

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	構造制御された共役系分子薄膜のSHG分光特性
Title(English)	
著者(和文)	間中孝彰
Author(English)	Takaaki Manaka
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第4300号, 授与年月日:2000年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第4300号, Conferred date:2000/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成11年度 博士論文

構造制御された共役系分子薄膜の
SHG分光特性

理工学研究科 有機・高分子物質専攻
間中孝彰

目次

1 序論	3
1.1 反転対称中心をもつ系からのSHG	4
1.2 本論文の目的	10
1.3 本論文の構成	11
2 実験	16
2.1 試料作成	16
2.1.1 フタロシアニン薄膜	16
2.1.2 ポリシラン薄膜	22
2.2 非線形分光測定	22
2.2.1 OPOを用いた、SHG及びTHG測定系	22
2.2.2 電場変調測定	25
3 理論	28
3.1 電気四重極子によるSHG	29
3.2 電気四重極子によるSHGの感受率テンソル	36
3.3 三層モデル	37
3.4 配向ガスモデル	46
4 フタロシアニン	52
4.1 フタロシアニン	52

4.1.1	フタロシアニンの基礎物性	52
4.1.2	フタロシアニンの応用	54
4.1.3	フタロシアニンの電子状態	56
4.2	バナジルフタロシアニン薄膜におけるSHGスペクトルの相構造依存性 . .	60
4.3	平面型フタロシアニンの相変化に伴うSHGスペクトルの変化	66
4.4	配向した銅フタロシアニン薄膜での測定	69
5	ポリシラン	83
5.1	ポリシラン	83
5.2	ポリシランにおけるSHG	85
5.3	ポリシランにおけるSHGの温度依存性	89
6	他の分光法との比較	100
6.1	高次のSHGのサイズ効果	100
6.1.1	自由電子モデル	102
6.1.2	分子軌道計算によるSOS法	104
6.2	フタロシアニンとポリシランのTHG測定	109
6.3	フタロシアニンの電場変調測定	112
7	総括	118
8	Appendix	120
8.1	SHG計算の詳細	120
8.2	電気四重極子遷移モーメントの面間隔依存性	130

第 1 章

序論

非線形光学効果に関する様々な研究はレーザー発振の成功と共に始まり、近年までに膨大な研究成果の蓄積がなされている。非線形光学効果は、光電場に対して非線形に応答する分極から生じる様々な現象の総称である。最も単純な効果としては倍波の発生が挙げられ、半導体のレーザー発振では得られない短波長のコヒーレント光を得る際には欠かせない技術である。また、本研究で用いているパラメトリック発振器のように、本来は広範囲にわたって波長を可変することが困難であるレーザー光から、広範囲に波長可変のコヒーレント光を得るためにも用いられている。また、非線形光学効果による光スイッチなどの機能は、光コンピューティングの中心的役割を果たす光デバイスを実現するものとして研究も行われている。さらに、非線形光学効果は物性を測定する手段としても有効である。たとえば、反転対称中心を持つ系では禁制となる光第 2 高調波発生を利用して、表面の状態を調べるといったことにも用いられている。これは、反転対称中心を持つ物質において表面ではその対称性が崩れ SHG が活性になるために有効な方法で、物質内部のバルク的な部分では不活性となる SHG を利用して、表面のみの情報を得ることができる。さらに、系の電子状態を調べる手段としても非線形光学効果は有効である。通常の線形吸収では得られない情報が、非線形な過程を経ることで得られるようになる。本論文で述

べている、反転対称中心を持つ系からのSHGを利用した分光法は、この最後に述べた応用に含まれる。本章では、まずこれまでに観測されてきた、反転対称中心を持つ物質からのSHGを紹介する。特に、本論文で対象としている物質のような有機物に関しての報告は少ないため、有機物を中心に紹介する。続いて、本論文の目的、および本論文の構成について述べる。

1.1 反転対称中心をもつ系からのSHG

通常、SHGは反転対称中心を持つ系からは禁制であるとされる。しかし実際にはこれまでいくつかの、中心対称性を持つ系からのSH発生に関する報告がある。このようなSHGの要因として、以下の効果が考えられる。

- 表面、界面からのSHG
- 結晶場の効果による対称性の低下
- 電気四重極子 (EQ)
- 磁気双極子 (MD)

厳密には電気四重極子と磁気双極子の寄与は、SH光を発生する際に高次の遷移を経る場合と、基本光を吸収する際に電気双極子遷移とカップリングして高次の遷移がおこる場合とに分けられる。後者は電気四重極子結合などと呼びEQC, MDCなどと書くことで区別する。一般的に表面SHGや電気四重極子などの高次の寄与は、反転対称中心が無い系でも存在するが、電気双極子遷移のみによるSHGと比較して無視できるほど小さい。ここで高次の寄与という表現をしたが、反転対称中心がない場合は電気双極子の寄与が最低次の寄与であるためである。しかし、反転対称中心を持つ系では、この双極子による寄与はなく、実際には電気四重極子などが最低次の寄与であるといえる。このなかで、「表面、界面からのSHG」以外はすべてバルク的な性質をもったSHGである。そのため膜厚依存性を測定することにより、他のSHG機構との区別は比較的たやすい。また、そのほか

の寄与に関しても S H G の波長依存性などを含めて解析することで、その寄与を分離することが可能である。第 3 章で詳しく説明するように、電気四重極子による S H G は禁制準位に対して共鳴を起こし、強度が増大する。

このような S H G が始めて報告されたのは、1962 年の Terhune らによる方解石からの S H G 報告 [1] であろう。この報告は初めてのレーザー発振から 2 年後のことである。彼らはこの S H G が電気四重極子はその起源であると結論づけているが、信号強度は非常に弱いものであったとしている。また同様に電気四重極子による S H G として金属 [2] やガラス表面 [3] からの S H G の観測も報告されている。このような S H G は理論的な側面からも研究がなされており、Adlar [4] は一般的な誘電体中に生じる非線形分極に関して、高次の寄与も含めて系統的に詳しく述べている。ここでは特に有機物に注目して、これまで報告されてきた反転対称中心を持つ系からの S H G についてまとめてみたい。

フタロシアニン フタロシアニンにおける S H G は Chollet らによって始めて報告された [5]。彼らは銅フタロシアニンについて S H G が活性であるとしながらも、亜鉛フタロシアニンや無金属フタロシアニンに関しては S H G が観測されなかったとしている。またその起源については言及していない。Kumagai らも銅フタロシアニンからの非常に強い S H G を報告 [6] している。彼らは S H G の膜厚依存性を測定し、その結果を 3 層モデルで解析することによりその起源を解析した。それによれば、まず膜の厚さ方向に非対称な場が存在し、その場が分子軌道の対称性をわずかに崩すとしている。その結果として本来反転対称中心をもつと考えられる分子に反転対称中心がなくなり S H G が活性になると結論づけている。実際には Quadrupole の寄与もあると考えられるが、その寄与は依然として少ないとしている。また、彼らは CuPc における S H G の感受率の値として、表 (1.1) のような結果を得た。このように CuPc はかなり強い 2 次の非線形性を有していることがわかるが、この値は Chollet らと比較して非常に大きく、また後に述べる Yamada らの報告 [7] と一致していない。

一方、Yamada、Hoshi らは、S H G 強度の膜厚依存性 [9]、面内角度依存性 [8, 11]、波長依存性 [10, 11] といった測定から S H G の起源について系統的に研究した。まず、偏光

表 1.1: 銅フタロシアニンにおける非線形感受率 [6]。比較のために他の物質も併記してある。

Material	$\chi^{(2)} (3/4\pi \times 10^{-8}) \text{ esu}$
CuPc	$\chi_{ZYY}^{(2)} = 18.9 \pm 6.3$
α -SiO	$\chi_{XXX}^{(2)} = 0.8 \pm 0.04$
KDP	$\chi_{XYZ}^{(2)} = 0.98 \pm 0.04$
LiNbO ₃	$\chi_{ZZZ}^{(2)} = 81.4 \pm 21$

の組み合わせからMDの寄与は除外され、また膜厚依存性の結果から Kumagai らの主張するモデル（電気双極子）も除外された。そしてさらに、面内角度依存性からMD Cが除外され、EQとEQCの寄与のみであることが明らかになった。結果的にフタロシアンの準位構造を含め、波長依存性の結果から考えるとEQ（電気四重極子）機構が支配的であると考えられる。本論文ではこの結果をふまえて解析を行っている。図 (1.1) に彼らによって得られた各種のフタロシアニンにおけるSHGスペクトル [7] を示す。

C₆₀ 共役系分子であるC₆₀に関してもSHGの報告が多く存在する。C₆₀はよく知られたように、60個の炭素原子からなる球状分子である（図 (1.2)）。そのため、非常に高い対称性を持っており、反転対称中心も存在する。このC₆₀は分子全体に非局在化した π 電子が存在するため高い非線形光学特性が期待され、また中心に金属をドーピングする事で超伝導性が発現するなど、非常に特徴的な物性を有するため、これまで様々な研究がなされてきている。このC₆₀からのSHGの報告はHoshiら [12] によって1991年になされている。そのSHGは非常に微弱で厳密な解析は困難であるとしながらも、電気双極子のみを考慮した場合、薄膜の対称性としてC _{∞v} の場合にSHGが活性になり、電気四重極子を考慮するとC _{∞v} とD _{∞h} が膜の対称性として考えられると述べている。一方、Wangら [13] はC₆₀薄膜からの比較的強いSHGを観測し、バルク的な非線形感受率の値として、 $\chi_{zzz}^{(2)} = 2.1 \times 10^{-9} \text{ esu}$ という値を得ている。この値はKumagaiらのフタロシアニンの値と比較すると小さいものであるが、Yamadaらの値とは非常に近く、またquartzと比較しても1.5倍程度の値

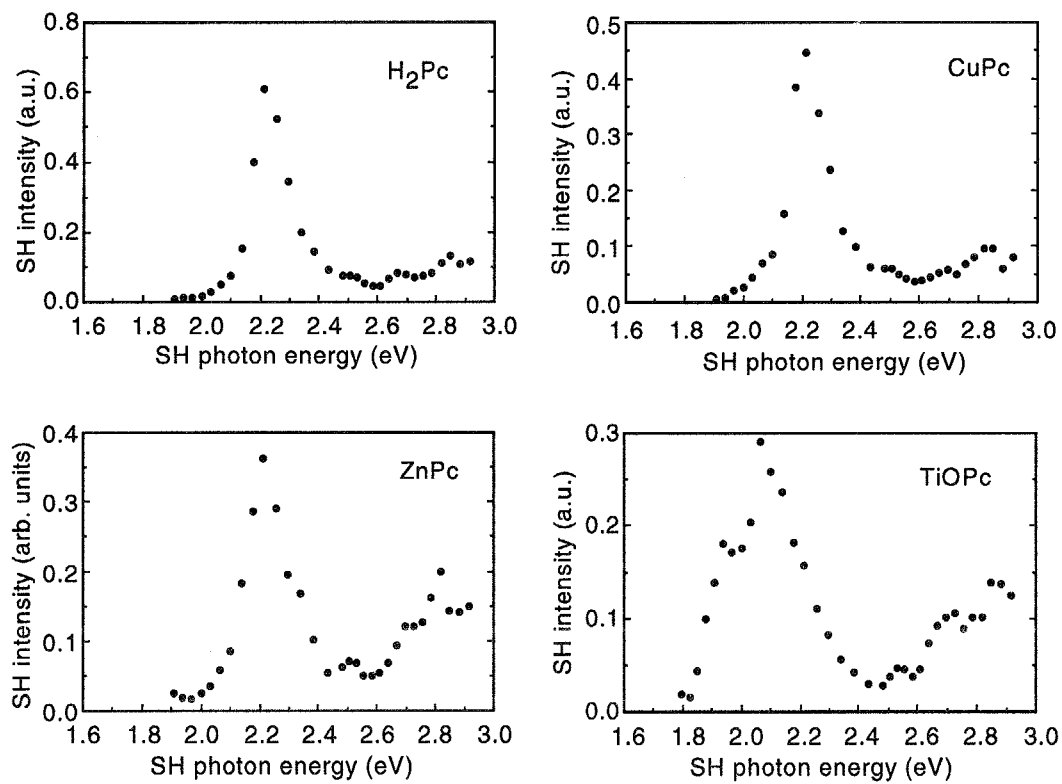


図 1.1: 各種フタロシアニンのSHGスペクトル。すべてのスペクトルで吸収ピークの高エネルギー側にSHGピークを確認している。

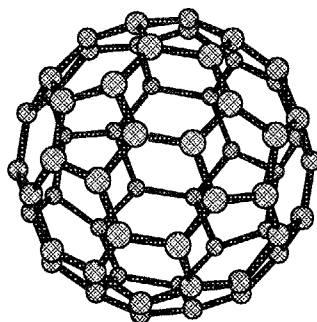


図 1.2: フラーレン (C₆₀) の分子構造

を持っていることがわかる。しかし彼らはこのSHGの起源に対して、空気によって酸化したC₆₀やその他の不純物が寄与していると述べている。電気四重極子の効果についても述べているが、元来非常に弱く、積極的にこの効果を支持してはいない。ここまでその起源に対して積極的に支持できる機構が明らかになっていなかったC₆₀であるが、Koopmansら [17, 18, 19] による膜厚依存性を偏光角を変化して行った測定や、波長依存性などの系統的な研究により磁気双極子が主として寄与していることが明らかになった。彼らは位相測定も同時に行うことにより、界面の寄与を分離し純粹にバルクのみからの寄与について考察を行った。そして、C₆₀が球状であることがこの磁気双極子の効果を支配的にしているとも述べている。C₆₀のSHGに関しては理論的な研究も数多くなされている。Qinら [14] はSSHハミルトニアンを用いて、電気四重極子による感受率の計算をSHGの膜厚による効果を含めて行い、 $\chi_{zzz}^{(2)} = 2.5 \times 10^{-9}$ esu という値を得た。一方、Shuaiら [15, 16] はSOS-VEH (Sum-Over-State Valence-Effective-Hamiltonian) 法を用いて磁気双極子と電気四重極子による寄与をそれぞれ別々に計算して、SHG強度の波長依存性を計算した。それによれば、C₆₀におけるSHGは電気四重極子よりも磁気双極子の寄与が χ の大きさにして5倍ほど大きくなっているという結果を得ている。彼らは同様の計算を同じくフラーレンのC₇₀に対しても行っている。

ポリアセチレン (PA) 最も単純で代表的な π 共役系分子であるポリアセチレンにおけるSHGも報告 [24] されている。その結果によれば、反射スペクトルにおけるピーク (1.5 eV) よりも低エネルギーの領域 (0.96 eV) にSHGピークを観測している。ポリアセチレンも励起状態は A_g と B_u に分類され、基底状態は A_g 対称性を持つために A_g が禁制準位となる。一次元系において、磁気双極子による遷移は無視して良く、このピークは $0.96 \times 2 = 1.92$ eV付近に存在する A_g 準位への共鳴か、0.96 eV付近に存在する A_g 準位への共鳴のどちらかであると考えられる。前者はSHG過程において、 2ω の光子を放出する過程が電気四重極子遷移を経ているもので、後者は ω の光子を吸収する過程が電気四重極子遷移を経ているものである。結果的に他の分光法 (THG) との比較から前者の可能性は否定され、0.96 eV付近に位置している A_g 準位によるものであると結論づけている。

ポリジアセチレン (PDA) ポリアセチレンと同様にポリジアセチレンでもSHGが観測される。PDAは図(1.3)に示すような構造を持った高分子である。PDAの電子状態

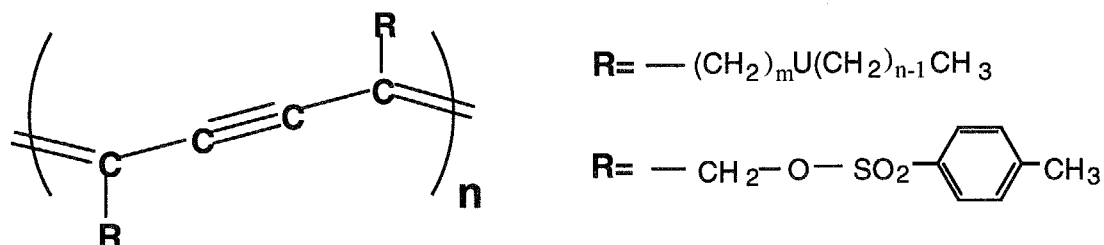


図 1.3: ポリジアセチレンの分子構造。主鎖は炭素からなる一次元鎖で、側鎖を様々に変えることができる。

も A_g と B_u に分類され A_g が一光子禁制準位、 B_u が許容準位である。図(1.4)に、PDA (4U4) の吸収スペクトルとSHGスペクトルを示す [20, 21]。2 eV 付近の吸収ピークは許

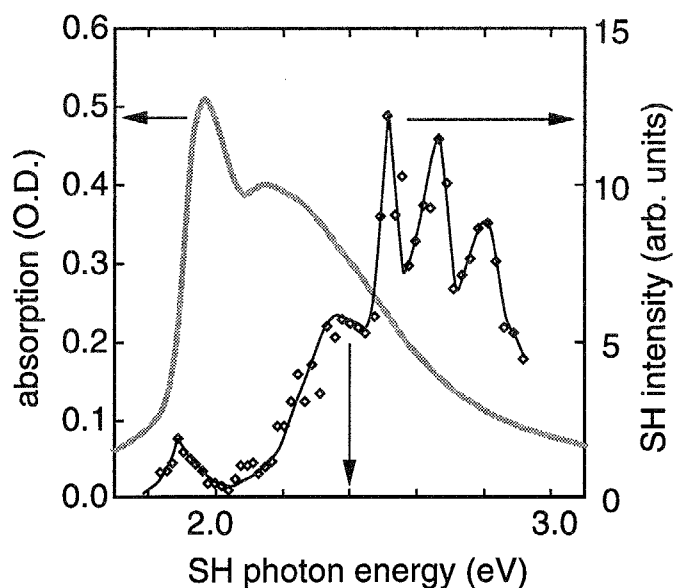


図 1.4: ポリジアセチレンの分子構造。主鎖は炭素からなる一次元鎖で、側鎖を様々に変えることができる。

容準位の中でエネルギー的に最低の B_u 励起子による構造である。一方SHGスペクトル

には、この吸収ピークの低エネルギー側及び高エネルギー側に構造が現れている。1.9 eV と 2.35 eV の S H ピークは禁制準位である A_g によるもので、他の電場変調分光法 [22] や二光子吸収法 [23] の測定結果と一致している。特に吸収ピークの低エネルギー側の構造は、電場変調分光では許容準位による構造に埋もれてしまうなど他の分光手法では観測しにくい。PDAのような発光の量子効率の低い物質では、二光子吸収の測定もあまり容易ではなく、SHGスペクトルの禁制準位観測に対する優位性を示している。

1.2 本論文の目的

フタロシアニンに関する非線形光学測定の中には電場変調分光による測定例がある。Tokura ら [11] は銅フタロシアニンの電場変調スペクトルを測定した。その結果、吸収スペクトルの高エネルギー側の裾の部分 (2 eV よりも僅かに高エネルギー側) に、構造を観測した。この構造が、結晶系によって強度が異なるため、彼らはこの構造が分子間の相互作用に敏感な状態、すなわち電荷移動励起状態であると結論づけた。電荷移動励起子の場合、電子-正孔対が隣接分子間にまたがったような拡がりを持っているため、電場変調などの外場に対して敏感に応答する。逆に言えば、電場変調分光を用いることによって、電荷移動状態を観測することが出来るといえる。図 (1.1) に示したSHGスペクトルから、SHGピークの位置と電場変調スペクトルにおけるCT励起状態による構造の位置とが一致している。このことはSHGスペクトルが分子内遷移でのみ発生するわけではなく、反対称電荷移動励起子に対する共鳴 (すなわち分子間遷移) によって発生しているとも考えることができる。Sato ら [26] によるフタロシアニンのディスコチック液晶におけるSHG測定によれば、ディスコチックの液晶相と等方相においてSHGの強度に劇的な変化が現れている。液晶相において分子の平面法線はある一方向を向き、等方相においてはランダムになっているとされている。その結果として、このようなSHGスペクトルの変化を分子内遷移のみで説明することは困難で、分子間の遷移を考慮すべきであると指摘している。そこで本研究では、様々な配向制御を行った薄膜でSHGスペクトルを測定することで、分子間遷移が禁制遷移によるSHGに対してどの程度重要であるのかを調べることに

した。これはSHG分光法が有機物のいわゆる「分子結晶」系に適用された例がほとんどなく、有機物での系統的な研究がこの分光法を広めていく上で重要であると考えたためである。また、高次のSHGが分子間相互作用の影響をどのように受けるのかを知ることは、他の非線形分光法との違いを明らかにする上でも興味深い。ディスコチック液晶のような系の場合、液晶相における分子間相互作用の見積もりはある程度可能であるが、等方相における分子間相互作用を具体的に見積もることは困難である。そのため、本研究では対象とする試料としてフタロシアニン薄膜を選んだ。フタロシアニンの薄膜はその結晶系がかなり同定されており、さらに配向したサンプルを得ることが可能である。このことは、隣接したフタロシアニンの位置関係が完全に把握でき、分子間相互作用の見積もりが可能となることを意味している。また、純粹に分子内遷移のみからの寄与を考えることのできる、一次元系分子であるポリシランについても主鎖構造の変化に伴うSHGスペクトルの変化を調べた。一軸配向したポリジアセチレンやポリシランでは主鎖方向に偏光した電場の場合でのみSHGが観測でき、主鎖に直交した電場ではSHGがほとんど観測されなかった。このことは、高分子系では分子間の相互作用がほとんど無視できると考えられる。そのような系において、主鎖の構造を変化させそれに応じて電子状態をさせることで、SHGスペクトルを観測することは、分子間遷移の重要性を調べる上でも、対照的な実験となりえて、非常に意味あることであると考えている。

1.3 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。

第2章では、実験で使用した試料の作成方法と、各種光学測定の方法を述べる。実験で使用した試料は、銅及びバナジルフタロシアニンとポリシランである。特に銅フタロシアニンでは配向膜の作成を行っており、その方法を説明する。続いて、SHGスペクトルの測定システム、THG、電場変調スペクトルの測定方法など、本実験で用いている光学的測定に関する実験方法を説明する。

第3章では、実験結果の解析に用いるために、高次のSHGを扱う上で基礎となる理論

などを説明していく。まず半古典的な方法を用いてこの四重極子による感受率のミクロスコピックな表現を導出する。これにより反転対称中心を持つ物質でのSHGに対する共鳴条件が明らかになる。さらに、その感受率の与えられた系の対称性の下での独立成分を求めていく。続いてこの感受率を用いて、薄膜からのSH光の発生を三層モデルと呼ばれる方法で定式化して、SHG強度の膜厚に対する依存性や、媒質の誘電率に対する影響を明らかにする。実際に観測に現れるマクロな感受率は、分子個々が持っているミクロな感受率と何らかの関係を持っている。最後にこの関係を明らかにするために、ここでは分子間相互作用を無視した配向ガスモデルにより感受率の関係を導出する。

第4章ではフタロシアニン薄膜におけるSHG測定に関する結果をまとめていく。まずバナジルフタロシアニンにおいて蒸着速度を変化することで薄膜の構造制御ができることから、この相変化に伴うSHGスペクトルの変化について述べる。また平面型フタロシアニンにおいても熱処理によって相構造を変化させることができるため、これについてのSHGスペクトルの変化を報告する。そしてこれらのSHGスペクトル変化に重要な役割を果たしていると考えられる分子間相互作用について、 α 型フタロシアニン配向膜を用いたSHGスペクトルの異方性を測定し、通常相互作用を無視する配向ガスモデルに分子間相互作用を考慮したモデルでの説明を試みる。

第5章では σ 共役系高分子であるポリシランに関するSHGスペクトルによる研究を報告する。これまで、 σ 共役系のポリシランにおいてはこのようなSHGの報告はなく初めての研究である。アルキル基を側鎖に有するポリシラン(PDHS)では、温度を変化させることで主鎖の構造が変化するため、この秩序-無秩序相転移に伴うSHGスペクトルの変化について述べる。また、すでに得られているTHGの結果とも比較を行う。

第6章では、まず非線形感受率のサイズ効果について考察する。これにより、従来から関心のあったTHGのサイズ効果と同様に、高次のSHGの分子サイズに対する振る舞いを考察する上での一つの指針を与える。続いてこれまで観測されている、ポリシランとフタロシアニンのTHGに関して、この実験で得られたSHGの結果と比較する。最後にフタロシアニンの電場変調スペクトルについても同様の比較を行う。

参 考 文 献

- [1] R. W. Terhune, P. D. Maker and C. M. Savage: *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962) 404.
- [2] S. S. Jha: *Phys. Rev. Lett.* **15** (1965) 412.
- [3] C. C. Wang and A. N. Duminski: *Phys. Rev. Lett.* **20** (1968) 668.
- [4] E. Adler: *Phys. Rev.* **134** (1964) A728.
- [5] P. A. Chollet, F. Kajzar and J. Le Moigne, *Proc. SPIE* **1273** (1990) 87.
- [6] K. Kumagai, G. Mizutani, H. Tsukioka, T. Yamauchi and S. Ushioda: *Phys. Rev. B* **48** (1993) 14488.
- [7] T. Yamada, T. Manaka, H. Hoshi, K. Ishikawa and H. Takezoe: *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2** (1998) 133.
- [8] H. Hoshi, T. Yamada, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: *Phys. Rev. B* **52** (1995) 12355.
- [9] T. Yamada, T. Manaka, H. Hoshi, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: *Nonlinear Optics* **15** (1996) 193.
- [10] T. Yamada, H. Hoshi, T. Manaka, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: *Phys. Rev. B* **53** (1996) R13314.

- [11] H. Hoshi, T. Yamada, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 1687.
- [12] H. Hoshi, N. Nakamura, Y. Maruyama, T. Nakagawa, S. Suzuki, H. Shiromaru and Y. Achiba: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L1397.
- [13] X. K. Wang, T. G. Zhang, W. P. Lin, S. Z. Liu, G. K. Wong, M. M. Kappes, R. H. Chang and J. B. Ketterson: *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 810.
- [14] S. Qin, W. M. You and Z. B. Su: *Phys. Rev. B* **48** (1993) 17562.
- [15] Z. Shuai and J. L. Bredas: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **256** (1994) 801.
- [16] Z. Shuai and J. L. Bredas: *Adv. Matter.* **6** (1994) 486.
- [17] B. Koopmans, A. M. Janner, H. T. Jonkman, G. A. Sawatzky and F. van der Woude: *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 3569.
- [18] B. Koopmans, A. Anema, H. T. Jonkman, G. A. Sawatzky and F. van der Woude: *Phys. Rev. B* **48** (1993) 2759.
- [19] B. Koopmans, A. M. Janner, R. Guardini, H. T. Jonkman, G. A. Sawatzky and F. van der Woude: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **256** (1994) 299.
- [20] T. Manaka, T. Yamada, H. Hoshi, K. Ishikawa, H. Takezoe, and A. Fukuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) L832.
- [21] T. Manaka, T. Yamada, H. Hoshi, K. Ishikawa and H. Takezoe: *Synth. Met.* **95** (1998) 155.
- [22] T. Hasegawa, K. Ishikawa, T. Kanetake, T. Koda, K. Takeda, H. Kobayashi and K. Kubodera: *Chem. Phys. Lett.* **171** (1990) 239.

- [23] W. E. Torruellas, K. B. Rochford, R. Zanoni, S. Aramaki and G. I. Stegeman: *Opt. Commun.* **82** (1991) 94.
- [24] T. Nishioka, T. Yamada, S. Shibahara, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) L832.
- [25] Y. Tokura, T. Koda, Y. Iyechika and H. Kuroda: *Chem. Phys. Lett.* **102** (1983) 174.
- [26] M. Sato, A. Takeuchi, T. Yamada, H. Hoshi, K. Ishikawa and H. Takezoe: *Phys. Rev. B* **56** (1997) R6264.

