝辞	146

1 序論

1.1 研究の背景と目的

高度情報化社会といわれるようになって久しいが、マルチメディアやインターネットの普及に見られるように伝達・処理すべき情報量の爆発的な増加が続いている。これに対し、従来の電子回路に基づく情報処理は依然著しい進展が続いているものの、その高速化は原理的な限界に近づきつつあると言われている。今日、通信回線の基幹系は光ファイバーを用いた高速・大容量の光通信が主役となっているが、信号の変調、交換、復調、多重化等を行うためには依然電子回路を利用しており、このボトルネックのため高速性の要請に応えられなくなる日が来るのもそう遠くはないと予測される。このため情報の伝達・処理を全て光で行う全光通信・光情報処理が必要と考えられており、このためには、光を用いて光のスウィッチング、変調、論理演算、一時記憶等を行う超高速光-光スウィッチング技術が重要な役割を果たすと期待されている[1]。

この超高速光-光スウィッチング技術を実現するには光で光を制御する必要があるが、光は直接には光と相互作用できないため、物質の高速な非線形光応答過程を利用することが不可欠である。すなわち、光によって物質中に誘起された分極や物質の電子状態等の入射光強度に対する非線形な変化を通して光を制御することになる。そのため、高速な非線形光応答に関与する種々の物理的過程とそれを支配する物質の構造ならびに電子状態を明らかにすることは、光-光スウィッチングを実現する上で本質的に重要である。

本研究の目的は、有機材料を対象として、高速な非線形光応答に関与する諸過程を、材料を構成する分子の電子状態と関連づけて理解することにある。現象論的に非線形な光応答を示す過程は数多く考えられるが、本研究ではその中で入射する光の周波数が物質の電子遷移の周波数と異なる非共鳴領域における三次非線形光学応答と、共鳴領域において共振器との結合で生じる高速の非線形光応答であるレーザー発振の2つの過程について注目する。

三次非線形光学応答は、光の電場強度の 3 乗に比例して生じる分極によって引き起こされる現象の総称であるが、その中の一つである光誘起屈折率変化が光-光スイッチングを実現する上で最も有望であると考えられている[1]。高速な光誘起屈折率変化を生じる三次非線形光学材料として、有機材料を始め、半導体超格子材料や、金属あるいは半導体微粒子分散材料など様々な材料がこれまで検討されてきている。三次非線形光学応答の大きさは非線形感受率で表されるが、光-光スイッチングを実現するには大きな非線形感受率($> 10^{-7}$ esu)と高速な応答(< 1 ps)が求められている[2]。しかし、大きな非線形感受率と高速な応答を両立する材料はまだ見つかっていない。半導体超格子材料や金属あるいは半導体微粒子分散材料は共鳴領域の非線形光学応答を用いるため非線形感受率は大きい($10^{-8} \sim 10^{-3}$ esu)ものの、応答速度はナノ秒程度と遅い。これに対し、非共鳴領域では、その過程が仮想遷移に基づくため応答がフェムト秒オーダーと非常に高速である。有機材料はこの非共鳴領域で比較的大きな($10^{-12} \sim 10^{-9}$ esu)非線形感受率を示すことから注目されている。

これまで多くの π 電子系を持つ低分子材料、高分子材料が有機三次非線形光学材料として研究されてきているが、有機材料としては高速性を失わずに大きな非線形感受率を持つ分子系を探し出すことが課題となっている。波長変換材料として用いられる有機二次非線形光学材料については、分子構造と非線形光学特性との間の「構造-特性相関」がほぼ確立されているのに対し、有機三次非線形光学材料は、まだそのような構造-特性相関が得られていない[1, 3]。特に、有機三次非線形光学材料として有望視されている分子系の多くが π 電子系に炭素以外の原子、すなわちヘテロ原子、を含むが、このヘテロ原子の導入が三次非線形光学応答に与える影響はまだ理解が進んでいない。そこで、本論文の前半部においては有機材料の高速三次非線形光学応答における構造-特性相関に関する知見を得ることを目的とし、ヘテロ原子を備えた最も基本的な分子構造を持つ分子であるチオフェンとその同族体について、ヘテロ原子が高速三次非線形光学応答に果たす役割を調べる。

三次非線形光学応答が物質そのものの特性から来る非線形光応答であるのに対して、レーザー発振は物質と共振器の結合によって非線形性が発現される光応答である。このような共振器との結合で生じる超高速応答を考えた場合、共振器のサイズが重要な

パラメーターになる。共振が成立するまでには共振器内を光が1周する必要があるが、それにかかる時間は共振器の大きさに比例する。従ってピコ秒からフェムト秒の光共振を実現するためには共振器のサイズはマイクロメートルオーダーである必要がある。近年、半導体加工技術を駆使して波長オーダーの微小共振器をつくる研究が盛んであるが、これとは別に化学合成的手法によりマイクロメートルサイズの共振器を作ることができる。これが、合成の過程で表面張力により球形になったポリマー微粒子である。本論文の後半部では、色素をドープしたマイクロメートルサイズの球形微粒子のレーザー発振現象に着目し、そのレーザー発振の高速応答性と色素の電子状態との関係を明らかにすることを目的として、発振光のダイナミクスを調べる。

1.2 有機材料の三次非線形光学応答

三次非線形光学応答とは、光電場の三乗に比例した分極によって生じる光学的応答のことである。巨視的には、物質の分極 $\mathbf{P}$ は印加電場 $\mathbf{E}$ のべき展開で

$$\mathbf{P}_I = \chi_{II}^{(1)} \mathbf{E}_J + \chi_{IJK}^{(2)} \mathbf{E}_J \mathbf{E}_K + \chi_{IJKL}^{(3)} \mathbf{E}_J \mathbf{E}_K \mathbf{E}_L + \dots \quad (1.1)$$

と表される[3, 4]。ここで I, J, K, L は実験室系での空間座軸標方向(=X, Y, Z)を示している。また、式1.1では各項で繰り返される添字(右辺第1項の J , 第2項の J, K 等)について総和を取るというEinsteinの添字の規則を用いて表記してある。この第3項の比例定数 $\chi_{IJKL}^{(3)}$ が三次の非線形感受率であり、三次非線形光学効果の大きさを決めている量である。光電場 $\mathbf{E}$ はベクトル量なので $\chi_{IJKL}^{(3)}$ は4階のテンソル量であり、通常81個の成分を持つ。一方、三次非線形光学効果を分子レベルで見ると、分子の微視的分極である双極子モーメント μ は

$$\mu_i = \mu_{0,i} + \alpha_{ij} \mathbf{F}_j + \beta_{ijk} \mathbf{F}_j \mathbf{F}_k + \gamma_{ijkl} \mathbf{F}_j \mathbf{F}_k \mathbf{F}_l + \dots \quad (1.2)$$

で表される。ここで $\mu_{0,i}$ は永久双極子モーメントで(これに対応する巨視的な量は自発分極となるが強誘電体を対象としていないので式1.1から省いた), α_{ij} , β_{ijk} , γ_{ijkl} はそれ

ぞれ（線形）分極率，第一超分極率，第二超分極率と呼ばれる．ここで $\mathbf{F}$ は局所電場であり， i, j, k, l は分子固定の空間座標軸方向を示す．ここで重要なことは，式1.2の各項が式1.1の各項に必ずしも1対1対応していないことである．すなわち，巨視的な量である $\chi_{ijkl}^{(3)}$ は微視的な三次非線形応答の大きさを表す γ_{ijk} からの寄与だけで決定されるものではなく，光によって誘起された分子運動により α_{ij} が変化する効果が含まれている[5]．この光誘起の分子運動による α_{ij} の変化で生じる三次非線形光学応答の成分は，「核成分」と呼ばれる．これに対し γ_{ijk} からの寄与は，分子の電子分極の3次の歪みからの寄与と考えられることから，「純電子成分」もしくは「電子成分」と呼ばれる．

巨視的な三次非線形光学応答に含まれる電子成分と核成分の区別については非線形光学のかなり古い時期から認識されている．Sveltoは三次非線形光学効果の一つである光Kerr効果[6, 7]と呼ばれる高速な光誘起屈折率変化について，このような電子成分と核成分に関する詳細な分類を行った[8]．また，Salaらは印加光電場に対する電子成分と核成分の応答時間の差に着目し，ピコ秒からサブピコ秒にわたるパルスを用いた場合の光Kerr効果の応答波形に関する先駆的な研究をおこなった[9]．しかしながら，当時のレーザー技術はルビーレーザーやYAGレーザーを用いた数十ピコ秒台のパルス発生であったため，両者を実験的に分離することはできなかった．1980年代後半になり，色素レーザーによる極短光パルス発生技術の進展[10]とそれに続くTi:サファイアレーザーの登場により，サブピコ秒からフェムト秒の光パルスを利用できるようになり，電子成分と核成分の応答時間の差が測定可能になった．Etchepareらはサブピコ秒のパルスを用い， CS_2 やベンゼンなどの分子性液体について，指数関数的な屈折率変化の減衰を測定することに成功し，これを分子配向の緩和による核成分であると帰属した[11]．Ruhmanら[12]やMcMorrowら[13]は，より短いパルスを用いてDebyeの配向緩和モデルでは説明できない非指数関数的減衰を観測し，慣性的な核運動成分による寄与がサブピコ秒領域で大きく現れてくることを示した．

このような核成分のダイナミクス研究の進展に対して，三次非線形光学応答の大きさについては多くの場合電子成分・核成分を分離せずに構造-特性相関を議論することが続いてきている[14]．これは，従来三次非線形光学材料の研究が有望な材料系のスクリーニングに重点が置かれていたことによるものと思われる．しかし，三次非線形光

学応答における構造-特性相関を明らかにするには、電子成分と核成分を分離して個別にその構造-特性相関についての議論を進めていくことが不可欠であり、まさにその時期にさしかかっていると思われる。

有機三次非線形材料としてはこれまで、フタロシアニンやポルフィリンなどの低分子やポリジアセチレン、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェンなどの高分子といった、大規模な π 電子系を持つ分子系が有望視されており、これまで π 電子系の非局在化と三次非線形光学応答との関係について多くの研究が進められてきている[3, 15]。これら分子系のなかには π 電子系の中に炭素以外の原子であるヘテロ原子を含むものも多く、 π 電子系の中でのヘテロ原子が三次非線形光学応答にどのような影響を及ぼすかについては、構造-特性相関を確立する上で重要な課題であるにもかかわらず、まだ殆ど研究が進んでいない。本研究では、ヘテロ原子を π 電子系の中に含む最も基本的な分子であるチオフェンとその同族体について、ヘテロ原子の違いによる分子の電子構造の違いが、高速三次非線形光学応答にどのような違いを生じさせるのかを調べる。その際に、高速三次非線形応答を起源の異なる電子成分と核成分に分離し、物理的起源の異なるそれぞれの成分について電子構造とその応答性について議論を深めることは、新しい試みであり、三次非線形光学材料の構造-特性相関を明らかにしていく上で意義のあるものである。

1.3 球形微粒子のレーザー発振

球形微粒子は、微粒子の屈折率が周囲媒体の屈折率よりも大きい場合、高効率の光共振器として働き、色素をその内部にドープすることで微粒子そのものがレーザーとして働くことができる。球形微粒子の光共振は、古くから理論的研究が進められており、今世紀の始めに Mie によって平行平面波が孤立した球形微粒子に入射した場合の光共振に関する古典電磁気学的理論が確立されている。これは現在 Mie 理論[16-18]として知られている。この理論によると、この球形微粒子の中ではある特定の波長で whispering gallery モード共振として知られる光共振がおきる。共振の度合いを表すパラ

メーターとしてしばしばQ値が用いられるが, whispering galleryモードのQ値は $10^4 \sim 10^8$ にも達することが知られており, 2枚の平行平板で形成されるFabry-Perot共振器のQ値($10^4 \sim 10^5$)よりも大きな値となることが知られている[19, 20]. しかし, この球形共振器の中での非線形な光応答現象に関心が払われるようになったのは1980年代になり, Qスイッチパルスレーザーが普及するようになってからである. このころから, 誘導Raman散乱[21, 22]やレーザー発振[23, 24]など微粒子内部での光共振と関係した様々な現象が報告されてきた. これらの研究は, マイクロメートルサイズの溶媒液滴を対象として研究が進められてきたが, 1990年代に入り, 色素をドープしたポリマー微粒子でのレーザー発振が確認された[25]. さらに, ポリマー微粒子をレーザー発振させたままレーザー捕捉し, マニピュレーションできるようになったことで[26], より理想的な状態でレーザー発振の特性を調べられるようになったとともに, 微小領域の分光光源や光計測プローブといったデバイスへの応用の可能性が拓けてきた[20].

微粒子のレーザー発振は高速応答性という観点からも興味深いものである. マイクロメートルサイズの球形微粒子では, 共振が成立するまでの時間が短いために高速な応答が期待できる. 例えば直径 $20 \mu\text{m}$ の球形微粒子 (屈折率 1.5) の中を光が1周するには310 fsしかかからないと考えられる. しかし, 微粒子内の光現象の応答時間は, これまで誘導 Raman 散乱[27]やレーザー発振[25]のダイナミクスについて報告があるが, いずれもナノ秒の時間域での結果であり, より高速のピコ秒領域以短の応答特性は明らかになっていなかった. 本研究ではピコ秒領域における微粒子のレーザー発振の高速応答性と色素の電子状態との関係を明らかにする. 球形微粒子を用いた非線形光応答の超高速光-光スイッチングへの応用を考えると, このようなピコ秒の時間域での高速応答の特性を知ることは重要な課題である.

一方, 一般に光共振器内に三次非線形材料を導入すると光双安定性[28]と呼ばれる現象が起きることが知られている. 光双安定性は入射光強度変化に対して出力光強度がヒステリシスを持つ現象で, 一種のメモリーとして動作する. 球形微粒子を用いた光双安定性は1989年にBraginskyらによって初めて報告され[29], また, Mazumderらによって光双安定挙動についての理論計算が進められている[30]. 現状では球形微粒子の光双安定性の応答は熱による屈折率変化を用いているためにマイクロ秒オーダーであ

り、ピコ秒オーダーの高速応答は実現していない。しかし、マイクロメートルサイズの球形微粒子と高速応答性を持つ三次非線形光学材料を組み合わせると超高速な光双安定デバイスが実現できる可能性がある。本論文で対象とする微粒子のレーザー発振はそれ自身で微小領域の分光光源や光計測プローブとしての応用が考えられるだけでなく、非線形光学材料と一緒に取り込むことで、将来高速な光双安定デバイスといった新規な光デバイスとなる可能性があり、超高速光-光スイッチングの実現につながるものと考えられる。

1.4 本論文の構成

本論文は序論、総括を含め全部で8つの章から構成されている。

第1章では、本論文における研究の背景と関連する研究分野の発展を概観し、本研究の目的と意義を論じた。

第2章から第5章では、チオフェンおよびその同族体についての高速三次非線形応答過程について述べ、そのうち第2章では本研究で用いた高速三次非線形応答の測定手法である光ヘテロダイン検出光Kerr効果(OHD-OKE)法の原理と具体的手法および定量的信頼性の問題について述べる。

第3章ではチオフェンとその同族体についての高速三次非線形応答過程の電子成分について述べる。まず、OHD-OKE法によって得られた高速三次非線形光学応答を、複素Fourier変換を用いて電子成分と核成分に分離する手法について述べ、この手法を用いて、チオフェンとその同族体のOHD-OKE応答から電子成分を分離する。この電子成分から第二超分極率を求め、ヘテロ原子が第二超分極率に対して果たしている役割について議論する。また、第一原理に基づく分子軌道計算によっても第二超分極率を求め、得られた計算結果を実験結果と比較して、特にヘテロ原子の重原子置換が、チオフェン同族体の第二超分極率のどの方向成分に主たる影響を与えるのかを調べると

ともに、実験結果と計算結果の間に残る差の原因となるメカニズムについて論じる。

第4章では、チオフェンとその同族体の三次非線形応答の核成分について述べる。核成分を集団的な分子配向の緩和による配向成分、分子の局所的な回転振動による揺動成分、分子の局所的並進運動による衝突誘起効果成分へと分類し解析を進める。OHD-OKE応答のピコ秒領域での主たる応答成分である配向成分については、巨視的物性値である粘度との関係をStokes-Einstein-Debyeモデルに基づいて考察する。サブピコ秒領域の主たる応答成分である揺動成分と衝突誘起効果成分については、第3章のFourier変換解析によって分離された核成分のスペクトルを用いて周波数領域で解析を進め、微視的な分子間相互作用との関係について議論する。また、OHD-OKE応答の核成分スペクトルと同じ情報を与えると考えられる低周波数ラマンスペクトルの測定を行い、両者を比較しその同一性を調べる。

第5章では、チオフェンと四塩化炭素の2成分系溶液の三次非線形光学応答について述べる。チオフェンの三次非線形応答が溶媒混合によって引き起こされる微視的な分子間相互作用の変化でどのような影響を受けるかを電子成分、核成分について調べ、新しく見出された配向成分の緩和時間の濃度に対する特異的变化をチオフェンと四塩化炭素間の錯体形成の観点から議論する。

第6章と第7章は、マイクロメートルサイズの球形微粒子のレーザー発振に関するものであり、そのうち第6章では、球形ポリマー微粒子内のレーザー発振の高速応答性と色素の電子状態との関係について述べる。初めて得られたピコ秒領域での発振光の時間プロファイルについて述べるとともに、そのダイナミクスの色素濃度ならびに発振波長依存性を調べ、色素の再吸収が発振のダイナミクスに与える影響を議論する。また、光を照射することでレーザー発振波長域に過渡吸収を発生する色素を、微粒子内に新たに導入し、その過渡吸収が微粒子のレーザー発振に与える影響について調べる。過渡吸収を誘起する第2の光を照射することでレーザー発振が抑制されることについて述べ、過渡吸収による光損失の増加量とレーザー発振光強度の相対減衰量との間に近似的に直線関係があることを示す。さらに、過渡吸収の誘起によって発振ダイナミクスを光制御できることを示す。

第7章では、有機／無機複合シリカ微粒子を用いたレーザー発振について述べる。ドープ色素の光安定性が向上すると期待される有機修飾シリカを媒質として用いた微粒子の作製をゾル・ゲル法を用いて試み、得られた微粒子のレーザー発振について述べる。また、現状での問題点についてポリマー微粒子と比較して議論する。

第8章では、本研究で得られた結果について総括し、今後の展望を述べる。

参考文献

1. 神谷武志, 荒川泰彦, *超高速光スイッチング技術* (培風館, 東京, 1993).
2. 中西八郎, "高分子・3次非線形光学材料", *非線形光学のための有機材料*, 化学総説 No.15 (学会出版センター, 東京, 1992) p. 145.
3. P.N. Prasad and D.J. Williams, *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers* (John Wiley & Sons, New York, 1991).
4. M. Schubert and B. Wilhelmi, *Nonlinear optics and quantum electronics* (John Wiley & Sons, New York, 1986).
5. R.W. Hellwarth, *Prog. Quant. Electr.* 5 (1977) 1.
6. P.D. Maker, R.W. Terhune, and C.M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* 12 (1964) 507.
7. A.D. Buckingham, *Proc. Phys. Soc.* LXIX (1955) 344.
8. O. Svelto, "Self-focusing, self-trapping, and self-phase modulation of laser beams", in *Progress in optics*, Vol. XII, E. Wolf, ed. (North-Holland, Amsterdam, 1974) p. 1.
9. K. Sala and M.C. Richardson, *Phys. Rev., A* 12 (1975) 1036.
10. J. Herrmann and B. Wilhelmi, *超短光パルスレーザー*, 小林孝嘉 訳 (共立出版, 東京, 1991).
11. J. Etchepare, G. Grillon, I. Thomazeau, A. Migus, and A. Antonetti, *J. Opt.*

- Soc. Am., B* 2 (1985) 649.
12. S. Ruhman, L.R. Williams, A.G. Joly, B. Kohler, and K.A. Nelson, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 2237.
 13. D. McMorro, W.T. Lotshaw, and G.A. Kenney-Wallace, *IEEE J. Quantam. Electron.* QE-24 (1988) 443.
 14. M.-T. Zhao, B.P. Singh, and P.N. Prasad, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5535.
 15. J.-L. Brédas, C. Adant, P.C.E. Tackx, A. Persoons, and B.M. Pierce, *Chem. Rev.* 94 (1994) 243.
 16. M. Kerker, *The scattering of light and other electromagnetic radiation* (Academic Press, San Diego, 1969).
 17. H.C. van de Hulst, *Light scattering by small particles* (Dover Publication, New York, 1981).
 18. P.W. Barber and R.K. Chang, *Optical effects associated with small particles* (World Scientific, Singapore, 1988).
 19. Md.M. Mazumder, D.Q. Chowdhury, S.C. Hill, and R.K. Chang, "Optical resonances of a spherical dielectric microcavity: effects of perturbations", in *Optical processes in microcavity*, R.K. Chang and A.J. Campillo, eds. (World scientific, Singapore, 1996) p. 209.
 20. 増原極微変換プロジェクト編, マイクロ化学 (化学同人, 京都, 1993).
 21. J.B. Snow, S.-X. Qian, and R.K. Chang, *Opt. Lett.* 10 (1985) 37.
 22. S.-X. Qian, J.B. Snow, and R.K. Chang, *Opt. Lett.* 10 (1985) 499.
 23. H.-M. Tzeng, K.F. Wall, M.B. Long, and R.K. Chang, *Opt. Lett.* 9 (1984) 499.
 24. S.-X. Qian, J.B. Snow, H.-M. Tzeng, and R.K. Chang, *Science* 231 (1986) 486.
 25. M. Kuwata-Gonokami, K. Takeda, H. Yasuda, and K. Ema, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) L99.
 26. K. Sasaki, H. Misawa, N. Kitamura, R. Fujisawa, and H. Masuhara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) L1144.

27. J.-Z. Zhang, D.H. Leach, and R.K. Chang, *Opt. Lett.* 13 (1988) 270.
28. J.A. Goldstone, "Optical bistability", in *Laser Handbook*, M.L. Stitch and M. Bass, eds. (North-Holland, Amsterdam, 1985) p. 487.
29. V.B. Braginsky, M.L. Gorodetsky, and V.S. Ilchenko, *Phys. Lett., A* 137 (1989) 393.
30. Md.M. Mazumder, S.C. Hill, D.Q. Chowdhury, and R.K. Chang, *J. Opt. Soc. Am., B* 12 (1995) 297.

2 超高速三次非線形光学応答の測定手法

2.1 緒言

この章では、本研究において超高速三次非線形光学応答の測定のために用いた手法である光ヘテロダイン検出光 Kerr 効果(Optical Heterodyne Detection-Optical Kerr Effect; OHD-OKE)法の原理, 測定システム, そして測定例と測定上の問題点について述べる。これらに先立ち, この節では三次非線形光学応答の測定法について概観する。

物質の三次非線形光学応答は三次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ として特徴づけられる。この $\chi^{(3)}$ を測定する手法としては第三高調波発生 (Third Harmonic Generation; THG) 法, 電場誘起第二高調波 (Electric Field Induced Second Harmonics; EFISH) 発生法, Z スキャン法, 縮退四波混合 (Degenerate Four-Wave Mixing; DFWM) 法, 光 Kerr 効果 (Optical Kerr Effect; OKE) 法等が知られている [1, 2]。これらの測定法は, それぞれ観測している非線形光学過程が必ずしも同一ではないため, 得られる非線形感受率は互いに等価ではない。一般に, 三次非線形感受率を周波数 $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ の三種の入力光と周波数 ω_4 の出力光を用いて表すと $\chi^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ となる。この表記を用いれば, THG 法で得られる非線形感受率は $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ であり, EFISH では $\chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$, Z スキャン法, DFWM 法, OKE 法では $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$ となる。これらのうち, 入力光と出力光で波長が変化しないのは $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$ で表される過程であり, $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$ の実数部分によって生じる過程が非線形屈折率変化に対応する。

従って, この $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$ の実数部分によって引き起こされる非線形屈折率変化を測定する手法としては主に上記の Z スキャン法, DFWM 法, OKE 法が用いられる。本研究では OKE 法の一つである OHD-OKE 法を用いた。OKE 法は, 時間分解測定が可能な 2 ビーム法であり, 光ヘテロダイン検出と組み合わせた OHD-OKE 法の実験系が比較的容易に構築可能であるため, 信号/雑音比よく高感度で高速な非線形光学応答の時間発展を測定できる。また, Z スキャン法や DFWM 法とは異なり, 等方媒質中に誘起される屈折率の異方的変化を検出するため, 熱による等方的な屈折率変化の影響

を受けないといった利点がある.

2.2 光 Kerr 効果(OKE)法

まず, OHD-OKE 法の基本となる OKE 法の原理について述べる. 光による高速な屈折率変化が一般に光Kerr効果と呼ばれることからわかるように, OKE法は非線形光学の研究の歴史において比較的古くから用いられてきている方法である[3, 4]. OKE法での一般的な光学配置を図2.1に示す. この方法は直線偏光した強いポンプ光によって等方媒体中に誘起された屈折率の異方的変化を, 媒体を通過する際のプローブ光の偏光状態の変化として検出する方法である. いま, 図2.1のように, 光の進行方向をZ軸, 偏光子P1を通過したプローブ光の偏光方向をX軸とする直交座標系を実験室系として採る. ポンプ光の偏光方向は, プローブ光の偏光方向に対して 45° となるようにする. ポンプ光によって屈折率異方性が誘起された媒体中を, プローブ光が通過するとY方

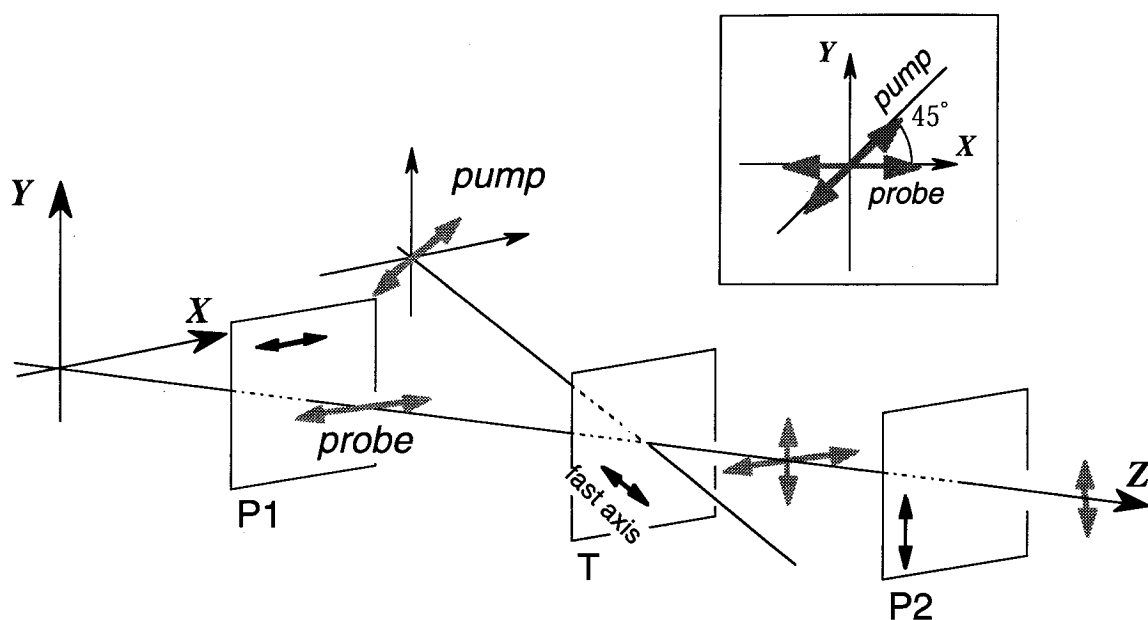


図 2.1 OKE 法の光学配置(ホモダイン検出). P1, P2: 偏光子, T: 試料. 挿入図はポンプ光とプローブ光の偏光方向.

向の成分が発生する。この Y 成分を、P1 に直交した偏光子 P2 を透過する光量として検出する。この光学配置での測定は、後に述べる「ヘテロダイン検出」と区別する意味でしばしば「ホモダイン検出」と呼ばれる。

次にこの光学配置における、光 Kerr シグナルと三次非線形感受率の関係について述べる。図 2.1 のような直交座標系を採るとき、プローブ光とポンプ光の光電場 E_{sj} を複素振幅 A_{sj} を用いて、

$$E_{sj} = A_{sj} \exp[i(k_s z - \omega t)] + \text{c.c.} \quad (2.1)$$

のように表すことにする。但し添字 s はプローブ光($s=1$)、ポンプ光($s=2$)を表し、 k_s , ω はそれぞれプローブ光およびポンプ光の波数と周波数とする（プローブ光とポンプ光の周波数は同じとする）。略号 c.c. は複素共役の意味で用いている。また、プローブ光およびポンプ光は平面波として扱っている。試料に入射する前のプローブ光の偏光方向(X)に対して直交した方向(Y)の偏光成分が、シグナル光として検出されるので、シグナル光の複素振幅を A_{1Y} とすると、試料内部での非線形光学結合を表す結合方程式は三次非線形感受率を用いて、

$$\frac{\partial A_{1Y}(Z)}{\partial Z} = \frac{2\pi i \omega^2}{k_1 c^2} (\chi_{YXYX}^{(3)} A_{2X} A_{2Y}^* A_{1X} + \chi_{YXXY}^{(3)} A_{1X} A_{2X}^* A_{2Y}) \quad (2.2)$$

と表される[5]。ここで c は真空中の光の速度であり、 $\chi_{YXYX}^{(3)}$ および $\chi_{YXXY}^{(3)}$ は三次非線形感受率のテンソル成分である。シグナル光強度がプローブ光ならびにポンプ光に比べて十分小さく、プローブ光ならびにポンプ光の非線形光学結合による減衰が無視できる場合、上式は Z 軸に沿って簡単に積分できる。いま、試料の入射面を $Z=0$ 、試料長を L とすると試料を通過した後の A_{1Y} は、

$$A_{1Y} = \frac{2\pi i \omega^2 L}{k_1 c^2} (\chi_{YXYX}^{(3)} A_{2X} A_{2Y}^* A_{1X} + \chi_{YXXY}^{(3)} A_{1X} A_{2X}^* A_{2Y}) \quad (2.3)$$

となる。ホモダイン検出される光強度は複素振幅を用いて表記すると、

$$I_{sig,homo} = \frac{nc}{2\pi} |A_{1Y}|^2 \quad (2.4)$$

となるが、これに式 2.3 とその複素共役を代入すると、

$$\begin{aligned} I_{sig,homo} &= \frac{nc}{2\pi} \left(\frac{4\pi\omega^2 L}{k_1 nc^3} \right)^2 |\chi_{YXYX}^{(3)} + \chi_{YXXY}^{(3)}|^2 I_2^2 A_{1X} A_{1X}^* \\ &= \left(\frac{4\pi\omega^2 L}{k_1 nc^3} \right)^2 |\chi_{YXYX}^{(3)} + \chi_{YXXY}^{(3)}|^2 I_2^2 I_1 \end{aligned} \quad (2.5)$$

となる。但し、ポンプ光の偏光面はX軸から45°傾いていることから、 $A_{2X} = A_{2Y} = A_2$ であり、その光強度は $I_2 = \frac{nc}{2\pi} A_2 A_2^*$ であるとの関係を用いた。この式からわかるように、ホモダイン検出でのシグナル光強度は三次非線形感受率の絶対値の2乗に比例する。即ち、三次非線形感受率が複素数の場合、その実数部分（非線形屈折率変化）だけでなく虚数部分（非線形吸収）も含めた大きさとなる。また、光強度依存性はプローブ光強度の1乗、ポンプ光強度の2乗に比例し、全体では3乗に比例する。

2.3 光ヘテロダイン検出光 Kerr 効果(OHD-OKE)法

2.3.1 OHD-OKE 法の原理

光ヘテロダイン検出を用いることで、微弱なシグナル光を増幅して高い信号／雑音比を得られるだけでなく、三次非線形感受率の実数部分、虚数部分を独立に測定することが可能となる。

光ヘテロダイン検出は、弱いシグナル光にそれよりも強い局所発振(Local Oscillator; LO)光を重ね合わせて得られる干渉成分のみを検出することで、シグナル光の振幅の変化をより大きな干渉成分の振幅の変化として検出する方法である。その原理を式を用いて表すと以下のようなになる。いま、複素振幅 A_{sig} であるシグナル光と複素振幅 A_{LO} で

ある LO 光を重ね合わせて干渉を起こさせると、全体の光強度 I は[6],

$$\begin{aligned} I &= \frac{nc}{2\pi} (A_{sig} + A_{LO}) (A_{sig}^* + A_{LO}^*) \\ &= \frac{nc}{2\pi} A_{sig} A_{sig}^* + \frac{nc}{2\pi} A_{LO} A_{LO}^* + \frac{nc}{2\pi} (A_{sig} A_{LO}^* + A_{LO} A_{sig}^*) \end{aligned} \quad (2.6)$$

となる。ここで、展開した式の右辺第1項はシグナル光の強度、第2項はLO光の強度であり、第3項が干渉部分を表す交差項である。この第3項がヘテロダイン項であり、LO光がシグナル光よりも十分強くかつ一定であれば、シグナル光の振幅の変化は A_{LO} 倍増幅された形でヘテロダイン項による光強度の変化として現れる。この時、第1項は第3項に比べ小さいので無視でき、また、ポンプ光にチョッパーをかけてロックイン検出を用いることで、第2項をカットし、ヘテロダイン項による光強度変化のみを検出することができる。

OHD-OKE 法は、光ヘテロダイン検出による OKE 法であるが、そのための LO 光にはプローブ光の一部が用いられる¹。LO 光はシグナル光と干渉させる必要があるので、その偏光方向が Y 方向である必要がある。そこで、偏光子 P1 を X 方向から少し回転させることで生じるプローブ光の Y 成分を LO 光として利用する(図 2.2a)。LO 光の位相がプローブ光の X 成分の位相と同位相のときを in phase 条件と呼び、LO 光の位相が、1/4 波長だけ遅れている場合を $\pi/2$ out of phase 条件と呼ぶ。in phase 条件において、ヘテロダインシグナル光強度は三次非線形感受率の虚数部分にのみ比例し、 $\pi/2$ out of phase 条件では、その実数部分にのみ比例する。このため $\pi/2$ out of phase 条件を用いることで、非線形屈折率変化に対応する三次非線形感受率の実数部分のみを測定することができる。このことを式を用いて書き表すと以下ようになる。 $\pi/2$ out of phase 条件での LO 光の複素振幅はプローブ光の一部(η 倍, $\eta \ll 1$)を使い $A_{LO} = i\eta A_{IX}$ と書き表せ、シグナル光の複素振幅は $A_{sig} = A_{IY}$ であることに注意すると、これらと式 2.3 を式 2.6 に代入してヘテロダイン項だけ取ることにより、ヘテロダインシグナル光強度は、

¹OHD-OKE 法のようにシグナル光と局所発振光の周波数が一致する場合、この検出法は「ホモダイン検波」と呼ぶのが適当であるが、ここでは非線形分光学の慣用に従い「ヘテロダイン検出」と呼ぶことにする。

$$\begin{aligned}
I_H &= \frac{nc}{2\pi} (A_{sig} A_{LO}^* + A_{LO} A_{sig}^*) \\
&= \frac{8\pi^2 \omega^2 L}{k_1 n c^3} \eta \text{Re}(\chi_{YXY}^{(3)} + \chi_{YXX}^{(3)}) I_1 I_2
\end{aligned}
\tag{2.7}$$

と得られる．ここでプローブ光の一部をLO光に用いることによるプローブ光のX成分の減少は無視できるものとした($\eta \ll 1$)．この結果を式2.5と比較してわかるように，ヘテロダイン検出ではホモダイン検出とは異なり，ヘテロダインシグナル光強度は三次非線形感受率の1乗に比例する．また，光強度依存性はプローブ光強度，ポンプ光強度のそれぞれ1乗に依存し，全体では2乗となる点がホモダイン検出とは異なる．

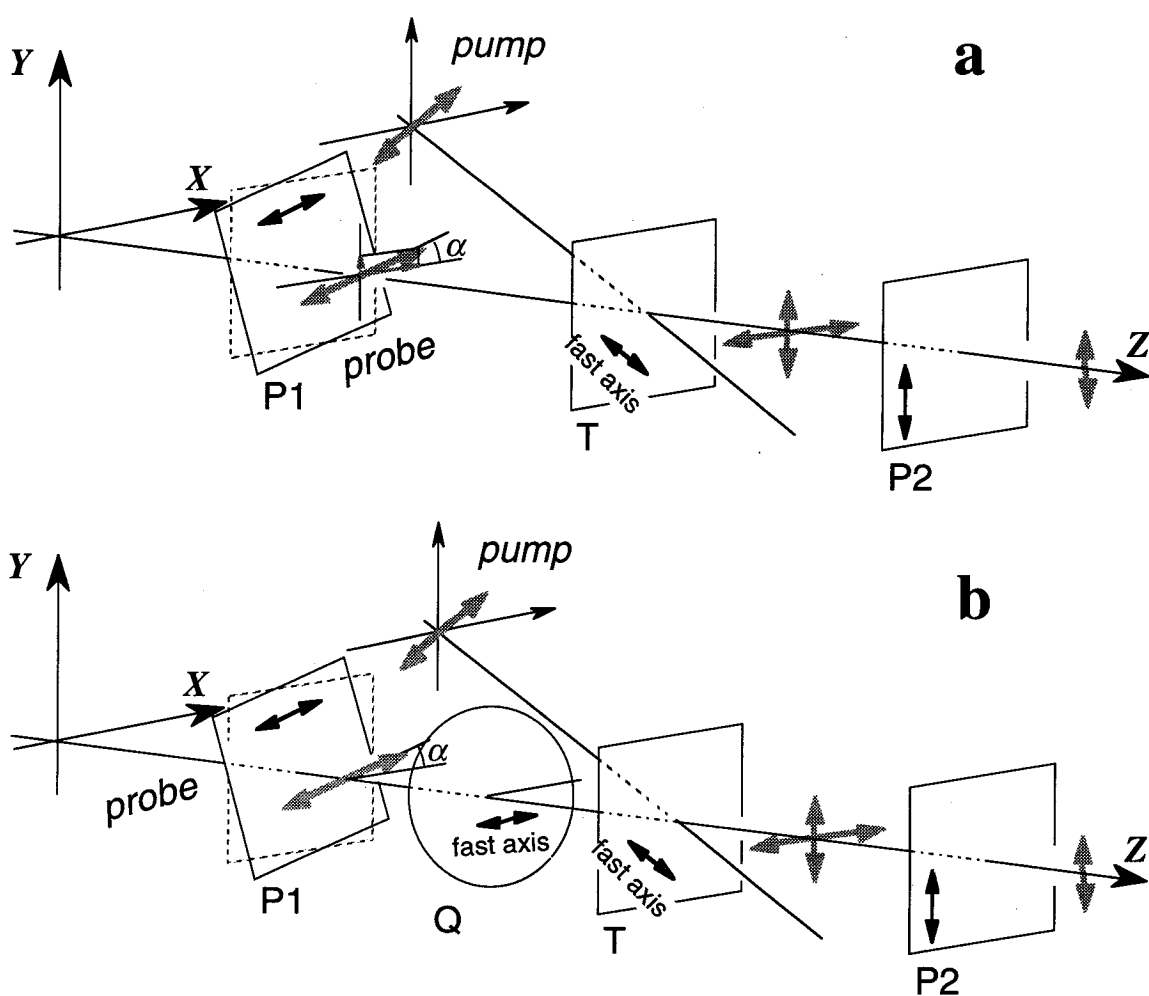


図 2.2 OHD-OKE 法の光学配置. (a) in phase 条件, (b) $\pi/2$ out of phase 条件.
P1, P2: 偏光子, Q: 1/4 波長板, T: 試料.

2.3.2 Jones ベクトルを用いた解析

$\pi/2$ out of phase 条件での光ヘテロダイン検出は、図 2.2b にあるように、偏光子 P1 と試料 T の間に $1/4$ 波長板を挿入することで達成される。しかしながら、目的通りの適切な光ヘテロダインシグナルを得るために具体的な実験操作をどのようにすれば良いかは、文献等において詳細には触れられておらず、多少の混乱が見受けられる[7-9]。従ってここでは少しページを割き、 $\pi/2$ out of phase 条件でのヘテロダイン検出に必要な光学素子の操作と、検出される光強度の関係について考察する。

a. 検出される光強度

ここでは、図 2.2b の光学配置で得られるシグナル光強度を Jones ベクトル[10]を用いて考察する。Jones ベクトルは光の偏光状態を直交する X, Y 方向の電場成分で記述する方法である。今、座標系を図 2.2 のように採り、Z 軸回りの回転角は X 軸から左回りに計るものとする。この時、例えば X 方向の直線偏光は $\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$ で、Y 方向の直線偏光は $\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$ で表される。 $\pi/2$ の位相の遅れは虚数 i で表現され、例えば右回り、左回りの円偏光はそれぞれ $\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}$, $\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}$ と表される。

いま、X 軸と角度 α をなす偏光子 P1 を通過した光は Jones ベクトルを用いて、

$$\mathbf{j}_\alpha = \begin{bmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

と表される。ここで簡単化のために光強度を 1 としておく。P1 を通過した光は、 $1/4$ 波長板 Q、試料 T、偏光子 P2 の順に透過し、P2 を透過した光が検出される。Jones ベクトルを用いた表記において、光学素子はベクトル間を結びつける行列で表され、この行列は Jones 行列と呼ばれる。いま、Q、T、P2 についての Jones 行列をそれぞれ Q_0 ,

表 2.1 偏光素子の Jones 行列.

光学素子	Jones 行列
偏光子*	$P_{\theta} = \begin{bmatrix} \cos^2 \theta & \cos \theta \sin \theta \\ \cos \theta \sin \theta & \sin^2 \theta \end{bmatrix}$
1/4波長板**	$Q_{\theta} = \begin{bmatrix} \cos^2 \theta + i \sin^2 \theta & -\cos \theta \sin \theta + i \cos \theta \sin \theta \\ -\cos \theta \sin \theta + i \cos \theta \sin \theta & \sin^2 \theta + i \cos^2 \theta \end{bmatrix}$
遅相子***	$T_{\theta} = \begin{bmatrix} \cos^2 \theta + e^{i\Gamma} \sin^2 \theta & -\cos \theta \sin \theta + e^{i\Gamma} \cos \theta \sin \theta \\ -\cos \theta \sin \theta + e^{i\Gamma} \cos \theta \sin \theta & \sin^2 \theta + e^{i\Gamma} \cos^2 \theta \end{bmatrix}$

* X軸から角度 θ の方向の偏光成分の光を透過させる偏光子.

** 高速(進相)軸がX軸から角度 θ の方向を向いた1/4波長板.

*** 高速(進相)軸がX軸から角度 θ の方向を向いた遅相子. 低速(遅相)軸方向の位相を Γ だけ遅らせる.

$T_{-\frac{\pi}{4}}$, $P_{\frac{\pi}{2}}$ とすると, P2 を通過した光の Jones ベクトルは,

$$\mathbf{J} = P_{\frac{\pi}{2}} T_{-\frac{\pi}{4}} Q_0 \mathbf{j}_{\alpha} \quad (2.9)$$

となり, その光強度は,

$$I \propto |\mathbf{J}|^2 = \mathbf{J} \cdot \mathbf{J}^* \quad (2.10)$$

で与えられる. ここで, Jones 行列の表記は表 2.1 に従った. すなわち, 1/4 波長板 Q は高速軸が X 軸方向を向いているので ($\theta = 0$), その Jones 行列は成分を顕に書くと表 2.1 より,

$$Q_0 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

となる。また、試料中には $\pi/4(45^\circ)$ 方向に直線偏光したポンプ光により複屈折が誘起されるため、試料Tは、高速軸が $-\pi/4$ 方向を向き、高速軸に直交する偏光方向の光の位相を Γ だけ遅らせる遅相子と見なすことができる。そのJonesベクトルは、表2.1より、

$$T_{-\frac{\pi}{4}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1+e^{i\Gamma} & 1-e^{i\Gamma} \\ 1-e^{i\Gamma} & 1+e^{i\Gamma} \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

と書ける。さらに、偏光子P2はY軸方向を向いているので($\theta = \pi/2$)、そのJones行列は、

$$P_{\frac{\pi}{2}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

となる。式2.11から式2.13を式2.9に代入し、そのベクトル・行列成分を顕に計算すると、式2.10から、検出される光強度として最終的に、

$$I \propto \frac{1}{2} [1 - \cos(\Gamma - 2\alpha)] \quad (2.14)$$

が得られる。

ここで、P1とP2が完全に直交した場合を考えてみる。この時P1はX軸方向を向いており、P1を通過してきた光の偏光方向(X方向, $\alpha = 0$)は1/4波長板Qの高速軸と平行であるので、プローブ光はX軸方向を向いた直線偏光のまま通過する。すなわち、LO光が導入されず、図2.1と等価なホモダイン検出となる。この場合に検出される光強度は、 $\alpha = 0$ を式2.14に代入し、

$$I \propto \frac{1}{2} (1 - \cos \Gamma) = \sin^2 \frac{\Gamma}{2} \quad (2.15)$$

と得られる。試料内に誘起される屈折率変化が小さく、 Γ がゼロに近ければ、 $\sin^2 \frac{\Gamma}{2} \approx (\frac{\Gamma}{2})^2$ と近似される。 Γ は三次非線形感受率と比例関係にあるので、このことからホモダイン検出で得られるシグナル強度は三次非線形感受率の2乗に依存するこ

とがわかる.

一方, P1 が 45° 方向を向いている場合 ($\alpha = \pi/4$) は, 試料に入射するプローブ光は Q によって円偏光となる. この場合検出される光強度は, 同様に $\alpha = \pi/4$ を式 2.14 に代入し,

$$I \propto \frac{1}{2}(1 - \sin \Gamma) \quad (2.16)$$

と得られる. Γ がゼロに近い時 $\sin \Gamma \approx \Gamma$ と近似され, 三次非線形感受率とシグナルが直線関係となる. この式を用いて光ヘテロダイン検出で得られるシグナルの三次非線形感受率に対する依存性を 1 乗と説明している論文もあるが[11], 実際の実験条件が, 信号/雑音比の問題により, $\alpha = \pi/4$ ではなく, $\alpha = 0$ から 0.02 ラジアン ($\sim 1^\circ$) 程度ずらした条件で行われることを考えると, 直接この式を用いることは不適切である.

次に $\alpha = 0$ 付近におけるシグナル強度の振る舞いを調べるため, 式 2.14 の近似式を考えてみる. $\cos$ 関数の Taylor 展開による $\cos x \approx 1 - x^2/2!$ の関係式を用い, さらに α^2 の項を無視すると, 式 2.14 は,

$$I \propto \frac{1}{4}\Gamma^2 - \Gamma\alpha \quad (2.17)$$

と近似される. この式から, P1 の回転 ($\alpha \neq 0$) によって Γ に線形に応答する項が現れることがわかる. この項がヘテロダインシグナルに相当する項である. また, $\alpha = 0$ 付近においては, シグナル強度は P1 の回転角 α と比例関係にあり, 測定したシグナルがヘテロダインシグナルであるかどうかを確認する手がかりともなる.

図 2.3 に $\alpha = 0$ 付近における, 式 2.14 の I と Γ についてのグラフを示す. 図 2.3 ではわかりやすくするため実際の実験条件よりは P1 を大きく回転させた場合を示してある ($\alpha = 0, \pm 0.1\pi$). $\alpha = 0$ であるホモダイン検出は, この関数の極小値付近での測定であり (図 2.3a), $\alpha \neq 0$ であるヘテロダイン検出はこの関数の位相を 2α だけずらして測定することに相当する (図 2.3b,c). 試料中に生じた非線形屈折率変化による位相遅れ Γ が $0 \sim 0.1\pi$ ラジアンであった場合の検出光強度の範囲を図中に太線で示してある. 図から

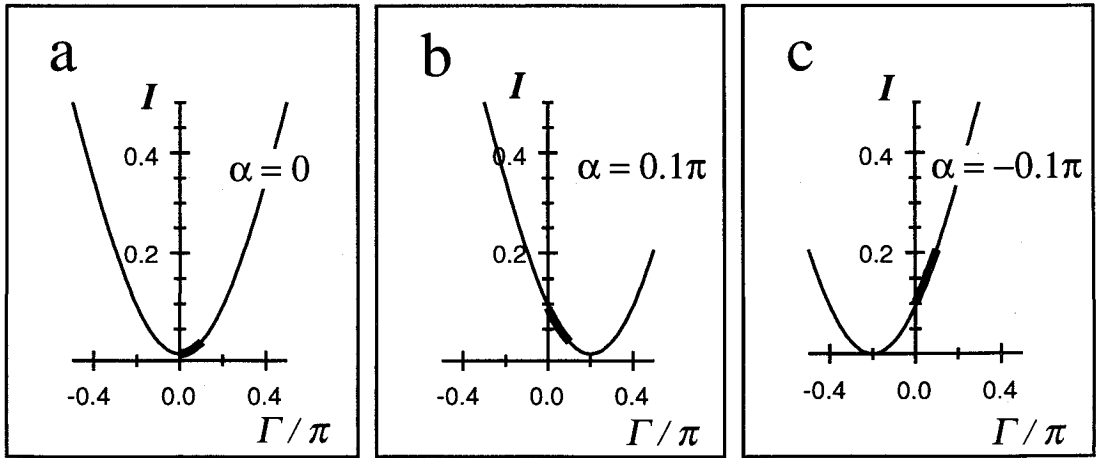


図 2.3 試料中に発生した複屈折による位相遅れ Γ に対するシグナル強度 I .
(a) $\alpha=0$ の場合と (ホモダイン検出), (b) $\alpha=+0.1\pi$ および (c) $\alpha=-0.1\pi$ の
場合 (ヘテロダイン検出).

わかるように、ヘテロダイン検出は、ホモダイン検出よりも多少直線性の良い領域を利用しているといえる。また、その直線性および傾きは、回転させる角度 α の絶対値が同じであっても、 α の符号により異なる。 α の符号の正負どちらが良い直線性を与えるのかは、測定される三次非線形感受率の符号に依存する。図2.3cに示したように、三次非線形感受率が正（従って Γ が正）の場合は α が負の方がより直線性が良いことがわかる。従って、三次非線形感受率の符号とP1の回転角 α の符号の組合せによる直線性の違いに留意した上で実験を行う必要がある。本研究において後の章で示す測定結果はこれらに留意し、直線性が測定条件下で成り立っていることを確認して行ったものである。

b. 光学素子の回転操作の違いによるLO光の位相の変化

2.3.1節で述べたように、ヘテロダイン検出によって、光誘起屈折率変化に対応する三次非線形感受率の実数部のみを検出するためには、LO光となるプローブ光のY成分の位相がプローブ光のX成分の位相に比べて $\pi/2$ 遅れている必要がある（ $\pi/2$ out of phase 条件）。これまで考察してきた「偏光子P1を回転する方法」はその条件を満たした方法である。これに対し、 $\pi/2$ out of phase 条件を得る方法として、P1を $\alpha=0$ で固定

して「1/4波長板Qを回転する方法」が報告されている[7, 8]. しかし, この方法は, 実際には同位相と $\pi/2$ 遅れた位相が混在した条件(mixed phase 条件)となってしまう.

Jonesベクトルを用いてこのような回転操作の違いによるLO光の位相の違いを考えてみる. いま, 1/4波長板Qを通過してきた光をJonesベクトルで表すことを考える. 偏光子P1を回転する方法の場合, この光のJonesベクトルは,

$$Q_0 \mathbf{j}_\alpha = \begin{bmatrix} \cos \alpha \\ i \sin \alpha \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

となるが, 1/4波長板Qを回転する方法の場合は,

$$Q_\beta \mathbf{j}_0 = \begin{bmatrix} \cos^2 \beta + i \sin^2 \beta \\ -\cos \beta \sin \beta + i \cos \beta \sin \beta \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

となる. ここで, $\mathbf{j}_0$ は角度 $\alpha = 0$ で固定したP1を通過してきた光のJonesベクトルで, Q_β は高速軸が角度 β の方向を向いた1/4波長板のJones行列である(表2.1より). いま, 興味があるのは実際の測定条件に相当する「 α, β はゼロに近いがゼロではない場合」である. このとき, 式2.18のX成分は実数であるのに対し, Y成分は虚数となっており, X成分とY成分で $\pi/2$ に相当する位相差があることがわかる. これに対して式2.19ではX成分, Y成分とも複素数で, 式2.18のようにX成分とY成分で $\pi/2$ に相当する位相差がある形にまとめることはできない. このことより, 1/4波長板Qを回転する方法では $\pi/2$ out of phase 条件は得られず, その応答には三次非線形感受率の実数部分と虚数部分の両方の寄与が混在していることがわかる. 本研究では, 偏光子P1を回転する方法を用い, 正しい $\pi/2$ out of phase 条件で三次非線形感受率の実数部分のみを測定した.

2.3.3 三次非線形感受率の決定方法

次に, 光ヘテロダイン検出で得られるシグナル強度から三次非線形感受率を決定する方法について述べる. 手法としては光強度の絶対値ならびに装置定数を含む比例係

数を求めて三次非線形感受率を決定する絶対法と、参照物質の三次非線形感受率を元に決定する相対法がある. 本研究では装置定数を考慮する必要のない相対法で行った. 相対法で得られる相対三次非線形感受率は式 2.7 を用いると

$$\hat{\chi}_S^{(3)} = \frac{\chi_S^{(3)}}{\chi_R^{(3)}} = \left(\frac{n_S}{n_R} \right)^2 \left(\frac{L_S}{L_R} \right)^{-1} \frac{I_{H,S}}{I_{H,R}} \quad (2.20)$$

となる. ここで添字の S, R はそれぞれ被測定試料, 参照試料を示し, n は屈折率を示す. また, $\chi^{(3)} = \chi_{YXX}^{(3)} + \chi_{YXY}^{(3)}$ であり, $\chi^{(3)}$ の上のハット (^) は相対値を示すために用いている. 測定は $\pi/2$ out of phase 条件を用いて複素非線形感受率の実数部分のみ測定することを前提としているので, 式 2.7 にある記号 $\text{Re}()$ は省略して表記している.

ここで測定されている三次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ はテンソル成分としては $\chi_{YXX}^{(3)} + \chi_{YXY}^{(3)}$ であるが, 等方的媒質について Shang らの対称性に基づく非零テンソル成分の整理[12]によると, これは $\chi_{XXXX}^{(3)} - \chi_{XXYY}^{(3)}$ に等価である. また, Born-Oppenheimer 近似のもとで, 電子成分は Kleinman の対称性[12]から $\chi_{XXYY}^{(3)} = \frac{1}{3} \chi_{XXXX}^{(3)}$ となるので, 電子成分について, 観測しているテンソル成分は,

$$\chi^{(3)} = \chi_{XXXX}^{(3)} - \chi_{XXYY}^{(3)} = \frac{2}{3} \chi_{XXXX}^{(3)} \quad (2.21)$$

となる. 相対法により, $\hat{\chi}^{(3)}$ を求める場合, 式 2.21 の係数 $\frac{2}{3}$ は, 式 2.20 の分母, 分子で消し合って $\hat{\chi}^{(3)} = \hat{\chi}_{XXXX}^{(3)}$ となる.

2.4 OHD-OKE 測定システム

次に, 本研究で用いた OHD-OKE 測定システムの構成を図 2.4 に示す. 光源には Ar イオンレーザーで励起したモードロック Ti:サファイアレーザー (米国スペクトラフィジックス製 Tsunami) を用いた. Ti:サファイアレーザーからはパルス幅約 50 ~ 100 fs,

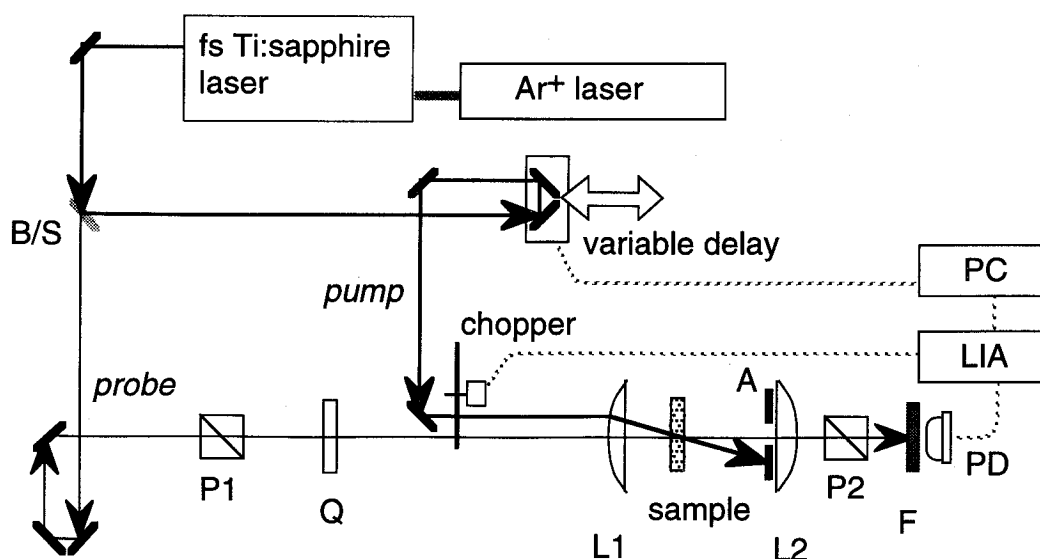


図 2.4 OHD-OKE測定システムブロック図. B/S: ビームスプリッター, P1, P2: Glan-レーザー偏光子, Q: 1/4波長板, L1, L2: レンズ, A: アパーチャー, F: フィルター, PD: フォトダイオード, LIA: ロックインアンプ, PC: パーソナルコンピューター.

エネルギー約 10 nJ のパルスが得られる. パルスの繰り返し周波数は 82 MHz で, 出力ビームの平均パワーは約 1W である. ビームの空間プロファイルは試料位置付近で直径 2 mm (e^2 値) の良好な Gauss 型となっている. 実験で使用した波長, パルス幅等は本論文内の該当する箇所で個別に記述する.

Ti:サファイアレーザーの出力ビームは蒸着膜ビームスプリッターでプローブ光とポンプ光に分割され, ポンプ光はコンピューター制御された可変光学遅延路を通り, 熔融石英製平凸レンズ L1 (焦点距離 80 mm) で集光され, 試料中にビームウエストを形成する. プローブ光は固定光学遅延路を通り, Glan-レーザー偏光子 P1 と 1/4 波長板 Q を通過し, 同じレンズ L1 に入射する. プローブ光のビームウエスト径は 40 μ m 程度で, プローブ光のビームウエスト位置においてポンプ光とプローブ光の重なりが最大になるよう注意深く調整した. ビームウエスト位置の決定を容易にするため, 試料ホルダーは電動 Z 軸ステージ上にセットされている. また, 試料位置におけるポンプ光

とプローブ光の強度比は20:1以上である．試料を出たプローブ光はアパーチャーAと、コリメートのためのレンズL2を通過した後、Glan-レーザー偏光子P2に入射する．P2を透過した信号成分は後置されたシリコンフォトダイオードPDで検出される．

ポンプ光とプローブ光の偏光方向が互いに45°となるように偏光子P1をZ軸回りに回転させ、さらに、偏光子P2はP1に対してその偏光方向が直交するように注意深く設定した．用いた偏光子P1、P2の消光比は両者とも 5×10^{-5} 未満であるが、両者の間にレンズ対(L1, L2)を入れた場合の実効的な消光比は 2×10^{-3} 程度であり、全体の偏光の純度は実質上レンズの偏光特性と位置精度で決まっている．実験時にはヘテロダイン検出を行うために、P1をZ軸回りに1°弱マイナス方向に回転させた．液体である被測定試料を入れるために光路長1 mmの熔融石英セルを用いたが、光学系全体の偏光純度を損なわないよう残留屈折率異方性の少ないセルを選別して使用した．

ポンプ光、プローブ光ともに機械式の光チョッパーによって数百Hz程度のそれぞれ異なる周波数で変調をかけ、フォトダイオードからの出力電流をそれらの和周波数でロックイン検出してシグナルを得た．和周波数でロックイン検出することにより、強力なポンプ光の散乱の影響を除去し、求めたいシグナルのみをバックグラウンドフリーで得ることができる．ロックインアンプ（米国Stanford Research製 SR850）でアナログ／デジタル変換された信号強度はパーソナルコンピュータに送られ、遅延時間を変えた測定を繰り返してOHD-OKE応答の時間プロファイルとして記録される．通常、測定点数はプロファイル当たり512点であり、測定点間の遅延時間差は10 fsである．一つの試料当たり3回から9回のプロファイルの測定を繰り返し、その平均を結果として採用した．なお、プロファイル毎の強度誤差は±5%未満であった．

測定に使用したレーザーパルスの自己相関関数を正しく求めることは、測定に用いたパルス幅を知る目的だけでなく、後に述べるFourier変換を用いたデコンボリューション処理を正しく行う上で非常に大切である．フェムト秒パルスでは光学素子の波長分散のため、素子を通過する毎にパルス幅が変化する．そこでパルスの自己相関関数が実際の測定条件のもとで得られるよう、試料セルの代わりに厚さ0.2mmの β -BaB₂O₄(BBO)結晶を置き、ポンプ光とプローブ光の波数ベクトルの和方向に発生する第二高調波の強度を遅延時間を変えて測定した．

2.5 OHD-OKE 法による実測例

前節で述べた測定システムによる四塩化炭素の高速三次非線形光学応答の測定例を示す(図2.5)。四塩化炭素のフェムト秒領域の三次非線形光学応答は既に多くの報文[11, 13]があり, システムの信頼性確認には最も適した基準試料である。この時間プロファイルに特徴的なのは遅延時間ゼロに対して対称な強いピークと, それに続いて振動的に緩和する弱い成分が見られることである。遅延時間ゼロ付近のシグナルはレーザーパルスの自己相関とよく一致している(図2.5挿入図)。ここでは自己相関の相関幅は76 fs(半値全幅)で, sech^2 型のパルス波形を仮定するとパルス幅は50 fs(半値全幅)となる。この遅延時間原点付近のシグナルはBorn-Oppenheimer近似のもとで瞬間的に応答すると考えられる電子成分によるものと帰属される。一方, 遅れて振動的に減衰する成分は分子間および分子内の振動による分極率変化に起因する核成分である。特にここで見られる振動的な成分は, 後に示すFourier変換による解析を用いて二つの異なるRaman活性な変角振動($218, 314\text{ cm}^{-1}$)のビートと帰属されている。図2.5の結果に見られるこれらの特徴は既報の結果[11, 13]とよく一致している。

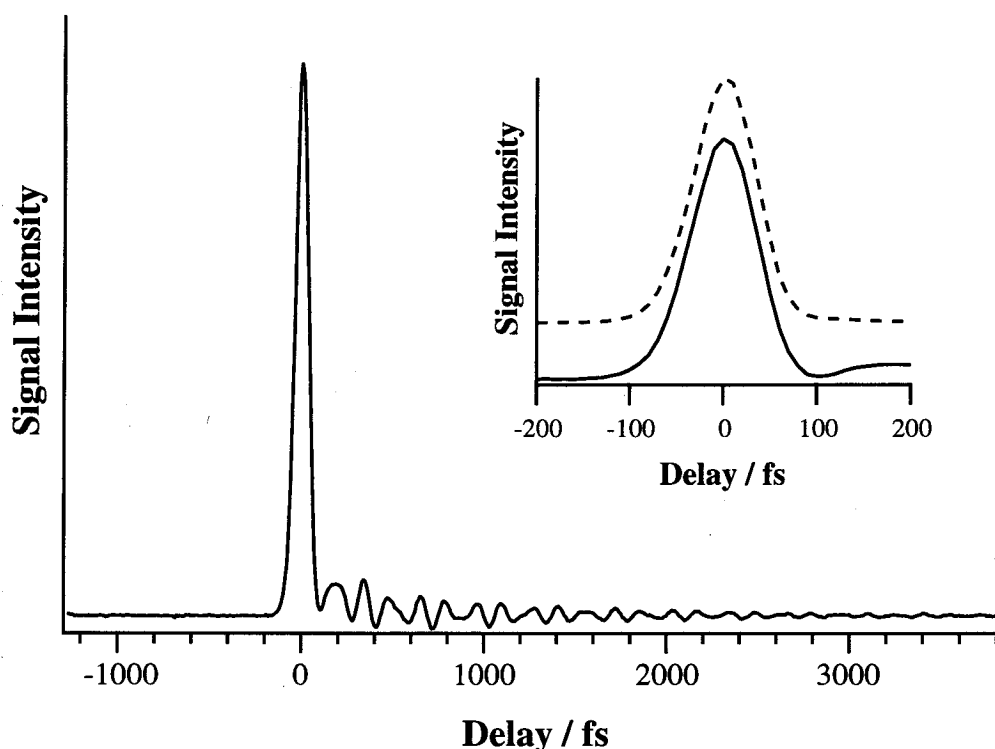


図2.5 四塩化炭素のOHD-OKE 応答(一)。挿入図は遅延時間ゼロ付近の拡大図。レーザーパルスの自己相関関数(---)も垂直位置をずらせて表示してある。

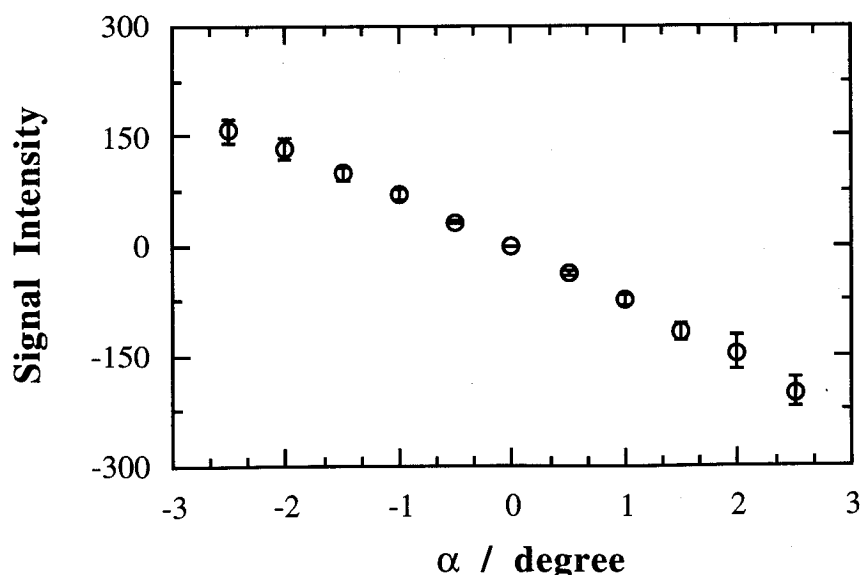


図 2.6 偏光子P1の回転角 α に対するOHD-OKEシグナル強度.

次に、得られたシグナルがヘテロダイン検出によるものであることを確認するために行った、偏光子P1の回転角 α に対するシグナル強度依存性の結果を示す（図2.6）. ここでシグナル強度は遅延時間ゼロにおけるものである. 結果は $\alpha=0$ でゼロを通過する直線として得られ、 α の正負により得られる信号の正負が変わる. ロックイン検出であるので、定常的な成分は検出されず、チョッパー周波数に同期した信号の増減が検出されるために信号には正負両方の値があり得る. 図2.6の結果は式2.17で得られる直線関係と一致しており、偏光子P1回転させた場合に光ヘテロダイン検出による信号の増幅ができていていることを示している. なお、時間応答プロファイルの形状は、 α を $0.5 \sim 1.5^\circ$ の範囲で変化させても変わらず、この領域ではホモダイン信号は無視することができる.

次に、ヘテロダインシグナル強度の全光強度依存性を示す. 光Kerr効果自体は三次の非線形光学過程であるが、ヘテロダイン検出を行うことでシグナル強度の全入射光

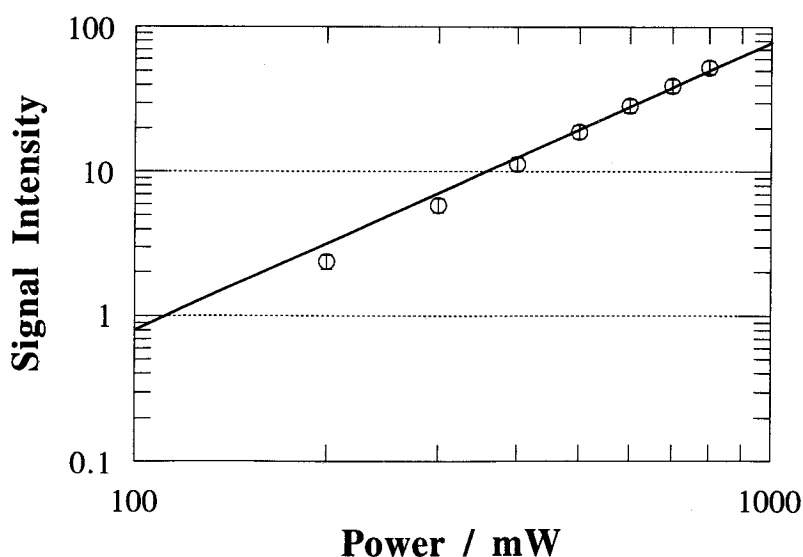


図2.7 全入射パワーに対するOHD-OKEシグナル強度の依存性. 実線は傾き2の直線. $\alpha = -0.8^\circ$.

強度依存性は式2.7より2乗であることが期待される. 得られた結果を図2.7に示すが, 入射光強度 200 ~ 800 mW の範囲で良好な2次の依存性が確認された.

2.6 定量的測定における問題点

本論文では高速三次非線形応答のダイナミクスのみならず, その強度に対する定量的な議論を行うことを目的としている. そのためには, 使用する試料セルの残留屈折率異方性と試料セルからのシグナルの寄与を考慮する必要がある.

OHD-OKE法による測定は, その偏光測定としての性質から, 試料セルの残留屈折率異方性が測定精度に決定的な影響を及ぼす. この残留屈折率異方性は使用するセル毎に異なるだけでなく, 同一セルにおいても, プローブを行う位置で変わってくる. 即ち異なる試料セル, 異なるプローブ位置で測定を行うと同一試料を測定しても得られる信号強度は大きく異なる. そこで定量性を高めるため, 一連の測定には選りすぐっ

た同一のセルを用い、試料液体のみを変えて測定を行った。さらに、セルホルダーにセル装着の位置再現性を高めるための基準枠を設けた結果、 $\pm 5\%$ の精度で測定が可能となった。

次に考慮すべきは、セル自体によって生じるシグナルである。三次非線形光学応答は、中心反転対称性を持たない物質からのみ生じる二次非線形光学応答とは異なり、原理的に全ての物質から生じる。セルの素材として使用した石英の三次非線形性は非常に小さいものの($\chi^{(3)} \cong 1 \times 10^{-14}$ esu)、本論文で対象としている分子系と比べるとその大きさは無視できない。そこで測定結果に含まれる試料セルからのシグナル成分を見積もり、差し引くことが必要となってくる。その見積もりを以下の方法で行った。図2.8に試料を光軸方向に沿って動かした場合の光Kerrシグナルの強度変化(Z位置依存性)を示す。四塩化炭素を満たしたセルのZ位置依存性は原点を中心とし、半値全幅

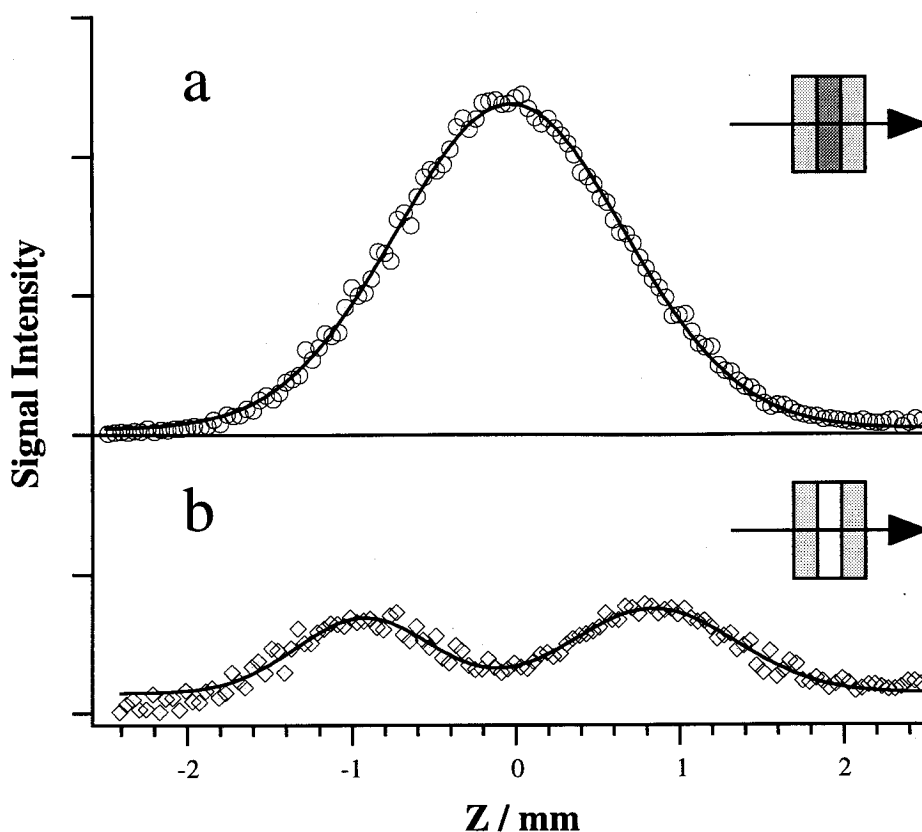


図 2.8 OHD-OKE シグナル強度の Z 位置依存性. (a) 四塩化炭素の入った石英セル, (b) 空の石英セル. 実線はそれぞれ 1 個と 2 個の Gauss 型関数によるフィッティング.

1.7 mm の Gauss 型となっている。これに対し、空のセルの信号は -1 mm と +1 mm に中心を持つ半値全幅 0.8 mm の 2 つの Gauss 型関数の和で表される。この二つのピークはそれぞれセルの表面・裏面からのシグナルと考えられる。シグナルは裾が広がっているため原点においてもその強度はゼロではない。そこでこの空セルの原点位置におけるシグナル強度から、四塩化炭素のシグナル中に含まれるセルの寄与を求めると 14% となる。石英の三次非線形光学応答は殆ど全て純電子的応答であることが知られているので、四塩化炭素の純電子的応答から 14% を差し引くと四塩化炭素そのものからの信号強度が得られる。以後この手順に基づいて、得られた純電子的応答に対してセルの補正をすることにより、純粋に試料からのシグナル強度を得ることができる。

2.7 まとめ

本章では、第 3 章から第 5 章において用いる主たる実験手法である OHD-OKE 法についてその理論的基礎および具体的手法、測定例、問題点を概観した。OHD-OKE 法は、(1)高感度、(2)三次非線形感受率に対して線形な応答、(3)LO 光の位相制御による三次非線形感受率の実部と虚部の独立計測、といった特徴を備えている。一方、定量的測定を行う上での注意点としては、(1)測定される三次非線形感受率はそのテンソル成分の差 $\chi_{xxxx}^{(3)} - \chi_{xyxy}^{(3)}$ であり、電子成分については $\chi_{xxxx}^{(3)}$ であること、(2)導入する LO 光の位相差の正負（偏光子 P1 の回転方向）により得られるシグナルの直線性が成立する範囲が異なること、(3)偏光特性の良好なセルの選別およびセルのプロブ位置の再現性を高める必要があること、(4)測定シグナルに含まれるセルからのシグナルの寄与は四塩化炭素を試料とした場合 14% 程度あり、定量的測定には測定シグナルに補正が必要であること、等が挙げられる。これらを考慮し、各試料毎に直線性を確認した上で以後の章で述べる実験を行った。

参考文献

1. P.N. Prasad and D.J. Williams, *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers* (John Wiley & Sons, New York, 1991).
2. R.L. Sutherland, *Handbook of nonlinear optics* (Marcel Dekker, New York, 1996).
3. P.D. Maker, R.W. Terhune, and C.M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* 12 (1964) 507.
4. R.W. Hellwarth, A. Owyong, and N. George, *Phys. Rev., A* 4 (1971) 2342.
5. Y. Pang, M. Samoc, and P.N. Prasad, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 5282.
6. G.L. Eesley, M.D. Levenson, and W.M. Tolles, *IEEE J. Quantam. Electron.* QE-14 (1978) 45.
7. M. Cho, M. Du, N.F. Scherer, G.R. Fleming, and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 2410.
8. P. Vöhringer and N.F. Scherer, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 2684.
9. D. McMorro, N. Thantu, J.S. Melinger, S.K. Kim, and W.T. Lotshaw, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 10389.
10. E. Hecht, *Optics* (Addison-Wesley, Massachusetts, 1987).
11. D. McMorro, W.T. Lotshaw, and G.A. Kenney-Wallace, *IEEE J. Quantam. Electron.* QE-24 (1988) 443.
12. M.D. Levenson and S.S. Kano, 非線形レーザー分光学, 宅間 宏 監訳, 狩野 覚, 狩野秀子 共訳 (オーム社, 東京, 1988).
13. E.W. Castner, Jr., Y.-J. Chang, J.S. Melinger, and D. McMorro, *J. Lumin.* 60&61 (1994) 723.

3 チオフェン同族体の三次非線形光学応答の電子成分

3.1 緒言

本章では、第2章で述べたOHD-OKE法を用いて、ヘテロ原子を含む基本的な芳香族化合物であるチオフェン同族体(C_4H_4X , フラン($X=O$), チオフェン($X=S$), セレノフェン($X=Se$))の分子性液体の高速三次非線形光学応答を調べ、特にその応答の中に含まれる電子成分についてヘテロ原子の重原子置換が与える影響を調べる。そのために核成分のダイナミクスに影響を受けずに電子成分と核成分を分離する方法として複素Fourier変換を用いた方法を開発し、これを適用する。この結果得られた電子成分から第二超分極率を求め、チオフェン同族体に含まれるヘテロ原子の重原子置換による第二超分極率の違いを議論する。また、*ab initio*分子軌道法による第一原理計算によっても第二超分極率を求め、実験で得られた値と比較する。

第1章で述べたように、三次非線形光学応答は光電場に対して三乗の依存性を示すものを現象論的に総称したものであり、ある測定法で得られる三次非線形光学応答であっても一般に複数の異なった物理的起源から生じている。高速光誘起屈折率変化を引き起こす非共鳴領域の高速三次非線形光学応答は、その起源から電子成分と核成分に分けることができる。電子成分はある核配置のもとでの光電場の三乗に比例した電子の分極によるものであり、分子レベルにおけるその比例係数が第二超分極率である。また核成分は光電場による核配置変化に伴う「線形」の分極率変化の結果、巨視的に三次非線形光学応答として現れてくる成分である。この区別は、Born-Oppenheimer近似（あるいは断熱近似）が有効と仮定した場合に可能となるが、電子と原子核の大きな質量差のため、この区別を行うことは一般に非常に有効である[1]。電子成分と核成分のこの起源の違いは、時間応答性の差となって現れてくる。特に、ピコ秒からフェムト秒にわたる超高速の時間領域では両者の差は顕著になってくる。電子成分は電子分極のみに起因するので、数十fs程度のパルス幅の入射パルスの電場に対して瞬間的に追従して応答するのに対し、核成分は入射パルスの電場に応じた原子核の再配置に伴うので遅れて応答する。しかし、数十fs程度のパルス幅は、核運動に対して十分に

インパルス的とは言えず、その結果、入射パルスのパルス幅内の応答にも電子成分以外に核成分の寄与が含まれる。このため、実測の高速非線形光学応答を電子成分と核成分に分離する必要がある。そのための1つの方法としては、電子成分と核成分の応答関数を仮定し、得られたデータについて非線形最小二乗法でカーブフィッティングする方法がある。この方法では核成分の応答関数を仮定する必要があるが、核成分の応答関数については第4章で述べるように現象論的に幾つかのモデル関数が提案されているに過ぎず、大きな任意性が残ることが問題である。そこで今回、McMorrowら[2]によって導入された複素Fourier変換を用いた解析法をもとに、核成分の応答関数を仮定せずに電子成分と核成分を分離する方法を開発した。

この方法により決定された電子成分から、分子レベルにおける三次非線形光学応答の大きさを示す第二超分極率を決定できる。この第二超分極率こそが直接に分子構造と対応させて考えることができる量である。これまで、チオフェンの高速三次非線形光学応答に関してはZhaoらによる報告があるが、彼らは電子成分と核成分を分離せずに第二超分極率を決定しており、正しい意味での第二超分極率を与えていなかった[3]。また、ヘテロ原子を含む芳香族化合物の三次非線形光学応答におけるヘテロ原子の重原子置換による効果については、杉野らによるキサントン同族体についての報告があるが、これは核成分が支配的な応答であるピコ秒ならびにナノ秒領域における実験であり、ヘテロ原子の重原子置換による顕著な三次非線形光学応答への影響は見出されていなかった[4]。今回、電子成分と核成分を分離し、この結果得られた信頼性の高い第二超分極率に基づき、ヘテロ原子の重原子置換がその三次非線形光学応答に与える影響を調べる。

また、近年の計算手法の発展と計算機の処理能力の飛躍的向上により、比較的小さな分子については*ab initio*分子軌道法による第二超分極率の第一原理計算が可能になってきている。例えば、大規模な基底関数系を用い、電子相関を考慮することで、CS₂のような小さな分子については実験値を十分再現するような高精度計算が可能となってきた[5]。*ab initio*分子軌道計算により第二超分極率を求め、実験値と比較することは、計算値と実験値の相互の信頼性の確認に留まらず、実験では直接得ることの出来ない情報をも得られる可能性がある。そこで、OHD-OKE法による実験に加え、チオ

フェン同族体についての第二超分極率のテンソル成分の理論計算を行い、実験値との比較を行うとともに、ヘテロ原子の重原子置換によるテンソル成分への影響を考察する。

3.2 OHD-OKE 法による測定

3.2.1 電子成分と核成分の分離についての理論的背景

従来、非共鳴領域の高速三次非線形光学応答の電子成分と核成分の分離には、核成分の応答関数の関数形を仮定し、パルスの自己相関関数と同形の電子成分を加えてカーブフィッティングによりそれぞれの成分を決定する方法が採られていた[6-8]。この方法を行うためには核成分の応答関数の関数形がわかっている必要があるが、これは必ずしも既知ではない。そこで、核成分の応答関数の関数形を必要とせずに電子成分と核成分を分離する方法として、複素 Fourier 変換を用いた方法について述べる。

いま、遅延時間 τ における OHD-OKE 法のシグナル強度を $I_H(\tau)$ とすると、これは物質の応答関数 $G(t)$ とレーザーパルスの強度自己相関関数 $S(t) = \int_{-\infty}^t I(t'-t)I(t')dt'$ を用いて、

$$I_H(\tau) = \int_{-\infty}^{\tau} G(\tau-t) S(t) dt \quad (3.1)$$

のように両者のコンボリューションの形で得られる (補足)。ここで $G(t)$ はインパルス励起に対する物質の誘電率応答関数で $\chi^{(3)}(t)$ に比例する。さらに $G(t)$ は Born-Oppenheimer 近似のものと、

$$G(t) = G_E(t) + G_N(t) \quad (3.2)$$

のように電子成分 $G_E(t)$ と核成分 $G_N(t)$ の和で表すことができる。電子の光電場に対する応答は数 fs 以下であるので、数十～100 fs のレーザーパルスに対して電子成分は瞬時

応答と見なすことができ,

$$G_E(t) = \xi \delta(t) \quad (3.3)$$

とDiracのデルタ関数 $\delta(t)$ を用いて書き表すことができる. ここで ξ は電子成分の大きさを表す実定数である. 一方, 核応答は瞬間的に追従できないので, $t=0$ で,

$$G_N(0) = 0 \quad (3.4)$$

と書ける.

式3.1を複素Fourier変換すると, 時間領域でのコンボリューションは周波数領域では掛け算となる. そこで物質の応答関数は周波数領域では,

$$\tilde{G}(\bar{\nu}) = \tilde{I}_H(\bar{\nu}) / \tilde{S}(\bar{\nu}) \quad (3.5)$$

の形で書き表される. ここで $\tilde{G}(\bar{\nu})$, $\tilde{I}_H(\bar{\nu})$, $\tilde{S}(\bar{\nu})$ は複素関数で, それぞれ, 波数で表示した周波数 $\bar{\nu}$ ($=\nu/c$, c は真空中の光の速度)に対する物質の応答関数, 測定シグナル, パルスの自己相関関数のFourier係数である. ここで $\bar{\nu}$ の物理的意味としてフェムト秒パルスのスペクトルに含まれる周波数差を示すと考えることができる. $\tilde{G}(\bar{\nu})$ は式3.2と同様に電子成分と核成分に分けて, $\tilde{G}(\bar{\nu}) = \tilde{G}_E(\bar{\nu}) + \tilde{G}_N(\bar{\nu})$ と表記できる. また, これらは複素関数であるので, 実数部と虚数部に分けて表記すると, 例えば $\tilde{G}(\bar{\nu}) = \tilde{G}'(\bar{\nu}) + i\tilde{G}''(\bar{\nu})$ となる. プライムは実数部, ダブルプライムは虚数部を表すものとする. ここで, 電子成分に注目すると, $\tilde{G}_E''(\bar{\nu}) = 0$ であり, 電子成分は実数部分 $\tilde{G}'(\bar{\nu})$ にしか現れない. これは $t=0$ で値を持つ関数は余弦Fourier変換に相当する実数部のみ値が現れるとの数学的必然性によるものである. 核成分のように $t=0$ で値がゼロである関数は正弦Fourier変換に相当する虚数部分にも値が現れる. McMorroららは応答関数 $\tilde{G}(\bar{\nu})$ の虚数部 $\tilde{G}''(\bar{\nu})$ に核成分のみが現れること[2]を利用して, CS_2 [9]やベンゼン[10]などの核応答のダイナミクスを調べた. 本章では電子成分に関心があるので, 逆に実数部 $\tilde{G}'(\bar{\nu})$ に注目する.

応答関数の実数部 $\tilde{G}'(\bar{\nu})$ を, 電子成分と核成分とに分けて記述すると,

$$\begin{aligned}\tilde{G}'(\bar{\nu}) &= \tilde{G}'_E(\bar{\nu}) + \tilde{G}'_N(\bar{\nu}) \\ &= \xi + \tilde{G}'_N(\bar{\nu})\end{aligned}\tag{3.6}$$

となる. 式3.6の二つ目の等式は $\delta(t)$ の複素Fourier変換が定数の1となることから来ている. この式から, 応答関数の実数部 $\tilde{G}'(\bar{\nu})$ は周波数 $\bar{\nu}$ によらない一定値 ξ と核成分 $\tilde{G}'_N(\bar{\nu})$ の和から成っていることがわかる. 従って $\tilde{G}'_N(\bar{\nu})$ がゼロとなる $\bar{\nu}$ の領域から ξ の値を決定すれば, それが電子成分の大きさを示すことになる.

3.2.2 電子的非線形感受率および第二超分極率の決定方法

式3.1に式3.2, 式3.3を代入し, 電子成分と核成分に分離すると, 遅延時間 τ における電子成分のシグナル強度は,

$$I_{H,E}(\tau) = \int_{-\infty}^{\tau} \xi \delta(t' - \tau) S(t') dt' = \xi S(\tau)\tag{3.7}$$

となる. いま, $S(t)$ をピーク値で規格化した関数であると考えると, $S(0)=1$ であるので, $\tau=0$ では $I_{H,E}(0)=\xi$ となり, ξ は時間ゼロでの電子成分によるシグナル強度を意味する. 規格化する前のシグナルのピーク値を $I_{\max}$ とすると, 時間 $\tau=0$ における電子成分によるシグナル強度は $\xi I_{\max}$ となり, これを式2.20の I_H と置き換えると,

$$\hat{\chi}_{E,S}^{(3)} = \frac{\chi_S^{(3)}}{\chi_R^{(3)}} = \left(\frac{n_S}{n_R} \right)^2 \left(\frac{L_S}{L_R} \right)^{-1} \frac{\xi_S I_{\max,S}}{\xi_R I_{\max,R}}\tag{3.8}$$

となり, 試料と参照物質の ξ と $I_{\max}$ から試料の電子的非線形感受率 $\hat{\chi}_{E,S}^{(3)}$ が相対値として決定できる. ハット(^)は相対値であることを示すために用いている.