第 2 章

実験

本章では、実験で使用した試料の作成方法と、各種光学測定の実験方法を述べる。まず、フタロシアニン薄膜の作成について配向膜の作成方法を中心に述べ、次にポリシラン薄膜の作成方法を述べる。続いて、SHG スペクトルの測定システム、THG、電場変調スペクトルの測定方法について説明する。

2.1 試料作成

2.1.1 フタロシアニン薄膜

測定に用いたフタロシアニンは銅フタロシアニンとバナジルフタロシアニンである。両方とも通常市販されているものを購入し、実際の使用に際しては不純物等を取り除くために、数回昇華精製したものを用いた。製膜の方法は真空蒸着法で、蒸着時の真空度は 1×10^{-5} torr、抵抗加熱方式により試料を昇華させ、エキシトランで洗浄したガラス基板に蒸着した。蒸着の際、ガラス基板の温度は銅フタロシアニン配向膜作製の際のみ、180 度に温度制御したが、配向膜を得る必要がない場合は、特に温度制御をしなかった。これは配向膜を作製する際に、基板の温度が低い場合、基板上でフタロシアニン分子が動きにくくなり、結晶成長よりの核生成のほうが優先して起こるために、配向度が低くなっ

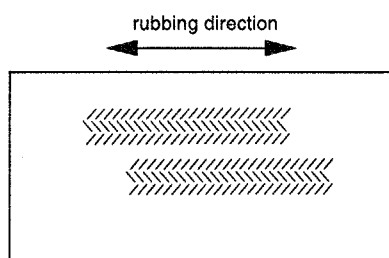
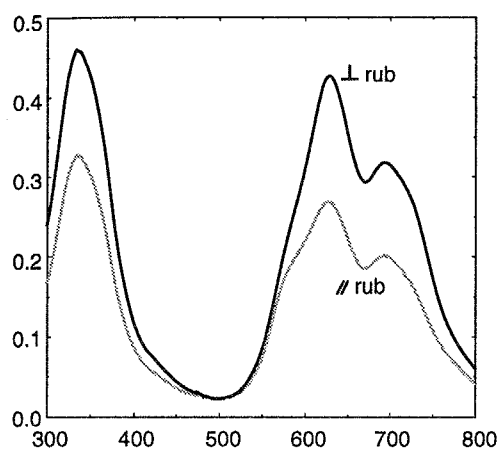
てしまうためである。また配向度は蒸着速度にも依存すると考えられるが、配向膜を得るために、特別に蒸着速度を遅くするといったようなことはせずに、無配向膜、配向膜共に $0.2 - 0.3 \text{ nm/s}$ で蒸着をおこなった。この蒸着速度でも、十分に配向度のよい膜が得られたので、特に問題は無いと考えている。ただし、バナジルフタロシアニンに関しては、極端に蒸着速度を変えて作製した膜 (0.2 nm/s と 8 nm/s) を用意して、比較測定を行った。

有機物の配向した蒸着膜を得る方法には、いろいろな方法が提案されている [1]。一般的にフタロシアニンの一軸配向膜を得る場合、PTFEを用いる方法や、ポリイミドを用いる方法などが採用されている。PTFEを用いて配向させる場合、十分に熱したガラス基板にPTFEを押しつけ、圧力を加えたまま基板を擦ることで、PTFEの一軸配向膜を得るという方法が採られる。本研究において、当初このPTFEを用いる方法で行ったが、期待するような配向度が得られず、また作製したフタロシアニン薄膜の膜の均一性もあまりよいものが得られなかった。そのため、ポリイミドを用いて配向膜を得る方法に変更した。

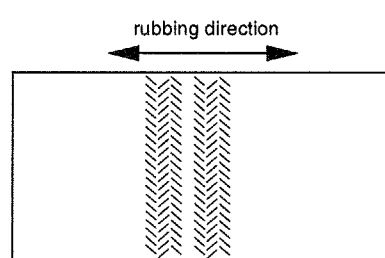
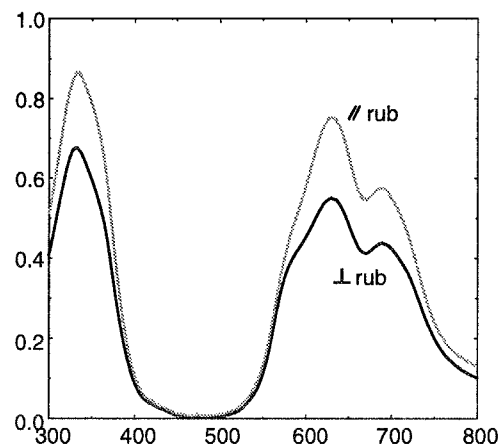
ポリイミドを用いて配向膜を得る場合、まずポリイミドをスピコート法によって十分に洗浄したガラス基板上に展開する。その後、イミド化をさせるために、 270° のオーブンの中で1時間ほど熱処理する。本研究で用いたポリイミドは、液晶の配向処理に用いられるSP-550とよばれるものである。実際にポリイミドで処理した基板を用いて作製した配向膜と、PTFEを用いて作製した配向膜の偏光吸収スペクトルを図(2.1)示す。 α 型フタロシアニンの場合、光の吸収が主として分子面内で起こると考えられるので、完全にb軸がそろっていると、そのBバンドの二色比は1:4程度になるはずである。そのために偏光吸収スペクトルを測定すれば、ある程度配向比を見積もることができる。

図(2.1)からわかるように、結果的には配向比に関してPTFEの場合もポリイミドの場合も、あまり変化がなかった。しかしそれぞれ二つの配向剤を用いたときに、ラビング方向に対して微結晶のb軸の方向が 90° 変化することがわかった。PTFEの場合、ラビング方向とb軸が揃うのに対し、ポリイミドの場合はラビング方向とb軸が垂直になっている。

ポリイミドをスピコートすると、ガラス基板の淵の部分で多少膜厚の厚くなる部分が



(a)



(b)

図 2.1: PTFE を用いて配向させた場合 (a) とポリイミド (SP-550) を用いて配向させた場合 (b) の偏光吸収スペクトルと、配向膜における b 軸の方向を示した模式図。このように異なった配向剤を用いると、ラビング方向と配向方向が全く異なる場合があることがわかった。

できてしまう。偏光顕微鏡でこの部分の二色比を調べたところ、基板中央の均一な部分よりも配向比がよいことがわかった。この結果に関して、ラビング強度と配向度の関係を調べたところあまり相関はなく、ポリイミドの厚さが配向度に対して大きく影響するのではないかと考えた。そこでポリイミドを重ね塗りすることで、ポリイミド層の厚さに対する配向度の変化を測定することにした。ポリイミドの重ね塗りは、スピコート後にすぐ再びスピコートするのではなく、スピコートー熱処理ースピコートー熱処理と繰り返すことで、厚膜を得ることにした。ただしこの方法では、ポリイミドの多層膜ができてしまい、サンプル作成に対して悪い影響を及ぼさないとも限らない。しかし、結果的には質の高い配向膜ができたので、この方法を採用した。図(2.2)にポリイミドの膜厚を変えて測定した偏光吸収スペクトルを示す。まず図からわかるように、ポリイミドの厚さが増すに従って、ラビング方向に対するb軸の向きが変化することが明らかになった。1層目ではラビングに対して垂直方向の吸収が少ない。これはb軸がラビング方向に対して直交していることを示している。一方2層目では、ラビングに対して平行方向の吸収が小さくなり、b軸がラビング方向に対してそろっていることがわかる。通常の濃度のSP-550の場合、2層目で既にb軸の方向が変わってしまったので、SP-550を3倍に希釈して同様にスピコートを行い測定をしてみた。その結果に関してはここにスペクトルの変化を示していないが、9層まではb軸とラビング方向が直交し、それ以上の膜厚だとb軸方向とラビング方向が揃うという結果になった。更に重要な結果として、b軸とラビング方向が揃っている場合のほうが、明らかに配向度がよくなり、4層目においては、ほぼ完全に配向しているという結果になった。この配向膜の表面をAFM(原子間力顕微鏡)を用いて観察した写真を図(2.3)に示す。フタロシアニンの薄膜は多くの微結晶から成り、そのb軸が非常によく揃っていることがわかる。このように、完全に一軸配向した薄膜を得ることに成功した。これ以降の測定はこれらの膜を用いて行っている。このポリイミドの膜厚によって配向方向が変化し、さらに配向度も著しく上昇するという結果は、ポリイミドの配向機構に対する重要な情報を含んでいる可能性があり非常に興味深い。しかしその理由に関してはまだ明らかになっておらず、現在調べているところである。

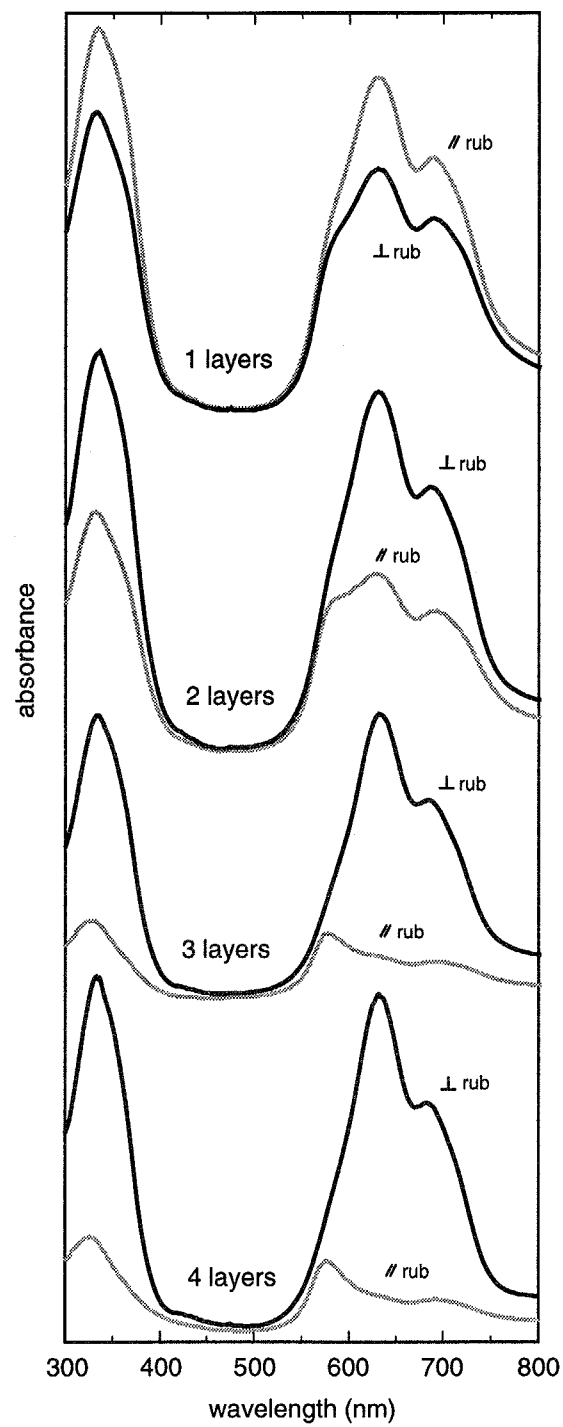


図 2.2: ポリイミドの膜厚を変化させて作成した配向膜の偏光吸収スペクトル。線の濃さが薄いほうが、ラビング方向の吸収である。

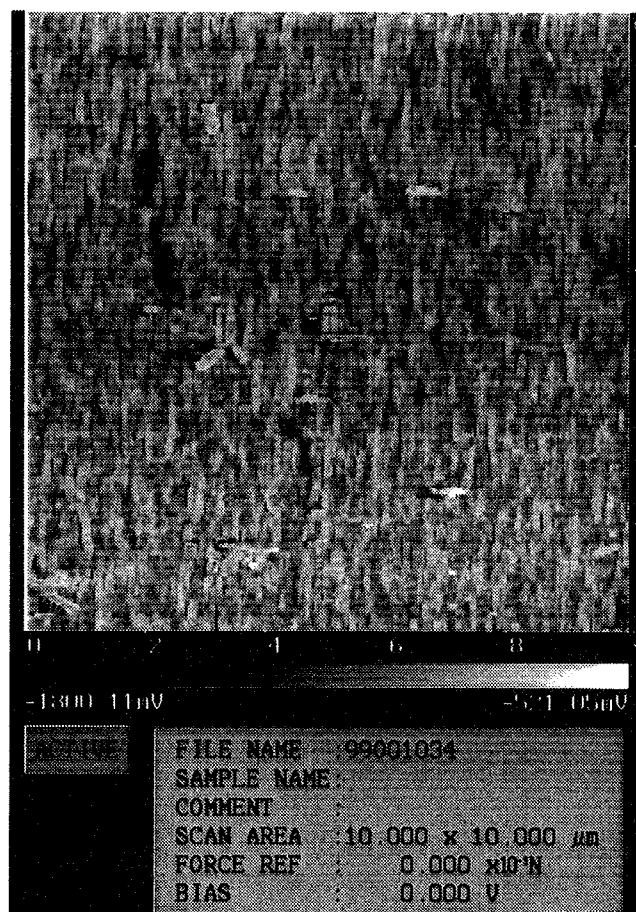


図 2.3: ポリイミドを用いて作成した α 型フタロシアニン薄膜の AFM 画像。一方向にそろった無数の微結晶が確認できる。それぞれの微結晶の長さ方向が結晶の b 軸方向と一致する。

2.1.2 ポリシラン薄膜

次にポリシラン薄膜の作成方法について述べる。ポリシランはフタロシアニンとは異なって分子量が大きいので、蒸着では薄膜サンプルを作製することができない。本研究で用いたポリシランはPDHS (poly - dihexylsilane) とPMPS (poly - methylphenylsilane) の二種類でどちらもトルエンに可溶であるため、トルエン溶液のスピンコートによって薄膜を作製した。スピンコート後、溶媒を蒸発させるために85度のオーブン中で一時間熱処理したあと、ゆっくり除冷していった。これは特にPDHSにおいて、42度での構造相転移に際して急激に冷却してしまうと結晶化が十分におきないためである。構造相転移などのPDHSの物性に関する詳細は第5章で述べる。ポリシランの場合、SH光波長が紫外域にあるので、通常のガラス基板を用いるとSH光が吸収されてしまうため、合成石英基板を用いた。

ポリシランにおけるSHGが一次元的であることを確かめるために、一軸配向したポリシランを用いての測定も行った。ポリシランの配向膜を得るために、本研究ではラビング法を用いている[2]。ポリシランのスピンコート膜は柔らかく、強くラビングすると削れてしまう。そのため最適なラビング強度はラビング後の吸収スペクトルで決定した。ラビングが弱いと十分な二色比が得られず、またラビングが強すぎると膜が削れてしまい吸収量が減少する。弱いラビングにおいても多少の傷ができてしまうがSHG測定にはあまり影響がなく、削れない程度のラビング強度にラビングを行った。一軸配向したポリシランを用いての測定では、このラビングした膜自身を配向試料とした。

2.2 非線形分光測定

2.2.1 OPOを用いた、SHG及びTHG測定系

従来、非線形分光計測システムの構成には、波長可変の光源として色素レーザーが一般的に用いられてきた。しかし、色素レーザーは所望の波長を得るために特定の色素を必要

とし、それぞれの色素がカバーできる波長範囲が比較的狭いために、スペクトルの測定にはいくつかの色素を交換する必要がある。また、色素の寿命があるために交換が必要となるなど、多少取り扱いが面倒である点があった。一方最近では、光パラメトリック発振器 (Optical Parametric Oscillator – OPO) と呼ばれる、非線形光学効果を利用して比較的容易に波長を変化することができる装置が一般的になってきている。本研究でもこの O P O を用いて、システムを構成している。本実験で用いた O P O (BMI 社製 OP-901-355) は内部の非線形光学結晶 (B B O (β -BaB₂O₄)) の角度を調整することにより角度位相整合を用いて、420 nm から 1900 nm までの広いスペクトル領域にわたって、コヒーレントな光を得ることが出来るようになっている。O P O において、励起光、シグナル光、アイドラー光の角周波数をそれぞれ、 ω_p 、 ω_s 、 ω_i とすると、

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i \quad (2.1)$$

という関係式が成立する。ここで励起光の波長は Y A G の 3 倍波である 355 nm である。

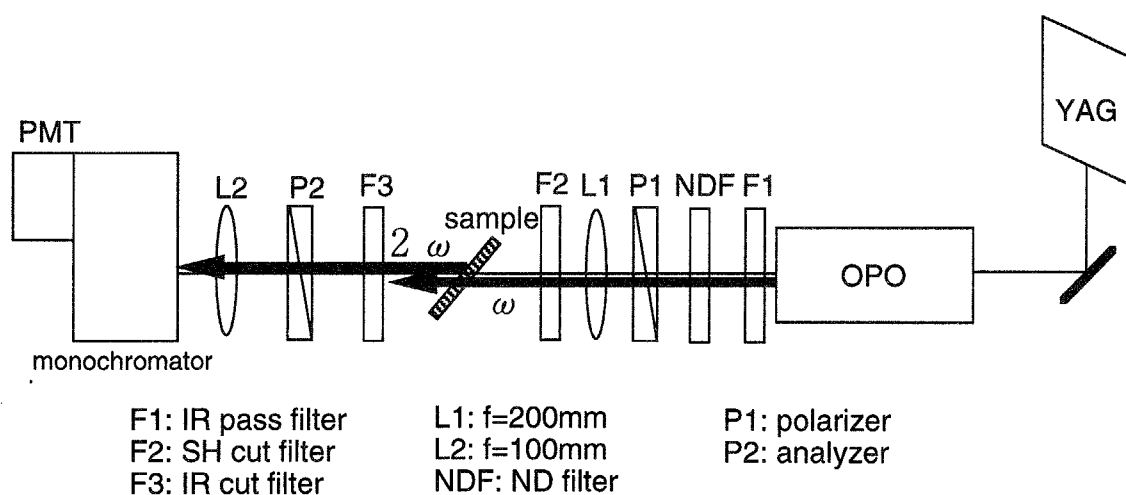


図 2.4: O P O を用いた、非線形光学スペクトルの測定システム。

S H スペクトル測定のシステムは、一般的な非線形光学測定のシステムで使用されるような装置を用いており、特殊な光学部品等は特に使用していない。図 (2.4) に S H スペクトルの測定システムの構成を示す。使用したレーザーは B M I 社製 (BMI 501D.NS710

$\lambda = 1.064\mu\text{m}$; pulse duration 10 ns; repetition rate 10 Hz) で、組み込まれている非線形光学結晶で 3 倍波 (355 nm) を発生させ、O P O を励起する。各種のフタロシアニンの測定では、1350 nm から 950 nm の光を用い、またポリシランの測定においては 600 nm から 450 nm の波長域の光を用いた。O P O の出力光はまず、710 nm 付近にエッジを持つ短波長カットフィルター (F1) を透過する。これは、この O P O 内部のシグナル光とアイドラー光を分離するダイクロイックミラーにおいて、アイドラー光の波長が短くなってくると二つの光を完全には分離できず、アイドラー光にシグナル光が混ざってしまうためである。その後、基本光の強度を適当に調節するために、ND フィルター (NDF) を透過し、完全な直線偏光にするためにプリズム偏光子 (P1) を通す。最後にサンプルにはレンズで集光させて入射する。通常の S H G 測定では入射角は 45° に固定して測定を行った。この際、O P O の出力が多少変動があるために、フォトダイオード (PD) で入射光強度をモニターしている。サンプルを透過した光は S H 光のみを得るために、赤外カットフィルターを挿入し、検光子で任意の偏光の光を選び、分光器を透過して P M T に入射する。P M T からの信号は高速アンプで増幅されたあと、ボックスカー積分器で積算する。

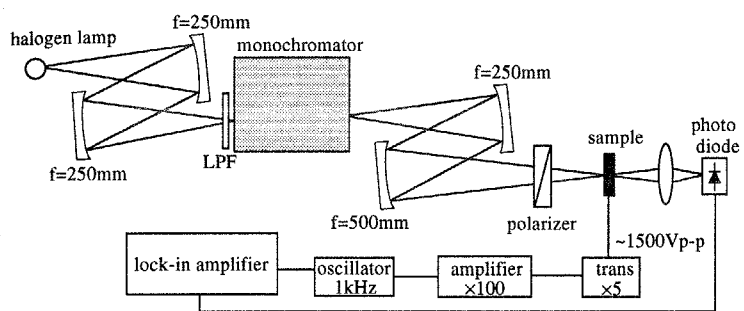
集光レンズとサンプル位置の関係には注意を要する。サンプル近傍に焦点がくる場合、サンプルの破損をまねいたり、また波長によって焦点位置が変化するために、基本光のエネルギー密度によって S H 光強度が変化してしまうからである。そのため、サンプルは焦点より多少手前 (レーザー側) に置くようにしている。この付近での基本光密度の影響は、quartz を用いたメーカーフリッジ測定を、波長を変化させて行うことで、ほとんど無視できることを確認してある。

ポリシランでの測定は、S H G 強度の温度依存性を測定するために、クライオスタットを用いた。実際に測定した温度範囲は 120 K から 330 K である。またその測定波長範囲に関して、サンプルの温度が下がるにつれて、短波長側での測定が困難になってしまう。これは基板温度を下げるに従って、石英基板からの強力な発光が観測されてしまい、S H G の測定が困難になってしまったためである。実際にはメインピークとその十分に高エネルギー側まで測定ができていたので、更に高エネルギー側のデータの欠如に由来する問題は生じていない。

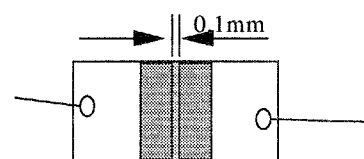
THG測定に関しては、基本的にSHG測定の場合と同じシステムである。ただし測定している波長が異なっているので、使用するカラーフィルターの種類が異なり、サンプルへの入射は垂直入射である。THG測定において、空気からのTHG発生が重要な問題となる場合があり、サンプル近傍は真空の状態にして測定を行うことが理想的であると考えられる。または空気の影響をなくすために、サンプルへの入射角を変化させてメーカーフリンジの測定をおこなう方法が用いられるが、ここではそこまで厳密な測定を行っていない。ただし空気の影響を調べるために、焦点距離の短いレンズを用いて測定を行った結果、目立った変化は見られなかったもので、問題はないと考えている。

2.2.2 電場変調測定

SHGスペクトルとの比較を行うために、バナジルフタロシアニンでは電場変調スペクトルの測定を行った。電場変調分光ではサンプルに交流電場を印加しながら吸収及び反射スペクトルの測定を行う。電場変調分光の測定系を図(2.5)に示す。測定セルは表面型で、はじめに直径0.1 mmの銅線でマスクしたガラス基板にアルミニウムを蒸着し、次に中心付近にフタロシアニンを蒸着することで作製した。印可電場の大きさは1400 Vp-p (140 kV/cm)であった。実際には電場変調では電場を印可した時としない時での吸収量の変化を測定する。その変化量は非常に微弱であり、ノイズ等にその信号が埋もれてしまわないために、ロックインアンプを用いて検出を行った。印加電場の周波数は1 kHz程度で、その2倍の周波数でロックイン検出する。



(a)



(b)

図 2.5: 電場変調吸収スペクトルの測定系。

参 考 文 献

- [1] J.C.Wittmann and P.Smith: *Nature* **352** (1991) 414.
- [2] H. Tachibana, M. Matsumoto and Y. Tokura: *Macromol.* **26** (1993) 2520.

第 3 章

理論

この章では、高次のSHGを扱う上で基礎となる理論などを説明していく。まず、マックスウェルの方程式における電磁波の源を表す項に、双極子よりも高次の相互作用を表す項（四重極子）を付け加える。これにより反転対称中心を持つ物質からでもSHGが許容となる。つぎに半古典的な方法を用いてこの四重極子による感受率のミクロスコピックな表現を導出する。これにより反転対称中心を持つ物質でのSHGに対する共鳴条件が明らかになる。さらに、その感受率の与えられた系の対称性の下での独立成分を求めていく。この感受率テンソルは四階のテンソルで、そのために反転対称中心を持つ物質でもSHGが許容になるが、THGなどの三次の過程における感受率テンソルとは異なるものであることがわかる。つぎにこの感受率を用いて、薄膜からのSH光の発生を三層モデルと呼ばれる方法で解析する。解析の方法はそれぞれの層間での境界条件を与えながら、波動方程式を解くという古典的な方法であるが、これによりSHG強度の膜厚依存性や、薄膜の誘電率異方性の影響などを調べることができる。最後に、巨視的な感受率と微視的な感受率（非線形分子分極率）を関係づけるための方法について簡単に述べる。実際の観測では個々の分子からのSHGというよりも、レーザー光が照射されているある部分的に平均化された感受率（巨視的な感受率）が測定されている。しかしその感受率も元を正

せば、個々の分子がそれに寄与しているわけである。ここで述べる方法は、配向ガスモデルと呼ばれる分子間の相互作用を無視したモデルである。

3.1 電気四重極子による S H G

物質に光が入射すると、その内部で分極が生じる。光の強度が大きくなると、分極を電場 $\mathbf{E}$ の級数として、

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)}\mathbf{E} + \chi^{(2)}\mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)}\mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \quad (3.1)$$

と表した際の、非線形項が無視できなくなってくる。この電場の二乗に比例する項や三乗に比例する項からはそれぞれ入射光の二倍、三倍の角周波数を持った光が発生する。これらの現象を非線形光学効果と呼んでいる。この非線形光学効果の中で電場の二乗に比例する項、すなわち $\mathbf{P}^{(2)} = \chi^{(2)}\mathbf{E}\mathbf{E}$ で表される分極から発生する光は、入射光の角周波数 ω に対して、 2ω の角周波数を持つことになる。これが光第二高調波発生 (S H G) である。

ダイポール近似の下では物質に反転対称中心が存在すると、簡単な計算から $\chi^{(2)}$ のすべての成分が 0 となるので二次の非線形分極は現れず、S H G は観測されない。結晶、及び分子に反転対称中心がないことが一般的な S H G 活性の条件である。しかし、序章でも述べたように、反転対称中心をもつ系からの多くの S H G が報告されている。これらの S H G は電磁波の発生を考えるとときの Maxwell の方程式、

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (3.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} \quad (3.3)$$

における source term、 $4\pi/c \cdot \mathbf{J}$ における電流密度 $\mathbf{J}$ を [1]、

$$\mathbf{J} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + c \nabla \times \mathbf{M} - \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \cdot \mathbf{Q}) + \dots \quad (3.4)$$

と多重極展開することで電気双極子が起源ではない実効的な二次の分極が生じるためと説明される。通常、物質に反転対称中心がありダイポール遷移での強力な S H G が期待され

る場合、電気双極子以下の項は無視される。しかし本研究のように反転対称中心を持たない物質では、共鳴条件を用いることによって、高次の寄与による十分に強いSHGを観測することができる。

まず、時間に依存した量子力学的摂動法を用いて、この二次の非線形感受率を半古典的に導出する。ここで、物質系のみの量子化を行い、電場、磁場といった場については量子化を行わないので半古典的という言葉を用いている。この導出により、高次のSHGがどのようにして禁制準位で共鳴を起こして強度が増大するのかが明らかになる。

ある系の状態は時間に依存したシュレディンガー方程式、

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad (3.5)$$

の解として表される。ここで $\hat{H}$ はハミルトニアン演算子で

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (3.6)$$

のように、外場がないときのハミルトニアン $\hat{H}_0$ と、外部電磁場と系の相互作用を表す相互作用ハミルトニアン $\hat{V}(t)$ の和である。電場と磁場をフーリエ変換して、

$$\tilde{\mathbf{E}}(t) = \sum_p \mathbf{E}(\omega_p) e^{-i\omega_p t}, \quad \tilde{\mathbf{B}}(t) = \sum_p \mathbf{B}(\omega_p) e^{-i\omega_p t} \quad (3.7)$$

のように、個々の周波数成分の和で表すことができるとする。

ほとんどの場合シュレディンガー方程式は厳密には解けず、何らかの近似解法を用いる必要がある。物質と光との相互作用を考える場合、通常は時間に依存した摂動法を用いてシュレディンガー方程式を解く。

まず一般的な摂動法による解法として系のハミルトニアンに近似の次数を明らかにするために無次元のパラメーター λ を導入し、全系のハミルトニアンが、

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t) \quad (3.8)$$

で表されとする。ちなみにこのパラメーターは、すべての計算が終わった段階で、 $\lambda = 1$ とする。また無摂動系のハミルトニアン $\hat{H}_0$ のみのシュレディンガー方程式は正確に解け、

その場合波動関数は $\psi_n(\mathbf{r}, t) = u_n(\mathbf{r})e^{-i\omega_n t}$ のように空間的に変化する部分と時間的に変化する部分に分けることができる。そして空間的に変化する部分は、

$$\hat{H}_0 u_n(\mathbf{r}) = E_n u_n(\mathbf{r}) \quad (3.9)$$

の固有値問題を満たす。さらにその解は完全規格直交系をなすとする。

$$\int u_m^* u_n d^3 r = \delta_{mn} \quad (3.10)$$

さて、(3.5) 式のシュレディンガー方程式を満たす波動関数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ を λ のベキ級数として以下のように展開する。

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi^{(0)}(\mathbf{r}, t) + \lambda \psi^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \lambda^2 \psi^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (3.11)$$