電子的三次非線形感受率 $\chi_E^{(3)}$ は分子1個当たりの第二超分極率 γ に直接対応する. $\chi_E^{(3)}$ と γ の関係は分子の数密度 N とLorentzの局所場補正因子 $f = (n^2 + 2)/3$ を用いて[11],

$$\chi_E^{(3)} = N f^4 \gamma\tag{3.9}$$

と、なるので、これと式 3.8 から、参照物質に対する相対第二超分極率は

$$\hat{\gamma}_S = \chi_{E,S}^{(3)} N_R f_R^4 / N_S f_S^4 \quad (3.10)$$

のように決定できる。

3.2.3 実験

測定対象となるフラン、チオフェンは関東化学製の特級試薬を用い、脱水のために水素化カルシウムを加えて2度蒸留したものを用いた。セレノフェンは米国Aldrich製（純度97%以上）をそのまま用いた。いずれの試料液体も試料セルに充填する際には、孔径 $0.2 \mu\text{m}$ の PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製シリンジフィルターを通し、不要な散乱の原因となる微小なダストを取り除いた。非線形感受率の測定に用いる高強度のフェムト秒レーザーパルスによって試料にダメージが生じていないことを確かめるため、測定の前後で紫外可視吸収スペクトルを測定した。

三次非線形感受率の測定は第2章で述べた OHD-OKE 法を用い、750 nm と 790 nm の2つの波長において行った。波長 750 nm では、レーザーパルスの自己相関の半値全幅は 140 fs であり、 sech^2 のパルス形を仮定するとパルス幅は 90 fs に相当する。波長 790 nm では、相関幅は 85 fs であり、パルス幅は 55 fs であった。OHD-OKE 法による測定シグナルの強度から非線形感受率 $\chi^{(3)}$ を求めるためには測定波長における屈折率を知る必要があるが、これは同じレーザー光を光源として Abbe の屈折率計を用いて測定した。屈折率測定を含め、全ての実験は温度 $296 \pm 0.5 \text{ K}$ 、湿度 30 ~ 40% の恒温恒湿環境下で行った。

3.2.4 チオフェン同族体の OHD-OKE 応答と第二超分極率

図 3.1 に波長 750 nm でのチオフェン同族体の OHD-OKE 応答を示す。得られたフラン（図 3.1a）、チオフェン（図 3.1b）、セレノフェン（図 3.1c）の OHD-OKE シグナルは

いずれも、遅延時間 -150 fs 付近から非常に速い立ち上がりを示し、時間原点を過ぎた 30 fs 付近でピークを迎え、400 fs までの間にピーク強度の 1/5 以下へと減少する。その後遅い減衰成分がピコ秒領域まで残る。さらに 0 ~ 500 fs の領域には、90 fs および 310 fs にわずかに凹みがあるが、そして 140 fs および 460 fs 付近にはかすかに肩が認められる。一方、参照物質として使用した四塩化炭素 (図 3.1d) の応答は時間原点を中心としてほぼ左右対称な非常に速い立ち上がりと減衰を示し、その後わずかに振動しながら減衰する。四塩化炭素のシグナルの時間原点付近の半値全幅および形状は、測定に使用したレーザーの自己相関と非常に良い一致を示したことから、その応答の大部分が電子成分によるものであると考えられ、報告されている結果[6]と一致する。チオフェン同族体に見られる時間原点に対して非対称な応答は、ベンゼン[10]、ピリジン[10]、トルエン[12]およびベンジルアルコール[12]といった既報の芳香族分子の結果と類似のものであった。

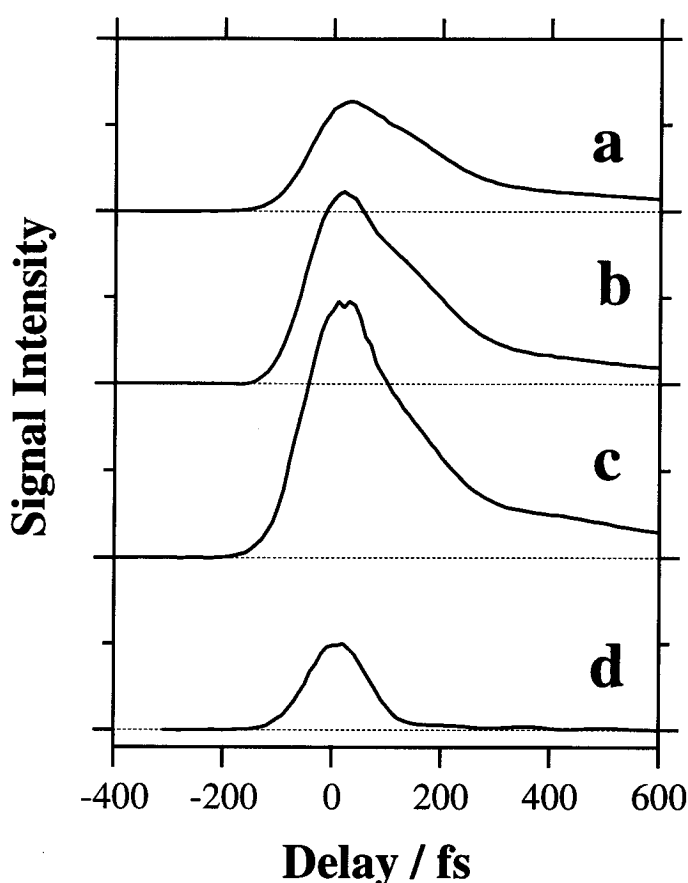


図 3.1 波長 750nm におけるチオフェン同族体(a: フラン, b: チオフェン, c: セレノフェン)と四塩化炭素(d)の OHD-OKE 応答。

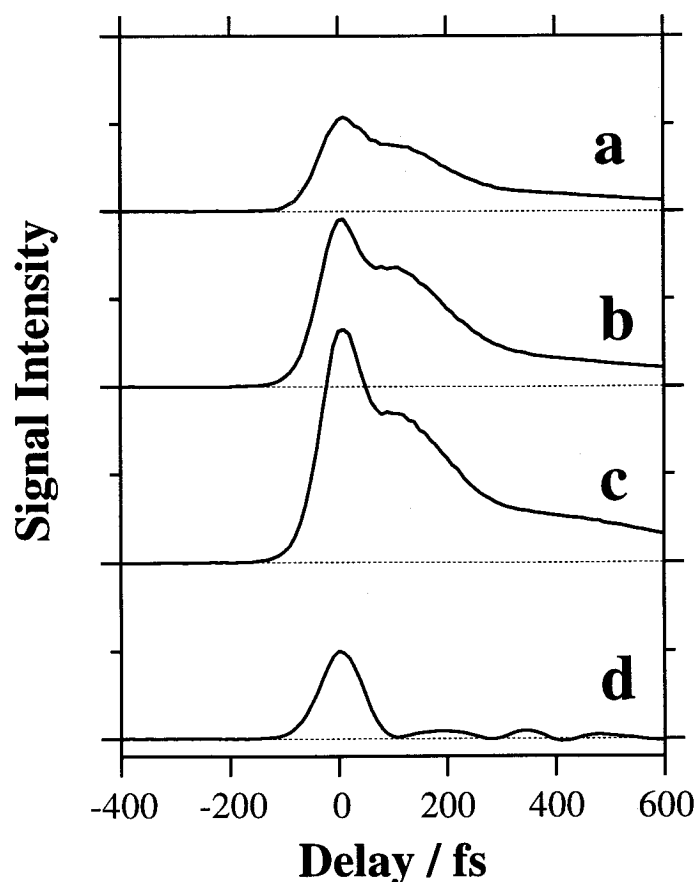


図 3.2 波長790nmにおけるチオフエン同族体(a: フラン, b: チオフエン, c: セレノフェン)と四塩化炭素(d)の OHD-OKE 応答.

波長 790 nm での測定結果 (図 3.2) は 750 nm での結果と全体的な特徴は似ているが, 0~500 fs の領域に見られる凹みと肩がよりはっきりと現れているところが異なる. これら凹みと肩は既報の他の芳香族分子の結果との対応から分子間相互作用に起因する核成分によるものと考えられる. 波長 790 nm と波長 750 nm での測定結果の間に見られるこれら応答の形状の違いは, 両測定波長間での励起レーザーパルスのパルス幅の違いによるものと考えられる. 波長 750 nm でのパルス幅は半値全幅で 90 fs であるのに対し, 波長 790 nm でのパルス幅は 55 fs と短くなっている. 波長 790 nm での結果では短いパルスにより核運動がよりコヒーレントに励起されているために核成分が強く現れたものと思われる. 分子間相互作用に起因する核運成分については第 4 章で詳しく考察する.

次に図 3.1, 図 3.2 のシグナルのピーク強度に注目する. 波長 750 nm, 790 nm のど

これらの波長においても、フランのシグナルのピーク強度は参照試料である四塩化炭素とほぼ同じ程度であるが、チオフエン、セレノフェンとヘテロ原子の大きな同族体になるにつれ、そのピーク強度は増大している。これら、ピーク強度の増加は基本的には三次非線形感受率の増大を示唆するが、その応答がほぼ電子成分からなる四塩化炭素と比べてもわかるように、時間原点付近においても遅れて応答する核成分の寄与が含まれている。実際、ピーク位置は10～30 fsと時間原点から遅れており、核成分が重なっていることがわかる。この中から電子成分を分離して第二超分極率を決定するために、3.2.1節で述べた複素 Fourier 変換に基づく手法を適応する。

この手法により得られた Fourier 変換 OHD-OKE 応答スペクトルの実数部分を図 3.3 および図 3.4 に示す。図 3.3 は波長 750 nm の図 3.1 のデータから得られたものであり、図 3.4 は波長 790 nm の図 3.2 のデータから得られたものである。図 3.3、図 3.4 のどのスペクトルにおいても、 100 cm^{-1} 以下では低周波数側に行くに従いスペクトル密度が増加している。これは四塩化炭素に比べ、チオフエン同族体で特に顕著である。スペク

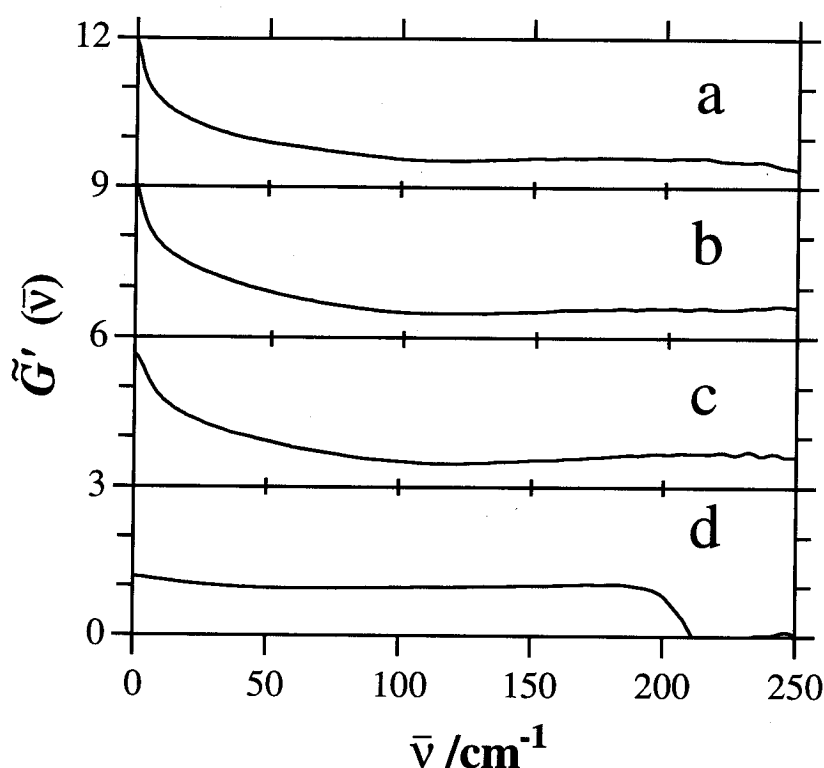


図 3.3 波長 750nm のデータ (図 3.1) から得られたチオフエン同族体(a:フラン, b:チオフエン, c:セレノフェン)と四塩化炭素(d)の Fourier 変換 OHD-OKE スペクトル (実数部).

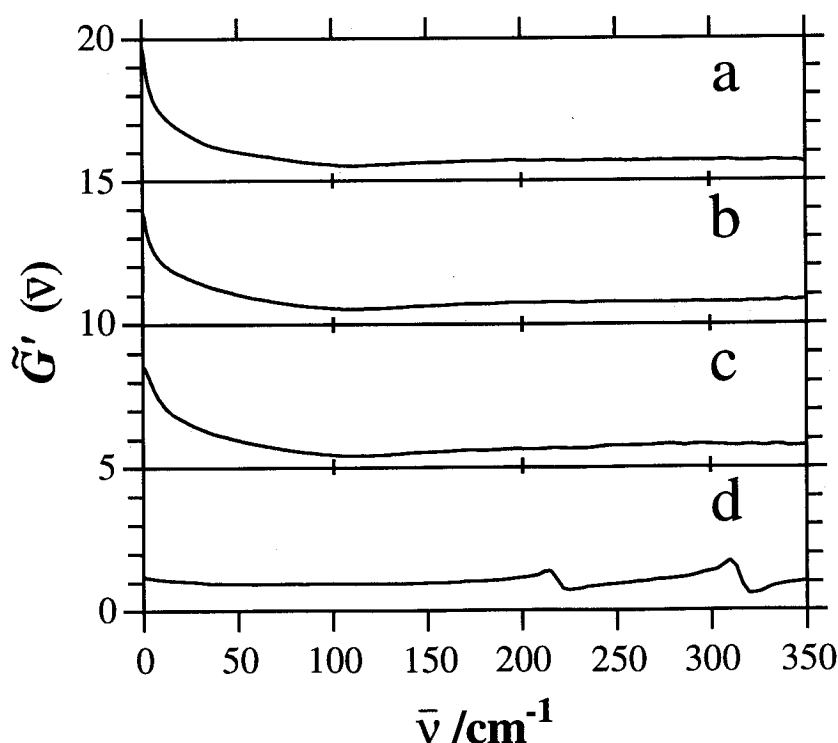


図 3.4 波長 790nm のデータ (図 3.2) から得られたチオフエン同族体(a:フラン, b:チオフエン, c:セレンオフエン)と四塩化炭素(d)の Fourier 変換 OHD-OKE スペクトル (実数部).

トルのこの部分は式 3.6 右辺第 2 項に現れる核成分 $\tilde{G}'_N(\bar{\nu})$ による寄与と考えられる。これに比べ、スペクトルの 150 cm^{-1} を越した部分はほぼ水平になり一定値をとる。さらに高周波数側になると 750 nm でのデータでは 250 cm^{-1} 以上, 790 nm でのデータでは 350 cm^{-1} 以上で水平からずれ始め、やがて極めて大きなノイズ状のシグナルになり、発散してしまう (図の範囲外)。この発散は式 3.5 に基づくデコンボリューション処理の際に、同式の分母にあるレーザーパルスの自己相関 $\tilde{S}(\bar{\nu})$ が高周波数領域ではゼロになるために生じている。パルス幅がより短い 790 nm での結果では、より高周波数域まで発散せずにスペクトルが得られているが、これは 790 nm での自己相関のスペクトル幅が 750 nm でのそれよりも広がっているためと思われる。図 3.3 および図 3.4 で見られる水平領域は式 3.6 の右辺第 1 項の電子成分 $\tilde{G}'_E(\bar{\nu})$ によるものと考えられ、この領域における平均値を算出することで電子成分の割合を示す定数 ξ を各測定データについて決定することができる。具体的には図 3.3 のチオフエン同族体の各データについては $130 \sim 220 \text{ cm}^{-1}$

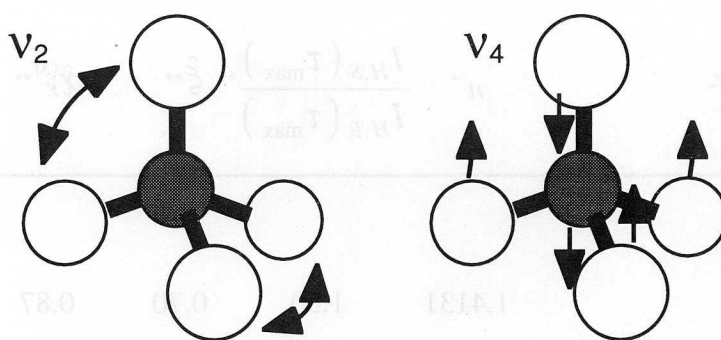


図 3.5 四塩化炭素のRaman活性モード.

での平均を, 図 3.4 のチオフェン同族体の各データについては $200 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$ での平均をとした.

四塩化炭素はチオフェン同族体と異なり, 図 3.3d では 220 cm^{-1} 付近で水平から大きくずれており, また, 図 3.4d では 220 cm^{-1} と 310 cm^{-1} を中心とした分散型のスペクトルが得られている. これらは四塩化炭素の分子内運動に起因するシグナルと考えられる. 四塩化炭素は周波数 218 cm^{-1} と 314 cm^{-1} にそれぞれ基準変角振動である v_2 および v_4 の Raman 活性モードを持っており (図 3.5), 図 3.3d および図 3.4d で観測されたズレや分散型のスペクトルはこれら変角運動と直接対応する. この変角運動のために四塩化炭素はチオフェン同族体と同じ扱いができないので, 図 3.3d および図 3.4d のデータについては $60 \sim 130 \text{ cm}^{-1}$ の水平部分のスペクトル密度の平均値をそれぞれの ξ の値とした.

表 3.1 に上述の手続きで得られた ξ の値, シグナルのピーク強度およびそれらから得られた電子的三次非線形感受率を示す. それぞれの値は四塩化炭素を基準に採った相対値で表示してある. ξ の相対値は波長 750 nm でのデータではどの同族体でも $0.6 \sim 0.7$ の値であるのに対して, 波長 790 nm でのデータでは 0.8 程度である. この 2 波長間の違いは使用したパルス幅の違いによるものと考えられる. 短いパルス幅の光を用いると, インパルス的な励起によりコヒーレンスを持った動きは増加する. しかし, 分子が光電場にされされる時間が減少するため, 総量として分子配向など全体の核運動の

表 3.1 チオフェン同族体の屈折率, OHD-OKE シグナル強度比, 電子成分の割合, 電子的三次非線形感受率, および第二超分極率.

分子	n^*	$\frac{I_{H,S}(\tau_{\max})}{I_{H,R}(\tau_{\max})}^{**}$	$\hat{\xi}^{**}$	$\hat{\chi}_E^{(3)**}$	$\hat{\gamma}^{**}$
$\lambda = 750 \text{ nm}$					
フラン	1.4131	1.30	0.70	0.87	0.71
チオフェン	1.5173	2.38	0.60	1.56	1.06
セレノフェン	1.5661	3.19	0.64	2.37	1.53
$\lambda = 790 \text{ nm}$					
フラン	1.4112	1.09	0.83	0.85	0.71
チオフェン	1.5150	2.01	0.83	1.82	1.24
セレノフェン	1.5638	2.83	0.76	2.50	1.62

* 温度 $296 \pm 0.5 \text{ K}$. 誤差 ± 0.0003 .

** 全て四塩化炭素を基準にした相対値. 誤差 $\pm 15\%$.

寄与は相対的に減少すると考えられ[13], その結果短いパルス幅では電子成分の割合を示す ξ が増加するものと考えられる.

ここで, チオフェンについて得られた三次非線形感受率の大きさを既報の値と比べてみる. 本研究での結果は相対法で求めているので, 基準物質である四塩化炭素の非線形感受率の絶対値がわかっている必要がある. そこでOHD-OKE法を用いた別の実験により, 石英の測定値[14]に基づいて値付けされた3種の高屈折率ガラスの非線形感受率の絶対値を基準に $750 \sim 790 \text{ nm}$ における四塩化炭素の非線形感受率を $\chi^{(3)} = (+4.0 \pm 0.5) \times 10^{-14} \text{ esu}$ と決定した. この波長域での四塩化炭素の波長分散は実験誤差内であった. これを用いるとチオフェンの非線形感受率の絶対値は $\chi^{(3)} = (+8.8 \pm 1.3) \times 10^{-14} \text{ esu}$, そして電子成分の絶対値は $\chi_E^{(3)} = (+7.3 \pm 1.1) \times 10^{-14} \text{ esu}$ となる. これはZhaoらによる報告値 $1.4 \times 10^{-13} \text{ esu}$ とくらべると半分程度の値である[3]. Zhaoらの実験は 400 fs

と長いパルス幅のパルスを用いたもので、彼らの値には核成分による寄与がかなり含まれているために、今回の結果よりも大きな値となっているものと考えられる。

決定された電子的非線形感受率 $\hat{\chi}_E^{(3)}$ から Lorentz の局所場補正係数を含む式 3.10 により相対第二超分極率 $\hat{\gamma}$ が求まる (表 3.1)。得られた $\hat{\gamma}$ は、測定波長間で若干の差があり、チオフェン、セレノフェンについては波長 750 nm でのものに比べ、波長 790 nm でのものがわずかに大きな値となっている。しかし、計算に用いた諸因子の誤差を考えると、最終的な誤差は $\pm 15\%$ 以内と見積もられ、その誤差範囲においては有為な差があるとは言い難い。基準物質として用いた四塩化炭素の γ はこの測定波長域では波長分散はなく、一定値と見なしてよいことから、それぞれの化合物において 750 nm と 790 nm の間では第二超分極率の波長分散による差は実質的に無いと考えて良いものと思われる。

一方、同族体間の比較に目を向けると、フラン、チオフェン、セレノフェンとヘテロ原子が大きくなるにつれて $\hat{\gamma}$ が増大することがわかった。増加の割合はフランに対しチオフェンが 1.5 ～ 1.7 倍、セレノフェンが 2.1 ～ 2.3 倍となっている。この $\hat{\gamma}$ についての増加の割合が、 $\hat{\chi}_E^{(3)}$ についての増加の割合に比べ若干小さくなっているのは (フランを基準としてチオフェンで 1.8 ～ 2.1 倍、セレノフェンで 2.7 ～ 2.9 倍)、主に局所場因子補正のためである。

3.2.5 第二超分極率の重原子置換による効果の考察

前節に述べた結果より、チオフェン同族体のヘテロ原子がフランの O からセレノフェンの Se にまで重原子置換することで第二超分極率は 2 倍強増加することがわかった。この第二超分子分極率の重原子効果についてその原因を考察する。

量子力学においては、第二超分極率は時間依存の摂動展開法に基づいて取り扱うのが一般的である。Born-Oppenheimer 近似と電気双極子近似のもと、時間依存摂動論によって得られた第二超分極率の表式は状態和の形式で表される。これによると、一般に第二超分極率は、緩和を考えない場合、

$$\begin{aligned}
\gamma_{ijkl}(\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = & \frac{1}{24} \sum_{perm} \sum_{n'} \sum_m \sum_n \left\{ \mu_{0n'}^j \mu_{n'm}^i \mu_{mn}^l \mu_{n0}^k \left[\frac{1}{(E_{n'0} + \hbar\omega_1)(E_{n0} - \hbar\omega_2)(E_{m0} - \hbar(\omega_2 + \omega_3))} \right. \right. \\
& + \left. \frac{1}{(E_{n'0} - \hbar\omega_1)(E_{n0} + \hbar\omega_2)(E_{m0} + \hbar(\omega_2 + \omega_3))} \right] \\
& + \mu_{0n'}^j \mu_{n'm}^l \mu_{mn}^k \mu_{n0}^i \left[\frac{1}{(E_{n'0} + \hbar\omega_4)(E_{n0} + \hbar\omega_2)(E_{m0} + \hbar(\omega_1 + \omega_2))} \right. \\
& + \left. \left. \frac{1}{(E_{n'0} - \hbar\omega_4)(E_{n0} - \hbar\omega_1)(E_{m0} - \hbar(\omega_1 + \omega_2))} \right] \right\} \quad (3.11)
\end{aligned}$$

の形で表される[15]. ここで $E_{n'0}$, E_{m0} , E_{n0} は始状態 (および終状態) 0 と中間状態 n' , m , n との間のエネルギーギャップを示す. また, $\mu_{0n'}$ 等はそれぞれの準位間の遷移双極子モーメントであり, $i, j, k, l (=x, y, z)$ は関係する光の分子固定座標系に沿った偏光成分を示し, $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$ は関係する光の周波数である. この式の最初の総和で示されている量子過程の順番に関する置換は 6 種有り, 結局 24 個の項の全ての中間状態についての和をとる必要がある. この表式より, 第二超分極率は 0, n' , m , n の 4 つの準位が関与する量子過程であること, また, エネルギー分母のためにエネルギーギャップの小さい準位が大きな寄与を示すことがわかる. ここで, $\omega_4 = \omega_2 = -\omega$, $\omega_1 = \omega_3 = \omega$ とすれば光 Kerr 効果に係わる過程の第二超分極率のテンソル成分 $\gamma_{ijkl}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$ の表式が得られる. OHD-OKE 法での観測の結果得られる第二超分極率は 3.3.1 節で述べるように各テンソル成分の方向平均を取ったものであり, 式 3.11 では直接表されないが, 分母にエネルギーギャップの積を持ち, 分子に遷移モーメントの積を持つ項の線形結合で表されることには基本的に変わりはない. このことから, エネルギーギャップが小さいほど第二超分極率は大きくなることが予想されるので, 励起状態へのエネルギーギャップと第二超分極率の相関を調べてみるのが, 何が重原子置換による第二超分極率の増大を招いているのかを知るための有効なアプローチと考えられる. そこで, 得られた第二超分極率について基底状態と最低励起状態のエネルギーギャップの逆数に対するプロットを行った (図 3.6). ここでエネルギーギャッ

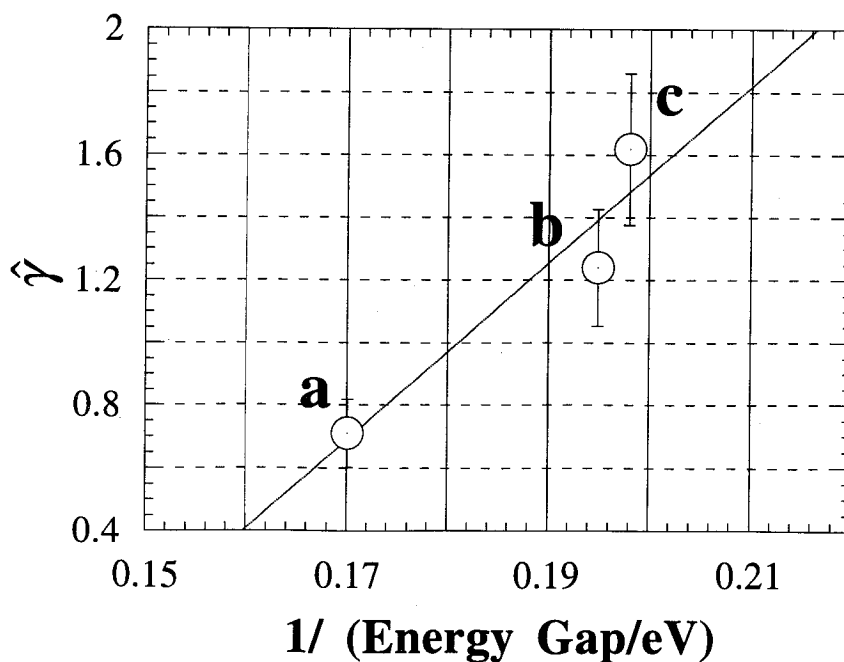


図 3.6 基底状態と最低励起状態のエネルギーギャップに対するチオフエン同族体(a:フラン, b:チオフエン, c:セレノフエン)の相対第二超分極率 (四塩化炭素の第二超分極率を 1 とする).

プは文献値を使用した[16]. 図 3.6 に示されるように, 両者の間には比較的良好な相関が認められた. 重原子置換による第二超分極率の増大には関係する準位間の遷移モーメントの違いによる寄与も考えられるが, 図 3.6 の結果から, 重原子置換によるエネルギーギャップの減少が大きく関与しているものと考えられる.

分子軌道論的に分子全体に広がった電子系を考えるのとは別に, 電子系を非局在化した π 電子系と各原子に局在化した電子系に分けて考えることができる. この考え方に立つと, チオフエン同族体の第二超分極率は, 「非局在化した π 電子共役系からの寄与」と, O, S, Se の孤立電子対のように「ヘテロ原子に局在化した電子系からの寄与」の 2 つの部分からの寄与に分けて考えることができる. もちろんヘテロ原子自体も π 電子系の一員であり, 相互に影響し合っているはずではあるが, 第一近似として非局在部分と局在部分とを切り分けて, ヘテロ原子の重原子化による影響がどちらの部分により大きく現れるかを考察することは分子設計において化学者の直感に訴える上で有用であると考えられる. 一般に π 電子共役系では非局在化が大きくなるほど第二超

分極率が大きくなることが知られている[11]. チオフェン同族体の π 共役系の非局在化の度合いについてはその「芳香族性」として以前より調べられてきている[17]. 芳香族性の指標としてはNMRのスペクトルシフト, 芳香環内の3種の非等価なC-C結合の結合長差, そして双極子モーメント等が用いられ, その結果, フラン<セレノフェン<チオフェンの順で芳香族性が増加し, π 電子系の非局在化が大きくなることが知られている[17]. もし, 非局在化 π 電子系からの寄与がチオフェン同族体の第二超分極率の決定に支配的であるならば, 非局在化の度合いの大きいものほどその第二超分極率は大きくなるため, チオフェンが今回測定した3つの同族体の中で最も大きな第二超分極率を持って良いはずである. しかし, 測定結果はそうではなく, これまで述べてきたようにフラン<チオフェン<セレノフェンの順に増加している. 従って, チオフェン同族体の重原子置換による第二超分極率の増大には, π 電子系ではなく, ヘテロ原子に局在化した電子系からの寄与が主因ではないかと考えることができる. この問題は第一原理分子軌道計算により得られた第二超分極率のテンソル成分の計算結果を踏まえ, 3.3.2節において再び論ずる.

3.3 第二超分極率の第一原理計算

本節ではOHD-OKE法で測定した3つのチオフェン同族体について行った*ab initio*分子軌道法による第二超分極率の計算について述べ, 実験との比較を通してヘテロ原子の重原子置換が第二超分極率に及ぼす影響を調べる.

3.3.1 *ab initio* 分子軌道法による第二超分極率の計算手法

a. 有限場法による第二超分極率の計算

第二超分極率の理論計算は, 有限場法[5]と呼ばれる方法で計算を行った. 以下にその原理について概略を述べる.

第二超分極率 γ は分子の電気双極子モーメント μ を局所電場 $\mathbf{F}$ で展開したときの三次の展開係数として以下のように与えられる.

$$\mu_i = \mu_{0,i} + \alpha_{ij} F_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} F_j F_k + \frac{1}{6} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots \quad (3.12)$$

ここで, μ_0 は永久双極子モーメント, α は分極率, β は第一超分極率である. また, 添字 $i, j, k, l (=x, y, z)$ は分子固定の直交座標軸に沿った空間方向成分を示す. この式では簡単化のため, 右辺の各項で繰り返される添字について総和を取るEinsteinの添字の規則を用いて表記してある. 式3.12は展開にTaylor展開を用いているところが, べき展開を用いた式1.2と異なっている. 一般に, 理論では式3.12で定義される γ が用いられ, 実験では式1.2によって定義される γ が用いられる.

局所電場 $\mathbf{F}$ が印加されたときの分子のエネルギーは, 電場印加のない時の分子のエネルギー $U(0)$ に電場との相互作用エネルギーが加わるので式3.12を用いて,

$$\begin{aligned} U(\mathbf{F}) &= U(0) - \int_0^{F_i} \mu_i dF_i \\ &= U(0) - \mu_{0,i} F_i - \frac{1}{2} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{6} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \frac{1}{24} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l - \dots \end{aligned} \quad (3.13)$$

となる. 式3.13を電場で4階微分し, 電場をゼロに持っていくと $\mathbf{F}$ の5次以上の項は消え,

$$\left. \frac{-\partial^4 U(\mathbf{F})}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right|_{F_i, F_j, F_k, F_l = 0} = \gamma_{ijkl} \quad (3.14)$$

のように γ_{ijkl} が得られる. この方法で得られる第二超分極率は電場の周波数がゼロの場合のもので, 静的第二超分極率と呼ばれる.

実験で測定される第二超分極率は, 等方性液体中でランダム配向した分子の方向平均値であるので, 実験結果と直接対応するのは第二超分極率の各テンソル成分 γ_{ijkl} ではなく, その方向平均 $\langle \gamma \rangle$ である. 4階のテンソルについての方向平均の関係式[18]から, 第二超分極率の方向平均は,

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} (\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2\gamma_{xxyy} + 2\gamma_{xxzz} + 2\gamma_{yyzz}) \quad (3.15)$$

で得られる。すなわち、実測との対応においては全てのテンソル成分を計算する必要はなく式3.15に現れる6つの成分を計算すれば十分である。そのための基本的な手順としては、各方向に電場を印加した時の分子のエネルギーを計算し、その値を用いて数値微分により第二超分極率を求めることになる。まず、電場を印加した時の分子のエネルギーを次節で述べる *ab initio* 分子軌道法で計算する。計算すべき分子のエネルギーは、電場を印加しない場合のエネルギー：

$$U(0),$$

1 方向($i = x, y, z$)にのみ電場を印加した場合のエネルギー：

$$U(\Delta F_i), U(-\Delta F_i), U(2\Delta F_i), U(-2\Delta F_i), U(3\Delta F_i), U(-3\Delta F_i),$$

および、2 方向($i, j = x, y, z$)に電場を印加した場合のエネルギー：

$$U(\Delta F_i, \Delta F_j), U(-\Delta F_i, \Delta F_j), U(\Delta F_i, -\Delta F_j), U(-\Delta F_i, -\Delta F_j),$$

$$U(2\Delta F_i, \Delta F_j), U(\Delta F_i, 2\Delta F_j), U(2\Delta F_i, -\Delta F_j), U(-\Delta F_i, 2\Delta F_j),$$

$$U(-2\Delta F_i, \Delta F_j), U(\Delta F_i, -2\Delta F_j), U(-2\Delta F_i, -\Delta F_j), U(-\Delta F_i, -2\Delta F_j)$$

である。ここで ΔF は印加する電場強度の最小単位である。これらと式、

$$\gamma_{iii} = -\frac{1}{6\Delta F_i^4} \left\{ 56U(0) - 39[U(\Delta F_i) + U(-\Delta F_i)] + 12[U(2\Delta F_i) + U(-2\Delta F_i)] - [U(3\Delta F_i) + U(-3\Delta F_i)] \right\}, \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned}
\gamma_{ijj} = & -\frac{1}{12\Delta F_i^2 \Delta F_j^2} \left\{ 72U(0) - 38[U(\Delta F_i) + U(-\Delta F_i) + U(\Delta F_j) + U(-\Delta F_j)] \right. \\
& + 2[U(2\Delta F_i) + U(-2\Delta F_i) + U(2\Delta F_j) + U(-2\Delta F_j)] \\
& + 20[U(\Delta F_i, \Delta F_j) + U(\Delta F_i, -\Delta F_j) + U(-\Delta F_i, \Delta F_j) + U(-\Delta F_i, -\Delta F_j)] \\
& - [U(2\Delta F_i, \Delta F_j) + U(2\Delta F_i, -\Delta F_j) + U(-2\Delta F_i, \Delta F_j) + U(-2\Delta F_i, -\Delta F_j) \\
& \left. + U(\Delta F_i, 2\Delta F_j) + U(\Delta F_i, -2\Delta F_j) + U(-\Delta F_i, 2\Delta F_j) + U(-\Delta F_i, -2\Delta F_j)] \right\} \quad (3.17)
\end{aligned}$$

を用いて数値微分を行うことで γ_{iii} , γ_{ijj} が求まる[5]. 実際には本研究で用いた Hartree-Fock レベルでは, *ab initio* 分子軌道法計算プログラムの出力として β までが得られるので, これを用いて最終段階の数値微分のみを行い γ_{xxx} , γ_{yyy} , γ_{zzz} , γ_{xxy} , γ_{xxz} , γ_{yyz} を求め, 式 3.15 を用いて $\langle \gamma \rangle$ を計算した.

b. *ab initio* 分子軌道法によるエネルギーの計算

電場を印加した時の分子のエネルギーは, Gaussian 92[19]と呼ばれる *ab initio* 分子軌道計算プログラムを用いて計算した. 計算には 6-31G+*pd*, 6-31G+*pdd* と呼ばれる二つの基底関数系を用いた. 6-31G は構成原子の 1s 軌道を 6 個の Gauss 関数の和で, 2s, 2p 軌道を 3 個の Gauss 関数の和と 1 個の Gauss 関数で表現する基底関数系であるが, 6-31G+*pd* は 6-31G に拡散型の *p* および *d* 関数を加えたものであり, 6-31G+*pdd* はさらに半拡散型の *d* 関数を追加したものである. 拡散型の軌道を付加することで, 原子核から遠く離れた場所での軌道をよく記述できるようになり, 計算精度が向上する[20]. これら 2 つの基底関数系を用いて順次計算することで, 計算精度の向上を確認しながら計算を進めた. しかし 6-31G+*pd*, 6-31G+*pdd* といった大きな基底関数系を用いて全電子について計算すると, 電子数が増加した場合に急激に計算時間が増加し, Se を含むセレノフェンについては現実的に計算不可能になる. そこで Se 原子には非線形光学特性にはあまり影響しないと考えられる内殻電子を 1 個の有効殻ポテンシャル (Effective Core Potential; ECP) で表わす ECP 法を用いた. 外殻電子については, 二重ゼータ型の

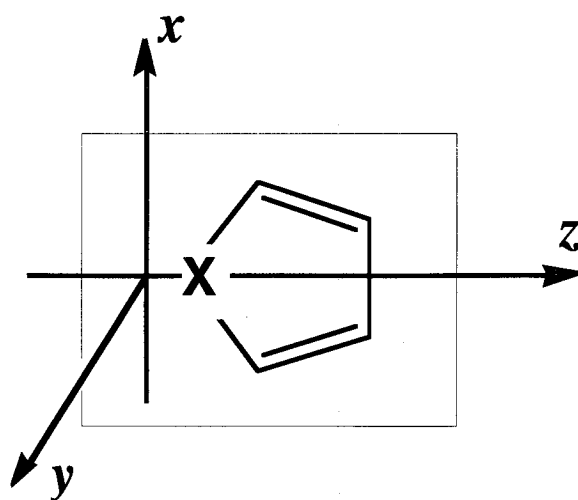


図 3.7 分子軌道計算に用いた分子固定座標系.

価電子軌道関数を用いた基底関数(1an11dz)[21]に拡散型の d と p 軌道を付加した関数(1an11dz+ pd)を用いた. ECP法の有効性については, 全電子についての計算が可能なチオフェンについて敢えてECP法を適用し, 最終的に得られた第二超分極率のテンソル成分を全電子について計算した場合と比較することで確認した. 計算は電子間の相関を考慮しないHartree-Fockレベルで行い, 電場ゼロでの計算時に最適化した核配置で一連の計算を行った. また, 計算に用いた分子固定の微視的直交座標系は, 分子の対称軸(C_2 軸)を z 方向に採り, 分子平面が x - z 平面となるように採った (図 3.7). 計算に用いた最小印加電場の大きさ ΔF は 0.0025 原子単位(a. u.)とし, 計算には米国 Cray 社製スーパーコンピューター J912 および C90 を用いた.

3.3.2 計算結果および考察

a. ECP 法の有効性

セレノフェンの計算に用いるECP法が第二超分極率の計算に有効であるかどうかを調べるため, 全電子についての計算と ECP 法を用いた計算の両方が可能であるチオフェンについて計算を行った (表 3.2). 計算結果の「有効数字」の議論は非常に困難

表 3.2 *ab initio* Hartree-Fock分子軌道法によるチオフエンの第二超分極率の計算値(a. u.). 全電子について計算した場合とECP法を用いた場合.

方法	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\langle\gamma\rangle$
全電子*	15965	13445	14749	6623	4029	6319	15647
ECP法**	15901	13385	15271	6512	4095	6270	15662

* 基底関数系として6-31G+pdを使用.

** 基底関数系としてS原子の内殻にECP法を使用. 外殻はlanl1dz+pdを使用. 他は6-31G+pdを使用.

であるが, 計算機化学分野の慣例に従い, 数値微分において桁落ち誤差の現れる1の桁までを表示する. 得られた計算結果を各テンソル成分ごとに比較すると, 全てのテンソル成分について両者は $\pm 4\%$ 以内の精度で一致した. また, 方向平均 $\langle\gamma\rangle$ は1%以内の良い精度で一致した. この結果から, ECPを用いたセレノフェンの結果も, 同様の精度内で, 全電子について計算したフランおよびチオフエンと同列に比較することができると思われる.

b. 基底関数系の選択が, 計算結果に及ぼす影響について

表3.3に, 基底関数系として6-31G+pdと6-31G+pddを用いて計算した3つのチオフエン同族体の第二超分極率を示す. セレノフェンについてはSe原子にECP法を適用した. 得られた第二超分極率について基底関数系間の違いを見てみると, 各テンソル成分においては基底関数系に6-31G+pddを用いることで0 $\sim$ $\pm 17\%$ 程度の変化を示すが, 方向平均された各分子の $\langle\gamma\rangle$ の計算値は結果として3 $\sim 7\%$ の減少に留まっている. この差は最小基底関数系であるSTO-3Gや小さな拡張基底関数系である3-21Gを用いたベンゼン, CS₂, 四塩化炭素の第二超分極率の計算値が, 6-31G+pdを用いた場合に比べ1 ~ 2 桁も異なる値を与えることに比べると非常に小さな差である[20]. 原理的には

表 3.3. *ab initio* Hartree-Fock分子軌道法によるチオフエン同族体の第二超分極率の計算値(a. u.).

分子	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\langle \gamma \rangle$
6-31G+ <i>pd</i> (ECP for Se)							
フラン	15191	12046	5040	6923	2159	3438	11463
チオフエン	15965	13445	14749	6623	4024	6391	15647
セレノフェン	17269	18432	22013	7331	5450	9076	20286
6-31G+ <i>pdd</i> (ECP for Se)							
フラン	13518	11804	5223	6492	2528	3447	11096
チオフエン	14222	13079	14219	6742	3576	6522	15040
セレノフェン	15319	17928	19409	7624	4613	8879	18978

大きな基底関数系を用いるほど計算精度は向上することが知られているが[22], 6-31G+*pd*および6-31G+*pdd*を用いた計算結果の間に大きな差が認められなかったことは, 両基底関数系とも第二超分極率の計算値を行う上ですでに十分に大きな基底関数系であり, 新たな関数の付与によって著しい改善がなされるものではないことを示している. 基底関数系の拡大は, 計算時間の著しい増加を引き起こすので, 6-31G+*pdd*を用いた計算は, 計算時間等の制限を考えると, 現状で得られる最良の結果と言える.

c. 実験値との比較

表 3.4 に OHD-OKE 法と複素 Fourier 解析の結果得られたフラン同族体の第二超分極率の実験値 (表 3.1 より) と, 計算精度の高い 6-31G+*pdd*を用いて計算した第二超分極

表 3.4 チオフェン同族体の第二超分極率のOHD-OKE法による実験値と *ab initio* Hartree-Fock 分子軌道法による計算値.

分子	実験値			計算値		
	$\hat{\gamma}^*$	esu**	(比)	$\langle \gamma \rangle^\dagger$	esu [‡]	(比)
フラン	0.71	7.5×10^{-36}	(1.0)	11096	5.6×10^{-36}	(1.0)
チオフェン	1.24	13.2×10^{-36}	(1.7)	15040	7.6×10^{-36}	(1.4)
セレノフェン	1.62	17.2×10^{-36}	(2.3)	18987	9.6×10^{-36}	(1.7)

* 波長790 nmにおける四塩化炭素に対する相対値. 表3.1より.

** esu系への変換には, $\gamma(\text{CCl}_4) = (1.77 \times 10^{-36}) \times 6$ esuを使用. 第二超分極率の定義は式3.12.

† 基底関数系に6-31G+pddを用いた計算値(Se原子にはECP法を使用). 原子単位(a.u.)系で表示. 表3.3より.

‡ esu系への変換には, $1 \text{ a.u.} = 5.0366 \times 10^{-40}$ esuを使用. 第二超分極率の定義は式3.12.

率の計算値(方向平均値, 表3.3より)を示す. 実験値は四塩化炭素を基準にした相対値の他に絶対値でも表示してある. 絶対値は四塩化炭素の絶対値 $\gamma = (1.77 \times 10^{-36}) \times 6$ esu を用いて計算した. 実験値を6倍しているのは式1.2の定義の γ を式3.12の定義の γ に換算するためである. また, 計算結果は原子単位で示すとともに, esu系に換算した結果でも示してある ($1 \text{ a.u.} = 5.0366 \times 10^{-40}$ esu).