これを、(3.5) に代入して、 λ に関して同ベキの項をまとめると、

$$i\hbar \frac{\partial \psi^{(0)}}{\partial t} = \hat{H}_0 \psi^{(0)} \quad N = 0 \quad (3.12)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi^{(N)}}{\partial t} = \hat{H}_0 \psi^{(N)} + \hat{V} \psi^{(N-1)} \quad N = 1, 2, 3 \dots \quad (3.13)$$

という方程式の組を得ることができる。(3.12) は外場との相互作用がないときのシュレディンガー方程式に他ならない。系が初期状態として g の状態（基底状態）にあったとすると、その解は、

$$\psi^{(0)}(\mathbf{r}, t) = u_g(\mathbf{r}) e^{-iE_g t/\hbar} \quad (3.14)$$

となる。 ψ の他の次数が満たす方程式 (3.13) は次のようにして解くことができる。

まず、波動関数への N 次の寄与、 $\psi^{(N)}(\mathbf{r}, t)$ を、 $\hat{H}_0$ の固有関数の完全系を用いて、以下のように表す。

$$\psi^{(N)}(\mathbf{r}, t) = \sum_l a_l^{(N)}(t) u_l(\mathbf{r}) e^{-i\omega_l t} \quad (3.15)$$

ここで、 $a_l^{(N)}(t)$ は確率振幅を与える。上式を (3.13) の方程式に代入すると、以下のように N 次と $N-1$ 次の確率振幅を関係づける帰納的な方程式を得ることができる。

$$i\hbar \sum_l \frac{da_l^{(N)}}{dt} u_l(\mathbf{r}) e^{-i\omega_l t} = \sum_l a_l^{(N-1)} \hat{V} u_l(\mathbf{r}) e^{-i\omega_l t} \quad (3.16)$$

この方程式を簡単にするため、両辺に左から u_m^* をかけて、全空間にわたって積分すると、固有関数 u の直交条件から、

$$\frac{da_m^{(N)}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_l a_l^{(N-1)} \langle m | \hat{V} | l \rangle e^{i\omega_{ml} t} \quad (3.17)$$

と表される。ここで Dirac のブラケットを用いて $\langle m | \hat{V} | l \rangle = \int u_m^* \hat{V} u_l d^3r$ を表している。また、 $\omega_{ml} \equiv \omega_m - \omega_l$ とした。この式は、 $N-1$ 次の確率振幅がわかっているならば、1つ高次の N 次の確率振幅が時間による積分で求めることができることを示している。すなわち、

$$a_m^{(N)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_l \int_{-\infty}^t dt' \langle m | \hat{V}(t') | l \rangle a_l^{(N-1)}(t') e^{i\omega_{ml} t'} \quad (3.18)$$

である。現在興味があるのは二次の非線形感受率である。そこでそれぞれの確率振幅を実際に求めていく。

まず、1 次の確率振幅 $a_m^{(1)}(t)$ を求める。(3.18) 式において、系が初め基底状態にあることに対応して $a_l^{(0)}$ は δ_{lg} に等しい。さらに摂動のハミルトニアンを電場、磁場と同様に $V(t) = \sum_p V(\omega_p) e^{-i\omega_p t}$ と周波数成分で表し、これと (3.18) 式を用いて、

$$a_m^{(1)}(t) = \frac{1}{\hbar} \sum_p \frac{\langle m | \hat{V}(\omega_p) | g \rangle}{\omega_{mg} - \omega_p} e^{i(\omega_{mg} - \omega_p)t} \quad (3.19)$$

と計算される。これを再び (3.18) 式に代入し、2 次の確率振幅に対しても、

$$a_n^{(2)}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{pq} \sum_m \frac{\langle n | \hat{V}(\omega_q) | m \rangle \langle m | \hat{V}(\omega_p) | g \rangle}{(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} e^{i(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)t} \quad (3.20)$$

と求めることができる。同様に 3 次の確率振幅に対しては、

$$a_l^{(3)}(t) = \frac{1}{\hbar^3} \sum_{pqr} \sum_{mn} \frac{\langle l | \hat{V}(\omega_r) | n \rangle \langle n | \hat{V}(\omega_q) | m \rangle \langle m | \hat{V}(\omega_p) | g \rangle}{(\omega_{lg} - \omega_p - \omega_q - \omega_r)(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} e^{i(\omega_{lg} - \omega_p - \omega_q - \omega_r)t} \quad (3.21)$$

と求めることができる。

さて次に実際に二次の非線形感受率を求めていく。量子力学によれば、観測量の期待値は $\hat{G}$ を演算子として

$$\langle \tilde{G} \rangle = \langle \psi | \hat{G} | \psi \rangle \quad (3.22)$$

で与えられる。今ここで扱っているのは物質中での分極であるので、演算子 G は各種の遷移モーメントであり、観測量は分極である。また求めたいものはその分極への2次の寄与 $\langle \tilde{G}^{(2)} \rangle$ である。摂動法での展開係数 λ の二乗に関係する項から、2次の寄与は、

$$\langle \tilde{G}^{(2)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | \hat{G} | \psi^{(2)} \rangle + \langle \psi^{(1)} | \hat{G} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(2)} | \hat{G} | \psi^{(0)} \rangle \quad (3.23)$$

と書ける。この各項に ψ を代入して計算をおこなう。 ψ は (3.15) 式を用いて確率振幅から計算できる。その結果、

$$\begin{aligned} \langle \tilde{G}^{(2)} \rangle = & \frac{1}{\hbar^2} \sum_{pq} \sum_{mn} \left(\frac{\langle g | \mathbf{G} | n \rangle \langle n | \hat{V}(\omega_q) | m \rangle \langle m | \hat{V}(\omega_p) | g \rangle}{(\omega_{ng} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} \right. \\ & + \frac{\langle g | \hat{V}(\omega_q) | n \rangle \langle n | \mathbf{G} | m \rangle \langle m | \hat{V}(\omega_p) | g \rangle}{(\omega_{ng}^* + \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} \\ & \left. + \frac{\langle g | \hat{V}(\omega_q) | n \rangle \langle n | \hat{V}(\omega_p) | m \rangle \langle m | \mathbf{G} | g \rangle}{(\omega_{ng}^* + \omega_q)(\omega_{mg}^* - \omega_p + \omega_q)} \right) e^{-i(\omega_p + \omega_q)t} \end{aligned} \quad (3.24)$$

が得られる。ここでこれまでと同様に、 $\langle \tilde{G}^{(2)} \rangle = \sum_{p,q} \mathbf{G}(\omega_p + \omega_q) e^{-i(\omega_p + \omega_q)t}$ を導入し、S H G の場合を考えると、

$$\begin{aligned} \mathbf{G}(2\omega) = & \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n} \left(\frac{\langle g | \mathbf{G} | n \rangle \langle n | \hat{V}(\omega) | m \rangle \langle m | \hat{V}(\omega) | g \rangle}{(\omega_{ng} - 2\omega)(\omega_{mg} - \omega)} \right. \\ & + \frac{\langle g | \hat{V}(\omega) | n \rangle \langle n | \mathbf{G} | m \rangle \langle m | \hat{V}(\omega) | g \rangle}{(\omega_{ng} + \omega)(\omega_{mg} - \omega)} \\ & \left. + \frac{\langle g | \hat{V}(\omega) | n \rangle \langle n | \hat{V}(\omega) | m \rangle \langle m | \mathbf{G} | g \rangle}{(\omega_{ng} + \omega)(\omega_{mg} + 2\omega)} \right) \end{aligned} \quad (3.25)$$

と表される。

さてここで、摂動のハミルトニアン $V(t)$ の具体的な形として、以下の式を用い、

$$\hat{V}(t) = -\hat{\mu} \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) - \hat{\mathbf{M}} \tilde{\mathbf{H}}(\mathbf{r}, t) - \hat{q} \nabla \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) \quad (3.26)$$

また遷移モーメント演算子 $\hat{\mathbf{G}}$ の具体的な形として、

$$\hat{\mathbf{G}} = \hat{\boldsymbol{\mu}} - \nabla \cdot \hat{\mathbf{q}} - \frac{c}{i(\omega_p + \omega_q)} \nabla \times \mathbf{m} \quad (3.27)$$

を用いて、それぞれの項の組み合わせでできる分極をいくつか考えていく [2]。

- $\hat{\mathbf{G}} = \hat{\boldsymbol{\mu}}$, $\hat{V}(\omega) = \hat{V}(\omega) = -\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathbf{E}$ のとき

この機構は、古典的には $P_i(2\omega) = \sum \beta_{ijk} E_j(\omega) E_k(\omega)$ の形の分極が生じ、

$$\begin{aligned} \beta_{ijk} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n} & \left(\frac{\langle g | \hat{\mu}_i | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_j | m \rangle \langle m | \hat{\mu}_k | g \rangle}{(\omega_{ng} - 2\omega)(\omega_{mg} - \omega)} \right. \\ & + \frac{\langle g | \hat{\mu}_j | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_i | m \rangle \langle m | \hat{\mu}_k | g \rangle}{(\omega_{ng} + \omega)(\omega_{mg} - \omega)} \\ & \left. + \frac{\langle g | \hat{\mu}_j | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_k | m \rangle \langle m | \hat{\mu}_i | g \rangle}{(\omega_{ng} + \omega)(\omega_{mg} + 2\omega)} \right) \end{aligned} \quad (3.28)$$

がその感受率テンソルになる。これは一般的な電気双極子近似の2次の非線形感受率に相当するものである。(Electric dipole model)

- $\hat{\mathbf{G}} = -\nabla \hat{\mathbf{q}}$, $\hat{V}(\omega) = \hat{V}(\omega) = -\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathbf{E}$ のとき

この機構は、 $Q_{ij}(2\omega) = \lambda_{ijkl} E_k(\omega) E_l(\omega)$ という形の四重極子を生じ、

$$\begin{aligned} \lambda_{ijkl} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n} & \left(\frac{\langle g | \hat{q}_{ij} | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_k | m \rangle \langle m | \hat{\mu}_l | g \rangle}{(\omega_{ng} - 2\omega)(\omega_{mg} - \omega)} \right. \\ & + \frac{\langle g | \hat{\mu}_k | n \rangle \langle n | \hat{q}_{ij} | m \rangle \langle m | \hat{\mu}_l | g \rangle}{(\omega_{ng} + \omega)(\omega_{mg} - \omega)} \\ & \left. + \frac{\langle g | \hat{\mu}_l | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_k | m \rangle \langle m | \hat{q}_{ij} | g \rangle}{(\omega_{ng} + \omega)(\omega_{mg} + 2\omega)} \right) \end{aligned} \quad (3.29)$$

がその感受率テンソルになる。この四重極子は $P_i^{eff}(2\omega) = -\sum_j \partial_j q_{ij}(2\omega)$ のような実効的な分極を生じる。(Electric quadrupole model)

- $\hat{\mathbf{G}} = \hat{\boldsymbol{\mu}}$, $\hat{V}(\omega) = -\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathbf{E}$, $\hat{V}(\omega) = -\hat{\mathbf{q}}\nabla\mathbf{E}$ のとき

この機構では、 $P_i(2\omega) = \sum \delta_{ijkl} E_j(\omega) \partial_k E_l(\omega)$ のようにして分極が生じ、

$$\delta_{ijkl} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n} \left(\frac{\langle g | \hat{\mu}_i | n \rangle \langle n | \hat{q}_{kl} | m \rangle \langle m | \hat{\mu}_j | g \rangle}{(\omega_{ng} - 2\omega)(\omega_{mg} - \omega)} \right)$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\langle g | \hat{q}_{kl} | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_i | m \rangle \langle m | \hat{\mu}_j | g \rangle}{(\omega_{ng} + \omega)(\omega_{mg} - \omega)} \\
& + \frac{\langle g | \hat{\mu}_i | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_j | m \rangle \langle m | \hat{q}_{kl} | g \rangle}{(\omega_{ng} + \omega)(\omega_{mg} + 2\omega)}
\end{aligned} \tag{3.30}$$

がその感受率テンソルになる。(Electric quadrupole coupling model)

これらの、S H G 過程を直感的に示すために、模式図を示す (図 (3.1))。

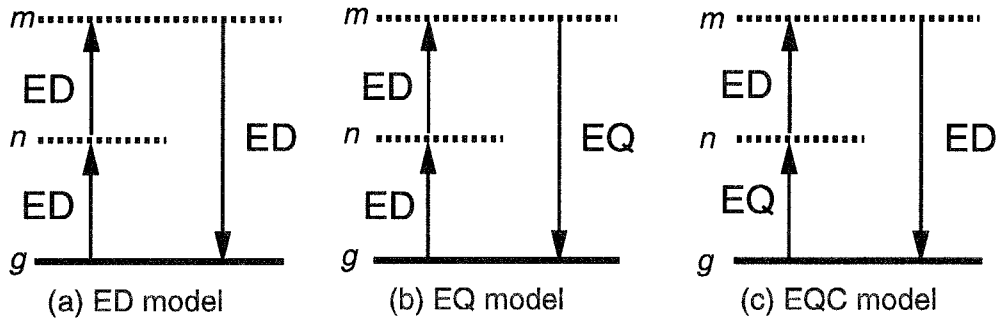


図 3.1: S H G 過程に関するダイアグラム。

実際には、磁気双極子遷移を含む、Magnetic Dipole Mechanism や Magnetic Dipole Coupling Mechanism も存在し、電気四重極子を含む機構と同じ共鳴条件を持つ。序章に述べたようにフタロシアニンにおける S H G の起源は、電気四重極子の寄与が支配的であるので、ここでは磁気双極子に関しては記述しない。

次に、このような S H G が共鳴を起こす条件について考える。式 (3.29) において $|g\rangle$ は基底状態、 $|m\rangle$ と $|n\rangle$ は励起状態である。これらの状態間でのパリティ選択則を表 (3.1) にまとめる。

S H 過程において $g \rightarrow m \rightarrow n \rightarrow g$ の遷移を考えた際に、双極子モデルでははじめの $|g\rangle$ と終わりの $|g\rangle$ が異なったパリティにならないければ S H が発生しないことになる。これが双極子モデルで反転対称中心を持つ物質から S H G が観測されない理由である。一方、四重極子モデルでは、はじめの $|g\rangle$ と終わりの $|g\rangle$ が同パリティになり、反転対称中心を持つ

表 3.1: dipole model、quadrupole model での状態間のパリティ選択則。

	$g \leftrightarrow m$	$m \leftrightarrow n$	$n \leftrightarrow g$
dipole model	異パリティ	異パリティ	異パリティ
quadrupole model	異パリティ	異パリティ	同パリティ

物質から S H G が観測される。さらに、 $|n\rangle$ が実在の禁制準位と一致するとき、電気四重極子からの S H G は共鳴が起き S H G が増大することがわかる。

3.2 電気四重極子による S H G の感受率テンソル

電気四重極子感受率テンソルは 4 階のテンソルであり、81 個の成分を持つ。しかし、電気四重極子モーメントの性質や、S H G 過程であるという条件、考えている系の対称性などから多くのテンソル成分が 0 となり、独立な成分は限られてくる。実際に電気四重極子感受率テンソルにおける D_{2h} 、 D_{4h} 、 $D_{\infty h}$ の対称性の下での独立な成分を求めていく。電気四重極子による S H G では、

$$Q_{ij} = \Lambda_{ijkl} E_k E_l \quad (3.31)$$

のように外部電場によって四重極子が発生し、この四重極子から、

$$P_i = -\sum_j \partial_i Q_{ij} \quad (3.32)$$

で表される分極が発生する。

四重極子モーメントテンソル Q_{ij} は、すべての対角成分の和が 0 になり、またその主対角線に対して対称な形になっている。すなわち、

$$Q_{ij} = Q_{ji} \quad (3.33)$$

かつ、

$$Q_{11} + Q_{22} + Q_{33} = 0 \quad (3.34)$$

である。これにより、

$$\Lambda_{ijkl} = \Lambda_{jikl} \quad (3.35)$$

$$\Lambda_{11kl} + \Lambda_{22kl} + \Lambda_{33kl} = 0 \quad (3.36)$$

という関係が成立することがわかる。また、考えている過程がSHGであるので、

$$\Lambda_{ijkl} = \Lambda_{ijlk} \quad (3.37)$$

が成立する。ここまでの条件により、 Λ_{ijkl} の独立な成分の数は30個になる。この後さらに、系の対称性を考慮することにより独立な成分の数が減少する。これ以降の導出は行わないが、各対称性の下での独立な成分のみを表(3.2)に列記する。

3.3 三層モデル

薄膜からのSHGを考える場合、媒質の屈折率はその強度に影響を及ぼす。特にこの実験で用いているような配向した膜、すなわち屈折率に異方性がある膜においては、SHGの偏光方向による強度変化を議論する際に、屈折率異方性の効果を見捨てることは好ましくない。そこで屈折率の異方性がSHGに与える影響を調べるために、三層モデルといわれている単純化されたモデルを用いて、高調波の発生を定式化する[3]。三層モデルとは図に示すように、サンプル付近の構造を、空気、媒質（SHG発生層）、基板の三つの部分に分けて、それぞれの界面での電場及び磁場の連続性などからSHGを定式化するものである。

具体的には、

- 基本光による外部電場による媒質内部での電場の記述
- その媒質中の電場による非線形分極の発生
- 非線形分極からの媒質中における inhomogeneous 波の発生
- inhomogeneous 波から基板側での透過及び空気側への反射SHG電場の記述

表 3.2: 電気四重極子機構による感受率の独立成分。

D_{2h}	D_{4h}	$D_{\infty h}$
Λ_{1111}	$\Lambda_{1122} = \Lambda_{2211}$	$\Lambda_{1122} = \Lambda_{2211}$
Λ_{1122}	$\Lambda_{1212} = \Lambda_{1221} = \Lambda_{2112} = \Lambda_{2121}$	$\Lambda_{1212} = \Lambda_{1221}$
Λ_{1133}	$\Lambda_{1133} = \Lambda_{2233}$	$= \Lambda_{2112} = \Lambda_{2121}$
$\Lambda_{1212} = \Lambda_{1221} = \Lambda_{2112} = \Lambda_{2121}$	$\Lambda_{1313} = \Lambda_{1331} = \Lambda_{3113}$	$\Lambda_{1133} = \Lambda_{2233}$
$\Lambda_{1313} = \Lambda_{1331} = \Lambda_{3113} = \Lambda_{3131}$	$= \Lambda_{3131} = \Lambda_{2323} = \Lambda_{2332}$	$\Lambda_{1313} = \Lambda_{1331} = \Lambda_{3113}$
Λ_{2211}	$= \Lambda_{3223} = \Lambda_{3232}$	$= \Lambda_{3131} = \Lambda_{2323}$
Λ_{2222}	$\Lambda_{1111} = \Lambda_{2222}$	$= \Lambda_{3223} = \Lambda_{3232}$
Λ_{2233}		$= \Lambda_{2332}$
$\Lambda_{2323} = \Lambda_{2332} = \Lambda_{3223} = \Lambda_{3232}$		
$\Lambda_{3311} = -\Lambda_{1111} - \Lambda_{2211}$	$\Lambda_{3311} = \Lambda_{3322}$	$\Lambda_{3311} = \Lambda_{3322}$
$\Lambda_{3322} = -\Lambda_{1122} - \Lambda_{2222}$	$= -\Lambda_{1111} - \Lambda_{1122}$	$= -2\Lambda_{1122} - 2\Lambda_{1212}$
$\Lambda_{3333} = -\Lambda_{1133} - \Lambda_{2233}$	$\Lambda_{3322} = -2\Lambda_{1133} = \Lambda_{2112}$	$\Lambda_{1111} = \Lambda_{2222}$
	$\Lambda_{3333} = -2\Lambda_{1133}$	$= \Lambda_{1122} + 2\Lambda_{1212}$

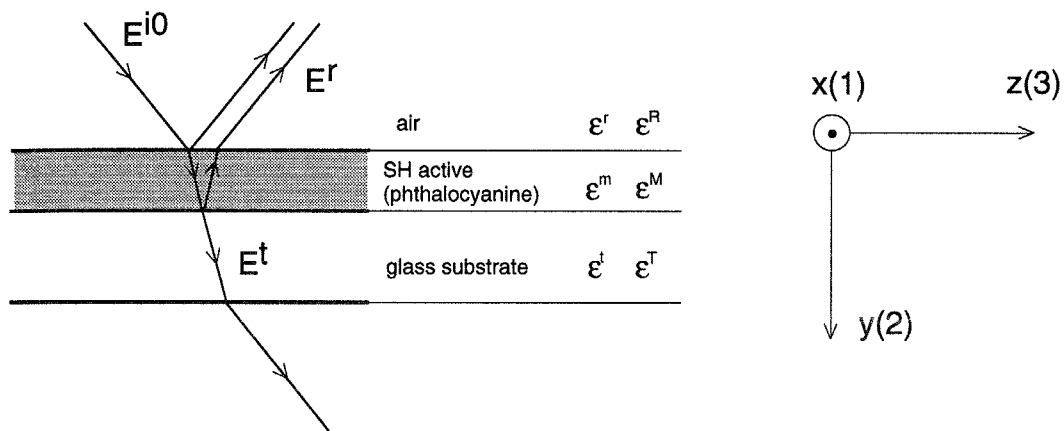


図 3.2: 三層モデルの概念図と座標系の設定。ここでは一軸性の異方性のある膜を考えており、その異方性は面内にあるために z 軸を基板法線方向にとるのではなく、基板に平行な方向にとった。そのため、厚み方向は y 軸とする。図には基本光の光線を併記している。基板上面の空気面から基本光を入射して、その界面での反射、媒質層（フタロシアニン）での多重反射、及びガラス基板側への透過光を考えている。非常に薄い媒質内部での多重反射は、入射場と同じ方向に進む forward 波と呼ばれる波と反対方向に進む backward 波と呼ばれる波の 2 つにまとめられる。

というような流れで計算を行っていく。

まず、薄膜に光が入射したときに、膜中で電場がどのように記述されるかを見ていく。真空中、または媒質中における電磁波の挙動は、マクスウェル方程式に基づいた波動方程式、

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = 0 \quad (3.38)$$

によって解析できる。

図(3.2)のように座標系を設定する。入射光を角周波数を ω の平面波として、入射角が θ でサンプル側から入射するものとする。入射光の電場の振幅ベクトルと、波数ベクトルの成分は、以下で与えられる。

$$\mathbf{E}_p^{i0} = \begin{pmatrix} 0 \\ E^{i0} \sin \theta_0 \\ E^{i0} \cos \theta_0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{E}_s^{i0} = \begin{pmatrix} E^{i0} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{k}^{i0} = \begin{pmatrix} k_1 \\ k_2 \\ k_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_r} \cos \theta_0 \\ \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_r} \sin \theta_0 \end{pmatrix} \quad (3.39)$$

まず、基本光が媒質に入射するときに、波数ベクトルのそれぞれの成分を求める。波数ベクトルの接線方向成分は連続になり、基本光に対してすべての波の接線方向成分（ここでは $Z(3)$ ）は等しくなる。

$$k_3^r = k_3^t = k_3^{mf} = k_3^{mb} = k_3 \quad (3.40)$$

ここで、 k_3^r 、 k_3^t は反射波及び透過波の波数ベクトルの z 方向成分である。また、 k_3^{mf} 、 k_3^{mb} は媒質中の波数ベクトルの成分で、それぞれ媒質中で基板側に進む波と空気側に戻る波である。これ以降、電場ベクトルや磁場ベクトルなどの成分に k 、 t 、 mf 、 mb などの添字を用いて区別している。

その結果として、それぞれの波の $Y(2)$ 方向成分は、以下のように与えられる。p 偏光入射の時、

$$r_2 = k_2^r = -\sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_r - k_3^2}, \quad t_2 = k_2^t = -\sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_t - k_3^2}$$

$$mf_2 = k_2^{mf} = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_{m3} - \frac{\epsilon_{m3}}{\epsilon_{m1}}k_3^2}, \quad mb_2 = k_2^{mb} = -mf_2 \quad (3.41)$$

s 偏光入射の時、

$$r_2 = k_2^r = -\sqrt{\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_r - k_3^2}, \quad t_2 = k_2^t = -\sqrt{\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_t - k_3^2}$$

$$mf_2 = k_2^{mf} = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_{m1} - k_3^2}, \quad mb_2 = k_2^{mb} = -mf_2 \quad (3.42)$$

ここで、これ以降の式の記述を簡単化するために、 $mf_2 = k_2^{mf}$ などの省略を用いている。またここでの ϵ_m は、実際には $\epsilon_{\tilde{m}} = \epsilon_m + \frac{4\pi\sigma_m}{\omega}i$ で表される、角周波数 ω での吸収項を含んだ複素誘電率である。

電磁波が境界に入射するとき、電場と磁場の接線方向成分は連続である。その結果として、空気・フタロシアニン界面と、フタロシアニン・ガラス基板界面での境界条件として、

$$E_3^{i0} + E_3^r = E_3^{mf} + E_3^{mb}$$

$$E_3^{mf} e^{imf_2 d} + E_3^{mb} e^{imb_2 d} = E_3^t \quad (3.43)$$

$$H_1^{i0} + H_1^r = H_1^{mf} + H_1^{mb}$$

$$H_1^{mf} e^{imf_2 d} + H_1^{mb} e^{imb_2 d} = H_1^t$$

の4つの方程式が求められる。ここで磁場は $\mathbf{H} = \frac{c}{\omega} \mathbf{k} \times \mathbf{E}$ で与えられるので、以下のような 4×4 行列を得ることができる。p 偏光入射の時、

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & 0 \\ \frac{\epsilon_r}{r_2} \frac{\omega^2}{c^2} & -mf_2 - \frac{\epsilon_3^{mf}(mf_3)^2}{\epsilon_1^{mf} mf_2} & -mb_2 - \frac{\epsilon_3^{mb}(mb_3)^2}{\epsilon_1^{mb} mb_2} & 0 \\ 0 & e^{imf_2 d} & e^{imb_2 d} & -1 \\ 0 & \left(mf_2 + \frac{\epsilon_3^{mf}(mf_3)^2}{\epsilon_1^{mf} mf_2}\right) e^{imf_2 d} & \left(mb_2 + \frac{\epsilon_3^{mb}(mb_3)^2}{\epsilon_1^{mb} mb_2}\right) e^{imb_2 d} & -\frac{\epsilon_t}{k_2^t} \frac{\omega^2}{c^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_3^r \\ E_3^{mf} \\ E_3^{mb} \\ E_3^t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -E_3^{i0} \\ -\frac{\epsilon_r}{k_2^{i0}} \frac{\omega^2}{c^2} E_3^{i0} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.44)$$

同様に、s 偏光入射の時、

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & 0 \\ r_2 & -mf_2 & -mb_2 & 0 \\ 0 & e^{imf_2d} & e^{imb_2d} & -1 \\ 0 & mf_2e^{imf_2d} & mb_2e^{imb_2d} & -t_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1^r \\ E_1^{mf} \\ E_1^{mb} \\ E_1^t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -E_1^{i0} \\ -k_2^{i0} E_1^{i0} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.45)$$

これを解くことにより、膜中における電場の振幅、 E^{mf} と E^{mb} を求めることができる。

次に、膜中電場によって誘起される非線形分極を考える。フタロシアニンからの SHG は、先にも述べたように電気四重極子とその起源になっている。マクロな四重極子による感受率を Λ_{ijkl} とすると、 $P_i = -\sum \partial_j Q_{ij} = -\sum \partial_j \Lambda_{ijkl} E_k E_l$ で表されるように、分極が生じる。ここで膜内の電場は $E_i = E_i^{mf} + E_i^{mb}$ のように、forward 波と backward 波の和で表されていることに注意する。ここでは例として、p - p の光学配置の場合の分極成分を求めてみる。p - p の光学配置であるので寄与する入射電場は E_2 と E_3 、考えるべき分極成分は P_2 と P_3 である。 P_2 に関して、

$$\begin{aligned} P_2 &= -\partial_1 Q_{21} - \partial_2 Q_{22} - \partial_3 Q_{23} \\ &= -\Lambda_{2222} \partial_2 (E_2^{mf} + E_2^{mb}) (E_2^{mf} + E_2^{mb}) \\ &\quad - \Lambda_{2222} \partial_2 (E_3^{mf} + E_3^{mb}) (E_3^{mf} + E_3^{mb}) \\ &\quad - 2\Lambda_{2332} \partial_3 (E_2^{mf} + E_2^{mb}) (E_3^{mf} + E_3^{mb}) \end{aligned} \quad (3.46)$$