計算値と実験値を化合物毎に比較すると, どちらも 10^{-36} esu のオーダーであり, ヘテロ原子の重原子置換に伴いその値が増加するなど, 両者は比較的よく一致している. しかし, いずれの化合物でも, 実験値は計算値に比べてフランでは1.3倍, チオフェンでは1.7倍, セレノフェンでは1.8倍と大きくなっている. この実験値と計算値との差を与えるものとして, 次のような原因が考えられる. 1つ目は電子相関の効果である. 今回の計算はHartree-Fockレベルで行っており, 電子間の反発による電子相関の影響は計算に取り込まれていない. 例えば CS_2 の場合, 電子相関を取り込んだクラスター展開法の一つである CCSD(T)計算を行うと Hartree-Fock 計算に比べ γ の値が30%ほど増

加することがわかっている[5]. チオフェンについて、表 3.4 と同じ基底関数系である 6-31G+pdd を用いて CCSD(T) 計算を別途行ったところ $\langle\gamma\rangle$ は 19987 a. u. となり、今回の Hartree-Fock レベルの結果 15040 a. u. に比べ 1.33 倍に増加している. これらのことから、電子相関を無視したことによる誤差は 30% 程度と考えられる. しかし、実験値が今回の計算結果の 1.7 倍であることを考えると、これだけでは実験値との差を説明するには不十分である. 2 つ目は第二超分極率の波長分散である. 有限場法で計算される γ の値は、静的超分極率と呼ばれる静電場における値である. 実験で得られた第二超分極率は、共鳴領域 (210 ~ 250 nm) からはるかに離れた波長 750 nm と 790 nm での値であるが、波長無限大である静電場の値と比べると幾分波長分散による増加が実験値に含まれている可能性がある. 3 つ目は第二超分極率への分子内振動の影響である. これはさらにゼロ点振動の効果と振動の摂動的効果の 2 つが考えられる[23]. ゼロ点振動の効果とは分子を構成する原子核のゼロ点振動による揺らぎが第二超分極率に与える影響のことである. 今回、分子内振動の平均位置で固定された核配置のもとでの第二超分極率を計算したが、このゼロ点振動による揺らぎのために平均核配置以外の核配置からの寄与も実測の第二超分極率には含まれてくる. 一方、振動の摂動的効果とは印加電場による核配置の変化が摂動的に γ に寄与する効果であり、分子種によっては核配置を固定した場合に比べ、2 倍程度の値を与えることがあるとの計算結果が報告されている[24]. これら分子内振動の第二超分極率への寄与についての研究はまだ緒についたばかりであり、計算・実験の両面で今後非常に興味深いテーマである.

d. 第二超分極率の各テンソル成分へのヘテロ原子の重原子置換の効果

OHD-OKE 法と複素 Fourier 解析によって得られた第二超分極率の実験値と同様に、*ab initio* 分子軌道計算で得られた第二超分極率の計算値 (表 3.3) は、ヘテロ原子を重原子置換することで増大している. しかし、各テンソル成分毎に見ると、各成分とも一様に増加しているのではない. 特に γ_{zzzz} と γ_{yyzz} では、重原子置換による増加が著しい. 基底関数系に 6-31G+pdd を用いた γ_{zzzz} の計算値はフランでは 5223 a. u. と他の対角成分に比べて半分以下であるが、セレノフェンでは 19409 a. u. と約 4 倍になり、最も大きな対角成分となっている. γ_{yyzz} についてもフランでは 3447 a. u. に過ぎないが、セ

レノフェンでは8879 a. u.と2倍以上に増加し、非対角成分としては最も大きくなっている。次に大きな伸びを示すのが、 γ_{xxz} と γ_{yyy} であり、フランの値に対しセレノフェンの値はそれぞれ1.8と1.5倍となっている。これらに対し、 γ_{xxx} および γ_{xyy} ではその増加は1.1倍程度に過ぎない。

これらのことから、「zを含むテンソル成分の増加が最も著しく、次にyを含むものであり、そしてxを含むものはあまり増加しない」という傾向があることがわかる。ここで、計算に用いた分子座標系（図3.7）を思い起こすと、z軸はヘテロ原子を軸上を含む分子の対称軸方向となり、z-x平面が分子面に相当する。ヘテロ原子はx, y, zの全ての軸に寄与を持つと考えられるが、その孤立電子対はy-z平面上に大きな寄与を持つと考えられる。これに対し π 電子系はz-x平面で非局在化しているので、x軸方向には比較的 π 電子系の寄与が大きいと推察される。以上のことより、zを含むテンソル成分の増加が著しいのは、ヘテロ原子に局在化した電子系の影響が大きいためであり、xを含むテンソル成分があまり変わらないのは、 π 電子系が重原子置換であまり影響を受けていないからであると考えることができる。方向平均値 $\langle\gamma\rangle$ の増大には、zを含む成分の増加が大きく効いているので、結果として重原子置換による第二超分極率の増大は、主としてヘテロ原子に局在化する電子系からの寄与によるものと考えられる。この結論は3.2.5節で、実験によって得られた第二超分極率についてチオフェン同族体の芳香族性と対比させた考察から得られた結論を支持するものである。

3.4 まとめ

本章では、芳香族化合物に含まれるヘテロ原子の重原子置換が高速三次非線形光学応答の電子成分に与える影響を調べた。このためにヘテロ原子を含む基本的な芳香族化合物であるチオフェン同族体について、実験ならびに第一原理分子軌道計算によって第二超分極率を求め、重原子置換の効果を議論した。

対象としたチオフェン同族体はフラン、チオフェン、セレノフェンの3つであり、

それぞれヘテロ原子として周期律表VI族(カルコゲン)元素であるO, S, Seを含む。これら同族体の分子性液体について第2章で述べたフェムト秒レーザーパルスを用いたOHD-OKE法によって、高速三次非線形光学応答の時間発展を測定した。得られたOHD-OKE応答は分子の第二超分極率に直接対応する電子成分と核運動に伴う線形分極率変化である核成分の重ね合わせであるため、今回開発した解析手法によって電子成分のみを分離した。これは、得られたOHD-OKE応答の時間変化を複素Fourier変換し、その実数部の水平部分のスペクトル密度から電子成分の割合を決定する方法である。こうして得られた電子的非線形感受率は、分子数密度と局所場因子を考慮して第二超分極率に換算することができ、その結果チオフエン同族体の $\hat{\gamma}$ は、ヘテロ原子がOからS, Seと重原子置換されるにつれ、約1.6倍、約2.2倍と増加することが見出された。また、測定波長750 nmと790 nmの間での波長分散による差は殆ど認められなかった。

一方、分子軌道計算は、電子相関を考慮しないHartree-Fockレベルでの*ab initio*分子軌道計算により電場印加時の分子の全エネルギーを求め、有限場法で第二超分極率の各テンソル成分を求めた。分子軌道計算には規模の異なる2つの基底関数系(6-31G+pdおよび6-31G+pdd)を用い、基底関数系の大規模化による計算精度の向上を確認しながら進めた。また、電子数の多いSe原子については、計算時間を削減するため、内殻電子を平均ポテンシャルで近似するECP法を採用した。ECP法の有効性についてはS原子についてECP法を用いた場合を計算し、全電子についての計算の結果とほぼ等しいことを事前に確認した。計算で得られた各テンソル成分の方向平均 $\langle\gamma\rangle$ は、OHD-OKEの実験で得られた第二超分極率の値とほぼ一致した。しかし、細かく見ると実験値の方が計算値よりも大きく、重原子置換による増加の割合も計算値よりも実験値の方が大きかった。また、得られた計算値を各テンソル成分毎にみると、分子の対称軸に沿ったz軸方向を含むテンソル成分が重原子置換に伴い大きく増加するのに対し、分子の対称軸に直交し分子平面内にあるx軸方向を含むテンソル成分には殆ど変化がなかった。

この重原子置換による第二超分極率の増大については、量子力学の摂動論による第二超分極率の状態和の表式を参考にしながらエネルギー論的観点から考察を行った。状態和の表式によると、三次非線形光学過程に関与する励起状態と基底状態間のエネ

ルギーギャップは、第二超分極率の大きさと一般に反比例の関係にあることが示される。チオフェン同族体の基底状態と最低励起状態の間のエネルギーギャップは重原子置換により低下するが、これが第二超分極率の増大に大きく寄与していると考えられることを、得られた第二超分極率とエネルギーギャップの逆数の間に良い相関があることから示した。

また、分子設計に有用な指針を示す目的で、電子系を非局在化した π 電子系と、ヘテロ原子に局在化した電子系に分け、それぞれが重原子置換による増大に与える寄与について考察した。チオフェン同族体の芳香族性から示唆される重原子置換に伴う非局在化の増大の傾向と、実験的に得られた第二超分極率の増大の傾向は一致せず、非局在化した π 電子系よりもヘテロ原子に局在化した電子系の寄与が重原子置換に伴う第二超分極率の増大に影響していることが示唆された。また、分子軌道法による第二超分極率の計算結果から、 π 電子系が大きく寄与すると考えられる x 軸方向を含むテンソル成分は殆ど変化しないのに対し、ヘテロ原子の孤立電子対が大きく寄与すると考えられる z 軸方向を含むテンソル成分が重原子置換に伴い大きく増加することが示された。これは、芳香族性を用いた議論による結果と一致し、非局在化している π 電子系よりも、ヘテロ原子に局在化している電子系が重原子置換による第二超分極率の増大に寄与しているとの結論が得られた。

参考文献

1. R.W. Hellwarth, A. Owyong, and N. George, *Phys. Rev., A* 4 (1971) 2342.
2. D. McMorro, *Opt. Commun.* 86 (1991) 236.
3. M.-T. Zhao, B.P. Singh, and P.N. Prasad, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5535.
4. T. Sugino, N. Kambe, N. Sonoda, T. Sakaguchi, and M. Miya, *Chem. Phys. Lett.* 239 (1995) 56.
5. K. Ohta, T. Sakaguchi, K. Kamada, and T. Fukumi, *Chem. Phys. Lett.* in

printing.

6. D. McMorro, W.T. Lotshaw, and G.A. Kenney-Wallace, *IEEE J. Quantam. Electron.* QE-24 (1988) 443.
7. T. Hattori and T. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 3332.
8. Y.-J. Chang and E.W. Castner, Jr., *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 113.
9. D. McMorro, N. Thantu, J.S. Melinger, S.K. Kim, and W.T. Lotshaw, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 10389.
10. D. McMorro and W.T. Lotshaw, *Chem. Phys. Lett.* 201 (1993) 369.
11. P.N. Prasad and D.J. Williams, *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers* (John Wiley & Sons, New York, 1991).
12. Y.-J. Chang and E.W. Castner, Jr., *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3330.
13. K. Sala and M.C. Richardson, *Phys. Rev., A* 12 (1975) 1036.
14. A. Mito, K. Hagimoto, and C. Takahashi, *Nonlin. Opt.* 13 (1995) 3.
15. M. Schubert and B. Wilhelmi, *Nonlinear optics and quantumn electronics* (Jhon Wiley & Sons, New York, 1986).
16. G. Varsányi, L. Nyulász, T. Veszprémi, and T. Narisawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1982) 761.
17. F. Fringuelli, G. Marino, and A. Taticchi, *Adv. Heterocycl. Chem.* 21 (1977) 119.
18. G.H. Wagnière, *Linear and nonlinear optical properties of molecules* (VCH, Weinheim, 1993).
19. M.J. Frisch, G.W. Trucks, M. Head-Gordon, P.M.W. Gill, M.W. Wong, J.B. Foresman, B.G. Jhonson, H.B. Schlegel, M.A. Robb, E.S. Replogle, R. Gomperts, J.L. Andres, K. Raghavachari, J.S. Binkley, C. Gonzalez, R.L. Martin, D.J. Fox, D.J. Defrees, J. Baker, J.J.P. Stewart, and J.A. Pople, *Gaussian 92* (Gaussian Inc., Pittsburgh, 1992).
20. K. Ohta, T. Fukumi, and T. Sakaguchi, *Nonlin. Opt.* 6 (1994) 215.

21. W.R. Wadt and P.J. Hay, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 284.
22. A. Szabo and N.S. Ostlund, 新しい量子化学（上・下）, 大野公男, 阪井健男, 望月祐志 共訳（東京大学出版会, 東京, 1987）.
23. D.M. Bishop, *Rev. Mod. Phys.* 62 (1990) 343.
24. B. Champagne, *Chem. Phys. Lett.* 261 (1996) 57.

補足 時間応答を考慮した OHD-OKE シグナル強度

第2章ではOHD-OKEシグナル強度を定常光と見なして扱った。しかし、式3.1を導くためには時間依存性を顕に考える必要がある。

電場強度 $E_2(t)$ のポンプ光と電場強度 $E_1(t)$ のプローブ光で生じる三次非線形分極は、

$$P^{(3)}(t) \propto E_1(t) \int_{-\infty}^t G(t-t') E_2(t') E_2(t') dt' \quad (\text{A3.1})$$

と書くことができる。但し $G(t) \propto \chi^{(3)}(t)$ である。検出器の時間応答はレーザーパルスよりも十分遅いので、ヘテロダイン検出される信号強度 $I_H(\tau)$ は、局所発振(LO)光と三次非線形分極の積を全時間にわたって積分することで得られる。これに式A3.1を用いることで、

$$\begin{aligned} I_H(\tau) &\propto \int_{-\infty}^{\infty} E_{LO}(t) P^{(3)}(t) dt \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} E_{LO}(t) E_1(t) \left[\int_{-\infty}^t G(t-t') E_2(t') E_2(t') dt' \right] dt \end{aligned} \quad (\text{A3.2})$$

を得る。ここで、ポンプ光、プローブ光、LO光は全て同じパルスからつくられており、プローブ光、LO光はポンプ光より遅延時間 τ だけ遅れていることを考えると

$$\begin{aligned} E_2(t) &= E(t), \\ E_1(t) &= E(\tau - t), \\ E_{LO}(t) &= E(\tau - t), \end{aligned} \quad (\text{A3.3})$$

のように書くことができる。式A3.3を式A3.2に代入すると、

$$\begin{aligned} I_H(\tau) &\propto \int_{-\infty}^{\infty} E(\tau - t) E(\tau - t) \left[\int_{-\infty}^t G(t-t') E(t') E(t') dt' \right] dt \\ &\propto \int_{-\infty}^{\infty} I(\tau - t) \left[\int_{-\infty}^t G(t-t') I(t') dt' \right] dt \end{aligned} \quad (\text{A3.4})$$

となる。但し、 $I(t) \propto E(t)E(t)$ は光強度である。式A3.4は積分の順序を入れ替えると、

$$I_H(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I(t') \left[\int_{-\infty}^{\infty} G(t-t') I(\tau - t) dt \right] dt' \quad (\text{A3.5})$$

となるが, $\int_{-\infty}^{\infty} G(t-t') I(\tau-t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau-t) I(t-t') dt$ の関係に注意すると,

$$\begin{aligned}
 I_H(\tau) &\propto \int_{-\infty}^t I(t') \left[\int_{-\infty}^{\infty} G(\tau-t) I(t-t') dt \right] dt' \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau-t) \left[\int_{-\infty}^t I(t') I(t-t') dt' \right] dt \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau-t) S(t) dt
 \end{aligned} \tag{A3.6}$$

と, 式3.1が得られる. ただし, $S(t) = \int_{-\infty}^t I(t') I(t-t') dt'$ はレーザーパルスの強度自己相関である.

4 チオフェン同族体の三次非線形光学応答の核成分

4.1 緒言

第3章では、OHD-OKE法とFourier変換解析による実験的手法に加えて *ab initio* 分子軌道計算による理論計算的手法で、チオフェン同族体の第二超分極率へのヘテロ原子の重原子置換の効果を調べてきた。実測される三次非線形光学応答は、分子の第二超分極率を起源とする電子成分だけではなく、原子核の運動に伴う分極率変化から引き起こされる三次非線形応答、すなわち核成分もその高速応答に大きく寄与している。本章ではチオフェンとその同族体の高速三次非線形光学応答の核成分について取り扱う。第3章で得られたOHD-OKE応答のピコ秒領域の遅い応答成分およびFourier変換(FT-)OHD-OKEスペクトルの虚数部について解析を行い、ヘテロ原子の重原子置換が分子間相互作用に与える影響について調べる。チオフェン同族体はヘテロ原子を変えることで、非線形光学応答に大きな影響を与える分子の対称性や形状を保ったまま、慣性モーメント、双極子モーメントといった微視的な物性値の大きさを系統的に変えることができる。この意味でチオフェン同族体は、これら諸量と分子間相互作用、そして非線形光学応答の相関を研究するのに良い対象である。また本章では、文献値および *ab initio* 分子軌道計算による四重極子モーメントの計算値を用いて分子間力の大きさを見積もり、それらとOHD-OKE法の結果を比較する。さらに、FT-OHD-OKEスペクトルの虚数部分と同じ分子運動に関する情報を与えられている低周波数Ramanスペクトルの測定を行い、FT-OHD-OKEスペクトルの結果と直接比較し、両者の同一性を調べる。

揺動散逸定理[1, 2]によると、ある物性値の時間相関関数のFourier変換は感受率スペクトルを与えることが知られている。このため、これまで分子間運動は低周波数Raman散乱あるいはRayleigh wingスペクトルと呼ばれる偏光解消光散乱の低周波数部分に現れるスペクトルの解析により研究が進められてきた[3]。一方、1980年代末のサブピコ秒レーザーの出現と、その後の短パルス化の進展により、OHD-OKE法やDFWM法といった非線形光学分光法を用いて分子間ダイナミクスを直接観測できるように

なった[4, 5]. 核成分の起源となる分子運動は相互作用の強さの違いから分子内運動と分子間運動に分けることができるが、分子内運動は四塩化炭素の変角振動のような低周波数のものを除き、多くが 1000 cm^{-1} 以上の周波数（時間領域で周期は33 fs以下）を持つため、60～90 fs程度のパルス幅のレーザーを用いた場合は励起できず、相互作用の弱い分子間運動が核成分の主たる起源となる.

これまで時間・周波数両方の分光法で CS_2 [4, 6-8]やハロゲン化メタン[4, 9, 10], ベンゼン[4, 6, 9]とその誘導体[11]などと言った比較的単純な分子性液体や、水[12-14]やアルコール[5], エチレングリコール[15]および各種水溶液[16-18]といった水素結合を持つ複雑な液体の分子間ダイナミクスが調べられてきている. その結果, 1 ps を越える長い時間領域（周波数では $<33\text{ cm}^{-1}$ ）に指数関数型に減衰する緩和型の応答がみられ, サブピコ秒領域（周波数では $>33\text{ cm}^{-1}$ ）には, 時には振動的成分を持った非緩和型の応答が見られることが一般に知られている. これらの応答のうち, ピコ秒領域の緩和型の応答については統計平均的な分子配向の緩和によるものとの解釈が一般的に認められている. これに対し, サブピコ秒領域の応答については, 分子が近接分子によって形成される微視的なポテンシャルである「溶媒カゴ」の中を回転振動する「分子揺動(libration)」による分極率変化による過程と, 局所的な並進運動の揺らぎによって分極率が変化する「衝突誘起(collision-induced)」効果(もしくは「相互作用誘起(interaction-induced)」効果)による過程に区分できる[10, 19]. 本研究ではサブピコ秒領域の応答を分子揺動と衝突誘起効果の2つの過程からなると仮定して解析を行った. サブピコ秒領域の応答をこのように分子揺動と衝突誘起効果の2つの過程で説明する考え方は必ずしも確立されたものではなく, 全て衝突誘起効果で説明しようとする考え方や[8], 逆に分子揺動を基本に揺動の中心周波数分布から説明しようという考え方もある[20]. これまで, 温度[21, 22], 圧力[23], 溶質濃度[20, 24]をパラメーターとして, サブピコ秒領域の応答の起源となる分子間ダイナミクスが調べられてきているが, それぞれの過程が密接に関係していることもあり, 現在のところ統一的な描像はまだ得られていない. また, FT-OHD-OKE スペクトルの虚数部が低周波数 Raman スペクトルと一致するものとして多くの論文で議論されているにもかかわらず, 両者の直接比較は現在のところまだ1例しか報告されておらず[25], 完全に同じスペクトルを与えるのかどうかはさらに吟味を要する問題である.

4.2 理論的背景および解析法

4.2.1 OHD-OKE 応答と低周波数 Raman スペクトルの対応

OHD-OKE 法で観測されるシグナル強度は、3.2.1 節で述べたように、次の式で表される、

$$I_{\text{OHD-OKE}}(\tau) = \xi S(\tau) + \int_{-\infty}^{\tau} G_N(t' - \tau) S(t') dt' \quad (4.1)$$

ここで、記号は3.2.1 節と同じ意味で使用している。式4.1の右辺第1項は電子応答を意味し、第2項は核応答を意味している。式4.1は、式3.1を電子成分と核成分に分けて表記したものである。これを複素Fourier変換すると3.2.1 節で述べたように実数部には電子成分と核成分が、そして、虚数部には核成分のみが現れる。そこで、式4.1を複素 Fourier 変換し、虚数部のみを応答関数について整理すると、

$$\tilde{G}_N''(\bar{\nu}) = \text{Im}[\tilde{I}_{\text{OHD-OKE}}(\bar{\nu})/\tilde{S}(\bar{\nu})] \quad (4.2)$$

となる。ここで $\tilde{G}_N(\bar{\nu})$, $\tilde{I}_{\text{OHD-OKE}}(\bar{\nu})$, $\tilde{S}(\bar{\nu})$ はそれぞれ、 $G_N(\tau)$, $I_{\text{OHD-OKE}}(\tau)$, $S(\tau)$ を複素 Fourier 変換したものである。ダブルプライムは $\tilde{G}_N(\bar{\nu}) = \tilde{G}_N'(\bar{\nu}) + i\tilde{G}_N''(\bar{\nu})$ のように虚数部分を表すものとし、 $\bar{\nu} = \nu/c$ は波数(cm^{-1})表示をおこなった周波数である。

一方、偏光解消 Raman 散乱により観測されるスペクトル $I_{\text{LS}}(\bar{\nu})$ と感受率スペクトル $\chi''(\bar{\nu})$ は次の式で結ばれることが知られている。

$$\chi''(\bar{\nu}) \propto (\bar{\nu}_L - \bar{\nu})^{-4} [n(\bar{\nu}) + 1]^{-1} I_{\text{LS}}(\bar{\nu}) \quad (4.3)$$

ここで、 $n(\bar{\nu}) + 1$ は Bose-Einstein 因子で $n(\bar{\nu}) = [\exp(hc\bar{\nu}/kT) - 1]^{-1}$ であり、 $\bar{\nu}_L$ は用いたレーザー光の周波数である。式4.3によって得られた感受率スペクトル $\chi''(\bar{\nu})$ が、核運動に対する線形分極率の応答スペクトルであり、FT-OHD-OKE 法の $\tilde{G}_N''(\bar{\nu})$ と比較可能と考えられる。式4.3において散乱スペクトル $I_{\text{LS}}(\bar{\nu})$ は単位立体角、単位時間、単位周波数当たりのエネルギーで定義されるが、通常の測定ではエネルギーではなく光子数で検出される。そのような場合 $\chi''(\bar{\nu})$ の周波数の依存性は $(\bar{\nu}_L - \bar{\nu})^{-4}$ の代わりに $(\bar{\nu}_L - \bar{\nu})^{-3}$ を

用いるのが適当であるが、 $0 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ といった低周波数域では $\chi''(\bar{\nu})$ のスペクトル形には実質的な差は無いので、式 4.3 をそのまま用いた。

4.2.2 周波数領域における核応答のモデル関数

周波数領域での分子間相互作用に関係した成分（時間領域でのサブピコ秒のダイナミクスに相当）を解析するために以下の二つのモデル関数の和を用いて観測データにフィットさせた。その一つに、分子揺動による不足減衰振動(underdamped oscillation)を表すために Chang と Castner Jr. によって現象論的に導入された反対称 Gauss 型関数

$$I_G(\bar{\nu}) = \exp\left[-\left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_1}{2\Delta\bar{\nu}}\right)^2\right] - \exp\left[-\left(\frac{\bar{\nu} + \bar{\nu}_1}{2\Delta\bar{\nu}}\right)^2\right] \quad (4.4)$$

を用いた[19]。ここで $\bar{\nu}_1$ はバンドの中心周波数で $\Delta\bar{\nu}$ はバンド幅である。反対称化してある理由は、複素Fourier変換の虚数部分である $G_N''(\bar{\nu})$ が $\bar{\nu} = 0$ でゼロでなければならないという要請を満たすためである。Gauss型の線形は調和振動子集団の不均一極限に相当する。Gauss型の代わりに、均一極限に相当するLorentz型を用いた関数では観測データを十分に再現することはできなかった。

二つ目のモデル関数に、低周波数域に現れる衝突誘起効果を表す関数形として Bucaro と Litvitz[26]により導入された

$$I_{BL}(\bar{\nu}) = \bar{\nu}^\alpha \exp(-\bar{\nu}/\bar{\nu}_0) \quad (4.5)$$

を用いた。この関数は球対称のLennard-Jonesポテンシャルを仮定し、単純な2体間衝突による分極率の変化についての考察から得られたものである。この式で現れるパラメーター α と $\bar{\nu}_0$ の物理的意味については4.4.2節で述べる。

上記の2つの成分以外に、周波数 $0 \sim 20 \text{ cm}^{-1}$ の領域には配向緩和に相当する成分が含まれてくる。しかしこれは時間領域において指数関数でカーブフィッティングできるので、この配向成分を差し引いた残りのサブピコ秒成分を式4.4および式4.5でカーブフィッティングして解析した。

4.3 実験結果

4.3.1 OHD-OKE 応答の核成分

フラン, チオフェン, セレノフェンの3つのチオフェン同族体の波長790 nmにおけるOHD-OKE応答の片対数プロットを図4.1に示す. 試料精製および, OHD-OKE法による実験については, 3.2節で述べた通りである. いずれの同族体においても, 数ps以降の遅延時間ではシグナルの減衰はほぼ直線となり, 指数関数的減衰をしていることがわかる. 遅延時間1 ps 以後の成分については, 2成分の指数関数フィッティングに

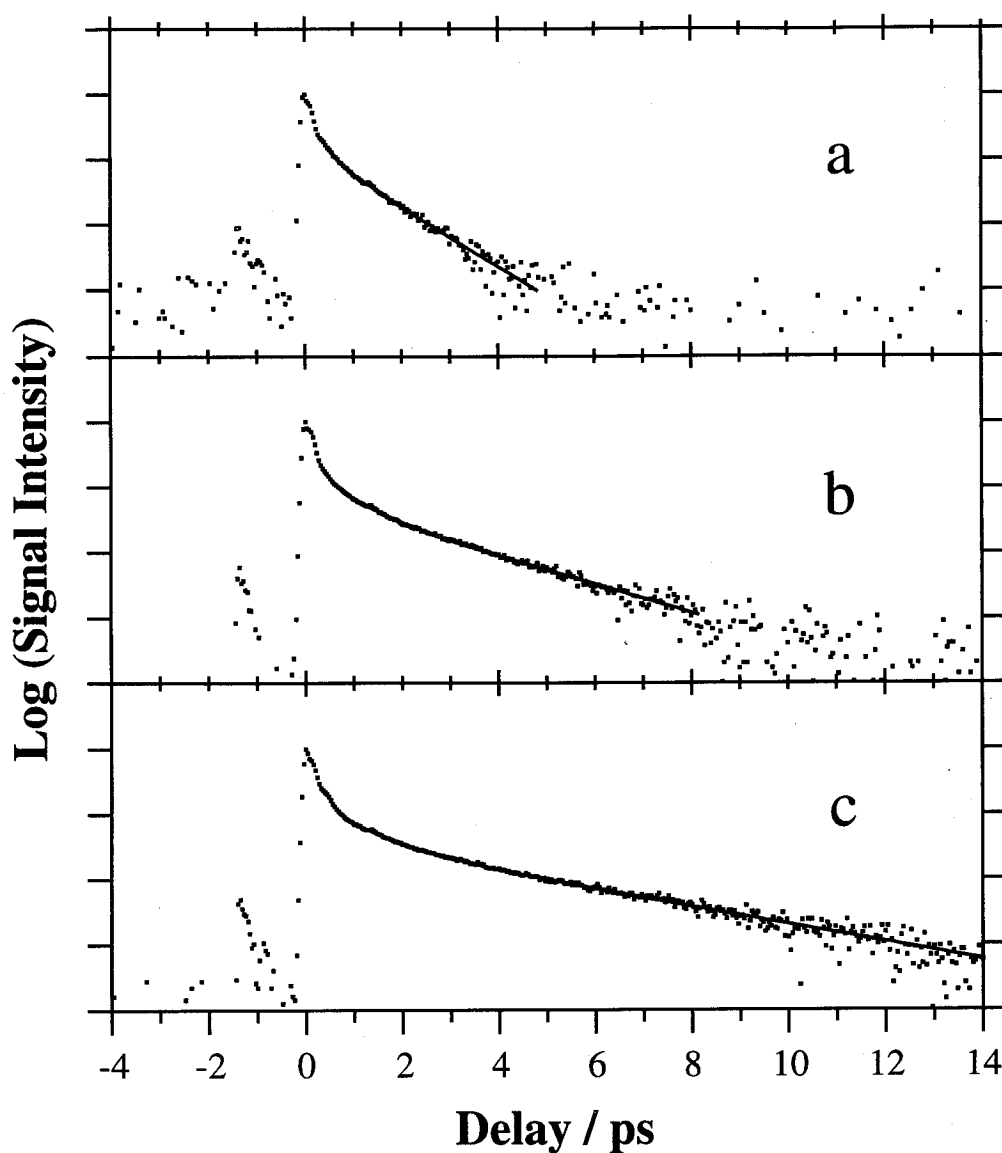


図 4.1 長い測定時間レンジにおけるチオフェン同族体の OHD-OKE 応答 (●). 実線は 2 成分指数関数によるカーブフィッティング. (a)フラン, (b)チオフェン, (c)セレノフェン.

より観測値をよく再現できた (図 4.1, 実線). 得られた 2 つの減衰寿命のうち, 短い寿命はフィッティングの開始位置に強く依存するのに対し, 長い寿命はあまり左右されない. 短い寿命が開始位置に強く左右されるのはサブピコ秒の非指数関数的減衰成分をフィッティングに含んでいるためと考えられる. 得られた長い方の寿命の値はフラン, チオフェン, セレノフェンの順にそれぞれ 1.0 ± 0.1 , 2.0 ± 0.1 , 3.2 ± 0.1 ps であり, これらは配向緩和時間に相当すると考えられる.

チオフェン同族体の OHD-OKE 応答は, 図 3.2 に示したようにサブピコ秒領域において振動的に減衰する性質を示しているため, 時間領域で解析するよりも, 周波数領域で解析した方が解析が容易である. また, 周波数領域で表示することで後に示すよう

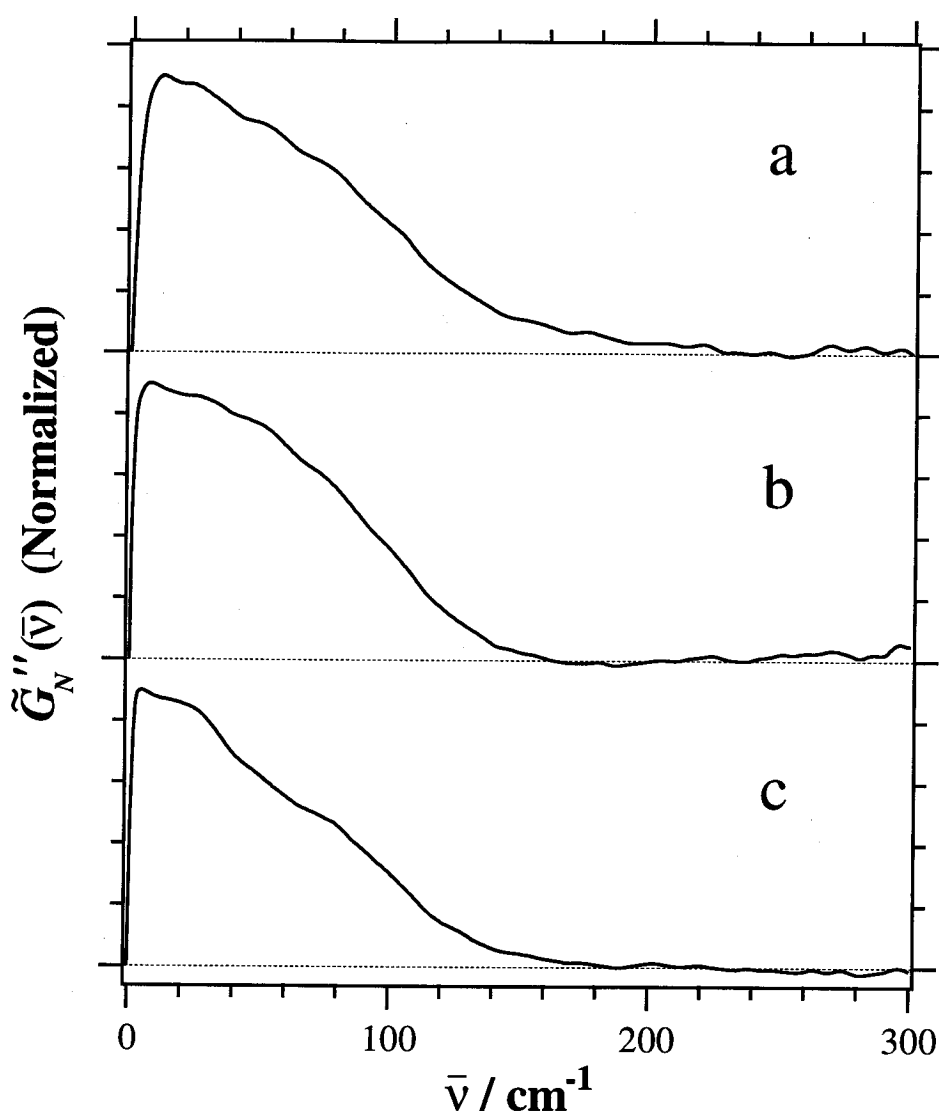


図 4.2 チオフェン同族体の FT-OHD-OKE スペクトル (虚数部). (a) フラン, (b) チオフェン, (c) セレノフェン.

に同じ物理的起源によると考えられる低周波数Ramanスペクトルとの比較が可能になる。3.2節で示した方法に基づいてOHD-OKE過渡応答をFourier変換して得られたスペクトルの虚数部を図4.2に示す。いずれも10～20 cm⁻¹付近にややとがったピークを持ち、高周波数側に裾を引いて200 cm⁻¹付近で強度は0になる。10～20 cm⁻¹付近のピークは時間領域で指数関数型の減衰を示す配向緩和に対応するものと考えられ、フラン、チオフェン、セレノフェンの順に低周波数側にシフトしているのは配向緩和時間がそれぞれ1.0, 2.0, 3.2psと長くなっていることに対応する。

サブピコ秒領域のダイナミクスに対応する成分は数十～200 cm⁻¹の領域に含まれているが、このままではその特徴はわかりにくい。そこで時間領域のデータから配向緩和の成分を差し引き、その後でFourier変換処理することでサブピコ秒ダイナミクスのみに対応するFT-OHD-OKEスペクトルを得た(図4.3)。得られたスペクトルはいずれも30 cm⁻¹付近の低周波数側に幅広いピークをもち、80 cm⁻¹付近に肩を持っている。これにより得られたスペクトルに対し式4.4, 式4.5を用いて衝突誘起過程と分子揺動過程を考慮したカーブフィッティングを行った結果、これらのモデル関数を用いてスペクトルは非常によく再現できた。この際、配向緩和には現象論的に指数関数的立ち上がりを仮定し、その時定数の初期値を150 fsとした。この立ち上がり時定数はその後のカーブフィットから得られた揺動の中心周波数 $\bar{\nu}_1$ に相当する時間を用いて再定義し、同じ操作を繰り返してカーブフィットを行ったが、得られたフィッティングパラメーターは殆ど変化を受けなかった。この手順で得られたフィッティングパラメーターを表4.1に示す。フィッティングによるバンドの中心周波数 $\bar{\nu}_1$ の最適値はほぼ65～80 cm⁻¹であり、バンド幅は $\Delta\bar{\nu}$ は80～100 cm⁻¹であった。同族体間で見比べると、チオフェンが他の二つに比べて低い中心周波数とより広い周波数分布を持っている。一方、衝突誘起相互作用については、 $\bar{\nu}_0$ は20～30 cm⁻¹の値を取り α はいずれも0.8～0.9の値をとる。これらの値を既報のベンゼン誘導体の値と比較すると[19], チオフェン同族体の $\bar{\nu}_1$, $\bar{\nu}_0$ はトルエン(それぞれ70.5 cm⁻¹, 26.9 cm⁻¹), ベンゾニトリル(70.8 cm⁻¹, 27.7 cm⁻¹)とほぼ同じ大きさの値であるが、 $\Delta\bar{\nu}$ はトルエン(71.3 cm⁻¹), ベンゾニトリル(65.5 cm⁻¹)に比べ約30%程大きな値を持つ。

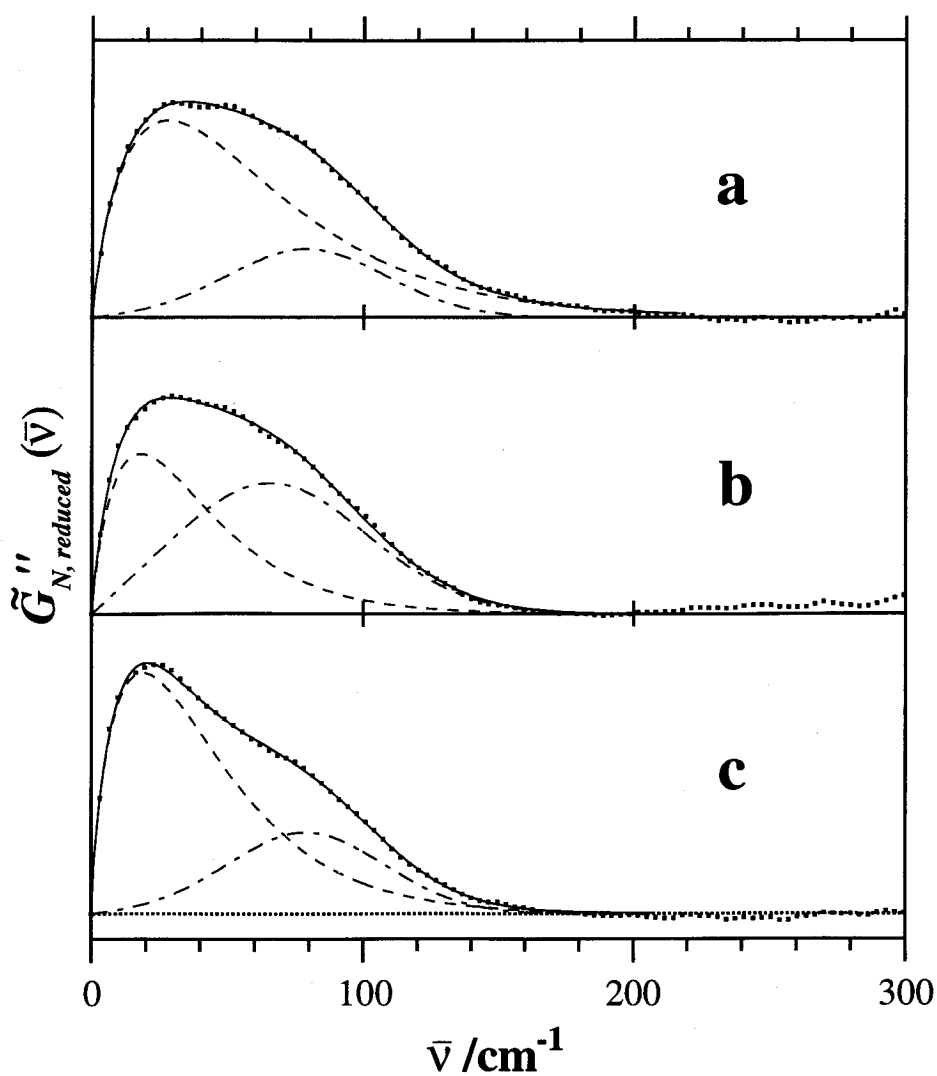


図 4.3 配向緩和を差し引いたチオフエン同族体の FT-OHD-OKE スペクトル (■) および、式 4.4 による分子揺動のモデル関数(···)と式 4.5 による衝突誘起効果のモデル関数(---)の和によるカーブフィッティング (—). (a) フラン, (b) チオフエン, (c) セレノフェン.

表 4.1 図 4.3 に示すカーブフィッティングで得られた最適パラメーター.

分子	A_G	$\bar{\nu}_1 (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\bar{\nu} (\text{cm}^{-1})$	A_{BL}	α	$\bar{\nu}_0 (\text{cm}^{-1})$	A_{BL}/A_G
フラン	0.27	78.7	84	0.11	0.83	33.4	0.41
チオフエン	0.53	65.5	102	0.13	0.87	20.8	0.24
セレノフェン	0.34	78.8	82	0.23	0.78	24.2	0.67

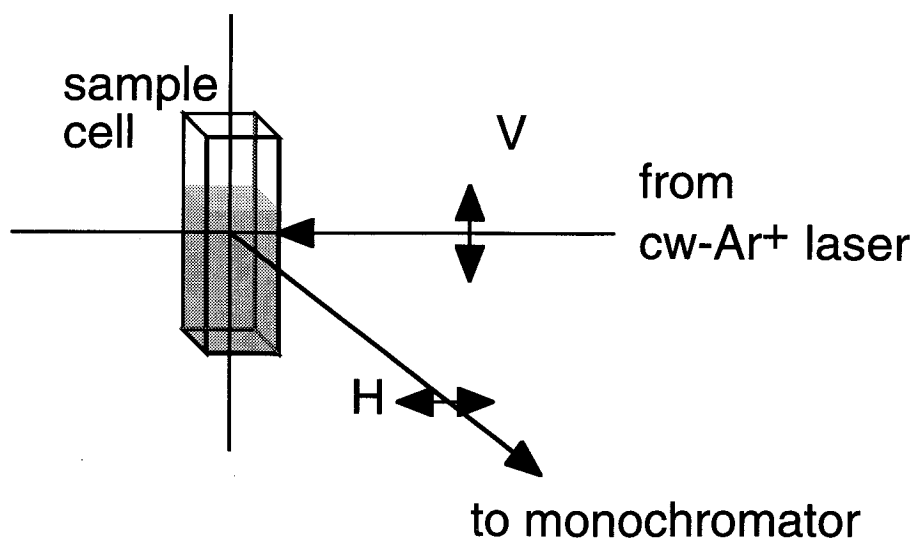


図 4.4 低周波数 Raman スペクトルの測定光学配置.

4.3.2 低周波数 Raman スペクトル

低周波数 Raman スペクトルは、波長 488 nm の連続波(cw)アルゴンイオンレーザーを励起光源とし、励起光は垂直偏光(V)として水平偏光(H)の側方散乱光を検出する VH 配置で測定を行った (図 4.4). 分光器はダブルモノクロメーター (Jobin-Yvon 製 HG-2000M) を用い、検出は光電子増倍管を用いた光子計数法で行った. スペクトルは、分光器を波長スキャンすることで得られ、その分解能は全測定領域で 1.5 cm^{-1} であった. 全ての測定は温度 295 K で行い、試料には励起光による局所的な温度上昇は認められなかった.

図 4.5 に得られた、チオフェンとその同族体についての低周波数 Raman スペクトルを示す. これは測定されたスペクトルに対し、式 4.3 に基づいて Bose-Einstein 因子で補正した $\chi''(\bar{\nu})$ のスペクトルである. Raman 散乱で測定されたものには FT-OHD-OKE スペクトルの虚数部が直接対応すると考えられる. 得られた Raman スペクトルの形は FT-OHD-OKE スペクトルの虚数部 (図 4.5 破線) とよい一致を示している. 特にフランについては両者の形は全周波数域で、ほぼ同一である. しかし、詳しく見ると、チ

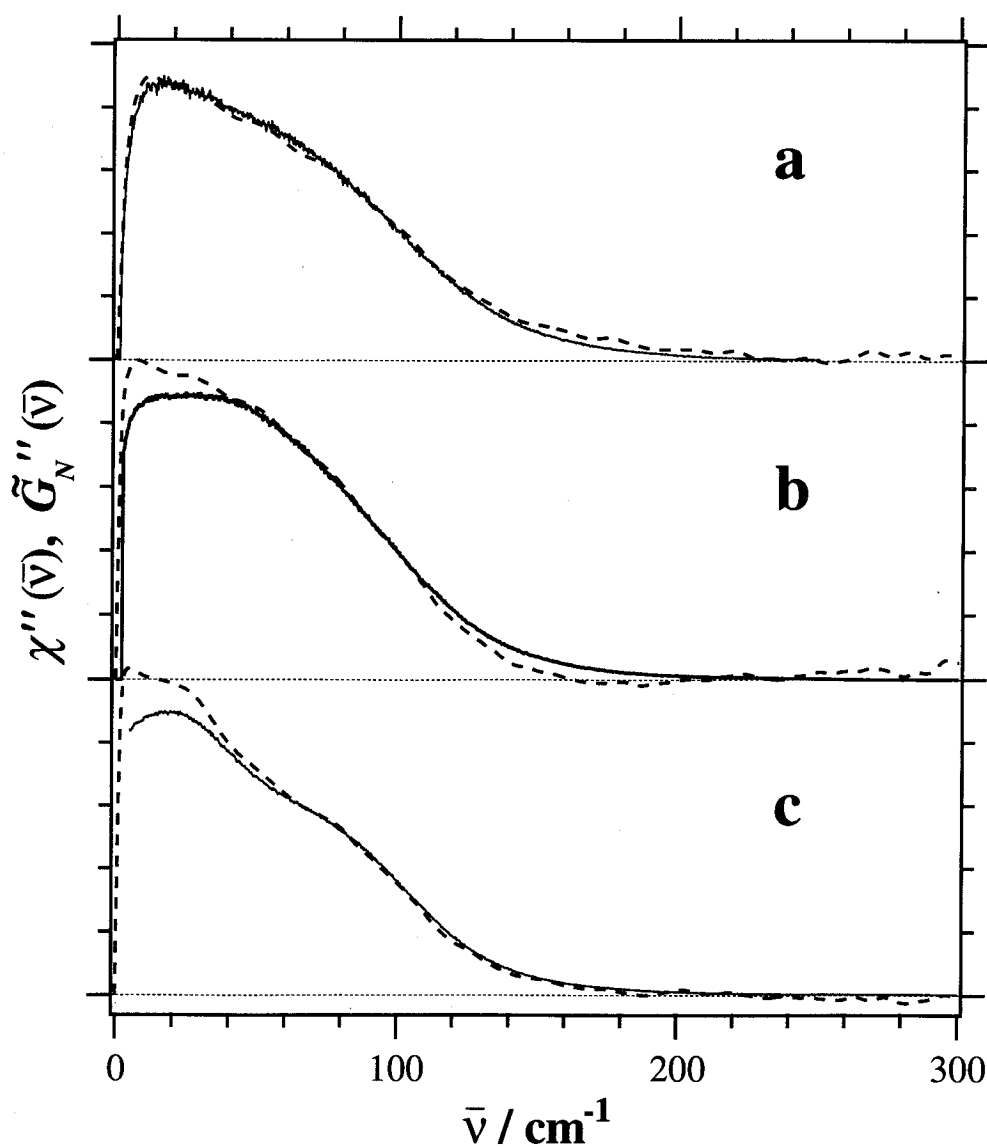


図 4.5 チオフェン同族体の低周波数 Raman スペクトル (—) と FT-OHD-OKE スペクトル (---, 図 4.2 より). (a) フラン, (b) チオフェン, (c) セレノフェン.

オフエン, セレノフェンの FT-OHD-OKE スペクトルでは配向緩和による 20 cm^{-1} 付近のピークがはっきりと見えていたのに対し, 低周波数 Raman スペクトルではさほど明確ではなく, この周波数域では一致していない.

4.3.3 分子間相互作用エネルギー

チオフェン同族体の分子間相互作用の強さを知るため、それらの分子間相互作用エネルギーを文献値ならびに *ab initio* 分子軌道法による計算値から見積もった。分子間相互作用エネルギーの計算は、Chang と Castner Jr. の方法[19]に習い、3 体以上の多体間の相互作用は無視し、距離 r を隔てた一对の分子について、それらの間の電気四重極子までの相互作用を考えた。ただし、磁気相互作用は無視できるものとする。この時、分子間相互作用エネルギーは永久双極子、永久四重極子間の相互作用による「静電エネルギー U_{es} 」、永久双極子とそれによって誘起された誘起双極子間の相互作用による「誘起エネルギー U_{ind} 」、および誘起双極子間の相互作用による「分散エネルギー U_{disp} 」の和と考えられる。これらのうち静電エネルギーはさらに、双極子-双極子相互作用エネルギー $U_{\mu\mu}$ 、双極子-四重極子相互作用エネルギー $U_{\mu Q}$ 、四重極子-四重極子相互作用エネルギー U_{QQ} に分類される。室温におけるこれら多重極子間の相互作用エネルギーは次の式で求められる。

$$U_{\mu\mu}(r) = \frac{-2\mu^4}{3kT(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}, \quad (4.6)$$

$$U_{\mu Q}(r) = \frac{-2\mu^2\langle Q \rangle^2}{kT(4\pi\epsilon_0)^2 r^8}, \quad (4.7)$$

$$U_{QQ}(r) = \frac{-14\langle Q \rangle^4}{5kT(4\pi\epsilon_0)^2 r^{10}}, \quad (4.8)$$

ここで、 $\langle Q \rangle \equiv \left[\frac{2}{3}(Q_{xx}^2 + Q_{yy}^2 + Q_{zz}^2) \right]^{\frac{1}{2}}$ は実効的軸四重極子モーメントで Q_{ii} ($i = x, y, z$) は四重極子モーメントの対角成分である[27]。また、 μ は双極子モーメント、 ϵ_0 は真空の誘電率であり、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。式 4.7、式 4.8 を用いて $U_{\mu Q}$ および U_{QQ} を計算するためには、四重極子モーメントの値が必要となるが、これは実験値がないため、*ab initio* 分子軌道計算で求めた値を使用した。計算には基底関数形として 6-31G** を用い、核配置最適化の条件で、Becke/Lee-Yang-Parr らの方法による密度汎関

表 4.2 チオフェン同族体の双極子モーメントの実験値および, *ab initio* 密度汎関数法による双極子モーメントと四重極子モーメントの理論計算値.

分子	μ (D) ^a	μ (D) ^b	Q_{xx} (DÅ) ^c	Q_{yy} (DÅ) ^c	Q_{zz} (DÅ) ^c	$\langle Q \rangle$ ^d (DÅ)
フラン	0.66	0.5939	-5.0634	5.3478	-0.2844	6.0176
チオフェン	0.53	0.5884	-6.4183	5.6507	0.7676	7.0102
セレノフェン	0.39	0.3564	-7.1790	5.3612	1.8178	7.4648

^a 気体についての双極子モーメントの実験値. 文献28.

^b Gaussian 94による双極子モーメントの計算値.

^c Gaussian 94による四重極子モーメントの計算値 q_{ii} を定義 $Q_{ii} = (3q_{ii} - q_{xx} - q_{yy} - q_{zz})/2$ により変換したもの.

^d Q_{ii} から求めた実効的軸四重極子モーメント.

数法で理論計算を行った. 計算の結果得られた双極子モーメントと四重極子モーメントの値を表 4.2 に示す. ここで z 軸は分子の対称軸方向にとり, y 軸は分子平面上で z 軸に直交する方向に採った. 計算精度の目安として, 双極子モーメントの実測値[28]を同じく表 4.2 に示した. 双極子モーメントの計算値と実測値は, 完全とは言えないまでも, 比較的良好に一致しており, オーダーとしての議論は十分できる精度だと考えられる. 計算で得られた $\langle Q \rangle$ と, 双極子モーメントの実験値, そして密度から求めた分子間距離 (表 4.3) 等を用いて計算した相互作用エネルギーを表 4.4 に示す.

得られた $U_{\mu\mu}$ はチオフェンがやや小さな値であるが, 全体として 10^{-24} J のオーダーである. $U_{\mu Q}$ は $U_{\mu\mu}$ に比べ, 1 桁程度大きくなっているが, これは比較的大きな $\langle Q \rangle$ によるものである. U_{QQ} は $U_{\mu Q}$ に比べさらに 1 桁大きく, 静電相互作用のなかで一番大きなエネルギー (10^{-22} J) となっている.

表 4.3 チオフェン同族体の分子間相互作用エネルギーの計算に用いた諸数値.

分子	$d(\text{g/cm}^3)^a$	$V_{\text{eff}}(\text{\AA}^3)^b$	$r(\text{\AA})^c$	n^d	$\alpha'(\text{\AA}^3)^e$	$\text{IP}(10^{-18}\text{ J})^f$
フラン	0.9514	118.8	6.10	1.4112	7.06	1.4243
チオフェン	1.0649	131.2	6.30	1.5150	9.44	1.4211
セレノフェン	1.5251	142.7	6.49	1.5638	11.1	1.4291

^a 温度20°Cにおける密度. 文献28より.

^b d から求めた実効分子体積.

^c V_{eff} から求めた分子間距離.

^d 温度296Kにおける屈折率. 波長790 nm.

^e V_{eff} と n から求めた分極率体積($= \alpha/4\pi\epsilon_0$).

^f 第一イオン化ポテンシャル. 文献28より.

表 4.4 チオフェン同族体の分子間相互作用エネルギーの計算値.

分子	$U_{\mu\mu}(\text{J})$	$U_{\mu Q}(\text{J})$	$U_{QQ}(\text{J})$	$U_{\text{ind}}(\text{J})$	$U_{\text{disp}}(\text{J})$
フラン	-6.01×10^{-24}	-4.03×10^{-23}	-1.26×10^{-22}	-1.19×10^{-23}	-1.03×10^{-21}
チオフェン	-2.06×10^{-24}	-2.72×10^{-23}	-1.68×10^{-22}	-8.48×10^{-24}	-1.52×10^{-21}
セレノフェン	-5.05×10^{-25}	-1.32×10^{-23}	-1.61×10^{-22}	-4.52×10^{-24}	-1.77×10^{-21}

一方，誘起エネルギー U_{ind} ，分散エネルギー U_{disp} は次式で計算することができる．

$$U_{ind} = \frac{-2\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}, \quad (4.9)$$

$$U_{disp} = \frac{-3\alpha^2 IP}{4(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}. \quad (4.10)$$

ここで， α は分子分極率， IP は第一イオン化ポテンシャルである．計算に用いた α ， IP の値は表 4.3 に示し，計算結果は表 4.4 に示している．得られた U_{ind} は 10^{-23} J と， $U_{\mu Q}$ と同じオーダーの値に過ぎない．ところが， U_{disp} は 10^{-21} J とこれまで考察した相互作用エネルギーのなかで最も大きく， U_{QQ} と比べても，1桁大きな値と見積もられた．

4.4 考察

4.4.1 配向緩和

一般に溶液中の分子の回転運動は角速度の時間相関関数で記述される．Markov過程とみなせる長時間領域において時間相関関数は指数関数的減衰を示すことが知られている[1]．指数関数的減衰はDebye型の緩和として知られているが[29]，分子を流体力学的連続媒体中で摩擦を受けながら回転する球体と見なしたStokes-Einstein-Debye (SED)モデル[3, 30]が分子の配向緩和を表すモデルとして広く用いられている．SEDモデルによって得られる緩和時間 τ は，簡単な式，

$$\tau = \frac{V\eta}{kT} \quad (4.11)$$

で得られる．ここで V は分子体積， η は粘度である．一般に，OHD-OKE のピコ秒領域における遅い減衰は，指数関数的であるとともに減衰寿命の粘度と温度に対する依存

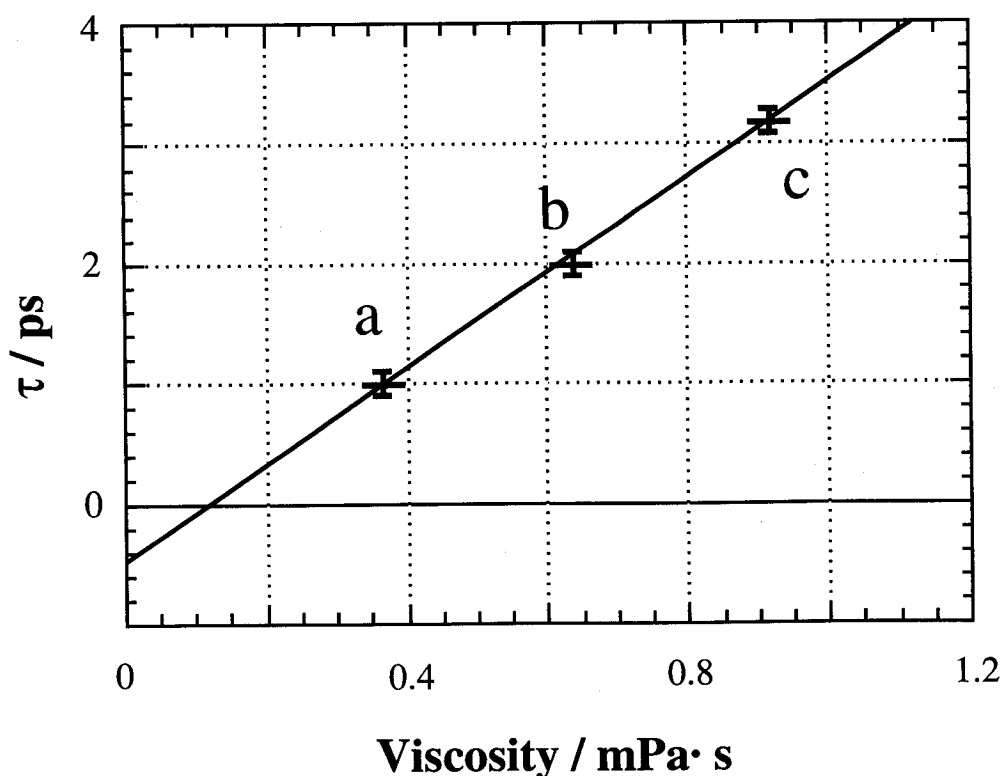


図 4.6 OHD-OKEの測定から得られた配向緩和時間 τ と粘度のプロット。
(a)フラン, (b)チオフェン, (c)セレノフェン。

性が式 4.11 に一致することから、それらは配向緩和によるものと考えられてきている [4, 21, 31].

これらの帰属に従い、今回の OHD-OKE の測定で得られた最も長い指数関数的減衰を、配向緩和によるものと結論した。得られた配向緩和時間は、ヘテロ原子の重原子置換に伴って、セレノフェンではフランの 3 倍にまで長くなった。ここで、この配向緩和時間と粘度の関係を調べると、両者は図 4.6 に示すような良い直線関係を示した。式 4.11 によると、粘度だけでなく分子体積も配向緩和時間を決めるパラメーターであるが、チオフェン同族体間の分子体積は表 4.3 に示すように殆ど変化していないので、配向緩和時間の変化は粘度の変化に対応していると考えられる。 CS_2 など他の分子性液体と同様にチオフェン同族体においても、SED モデルは定性的には緩和時間と粘度の関係をよく表している。しかし、定量的に見ると、式 4.11 で予測される緩和時間は、

実測値よりも1桁以上大きなものとなる。このようなSEDモデルの定量的な破綻は他の多くの分子性液体で知られており[30]、これはSEDモデルがマクロな粘性率を用いてミクロな回転摩擦を記述することに無理があるためと考えられる。

今回の結果では3つの同族体の全てについて、それぞれ配向緩和時間はひとつの値が得られた。しかし、チオフェン同族体は C_{2v} 対称性をもち、一般に3本の慣性主軸を持つ。従ってそれぞれの慣性主軸回りの緩和に対応する3つの異なった緩和時間が観測されても良いはずである。例えば2つの慣性主軸を持つベンゼンでは1psと1.5psの異方的な緩和時間が ^{13}C -NMRの測定により報告されている[32]。またチオフェン同族体と同じ対称性を持つベンゾニトリルではピコ秒領域のOHD-OKEシグナルの減衰に3.38 psと21.2 psの指数関数的減衰成分が観測されている[19]。今回の結果で配向緩和時間が一つしか得られなかった理由としては、チオフェン同族体がベンゼンやベンゾニトリルに比べその分子形状より異方性が小さいためではないかと考えられる。すなわち、各慣性軸回りの緩和時間の差は今回の実験精度で分離するよりも小さく、ひとつの配向緩和時間だけで良いフィッティングが得られたのではないと思われる。

4.4.2 サブピコ秒ダイナミクス

1 ps以下の短時間領域でのOHD-OKEシグナルの減衰は、振動的成分を含む非指数関数的緩和過程となっている。この非指数関数的な相関関数の減衰を取り扱うため、記憶効果を考慮した非Markov過程[1]として扱う必要がある。記憶効果は分子の自由回転が継続しているとしてモデル化されるためしばしば「慣性的」過程とも呼ばれている。相関関数の短時間域での指数関数からのズレを説明するためのパイオニア的試みとして、清水とGordonは分子の自由回転が分子間衝突に頻繁に妨げられるJ拡散およびM拡散モデルを導入した[3]。これは相互作用の弱いシクロヘキサンや四塩化炭素といった分子の対称軸回りの回転については比較的良い結果を与えるが、相互作用の強い、対称性の低い分子については自由回転という考えを適応するのが困難であり、良い結果を与えないことが知られている[3]。記憶効果をより広範に取り込む方法として森[33]により導かれた一般化Langevin方程式や久保[34]による線幅の解析が知られてい

る。しかし、これらの理論は非常に一般的であるため記憶関数の採り方に任意性があり、明確な物理的描像を与えるとは言いがたい。

このような解析的アプローチと異なるものとして、近年の計算技術と計算機の処理能力の進展により、分子間ダイナミクスについての分子動力学法によるシミュレーションが活発に行われるようになってきた。分子動力学法によるシミュレーションの結果、多くの系で角速度の時間相関関数は、初期の非常に速い減衰の後、負の凹みが生じることが報告されている[3]。この負の凹みは物理的には近接分子との衝突によって、分子の角速度が反転していると見ることができる。別の表現をすると、近接分子がつくる微視的ポテンシャルである「溶媒カゴ」の中での分子の揺動を示しているものともいえる。この「溶媒カゴ」モデルは、元来、溶媒-溶質系で用いられてきたものであるが、直感的にわかりやすく、この分野で広く用いられてきている。Lynden-Bellら[35]はこのモデルを、Gauss型の振動周波数分布を持つ「溶媒カゴ」の中の調和振動子集団といったモデルへと発展させている。

一方、OHD-OKE応答の数百 fs 領域に見られる、非振動的かつ非指数関数的減衰を、分子揺動だけで説明するのには困難がある。これら数百 fs 秒程度の寿命の減衰は四塩化炭素のような対称性が高く、相互作用の小さい分子においても観測される。最近の多くの論文ではこの数百 fs 秒程度の寿命の減衰を衝突誘起効果によるものと帰属している。一般に、衝突誘起効果は分子揺動とは異なる自由度の運動、即ち並進運動、に関係したものと考えられている。GeigerらによるCS₂についての分子動力学シミュレーションでは、分極率関数の2次の時間相関関数を並進運動へ投影したものは、実験的に衝突誘起と帰属されている成分の時間依存性と良い一致を示している[36]。これらのことより、サブピコ秒のダイナミクスを衝突誘起と分子揺動、即ち回転と並進の自由度に分けてモデル化することは合理的であると考えられる。今回の結果の解析に衝突誘起効果を表す式4.5と分子揺動を表す式4.4の2つの関数の和を用いた背景はここにある。

4.4.1節で述べたようにピコ秒領域での減衰から求まる配向緩和時間は、巨視的粘度と良い相関を示す。しかし、サブピコ秒領域のダイナミクスは、表4.1のFT-OHD-OKEスペクトルのフィッティング結果から推察されるように巨視的粘度とは相関がない。

これは、サブピコ秒のダイナミクスが統計的平均が十分成り立った巨視的物性に依存するのではなく、「溶媒カゴ」といった分子をとりまく微視的なポテンシャルに強く支配されていることを反映しているためと考えられる。今回チオフェン同族体で見られたこの様な傾向は、 CS_2 など他の化合物での結果と同様であった。チオフェン同族体間での分子揺動の成分の相違に注目すると、フランとセレノフェンの揺動の中心周波数 $\bar{\nu}_1$ はどちらも約 78 cm^{-1} とほぼ同じであるのに対してチオフェンのそれは 65 cm^{-1} とやや低周波数側にあった。またその周波数分布 $\Delta\bar{\nu}$ も約 100 cm^{-1} と他の2つの同族体に比べ 15 cm^{-1} ほど広がっている。式4.4の背景にある、揺動を不均一広がりを持った調和振動子の集団として捉えるモデルで考えると、この結果はチオフェンでは微視的なポテンシャル勾配の平均値が他の2つの同族体に比べ少し小さく、そして個々の微視的なポテンシャル勾配の不均一性も大きいことを示している。McMorrowらはアルカン溶媒に溶かした CS_2 の揺動の中心周波数が稀薄化により低くなることを観測し、 CS_2 を取り囲む分子が相互作用の弱いアルカン分子に置換されることで、分子が感じるポテンシャル勾配がなだらかになっていると結論した[20, 24]。これを参考にして考えると、チオフェンは他の同族体に比べやや緩やかなポテンシャル勾配を持ち、その分子間相互作用が小さいことを意味するのではないかと考えられる。このサブピコ秒ダイナミクスの結果と分子間相互作用エネルギーとの相関については、4.4.3節で議論する。

分子揺動に比べて低周波数側に現れる衝突誘起相互作用については、今回BucaroとLitovizによって導入された式4.5の形の関数を用いて解析した。BucaroとLitovizは、ArやXeのRayleigh wingスペクトルを説明するために、球対称Lennard-Jonesポテンシャルを用いた孤立2体間衝突を仮定してこの関数を導出した[26]。式4.5の中のパラメーター α は、2体間の距離 r に対して分極率が $r^{-\alpha}$ の依存性を示すとの仮定に由来している。もう一つのパラメーター $\bar{\nu}_0$ は複雑な解析解に対する近似式のパラメーターとして導入されており、 $\bar{\nu}_0$ の物理的意味が不明瞭なことがこのモデル関数の問題点となっている。さらに、この関数は球対称ポテンシャルを仮定して導かれているので、対称性の低い分子についての適応性に理論的保証はない。しかしこれらの問題点にも係わらず、今回の結果を含め、この関数は対称性の低い分子についても測定データをよく再現している[8, 10, 19]。

次に、衝突誘起効果による成分と揺動による成分との振幅の大きさに注目してみると、チオフェン同族体では一般に衝突誘起効果による振幅の方が大きい傾向にある(図4.3)。特にセレノフェンではその傾向が顕著である。これに対し、これまでに報告されたベンゾニトリルやベンジルアルコール、純CS₂のFT-OHD-OKEスペクトルでは揺動効果の振幅が相対的に大きいことが知られている。チオフェン同族体と同様に衝突誘起効果が相対的に大きな場合は、McMorrowらによって報告された10~25%のCS₂/n-ペンタン溶液の結果に見られる[20]。彼らは、系を不均一分布した調和振動子集団と仮定し、一定と見なした振動の位相緩和速度と周波数との相対的な関係により、不足減衰振動(underdamped oscillation)、臨界減衰振動(critically-damped oscillation)、過減衰振動(overdamped oscillation)が現れると考えた。そしてこの考えに基づき、揺動部分は不足減衰振動、衝突誘起成分はカゴの中で臨界減衰振動もしくは過減衰振動によるものと説明した。彼らによると希釈による衝突誘起効果の振幅の増加は、希釈による微視的環境の変化に伴って不足減衰振動から臨界減衰振動、過減衰振動への再分配が起きるものと解釈される。彼らの考えは衝突誘起効果と分子揺動を調和振動子の位相緩和速度と振動周波数の関係で統一的に理解しようとする点では魅力的である。しかしながら、チオフェン同族体のようなCS₂と比べ相互作用の弱い分子系まで、振動の位相緩和が一定と見なして良いかどうかは疑問が残る。現状では、チオフェン同族体や、希釈CS₂溶液のように相互作用が小さく、ポテンシャルの勾配が緩やかな場合、並進自由度への分配が大きくなるということまでが指摘できよう。

この研究において使用したOHD-OKE法のような三次非線形光学分光法により得られる応答からは、揺動効果における振動の均一幅と不均一幅を一義的に分離することができない。最近、谷村とMukamelは五次の非線形光学応答過程では両者を独立に決定することができることを理論的に示した[37]。これに基づき、ごく最近Steffenら[38]や富永らは5パルスエコーの実験によりCS₂分子の五次非線形光学応答を測定し、特に富永らはCS₂の分子揺動の不均一幅を73 cm⁻¹と決定している[39]。チオフェン同族体の微視的環境の不均一性の詳細な理解のためには、このような五次非線形過程に関する研究が将来的に必要であると思われる。

4.4.3 分子間相互作用エネルギー

*ab initio*分子軌道計算および文献値を用いて得られたチオフエン同族体の分子間相互作用エネルギー（表 4.4）の結果によると、分散エネルギー U_{disp} が 10^{-21} J のオーダーで最も相互作用に重要であり、四重極子-四重極子相互作用がその後に続く（ $U_{qq} \approx 10^{-22}$ J）ことがわかった。また、双極子の関与した相互作用エネルギーは 10^{-23} J のオーダーを越えることはなかった。今回の計算で得られたチオフエン同族体の相互作用エネルギーの大きさは、Chang と Castner Jr. によって報告されたトルエンのそれとほぼ同じ程度である[19]。彼らの結果ではベンゾニトリルやベンジルアルコールといった極性基を有するベンゼン置換体では四重極子-四重極子相互作用が最も重要な相互作用エネルギーであった。

今回の結果では、全相互作用エネルギーの約 90% は U_{disp} からきており、その結果、全相互作用エネルギーはヘテロ原子の重原子置換に伴いわずかに増加している。分子間ダイナミクスは分子間の相互作用エネルギーで特徴付けされると考えられるが、残念ながら、この全相互作用エネルギーと表 4.1 に得られた分子間ダイナミクスの諸パラメーターの間に有意な相関は見出されなかった。特に、分子揺動の成分で見られたチオフエンの特異性を説明づけることはできなかった。今回の相互作用エネルギーの見積もりでは、3 体以上の多体間の相互作用を無視しており、今回の系のような凝縮系ではやはり無視できない影響を持っているのではないかと考えられる。今回の結果では四重極子が双極子よりも重要な役割を担っていることが示されたが、チオフエン同族体系についての分子間ダイナミクスを明らかにするためには、四重極子-四重極子相互作用を含む分子動力学シミュレーションが大きな助けになるものと期待される。

4.4.4 Fourier 変換 OHD-OKE スペクトルと Raman スペクトルとの比較

三次非線形応答の核成分は核運動に起因する分極率変化であるので、FT-OHD-OKE スペクトルは分極率応答関数のスペクトル密度を与える。一方、Raman 散乱は分極率の時間相関関数の Fourier 変換で与えられる。線形応答理論[1]が有効である限り、両者は同じものを観測していると考えられる。フェムト秒領域の OKE 応答が実測可能に

なって以来ここ数年、多くの論文で低周波数 Raman 散乱のデータを参考にしながらサブピコ秒の FT-OHD-OKE データが議論されてきた。しかし、両者を直接比較、同一性を吟味した例はまだ非常に少ない。木下らは CS_2 、ベンゼン、トルエン等の分子性液体について FT-OHD-OKE スペクトルと低周波数 Raman スペクトルの直接比較を行い、0 から 200 cm^{-1} までの領域で両者はほぼ一致していることを示した[25]。今回のチオフェン同族体についての結果も図 4.5 に示すように、FT-OHD-OKE スペクトルと低周波数 Raman スペクトルは、全体としてよく一致することがわかった。その一方、チオフェン、セレノフェンについては $0 \sim 20 \text{ cm}^{-1}$ の低周波数領域で両者の間に若干のズレが見られる。時間領域ではこの周波数に対応するのはピコ秒領域であり、この領域では OHD-OKE データの信頼性は高いことから、このズレは、低周波数領域での Raman スペクトルを得るための補正の困難さによるものと考えられる。一方、FT-OHD-OKE スペクトルは 150 cm^{-1} を越える領域については不確定さを伴う。この不確定さは測定時のレーザーパルスのパルス幅の揺らぎや、OHD-OKE データの測定と自己相関関数の測定との時間原点の揺らぎによるものである。FT-OHD-OKE と低周波数 Raman 散乱それぞれの結果の信頼性が高い周波数領域を考えた場合、それらは相補的であり、両スペクトルの一致とズレの検討結果から、今回の結果は相互に信頼性の高いものと結論できる。

4.5 まとめ

本章では、チオフェン同族体の三次非線形光学応答に含まれる核成分のダイナミクスを、時間領域および周波数領域の両方で解析し、その重原子置換による効果を調べた。まず、ピコ秒領域における OHD-OKE シグナルの長い減衰成分を配向緩和によるものと帰属し、その緩和時間が重原子置換に伴い最大 3 倍まで長くなることを見出した。分子を流体力学的な摩擦を受けながら回転する球体と見なす SED モデルによって、配向緩和時間と粘度との間には比例関係が予測されるが、得られた配向緩和時間と粘度の間には、絶対値としては異なるものの、良い直線関係が成立した。

一方、サブピコ秒のダイナミクスについてはFT-OHD-OKEスペクトルの虚数部を分子揺動と衝突誘起効果を現す2つの関数の和を用いて解析した。分子揺動のモデル関数には Gauss 型の反対称関数を用い、衝突誘起効果には2体間衝突に基づいた Bucaro と Litovitz の関数を用いた。得られたフィッティングパラメーターは巨視的な粘度とは相関を示さず、分子揺動と衝突誘起効果が主に近接分子により形成される微視的環境に支配されていることを示唆している。チオフェンは他の2つの同族体に比べやや低い揺動の中心周波数と広い周波数分布を持っており、他の同族体に比べやや緩やかな微視的ポテンシャル勾配と、大きな不均一広がりを持っているものと推定される。

分子間ダイナミクスと分子間相互作用エネルギーの関係を明らかにするため、*ab initio*分子軌道計算と文献値を用いて分子間相互作用エネルギーを見積もり、それと分子間ダイナミクスのフィッティングパラメーターとの相関を調べたが、有意な相関は見出されなかった。分子間相互作用エネルギーの見積もりの結果、チオフェン同族体分子では、分散エネルギーにあたる誘起双極子-誘起双極子相互作用が最も重要であり、それに次いで四重極子-四重極子相互作用が重要であることが示された。

さらに、FT-OHD-OKEスペクトルと、低周波数Ramanスペクトルの同一性および相互の信頼性を確かめるため、同じ同族体について低周波数Ramanスペクトルの測定を行い、両者を比較した。その結果、低周波数側を除き、両者はよく一致することが確認された。

分子性液体の核成分のダイナミクスは現象論的に配向緩和、分子揺動、衝突誘起効果のそれぞれの過程に大別されるが、統括的な描像は未だ確立されておらず、ダイナミクスと分子間相互作用の関係も明らかではない。本章における研究は三次非線形光学応答の核成分がどのようなダイナミクスを示し、さらにダイナミクスが分子間相互作用ひいては分子構造とどのような関係にあるかを理解することを目的として取り組んだものである。これまで述べてきたように高速非線形光学応答は分子間相互作用と密接に関係し、溶媒和のダイナミクスや液体構造論とも深く関係している。原理的にそのダイナミクスと分子間相互作用の関係、すなわち構造-応答特性相関を明らかにするためには、近年発展中の分子動力学シミュレーションや三次以上の高次非線形光学分光法の結果を含めた統一的な研究が今後必要である。

参考文献

1. 東健一, 長倉三郎, 緩和現象の化学 (岩波書店, 東京, 1973).
2. U. Balucani and M. Zoppi, *Dynamics of the liquid state* (Clarendon Press, Oxford, 1994).
3. D. Steele and J. Yarwood, *Spectroscopy and relaxation of molecular liquids*, Studies in physical and theoretical chemistry, Vol. 74 (Elsevier, Amsterdam, 1991).
4. D. McMorro, W.T. Lotshaw, and G.A. Kenney-Wallace, *IEEE J. Quantum. Electron.* QE-24 (1988) 443.
5. M. Cho, M. Du, N.F. Scherer, G.R. Fleming, and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 2410.
6. J.S. Friedman, M.C. Lee, and C.Y. She, *Chem. Phys. Lett.* 186 (1991) 161.
7. B. Hegemann and J. Jonas, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 2845.
8. T. Hattori and T. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 3332.
9. P. Vöhringer and N.F. Scherer, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 2684.
10. E.L. Quitevis and M. Neelakandan, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 10005.
11. P. Cong, Y.-J. Chang, and J.D. Simon, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 8613.
12. E.W. Castner, Jr., Y.-J. Chang, Y.C. Chu, and G.E. Walrafen, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 653.
13. S. Palese, L. Schilling, R.J.D. Miller, P.R. Staver, and W.T. Lotshaw, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6308.
14. S. Palese, S. Mukamel, R.J.D. Miller, and W.T. Lotshaw, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 10380.
15. Y.-J. Chang and E.W. Castner, Jr., *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 7289.
16. Y. Tominaga and S. Miyoshi Takeuchi, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 7377.
17. Y. Wang and Y. Tominaga, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 1.

18. Y.-J. Chang and E.W. Castner, Jr., *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 113.
19. Y.-J. Chang and E.W. Castner, Jr., *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3330.
20. D. McMorro, N. Thantu, J.S. Melinger, S.K. Kim, and W.T. Lotshaw, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 10389.
21. S. Ruhman, B. Kohler, A.G. Joly, and K.A. Nelson, *Chem. Phys. Lett.* 141 (1987) 16.
22. S. Ruhman and K.A. Nelson, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 859.
23. B. Kohler and K.A. Nelson, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 6532.
24. C. Kalpouzos, D. McMorro, W.T. Lotshaw, and G.A. Kenney-Wallace, *Chem. Phys. Lett.* 150 (1988) 138.
25. S. Kinoshita, Y. Kai, M. Yamaguchi, and T. Yagi, *Chem. Phys. Lett.* 236 (1995) 259.
26. J.A. Bucaro and T.A. Litovitz, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 3846.
27. K.E. Gubbins, C.G. Gray, and J.R.S. Machado, *Mol. Phys.* 42 (1981) 817.
28. F. Fringuelli, G. Marino, and A. Taticchi, *Adv. Heterocycl. Chem.* 21 (1977) 119.
29. H. Fröhlich, 誘電体論, 永宮健夫, 中井祥夫 共訳 (吉岡書店, 京都, 1960).
30. 井川駿一, "液体・溶液中の分子運動—分子の振動・回転を通じて液体をみる", 溶液の分子論的描像, 化学総説 No.25 (学会出版センター, 東京, 1995) p. 101.
31. J. Etchepare, G. Grillon, I. Thomazeau, A. Migus, and A. Antonetti, *J. Opt. Soc. Am. B.* 2 (1985) 649.
32. A. Dölle, M.A. Suhm, and H. Weingärtner, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 3361.
33. H. Mori, *Prog. Theor. Phys.* 33 (1965) 423.
34. R. Kubo, *Fluctuation, relaxation and resonance in magnetic systems*, D. ter Harr ed. (Oliver and Boyd, Edinburgh, 1962).

- 35. R.M. Lynden-Bell and W.A. Steele, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 6514.
- 36. L.C. Geiger and B.M. Ladanyi, *Chem. Phys. Lett.* 159 (1989) 413.
- 37. Y. Tanimura and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 9496.
- 38. T. Steffen and K. Duppen, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 1224.
- 39. K. Tominaga and K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 4419.

5 チオフェン／四塩化炭素 2 成分系の三次非線形光学応答

5.1 緒言

これまで、第3章と第4章において、チオフェン同族体のヘテロ原子の重原子置換による高速三次非線形光学応答への影響を調べてきた。本章では、これまでの1成分系から、2成分系へと移り、溶媒との混合がチオフェンの高速三次非線形光学応答に及ぼす影響を調べる。2成分系を調べる目的は、溶媒-溶質分子間の相互作用が高速三次非線形応答の電子成分、核成分に与える影響を明らかにすることである。これは非線形感受率測定でしばしば用いられる内部参照法[1]の有効性の問題にも係わってくる。内部参照法とは、測定対象分子を非線形感受率が既知である溶媒に溶かした溶液を用い、その濃度変化から測定対象分子の非線形感受率の大きさと符号を決定する方法である。例えば、溶媒と溶質の非線形感受率の符号が反対の場合、混合によって溶液全体としての非線形感受率は減少するのでモル分率に対して極小値を持つが、同符号同士では極小値は持たない。この極小値の有無と勾配から非線形感受率の符号と大きさを決定できる。これはヘテロダイン検出を用いることが技術上難しいDFWM法での非線形感受率の符号決定法として用いられている。しかし、この方法は混合によって溶媒、溶質分子それぞれの第二超分極率が変化しないことが前提となっている。

2成分系でのOHD-OKEシグナルの核成分のダイナミクスについては、これまでCS₂/アルカン系[2, 3]やホルムアミド/アセトニトリル、ホルムアミド/水系[4]などが調べられてきている。CS₂/アルカン系では、用いたアルカンの種類に係わらず、不活性なアルカン分子の増加によって、CS₂の分子揺動の振動数が低下するが、配向緩和の緩和時間は用いたアルカンの巨視的な粘度に対応して増加または減少することが知られている。ホルムアミド/アセトニトリル、ホルムアミド/水系などでは、溶媒との水素結合の有無が、分子揺動や配向緩和の挙動の差として現れていることが報告されている。

本章では、チオフェンと四塩化炭素の2成分溶液のOHD-OKE応答を種々の濃度において測定した結果について述べる。四塩化炭素はOHD-OKEシグナルの強度標準と

して用いてきた物質で、その三次非線形感受率の符号、大きさおよびダイナミクスについては既知の物質である。濃度変化がOHD-OKEシグナルのピーク強度ならびに分子配向の緩和時間に及ぼす影響を調べ、その結果見出されたチオフェン濃度に対する特異的な緩和時間の変化について、溶媒-溶質間の錯体形成と関連づけて議論する。

5.2 実験

OHD-OKEシグナルの測定は第2章で述べた装置を用いて行った。用いた波長は750 nmでパルス幅は110 fsである。測定は全て温度 296 ± 0.5 K、湿度 30 ~ 40 % の恒温恒湿環境下で行った。試料として用いたチオフェンは3.2.3節で述べた方法で精製した。四塩化炭素はスペクトル溶媒（関東化学, Uvasol）をそのまま用いた。

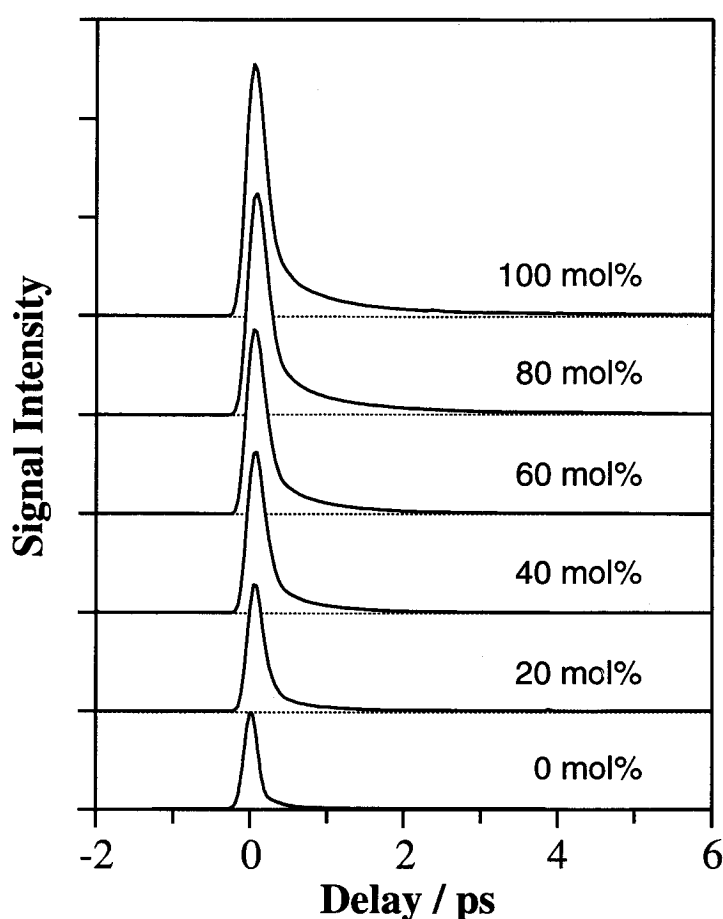


図 5.1 チオフェン／四塩化炭素 2 成分系の OHD-OKE 応答. 上から順にチオフェンモル濃度 100 %, 80 %, 60 %, 40 %, 20 %, 0 % (純四塩化炭素). 縦軸は純四塩化炭素のピーク強度を 1 目盛として表示.

5.3 結果および考察

5.3.1 チオフェン／四塩化炭素溶液の OHD-OKE 応答

図 5.1 に 100 mol% から 0 mol% までの種々のモル濃度のチオフェン／四塩化炭素溶液の OHD-OKE シグナルを示す．図の縦軸の 1 目盛りは純四塩化炭素（チオフェン濃度 0 mol%）のピーク強度にとってある．得られた純チオフェンの応答はピーク強度が 15% 程大きいことを除いて，第 3 章での測定結果と一致している．図 3.1，図 3.2 の結果に比べ，チオフェンのシグナル強度がわずかに大きい理由は，この実験で用いたパルス幅(110 fs)が第 3 章の同じ波長のもの(90 fs)より若干長いために核成分の寄与が増加したことによるものと考えられる．各応答のシグナル強度は，ほぼ同じ形状を保ったまま，希釈に伴いその強度は減少している．遅延時間ゼロの溶液のシグナル強度は，それぞれ遅延時間ゼロでの純チオフェンおよび純四塩化炭素のシグナル強度とモル分率 x を用いた式，

$$I_{\text{solution}} = x I_{\text{thiophene}} + (1 - x) I_{\text{CCl}_4} \quad (5.1)$$

で比較的良好に合っている（図 5.2）．遅延時間ゼロでのシグナル強度は第 3 章で述べた

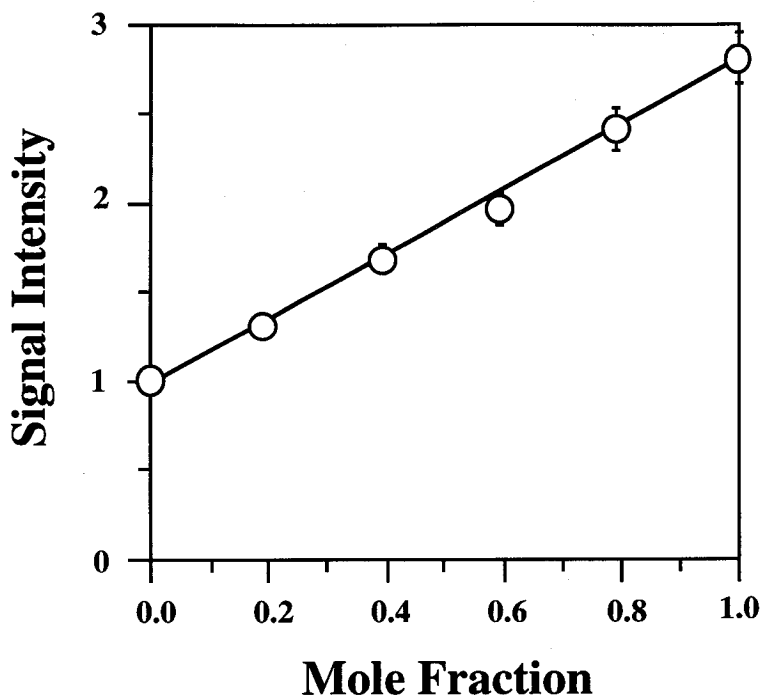


図 5.2 チオフェン／四塩化炭素 2 成分系の遅延時間ゼロでの OHD-OKE シグナル強度．純四塩化炭素のシグナル強度を 1 として表示．

ように核成分の寄与が含まれているが、その多くは電子成分によるものである。式5.1が成立することは基本的に内部参照法が有効であることを示しており、溶媒-溶質間の相互作用が第二超分極率に与える影響は小さいと考えられる。

第4章で見てきたように、サブピコ秒以後の減衰成分は核成分によるものである。図5.1から、この核成分も希釈とともにその強度が小さくなっていることがわかる。希釈による核成分のダイナミクスの変化を調べるため、OHD-OKE応答を片対数プロットしたものが、図5.3である。図5.3では70 mol%での測定結果も同時に示している。ピコ秒領域でのOHD-OKEシグナルの減衰は、4.4.1節で述べたように、主に配向緩和に

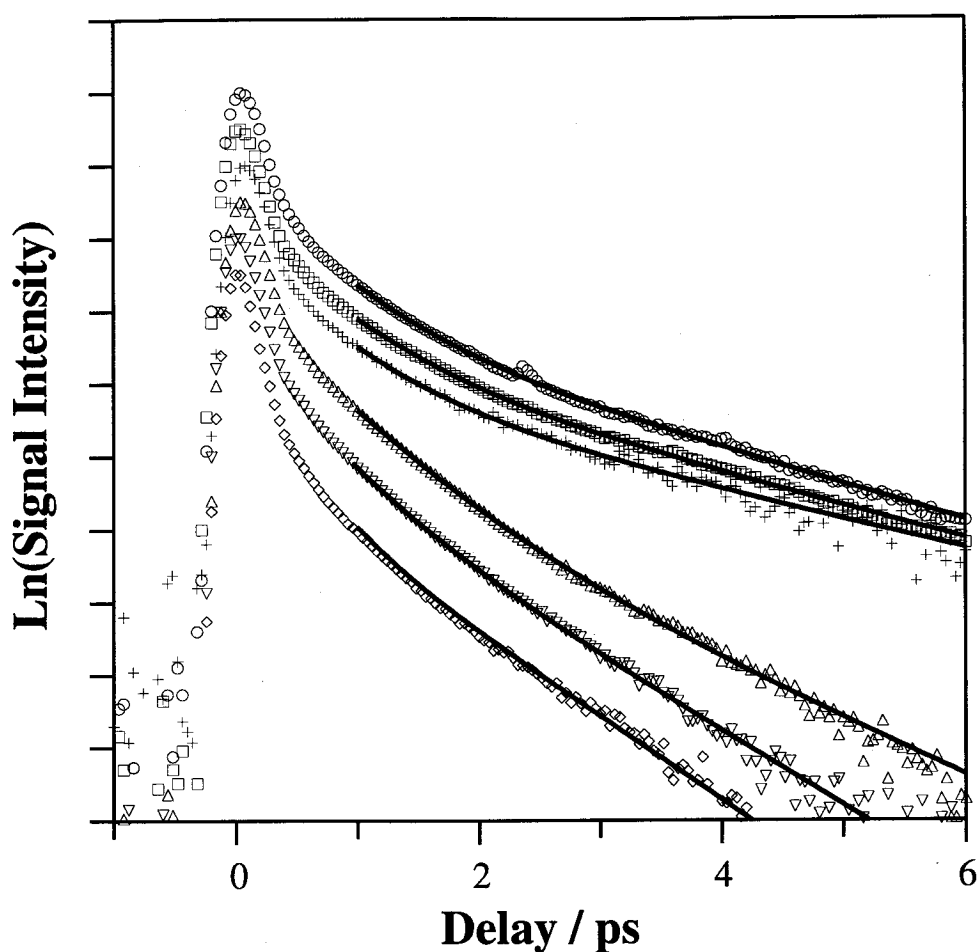


図 5.3 チオフェン／四塩化炭素 2 成分系のOHD-OKE応答と 2 成分指数関数フィット (実線). チオフェンのモル分率は上から下へ順に100% (○), 80%(□), 70%(+), 60%(△), 40%(▽), 20%(◇).