が得られる。これを計算するときに、forward 波と forward 波、backward 波と forward 波、backward 波と backward 波のそれぞれの電場の組み合わせで、生成される分極を別々に計算する。すなわち、

$$P_2^{ff} = -i \left(\Lambda_{2222} K_2^{ff} (E_2^{mf})^2 + \Lambda_{2233} K_3^{ff} (E_3^{mf})^2 + 2\Lambda_{2323} K_3^{ff} E_2^{mf} E_3^{mf} \right) \quad (3.47)$$

$$P_2^{fb} = -2i\lambda_{2323} K_2^{fb} (E_2^{mf} E_3^{mb} + E_3^{mf} E_2^{mb}) \quad (3.48)$$

$$P_2^{bb} = -i \left(\Lambda_{2222} K_2^{bb} (E_2^{mb})^2 + \Lambda_{2233} K_3^{bb} (E_3^{mb})^2 + 2\Lambda_{2323} K_3^{bb} E_2^{mb} E_3^{mb} \right) \quad (3.49)$$

と、求めることができる。

ここでそれぞれの式において、3つの部分に分割したのには意味がある。分極 $\mathbf{P}$ は $\mathbf{P} = P_0 e^{(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - 2\omega t)}$ で表される平面波である。この後で述べる分極からの電場 (inhomogeneous wave) の発生を波動方程式 (3.51) によって解くときに、分極 $\mathbf{P}$ は $\mathbf{P} = P_0 e^{(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - 2\omega t)}$ の形であるので、電場 $\mathbf{E}$ も $\mathbf{E} = E_0 e^{(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - 2\omega t)}$ のような平面波が解となる。ここで、式 (3.47) - (3.49) で示した分極には、3つの異なった $\mathbf{K}$ ベクトルが存在する為に、それぞれの $\mathbf{K}$ ベクトルに1つの電場 $\mathbf{E}$ の解が存在することがわかる。実際には、非線形分極波の波数ベクトルを、

$$\begin{pmatrix} K_1 \\ K_2 \\ K_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ k_2^{mf} + k_2^{mf} \\ k_3^{mf} + k_3^{mf} \end{pmatrix} (f + f), \quad \begin{pmatrix} K_1 \\ K_2 \\ K_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ k_2^{mf} + k_2^{mb} \\ k_3^{mf} + k_3^{mb} \end{pmatrix} (f + b) \\ , \quad \begin{pmatrix} K_1 \\ K_2 \\ K_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ k_2^{mb} + k_2^{mb} \\ k_3^{mb} + k_3^{mb} \end{pmatrix} (b + b) \quad (3.50)$$

のように分けて、それぞれの成分に対して、非線形分極を計算する。

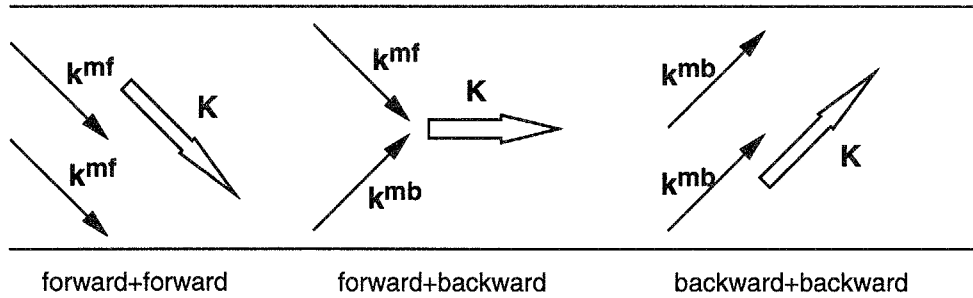


図 3.3: 膜内で生成する3種類の非線形分極波の波数ベクトル

分極からの電磁波の放出は、波動方程式 (3.38) の右辺の非斉次項に非線形分極を代入することで求めることができる。

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}_{eff}}{\partial t^2} \quad (3.51)$$

平面波を仮定すると式 (3.51) は、

$$-\mathbf{K}_\alpha \times \mathbf{K}_\alpha \times \mathbf{E}_\alpha - \frac{4\omega^2 \epsilon}{c^2} \mathbf{E}_\alpha = \frac{16\pi\omega^2}{c^2} \mathbf{P}_\alpha \quad (3.52)$$

と書くことができる。この式に、 $(f+f)$ 、 $(f+b)$ 、 $(b+b)$ のそれぞれの波数ベクトルの組み合わせで、非線形分極を代入して、電場 E を求めればよい。ここで、非線形分極から生じた電場の性質を述べておこう。この場は inhomogeneous wave と呼ばれ、 2ω の角周波数で振動し、 ω の屈折率を感じながら媒質中を伝わる波で、この波が以前基本光の伝搬のところで与えた、 4×4 行列における入射電場のような役割を果たして、実際に観測される透過及び反射の S H 光（これを free wave と呼んで区別する。free wave は 2ω の角周波数で振動し、 2ω の屈折率を感じながら進行する波である。）が発生する。この波動方程式を解くと、

$$E_{\alpha 1}^{IH} = \frac{4\pi P_{\alpha 1}}{\frac{c^2}{4\omega^2} (K_{\alpha 2}^2 K_{\alpha 3}^2) - \epsilon_1} \quad (3.53)$$

$$E_{\alpha 2}^{IH} = \frac{4\pi \left[\left(K_{\alpha 2}^2 - \frac{4\omega^2}{c^2} \epsilon_3 \right) P_{\alpha 2} + K_{\alpha 2} K_{\alpha 3} P_{\alpha 3} \right]}{\frac{c^2}{4\omega^2} \epsilon_1 \epsilon_3 - \epsilon_1 K_{\alpha 2}^2 - \epsilon_3 K_{\alpha 3}^2} \quad (3.54)$$

$$E_{\alpha 3}^{IH} = \frac{4\pi \left[\left(K_{\alpha 3}^2 - \frac{4\omega^2}{c^2} \epsilon_1 \right) P_{\alpha 3} + K_{\alpha 2} K_{\alpha 3} P_{\alpha 2} \right]}{\frac{c^2}{4\omega^2} \epsilon_1 \epsilon_3 - \epsilon_1 K_{\alpha 2}^2 - \epsilon_3 K_{\alpha 3}^2} \quad (3.55)$$

が得られ、対応する磁場は、 $\mathbf{H} = \frac{c}{\omega} \mathbf{K} \times \mathbf{E}$ として、

$$\frac{c}{2\omega} H_{\alpha 1}^{IH} = \frac{4\pi (K_{\alpha 3} \epsilon_3 P_{\alpha 2} - K_{\alpha 2} \epsilon_1 P_{\alpha 3})}{\frac{c^2}{4\omega^2} \epsilon_1 \epsilon_3 - \epsilon_1 K_{\alpha 2}^2 - \epsilon_3 K_{\alpha 3}^2} \quad (3.56)$$

$$H_{\alpha 3}^{IH} = -\frac{2}{2\omega} K_{\alpha 2} E_{\alpha 1}^{IH} \quad (3.57)$$

で与えられることがわかる。次にこれらを用いて、実際に観測される反射と透過の S H G 電場を求めていく。

先ほどの基本光の場合と同じように、波数ベクトルのそれぞれの成分を求める。波数ベクトルの接線方向成分は連続になり、基本光に対してすべての波の接線方向成分（ここでは $Z(3)$ ）は等しくなる。

$$R_3 = T_3 = M F_3 = M F_3 = 2K_3 \quad (3.58)$$

その結果として、それぞれの波の Y(2) 方向成分は、以下のように与えられる。p 偏光入射の時、

$$\begin{aligned} R_2 &= -\sqrt{\frac{4\omega^2}{c^2}\epsilon_R - K_3^2}, & T &= -\sqrt{\frac{4\omega^2}{c^2}\epsilon_T - K_3^2} \\ MF_2 &= \sqrt{\frac{4\omega^2}{c^2}\epsilon_{M3} - \frac{\epsilon_{M3}}{\epsilon_{M1}}K_3^2}, & MB_2 &= -MF_2 \end{aligned} \quad (3.59)$$

s 偏光入射の時、

$$\begin{aligned} R_2 &= -\sqrt{\frac{4\omega^2}{c^2}\epsilon_R - K_3^2}, & T_2 &= -\sqrt{\frac{4\omega^2}{c^2}\epsilon_T - K_3^2} \\ MF_2 &= \sqrt{\frac{4\omega^2}{c^2}\epsilon_{M1} - K_3^2}, & MB_2 &= -MF_2 \end{aligned} \quad (3.60)$$

ただし、ここでも ϵ_M は複素誘電率である。

また基本光の場合と同じように、電場と磁場に対して空気・フタロシアニン界面と、フタロシアニン・ガラス基板界面での境界条件を課すことによって、以下の 4×4 行列を得ることができる。

p 偏光入射の時、

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & 0 \\ \frac{\epsilon_R}{R_2} & -kk_{mf} & -kk_{mb} & 0 \\ 0 & e^{iMF_2d} & e^{iMB_2d} & -1 \\ 0 & kk_{mf}e^{iMF_2d} & kk_{mb}e^{iMB_2d} & -\frac{\epsilon_T}{k_2^T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_3^R \\ E_3^{MF} \\ E_3^{MB} \\ E_3^T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum E_{\alpha 3}^{IH} \\ \frac{c}{2\omega} \sum H_{\alpha 1}^{IH} \\ -\sum E_{\alpha 3}^{IH} e^{iK_{\alpha 2}d} \\ -\sum \frac{c}{2\omega} \sum H_{\alpha 1}^{IH} e^{iK_{\alpha 2}d} \end{pmatrix} \quad (3.61)$$

ここで、

$$kk_{mf} = \frac{c^2}{4\omega^2} \left(MF_2 + \frac{\epsilon_3^{MF}}{\epsilon_1^{MF}} \frac{MF_3^2}{MF_2} \right) \quad (3.62)$$

$$kk_{mb} = \frac{c^2}{4\omega^2} \left(MB_2 + \frac{\epsilon_3^{MB}}{\epsilon_1^{MB}} \frac{MB_3^2}{MB_2} \right) \quad (3.63)$$

と、省略して記述した。

s 偏光入射の時、

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & 0 \\ R_2 & -MF_2 & -MB_2 & 0 \\ 0 & e^{iMF_2d} & e^{iMB_2d} & -1 \\ 0 & MF_2e^{iMF_2d} & MB_2e^{iMB_2d} & -T_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1^R \\ E_1^{MF} \\ E_1^{MB} \\ E_1^T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum E_{\alpha 1}^{IH} \\ \sum K_{\alpha 2}^{IH} E_{\alpha 1}^{IH} \\ -\sum E_{\alpha 1}^{IH} e^{iK_{\alpha 2}d} \\ -\sum K_{\alpha 2}^{IH} E_{\alpha 1}^{IH} e^{iK_{\alpha 2}d} \end{pmatrix} \quad (3.64)$$

で与えられる。最後にこの方程式を解くことによって、観測される反射のSH光電場 E^R と透過のSH光電場 E^T を求めることができる。

3.4 配向ガスモデル

物質の非線形光学応答の大きさは非線形感受率で表現される。例えばSHGの場合、 $P_i = \chi_{ijk} E_j E_k$ のように表され、 χ_{ijk} を比例定数として分極が生じる。ところで、この非線形感受率は一般的にマクロな非線形感受率とよばれ、実際に入射する光の強度と観測されるSH光強度を関係づける巨視的な物理量である。一方、一つの分子を考えたときに、これらの分子も外部からの電場に対して非線形な応答を示し、 $P_i^{loc} = \beta_{ijk} E_j^{loc} E_k^{loc}$ で表されるような分極を発生する。この β_{ijk} を分子分極率と呼ぶ。例えば分子には対称中心が存在しなくとも結晶に対称中心が存在する場合、すなわち分子が大きな分子分極率を持っていても結晶中のそれぞれの分子がお互いに分極をうち消し合うような場合、SHGは観測されず、 χ_{ijk} は0になる。

分子が大きな分子分極率を持つためには、大きな双極子モーメントを持つことが、条件の一つとなる。しかし実際の結晶において、分子の双極子モーメントが大きくなると、配向はその双極子モーメントをうち消すようになってしまう。この背反が、効率の良い有機の非線形光学結晶を得ることを困難にしている原因でもある。分子分極率と結晶中での分子の配向がわかっているならば、個々の分子分極率をそれぞれの配向を考慮して和をとれば、マクロな非線形感受率を計算することが可能になる [4]。例えば通常のSHGの場合、

$$\chi_{ijk} = N \langle \beta_{ijk} \rangle \quad (3.65)$$

のように表す。これはこの実験で扱っているような高次のSHGに対しても適応できて、

$$\Lambda_{ijkl} = N \langle \lambda_{ijkl} \rangle \quad (3.66)$$

のよう表すことができる。ここで Λ_{ijkl} はマクロな電気四重極子による感受率、 λ_{ijkl} は分子それぞれの電気四重極子による感受率である。このように分子間の相互作用を無視して、一つの分子がそれぞれマクロな感受率に寄与するとして計算するモデルを配向ガスモデルという。

ここでの配向ガスモデルの計算では、非線形分子分極率に適当な回転行列をかけて、和をとることによって平均化した。回転行列は、オイラーの回転角を用いて以下のように表される。

$$R_{ij} = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \theta \cos \psi - \sin \phi \sin \psi & \sin \phi \cos \theta \cos \psi + \cos \psi \sin \psi & -\sin \theta \cos \psi \\ -\cos \phi \cos \theta \sin \psi - \sin \phi \cos \psi & -\sin \phi \cos \theta \sin \psi + \cos \phi \cos \psi & \sin \theta \sin \psi \\ \cos \phi \sin \theta & \sin \phi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (3.67)$$

この回転行列を用いて、

$$\Lambda_{ijkl} = N \langle R_{ii'} R_{jj'} R_{kk'} R_{ll'} \lambda_{i'j'k'l'} \rangle \quad (3.68)$$

を計算することができる。ここで、 $i'j'k'l'$ は分子座標系を意味し、 $ijkl$ は実験室座標系を意味している。

ここでは、フタロシアニン分子が基板に対して完全に無配向になっている場合と、b軸が一軸配向した α 型の基板に対して、ミクロな感受率からマクロな感受率を導出していく。フタロシアニンが基板に対して完全に無配向になっている場合、配向分布関数とオーダーパラメータを用いた計算を行うのが適切であろう。配向分布関数とオーダーパラメータを用いると、式(3.68)は、

$$\begin{aligned} \Lambda_{ijkl} &= N \langle R_{ii'} R_{jj'} R_{kk'} R_{ll'} \lambda_{i'j'k'l'} \rangle \\ &= N \frac{\int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi F(\psi, \theta, \phi) R_{ii'} R_{jj'} R_{kk'} R_{ll'} \lambda_{i'j'k'l'}}{\int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi} \end{aligned} \quad (3.69)$$

と表すことができる。ここで、 $F(\psi, \theta, \phi)$ はオイラー角に対する配向分布関数である。フタロシアニンの形状を考慮してすると、配向分布関数は z 軸との傾き角である θ のみに依存する。このような場合、配向分布関数は、

$$F(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} A_l P_l(\cos \theta) \quad (3.70)$$

で表され、ここで A_l は、

$$A_l = \int_0^\pi d\theta \sin \theta [F(\theta) P_l(\cos \theta)] \equiv \langle P_l \rangle \quad (3.71)$$

のように、オーダーパラメータと等しくなる。フタロシアニンは単分子では D_{4h} の対称性を持っているので、 $\langle P_l \rangle$ の奇数項は 0 になる。そこで、四次までのオーダーパラメータを用いて展開すると、

$$F(\theta) = \frac{1}{2} \langle P_0 \rangle P_0(\cos \theta) + \frac{3}{2} \langle P_2 \rangle P_2(\cos \theta) + \frac{5}{2} \langle P_4 \rangle P_4(\cos \theta) \quad (3.72)$$

となる。ただし、ここで完全に無配向であることを仮定しているので、

$$F(\theta) = \frac{1}{2} \quad (3.73)$$

になることは明らかである。

無配向のフタロシアニン薄膜の場合、薄膜の対称性は $D_{\infty h}$ であり、単分子の対称性は D_{4h} である。 $D_{\infty h}$ の場合と D_{4h} の場合での電気四重極子感受率テンソルの成分は、表 (3.3) で表すものとなる。

さらにこれ以降の計算を進める際に、 λ_{ijkl} の中で λ_{3232} などの添字に 3 を含む項を無視する。これは、フタロシアニンが二次元的な平板状の形状をしており、厚み方向の成分を無視できるからである。この仮定の妥当性など、詳細に関しては後ほど第 4 章で述べる。また無配向膜での計算において、 z 軸は基板法線と一致するとして計算を行っている。

結果として、式 (3.69) の計算を表の成分に対して行くと、

$$\Lambda_{1122} = -\frac{1}{15} (\lambda_{1111} + \lambda_{1212})$$

表 3.3: 電気四重極子機構による感受率の独立成分。

D_{4h}	$D_{\infty h}$
$\lambda_{1122} = \lambda_{2211}$	$\Lambda_{1122} = \Lambda_{2211}$
$\lambda_{1212} = \lambda_{1221} = \lambda_{2112} = \lambda_{2121}$	$\Lambda_{1212} = \Lambda_{1221} = \Lambda_{2112} = \Lambda_{2121}$
$\lambda_{1133} = \lambda_{2233}$	$\Lambda_{1133} = \Lambda_{2233}$
$\lambda_{1313} = \lambda_{1331} = \lambda_{3113}$ $= \lambda_{3131} = \lambda_{2323} = \lambda_{2332}$ $= \lambda_{3223} = \lambda_{3232} = \Lambda_{3223} = \Lambda_{3232}$	$\Lambda_{1313} = \Lambda_{1331} = \Lambda_{3113}$ $= \Lambda_{3131} = \Lambda_{2323} = \Lambda_{2332}$
$\lambda_{1111} = \lambda_{2222}$	
$\lambda_{3311} = \lambda_{3322} = -\lambda_{1111} - \lambda_{1122}$	$\Lambda_{3311} = \Lambda_{3322} = -2\Lambda_{1122} - 2\Lambda_{1212}$
$\lambda_{3333} = -2\lambda_{1133}$	$\Lambda_{1111} = \Lambda_{2222} = \Lambda_{1122} + 2\Lambda_{1212}$ $\Lambda_{3333} = -2\Lambda_{1133}$

$$\begin{aligned}
 \Lambda_{1212} &= \frac{1}{10} (\lambda_{1111} + \lambda_{1212}) \\
 \Lambda_{1133} &= -\frac{1}{15} (\lambda_{1111} + \lambda_{1212}) \\
 \Lambda_{1313} &= \frac{1}{10} (\lambda_{1111} + \lambda_{1212})
 \end{aligned} \tag{3.74}$$

となる。

次に、一軸配向した薄膜について考える。ここで計算の条件として、b 軸のみが完全に配向していて、a c 軸はランダムな方向を向いていると仮定する。また結晶構造は α 型を考えて分子平面はb 軸に対して27度傾いているという条件の下で計算を行った。一軸配向した薄膜の場合、膜の対称性は D_{2h} になり無配向膜の場合と比較してテンソルの独立成分の数が増える。またここでは、結晶構造がわかっているので配向分布関数を使わずに、b 軸方向をz 軸に設定して計算を行った。

$$\Lambda_{1111} = 0.630 (\lambda_{1111} + \lambda_{1212})$$

$$\begin{aligned}
\Lambda_{1122} &= -0.794 (\lambda_{1111} + \lambda_{1212}) \\
\Lambda_{1133} &= 0.164 (\lambda_{1111} + \lambda_{1212}) \\
\Lambda_{1212} &= 0.794 (\lambda_{1111} + \lambda_{1212}) \\
\Lambda_{1331} &= 0.164 (\lambda_{1111} + \lambda_{1212}) \\
\Lambda_{2323} &= 0.206 (\lambda_{1111} + \lambda_{1212}) \\
\Lambda_{3131} &= 0.164 (\lambda_{1111} + \lambda_{1212}) \\
\Lambda_{3232} &= 0.206 (\lambda_{1111} + \lambda_{1212}) \\
\Lambda_{3311} &= 0.164 (\lambda_{1111} + \lambda_{1212}) \\
\Lambda_{3322} &= -0.206 (\lambda_{1111} + \lambda_{1212}) \\
\Lambda_{3333} &= 0.164 (\lambda_{1111} + \lambda_{1212})
\end{aligned} \tag{3.75}$$

ここまでで、分子間の相互作用を考えない配向ガスモデル計算によって、マクロな感受率をミクロな非線形分子分極率で表すことができた。第4章の解析の箇所では、ここでの結果を用いて考察を行っていく。

参 考 文 献

- [1] Y. R. Shen: *The Principles of Nonlinear Optics*, (Wiley - Interscience Publication, 1984).
- [2] E. Adler: *Phys. Rev.* **134** (1964) A728.
- [3] K. Kumagai, G. Mizutani, H. Tsukioka, T. Yamauchi and S. Ushioda: *Phys. Rev. B* **48** (1993) 14488.
- [4] K.Y.Wong and A.F.Garito: *Phys. Rev. A* **34** (1986) 5051.

第 4 章

フタロシアニン

本章ではフタロシアニン薄膜における SHG に関する結果をまとめていく。まずバナジルフタロシアニンにおいて蒸着速度を変化することによって、薄膜の構造制御ができることから、この相変化に伴う SHG スペクトルの変化について述べる。さらに平面型フタロシアニンにおいても、熱処理によって相構造を変化させることができるため、これについての SHG スペクトルの変化を報告する。そしてこれらの SHG スペクトル変化に重要な役割を果たしていると考えられる分子間の相互作用について、 α 型フタロシアニン配向膜を用いた SHG スペクトルの異方性を測定し、分子間相互作用を考えたモデルでの説明を試みる。

4.1 フタロシアニン

4.1.1 フタロシアニンの基礎物性

フタロシアニンは、図 (4.1) に示したような構造をもつ分子で、種々の金属イオンと錯体を形成することができる。金属はフタロシアニン環の中心に配位するため、一般的に中心金属と呼ばれている。ちなみにこれまで、67 種類にも及ぶ金属を持つフタロシアニン

が合成されている。フタロシアニンはその中心金属によって、分子構造がさまざまに異なり、主に金属イオンの配位数によってこの構造は支配される。例えば、銅、コバルト、亜鉛など、分子中心に二価の金属イオンが結合する場合、通常平面四配位構造となり、フタロシアニンは平面型と呼ばれる分子構造をもつ。例外として、鉛や錫などが中心金属に入ると、イオン半径が大きいためフタロシアニン環の中心部に入りきらず、二価で四配位の場合でも金属イオンは平面から突出し四角錐型分子となる。またバナジウムやチタンなどの金属が結合する場合、酸素原子と共にフタロシアニン環の中心に配位し、その結果平面性が失われて四角錐型の分子構造をとる。またウランなどのランタノイドやアクチノイドの錯体では、二個のフタロシアニン分子と結合して、サンドイッチ型の構造をとることが知られている。他にも珪素を含んだものとして、ポリフタロシアニンの存在も知られており、これは例えば導電性材料としての研究が行われている [1]。

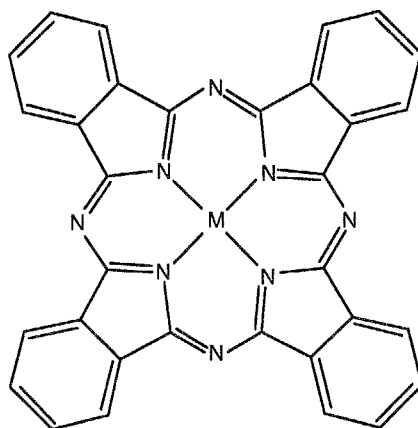


図 4.1: 平面型フタロシアニンの構造。分子中心には様々な金属が配位できる。

多くの場合フタロシアニン結晶における結晶構造は、分子構造が同種の場合には類似した構造を持つ。例えば平面型の場合、一般的に α 型と呼ばれる準安定な構造と、 β 型と呼ばれる安定な構造がよく知られている。フタロシアニンのように、同一の分子でいくつかの結晶形が存在することを結晶多形を持つと言う。準安定な α 型結晶を加熱 [2]、またはベンゼンなどの有機分散媒中に浸しておくことによって [3, 4]、安定な β 型の結晶を得るこ

とができる。これらの α 型結晶は $C2/c$ 、 β 型結晶は $P2_1/a$ の空間群に分類される単斜晶形の結晶である。これまで平面型フタロシアニンに関して、単結晶を用いた X 線回折による結晶構造の詳細な研究がなされてきたが、PtPc を除いてすべて β 型の結晶に関するものである。 α 型の結晶構造は PtPc のみで得られており [5]、他の平面型フタロシアニンについては PtPc と同一であると考えられている。ただし、雲母上に真空蒸着して得られた薄膜による X 線回折によって [6]、 α 型の結晶構造も得られており、これは PtPc とほぼ同一の格子パラメーターをもっている。酸素原子のために突出した四角錐型の分子構造をもつ VOPc や TiOPc では、Phase1、Phase2 と呼ばれるような構造が知られている。Phase1 の結晶は、TiOPc においてのみ X 線構造解析により結晶パラメーターが得られている [7]。PtPc の場合と同様に VOPc の Phase1 は TiOPc の Phase1 と同一のものと考えられる。またこれらの Phase1、Phase2 の結晶も熱的に転移させることが可能である [8]。Phase2 のほうがエネルギー的に安定な構造であり、Phase1 の結晶を熱処理させると Phase2 の構造をもつ結晶に相転移することが知られている。

4.1.2 フタロシアニンの応用

フタロシアニンは、その興味深い電気的及び光学的な性質、また確立された工業的製法により比較的安価で入手が可能であることなどから、実際の応用に対して様々な研究がなされている。フタロシアニン系の応用例として、現在実際に商業ベースで用いられているものとして、光記録媒体である CD-R 用の記録色素をあげることができる。またフタロシアニンの電気伝導性が、 NO_x の存在によって敏感に変わることから、 NO_x センサとしての応用も考えられている [9]。金属フタロシアニンは p 型半導体となる性質を持っているために、他の有機又は無機の n 型半導体と接合させることで、太陽電池を作成することが可能であり、実際に変換効率が 1 % 程度の太陽電池が得られている [10]。ただし実際にデバイス化するためには、無機のアモルファス系の太陽電池と同程度の 10 % 程度まで変換効率を高める必要がある。現在も研究が進められており、無機とは異なった、新しい有機太陽電池が開拓されることが期待されている。ここでは、応用面に関しては詳しくは述べな

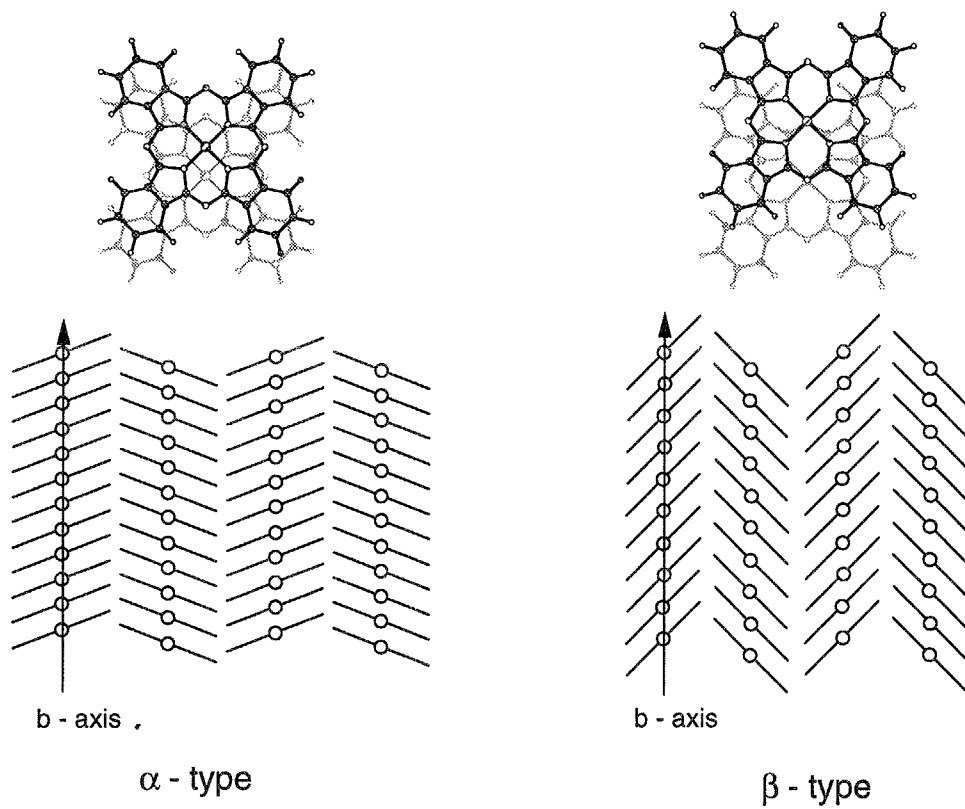


図 4.2: 平面型フタロシアニンの結晶構造。最もよく知られている α 型と β 型の構造を示してある。分子平面を見たときに上下の分子面の重なり方が違うことがわかる。

いが、フタロシアニンの応用に関する文献は非常に多く発表されており、詳しくはそれらを参照されたい [11]。

4.1.3 フタロシアニンの電子状態

フタロシアニンは4回対称軸を持ち、このような対称性の高い分子は縮退した準位を多く持つ。フタロシアニンは、 a_{1u} の対称性をもった HOMO と e_g の対称性をもった LUMO を持っているが、この LUMO が2重に縮退している。図 (4.3) に分子軌道計算パッケージ (GAMESS) [12] を用いて計算した、HOMO-LUMO 付近の電子状態を示す。フタロシ

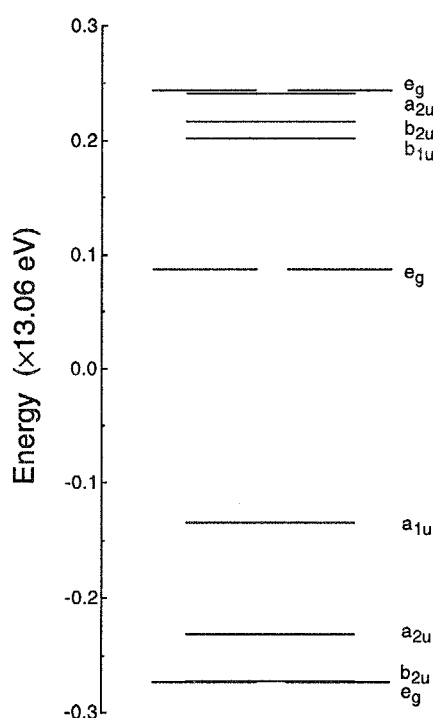


図 4.3: MgPc のエネルギーレベル。使用した分子軌道計算パッケージは GAMESS、基底関数は STO-3G である。中心付近の E_g が LUMO である。

アニンの吸収スペクトルにおいて、一般的に Q バンドと呼ばれている 650 nm 付近の吸収帯は、 a_{1u} から e_g への遷移に帰属される。実際のスペクトルでは、分子集合体における双極子-双極子相互作用によって生じたダビドフ分裂により、多くの場合分裂した Q バンド

を確認できる。一方、Edwards らによるフタロシアニン蒸気の吸収スペクトルでは、分裂は観測されずシングルのピークとなっている。これまでフタロシアニンに関して、分子軌道法に基づいた多くの電子状態に関する研究がなされている。[13, 14, 15]

さてここで、フタロシアニンの電子状態に関連して、フタロシアニンにおける微視的な非線形感受率の成分について考えてみる。フタロシアニンなどのような平板状の分子は、 z 軸を分子平面に垂直な方向にとったときに、その非局在化した電子は x y 平面方向に拡がっている事は容易に想像がつく。そしてその極端な異方性が、テンソル成分にも大きく影響を及ぼすであろうと考えられる。例えば、3 次の非線形感受率について、様々な形状を持った分子について考えてみよう。図 (4.4) に示すような、3 種類の分子を考える。1

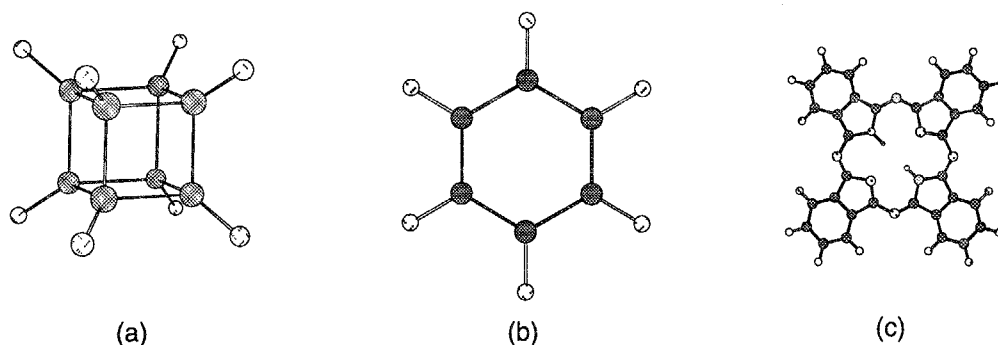


図 4.4: 例として考える 3 つの分子。

つは x 、 y 、 z それぞれの方向に均等な拡がりを持つような立方体型分子。残り 2 つは平面型分子であるベンゼンと、より平面方向への拡がりが大きくなったフタロシアニンである。表 (4.1) に MOPAC (PM3 ハミルトニアンを使用) で計算した、1 次の感受率テンソル (α_{ij}) 3 次の非線形感受率テンソル (γ_{ijkl}) の成分を示す。表からも明らかなように、平面性が増す (xy 方向と z 方向のアスペクト比が増す) に従って、 γ_{xxxx} と γ_{zzzz} の比も大きくなっている。おそらくこれと同様の傾向が、 λ_{ijkl} にも見られると思われる。

本来ならば、分子軌道計算のパッケージで λ_{ijkl} の見積もりができれば理想的であるが、現在一般的に使用されているパッケージでこの値を計算できるものは存在しない。そもそも分子軌道計算は化合物の物性を予測するために用いられ、非線形感受率に関する計算も

表 4.1: MOPAC を用いて計算した非線形感受率テンソル

	立方体型	ベンゼン	フタロシアニン
α_{xx}	56.2	66.6	1086.1
α_{zz}	56.2	9.7	64.9
γ_{zzzz}	1076.3	35.7	209.1
γ_{xxxx}	961.3	1996.8	5442331.1
γ_{yyyy}	1156.8	1995.7	2177232.9
γ_{zzzz}	1076.3	35.7	209.1
γ_{xxyy}	100.3	667.9	2590025.7
γ_{xxzz}	181.1	751.6	13791.0

大きな分子分極率を持った分子を設計するために用いられることが多い。そのため、元来寄与が弱いとされている高次の寄与ははじめから無視されているわけである。通常、分子軌道法を用いて非線形感受率を求める場合、大別して以下の3種類の方法がある。

- SOS (sum over states) 法 … 外部からの摂動が存在しない状態で計算した分子軌道を用いて、第3章で導出した非線形感受率の表式に従って計算する。
- FF (finite field) 法 … 静電場における超分極率を全エネルギーの電場による数値微分で求める。
- CPHF (coupled hartree fock) 法 … SCF 計算で用いている Hartree-Fock ハミルトニアンに、分極によるエネルギー項を加えて計算を行う。

分子軌道計算パッケージにおいて、通常用いられているものは FF 法か CPHF 法であるが、FF 法の方法は系に反転対称中心が存在すると $E(F) = E(-F)$ となってしまう、非線形感受率は 0 になってしまう。CPHF 法の方法でも分極によるエネルギー項が電場の2次までの寄与しか考慮されていないので、FF 法と同様に系に反転対称中心が存在すると非

線形感受率は 0 になる。精度よく高次の SHG による非線形感受率を理論計算するためには、CPHF 法の方法を用いた上で、さらに HF ハミルトニアンに電場に対する高次の応答項を加える必要がある。しかし、このような高次の寄与を取り入れた CPHF 計算に関する報告例はまだない。そこで SOS 法の前段階として、計算された分子軌道を用いて、四重極子遷移モーメント $\langle\psi|q|\psi\rangle$ を求めてみる。

使用した分子軌道計算のソフトウェアは GAMESS で、ガウス型の原子軌道を用いた ab initio 計算パッケージである。フタロシアニンの分子軌道計算において基底関数の制約上、中心金属の取り扱いが困難である。今回は中心金属として Mg を用いて計算を行った。実際にスペクトルの測定において、同じ平面型であれば中心金属が異なってもあまり変化がないので Mg で代用してもよいと考えた。用いた基底関数は最も基本的な基底関数系である STO-3G である。本来ならばより精度の高い 6-31G**などの基底関数を用いたほうが良いと思われるが、そのあとの計算が困難になることと、感受率の成分間の相対的な大きさにはあまり影響を及ぼさないと考えられるので、コンパクトな基底関数系を用いた。ただしこの基底関数では感受率の絶対値を求めるのには不適當である。STO-3G では原子軌道の 1 成分 ($1s$ や $2p_z$ など) が 3 つのガウス関数の和で表される。結果的にフタロシアニンでの 1 つの分子軌道に対して、225 個のガウス型関数の和で表されることになる。あとはこのガウス関数を用いて、

$$\langle\psi|q|\psi\rangle = \int \psi^* \cdot xy \cdot \psi dv \quad (4.1)$$

などのように演算子をはさんで、全空間にわたって積分すれば異なった分子軌道間での電気四重極子遷移モーメントを求めることができる。ここで $|\psi\rangle$ はガウス関数の線形結合で表されている。

表 (4.2) に実際に計算した、遷移モーメントを示す。

明らかに、 z を含む遷移モーメントが小さくなっている。ただし STO-3G で計算した場合、HOMO-LUMO 付近の分子軌道は p_z 成分しか持たず、 $\langle\psi|z|\psi\rangle$ や $\langle\psi|xz|\psi\rangle$ ははじめから 0 である。しかしこれは他の基底関数系を用いた場合でもあまり状況は変わらないと考えられる。なぜなら HOMO-LUMO 付近の分子軌道は p_z 成分を主としてもち、他の成

表 4.2: STO-3G 基底を使用して計算された分子軌道を用いて得られた遷移モーメント (一例)。

	$a_{1u} - e_g(1)$	$a_{1u} - e_g(2)$	$a_{1u} - b_{1u}$
$\langle \psi x \psi \rangle$	3.803	-1.746×10^{-17}	1.411×10^{-17}
$\langle \psi y \psi \rangle$	-3.491×10^{-17}	3.803	-3.667×10^{-17}
$\langle \psi xx \psi \rangle$	-5.458×10^{-16}	8.732×10^{-17}	-9.893
$\langle \psi yy \psi \rangle$	-3.810×10^{-17}	-3.956×10^{-16}	9.893
$\langle \psi zz \psi \rangle$	1.094×10^{-17}	-2.738×10^{-18}	1.031×10^{-18}

分は非常に小さくなってしまうため、 $\langle \psi | z | \psi \rangle$ や $\langle \psi | xz | \psi \rangle$ が非常に小さくなるということに変わりはないからである。このような議論により λ_{ijkl} の中で添字に 3 を含むような成分は無視して良いことがわかった。これにより λ_{ijkl} の 0 でない独立成分の数はかなり減らせることになり、計算が簡単になる。この点を考慮した上で、第 3 章の表 (4) を書き直してみる (表 (4.3))。

4.2 バナジルフタロシアニン薄膜における SHG スペクトルの相構造依存性

シャトルコック型フタロシアニンである TiOPc の結晶構造には主として Phase1 と呼ばれるものと、Phase2 と呼ばれるものが知られているということは既に述べた。一方、VOPc は Phase2 のみが結晶構造がわかっており、Phase1 の構造がわかっていないものの、TiOPc と分子構造が非常に似ているために Phase1 の結晶構造は TiOPc のそれとほぼ同じであろうと考えられている。フタロシアニン薄膜の吸収スペクトルはその結晶構造に強く依存し、すでに構造が知られた結晶多型においては、吸収スペクトルからその結晶構造を判断して

表 4.3: 非線形感受率テンソル

D_{2h}	D_{4h}	$D_{\infty h}$
λ_{1111}	$\lambda_{1122} = \lambda_{2211}$	$\lambda_{1122} = \lambda_{2211}$
λ_{1122}	$\lambda_{1212} = \lambda_{1221} = \lambda_{2112} = \lambda_{2121}$	$\lambda_{1212} = \lambda_{1221} = \lambda_{2112} = \lambda_{2121}$
$\lambda_{1212} = \lambda_{1221} = \lambda_{2112} = \lambda_{2121}$	$\lambda_{1111} = \lambda_{2222}$	
λ_{2211}		
λ_{2222}		

も差し支えないと考えられる。実際、VOPc に関しても吸収スペクトルの形状から Phase1 であると判断している論文も少なくない [9]。先に第 2 章で述べたように、薄膜における Phase1 及び Phase2 の構造制御は蒸着速度のコントロールによって可能であるとされている [17]。そのため本研究でも蒸着速度によって構造制御を試み、異なった結晶型での測定を行おうと考えた。

まず図 (4.5) に低速で蒸着した薄膜と高速で蒸着した膜の吸収スペクトルを示す。低速で蒸着した薄膜のスペクトルはこれまでに報告されている TiOPc の Phase2 のスペクトルに類似し、低速で蒸着した薄膜のスペクトルは、多少の違いがあるものの Phase1 のスペクトルに似ている。このことから、一見 VOPc で得られた 2 種類の薄膜は、Phase1 と Phase2 に帰属してもいいように思われる。しかし、念のため X 線回折で 2 種類の薄膜の結晶性を調べることにした。これは高速で蒸着した薄膜がアモルファスになっているという報告があるためである。この結果を図 (4.6) に示す。低速蒸着膜において確認できる粉末の X 線回折パターンと同じ位置に出ているピークが、高速蒸着膜では完全に消失していることがわかる。このことから、高速蒸着膜は Phase1 と考えるよりも、アモルファスであると考えたほうが妥当であることがわかる。

低速蒸着の場合には、基板上で分子がある程度動くことが可能であり、結晶化が高まると考えられる。しかし一般に蒸着速度を上げていくと、核生成が結晶成長に対して優先的

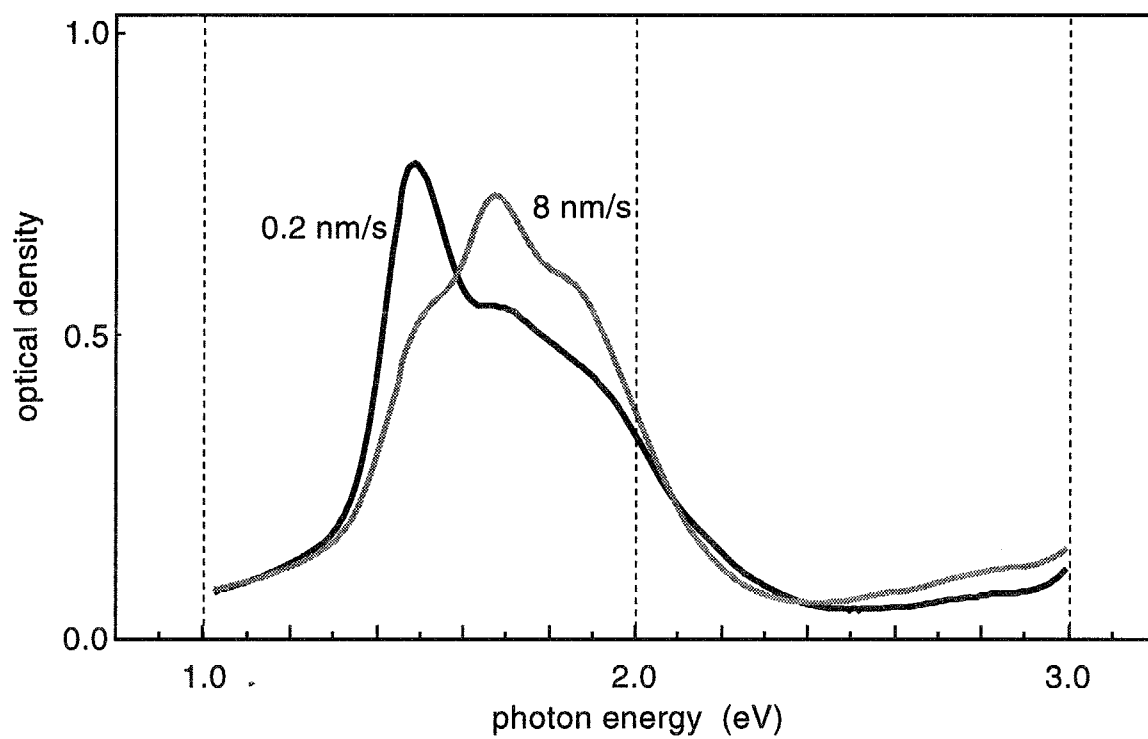


図 4.5: 蒸着速度を変化させて作成した VOPc 薄膜の吸収スペクトル。Bバンドにはほとんど変化が見られなかったため、Qバンド付近のみを示している。

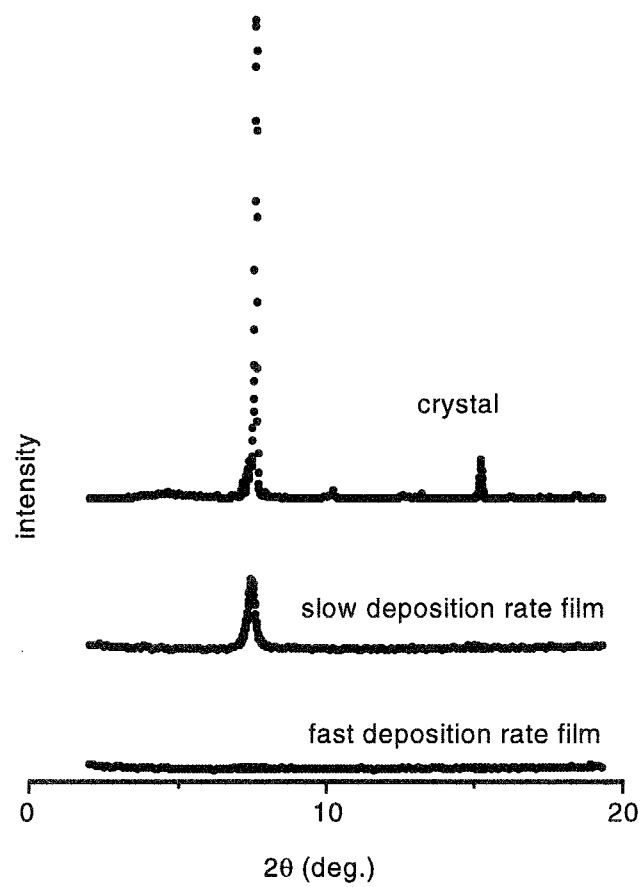


図 4.6: 蒸着速度を変化させて作成した VOPc 薄膜の X 線回折測定結果。

に起こり、結晶性は低下する。ここでの高速蒸着はこの極端な例で、結晶化度がきわめて低い薄膜が得られていると考えられる。

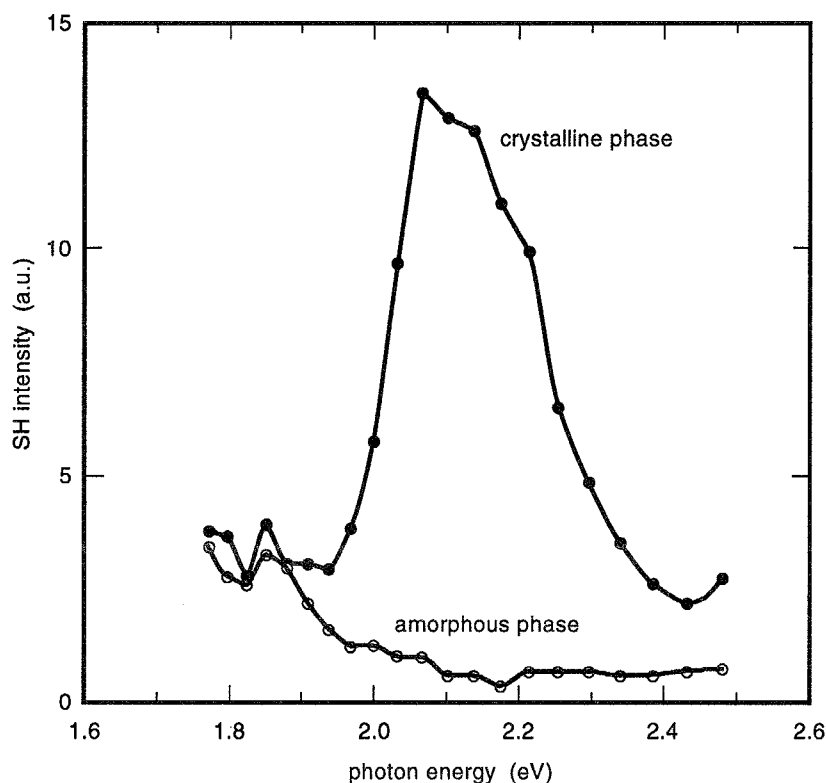


図 4.7: バナジルフタロシアニンの結晶相とアモルファス相における S H G スペクトルの変化

次に、これらの蒸着速度の異なった薄膜における p-p の偏光配置での S H G スペクトルを示す (図 (4.7))。図から見て明らかなように、結晶相では 2.1 eV 付近に S H G ピークが観測される。このピークは以前に報告されている S H ピークの位置と一致しており、電気四重極子遷移による禁制準位への共鳴構造である。しかしながら、アモルファス相では明らかにピークが消失していることがわかる。アモルファス相での低エネルギー側のスペクトルの立ち上がりは不明であるが、ピーク付近では S H G 強度で比較して 35 倍程度の差が現れている。

VOPc の結晶相は分子平面が基板に対して平行にスタックしていくことが知られている。

それに対してアモルファス相においては分子がランダムに並んでいることが予想される。これはデイスコチック液晶の液晶相と iso 相の状況と非常によく似ていると考えられ、Sato らのオーダーパラメータを仮定しての取り扱いを適用して S H G 強度を比較することにする [18]。基本は 3 章で述べた、配向ガスモデルによる取り扱いで、結晶相では 2 次のオーダーパラメータと 4 次のオーダーパラメータを 1 として、またアモルファス相では 2 次と 4 次のオーダーパラメータをそれぞれ 0 として計算を行う。

その結果として、オーダーパラメータが 0 の場合は 3 章の式 (3.74) であるので、

$$\begin{aligned}\Lambda_{1122} &= -\frac{1}{15}(\lambda_{1111} + \lambda_{1212}) \\ \Lambda_{1212} &= \frac{1}{10}(\lambda_{1111} + \lambda_{1212}) \\ \Lambda_{1133} &= -\frac{1}{15}(\lambda_{1111} + \lambda_{1212}) \\ \Lambda_{1313} &= \frac{1}{10}(\lambda_{1111} + \lambda_{1212})\end{aligned}\tag{4.2}$$

となり、オーダーパラメータが 1 の場合は、

$$\begin{aligned}\Lambda_{1122} &= -\frac{1}{4}(\lambda_{1111} + \lambda_{1212}) \\ \Lambda_{1212} &= \frac{1}{4}(\lambda_{1111} + \lambda_{1212}) \\ \Lambda_{1133} &= 0 \\ \Lambda_{1313} &= 0\end{aligned}\tag{4.3}$$

となることがわかる。あとはこの成分を用いて、3 層モデルで実際に観測される S H G 強度を計算すればよい。結果として、

$$\frac{I_{crystal}^{2\omega}}{I_{anorpouhs}^{2\omega}} \approx 15\tag{4.4}$$

が得られる。これは、実験的に観測された $\frac{I_{crystal}^{2\omega}}{I_{anorpouhs}^{2\omega}} = 35$ と比較して、小さい値になっている。この原因として、配向ガスモデルにおいて、分子間相互作用を完全に無視した取り扱いをしたことと、フタロシアニン分子が完全に平面型であるとして計算した (VOPc はシャトルコック型分子であり、分子に多少の厚みがあるとも考えられる。) ことが考えられ

る。しかし、このSHGが共鳴をするようなHOMO-LUMO付近の準位では、分子平面内の $\pi-\pi^*$ 遷移が支配的になっていると考えられ、分子間相互作用がその強度変化に対して重要な役割を果たしているといえよう。

4.3 平面型フタロシアニンの相変化に伴うSHGスペクトルの変化

この章の始めのほうに述べたように、平面型フタロシアニンでは α 型と β 型の2種類の構造が一般的である。この2種類の薄膜についてもSHGスペクトルの測定を行った。ここで用いている β 型薄膜は、 α 型で測定に使用したものを熱処理させて再びそのまま測定しており、薄膜の作成条件としてはほぼ同一であると考えて良い。まずこの相転移に伴う吸収スペクトルの変化を図(4.8)に示す。ここでも、Bバンドにはほとんど変化が見られなかったため、Qバンド付近のみを示してある。熱処理による α 型- β 型相転移に際して、熱処理の温度が高すぎると基板上に吸着しているフタロシアニンが再び昇華してしまう可能性がある。これに関してはBバンドの吸収強度で比較すればよく、高温で熱処理してしまうと、明らかにBバンドの強度が減少してしまうことがわかった。ただし温度が低すぎても、相転移が起きないので周囲のアルゴン圧力と温度のコントロールはある程度厳密に行わなければならない。 α 型- β 型相転移に伴い、Qバンドの全体的な低エネルギー側へのシフトと共に、 α 型では高エネルギー側で支配的であったQバンドピークが、 β 型では低エネルギー側が支配的になる。これは平面型のフタロシアニンにおいて中心金属に関係なく $\alpha-\beta$ 相転移で確認されることである。

次にこの相転移に伴うSHGスペクトルの変化を示す(図(4.9))。SHGピークはQバンドの高エネルギー側、2.2 eV付近に観測されている。このピークも平面型においては中心金属に関わらずほとんど同じ位置に観測されており、このSHGピークが中心金属のd電子の影響をほとんど受けておらず[19]、フタロシアニン環の $\pi-\pi^*$ 遷移によるものである