よるものと考えられるが、この成分は希釈に伴いその挙動が大きく変化している。分子揺動などのサブピコ秒の分子間ダイナミクスの影響を考え、1ピコ秒以後の応答について2成分の指数関数

$$h(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (5.2)$$

を用いてカーブフィッティングを行ったところ、図5.3中の実線に示すように実測値を良く再現することができた。得られたフィッティングパラメーターを表5.1に示す。表5.1の結果から、長い緩和時間 τ_1 は、始めは希釈とともに長くなるが、チオフェン濃度が70 mol%未満になるとその値が急に小さくなることがわかった。一方、短い緩和時間 τ_2 ではそのような急激な変化は見られなかった。

配向緩和は、4.4.1節で述べたように、SEDモデルに基づく式4.11と定性的に一致することが知られている。CS₂/n-ペンタンやCS₂/テトラデカンなどの2成分系では定性的にSEDモデルで説明でき、希釈に伴って徐々に緩和時間が変化することが報告されている[2]。四塩化炭素の粘度は0.97 mPa・s（温度293 K，文献値）で、チオフェ

表5.1 チオフェン／四塩化炭素2成分溶液のOHD-OKEシグナルの減衰の2成分指数関数解析で得られた緩和時間

チオフェン濃度	τ_1 / ps*	τ_2 / ps*
100 mol%（純チオフェン）	2.04 ± 0.04	0.53 ± 0.02
80 mol%	2.22 ± 0.03	0.57 ± 0.01
70 mol%	2.48 ± 0.12	0.56 ± 0.04
60 mol%	1.30 ± 0.04	0.57 ± 0.01
40 mol%	0.99 ± 0.02	0.43 ± 0.02
20 mol%	0.88 ± 0.03	0.30 ± 0.05

*測定温度296K.

表5.2 チオフェン／クロロホルム 2 成分系のRayleigh wing散乱の測定による配向緩和時間

試料	τ / ps [*]
純チオフェン	1.3
チオフェン-クロロホルム (2:1)	1.7
チオフェン-クロロホルム (1:1)	2.3
チオフェン-クロロホルム (1:2)	2.0
純クロロホルム	1.8

^{*}参考文献5より．測定温度301K.

ンの同温度での粘度0.63 mPa・sに比べて若干高い程度であり，これらの粘度だけでは70 mol% のデータで見られるような緩和時間の増加を説明できない．2 成分系溶液の配向緩和時間における，同様な特定濃度での増加については，チオフェン／クロロホルム溶液での報告例が知られている（表5.2）．これはRayleigh wingスペクトルの線幅解析によって得られたもので，チオフェンとクロロホルムが1:1の時に配向緩和時間は特異的な増大を示す．この配向緩和時間の増大は，チオフェン／クロロホルム間の水素結合による錯体形成のためと考えられている[5]．今回の場合，四塩化炭素は水素結合サイトを持たない点がクロロホルムとは異なるが，何らかの錯体形成による分子間相互作用の増加に伴って70 mol%での緩和時間の増大が生じたのではないかと考えられる．可能性としては，チオフェン／四塩化炭素間の電荷移動錯体の形成が挙げられる．チオフェン／四塩化炭素間の電荷移動錯体形成についての報文はこれまで無いものの，紫外光照射による四塩化炭素のチオフェンへの付加反応における中間状態として仮定されており[6]，電荷移動錯体形成の可能性は十分にあると考えられる．

5.3.2 チオフェン／四塩化炭素溶液の紫外可視吸収スペクトル

チオフェン／四塩化炭素間の電荷移動錯体形成の仮説を裏付けるため，紫外可視吸

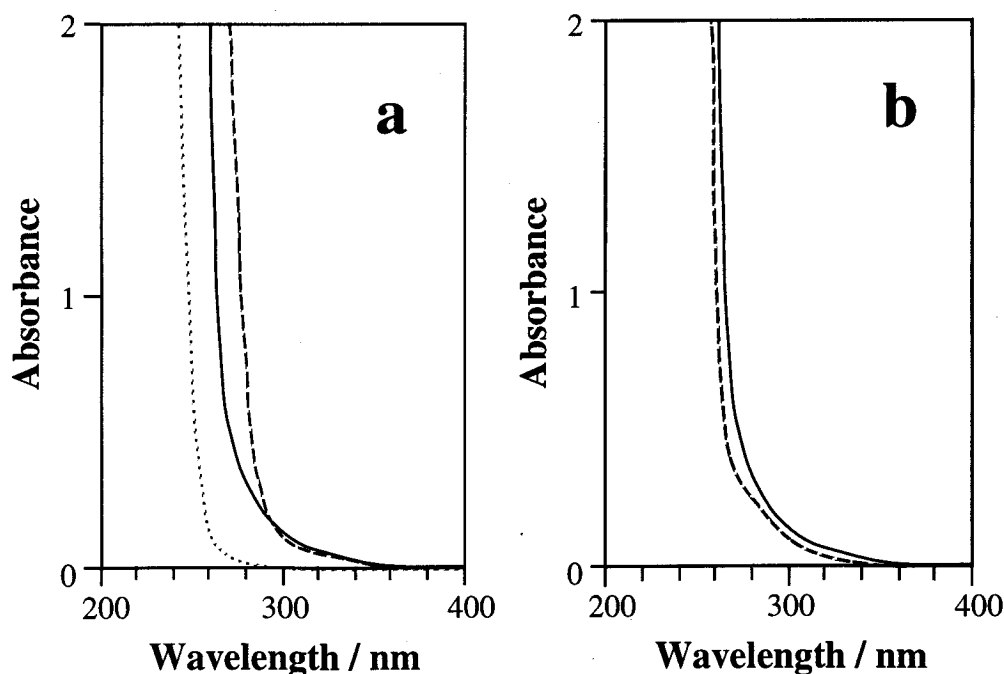


図 5.4 (a) 純チオフエン (—), チオフエン 70 mol% / 四塩化炭素 (---), 純四塩化炭素 (···) の紫外吸収スペクトル. (b) 純チオフエン (—) とチオフエン 70 mol% / シクロヘキサン (---) の紫外吸収スペクトル.

収スペクトルの測定を行った. 図 5.4a に純チオフエン, チオフエン (70 mol%) / 四塩化炭素溶液および純四塩化炭素の吸収端のスペクトル形状を示す. 吸収ピークそのものは吸光度が高すぎるために測定できなかったが, 70 mol% 溶液の吸収端は純四塩化炭素はもとより, 純チオフエンよりも長波長であり, 新たな吸収帯の発生を示唆している. チオフエンとの相互作用が殆ど無いと考えられるシクロヘキサン溶液の場合は, 図 5.4b に示すように, 同モル分率においてもこの様な吸収端の長波長化は認められなかった. このことから, チオフエン / 四塩化炭素間に電荷移動錯体が形成され, そのために新たな吸収帯が発生したものと考えられる.

混合によって新たな吸収帯が発生していると考えられる波長 280 nm と, 殆ど変化の見られない波長 300 nm の 2 波長において, 吸光度をチオフエン濃度に対してプロットしたものが図 5.5 である. 波長 300 nm における吸光度はチオフエンのモル分率の増加に従い単調に増加するだけであるが, 波長 280 nm における吸光度は 70 mol% 付近に極

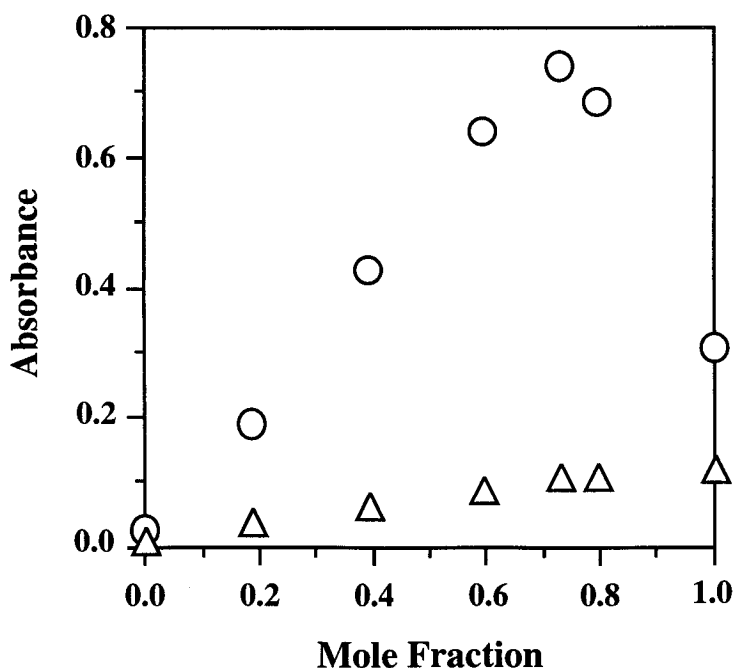


図 5.5 チオフェン／四塩化炭素 2 成分系でのチオフェンのモル分率に対する吸光度の変化. (○) 波長 280 nm, (△) 波長 300 nm.

大値を持ち、このモル分率は OHD-OKE 応答の回転緩和時間が極大値を持つモル分率と一致する。以上のことよりチオフェン／四塩化炭素間に電荷移動錯体が形成されることで、回転緩和時間が特定のモル分率で長くなったものと考えられる。モル分率が 70 mol% で極大値を持つことから、このチオフェン／四塩化炭素間の電荷移動錯体は、1:1 錯体が主体とはなっておらず、チオフェン 2 分子に対して四塩化炭素 1 分子の 2:1 錯体を中心とする構造と推定される。

5.4 まとめ

本章ではチオフェン／四塩化炭素 2 成分系の三次非線形光学応答について、チオフェン濃度に対するピーク強度の変化ならびに配向緩和時間の変化について調べた。シグナルのピーク強度は、チオフェンのモル分率に従いほぼ線形に変化する一方、数

ピコ秒以後の主たる減衰成分である配向緩和の緩和時間はチオフェン濃度 70 mol% で極大値を持った。一方、紫外可視吸収スペクトルの測定により、チオフェンと四塩化炭素の混合によって新たな吸収帯の出現が認められ、その吸光度はやはりチオフェン濃度 70 mol% で極大値を持った。これらのことから、チオフェン／四塩化炭素間の電荷移動錯体形成が示唆され、その影響ために回転緩和時間が長くなったものと考えられる。

また、シグナルのピーク強度は、チオフェンのモル分率に従いほぼ線形に変化することから、錯体形成によって電子状態が変化していると期待されるにも係わらず、ピーク強度の大部分を占める電子応答は、錯体形成によって殆ど影響を受けていないものと結論される。このことは、5.1 節で述べた内部参照法が有効と見なせる場合でも、そのダイナミクスの解釈については十分注意を要することを示している。

参考文献

1. P.N. Prasad and D.J. Williams, *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers* (John Wiley & Sons, New York, 1991) p. 218.
2. C. Kalpouzos, D. McMorro, W.T. Lotshaw, and G.A. Kenney-Wallace, *Chem. Phys. Lett.* 150 (1988) 138.
3. D. McMorro, N. Thantu, J.S. Melinger, S.K. Kim, and W.T. Lotshaw, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 10389.
4. Y.-J. Chang and E.W. Castner, Jr., *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 113.
5. E.V. Sagitova, F.Kh. Tukhavatullin, and A.K. Atakhodzhaev, *Opt. Spectros. (Engl. Transl.)* 26 (1969) 41.
6. T. Akiyama, O. Ikarashi, K. Iwasaki, and A. Sugimori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1975) 914.

6 色素ドープ球形ポリマー微粒子のレーザー発振

6.1 緒言

これまで、第3章から第5章までにおいて、励起波長において吸収のない非共鳴領域の高速三次非線形光学応答と分子の電子状態との関係を調べてきた。非共鳴領域の三次非線形光学応答は、仮想遷移に基づいているためフェムト秒からピコ秒と極めて高速な非線形光応答過程である一方、仮想遷移の低い遷移確率のために応答強度が相対的に小さいことはこれまで述べてきた通りである。これに対し、実励起を用いた非線形光応答過程は、高い遷移確率から大きな応答強度が期待されるが、実励起に伴って生成した励起状態の寿命は通常ナノ秒のオーダーであり、全体としてその応答速度は遅いと考えられる。しかし、レーザー発振のように誘導放出過程を利用することで、比較的高速な非線形光応答過程が可能となる。本章およびそれに続く第7章ではマイクロメートルサイズの球形微粒子における高速非線形光応答過程として、色素ドープ微粒子のレーザー発振現象を捉え、そのレーザー発振と色素の電子状態との関連について調べる。

球形の微粒子は、その屈折率が周囲の媒体よりも大きい場合、whispering gallery モード共振と呼ばれる光共振を起こすことが知られている[1]。この光共振は、共振モードによっては 10^8 にも達するQ値を持ち、通常のFabry-Perot共振器に比べて、高い効率で光を共振器内に閉じこめることができる。このため、球形微粒子を共振器として用いることで、通常では高効率のフィードバックや高い光強度を必要とするレーザー発振など、種々の光物理化学現象や非線形光学現象を容易に起こすことができるものと期待される。

マイクロメートルサイズの球形微粒子におけるレーザー発振は、空気中を自由落下する色素溶液の液滴を用いてTzengらによって初めて確認された[2]。それ以後自由落下[3]あるいは電磁氣的に浮遊[4]させた色素含有液滴を対象にして、その特性が調べられてきている。これに対し、色素をドープしたポリマー微粒子でのレーザー発振が確

認され[5], さらに, その微粒子を発振させたまま光トラッピングで自由に位置制御ができるようになったことで[6], 局所分光光源や, 近接場を利用した光プローブといった新しい光デバイスとしての可能性が拓けつつある[7].

このような, 微粒子のレーザー発振の光応答性を考える場合, その発振の時間特性を知ることが重要になってくる. マイクロメートルサイズの微粒子では共振を起こすために光が共振器を1周する時間は極めて短くて済むことが期待される. 例えば直径 $20\text{ }\mu\text{m}$ のPMMA 微粒子の場合, 光が微粒子内部を一周するのに 310 fs しか要しない. このことは, 微粒子からのレーザー発光がピコ秒程度の短パルスになりうることを意味している. しかし, これまでその発振ダイナミクスについての研究例は少なく, ナノ秒レーザーを用いて数ナノ秒の発光が報告されているだけである[5]. 本章では, ピコ秒レーザーパルスを励起光として用いて, 微粒子のレーザー発振のピコ秒領域での高速時間応答性を調べ, そのダイナミクスと色素の電子状態との関係を明らかにする. また, その結果を用い, 新たに導入した色素の電子状態を第2の光で制御することによって, 微粒子のレーザー発振が受ける影響についても調べる. これは, 新しく導入した色素の過渡吸収によりレーザー発振のダイナミクスおよびその強度を光制御する可能性を検討するものである.

6.2 高速レーザー発振ダイナミクス

6.2.1 実験

a. 色素ドーブポリマー微粒子の作製

ポリマー微粒子へのレーザー色素のドーブは以下の手順で行った. 粒径 $5\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 程度の球形ポリメタクリル酸メチル(PMMA)微粒子 (綜研化学, MP-2700M) 170 mg を所定の濃度の色素溶液 10 ml に加え, 15 時間浸漬・攪拌する. 色素にはローダミンB (RhB)を用い, 溶媒にはエタノールを用いた. 浸漬後, この分散溶液を孔径 $10\text{ }\mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製メンブレンフィルターで濾過し, フィルターに

残った微粒子をエタノールと蒸留水で洗浄することで、ピンク色に着色した色素ドー
プ微粒子が得られる。これを蒸留水に分散させて実験に使用した。この方法によって
得られた微粒子中の色素濃度を紫外可視吸収測定によって調べたところ、母液となる
エタノール溶液の色素濃度にほぼ等しかった。

b. 顕微分光システム

単一の微粒子からのレーザー発振光のスペクトル、およびその時間プロファイルの
測定には、レーザー捕捉装置を備えた顕微分光システムを用いた。そのブロック図を
図6.1に示す。レーザー捕捉は対象とする微粒子1個を基板から引き離し、非接触の状
態で分光計測をする目的で使用した。これにより、微粒子の周囲を等方的に水で囲み、
等方性を仮定した球形微粒子の光散乱理論であるMie理論に近い状態で測定が可能と

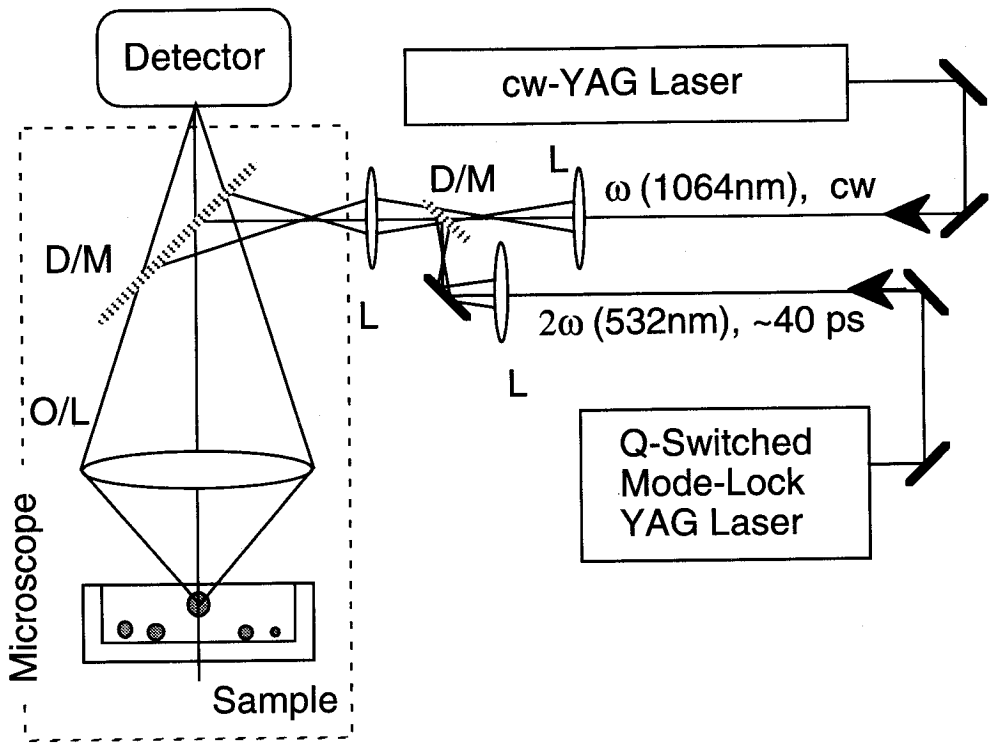


図 6.1 実験に用いた顕微分光システムのブロック図。D/M: ダイクロイックミラー、O/L: 対物レンズ、L: レンズ。

なる。レーザー捕捉の光源には連続波(cw)YAGレーザー (Spectron, SL902T) を用いた。このレーザーの基本波(1064 nm)を正立型の光学顕微鏡に導き、倍率 100 倍の対物レンズ(NA 1.3)で約 $1\text{ }\mu\text{m}$ のスポット径に集光する。純水中に分散された微粒子は、この集光位置に捕捉される。標準的なレーザー捕捉のパワーは顕微鏡下で 280 mW とした。レーザー捕捉の力は熱によるブラウン運動の力よりも格段に強く、計算上水中でのブラウン運動による揺らぎは数nmオーダーにまで抑制されていると考えられる[7]。

捕捉された微粒子に、Qスイッチ・モードロックYAGレーザー (Continuum, YG501-10) の第二高調波パルス (波長 532 nm, 繰り返し周波数 10 Hz) を同軸で照射し、微粒子中の色素を励起する。微粒子全体が均一に励起されるように、微粒子の捕捉位置での照射直径を $60\text{ }\mu\text{m}$ 以上とした。なお、用いた第二高調波パルスの半値全幅(fwhm)は約 40 ps であり、励起光の強度はアブレーションにより微粒子が損傷を受けない強度に設定した。特に断りのない場合、用いた励起光強度は $18\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{pulse}^{-1}$ である。

微粒子からの発光は対物レンズで集められ、ダイクロイックミラーを経て検出器へと導かれる。スペクトル測定には、マルチチャンネルプレート/フォトダイオードアレイ付き分光器 (McPherson 2030, 波長分解能 0.4 nm) を用いた。また、発光の時間プロファイルの測定を行うには、上記分光器の代わりにストリークカメラ (浜松ホトニクス C4334) を用いた。ストリークカメラの時間分解能は 10ps であり、波長および時間分解測定を行う場合にはストリークカメラの入射スリットの前に波長分解能 1.5 nm の分光器を取り付けた。

6.2.2 レーザー発振光のスペクトルと時間プロファイル

a. 色素ドーブ球形微粒子からのレーザー発振光

レーザー発振している RhB ドーブ PMMA 微粒子の顕微鏡写真を図 6.2 に示す。画面中央にレーザー捕捉された微粒子が、波長 532 nm の励起光の照射によって光っている。特に、微粒子と水の境界がリング状に強く発光している。後に示すように、このリング状の発光が微粒子の形成する微小球形共振器からのレーザー発振光である。通常の

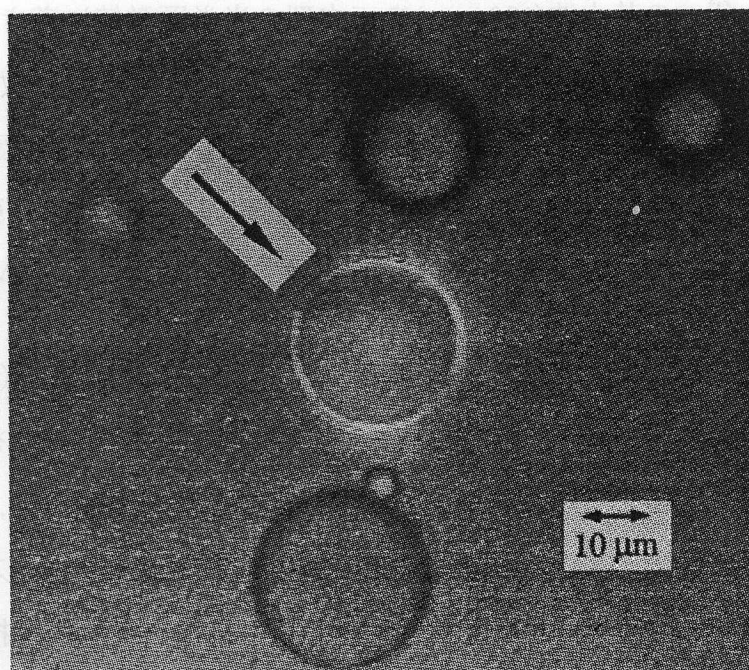


図 6.2 ローダミンBドーピングPMMA 微粒子の光学顕微鏡写真．画面中央にレーザー捕捉された微粒子がレーザー発振している．

Fabry-Perot 共振器では反射率の低いミラー（アウトプットカップラー）からレーザー光が取り出されるが，微小球形共振器の場合，微粒子表面を取り囲むエバネッセント場から漏れ出た光が接線方向に放出される．このために微粒子の輪郭のみが強く発光することになる．

次に，このレーザー発振光のスペクトルを示す．図 6.3 は色素濃度 0.01 M，粒径 26 μm の微粒子の輪郭部分から得られた発光スペクトルである．励起光強度が低いときは（図 6.3a），RhB の蛍光と帰属されるなめらかなスペクトルが観測される．しかし，励起光強度を上げると，蛍光スペクトル以外に 600 nm 付近に数本の鋭いピークが現れる（図 6.3b）．励起光強度をさらに上げることによって，蛍光強度の増加に比べてピークの強度は一層増加するとともに，より多数のピークが見られるようになる（図 6.3c）．またこの時，強いピークの脇に小さなピークが現れてくる．これらのピークは Mie 理論から得られる whispering gallery モードと考えられる．whispering gallery モードには微

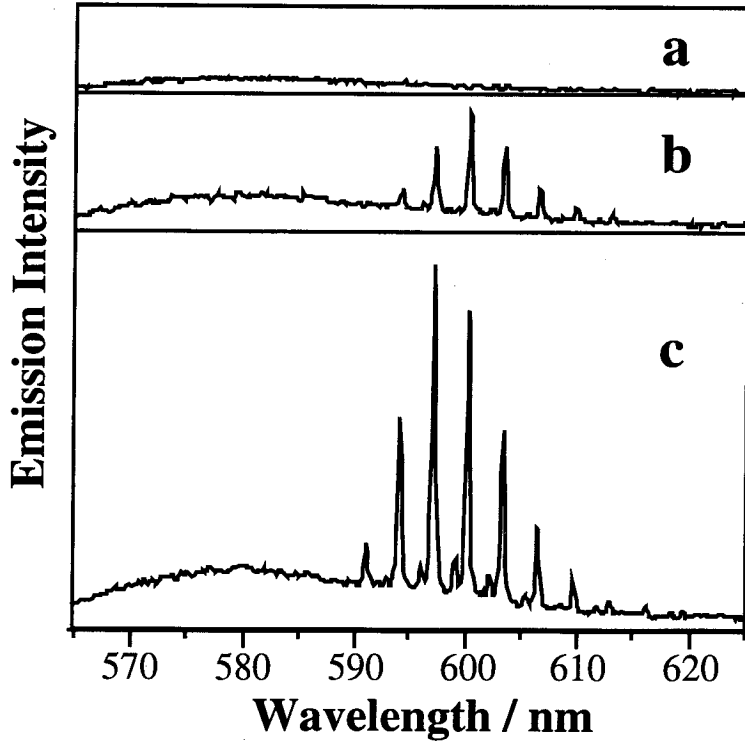


図 6.3 ローダミンBドープPMMA微粒子($26\mu\text{m}$)の輪郭部からの発光スペクトル. 励起光強度: (a) 1.1 , (b) 3.0 , (c) $9.7\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{pulse}^{-1}$. ローダミンB濃度 $1\times 10^{-2}\text{ M}$.

粒子と媒体の界面に平行,あるいは直交する電場成分を持った2つの偏光モード,すなわちTEおよびTMモードがあり,さらに同じ偏光モードにもモード次数とモード番号の異なった多くのモードが存在する[1]. Mie理論から,同じモード次数でモード番号が異なるモード間の波長間隔は近似的に,

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{\pi n_2 d} \frac{\tan^{-1}\left[\left(n_1/n_2\right)^2 - 1\right]^{\frac{1}{2}}}{\left[\left(n_1/n_2\right)^2 - 1\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (6.1)$$

と与えられる[7]. ここで n_1 , n_2 はそれぞれ微粒子内部と周囲媒体の屈折率であり, d は微粒子の直径, λ は波長である. 図 6.3 の測定条件を式 6.1 に代入すると, 3.06 nm を得る. 一方, 図 6.3 の強いピーク間の間隔は, 3.1 nm であり, 両者は非常によく一致している.

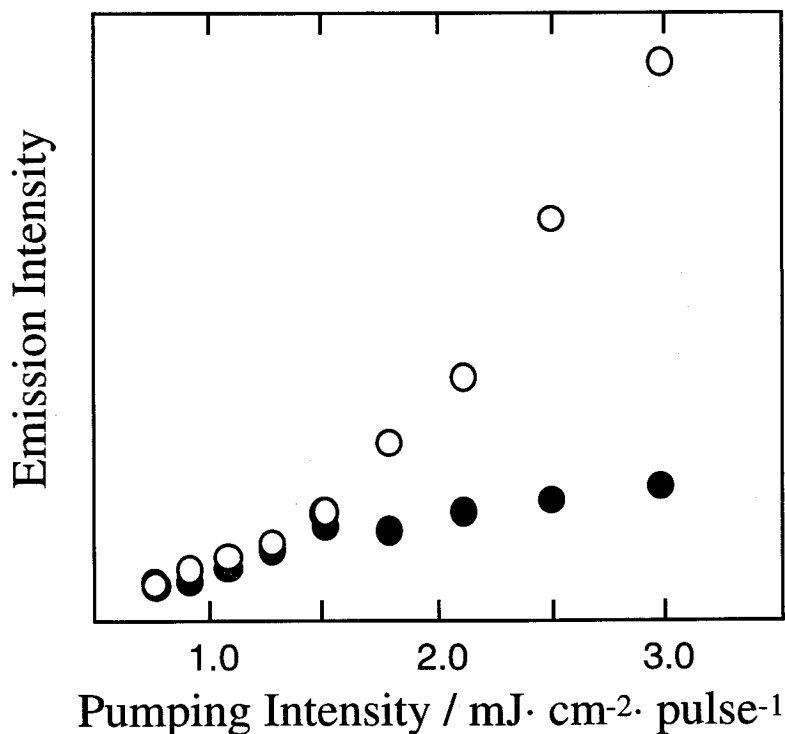


図 6.4 図6.3と同じ微粒子からの発光スペクトル強度の励起光強度依存性. 共振ピークの波長 (600.4 nm ; ○) とピーク外の波長 (577.9 nm; ●) でのプロット.

図 6.4 に, 同じ微粒子について, 発光の励起光強度依存性を共振ピークの波長(600.4 nm)と, ピーク外の波長(577.9 nm)でプロットした結果を示す. $1.5 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{pulse}^{-1}$ 以下の励起光強度では, 両波長における発光強度はほぼ同じ強度であるのに対し, $1.5 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{pulse}^{-1}$ を越えると, 共振ピークの波長では傾きが変化して急速に増加する. 一方, 蛍光と考えられるピーク外の波長ではそのままの傾きで発光強度が増加している. この共振ピークの発光強度における励起光強度依存性の非線形的な挙動から, これらのピークの発光はレーザー発振光であり, この微粒子の発振の閾値は $1.5 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{pulse}^{-1}$ であることがわかる.

b. レーザー発振ダイナミクスの励起光強度依存性

種々の励起光強度における, 微粒子からの発光の時間プロファイルを図 6.5 に示す.

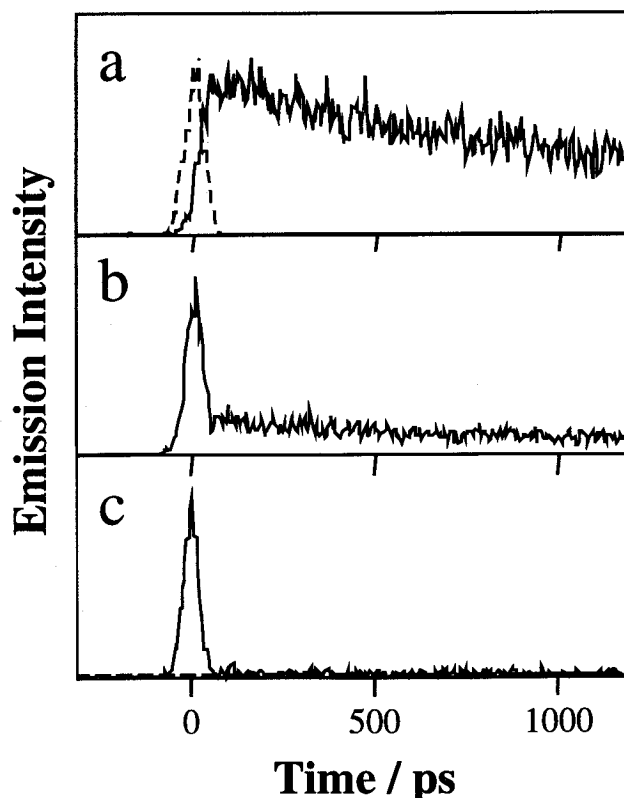


図 6.5 ロードミンB ドープPMMA 微粒子($21\ \mu\text{m}$)からの発光 (実線) と励起光レーザーパルス (破線) の時間プロファイル. 励起光強度 : (a) 4, (b) 8, (c) $16\ \text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{pulse}^{-1}$. ロードミンB 濃度 $2 \times 10^{-2}\ \text{M}$. 縦軸強度は全て最大値で規格化してある.

低い励起光強度の場合, ナノ秒まで続く長い発光のみが観測される (図 6.5a). この長い発光は寿命 $3.3\ \text{ns}$ の指数関数的減衰を示し, 同濃度の RhB をドープした PMMA フィルムでの RhB の蛍光減衰寿命と一致した. 励起光強度を高くすると (図 6.5b) 励起光パルス (図 6.5a 中の破線) とほぼ同じパルス幅を持つパルス状発光が時間原点付近に現れる. さらに励起光強度を高くするとそのパルス状発光の強度は, 蛍光強度に比べ著しく増加する (図 6.5c). 励起光カットフィルターを増減してもこのパルス状発光の強度は変化せず, このパルス状発光が励起パルスの散乱光でないことが確認された. これらのことから, このパルス状発光は微粒子からのレーザー発振光であると結論される. このレーザー発振光のパルス幅 (fwhm) は $40\ \text{ps}$ と求まり, 励起光パルスとほぼ同じ極めて短いパルス幅を持つ発振光が得られた.

6.2.3 レーザー発振ダイナミクスへの色素の再吸収の効果

a. レーザー発振ダイナミクスの色素濃度依存性

微粒子からのレーザー発振光の時間プロファイルが、色素ドーパ濃度によってどのように変化するかを図 6.6 に示す。色素ドーパ濃度が最も低い $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ のとき (図 6.6a), そのレーザー発振光は励起光パルス (図 6.6a 中の破線) にくらべ、非常に幅広く、そのピークも励起光パルスに比べ 110 ps も遅れている。これ以上低い色素ドーパ濃度では観測できるようなレーザー発振は認められなかった。色素濃度が $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ に増加すると (図 6.6b), レーザー発振光のパルス幅は短くなり、ピークも 70 ps と早くなった。さらに濃度を上げ $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ になると (図 6.6c), レーザー発振光は図 6.5c で見られたように励起光パルスとほぼ同じ、非常に短いパルスとなった。

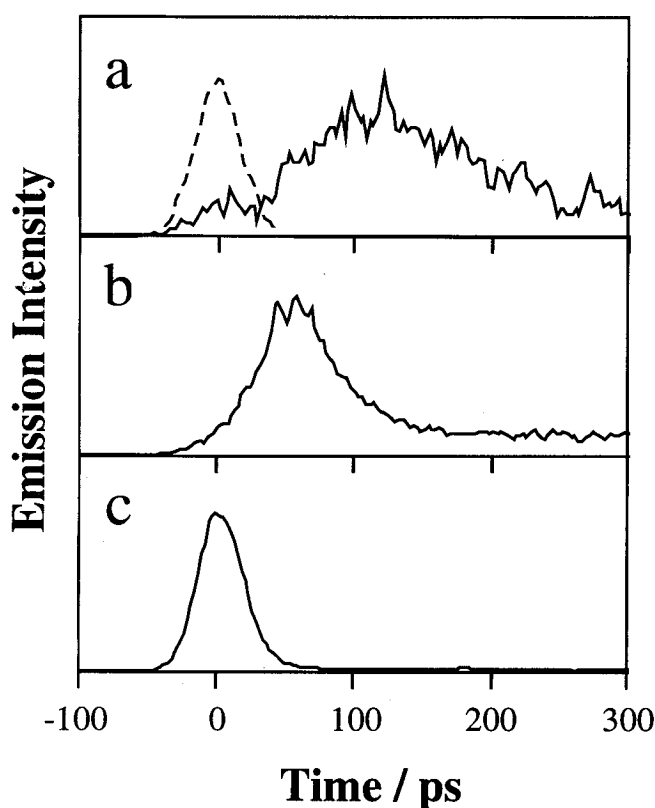


図 6.6 ロードミンBドーパPMMA微粒子($31 \mu \text{ m}$)からの発光 (実線) と励起光レーザーパルス (破線) の時間プロファイル. ロードミンB濃度 : (a) 3×10^{-4} , (b) 1×10^{-3} , (c) $1 \times 10^{-2} \text{ M}$. 縦軸強度は全て最大値で規格化してある.

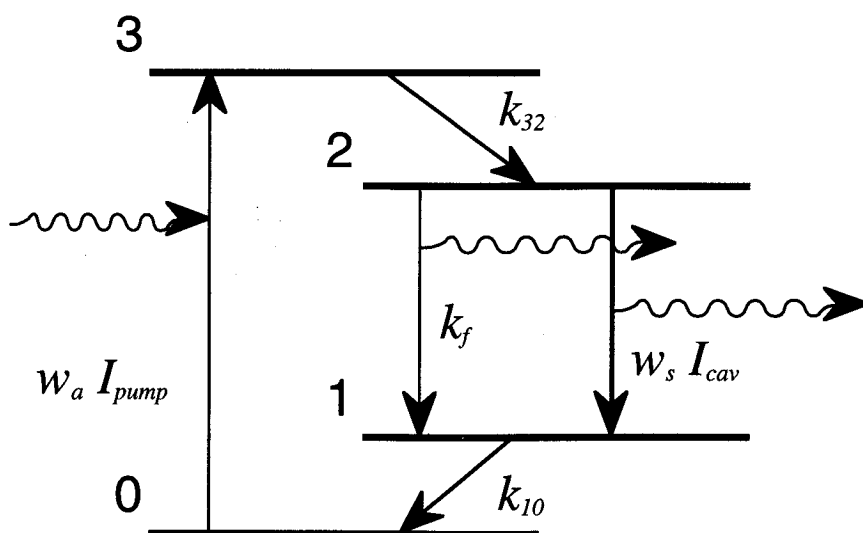


図 6.7 4 準位レーザーのエネルギーダイアグラム

この、レーザー発振ダイナミクスの色素濃度依存性について、4 準位モデルでのレート方程式を用いて考えてみる。色素分子をレーザー媒体としたレーザーは、一般に 4 準位レーザー[8]と見なすことができる。レーザー発振に関与する 4 つのエネルギー準位 (図 6.7) のうち、準位 0 と 1、準位 2 と 3 はそれぞれ同じ電子状態に属している。すなわち、準位 0 と 1 は基底 (一重項) 状態で準位 2 と 3 は最低励起一重項状態である。このうち準位 1、準位 3 はそれぞれの電子状態の Franck-Condon 状態であり、準位 $1 \rightarrow 0$ の遷移、準位 $3 \rightarrow 2$ の遷移は、それぞれフェムト秒オーダーの高速な分子の振動エネルギー緩和過程である。これに対して、準位 $2 \rightarrow 1$ の自然放出は通常ナノ秒の過程であるため、準位 3 と準位 1 の分布密度は小さく、分子は準位 2 に溜まり易くなる。このため準位 2 と 1 の間は容易に反転分布が形成され、レーザー発振が起き易い。レーザー発振を起こすためには誘導放出過程へフィードバックを与えるために共振器が必要であるが、これが本研究では球形微粒子そのものである。

さて、この 4 つの準位に対するレート方程式を立てると、

$$\begin{cases}
\frac{\partial N_0}{\partial t} = -w_a(N_0 - N_3)I_{pump} + k_{10}N_1 \\
\frac{\partial N_1}{\partial t} = -k_{10}N_1 + w_s(N_2 - N_1)I_{cav} + k_fN_2 \\
\frac{\partial N_2}{\partial t} = -w_s(N_2 - N_1)I_{cav} - k_fN_2 + k_{32}N_3 \\
\frac{\partial N_3}{\partial t} = -k_{32}N_3 + w_a(N_0 - N_3)I_{pump} \\
\frac{\partial I_{cav}}{\partial t} = k_fN_2 + w_s(N_2 - N_1)I_{cav} - I_{cav}/\tau_{ph}
\end{cases} \quad (6.2)$$

となる。ここで、三重項状態への系間交差や無輻射失活は無視できるものとしている。なお、 N はその準位の分子数を、 k は自然放出の速度定数を、 w は吸収および誘導放出の速度定数を示しており、添字 a は吸収、 s は誘導放出、 f は蛍光を意味している。また、 I_{pump} 、 I_{cav} はそれぞれ励起光強度と共振器内の光の強度であり、 τ_{ph} は共振器の光子寿命である。5つ目の等式は共振器内の光強度の時間発展に関するものである。発振光強度の時間発展は I_{cav} の時間発展と同じであるので、ここで5つ目の式に着目する。このとき、準位1の分布をゼロと見なし、さらに自然放出速度が誘導放出に比べ十分遅いとして無視すると、この式は、

$$\frac{\partial I_{cav}}{\partial t} \cong (w_s N_2 - 1/\tau_{ph}) I_{cav} \quad (6.3)$$

となる。ここで、第1項は誘導放出によるレーザー利得に関する項で得あり、第2項は共振器の光損失に関係する項である。この第1項と第2項のバランスで I_{cav} の時間発展が決まってくる。第2項を特徴づける光子寿命 τ_{ph} は、共振器内の光強度が初期強度の e^{-1} まで減衰する時間として定義されるが、その損失の原因によりさらに共振器内部での吸収による τ_a と共振器外への光の放出などそれ以外の原因による τ_0 とを用いて、

$$1/\tau_{ph} = 1/\tau_a + 1/\tau_0 \quad (6.4)$$

と分けて書くことができる。

さて、ここで色素濃度の変化が I_{cav} の時間発展にどのような影響を与えるかを式6.3

を用いて考える。色素濃度の増加は、励起波長における吸光度の増加を意味するので、励起速度を増加させて短時間で N_2 を増加させる。一方、色素濃度の増加は同時に発振波長での再吸収による損失 $1/\tau_a$ の増加も意味する。すなわち、式6.3中の $w_s N_2$ と $-1/\tau_a$ の両方が増加することになる。 I_{cav} の時間発展は $w_s N_2$ と $-1/\tau_a$ のバランスで決まるが、 $w_s N_2$ は非線形項であるため発振の初期段階では、 N_2 の増加のために $w_s N_2$ が急速に大きくなる。その後誘導放出によって N_2 が減少すると、今度は相対的に $-1/\tau_{ph}$ が重要になる。このことから色素濃度が増加すると、反転分布の急速な増加によってレーザー発振の立ち上がりが短くなるとともに、共振器の損失の増加により減衰も短くなると考えることができ、図6.6の結果を定性的に説明できる。特に図6.6aの最も低い色素濃度の場合、励起パルスが終わってからもレーザー発振の立ち上がりが続いているが、これは低い濃度のため $w_s N_2$ が比較的小さく、励起パルスが終わっても、準位2に溜まった分子から誘導放出が続いていくためと説明できる。

一方、色素の再吸収による光子寿命 τ_a は Beer-Lambert 則を用いて、

$$1/\tau_a = \ln 10 (\epsilon_\lambda a c / n) \tag{6.5}$$

と書くことができる。ここで、 ϵ_λ は波長 λ での分子吸光係数($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)、 a は色素濃度

表6.1 レーザー発振光強度の減衰時間の色素ドープ濃度依存性

色素濃度 c (M)	計算値* τ (ps)	実験値** τ_a (ps)
3×10^{-4}	109	100
1×10^{-3}	32	26
1×10^{-2}	3	< 10

* 実験値は図7.6のデータより。減衰寿命の求め方は本文参照。

** 吸光係数は波長595 nm付近の値として $\epsilon_\lambda = 660 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ，屈折率はPMMAの $n = 1.49$ を使用。

(M), c は真空中の光速($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$), n は微粒子の屈折率である. これを用いて, 図6.6の実験条件で計算した τ_d と, 実測された発振光の減衰寿命との比較を試みた(表6.1). 発振光の減衰寿命は測定データを指数関数でフィッティングするのが困難であったので, 発振強度が e^{-1} に減衰する時間を求め, それから励起光が e^{-1} に減衰する時間を差し引いたものを減衰寿命とした. 粗い近似にも係わらず, 表6.1に示すように両者は比較的よく一致した. このことから, 共振器の損失を決めているのは主に色素による再吸収過程であると考えられる.

b. レーザー発振光ダイナミクスの発振波長依存性

レーザー発振光ダイナミクスの色素濃度依存性の結果から, 共振器の損失を決めているのは主に色素による再吸収過程と考えられる. 色素の再吸収の影響は短波長側ほど大きいと考えられるので, 発振ダイナミクスも波長によって変わるものと期待される. これを確認するため, 発振光の波長および時間分解測定を試みた. 図6.8に分光器を備えたストリークカメラによって測定した色素ドープ濃度 $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ (直径 $38 \mu\text{ m}$)

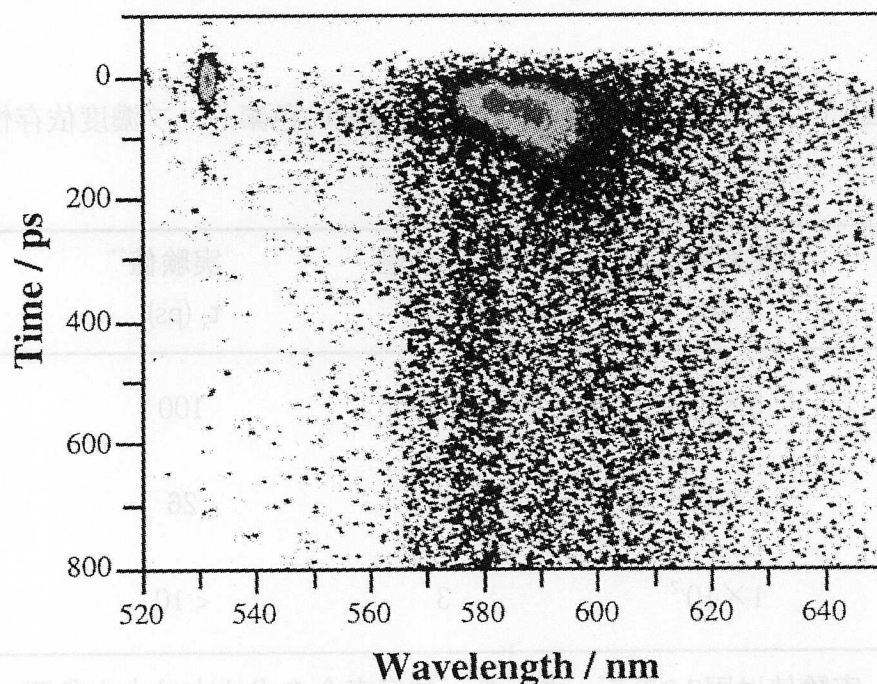


図6.8 ローダミンBドープPMMA微粒子($38 \mu\text{ m}$)からの発光の, 波長および時間分解分光画像. ローダミンB濃度 $1 \times 10^{-3} \text{ M}$.