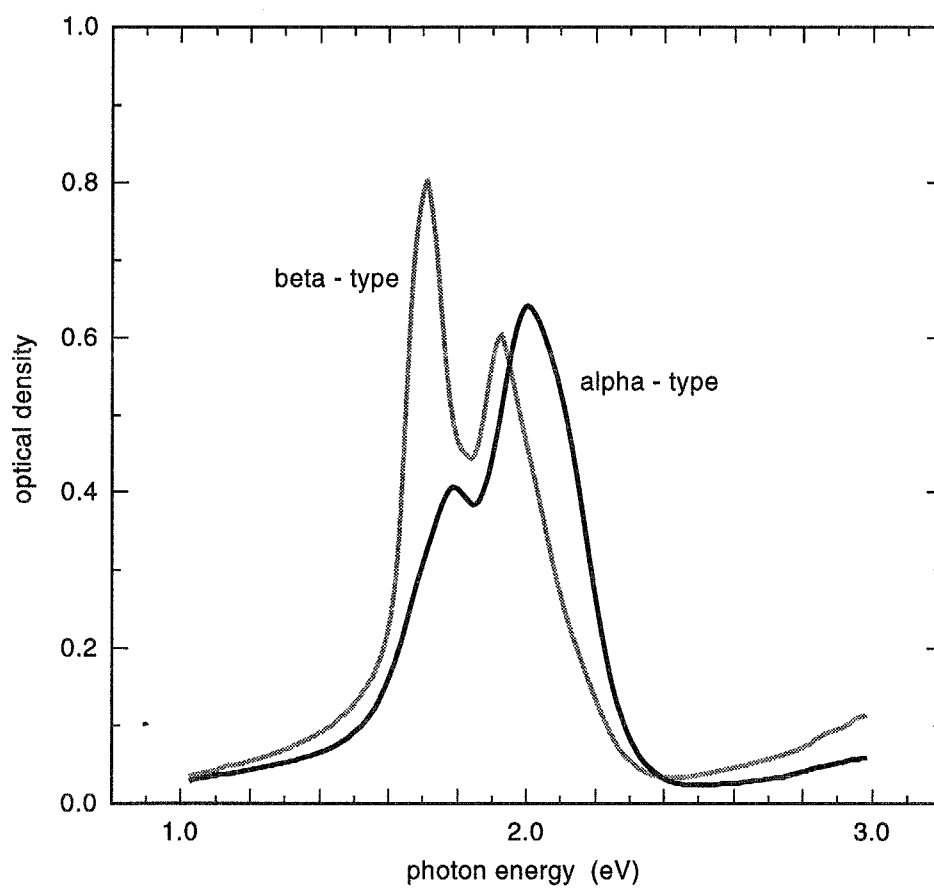


図 4.8: 無配向銅フタロシアニン薄膜の α 型- β 型相転移に伴う吸収スペクトルの変化

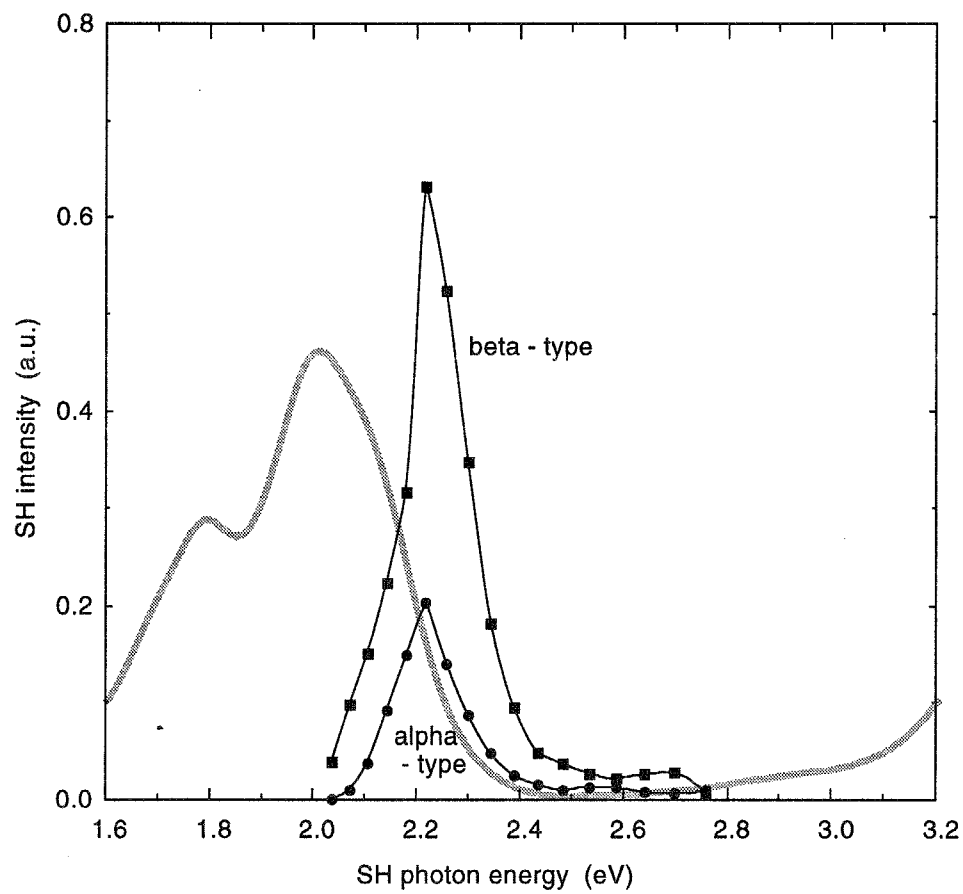


図 4.9: 無配向銅フタロシアニン薄膜の α 型- β 型相転移に伴う S H G スペクトルの変化

ことを示していると言える。 α - β 相転移に伴って、S H ピーク強度が約 3 倍に増加している。B バンドの吸収強度がほとんど変化していないことから、 α - β 相転移によって膜厚の変化はほとんど無いと考えられる。また測定はしていないものの S H G 強度に影響を及ぼす誘電率の変化もほとんどないものと考えられる。さらに 2 種類の膜は両方とも無配向であり、分子間の相互作用を考えない配向ガスモデルでは強度が等しくなってしまう、このモデルで説明することは不可能である。つまりこれらのことから、フタロシアニン薄膜の S H G スペクトルに関して、分子間の相互作用を考えたモデルで説明する必要があることがわかる。しかしながら、分子間相互作用を考慮するに当たって、VOPc の様なアモルファス相では取り扱いが困難であるし、平面型でも無配向な試料では解析が困難である。そこで平面型において配向試料を作成し、測定を行った。 α 型および β 型の結晶構造はある程度わかっているので、b 軸のそろった配向試料を用いることで、分子間相互作用を考慮しやすくなるはずである。

4.4 配向した銅フタロシアニン薄膜での測定

第 2 章で述べたように、ポリイミドを配向剤として用いて薄膜を作成した結果、ほぼ完全に配向した α 型試料を得ることに成功した。まずこの薄膜の偏光スペクトルをしめす (図 (4.10))。 α 型の場合分子平面とスタック軸のなす角が 27° であるので、単純には偏光比が $\cos^2 27^\circ : \sin^2 27^\circ = 1 : 3.8$ 程度になるはずである。これはほぼ偏光吸収スペクトルの結果と一致しており、この配向膜がほぼ完全に配向していることを示している。また、偏光方向によって Q バンドの分裂幅が異なることが確認できる。

この試料を用いて、p-p の偏光配置で S H G スペクトルの強度依存性を測定した (図 (4.11))。この図より、強度比として、

$$\frac{I_{\perp b}^{SH}}{I_{//b}^{SH}} = 10.8 \quad (4.5)$$

が得られる。ここで、 $I_{\perp b}^{SH}$ は入射面が b 軸に対して垂直である場合の強度、 $I_{//b}^{SH}$ は入射面内に b 軸がある場合の強度である。

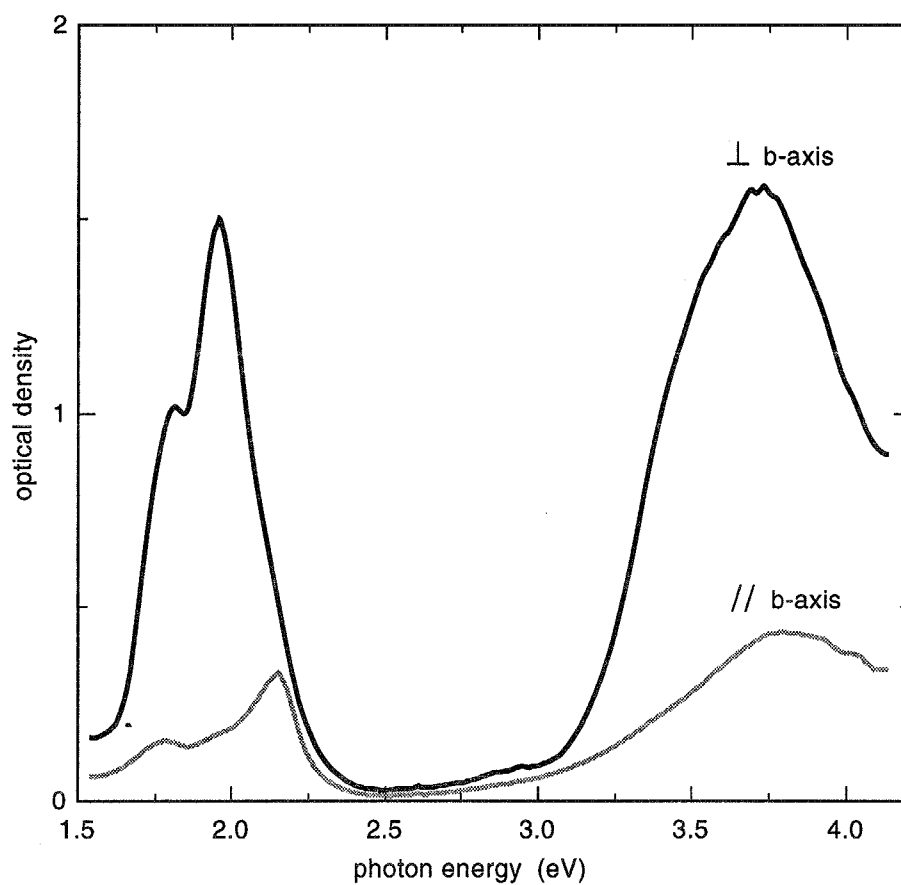


図 4.10: α 型銅フタロシアニン配向膜の偏光スペクトル

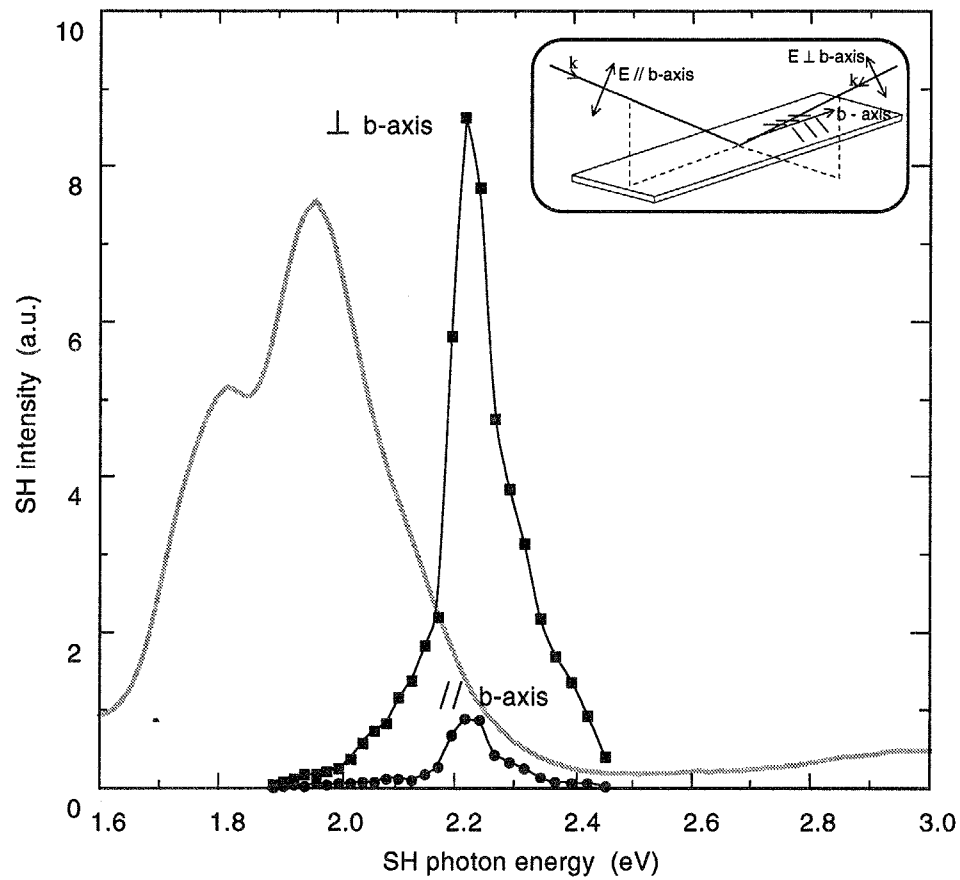


図 4.11: α 型銅フタロシアニン配向膜のSHGスペクトル

このSHG強度の異方性を与える要因を考えていこう。まず、一軸配向膜であるので屈折率の異方性が挙げられる。フタロシアニンの光学定数にはこれまで様々な報告があり、実験で用いた銅フタロシアニン薄膜の楕円偏光解析に基づいた屈折率の測定が報告されている [20, 21]。しかしながら、それらの報告のほとんどが無配向な膜によるもので、配向膜における測定例はない。通常フタロシアニンはガラス基板上に蒸着すると、b軸が基板に対して平行となるが、基板温度を変えて（低くして）蒸着することでフタロシアニン微結晶のb軸が基板に対して立つことが知られている。Debeはこの性質を利用して、異方的な薄膜を作成し屈折率の異方性を調べている [22]。現在知りたい屈折率は、基本光波長である1100 nmのものとSH光波長である550 nmのものである。Debeの測定は、可視域のみで行われており、550 nmの値は得られるが1100 nmの値はここからは得られない。そのため、無配向の赤外域まで及ぶ結果からおおよその値を見積もって用いた。

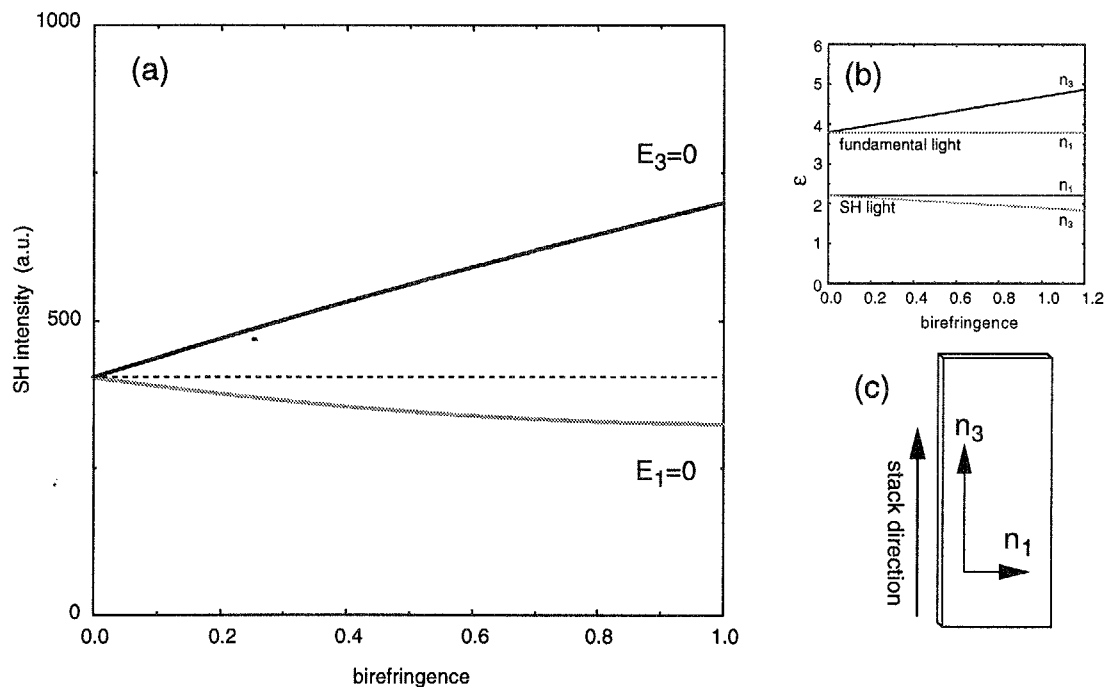


図 4.12: 屈折率の異方性に由来する、SHG強度の変化。

まず、屈折率の異方性がSHG強度に及ぼす影響を図(4.12)を示す。ここでの計算は第

3章で説明した三層モデルを用いて、式中の屈折率を適当に変化させることで行った。また、フタロシアニン薄膜において屈折率を $n_1 \neq n_2 \neq n_3$ としてしまうと、三層モデルが非常に複雑になってしまう。そこで第3章で仮定したようにフタロシアニン配向膜は、図(4.12(c))のようにスタック軸方向に異方的な屈折率(n_3)をもち、ラビング方向に対して垂直な方向と膜法線方向には等しい屈折率($n_1 = n_2$)を持っているとした。実際に計算に用いた誘電率は、

$$\epsilon_{r,R} = 1.0$$

$$\epsilon_{t,T} = 2.2$$

$$\epsilon_{m1} = 3.9 + 0.8\Delta\epsilon$$

$$\epsilon_{m3} = 3.9$$

$$\epsilon_{M1} = 1.8 + 0.5i$$

$$\epsilon_{M3} = 1.8 + 0.3\Delta\epsilon + 0.22i$$

である。ここで、 $\Delta\epsilon$ が誘電率の異方性を示すパラメータであり、 $\Delta\epsilon = 0$ の時は誘電率異方性がない場合、 $\Delta\epsilon = 1$ の場合は、

$$\epsilon_{m1} = 4.7$$

$$\epsilon_{m3} = 3.9$$

$$\epsilon_{M1} = 1.8 + 0.5i$$

$$\epsilon_{M3} = 2.2 + 0.22i$$

となり、これは実際の配向膜に相当する値である。

p-pの偏光配置において、x(1)方向に電場ベクトルの成分を持たない入射($E_1 = 0$)と、z(3)方向に電場ベクトルを持たない入射($E_3 = 0$)において(膜を90度回転させることを意味する)、 $\Delta\epsilon$ を変化させてそれぞれの強度を示したものが図(4.12(a))である。この図で複屈折が存在しないとき屈折率の異方性がない場合であり、当然膜を回転させてもSHG強度に変化はない。そのため、 $\Delta\epsilon$ が0の場合は $E_1=0$ の強度と $E_3=0$ の強度

表 4.4: α 型銅フタロシアニンの格子パラメータ

space group	a ($\text{\AA}$)	b ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)	$\beta(^{\circ})$
C2/c	25.92	3.790	23.92	90.4

が等しくなっている。一方、この図で $\Delta\epsilon$ が1.0の場合、先に述べたように実際の配向膜に相当する。また、計算では膜の対称性は等方的(K_h)であると仮定した。このように仮定することで純粋に屈折率の異方性がSHG強度にどのように影響を与えるかを確認することができる。その結果として、屈折率の影響が強度に対してほぼ2倍程度の異方性を与えていることがわかる。これは実験で得られている異方性と比較してかなり小さい値になっており、ミクロな感受率の影響が支配的になっていることがわかる。

では次に、この屈折率の異方性を考慮したまま、実際のフタロシアニン薄膜におけるそれぞれの分子の配向を考慮して、配向ガスモデルを用いてSHG強度の異方性を計算してみる。まずフタロシアニンのガラス基板上での配向を考えてみる。Vinottらは、フタロシアニンの配向が蒸着時のガラス基板上の温度によって大きく変化することを報告している[23]。通常室温程度かそれ以上の温度で蒸着をすると、b軸が基板に対して平行に配向する。ちなみにこれは、本実験で用いた配向膜を用いることで吸収スペクトルの異方性からも確認できる。

まず α 型銅フタロシアニンの格子パラメータを表(4.4)に示す[6]。これまで、ac方向の格子定数が近いために、a軸とb軸が基板平面に対してどのように並んでいるのかを区別しにくいという考えもあったが、実際には可能でありc軸が基板平面に対して平行になることが知られており[24]、本実験でも実際にX線回折を用いて配向膜を調べた結果、a軸が基板に対して立っていることが確認できた。そのため実際の計算では、図(4.13)のように4種類のフタロシアニン分子が同じ割合で存在するとして、計算を行った(詳しくはappendixを参照)。

ミクロスコピックな感受率において、分子が D_{4h} の対称性を持っており、z方向を添字に持つ成分を無視すると独立な成分が λ_{1111} と λ_{1212} になる。SHG強度の異方性はこの

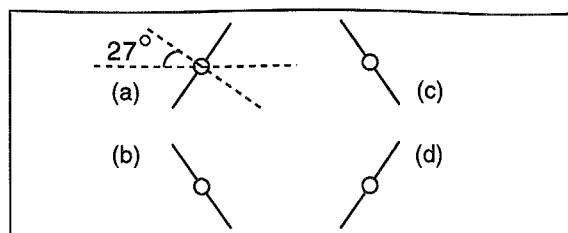


図 4.13: 計算で用いた配向のモデル図。

それぞれの成分の大きさで変化する。現段階ではそれぞれの値を見積もることはできていないので、 λ_{1111} は固定して λ_{1212} を変化させることで S H G 強度の異方性を計算する。言い換えれば、 λ_{1212} と λ_{1111} の比を変化させて計算を行うわけである。その結果を図 (4.14) に示す。このように、 λ_{1212} にある程度の自由度を持たせて計算しても強度比は 7 倍程度にしかならず、実験結果を説明するためにはまだ不十分であることがわかった。すなわち配向膜における結果でも、バナジルフタロシアニンやフタロシアニンディスコチック液晶の結果と同様に、単純な分子内の遷移のみでこの S H G が生じていると説明することは困難であることが明らかになった。

では、分子間相互作用を考慮することを試みよう。可能であれば、ある程度の数のフタロシアニン分子をスタックさせて、それを一つの巨大な分子に見立てて分子軌道計算を行い遷移モーメントの見積もることが理想的である。しかし、そのような巨大な分子に関する計算は計算量が莫大になり現実的ではなく、現在のコンピュータではほとんど不可能である。

分子間相互作用を見積もる場合、1つの手段として分子間の重なり積分を計算するという方法が考えられる。まず単分子の分子軌道を計算し、それを結晶構造に従ってパッキングさせて分子間の重なり積分を計算するという方法である。そこでここでは1つの分子に関して計算した分子軌道を用いて、その分子をスタックさせることで遷移モーメントがどのように変化するかを調べてみることにした。これは、遷移モーメントに分子間相互作用を取り入れる一つの方法であると考えられるであろう。しかし単分子についての分子軌

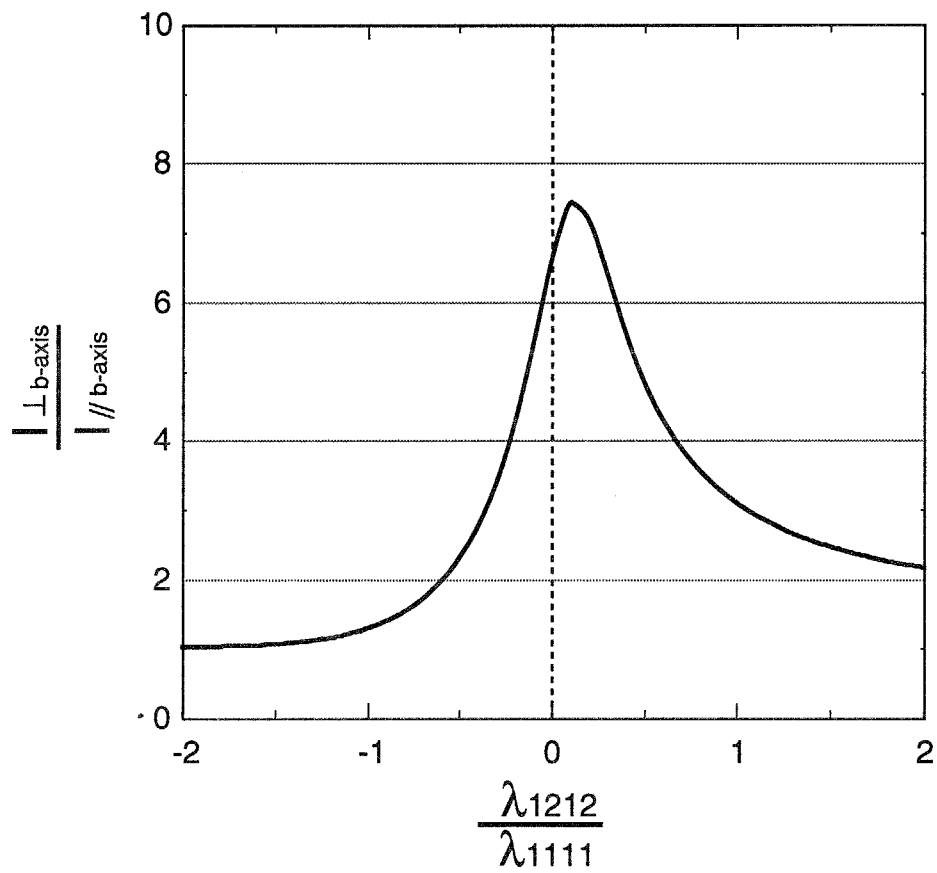


図 4.14: 配向ガスモデルにもとづく SHG 強度の異方性。

道を持った分子をそのままスタックさせただけでは、それが本当の系の電子状態を表すとは言えない。すなわち、現実の遷移モーメントの変化を再現するとは考えにくい。1つの手段としてこのような計算は有効であると考えている。図(4.15)にスタックする分子

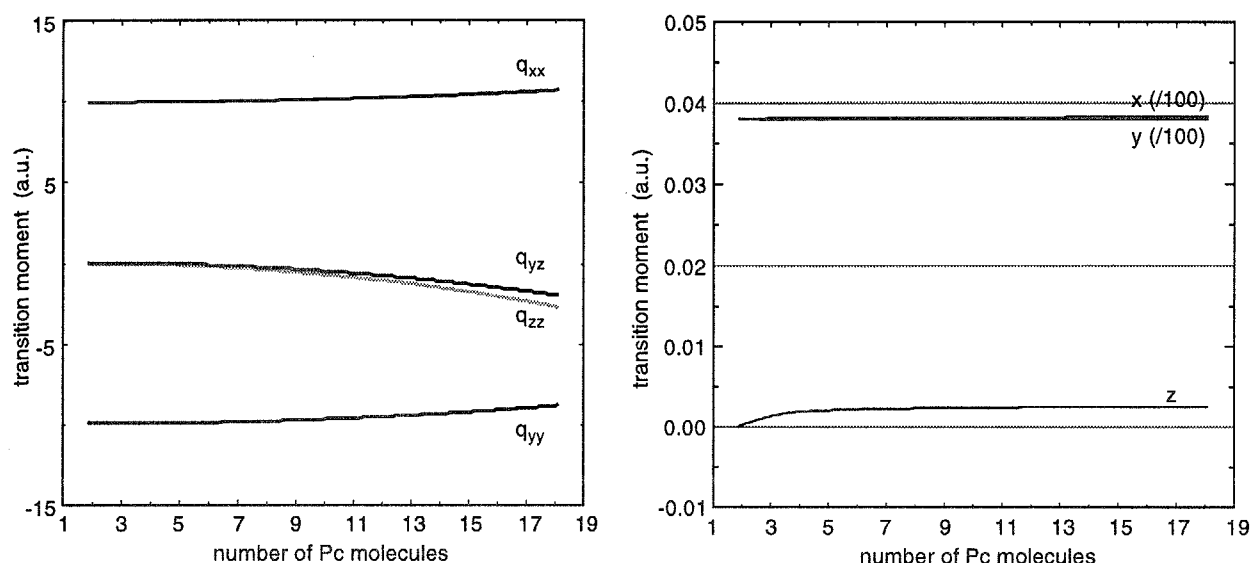


図 4.15: スタックしている分子数に対する遷移モーメントの変化。

数による遷移モーメントの変化を示す。この図からわかるように、単分子では無視できていた z 方向成分が、スタック数が増加するに従って増大してくる。一方、通常の変極子遷移モーメントは依然として x 、 y 方向成分と比較して小さく、また吸収スペクトルからも結晶状態において遷移モーメントは分子平面方向が支配的であると考えられるので、無視する。このように λ の独立成分を見直す必要があることがわかる。

いま残っている問題点は、それぞれのテンソル成分の比がどのようになっているかということである。しかし実際の薄膜において、それぞれの微結晶でのスタック数を具体的に見積もることはほぼ不可能であると考えられる。そこで、先ほど見積もったスタック数に対するそれぞれの遷移モーメントの変化から、その遷移モーメントを考慮して独立な非線形感受率の成分の比を求めることで、SHGの異方性を計算した(図(4.16))。このように、スタック数が増加するに従ってSHGの異方性が増大している。また、図には相互作用

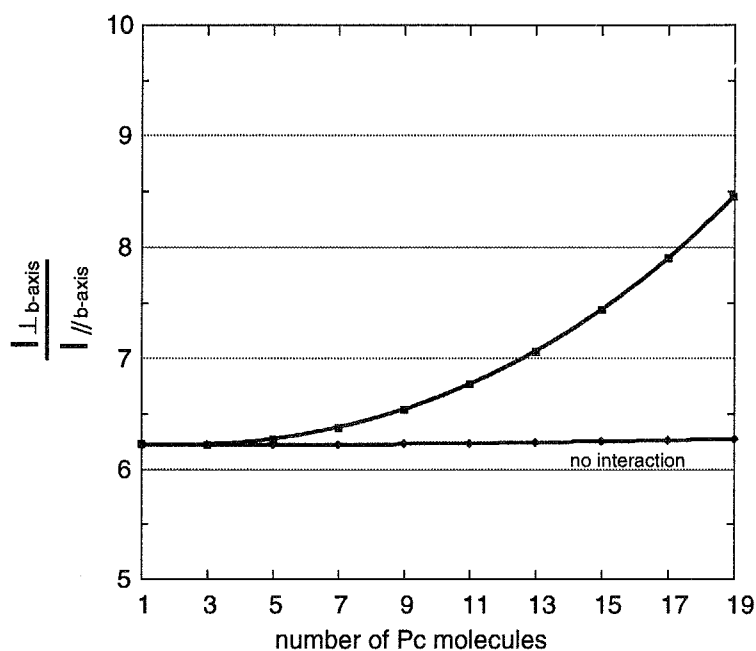


図 4.16: スタックしている分子数に対する S H G 強度異方性の変化。

用を無視した状態でのスタック数に対する S H G 強度の変化を併記してあるが、ほとんど強度に変化はないことがわかる。ここでの、計算の上限である 19 個の分子がスタックしている状態では、

$$\frac{I_{large}^{2\omega}}{I_{small}^{2\omega}} = 8.5 \quad (4.6)$$

となり、実験値と比較すると依然として小さいものの、分子間相互作用を完全に無視した場合と比較してかなり実験値に近づけることができた。

最後に、 β 型フタロシアニン配向膜に関する結果について少し触れておく。これまで β 型フタロシアニン単結晶における電場変調スペクトルの非常に強い異方性が報告され [11]、それによれば電場を印加する方向によって信号強度が劇的に変化している。そのために β 型フタロシアニン配向膜での S H G 測定を行うことを考えた。 β 型フタロシアニン配向膜は α 型フタロシアニン配向膜を熱処理して得ることにした。しかしながら、図 (4.17 (a)) に示すように吸収スペクトルの異方性をあまり観測できなかった。実際には、 β 型の結晶

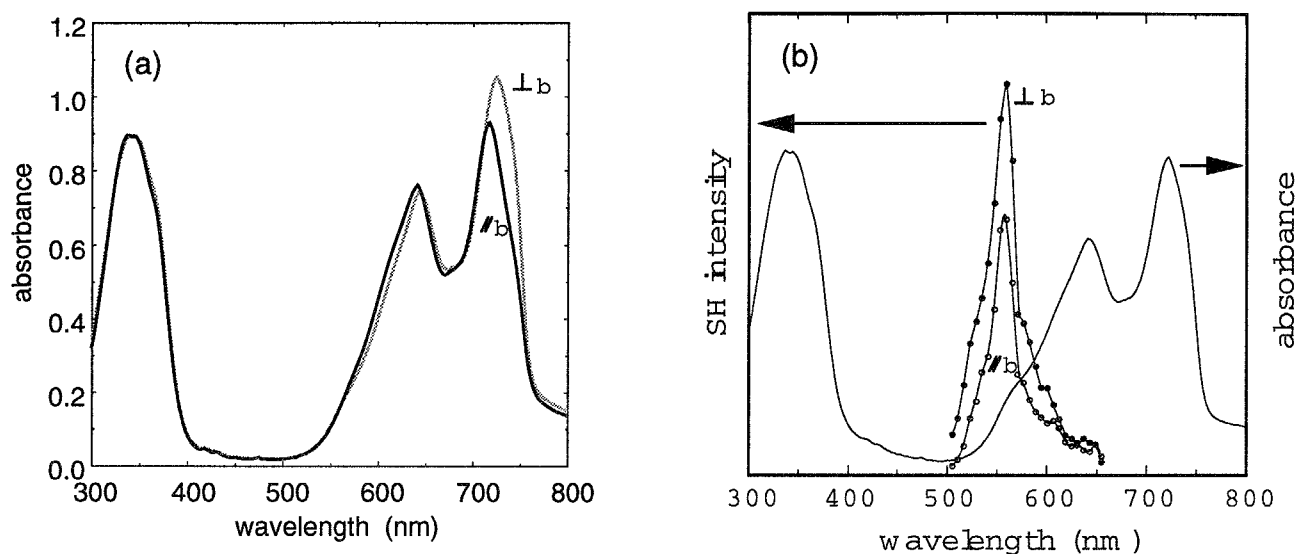


図 4.17: β 型フタロシアニン配向膜における吸収スペクトルと SHG スペクトルの異方性。
 α 型とは異なり不完全な配向膜である。

では b 軸と分子平面が 46° 程度傾いており、吸収の積分強度はほとんど異方性を持たないことが予想される。しかしながら、偏光方向によって Q バンドの分裂幅が異なることから、およその配向比を見積もることができる。得られた配向膜の配向比を見積もったところあまり配向度がよいとはいいがたく、また AFM による表面観察によってもきれいに配向しているとはいえない結果になってしまった。 β 型フタロシアニン薄膜を得るための方法として、基板温度が十分に高い状態での蒸着が提案されているが、実際に温度が高すぎると基板にフタロシアニンが吸着せず、また温度が低いと吸着しても α 型になってしまう。このように結果的に α 型のような完全に配向した試料を得ることはできなかった。得られた β 型配向膜において測定した SHG スペクトルを図 ((4.17b)) に示す。図からわかるようにわずかながら強度に異方性が確認できる。 46° という β 型結晶の b 軸と分子平面との傾きを考慮して、強度比を計算してみると分子間相互作用がある程度存在しても、大きな強度異方性は期待できないことがわかった。このように不確定な要素が多いためここでは β 型配向膜に関して結果のみを示すこととし、具体的な解析は行わない。解析を行うた

めには、ほぼ完全に配向した β 型配向膜を得ることが要求され、現在の課題である。

これまで見てきたように、フタロシアニン薄膜における S H G スペクトルにおいて分子間の相互作用が重要な意味を持っていることが明らかになった。そして、分子間相互作用を完全に無視した場合と比較して、分子間相互作用を取り入れることで実験結果にかなり近づけることに成功した。しかし分子間遷移と分子内遷移という立場で考えた場合、分子内遷移が支配的になっていると考えて差し支えないであろう。このことは相構造の変化に伴って S H G のピーク位置が変わらないことから支持できると考えられる。ただし、S H G スペクトルのピーク位置が電場変調スペクトルにおける電荷移動性をもった構造と同じであるという問題も残っている。このような他の分光法との比較については第 6 章で述べることにする。

参 考 文 献

- [1] K. Fischer, M. Hanach: *Chem. Ber.* **166** (1983) 1860.
- [2] J. H. Sharp and R. L. Miller: *J. phys. Chem.* **72** (1968) 3335.
- [3] F. A. Hamm and E. Van Norman: *J. Appl. Phys.* **19** (1948) 1097.
- [4] E. Suito and N. Uyeda: *Kolloid Zh.*, **193** (1963) 97.
- [5] J. M. Robertson and I. Woodward: *J. Chem. Soc.* **1940** (1940) 36.
- [6] M. Ashida, N. Uyeda and N. Suito: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39** (1966) 2616.
- [7] W. Hiller, J. Strahle, W. Kobel and M. Hanack: *Z. Kristal* **159** (1982) 173.
- [8] C. H. Griffiths; M. S. Walker and P. Goldstein: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **33** (1976) 149.
- [9] T. A. Temofonte, K. F. Schoch: *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 1350.
- [10] S. Miyata, Y. H. Park, Y. Soeda, R. Itoh, S. Tasaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1632.
- [11] 小林長夫、白井汪芳編、フタロシアン —化学と機能—、i p c (1 9 9 7) フタロシアン研究をまとめたものとして
- [12] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery: *J. Comput. Chem.* **14** 1347(1993).

- [13] A. M. Schaffer and M. Gouterman: *Theoret. Chim. Acta.* **25** (1972) 62.
- [14] A. Henriksson and M. Sundbom: *Theoret. Chim. Acta.* **27** (1972) 213.
- [15] E. Orti and J. L. Bredas: *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 1009.
- [16] M. Hosoda, T. Wada, A. Yamada, A. F. Garito and H. Sasabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L1486.
- [17] N. Minami and M. Asai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) 1754.
- [18] M. Sato, A. Takeuchi, T. Yamada, H. Hoshi, K. Ishikawa and H. Takezoe: *Phys. Rev. B* **56** (1997) R6264.
- [19] T. Yamada, T. Manaka, H. Hoshi, K. Ishikawa and H. Takezoe: *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2** (1998) 133.
- [20] M. A. Barrett, Z. Borkowska, M. W. Humphreys and R. Parsons: *Thin Solid Films* **28** (1975) 289.
- [21] B. H. Schechtman and W. E. Spicer: *J. Mol. Spectros.* **33** (1970) 28.
- [22] M. K. Debe: *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** (1992) 2816.
- [23] P. Vinott, Z. D. Popovic, L. McIntyre: *Thin Solid Films* **82** (1981) 357.
- [24] K. Hayashi, T. Horiuchi and K. Matsushige: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 6478.
- [25] Y. Tokura, T. Koda, Y. Iyechika and H. Kuroda: *Chem. Phys. Lett.* **102** (1983) 174.

第 5 章

ポリシラン

本章では σ 共役系高分子であるポリシランに関する S H G スペクトルによる研究を報告する。 π 電子系の共役系であるポリアセチレンやポリジアセチレンにおける研究はこれまで報告されているが、ここでは S H G 分光法を σ 共役系のポリシランに適用した。一部のポリシランでは、温度を変化させることで主鎖の構造が変化する。この主鎖構造の変化によって、S H G スペクトルが劇的に変化することが明らかになった。また、このスペクトルの変化に対して T H G と S H G における大きな違いが実験的に明らかになった。

5.1 ポリシラン

ポリシランは主鎖が珪素原子から構成されている高分子である。近年、光伝導性や高い発光の量子効率 [1]、また大きな非線形光学効果などの興味ある物性により多くの研究がなされてきている [2]。ポリシランは、珪素原子によって構成された三次元のシリコン結晶（いわゆる現在の半導体産業の中心材料になっている）とは異なり、その一次元的な構造から特徴的な物性を有している。近年の微細加工技術の進展により、通常のシリコン単結晶を物理的に加工し量子細線を得ることで、さまざまな物性の次元性の効果を調べるといったような研究がなされている。しかし、このポリシランはその分子自身が一次元性を

有し、良質の材料が得られ、側鎖の種類を変えることによって主鎖の電子状態をある程度コントロールできるなど、研究者にとって魅力的な物質といえよう。ポリシランの研究は1924年に Kipping [3] が金属ナトリウム中でジフェニルクロロシランからポリジフェニルシランを合成したことに端を発している。それ以降様々な合成がなされ、1980年代に有機溶媒に可溶なポリシランが合成されるようになると [4]、物性面での研究が爆発的に行われるようになった。

ポリシランの主鎖構造はその側鎖によって大きく変化する。ポリシランの主鎖構造は大別して、(1) オールトランス構造、(2) トランス-ゴーシュ構造、(3) 7/3ヘリカル構造の3種類で、その他にオールトランス構造を持つポリシランの一部では、ある転移点温度で秩序-無秩序転移を起こして、主鎖が乱れた構造を取ることが知られている。それぞれの主鎖構造で電子状態が異なるため、側鎖をかえることで主鎖の電子状態を変化させることができるわけである。

このような一次元的な系では、その光学的特性も特徴的なものとなる。バンド端近傍での吸収スペクトルにおいて、一次元的な励起子による非常に強い吸収がバンド間に現れることが、実験的及び理論的 [5] にも示されている。ポリシランの場合、吸収スペクトルは紫外域にある鋭い吸収で特徴づけられる。この吸収は主鎖方向に強い偏光特性を持っていることなどから、主鎖方向に非局在化した $\sigma-\sigma^*$ 遷移に帰属されている [6]。また先に述べたように吸収スペクトルは主鎖構造に強く依存しており、主鎖構造が同一であれば吸収ピークもほぼ同じ位置に現れる。

本研究で用いたポリシランは、PDHSとPMPSでそれぞれ図(5.1)のような構造を持ったポリマーである。それぞれ、側鎖に2つのヘキシル基(PDHS)、フェニル基とメチル基(PMPS)を持っている。

ポリシランの電子状態に関する研究は非常に多く行われてきており [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13]、実験的には特に分光学的な手法を用いて様々な研究がなされている。ポリシランにおける最も低エネルギーの許容準位は紫外域の吸収スペクトルにピークとして確認できるが、禁制準位に関しては、これまで電場変調スペクトル [9, 10] や二光子吸収スペクトル [12, 13] などを用いて多くの研究がなされている。それによると、PDHSでは4.2 eV付近に禁制

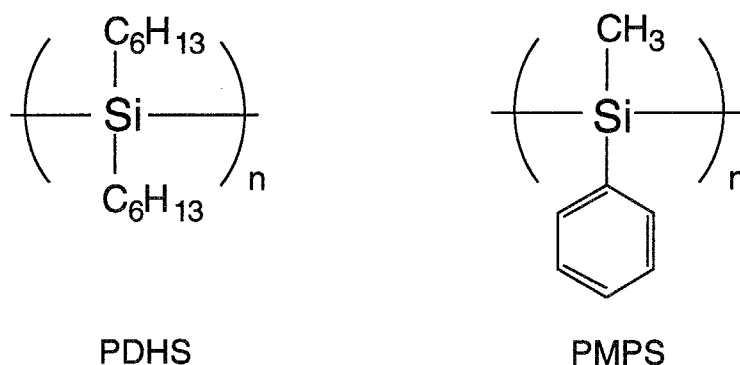


図 5.1: PDHS 及び PMPS の構造式

の準位が存在する。また主鎖構造の変化に対して、禁制準位と許容準位の間隔はほとんど変化しないことが、実験的に知られている。

5.2 ポリシランにおける SHG

まず、高次の SHG を用いてこの準位の観測を試みた。図 (5.2) に PDHS において室温で観測した SHG スペクトルを吸収スペクトルと共に示す。図からわかるように、3.3 eV に位置している吸収ピークの高エネルギー側 4.2 eV 付近に SHG ピークを確認することができた。このピーク位置は電場変調、その他の分光学的手法によって確認された禁制準位の位置と一致しており、SHG スペクトルにおいて禁制準位が確認されたことがわかる。

ポリシランの中でも側鎖にアルキル鎖を持つものは、アルキル鎖の長さによってはある転移点温度で構造相転移を起こすことが知られている。本研究で用いている PDHS も、42 度で構造相転移を起こす。転移点以下では主鎖は all-trans 構造で、隣接する主鎖間の側鎖同士が結晶化してパッキングしている。しかし、転移点よりも温度が高くなると、側鎖のパッキング構造が壊れ側鎖の自由度が増す。その結果として、主鎖も all-trans のようなきれいな構造を維持することができなくなり、乱れた構造を示す [14]。実際には、図 (5.3) に示すように一本の主鎖が一つのカラムナーをなすような相構造をとることが知られている [15]。このカラムは主鎖の方向に自由に動くことができ、一種の液晶相であると言える。

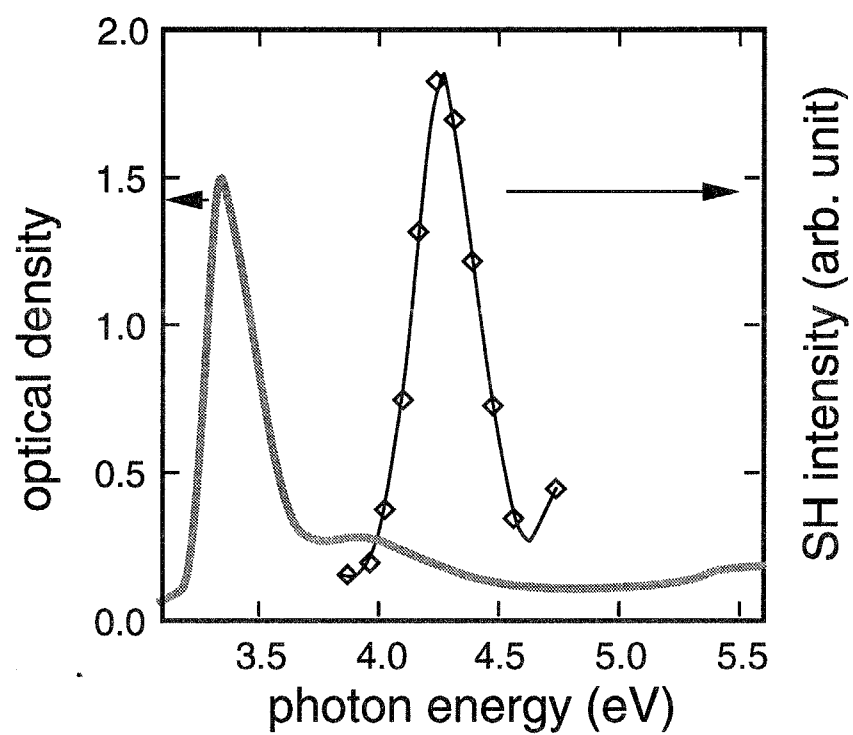


図 5.2: PDHS の吸収スペクトルと SHG スペクトル。吸収スペクトルの高エネルギー側に、SHG のピークを確認できる。

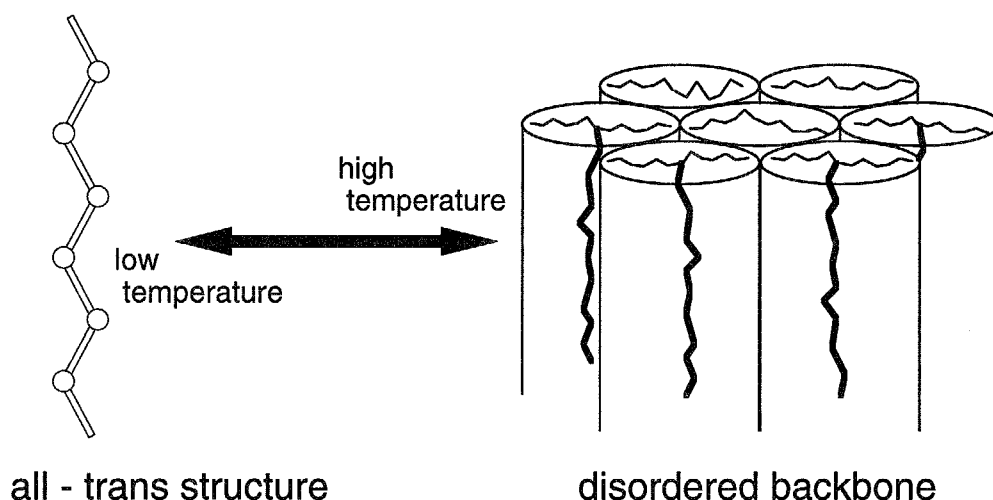


図 5.3: P D H S の秩序—無秩序転移の模式図。

ところで、このように分子構造が変化するとその分子の電子状態も変化し、その結果として吸収スペクトルにも変化が現れる。構造相転移に伴う吸収スペクトルの変化を図 (5.4) に示す。ピークの起源は高温相と同様に、最低許容励起子によるものであるが、ピーク位置が 3.3 eV 付近から 4.0 eV 付近へと高エネルギー側にシフトし、形状もブロードになっていることがわかる。直感的には主鎖に導入された乱れた構造により実効的な共役鎖長が短くなり、そのために吸収ピークが高エネルギー側にシフトすると考えることができる。この相転移に伴う電子状態の変化は、理論的には分子軌道計算等を用いて計算がなされている [16, 17, 18]。

本研究において、特にこの構造相転移に対する S H G スペクトルの変化に注目している。その際、単純に相転移点近傍のみを捉えるのではなく、できるだけ広い温度範囲でスペクトルを比較測定することにした。まず、再び吸収スペクトルの立場から、温度変化に伴うスペクトルの依存性を図 (5.5) に示す。低温になるに従って、ピークが僅かながら高エネルギー側にシフトし、形状が鋭くなっていることを確認できる。また、163 K のスペクトルにおいては、メインピークの高エネルギー側にフォノンサイドバンドと思われる肩を見

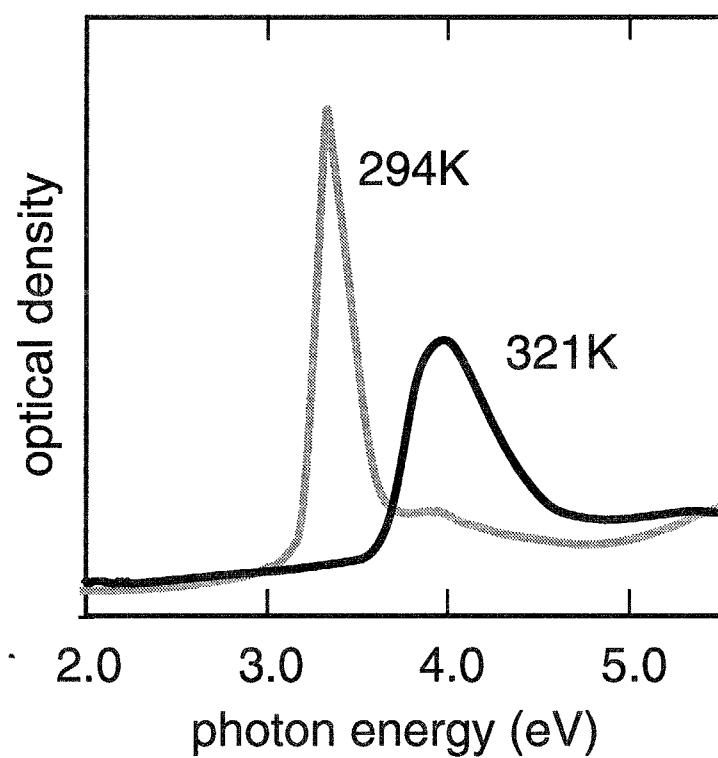


図 5.4: 相転移に伴うPDHSの吸収スペクトルの変化

ることができる。一方、高温側を見ていくと、307 Kにおいて、321 Kのメインピークとほぼ同位置に、小さなピークが確認できる。このピークに関しては、高温側のカラムナー相に関係したピーク（言い換えればカラムナー相の名残）と一般的に帰属されている [2]。

5.3 ポリシランにおけるSHGの温度依存性

次に、SHGスペクトルの温度依存性を見ていく（図（5.6））。まず、307 Kで4.2 eV付近に存在したピークが、相転移を境に321 Kでは完全に消失していることがわかる。吸収スペクトルを見てみると、相転移を境に0.6 eV程度高エネルギー側にシフトしているので、一見SHGピークもシフトしたことによって消失したように見えてしまうのかも知れない。第2章で述べたように、低温での5 eV付近の測定はガラスからの発光が観測されてしまい非常に困難であったが、高温ではそのような発光は観測されておらず測定は可能であった。図（5.6）には4.7 eVを上限にしかグラフを示していないが、5 eV付近での測定でも、SHGシグナルが発生していないことを確認している。Soosらの理論計算によれば、禁制準位は許容準位のエネルギーの1.26倍の位置に存在するとされており [19]、5 eV付近までの測定によって確認されないということは、単なるピークシフトによるものではなく、実際にSH光が発生していないことを示している。

SHGのピーク強度の温度依存性を再度プロットする（図（5.7））。温度が上昇するとスペクトルがブロードになってくる。これはダンピングファクターが増大していることを意味し、その結果として相転移点まではピーク強度が徐々に減少している。それが相転移点を境に不連続に消失していることがはっきりとわかる。

このような、温度依存性はTHG [20] や光伝導 [21, 22] の測定でも得られている。Baumertらは、1064 nmと1907 nmの各波長で、PDHS、PMP SのTHG測定を行った [20]。特にPDHSに関しては、秩序—無秩序転移に対するTHGの挙動を調べている。彼らの結果を表（5.1）にまとめる。

表のPDHSの欄を見れば明らかなように、相転移に際して感受率の値が減少している。また1064 nmにおける感受率の変化に対して、1907 nmにおける感受率の変化が小さいこ

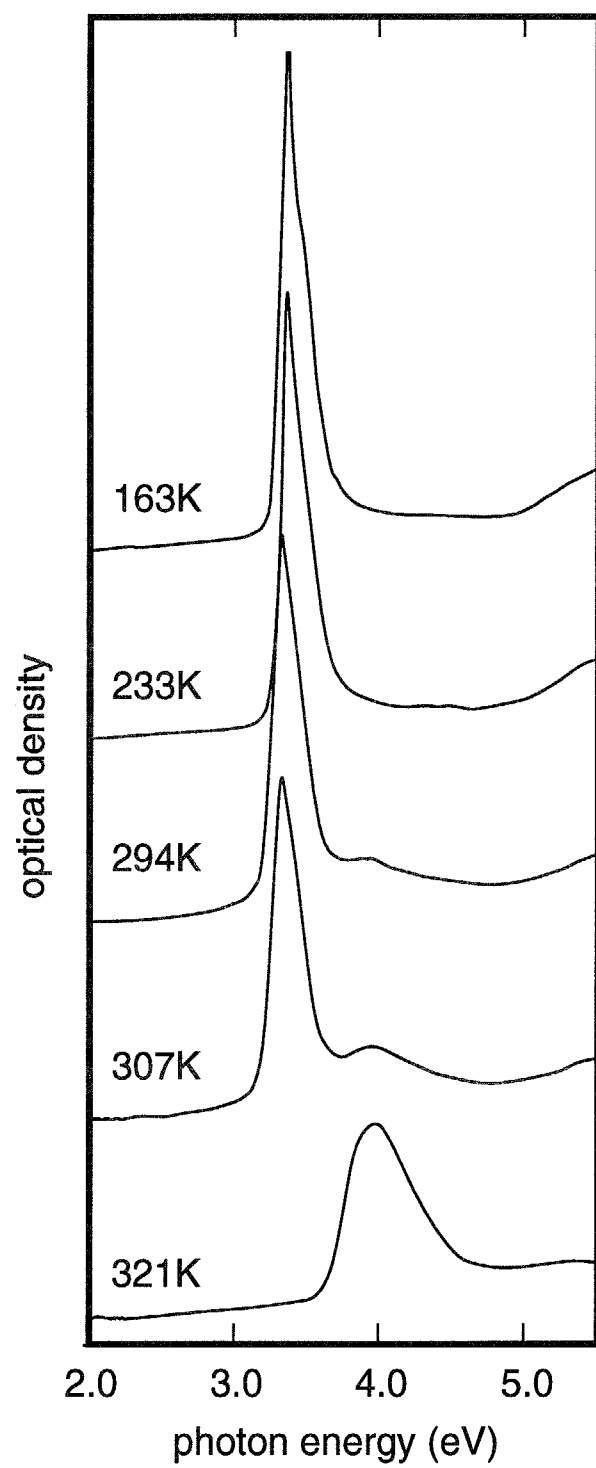


図 5.5: PDHSの吸収スペクトルの温度依存性

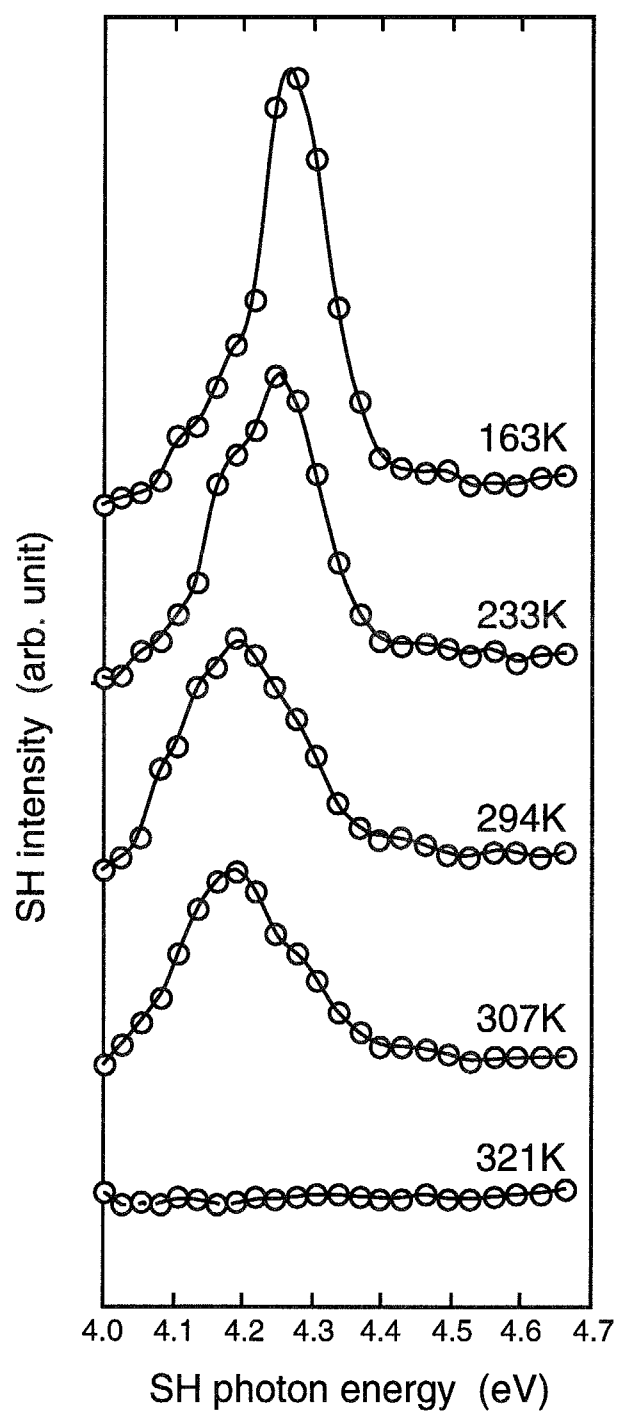


図 5.6: PDHS の SHG スペクトルの温度依存性

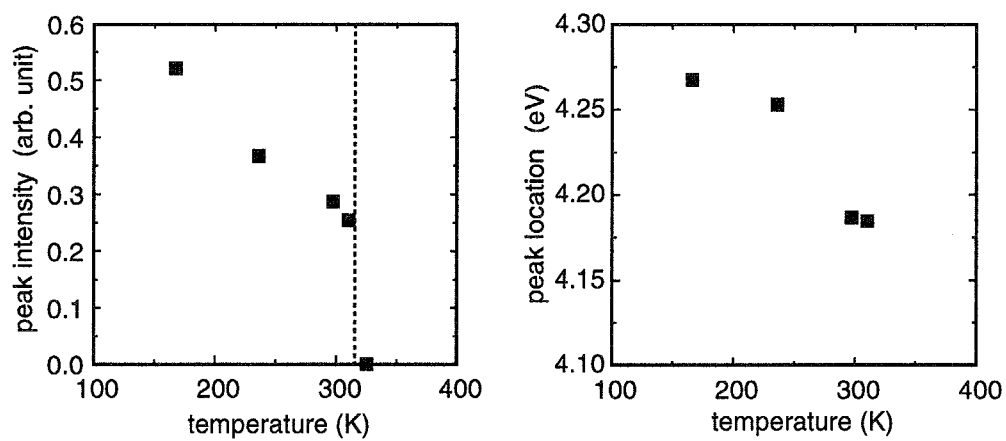


図 5.7: PDHS の SHG スペクトルにおけるピーク強度とピーク位置の温度依存性

表 5.1: ポリシランにおける $\chi^{(3)}$

	$\lambda(nm)$	$T(^{\circ}C)$	$\chi^{(3)}(10^{-12}esu)$
PDHS	1064	21	5.5
	1064	50	2.0
	1907	23	1.3
	1907	53	0.9
PMPS	1064	23	7.2
	1907	23	4.2