の微粒子の波長および時間分解分光画像を示す。画面左上には時間および波長の基準として導入した励起光パルスの散乱光が見えている。画面中央上部がレーザー発振光で、何本かの縦筋がモード構造を示している。発振光は長波長になるに従い、そのピークが遅れ、減衰も遅くなっている様子がよくわかる。また、200 ps 以後に続いている弱い信号は、蛍光と考えられる。

図6.8のデータを(a)575-584nm, (b)584-593nm, (c)593-601nmの3つのスペクトル領域に区切り、各波長区間内で積算して得た発光の時間プロファイルを図6.9に示す。発振波長が長くなるにつれて、パルス幅が長くなっている様子がわかる。特に、発光の立ち上がり時間はわずかにしか変化していないが、減衰の寿命は大きく変化している。この発光強度の減衰寿命を表6.1と同じ方法で求め、各波長域における平均分子吸光係数から求めた τ_d と比較したところ、両者はよく一致した(表6.2)。従って、レーザー発振光の短波長側は色素の吸収スペクトルの裾に該当するため(図6.10)、再吸収に

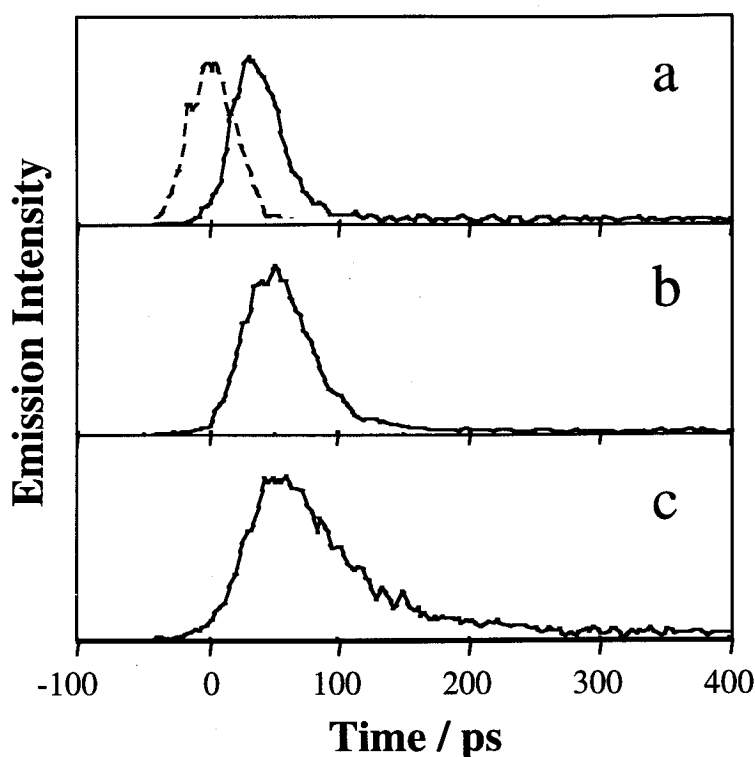


図 6.9 図6.8のデータを3つの波長領域(a) 575-584nm, (b) 584-593 nm, (c) 593-601 nm に区切って得られたレーザー発振光の時間プロファイル。

表6.2 レーザー発振光強度の減衰時間の波長依存性

波長範囲	吸光係数* ϵ_{λ} ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	計算値 τ_a (ps)	実験値** τ (ps)
(a) 575-584 nm	7000	3	< 10
(b) 584-593 nm	1500	15	10
(c) 593-601 nm	300	70	50

* 各波長域での平均値を使用。

** 図6.9のデータより。

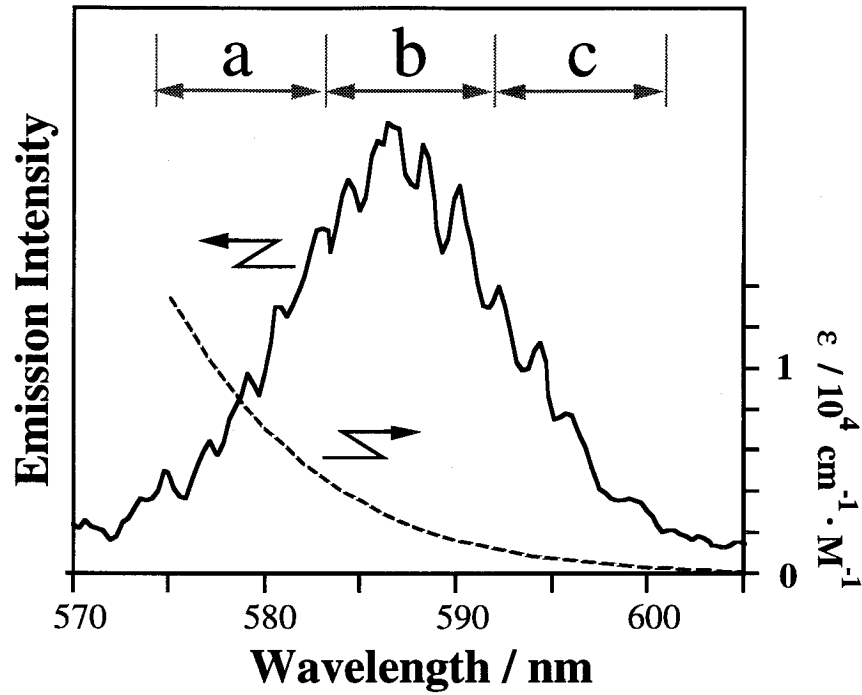


図6.10 図6.8のデータを時間方向に積分して得られたレーザー発振スペクトル (—) とローダミンBの吸収スペクトル (---). a, b, cはそれぞれ図6.9のa, b, cに相当する波長域.

よって共振器の損失が増加し、発振光の減衰が早くなったと説明できる。一方、蛍光強度は殆ど変わらないことから、誘導放出の効率は波長によってあまり変化しないものと考えられ、そのために立ち上がり時間はわずかにしか変化していないものと考えられる。

6.3 過渡吸収によるレーザー発振の光制御

6.3.1 微粒子内部への過渡吸収色素の導入

これまでの結果から、微粒子のレーザー発振によって40ps程度の短い光パルスの発生が可能であり、その発振光の減衰は主として色素の再吸収によって決まっていることが明らかになった。このことから、光によって微粒子内部の吸収を増減させることができれば、微粒子の高速なレーザー発振の強度およびそのダイナミクスを光で制御する可能性が示唆される。そこで、光によって微粒子内部の吸収を変化させる方法として色素の過渡吸収を利用することに着目し、過渡吸収の誘起が微粒子のレーザー発振へ及ぼす影響を調べる。

過渡吸収とは光励起などの方法で生成した中間体の示す吸収のことで、中間体が存在している間だけの一時的な光吸収である。ここで、便宜上、過渡吸収を利用する目的で導入する色素を過渡吸収色素と呼ぶことにする。ここでは、過渡吸収色素として9,10-ジフェニルアントラセン(DPA)を用いることにした。DPAは350～400 nm付近に基底状態(S_0)から最低励起状態(S_1)への吸収を持つとともに、レーザー発振が起きる580～620 nm付近に S_1 から高励起状態 S_n への遷移($S_n \leftarrow S_1$ 遷移)による過渡吸収を持っている(図6.11)。すなわち第三高調波の照射によって S_1 状態を生成することで、 $S_n \leftarrow S_1$ 遷移による共振器内の損失の変化としてレーザー発振を制御することができると考えられる。

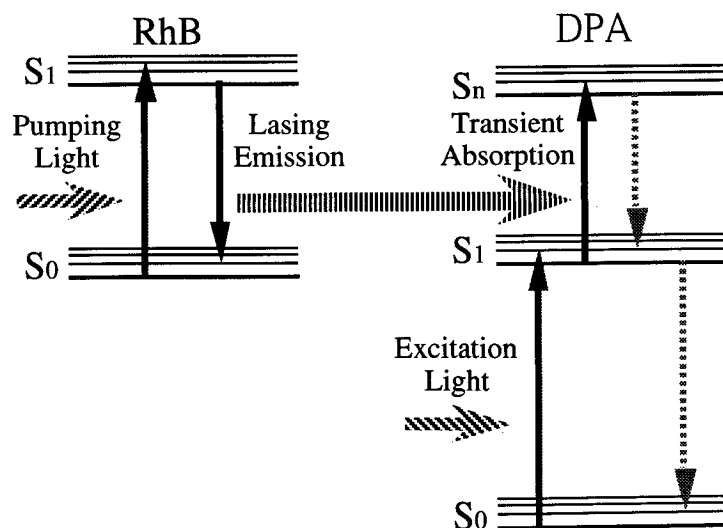


図6.11 レーザー色素(ローダミンB, RhB)と過渡吸収色素(9,10-ジフェニルアントラセン, DPA)のエネルギーダイアグラム

6.3.2 実験

a. 過渡吸収色素ドーブ微粒子の作製

過渡吸収によるレーザー発振の光制御の実験のため, DPAとローダミンB (RhB)を同時にドーブしたPMMA微粒子を作製した. 色素ドーブ微粒子を作製するための母液にはエタノール/アセトンの(体積比 1:1) 混合溶媒に RhB と DPA を溶かしたものを用いた. 母液中の RhB の濃度は $0.9 \times 10^{-3} \text{ M}$ とし, DPA の濃度は $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ とした. 球形微粒子にはPMMAの微粒子を用い, 母液の変更以外は6.2.1節と同じ方法で色素ドーブ微粒子を作製した.

b. 微粒子からのレーザー発振光の測定

微粒子にドーブされた DPA を励起し, 過渡吸収を誘起した状態での微粒子のレー

レーザー発振光を測定するために、図 6.12 の構成の顕微分光システムを用いた。図 6.1 の顕微分光システムからの変更点は、ピコ秒 YAG レーザーの第二高調波(532 nm)に加えて、DPA の励起に用いる第三高調波(355 nm)を照射できるようにしたことである。また、第二高調波パルスと第三高調波パルスを任意の遅延時間で照射できるように可変光学遅延路を備えている。第二高調波パルスおよび第三高調波パルスは、試料微粒子を均一に励起できるよう、試料位置での照射直径を約 $100\ \mu\text{m}$ とした。レーザー光源、検出器など、特記無きものは 6.2.1 節で述べた通りである。なお、微粒子は測定時にレーザー捕捉によって三次元的に、非接触に固定されている。

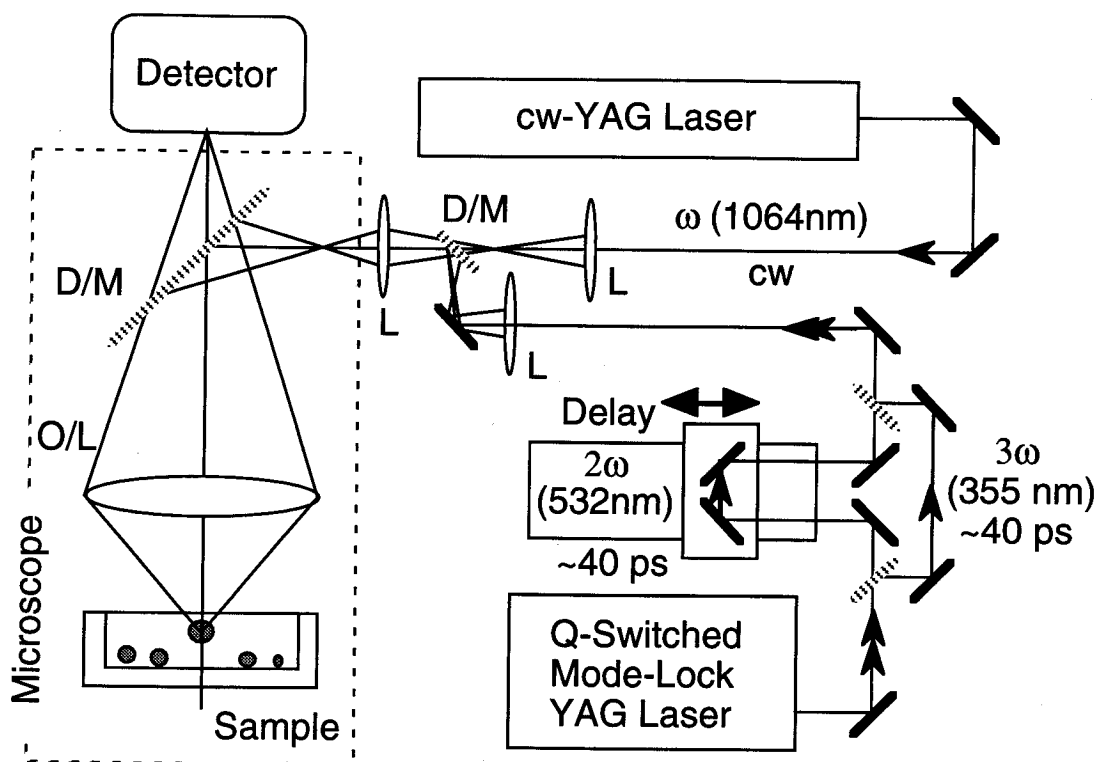


図 6.12 実験に用いた顕微分光システムのブロック図。図 6.1 からの変更点は、Q スイッチ YAG レーザーの第三高調波を第二高調波と同軸照射できるようにしてあるところである。D/M: ダイクロイックミラー, O/L: 対物レンズ, L: レンズ。

6.3.3 過渡吸収色素ドーパ微粒子のレーザー発振スペクトル

粒径 $40\ \mu\text{m}$ の RhB-DPA ドープ PMMA 微粒子からの発光スペクトルを図 6.13 に示す。図 6.13a は、第二高調波 ($6.2\ \text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{pulse}^{-1}$) のみが照射された場合に得られた発光スペクトルで、DPA を含まない RhB ドープ PMMA 微粒子で見られたものと同様な多

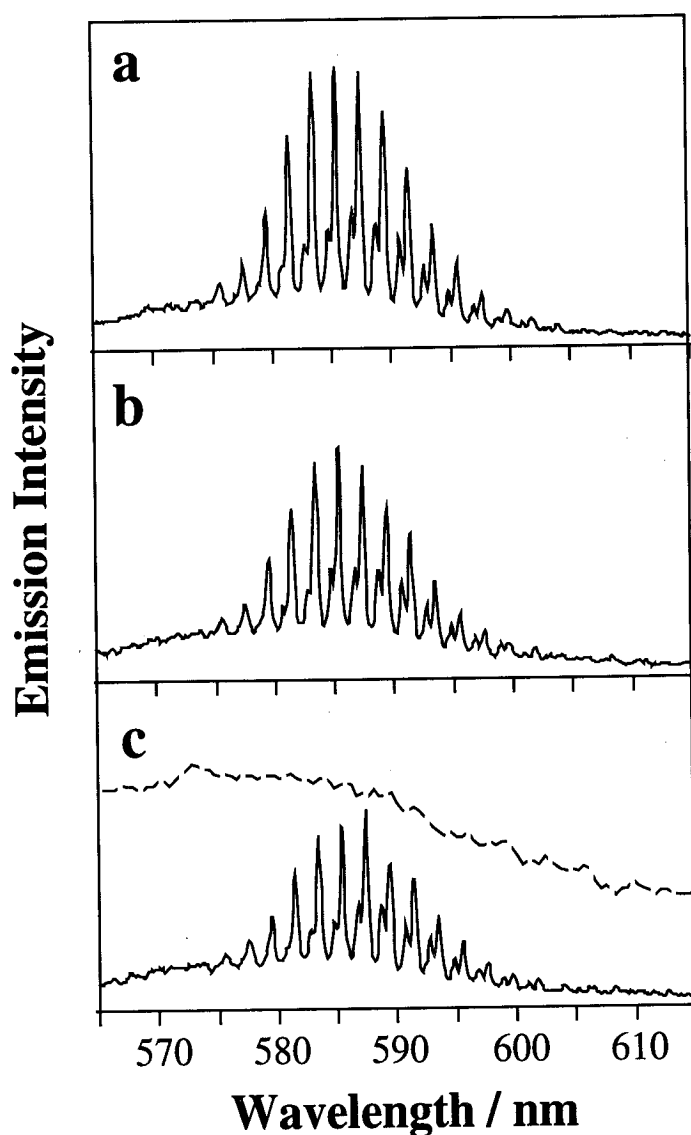


図 6.13 ロードミンB-9,10ジフェニルアントラセンドープPMMA微粒子($40\ \mu\text{m}$)のレーザー発振光スペクトル. (a)第三高調波の照射の無い場合と、第三高調波の強度が(b)0.06 および(c) $0.21\ \text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{pulse}^{-1}$ のとき. 破線は参考のために示した DPA の過渡吸収スペクトル.

数のピークが観測された。これらのピークは図6.3と同様に、ピークの波長間隔、ピークの励起光強度依存性よりwhispering galleryモードによるレーザー発振と帰属できる。これに対し、第二高調波と同時に第三高調波を照射した場合のスペクトルをそれぞれ図6.3bおよび図6.3cに示す（第三高調波の強度はそれぞれ0.06 および0.21 mJ・cm⁻²・pulse⁻¹）。第三高調波を照射しない場合と比べ、発振ピークの波長は変わらないものの、レーザー発振光の強度は第三高調波強度の増加とともに減少した。第三高調波を照射後、その照射を中止して再び第二高調波だけの照射を行うと、その発振光強度は図6.13aの強度にまで回復した。この、第三高調波の照射によるレーザー発振光強度の減少は、発生したDPAの過渡吸収によって共振器のQ値が低下したことによるものと考えられる。実際、同じ実験をDPAを含まないRhBドーパPMMA微粒子で行ったところ、このようなレーザー発振光強度の減少は観測されなかった。励起DPAの過渡($S_n \leftarrow S_1$)吸収スペクトルは（図6.13c破線、DPA／ベンゼン溶液、通常の過渡吸収測定法による）レーザー発振の波長域全体を覆っており、発振波長域全体のQ値が過渡吸収の発生によって低下したため、全ての発振ピークの強度が減少したものと考えられる。

レーザー発振光の強度が微粒子内で発生した過渡吸収に影響を受けて減少するのに対し、蛍光スペクトルの強度には変化が見られなかった。この原因は以下のように考えることができる。レーザー発振光がwhispering galleryモード共振により微粒子内部を何周も周回して外部へ放出された光であるのに対し、蛍光は共振を起こさずに微粒子を横切って外部へ出てきた光である。蛍光が微粒子を横切る際に過渡吸収により減衰する強度は、微粒子の直径を最大の光路長と見なして得られる過渡吸収の吸光度から推定できる。励起DPAの分子吸光係数 $\varepsilon = 1.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (586 nm) を用いると、今回の実験条件でのDPAの過渡吸収の吸光度は $A = 1.3 \times 10^{-3}$ 、透過率で表すと99.7%となる。過渡吸収による蛍光強度の減衰は0.3%に過ぎず、実験誤差内で蛍光強度に差が認められなかったのは理にかなっていると言える。一方、レーザー発振光は光共振により微粒子内部を何周も周回して外部へ放出された光である。微粒子のレーザー発振光のパルス幅はこれまでの結果から40～100 psであることがわかっているので、直径40 μm のPMMA微粒子の場合レーザー発振光はこの時間内に微粒子内を60～160周することができる。従って、レーザー発振光が感じる実効的な光路長は、微粒子を横切る蛍光と比べ200～500倍程度長くなると考えられる。このために蛍光では変化

が見られなかった過渡吸収による減少が、レーザー発振光では、はっきりと観測されたものと考えられる。

6.3.4 過渡吸収の吸光度とレーザー発振光強度との関係

a. レーザー発振光強度の第三高調波強度依存性

微粒子内に発生した過渡吸収の吸光度と微粒子からのレーザー発振光強度の関係を定量的に考察するため、レーザー光強度の相対減少量 $(I_0 - I)/I_0$ を導入する。ここで I_0 は第三高調波を照射しないときの微粒子のレーザー発振光強度で、 I は照射したときの強度である。図6.13と同じ微粒子について、第三高調波の強度に対するこの相対減少量のプロット（図6.14）を行ったところ、両者の間には、ほぼ比例関係が成立していることがわかった。実験に用いた第三高調波の強度域ではDPAの S_1 同士の再結合は起

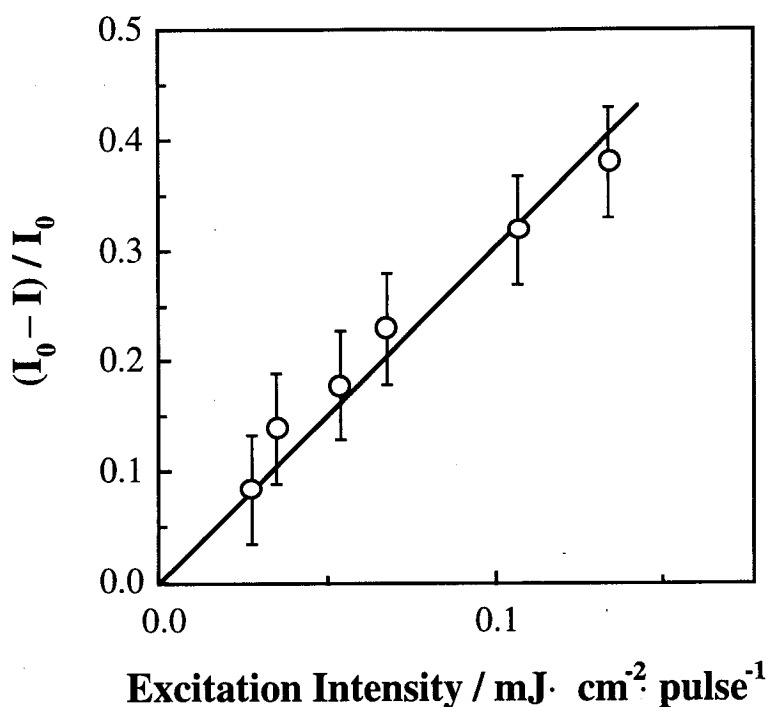


図 6.14 図6.13の585.5 nmの発振ピークについて得られた第三高調波強度に対するレーザー発振光強度の相対減少量のプロット。

きておらず，生じる過渡吸収の吸光度は第三高調波強度に比例すると考えられる．従って図6.14は，過渡吸収の吸光度とレーザー発振光強度の相対減少量の間に，比例関係があることを示している．

b. レーザー発振光強度の遅延時間依存性

これまでの実験では，過渡吸収を誘起する第三高調波はレーザー発振を引き起こす第二高調波と同時に照射した．DPAの S_1 状態は約7 nsの寿命で減衰することが知られ

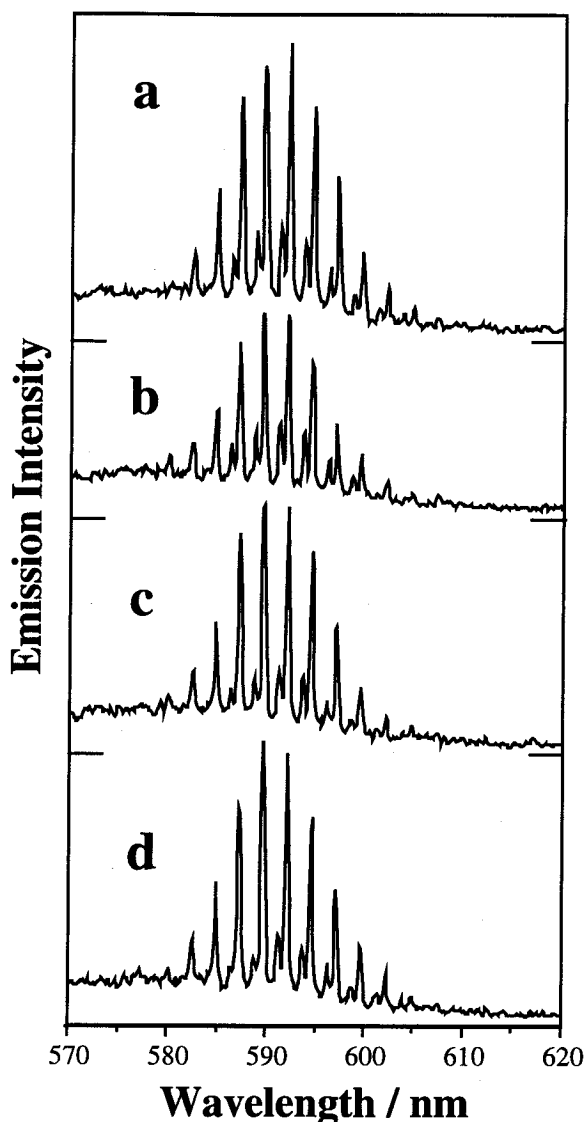


図 6.15 第二高調波と第三高調波の間の種々の遅延時間における，RhB-DPA
ドーピングPMMA 微粒子(31 μ m)のレーザー発振光スペクトル．

ているので[9, 10], 同じ第三高調波強度でも, 第二高調波の照射をナノ秒程度遅延させると, そのときの S_1 状態の分布密度を反映して微粒子のレーザー発振光強度が変化するものと考えられる.

図6.15に種々の遅延時間におけるレーザー発振スペクトルを示す. マイナスの遅延時間(図6.15a)では第三高調波よりも先に第二高調波を照射してレーザー発振を起こすが, この場合の微粒子のレーザー発振光強度は第三高調波を照射しない場合と同じ強度であった. 遅延時間がゼロ, 即ち第二高調波と第三高調波を同時に微粒子に照射する時に(図6.15b), 最も強くレーザー発振が抑制された. 遅延時間が長くなり第三高調波を照射して十分時間が経ってレーザー発振を起こさせた場合は(図6.15cおよび6.15d), 発振光強度が増加して第三高調波を照射しない場合の強度に近づいた.

この一連の遅延時間でのレーザー発振光スペクトル中の一つのモードについて, レーザー発振光強度の相対減少量を遅延時間に対してプロットしたものが図6.16であ

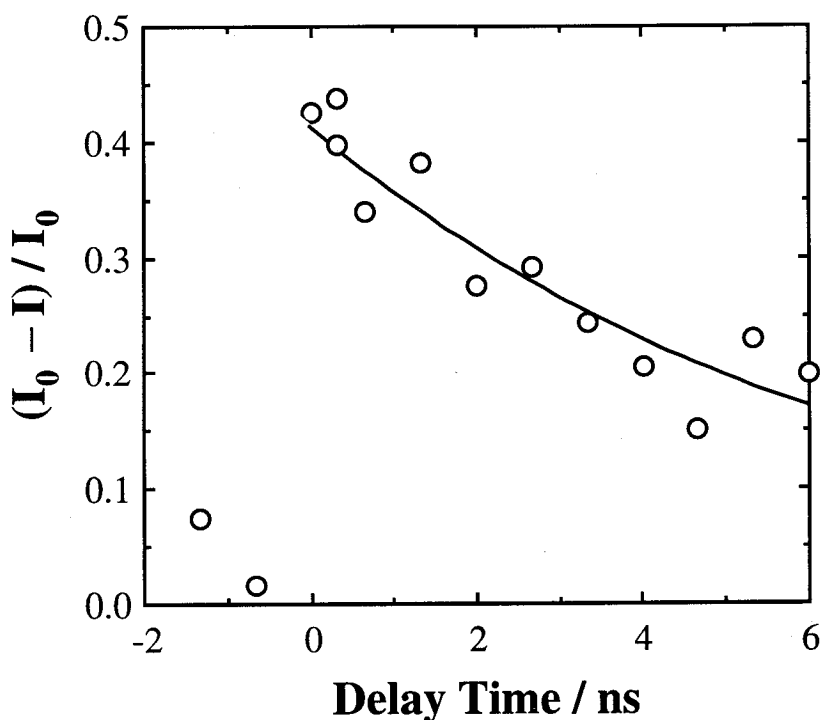


図 6.16 図6.15と同じ微粒子について得られた, 遅延時間に対するレーザー発振光強度の相対減少量のプロット.

る。相対減少量は過渡吸収の誘起とともに遅延時間ゼロにおいて最大になり、その後、過渡吸収の減衰とともに減少していく。このプロットの減衰寿命を単一指数関数で求めたところ7 nsとなり、溶液中の蛍光寿命測定によって得られたDPAの励起一重項状態の寿命(ベンゼン中で6.95 ns[9], メチルシクロヘキサン中で7.46 ns[10])と一致した。このことから、微粒子のレーザー発振光の相対減衰量は、過渡吸収の吸光度と比例関係にあるものと考えられる。

c. 過渡吸収による共振器の損失の増加とレーザー発振光強度の相対減少量の関係

図6.14や図6.16で示された、過渡吸収の吸光度とレーザー発振光の相対減衰量の間の比例関係は、共振器内レーザー吸収分光(Intracavity Laser Absorption Spectroscopy; ICLAS)[11]の理論を参考にして説明することができる。一般に、あるモードのレーザーの発振光強度は、

$$I = I_s \left(\frac{g}{L} - 1 \right) \quad (6.6)$$

と表される[8]。ここで、 I_s は臨界蛍光強度、 g は不飽和利得であり、 L は共振器1周当たりの損失である。ここでRhBとDPAをドープした微粒子について考えてみると、第三高調波によって微粒子内に過渡吸収が誘起された場合、共振器の損失は $L = L_0 + \Delta L$ と書ける。ここで、 ΔL は過渡吸収による損失であり、 L_0 はそれ以外の原因（色素の再吸収、微粒子外への光の放出）による損失である。第三高調波を照射しない場合の発振光強度を $I_0 = I_s(g/L_0 - 1)$ とすると、発振光強度の相対減少量は、

$$\begin{aligned} \frac{I_0 - I}{I_0} &= \left(\frac{g}{L_0} - \frac{g}{L_0 + \Delta L} \right) / \left(\frac{g}{L_0} - 1 \right) \\ &= \zeta \left(\frac{l}{1+l} L_0 \right) \end{aligned} \quad (6.7)$$

となる。ここで $l \equiv \Delta L/L_0$ 、 $\zeta \equiv g/L_0(g - L_0)$ と置いた。関数 $x/(1+x)$ を $x=0$ においてTay-

for 展開し, x の 1 次の項までで近似すると $x/(1+x) \approx x$ となる. この近似を用いると式 6.7 から,

$$\frac{I_0 - I}{I_0} \approx \zeta \Delta L \quad (6.8)$$

が, 得られる[11]. 但し, この式は過渡吸収による損失がその他の損失に比べ十分小さい時のみ ($\Delta L \ll L_0$) に成立することに注意しなければならない. また, ΔL は共振器 1 周当たりの過渡吸収の吸光度 $A = \epsilon a n d$ を用いて $\Delta L = 1 - \exp(-A \ln 10)$ と表されるが, $A \ll 1$ の場合, $\exp(x) \approx 1 + x$ の関係を用いると, $\Delta L \approx A \ln 10$ となり, ΔL は近似的に A と比例関係にある.

ここで, 図 6.14 の実験条件を式 6.8 に当てはめて考えてみる. 第三高調波を照射しない場合の共振器の損失は色素の再吸収, 微粒子の曲率, 微粒子表面の散乱等で決まるが, 6.2 節の結果で得られたように今回使用している色素濃度では色素の再吸収が共振器の損失 (即ち Q 値) を決めていると考えられる. そこで 586 nm における RhB の吸光係数 ($4.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) と微粒子の直径 ($40 \mu\text{m}$) から, 共振器の損失は $L_0 = 0.10$ と見積もられる. 一方, 同じ波長での過渡吸収による損失は $\Delta L = 0.0044$ と見積もられるので ΔL は L_0 よりも十分小さく, 式 6.8 が成立する条件を満たしている. 従って, 図 6.14 での比例関係は式 6.8 を用いて理解することができる. また, 式 6.8 における比例係数 ζ は ΔL が何倍増強されているかの目安となるものと考えられるが, 図 6.14 の場合 $\zeta = 70$ であった.

図 6.16 の結果は, 光共振によって増強された過渡吸光度の時間変化を示しているといえることができる. これに対し, 微粒子の場合と同じ濃度の RhB と DPA をドープした PMMA フィルムについて, 通常のポンプ・プローブ法を用いて DPA の過渡吸光度の時間変化の測定を試みたが, 吸光度が小さ過ぎて有意なシグナルは得られなかった. このことは微粒子のレーザー発振が過渡吸収によって非常に高感度に影響を受けていることを示している. また, Mie 理論から微粒子内部で光共振が起こるとき, その光強度は微粒子表面から波長オーダー程度の深さに集中していると考えられるので[1], 微粒子表面近くの極めて薄い領域に存在する励起 DPA 分子が実効的にレーザー発振に影響を及ぼしているものと考えられる.

6.3.5 過渡吸収によるレーザー発振ダイナミクスの光制御

これまで、第三高調波と第二高調波を同時に照射するか、もしくは両者が重ならないほどの十分な遅延時間を取った場合について、DPAの過渡吸収がレーザー発振光の強度に及ぼす影響を調べてきた。これに対し、微粒子のレーザー発振の1パルスが継続している間に過渡吸収を誘起させると、過渡吸収色素が光によるQスイッチとして動作し、レーザー発振光のダイナミクスを変えることができると考えられる。そこで、パルスの継続時間内の過渡吸収誘起がレーザー発振ダイナミクスに与える影響を調べるため、発光の時間プロファイルの測定を行った。

図6.17に粒径 $34\ \mu\text{m}$ のRhB-DPAドープ微粒子からの発光の時間プロファイルをストックカメラを用いて測定した結果を示す。第三高調波の照射が無いときのレーザー発振光（図6.17、実線）は、時間原点付近で急速に立ち上がり、約110 psの寿命で減衰している。この減衰寿命は6.2.3節で述べた色素の再吸収から求めた光子寿命と

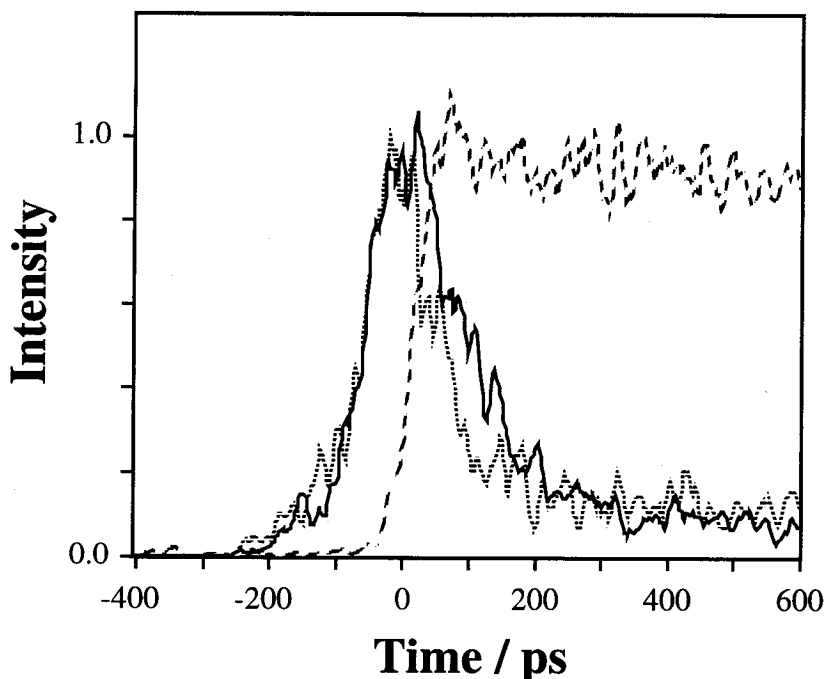


図 6.17 ローダミンB-9,10ジフェニルアントラセンドープPMMA微粒子($34\ \mu\text{m}$)のレーザー発振光の時間プロファイル. 第三高調波パルスの照射の無い場合（実線）と、第三高調波パルスを遅らせて照射した場合（点線）. 破線は参考のために示したDPAの蛍光減衰曲線(任意単位).

ほぼ一致している。次に時間原点から40 psだけ遅らせて第三高調波を照射した場合のレーザー発振光の時間変化を図6.17中の点線で示す。この場合のレーザー発振光は、第三高調波照射のない場合に比べその減衰が速くなっている。一方、レーザー発振の立ち上がりおよびピーク強度は両者で全く同一であった。図6.7中の破線は、波長430 nmで得られたDPAの蛍光減衰曲線であり、その立ち上がりは励起DPAの生成を示している。第三高調波パルスの照射がある場合は、蛍光減衰曲線の立ち上がりに呼応してレーザー発振の減衰が速くなっている。すなわち、光励起の過渡($S_n \leftarrow S_l$)吸収によってピコ秒程度の非常に短い時間でQ値を変え、発振ピーク強度を保ったまま減衰寿命を変化させて発振ダイナミクスを光制御できることが示された。

6.4 まとめ

本章では、RhBドーピングPMMA微粒子のレーザー発振を確認し、そのレーザー発振の時間プロファイルについてRhBのドーピング濃度および発光波長との関係を調べた。また、RhBの他にDPAを同時にドーピングしたPMMA微粒子を用い、第三高調波照射により発生するDPAの過渡吸収が、レーザー発振光の強度およびダイナミクスに及ぼす影響について調べた。

RhBドーピング微粒子からの発光は、励起光強度が低い場合には微粒子全体からの均一な発光が観測されたが、励起光強度を上げると微粒子-水の界面が強く発光するようになり、その強い発光のスペクトルはwhispering galleryモード共振で説明される等しい波長間隔の数本の鋭いピークからなっていた。さらに、共振ピークでの発光強度は蛍光と異なる非線形な励起光強度依存性を示したことからレーザー発振と帰属された。ピコ秒領域におけるレーザー発振光の時間プロファイルの測定から、レーザー発振のパルス幅はRhB濃度が高くなるにつれて短くなり、濃度が 1×10^{-2} Mの場合、レーザー発振光は励起光パルスとほぼ同じ40 psという極めて短いパルス光となることがわかった。この色素濃度増加に伴う短パルス化は、反転分布の速やかな増加による立ち上がりの高速化と共振器の損失の増加による減衰の短寿命化の両方の過程によるもので

あった。特に共振器の損失の増加による減衰の短寿命化については、その原因が RhB による再吸収によるものと考えられ、RhB の分子吸光係数から見積もった光子寿命が実験結果と一致した。発振光の減衰が主に色素の再吸収で決定されているとの結果は、波長によっても減衰寿命が異なる可能性を示唆するが、波長および時間分解分光画像測定の結果から、そのことが確認され、得られた減衰寿命は分子吸光係数から見積もった再吸収による光子寿命と一致した。

この結果から、微粒子内部の吸収を光で制御することでレーザー発振光を光制御する可能性が示唆される。それを確かめるため RhB に加えて新たに DPA をドープした微粒子を作製し、DPA の過渡吸収がレーザー発振に与える影響について調べた。その結果、YAG レーザーの第三高調波を第二高調波と同時に照射することでレーザー発振光強度が著しく減少することが示された。第三高調波の照射を止めると発振光強度は再び元に戻り、DPA の過渡吸収の発生によりレーザー発振が可逆的に抑制できることがわかった。また、第三高調波の照射強度と、レーザー発振光強度の相対減衰量は比例関係にあり、第三高調波照射後、サブナノ秒から数ナノ秒の遅延時間をおいて第二高調波を照射しレーザー発振を起こさせることで、DPA の過渡吸収の減衰に対応したレーザー発振光強度の回復を観測した。過渡吸収の吸光度とレーザー発振光の比例関係については、ICLAS の理論を用いて説明することができ、過渡吸収の吸光度が光共振で数十倍以上に増幅されてレーザー発振光強度に影響を与えていることが示された。また、whispering gallery モードでは微粒子の表面から波長程度の深さの領域に光強度が集中しているため、このレーザー発振光強度の変化は励起された DPA 分子のうち、微粒子表面近くの極めて薄い領域に存在する分子の過渡吸収によって生じていると結論された。さらに、レーザー発振している数十 ps の間に第三高調波を照射し、過渡吸収を誘起して Q 値を変化させることで、レーザー発振光の減衰過程を制御可能なことが示された。

これらの結果により、球形微粒子を用いたレーザー発振で 40 ps 程度の短いパルス幅のレーザー発振が可能であることを実験的に初めて示した。また、この短パルス発振は、高い色素濃度による誘導放出の高速化によって発振の立ち上がりが速くなるとともに、色素の再吸収の増加による共振器の損失の増加によって減衰も速くなる、とい

うメカニズムに基づいていることが明らかになった。さらに、微粒子の光共振による実効的な光路長の増加を利用することで、微弱な制御光によって誘起された過渡吸収を用いて微粒子のレーザー発振光強度やそのダイナミクスを制御することが可能であることを示した。今後これらをさらに発展させることで新規な光-光制御デバイスの研究へとつながるものと考えられる他、微粒子のレーザー発振を高時間分解能、高感度、高空間選択性を持った新しいICLAS分光法として用いることでメゾスコピック領域の物理化学現象の解明にも役立つものと期待される。

参考文献

1. P.W. Barber and R.K. Chang, *Optical effects associated with small particles* (World Scientific, Singapore, 1988).
2. H.-M. Tzeng, K.F. Wall, M.B. Long, and R.K. Chang, *Opt. Lett.* 9 (1984) 499.
3. S.-X. Qian, J.B. Snow, H.-M. Tzeng, and R.K. Chang, *Science* 231 (1986) 486.
4. S. Arnold and L.M. Folan, *Rev. Sci. Instrum.* 57 (1986) 2250.
5. M. Kuwata-Gonokami, K. Takeda, H. Yasuda, and K. Ema, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) L99.
6. K. Sasaki, H. Misawa, N. Kitamura, R. Fujisawa, and H. Masuhara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) L1144.
7. 増原極微変換プロジェクト編, マイクロ化学 (化学同人, 京都, 1993).
8. A. Yariv, *Introduction to optical electronics* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1985).
9. D.J.S. Birch and R.E. Imhof, *Chem. Phys. Lett.* 32 (1975) 56.
10. S. Hirayama, H. Yasuda, M. Okamoto, and F. Tanaka, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 2791.
11. S.J. Harris, *Appl. Opt.* 23 (1984) 1311.

7 色素ドープ球形有機／無機複合シリカ微粒子のレーザー発振

7.1 緒言

固体の球形微粒子を用いたレーザー発振の研究は、これまでその殆どがポリスチレン[1]やPMMA[2]といったポリマー微粒子で行われてきている。ポリマー微粒子が用いられる理由としては、(1)乳化重合や懸濁重合の手法[3]を用いることでマイクロメートルサイズの球形微粒子が容易に作製できること、(2)これまで色素レーザー用に開発されてきた数多くの有機色素との親和性がよいこと、の2点が挙げられる。しかし、色素の光安定性を考えた場合、ポリマーは必ずしも最良の材質とはいえない。第6章で用いたローダミンB／PMMA系の場合、励起光強度にもよるが、20000ショット（繰り返し10Hzで連続30分程度）を越えると明らかに色素の退色による発振強度の低下が認められる。

この色素の光安定性の問題についてはバルク材料で詳しく調べられてきており、色素を保持するマトリクスを選択によって退色を抑制できることが明らかになってきた[4]。特に最近、有機修飾シリカをマトリクスとすることで有機色素の光安定性が著しく向上することが指摘され[5]、ローダミンやクマリン色素をドープしたバルクの有機修飾シリカマトリクスでのパルスレーザー発振について、長時間の光安定性が報告されている[6, 7]。

一方、色素ドープ球形シリカ微粒子を作製する目的で、数多くのゾル・ゲル法が開発されてきている[8]。ゾル・ゲル法とは、アルコキシシラン $\text{Si}(\text{OR})_4$ の加水分解反応によって化学的にシリカを合成する方法で、反応途中にゾルあるいはゲルの形態をとるのでこの名がある。ゾル・ゲル法は常温でのプロセスであるので、400～500 Kを越えると分解してしまう色素などの有機分子をシリカにドープするのに非常に有効な方法である。しかし、これまでローダミンやクマリンなどのレーザー色素をドープした球形シリカ微粒子は得られていなかった。その原因の一つとしては、これらレーザー色素の多くが比較的高い疎水性を持つことが挙げられる。球形微粒子作製の報告例が多い通常のシリカは親水性が高いので、疎水性の高い色素は微粒子の外へと排出されて

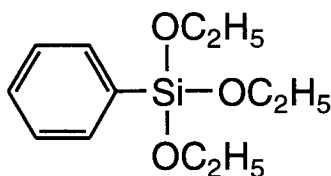


図 7.1 フェニルトリエトキシシラン(PTES)の化学構造式.

ドーピングすることが困難であった[9].

本章では、マトリクスの出発物質としてフェニル基を含むアルコキシシランの一つであるフェニルトリエトキシシラン (PTES, 図 7.1) を用いて色素ドーピング球形微粒子の作製を行い, その微粒子のレーザー発振と, 微粒子の粒径や内部の均一性とを関連づけて考察する. マトリクスにフェニル基を導入するのは, 微粒子内部の環境を疎水性の高いものにし, 疎水性の比較的高いローダミン等の色素を高濃度にドーピングするのが狙いである. シリカを主体とした微粒子を用いることで, ポリマーをマトリクスにした場合に比べドーピングされた色素の光安定性を向上させることが期待されるほか, 微粒子内部の疎水性・親水性の制御により様々な光活性分子種を微粒子内部にドーピングする可能性が拓ける.

7.2 微粒子の作製と特性評価

a. ソル・ゲル法による色素ドーピング有機／無機複合シリカ微粒子の作製

PTESを用いた粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下の球形微粒子の作製法は既に報告されている[10]. この方法を改良し, レーザー発振が可能と考えられる粒径数 $\sim 10\ \mu\text{m}$ 程度の色素ドーピング有機／無機複合系微粒子の作製を行った. その手順は以下の通りである. マトリクスの出発物質となる $2\ \text{ml}$ のPTESに色素として $10\sim 30\ \text{mg}$ のローダミン 6 G (Rh6G)を加えた混合溶液に, 加水分解を促進させるため $\text{pH } 3$ の塩酸水溶液 $3.2\ \text{ml}$ を加え, 室温で 24 時間攪拌して反応させる. 加水分解により均一で透明なオレンジ色の溶液となっ

た原料水溶液を、濃度 2～3 M のアンモニア水中にゆっくりと滴下した後、密閉容器中で6時間攪拌する。このアンモニア水溶液中に分散する球形の微粒子を取り出し、さらに蒸留水中で2日間保存することで微粒子内に残留するアンモニアを除去し、目的とする色素ドーブ微粒子が得られる。

b. 紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル

得られた色素ドーブ有機／無機複合シリカ微粒子を、エチレングリコールモノベンジルエーテル水溶液中に分散させ、紫外可視吸収スペクトルならびに蛍光スペクトルを測定した。エチレングリコールモノベンジルエーテル水溶液を分散媒体に用いたのは、屈折率整合によって微粒子による散乱がスペクトルに現れるのを避けるためである。得られた紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを図7.2に示す。有機／無

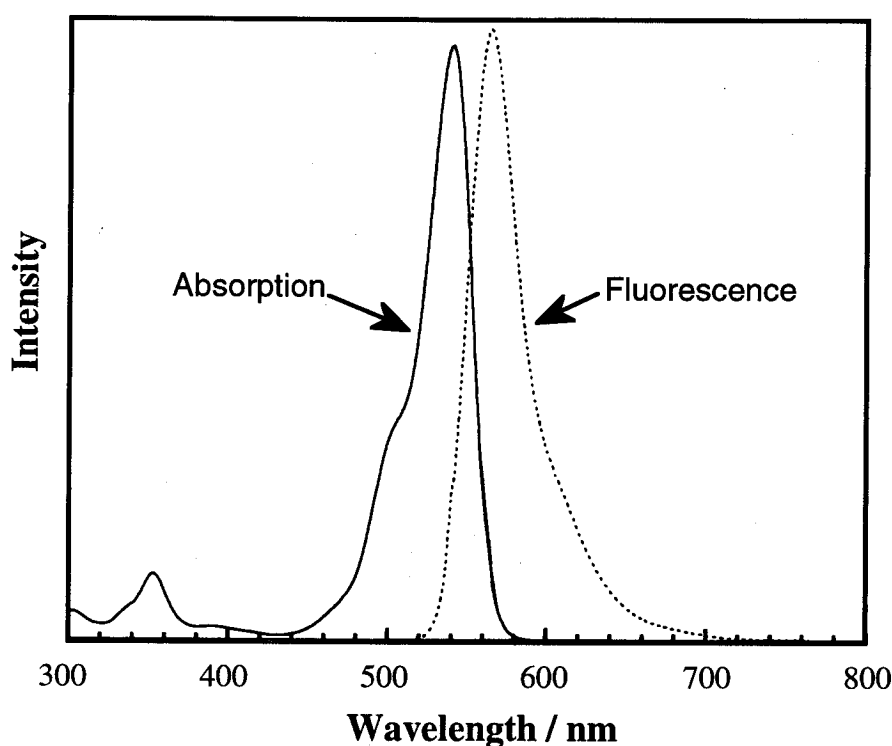


図 7.2 ゾル・ゲル法によるローダミン 6 G ドープ有機／無機複合シリカ微粒子の紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル。

機複合微粒子にドーピングされたRh6Gの吸収スペクトルのピークは538 nmにあり、蛍光スペクトルのピークは562 nmと、エタノール中（吸収ピーク 530 nm, 蛍光ピーク 556 nm）に比べてそれぞれ少し長波長側にシフトしているが、スペクトル形状に大きな変化は見られない。

微粒子へのRh6Gドーピング濃度は、吸光度より0.1～0.02 Mと見積もられ、仕込量に対しほぼ100%の収率でRh6Gが微粒子内にドーピングされたことを示している。これに対し、有機修飾を行わないシリカ微粒子では、仕込量の1%以下しかドーピングすることができず、フェニル基を有するPTESを用いたことによる微粒子内の疎水的環境の増加が高濃度な色素ドーピングを可能にしたものと考えられる。

また、538 nmのRh6Gの単量体の吸光度と、506 nmに吸収の肩として現れる二量体の吸光度の比から決定される単量体／二量体比は、同濃度のエタノール溶液中と殆ど同じであった。二量体の生成は濃度消光の原因となりレーザー発振の効率を低下させるが、有機／無機複合微粒子にドーピングされたRh6Gの二量体の生成は溶液と同レベルに抑えられており、Rh6Gの多くが単量体として存在していることがわかった。

c. 微粒子の粒径分布および形状

得られた有機／無機複合シリカ微粒子の粒径とその分布を知るため、光学顕微鏡観察を行った。図7.3にその顕微鏡写真を示す。得られた微粒子の形状は大きさによらず球形であり、粒径分布はおよそ1～10 μm であった。粒径5 μm を越えるものの数は全体の10%以下に過ぎなかった。微粒子の平均粒径と粒径分布は、反応溶液をアンモニア水溶液中に滴下する時の攪拌速度に強く依存しており、写真の微粒子は攪拌速度が遅い場合に得られた。攪拌速度が速い場合には粒径分布は狭くなり単分散に近くなる一方、平均粒径は1 μm 以下と小さなものしか得られなくなる。大きな粒径の微粒子を得るには、遅い攪拌速度が必要であった。

粒径10 μm クラスの大きな微粒子を選び、さらに倍率を上げて光学顕微鏡観察をしたところ、微粒子内部の不均一な構造を示すと思われる不規則なスポンジ状の紋様が

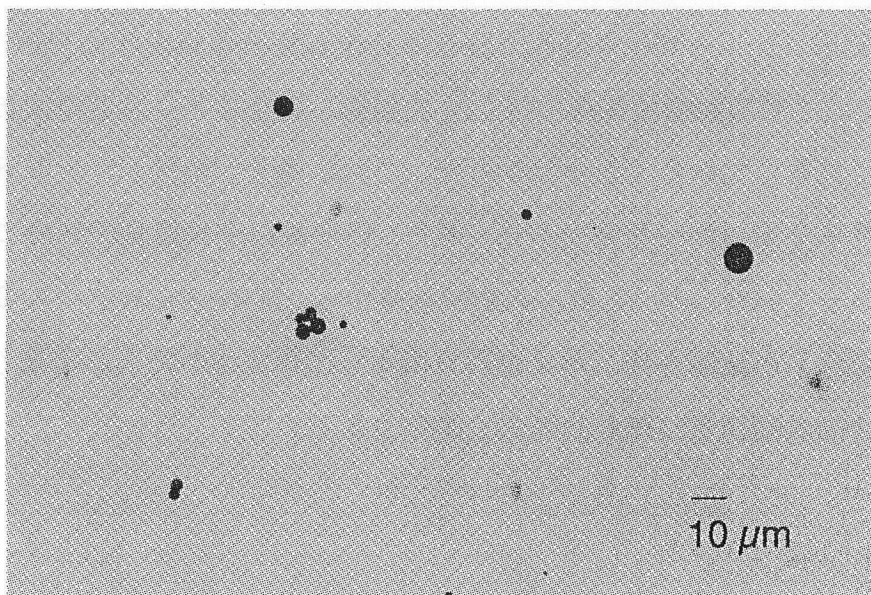


図 7.3 ゼル・ゲル法によるローダミン 6 G ドープ有機／無機複合シリカ微粒子の光学顕微鏡写真.

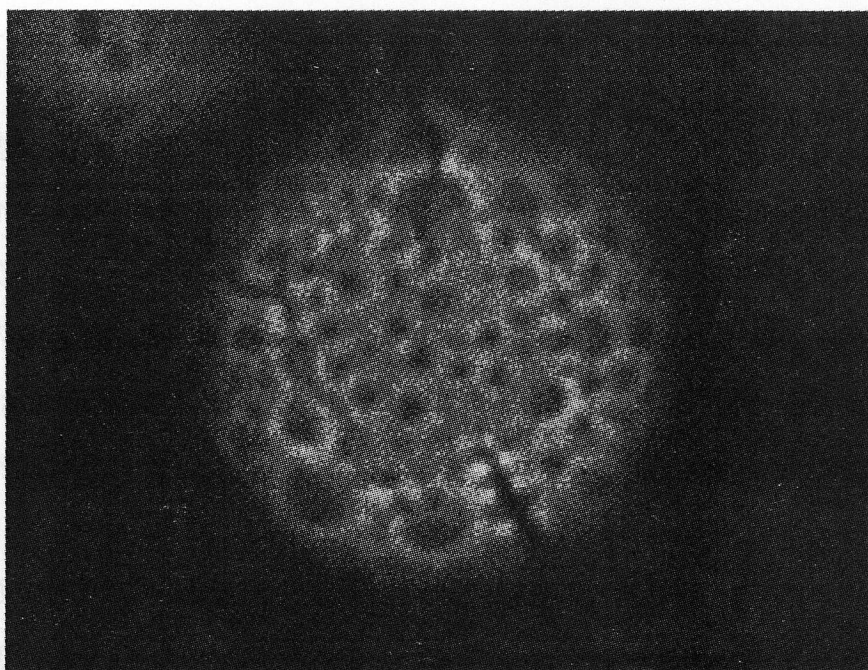


図 7.4 ゼル・ゲル法による粒径約 $15\mu\text{m}$ のローダミン 6 G ドープ有機／無機複合シリカ微粒子の断層顕微蛍光像.

見られた。そこで、この微粒子内部で蛍光色素がどのように分布しているかを調べるため、cw アルゴンレーザーを励起光源とする走査型共焦点蛍光顕微鏡 (BioRad MRC-1000) を用いて断層顕微蛍光像 (図 7.4) を撮影したところ、色素の分布は均一ではなく網目状に分布していることがわかった。これに対し、粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の小さな微粒子からは粒子全体の均一な発光が見られた。球形微粒子の成長のメカニズムについてはよくわかっていないが、これらの観察結果から、粒径 $10\ \mu\text{m}$ クラスの大きな微粒子は小さな微粒子が隙間を残したまま寄り集まって形成されたものであり、そのためにスポンジ状の内部構造が現れたものと推定される。

7.3 レーザー発振光のスペクトル

色素ドーブ有機／無機複合シリカ微粒子からの発光の測定は、図 6.1 に示した顕微分光システムとほぼ同じものを用いた。図 6.1 と異なる点は、励起光源として、ピコ秒 YAG レーザーの代わりに、ナノ秒 YAG レーザーを用いたことである。このため、使用した励起光パルスのパルス幅は $5\ \text{ns}$ であり、繰り返し周波数は $4\ \text{Hz}$ である。

図 7.5 に、粒径 $6\ \mu\text{m}$ 、色素濃度 $0.041\ \text{M}$ の Rh6G ドーブ有機／無機複合系シリカ微粒子からの発光のスペクトルを示す。このスペクトルは空気中でスライドガラス上に分散させた微粒子について、その輪郭部分の発光を測定したものである。図 7.5 の低い方のピークに対応する励起光強度は $1.5\ \text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{pulse}^{-1}$ であり、高い方のピークに対応する励起光強度は $5.9\ \text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{pulse}^{-1}$ である。なお、図 7.5 の縦軸は発光強度であるが、 $580\ \text{nm}$ 付近に最大強度を持つブロードな蛍光スペクトルが 2 つの励起光強度でのデータで重なるようにスケールを採ってある。低い励起光強度のときは $598\ \text{nm}$ に鋭いピークが 1 本見られるだけであるが、励起光強度が高くなると、 $609\ \text{nm}$ にももう 1 本弱いピークが現れる。励起光強度が増加すると、これらのピークの発光強度は蛍光強度に比べて急激に増加し、微粒子内部でレーザー発振が起きていることを示している。この微粒子について、微粒子の屈折率を 1.4 と仮定して式 6.1 から whispering gallery モードの同じモード次数間の波長間隔を計算すると $14\ \text{nm}$ となる。これは、図 7.5 の発振

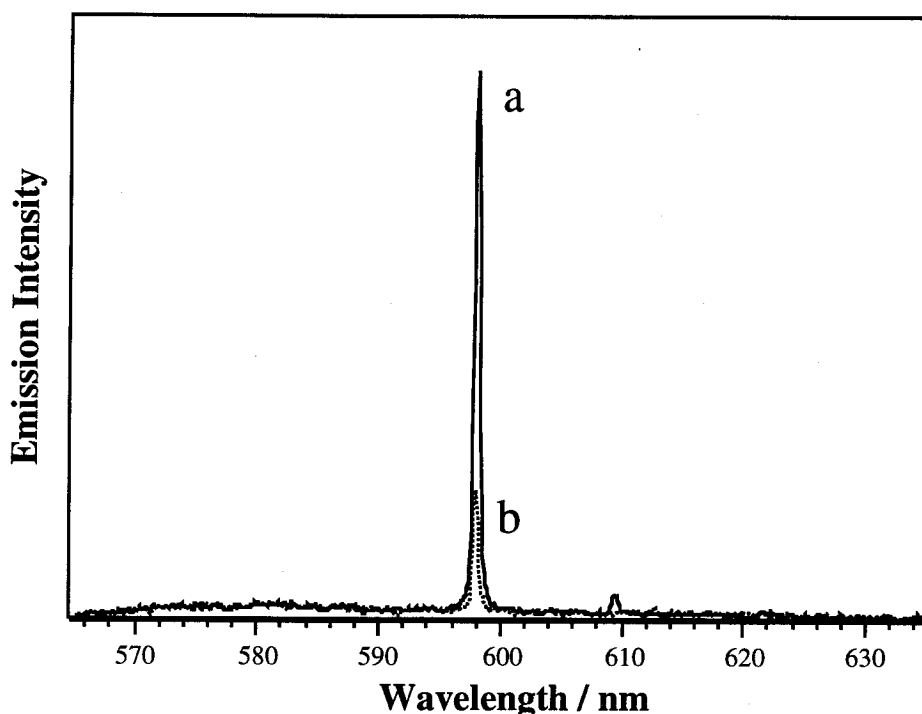


図 7.5 ゴル・ゲル法によるローダミン 6 G ドープ有機／無機複合シリカ微粒子（粒径 $6 \mu\text{m}$ ）からの発光スペクトル．励起光強度(a) $5.9 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{pulse}^{-1}$, (b) $1.5 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{pulse}^{-1}$.

ピーク間の波長間隔 11 nm よりも少し大きめではあるが，屈折率や粒径の不確かさを考えると，ほぼ一致していると見ることができる．

図 7.5 のレーザー発振光のスペクトルでは 1～2 本の縦モードが見られるだけで，6～8 本のモードが等間隔に並ぶ RhB/PMMA 微粒子のレーザー発振光スペクトル（図 6.3）とは一見異なって見える．しかし，第 6 章で用いた RhB/PMMA 微粒子においても，粒径が小さくなるにつれて発振しているモードの数が減少し，粒径 $10 \mu\text{m}$ 程度のものでは図 7.5 で見られたような 1～2 本のモードのみが見られることがある．この粒径の違いによる発振モード本数の違いは，波長でスケーリングされた微粒子の粒径であるサイズパラメーター x ($x = 2\pi r/\lambda$; r : 微粒子の半径, λ : 微粒子中の波長) と共振モードの Q 値の関係で説明できる．Mie 理論に基づいた数値計算によると，サイズパラメーター x の小さな領域でのモードの Q 値はさほど大きくなく， x が増加するにつれて大きな Q 値を持ったモードが現れることが知られている[11]．即ち，粒径が小さくな

ることでQ値は低下し、同じレーザー利得で発振可能なモードの本数が減少するものと説明できる。このことは図7.5で励起光強度を上げてレーザー利得を増加させると、2本目の発振モードが現れていることとも対応する。また、発振モードのQ値は、レーザー発振光の波長($\lambda = 593 \text{ nm}$)と線幅($\Delta\lambda = 0.4 \text{ nm}$)および $Q \approx \lambda/\Delta\lambda$ の関係式を用いて、 1.5×10^3 と見積もられた。但し、0.4 nmの線幅は用いた分光器の分解能と同じであり、真の線幅はもっと狭い可能性があるため、実際のQ値は 1.5×10^3 以上と考えられる。

粒径の異なる微粒子についても測定を行ったが、これより小さな $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の粒径の微粒子では図7.5と同じ励起光強度ではレーザー発振は観測されず、さらに励起光強度を上げると微粒子そのものがアブレーションにより分解した。これは、小さな粒径の微粒子は大きな粒径のものに比べQ値が低く、発振に十分なレーザー利得に達するよりも先に励起光強度がアブレーションの閾値に達したためと考えられる。また、空気中ではなく、微粒子をレーザー捕捉した状態で水中での観測も試みたが、励起光強度を上げるとレーザー発振よりも先にアブレーションによる分解が観測された。同じ色素濃度および粒径のPMMA微粒子の場合とは異なり、この有機／無機複合微粒子では水中でレーザー発振が観測されなかったことから、もともと微粒子のQ値が同じ粒径のPMMA微粒子に比べ低いのではないかと考えられる。その原因として、 $10 \mu\text{m}$ クラスの粒径の微粒子に見られたスポンジ状の内部構造による光散乱の増加が考えられる。今後、粒径の制御とともに、内部が均一な微粒子を作製することが有機／無機複合シリカ微粒子を微小球形共振器として利用する上で重要な課題と考えられる。

7.4 まとめ

本章では、PTESを出発物質としたRh6Gドープ球形有機／無機複合シリカ微粒子のゾル・ゲル法による作製と、それによって得られた粒径 $6 \mu\text{m}$ の微粒子を用いたレーザー発振について述べた。

レーザー発振が可能な色素ドープ微粒子を作製するためには、十分高濃度な色素の

担持と、少なくとも $5\mu\text{m}$ 以上の粒径を持つ均一な球形微粒子の作製が必要である。このうち、前者はレーザー利得の増加に、後者は共振器の損失の低下（Q値の向上）に関係している。有機色素を高濃度にシリカ微粒子にドーピングさせるためには、シリカマトリクスの親水性・疎水性の制御が必要となる。今回、フェニル基を含むPTESをシリカ微粒子作製の出発物質として微粒子内部の疎水性を高めることにより、比較的疎水性の高いRh6Gとの親和性の向上を試みた。この結果、有機修飾を行わないシリカ微粒子では仕込量の1%以下しか微粒子内にドーピングすることができなかったのに対し、PTESを用いることで、ほぼ100%の収率で色素を微粒子内にドーピングすることができた。また、紫外可視吸収スペクトルの形状から、濃度消光の原因となるRh6Gの二量体の生成はエタノール溶液中と同程度であり、分子レベルで色素の分散がほぼ均一であることが示された。これに対し、 $10\mu\text{m}$ クラスの微粒子ではマイクロメートルからサブマイクロメートルスケールの内部構造があることが光学顕微鏡観察によってわかった。さらに、この内部構造によると考えられる不均一な色素分布の存在が断層顕微蛍光像の観察から明らかになった。

粒径 $6\mu\text{m}$ の有機／無機複合シリカ微粒子について、波長 532nm 、パルス幅 5ns のYAGレーザーの第二高調波を用いて、空気中における微粒子からの発光のスペクトルの測定を行ったところ、蛍光よりもはるかに強い、鋭いピーク状のスペクトルを持つ発光が認められた。励起光強度依存性から、この鋭いピーク状のスペクトルを持つ発光が微粒子からのレーザー発振光であることが確認された。一方、同じ粒径の微粒子について水中ではレーザー発振が観測されなかったことから、今回得られた有機／無機複合シリカ微粒子はPMMA微粒子と比べ全体にQ値が低いことが示唆された。Q値の低い原因としては、微粒子内部に見られた不均一な構造による散乱の影響と考えられる。

今回の結果はゾル・ゲル法で得られたシリカ微粒子で初めてレーザー発振が確認されたことで意義のあるものである。ゾル・ゲル法を用いることでレーザー活性や非線形光学活性のある様々な色素を安定な無機微粒子中にドーピングする道が拓ける。ただ現状では、シリカ微粒子で期待される色素の光安定性の向上を定量的に評価する段階には至っていない。また、上述の内部構造によるQ値の低下の問題もある。しかし今後、

微粒子の成長プロセスとその制御因子の解明により、均一な内部構造を持った微粒子の作製が見込まれ、多彩なレーザー色素や三次非線形感受率の大きな分子をドーピングした球形微粒子ができるものと期待される。

参考文献

1. M. Kuwata-Gonokami, K. Takeda, H. Yasuda, and K. Ema, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) L99.
2. K. Sasaki, H. Misawa, N. Kitamura, R. Fujisawa, and H. Masuhara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) L1144.
3. 日本化学会編, 第4版実験化学講座28 高分子合成 (丸善, 東京, 1992) p. 31.
4. J.I. Zink and B.S. Dunn, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 99 (1991) 878.
5. K. Yagi, S. Shibata, T. Yano, A. Yasumori, M. Yamane, and B. Dunn, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 4 (1995) 67.
6. B. Dunn, J.D. Mackenzie, J.I. Zink, and O.M. Stafsudd, *Sol-Gel Optics*, SPIE 1328 (1990) 174.
7. J.C. Altman, R.E. Stone, B. Dunn, and F. Nishida, *IEEE Photo. Tech. Lett.* 3 (1991) 189.
8. M. Ocana, D. Levy, and C.J. Serna, *J. Non-Cryst. Solids* 147&148 (1992) 621.
9. S. Shibata, T. Taniguchi, T. Yano, A. Yasumori, and M. Yamane, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 2 (1994) 755.
10. R. Matsuda, H. Yamashita, and K. Kusumoto, in *The 32nd symposium on glass and photonics materials* (Nov. 25-26, 1991) p.63.
11. P.W. Barber and R.K. Chang, *Optical effects associated with small particles* (World Scientific, Singapore, 1988).

8 総括

本論文では、将来において超高速光-光スイッチング技術を確立する上での基礎的知見となるピコ秒およびフェムト秒の時間領域での有機材料の非線形な光応答過程について、主として実験的手法によって、材料を構成する分子の電子状態との関連を調べた研究について述べた。

この中で、本論文の第2章から第5章までにおいては、

(1)フェムト秒OHD-OKE法によって得られたチオフェンおよびその同族体の超高速三次非線形光学応答をFourier変換解析を用いて電子成分と核成分に分離し、それぞれについてヘテロ原子の重原子置換が及ぼす影響について調べた研究、

について述べ、第6章と第7章では、

(2)マイクロメートルサイズの色素ドーブ球形ポリマー微粒子のレーザー発振について、微粒子内部の色素の吸収および第2の光によって誘起された色素の吸収とレーザー発振の高速時間応答性との関係、ならびに無機/有機複合シリカ材料を用いた球形微粒子のレーザー発振に関する研究、

について述べた。

第1章では、本論文の研究の背景と目的について述べた上で、三次非線形光学応答の研究の歴史を概観し、その構造-相関特性を知る上でなぜ電子成分と核成分を分離する必要があるのかを述べ、有機三次非線形光学材料の研究において、芳香環化合物のヘテロ原子の重原子置換が三次非線形光学応答に及ぼす影響に関する研究の意義を述べた。また、球形微粒子のレーザー発振に関する研究の経緯を概観し、微粒子のレーザー発振の時間応答性の研究の意義を述べた。

第2章では、本論文の前半部分における主たる実験手法であるOHD-OKE法について、その理論的基礎および具体的手法、測定例、問題点について述べた。OHD-OKE法

の特徴は、(1)高感度、(2)非線形感受率に対して線形な応答、(3)局所発振光の位相の制御による非線形感受率の実部と虚部の独立計測、の3点にまとめられる。OHD-OKE法を用いて定量的測定を行う上での注意点としては、導入する局所発振光の位相差の正負により得られるシグナルの直線性が成立する範囲が異なること、使用するセルとそのプローブ位置によって得られるOHD-OKEシグナル強度が異なること、測定シグナルに含まれるセルからのシグナルの寄与を考慮する必要があることを指摘し、いくつかの測定例を示した。

第3章では、複素Fourier変換を用いてOHD-OKE応答を電子成分と核成分に分離する手法を導き、得られた電子成分から第二超分極率が決定できることを示した。この手法で得られたフラン、チオフェン、セレノフェンの3つのチオフェン同族体の第二超分極率は、ヘテロ原子がOからS、Seと重原子置換されるにつれ、1.6倍、2.2倍と増加することが見出された。この重原子置換による第二超分極率の増大には、重原子置換することによる基底状態と最低励起状態間のエネルギーギャップの低下が大きく寄与していることを示した。加えて、チオフェン同族体の芳香属性の議論を参考に、分子全体に非局在化している π 電子系よりも、ヘテロ原子に局在化した電子系の寄与が重原子置換による第二超分極率の増大に寄与しているとの考えを示した。また、*ab initio*分子軌道法による理論計算によっても第二超分極率を求め、実験値と比較した。分子軌道計算は、電子相関を考慮しないHartree-Fockレベルで行い、有限場法で第二超分極率の各テンソル成分を求めた。得られた各テンソル成分の計算値の方向平均は、OHD-OKE法で得られた第二超分極率の実験値に比べやや小さいものの、両者は比較的良好に一致した。実験値と計算値の差については、(1)電子相関、(2)波長分散、(3)第二超分極率への振動の寄与、の3つが主に考えられることを指摘した。また、分子の対称軸方向を含むテンソル成分が重原子置換に伴い大きく増加するのに対し、分子面内にあり対称軸に直交する方向を含む成分には殆ど変化がないことから、実験から得られた考察と同様、第二超分極率の重原子置換による増加は非局在化している π 電子系よりも、ヘテロ原子に局在化している電子系に起因していると結論づけられた。

第4章では、チオフェンとその同族体の三次非線形光学応答に含まれる核成分のダイナミクスを、時間領域および周波数領域の両方で解析し、その重原子置換による効

果を調べた。時間領域では、数ピコ秒にわたる OHD-OKE シグナルの長い減衰成分を配向緩和によるものと帰属し、その寿命が重原子置換に伴い最大 3 倍まで長くなることを見出した。測定で得られた配向緩和時間と粘度の間には、流体力学的な取り扱いによる SED モデルによって予言される良い相関が得られた。一方、周波数領域において解析したサブピコ秒のダイナミクスは、巨視的物理量である粘度とは相関を示さず、分子揺動と衝突誘起効果が主に近接分子により形成されるポテンシャルで表される微視的環境に支配されていることが示唆された。特に、チオフェン分子は、他の 2 つの同族体に比べて、比較的緩やかなポテンシャル勾配持ち、その勾配の不均一性も大きいと考えられることが示された。また、分子間ダイナミクスと分子間相互作用エネルギーの関係を明らかにするため、*ab initio* 分子軌道計算と文献値を用いて見積もった分子間相互作用エネルギーと、分子間ダイナミクスのフィッティングパラメータとの相関を調べた。しかし、両者の間に有意な相関は見出されなかった。さらに、FT-OHD-OKE スペクトルと、低周波数ラマンスペクトルの同一性および相互の信頼性を確かめるため、同じ同族体について低周波数ラマンスペクトルの測定を行い、両者を比較した。その結果、ごく低周波数側を除き、両者はよく一致することが確認された。

第 5 章ではチオフェンの三次非線形光学応答に含まれる核成分のダイナミクスが微視的な環境変化によりどのように影響を受けるかをチオフェン/四塩化炭素の 2 成分溶液に関して調べた。この系において得られた配向緩和時間は、チオフェン濃度の減少に伴って単調に変化するのではなく、チオフェン濃度 70 mol% で極大値を持った。一方、紫外可視吸収の測定から、やはりチオフェン濃度 70 mol% で混合により新たに発生した吸収帯の吸光度が極大値を持つことがわかり、チオフェン-四塩化炭素間の電荷移動錯体の形成が回転緩和時間に影響を与えていることが明らかになった。

第 6 章では、共振器と結合して非線形性を発現するマイクロメートルサイズの色素ドーブ球形微粒子のレーザー発振について述べた。ローダミン B ドーブ PMMA 微粒子のレーザー発振を確認し、その発振の時間特性を調べた。その結果、少なくとも 40 ps 程度の短いレーザー発振が可能であることが実験的に初めて示された。また発振ダイナミクスの色素濃度依存性や発振波長依存性から、短いパルスを得るためには高い色素濃度が必要であり、それは誘導放出の高速化によって発振の立ち上がりが短くな

るとともに、色素の再吸収による共振器の損失の増加によって減衰も短くなる、というメカニズムに基づいていることが明らかになった。この結果から微粒子内部の吸収を光で制御することによりレーザー発振を光で制御する可能性が示唆された。そこで、新たに過渡吸収色素をドーブし、弱い光照射で微粒子内部に過渡吸収を誘起したところ、微粒子のレーザー発振が効率よく抑制されることが実験的に初めて示された。また、その発振光強度の相対減少量が、過渡吸収の吸光度と近似的に比例関係にあることを明らかにした。さらに、レーザー発振光の1パルスの継続中に過渡吸収を誘起させることで、光によって微粒子のレーザー発振光のパルス幅を制御することにも成功した。

第7章では、有機修飾したシランを出発物質としたゾル・ゲル法によるローダミン6 Gドーブ有機／無機複合微粒子の作製を行い、シリカを媒質とした微粒子で初めてレーザー発振を確認した。ゾル・ゲル法を用いることで様々なレーザー活性のある色素や非線形光学応答の大きな分子を安定なシリカ微粒子中にドーブする可能性が拓けた。しかし、レーザー発振可能な $5\ \mu\text{m}$ 以上の大きな微粒子では、微粒子内部に不均一な構造が見られ、現状ではPMMA微粒子と比べて散乱が大きく、Q値はさほど高くないとの問題点が明らかになった。

今後の課題

超高速光-光スイッチングを実現するためには、高速な非線形光学応答に関与する種々の物理過程と、それを支配する物質の構造ならびに電子状態を明らかにしていくことが必要である。

高速で大きな三次非線形光学応答を持つ材料の開発において、材料の構造からその三次非線形光学応答を完全に予測すること、即ち構造-特性相関の確立が望まれている。そのためには本論文で繰り返し述べたように高速三次非線形応答をその起源毎に分け、それぞれについて詳細かつ基礎的な研究の積み重ねが必要である。特に、三次非線形光学応答の電子成分に相当する第二超分極率については、摂動論から予測されるエネルギーギャップや遷移双極子モーメント、そして緩和速度の諸量との関係付け

を通して数多くある量子過程のうち、どれが最も寄与しているかを明らかにしていくことが大切である。これについての実験的アプローチはポリジアセチレンなどの比較的単純な共役系高分子についてはある程度の進展が見られるが、全体としては、まだ緒についたばかりである。本論文における研究によって、重原子置換が第二超分極率の増加に有効であることがわかったが、高分子における重原子置換が第二超分極率に与える影響や、O, S, Seといったカルコゲン元素系以外の多種の元素の導入によりどのようなメカニズムで第二超分極率が影響を受けるかなどが今後の課題と言える。これらの研究の蓄積により、近い将来、第二超分極率に関する構造-特性相関が確立されるものと期待される。

高速三次非線形応答の核成分のダイナミクスについては、半導体などの固体系ではコヒーレントフォノンとして活発な研究が進行中であり、今回のチオフェンのような液体系についても非常に関心が集まっている分野である。しかしこれまで述べてきたように、特に液体系では分散力や四重極子-四重極子相互作用など微視的な分子間相互作用とその応答との関係について、まだ多くの問題を残している。この関係を明らかにするには分子動力学シミュレーションや五次非線形光学分光の研究による液体の微視的およびメゾスコピックな構造・ダイナミクスの解明が必要であり、その成果が超高速三次非線形光学応答の解明に役立つものと思われる。

微粒子のレーザー発振については、微粒子がマイクロメートルサイズであるため高速なフィードバックにより、ピコ秒レーザー発振が可能であることを本論文において示した。この特性を活かすことで、微粒子を高速デバイスとして用いることが可能になると考えられる。微粒子内部では共振によって光強度が増し、低い閾値で種々の非線形効果が起こることが知られている。また、微粒子内部に高速非線形光学応答の大きな分子を導入することで、高速性、低閾値を活かした光双安定デバイスが可能になると考えられる。光双安定現象が起きるためには、非線形光学材料の時間応答特性が重要な因子の一つであり、三次非線形光学応答の高速な動的応答特性に対する理解が微粒子光双安定デバイスの実現に必要なとなってくる。本論文の研究によって得られた知見はこのような新しい光デバイスの開発の礎になるものと考えており、超高速光-光スイッチングの実現に向けてこの分野の今後の進展が期待される。

本研究に関する論文発表

1. K. Kamada, K. Sasaki, H. Misawa, N. Kitamura, and H. Masuhara, "Picosecond lasing dynamics of a single dye-doped microparticle in solution," *Chem. Phys. Lett.* 210 (1993) 89-93.
2. K. Kamada, K. Sasaki, and H. Masuhara, "Intracavity transient absorption effect on lasing of a dye-doped microspherical particle," *Chem. Phys. Lett.* 229 (1994) 559-563.
3. K. Sasaki, K. Kamada, and H. Masuhara, "Optical control of microspherical laser oscillation by transient absorption," *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) L1413-L1416.
4. K. Kamada, M. Ueda, T. Sakaguchi, K. Ohta, and T. Fukumi, "Femtosecond optical Kerr dynamics of thiophene in carbon tetrachloride solution," *Chem. Phys. Lett.* 249 (1996) 329-334.
5. K. Kamada, M. Ueda, T. Sakaguchi, K. Ohta, and T. Fukumi, "Femtosecond optical Kerr study of heavy atom effects on the third-order optical nonlinearity of thiophene homologues: purely electronic contribution," *Chem. Phys. Lett.* 263 (1996) 215-222. (この論文中的誤植は *Chem. Phys. Lett.* 267 (1997) 402 において修正されている.)
6. S. Shibata, M. Yamane, K. Kamada, K. Ohta, K. Sasaki, and H. Masuhara, "Laser emission from dye-doped organic-inorganic particles of microcavity structure," *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 8 (1997) 959-964.
7. K. Ohta, T. Sakaguchi, K. Kamada, and T. Fukumi, "Ab initio molecular orbital calculation of second hyperpolarizability of carbon disulfide molecule: electron correlation and frequency dispersion," *Chem. Phys. Lett.* 274 (1997) 306-314.
8. K. Kamada, M. Ueda, T. Sakaguchi, K. Ohta, and T. Fukumi, "Heavy atom effect on second hyperpolarizabilities of thiophene homologues investigated by femtosecond optical Kerr effect experiment and ab initio molecular orbital

calculation," *J. Opt. Soc. Am., B*, in press (1998).

9. K. Kamada, M. Ueda, K. Ohta, Y. Wang, K. Ushida, and Y. Tominaga, "Molecular dynamics of thiophene homologues investigated by femtosecond optical Kerr effect and low frequency Raman scattering spectroscopies," *J. Chem. Phys.*, submitted.

本研究に関する総説

1. K. Kamada, K. Sasaki, R. Fujisawa, and H. Misawa, "Picosecond lasing dynamics of an optically-trapped microparticle", in *Microchemistry: spectroscopy and chemistry in small domains*, H. Masuhara, et al., eds. (North-Holland, Amsterdam, 1994), pp. 287-300.

本研究に関する国際学会発表

1. K. Kamada and K. Sasaki, "Picosecond lasing dynamics of an optically trapped microparticle," *JRDC-KUL International Symposium on Spectroscopy and Chemistry in Small Domains*, Brussels, Belgium, Aug. 11-14 (1993).
2. K. Kamada, K. Sasaki, H. Misawa, N. Kitamura, and H. Masuhara, "Microparticle laser: temporal characteristics and intracavity absorption effects," *6th Symposium on Unconventional Photoactive Solids (UPS6)*, Leuven, Belgium, Aug. 15-19 (1993).
3. S. Shibata, M. Yamane, K. Kamada, K. Ohta, K. Sasaki, and H. Masuhara, "Laser emission from dye-doped organic-inorganic particles of microcavity structure," *8th International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels*, Faro, Portugal, Sep. 18-22 (1995).
4. K. Kamada, M. Ueda, T. Sakaguchi, K. Ohta, and T. Fukumi, "Femtosecond

optical Kerr studies on relaxation processes of third-order nonlinearity of molecular liquids," *Materials for Nonlinear Optics, 7th Topical Meeting of European Optical Society*, Val Thorens, France, Jan. 14-18 (1996).

5. K. Kamada, M. Ueda, T. Sakaguchi, K. Ohta, and T. Fukumi, "Femtosecond optical Kerr study of heavy atom effects on the third-order optical nonlinearity of thiophene homologues," *3rd International Conference on Organic Nonlinear Optics (ICONO3)*, Marco Island, Florida, Dec. 16-20 (1996).

著者のその他の論文発表

1. H. Miyasaka, K. Morita, K. Kamada, and N. Mataga, "Femtosecond-picosecond laser photolysis studies on photoreduction process of excited benzophenone with *N,N*-dimethylaniline in acetonitrile solution," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 3385-3397.
2. H. Miyasaka, K. Morita, K. Kamada, and N. Mataga, "Picosecond-nanosecond laser photolysis studies on the photochemical reaction of excited benzophenone with 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane in acetonitrile solution: proton abstraction of the free benzophenone anion radical from the ground state amine," *Chem. Phys. Lett.* 178 (1991) 504-510.
3. H. Miyasaka, A. Tabata, K. Kamada, and N. Mataga, "Femtosecond-picosecond laser photolysis studies on the mechanisms of electron transfer induced by hydrogen-bonding interactions in nonpolar solutions: 1-aminopyrene-pyridine systems," *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 7335-7342.
4. T. Fukumi, T. Sakaguchi, K. Kamada, M. Miya, I. Moriguchi, Y. Teraoka, and S. Kagawa, "Degenerate four-wave mixing study of nonlinear optical property of PbS micro-crystallites embedded in Langmuir-Blodgett films," *Nonlin. Opt.* 13 (1995) 153-156.
5. A.K. Dutta, K. Kamada, and K. Ohta, "Spectroscopic studies of nile red in organic solvents and polymers," *J. Photochem. Photobiol., A. Chem.* 93 (1996) 57-64.

6. A.K. Dutta, K. Kamada, and K. Ohta, "Langmuir-Blodgett films of nonamphiphilic *N,N'*-bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylenedicarboximide: a spectroscopic study," *Langmuir* **12** (1996) 4158-4164.
7. A.K. Dutta, K. Kamada, and K. Ohta, "Langmuir-Blodgett films of nile red: a steady-state and time-resolved fluorescence study," *Chem. Phys. Lett.* **258** (1996) 369-375.
8. A.K. Dutta, K. Kamada, and K. Ohta, "Spectroscopic and morphological studies of 3-(2-benzothiazolyl)-7-hexadecyloxycoumarin assembled in Langmuir-Blodgett films," *J. Photochem. Photobiol., A. Chem.* **101** (1996) 233-239.
9. K. Mashima, M. Tanaka, Y. Kaneda, A. Fukumoto, H. Mizomoto, K. Tani, H. Nakano, A. Nakamura, T. Sakaguchi, K. Kamada, and K. Ohta, "Large third-order nonlinear optical susceptibilities of multiply-bonded $M_2(\text{pyphos})_4$ and $M_2Pd_2Cl_2(\text{pyphos})_4$ ($M=\text{Cr, Mo}$; pyphos=6-diphenylphosphino-2-pyridonate) by picosecond degenerate four-wave mixing method," *Chem. Lett.* (1997) 411-412.

謝辞

本研究をまとめるにあたり、終始懇切なご指導とご鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻 増原宏教授、中島信一教授、伊東一良教授、大阪大学超伝導エレクトロニクス研究センター萩行正憲教授に心よりお礼の言葉を申し上げます。

また、本研究を遂行する上で、有用なご教示を賜るとともに暖かい励ましを戴きました通商産業省工業技術院大阪工業技術研究所 前所長 岩本令吉博士、同光機能材料部長 中村治博士、前光機能材料部長 山下博志博士、前有機機能材料部長 永田章博士、前有機機能薄膜研究室長 見矢勝博士に深謝の意を表します。また、本研究を遂行する上で終始ご指導、ご鞭撻を賜りました大阪工業技術研究所首席研究官 福見俊夫博士、ならびに光機能材料部光電子化学研究室 室長 太田浩二博士、阪口享氏、そして一緒に実験をし、議論をしました上田稔氏に心より感謝いたします。また、常日頃の研究生生活において一方ならぬお世話になっております田和圭子博士をはじめとする光機能材料部光電子化学研究室の皆様、清水洋博士、杉野卓司博士をはじめとする有機機能材料部複合体合成研究室の皆様にお礼を申し上げます。

本研究の遂行にあたり、ご指導を戴きました新技術事業団（現科学技術振興事業団）創造科学技術推進事業増原極微変換プロジェクト 技術参事 喜多村昇博士（現北海道大学大学院理学研究科化学専攻教授）、玉井尚登博士（現関西学院大学理学部化学科助教授）、笹木敬司博士（現大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻助教授）、三澤弘明博士（現徳島大学大学院工学研究科エコシステム工学専攻教授）に深く感謝いたします。また、有益なご討論とご協力を戴きました藤澤亮氏（現三田工業株式会社）、朝日剛博士（現大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻助手）をはじめとする同プロジェクトの参加者に厚くお礼申し上げます。同プロジェクト極微計測グループでの研究生生活において、朗らかに皆を元気づけてくれました技術員 故須藤清枝氏に感謝するとともに同氏の冥福をお祈りいたします。

また、学生時代から今日に至るまでご指導とご鞭撻を賜り、研究に対する姿勢を身を持ってご教示いただきました又賀昇 大阪大学名誉教授、宮坂博 京都工芸繊維大学助教授に深く感謝いたします。

最後に、ここに書き切れなかった数多くの皆様方のご厚情に感謝するとともに、日々元気づけてくれました妻に感謝します。