とがわかる。彼らは 1064 nm における感受率の変化の原因として、共鳴からのずれであるとしている。すなわち吸収ピークが相転移により 370 nm 付近から 320 nm 付近までシフトし、その結果として三光子共鳴による THG 強度増大の効果が減少するということである。

ここで、共鳴の効果がどの程度あるのかを単純に見積もってみる。電気双極子に基づく三次の非線形感受率のミクロスコピックな表現は以下で与えられる。

$$\begin{aligned} \gamma \propto N \frac{1}{\hbar^3} \sum_{m,n,p} & \langle g|\mu|p\rangle \langle p|\mu|n\rangle \langle n|\mu|m\rangle \langle m|\mu|g\rangle \times \\ & \left(\frac{1}{(\omega_{pg} - 3\omega - i\Gamma_p)(\omega_{ng} - 2\omega - i\Gamma_n)(\omega_{mg} - \omega - i\Gamma_m)} \right. \\ & + \frac{1}{(\omega_{pg} + \omega - i\Gamma_p)(\omega_{ng} - 2\omega - i\Gamma_n)(\omega_{mg} - \omega - i\Gamma_m)} \\ & + \frac{1}{(\omega_{pg} + \omega - i\Gamma_p)(\omega_{ng} + 2\omega - i\Gamma_n)(\omega_{mg} - \omega - i\Gamma_m)} \\ & \left. + \frac{1}{(\omega_{pg} + \omega - i\Gamma_p)(\omega_{ng} + 2\omega - i\Gamma_n)(\omega_{mg} + 3\omega - i\Gamma_m)} \right) \end{aligned} \quad (5.1)$$

ポリシランの励起状態として許容の最低励起子、禁制の第 2 励起子、そして許容の第 3 励起子の 3 つを考えるような三準位構造を仮定する [23]。THG 過程はすべて電気双極子遷移を含んでおり、基底状態と最低励起子の間の遷移モーメントを μ_{01} と書く。あとはそれぞれの状態間の遷移モーメントを添字で示すとする。これらの三準位構造のみを用いて γ を計算するとき、それぞれの準位の組み合わせについての和をとる必要があるが、結果的には支配的な項が存在し、その項のみを考慮しても定性的な議論には問題がないと考える。ポリシランは一次元的な系であり、基底状態からの振動子強度は最低の励起子に集中する。また、基底状態から禁制準位への振動子強度は 0 になる。このことから、

$$\mu_{01} \gg \mu_{03} \quad , \quad \mu_{02} = 0 \quad (5.2)$$

と表すことができる。その結果的として最低励起子に THG で三光子共鳴する場合に、式 (5.1) で支配的になるのは、

$$\langle 0|\mu|1\rangle \langle 1|\mu|2\rangle \langle 2|\mu|1\rangle \langle 1|\mu|0\rangle \quad (5.3)$$

を含む項である。分母のパラメータとして、それぞれの準位のエネルギーとダンピングファクターを与えて実際に計算を行ってみる。ここで、 E_1 と E_2 は許容準位と禁制準位のエ

表 5.2: 計算に使用したパラメータ

	E_1 (eV)	E_2 (eV)	Γ_1 (eV)	Γ_2 (eV)
ordered phase	3.34	4.22	0.07	0.12
disordered phase	3.95	4.83	0.12	0.17

エネルギーであり吸収スペクトルと S H G スペクトルの結果をそのまま用いた。高温相における禁制準位のエネルギーは観測されていないのでわからないが、低温相におけるエネルギー差をここに適用した。ダンピングファクターも同じようにスペクトルの形からおおよそ見積もったが、正確な値とはいえないだろう。しかしながら、ダンピングファクターが多少変化しても、求められる γ の値はほとんどかわらない。結果として、

$$\gamma_{\text{ordered}} = 1.35 \quad , \quad \gamma_{\text{disordered}} = 0.345 \quad \Rightarrow \quad \frac{\gamma_{\text{ordered}}}{\gamma_{\text{disordered}}} = 3.91 \quad (5.4)$$

を得ることができる。これは実験値、

$$\frac{\gamma_{\text{ordered}}}{\gamma_{\text{disordered}}} = 2.25 \quad (5.5)$$

と比較して、かなり大きい値になっている。この理由として、低温相では T H 光の波長が吸収帯に含まれてしまっているために T H 光の再吸収が起きてしまっているという可能性と、ポリシランの準位構造を三準位に限定してしまったため、などが考えられる。どちらにしろ、式 (5.1) における遷移モーメント (式 (5.3)) の値が低温相と高温相でほとんど変化しないと考えられる。また 1907 nm における感受率の変化は共鳴の影響をほとんど無視でき、 $\chi^{(3)}$ の変化は多少の共鳴の効果によるものか、または秩序—無秩序転移に伴い、遷移モーメント自身が減少していると考えられる。結果的には、高温相→低温相の相転移に伴う $\chi^{(3)}$ の変化における遷移モーメントの変化からの寄与は、1.4 倍以下であると思積することができる。

一方 S H G の場合、その強度変化は共鳴からのずれという要因がほとんど無視できる。すなわち、二次の非線形感受率のミクロスコピックな表式における遷移確率の変化のみに

よるものであると考えられる。しかもここではスペクトルを示さないが、配向膜における測定でも主鎖方向のSHG強度が非常に強くなり、主鎖間の相互作用はほとんど無視できることがわかる。つまり、ポリシランにおけるSHG強度の変化は、純粹に分子内における遷移強度の変化に帰着できるのである。しかし、SHGスペクトルの構造相転移に伴う劇的な変化は、電子の非局在化が減少したためとしか現段階では結論できない。このようにポリシランの主鎖構造が変化することで、電気四重極子による遷移強度がどの程度変化するのかという理論計算は、現在まだ実行中であり結論はまだ出ていない。また実験的にも、トランス-ゴーシュ構造や7/3ヘリカル構造を持つポリシランで測定することで、より明らかになると考えられる。様々な主鎖構造を持つポリシランにおける測定を行うことにより、電子の非局在化の度合いを段階的に変化させることができ、SHGに対する影響をより詳しく解析できるからである。これらは、まだ課題として残っている点である。しかしながら、ポリシランの結果からはTHGとSHGで感受率の主鎖構造依存性が異なっていることが明らかになった。その有効共役鎖長が、それぞれのスペクトルに影響を及ぼしているとするなら、ポリシランの結果からその依存性についてTHGよりもSHGのほうが敏感であると考えていいだろう。このTHGとSHGの比較に関しては第6章で詳しく述べたい。

ところで、PMP Sにおける測定でもこのような主鎖構造に対する結果を支持していると思われる結果となった。図(5.8)にPMP Sにおいて、測定した吸収スペクトルとSHGスペクトルの結果を示す。PMP SはPDHSのような結晶化はほとんど起きず、全温度範囲にわたって結晶化度が低く主鎖は乱れた構造を持つことが知られている [24]。またKeplerらは二光子吸収測定により、禁制準位が4.5 eV付近に存在することを確認している [13]。しかしSHGスペクトルではほぼ全温度範囲内において、この4.5 eV付近だけでなく広いスペクトル領域にわたってSHGのシグナルを確認できなかった。乱れた構造を持つPMP Sの主鎖において電子の非局在化が制限され、そのためPDHSにおける高温相と同様にSHGが不活性になっていると考えられる。また、表(5.1)に併記してあるようにPMP Sにおいては比較的強いTHGが観測されており、高次のSHGが主鎖構造に対して敏感であることを裏付けているといえる。

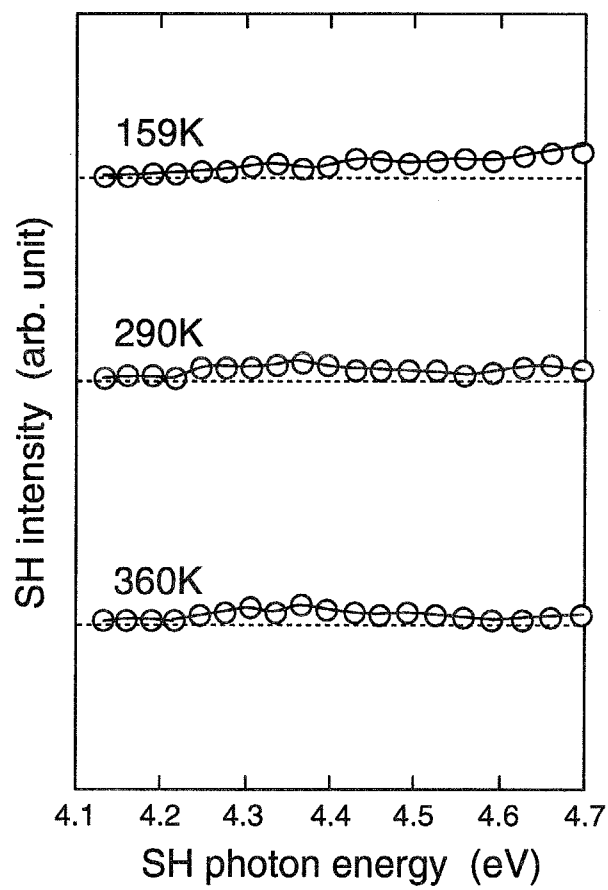


図 5.8: PMP S の SHG スペクトルの温度依存性

最後にSHGスペクトルにおいて観測された微細構造について述べる。SHGスペクトルにおいて163 Kにおけるピークと307 Kにおけるピーク位置が明らかに異なっていることに気づく。このようなピークシフトは吸収スペクトルにおいても確認されるが、その挙動は明らかに異なっている。吸収スペクトルにおいて、そのシフトは「徐々に」起こっている。しかし、SHGスペクトルでは、233 Kのスペクトルを見ればわかるように、新たなピークが現れているように見える。測定は低温側から高温側に昇温過程で行っているが、163 Kにおいて既に小さな肩のように確認され、233 Kではよりはっきりとその存在を確認できるようになっている。吸収スペクトルとの比較から、いわゆるアモルファス相の名残であるとも考えられるが、吸収スペクトルでは高エネルギー側へのピークの移動が起きているものの、SHGスペクトルでは低エネルギー側にピークの移動が起きているという点からも、積極的に支持はできない。通常の分光法では観測できない相転移が250 K付近で起き、それをSHGスペクトルが観測できているという可能性もあるが明らかになってはいない。しかしながら、何らかの新しい準位などの情報を含んでいると考えられる。

参考文献

- [1] L. A. Harrah and J. M. Zeigler: *ACS symposium Series* **455** (1991) 636.
- [2] 時期的に多少古いですが、ポリシランに関する様々な実験のレビューとして：R. D. Miller and J. Michl: *Chem. Rev.* **89** (1989) 1359.
- [3] F. S. Kipping: *J. Chem. Soc.* **119** (1921) 830.
- [4] J. P. Wesson, T. C. Williams: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **18** (1980) 959.
- [5] S. Abe: *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** (1989) 62.
- [6] H. Tachibana, Y. Kawabata, S. Koshihara, T. Arima, Y. Morimoto and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **44** (1991) 5487.
- [7] K. Takeda and K. Shiraishi: *Phys. Rev. B* **39** (1989) 11028.
- [8] S. Abe, M. Schreiber and W. P. Su: *Chem. Phys. Lett.* **192** (1992) 425.
- [9] H. Tachibana, Y. Kawabata, S. Koshihara and Y. Tokura: *Solid State Commun.* **75** (1990) 5.
- [10] H. Tachibana, M. Matsumoto, Y. Tokura, Y. Morimoto, A. Yamaguchi, S. Koshihara, R. D. Miller and S. Abe: *Phys. Rev. B* **47** (1993) 4363.
- [11] T. Hasegawa, Y. Iwasa, H. Sunamura, T. Koda, Y. Tokura, H. Tachibana, M. Matsumoto and S. Abe: *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 668.

- [12] J. R. G. Thorne, Y. Ohsako, J. M. Zeigler and R. M. Hochstrasser: *Chem. Phys. Lett.* **162** (1989) 455.
- [13] R. G. Kepler and Z. G. Soos: *Phys. Rev. B* **43** (1991) 12530.
- [14] J. F. Rabolt, D. Hofer, R. D. Miller and G. N. Fickes: *Macromol.* **19** (1986) 611.
- [15] P. Waber, D. Guillon, A. Skoulious and R. D. Miller: *J. Phys. France* **50** (1989) 793.
- [16] H. Teramae and K. Takeda: *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1281.
- [17] J. W. Mintmire: *Phys. Rev. B* **39** (1989) 13350.
- [18] J. V. Ortiz and C. M. Rohlfing: *Macromol.* **26** (1993) 7282.
- [19] Z. G. Soos and R. G. Kepler: *Phys. Rev. B* **43** (1991) 11908.
- [20] J. C. Baumert, G. C. Bjorklund, D. H. Jurich, H. Looser, R. D. Miller, J. Robelt, R. Sooriyakumaran, J. D. Swalen, and R. J. Twieg: *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1147.
- [21] G. P. Laan, M. P. Haas, A. Hummel, H. Frey, S. Sheiko and M. Moller: *Macromol.* **27** (1994) 1897.
- [22] G. P. Laan, M. P. Haas, A. Hummel, H. Frey and M. Moller: *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 5470.
- [23] 長谷川 達夫: 学位論文 (1993) 東京大学
- [24] S. Demoustier-Champagne, A. Jonas and J. Devaux, *J. Polym. Sci. B* **35** (1997) 1727.

第 6 章

他の分光法との比較

本章では、まず非線形感受率のサイズ効果について考察する。これにより、従来から関心のあったTHGのサイズ効果と同様に、高次のSHGの分子サイズに対する振る舞いを考察する上での一つの指針を与える。続いてこれまで観測されている、ポリシランとフタロシアニンのTHGに関して、この実験で得られたSHGの結果と比較する。最後にフタロシアニンに関して報告されている電場変調スペクトルについて報告する。電場変調スペクトルはCT（電荷移動）状態を観測することができるため、分子間相互作用が重要な役割を果たしているSHGとの比較を行った。

6.1 高次のSHGのサイズ効果

元来、電気四重極子による遷移は電気双極子による遷移に比べて無視できるほど弱くなるとされている。これは相互作用のハミルトニアンのだいたいの大きさの程度を見積もることとわかる。電気四重極子ハミルトニアンと電気双極子ハミルトニアンを、それぞれ $\mathcal{H}_{EQ}$ 、 $\mathcal{H}_{ED}$ とすると、この二つのハミルトニアンの比は、

$$\frac{\mathcal{H}_{ED}}{\mathcal{H}_{EQ}} = \frac{1}{ka} \quad (6.1)$$

となる。 a の値としてここではボーア半径を代入し、 k が光の波長程度であるとする、この比は約1000程度と見積もることができる。このように非常に小さい値となるために、通

常はこの寄与を無視している。逆に波長が非常に短くなり、 $ka \sim 1$ となるような領域では電気双極子の遷移と同等の寄与を持っていると考えることができる。

この式を見ると、四重極子の寄与は波長が短くなることで増大する以外に、 a が大きくなることによっても増大することがわかる。 a の大きさは電子の拡がりと捉えることもできる。すなわち、電子の拡がりに対して電気四重極子のハミルトニアンが大きさが強く依存していると考えられ、このことから通常のSHGと比較して高次のSHGが電子の拡がりに対して明らかに敏感であるといえよう。

有機物の三次の非線形光学現象を利用した非線形光学デバイスについては、二次の非線形光学デバイスとは異なって、現段階では実用化を目指した確固たる要求があるとは限らない。分子設計によって大きくすることのできる二次の非線形感受率とは異なり、有機物において三次の非線形感受率が小さすぎることもその要因であるといえる。しかし、先に述べたポリアセチレンやポリジアセチレンなどの π 共役一次元系高分子では、比較的大きな三次の非線形性が確認された[1]。このような一次元系高分子では、一次元的に非局在化した π 電子のために γ の支配的な成分は γ_{xxxx} のみに限定される。このような大きな三次の非線形性の起源を明らかにすべく、ポリエンなどの単純な系を用い理論的な計算が広く行われている。Rustagiらは、共役系分子の3次の非線形感受率のサイズ効果に対するもっとも単純な取り扱いとして、1次元ポテンシャルの中の自由電子を考え、ポテンシャルの長さに対する感受率の大きさを見積もっている[2]。

近年では、計算機の進歩により非常に複雑な計算もできるようになっており、より複雑な基底関数を用いたab initio計算を電子相関の効果を取り入れて計算を行うなど、非線形感受率をようやく定量的に見積もれるようになってきたように思える[3, 4, 5]。しかしながら、このような精度の高い計算は依然として小さな系に制限されており、巨大分子に関する研究はまだ現実的ではなく、この分野は量子化学の最前線の一つであるといえる。

二次の非線形性に関しては、強いドナー基とアクセプター基を離れた位置に配置するということが、大きな非線形性を有する分子を設計するための指針であるといえる。この離れた位置に配置するということは、共役鎖長を長くして、いわゆる π 電子溜めを大きくすることを意味している。すなわち、分子の非線形光学特性に関して、共役鎖長は重要な役

割を果たしているわけである。このような考えに基づき、まだ研究例のないこの高次の S H G に関してもその感受率の共役鎖長依存性について考えてみることにした。ここでは、より精度の高い計算は非常に困難であり、単純な取り扱いに限ることとする。これにより第 5 章のポリシランの箇所で構造相転移に伴う強度変化を有効共役鎖長の変化に帰属したことに対して、なんらかのヒントが得られるかもしれない。

まずはじめに、Rustagi らの取り扱いに従って、一次元ポテンシャル内を運動する自由電子に対して、電気四重極子感受率のポテンシャルの長さ依存性を計算する。続いて、分子軌道計算によって得られた分子軌道を用いて、電気四重極子による非線形感受率を第 3 章の式 (29) に従って計算する。どちらの場合も、三次の非線形感受率 γ との比較を行なう。

6.1.1 自由電子モデル

自由電子モデルでは、一次元ポテンシャル中を自由に運動する電子の非線形光学特性を計算する。通常、 π 共役系において非線形性に関与するものは π 電子のみであるために、一次元鎖に非局在化した π 電子と 1 次元ポテンシャルの中の自由電子が類似していると考えることがこの基礎となっている。ここでは、そのモデルを用いて、本論文で扱っているような電気四重極子による S H G のサイズ効果について考えてみる。この取り扱いは電子同士の相互作用等はすべて無視し、1 次元ポテンシャルによる境界条件と電子と電場とのクーロン相互作用のみを考える最も単純な取り扱いで、すべて解析的に解ける問題である。

無限に深い長さ $2L$ の一次元ポテンシャルの中に $2N$ 個の自由電子が存在していると仮定する。通常、一次の分極率 (α) と二次の分極率 (β)、及び三次の分極率 (γ) は、それぞれ二次 ($E^{(2)}$)、三次 ($E^{(3)}$)、四次 ($E^{(4)}$) の摂動エネルギーから計算することができる。電場との相互作用を表すハミルトニアンを $H^{(1)} = -eEr$ と、双極子相互作用のみを考慮した場合、三次の摂動エネルギー ($E^{(3)}$) は 0 になり、そのため二次の分極率 (β) は 0 になる。

摂動が無いときの系のハミルトニアンは、電子間の相互作用を無視して、

$$H^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (6.2)$$

で与えられる。あとは摂動論の取り扱いに従って、

$$(H^{(0)} - E^{(0)}) \psi^{(0)} = 0 \quad (6.3)$$

$$(H^{(0)} - E^{(0)}) \psi^{(1)} = (H^{(1)} - E^{(1)}) \psi^{(0)} \quad (6.4)$$

$$(H^{(0)} - E^{(0)}) \psi^{(2)} = (H^{(1)} - E^{(1)}) \psi^{(1)} + E^{(2)} \psi^{(0)} \quad (6.5)$$

$$\dots \quad (6.6)$$

と、解いていくことができる。ここで重要なことは、

$$\langle \psi^{(s)} | H^{(1)} | \psi^{(r)} \rangle = \sum_{q=0}^s \sum_{p=0}^r E^{(p+q+1)} \langle \psi^{(s-q)} | \psi^{(r-p)} \rangle \quad (6.7)$$

で表されるように、 n 次までの摂動解（波動関数）が求められれば、 $2n+1$ 次までの摂動のエネルギーを求めることができるということである [6]。

四重極子による寄与を考慮した場合、電場との相互作用を表すハミルトニアンは $H^{(1)} = -eEx$ ではなくて、

$$H^{(1)} = -eEx - \frac{2}{3}e(\nabla E)x^2 \quad (6.8)$$

と表される。これ以降、実際の波動関数は多少複雑な形になってしまうので、摂動のエネルギーのみを示していく。まず式 (6.3) から、 $E^{(0)}$ を求める。 $E^{(0)}$ は通常の一次元ポテンシャル中を運動する電子のエネルギーであるから、

$$E_n^{(0)} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8mL^2} n^2 \quad (6.9)$$

である。式 (6.7) を用いると、 $E^{(1)}$ を求めることができる。

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \frac{\langle \psi^{(0)} | H^{(1)} | \psi^{(0)} \rangle}{\langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle} \\ &= eL^2 (\nabla E) \left(\frac{4}{3\pi^2 n^2} - \frac{2}{9} \right) \end{aligned} \quad (6.10)$$

さらに式 (6.4) から $\psi^{(1)}$ を求めることによって、 $E^{(2)}$ と $E^{(3)}$ を得ることができる。以下に、結果のみを示す。

$$E_n^{(2)} = \frac{e^2 E^2 m L^4}{\hbar^2} \left(\frac{10}{\pi^4 n^4} - \frac{2}{3\pi^2 n^2} \right) + \frac{e^2 (\nabla E)^2 m L^6}{\hbar^2} \left(-\frac{448}{9\pi^6 n^6} + \frac{160}{27\pi^4 n^4} - \frac{32}{405\pi^2 n^2} \right) \quad (6.11)$$

$$E_n^{(3)} = \frac{e^3 (\nabla E)^3 m^2 L^{10}}{\hbar^4} \left(\frac{247808}{27\pi^{10}n^{10}} - \frac{31744}{27\pi^8 n^8} + \frac{2048}{81\pi^6 n^6} - \frac{1024}{25515\pi^4 n^4} \right) + \frac{e^3 E^2 (\nabla E) m^2 L^8}{\hbar^4} \left(-\frac{1984}{\pi^8 n^8} + \frac{640}{3\pi^6 n^6} - \frac{64}{45\pi^4 n^4} \right) \quad (6.12)$$

いま興味があるのは、二次の非線形感受率であるので $E^{(3)}$ に注目する。さらに、SH過程における電気四重極子遷移を経る過程が一箇所であるので、 $E^2 \nabla E$ を含む項のみを考える。その結果として、二次の非線形感受率 β を以下のように求めることができる。

$$\begin{aligned} \beta &\propto \sum_{n=1}^N \frac{\partial^3 E_n^{(3)}}{\partial E^3} \\ &= \sum_{n=1}^N L^8 \left(-\frac{1984}{\pi^8 n^8} + \frac{640}{3\pi^6 n^6} - \frac{64}{45\pi^4 n^4} \right) \end{aligned} \quad (6.13)$$

右辺の和を求めることはできないが、 N が大きいときには近似的に値を求めることができる。その結果として、

$$\beta \propto \frac{64m^2 e^3 L^8}{135\hbar^4 N^3} \quad (6.14)$$

を得ることができる。 N が L に比例することが考えられるので、 $\beta \propto L^5$ となる。これは、三次の感受率の長さ依存性と同じになることがわかる。つまり自由電子モデルでは、電気四重極子に対する非線形感受率の長さ依存性は三次の非線形感受率の依存性と等しくなる ($\beta \propto L^5$)。

6.1.2 分子軌道計算によるSOS法

次に実際の系で、三次の非線形感受率と電気四重極子による二次の非線形感受率のサイズ効果を調べてみる。ここでは単純な系としてポリエンを採用し、主鎖長の変化によってそれぞれの感受率がどのように変わるかを調べてみる。前述したように非線形感受率を計算で求める場合、分子軌道計算を用いて行うのが一般的である。そして、通常の分子軌道計算のパッケージではほとんどの場合、静電場での感受率を求めることのできるFF（有限電場）法や、周波数依存の感受率を計算できるTDHF法などのルーチンを、その中に含んでいる。しかしながら、高次の寄与を含めた計算ができるパッケージはまだ存在しな

い。そこで、ここではSOS法を用いて、それぞれの感受率の主鎖長依存性を計算することにした。

まず、炭素数が6から20までのポリエンに関して、分子軌道計算のプログラムを用いて構造最適化を行い、各分子軌道を求める。次にこれらの分子軌道を用いて感受率の計算を行うわけであるが、ここではすべての分子軌道を含めた計算を行うというわけではなく、HOMO-LUMO 付近の数個の軌道のみを用いて計算するという単純化を行った。また、計算には最小基底関数系の一つである STO-3G 基底を用いた。まず、計算に使用した HOMO-LUMO 付近の準位のエネルギーを図 (6.1 (a)) に示す。主鎖長 (共役鎖長) の増大に伴っ

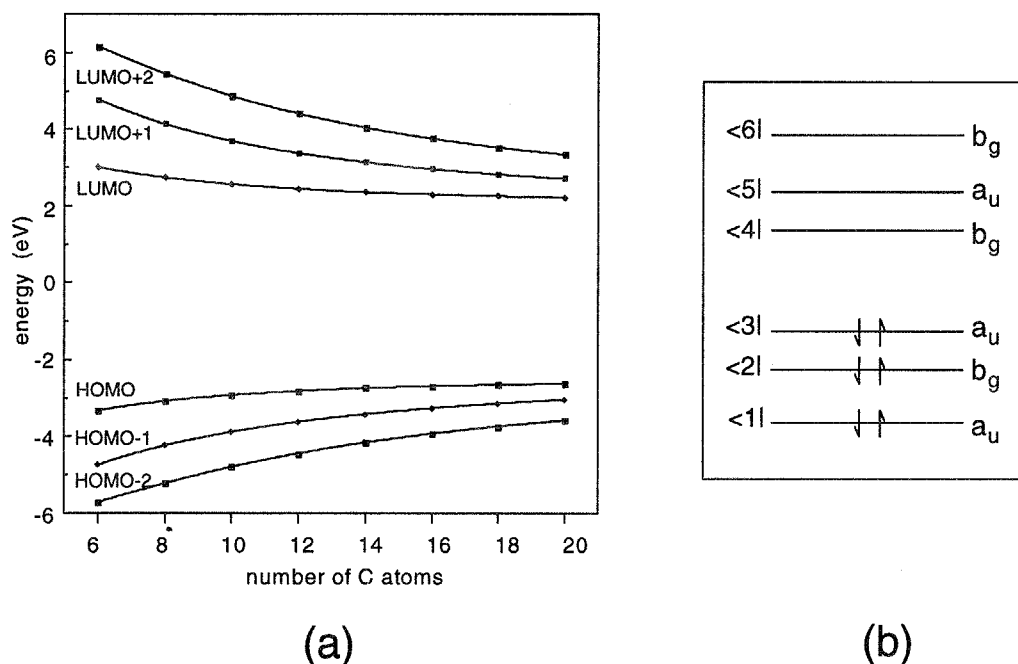


図 6.1: 分子軌道計算に基づく、ポリエンにおける HOMO-LUMO 付近のエネルギー準位。

て、エネルギーギャップが小さくなっていることがわかる。この6つの軌道を用いて実際の計算を行っている。図 (6.1 (b)) には炭素数が14のポリエンの HOMO-LUMO 付近の軌道の模式図を示している。この軌道の中で、下から三つまでの軌道に電子が詰まっており、高エネルギー側の三つの軌道は空軌道である。これからの記述を簡単にするために、それぞれの軌道に対して低エネルギー側から1, 2, ... 6と番号付けをしておく。ポリエ

ンの場合、分子の対称性は C_{2h} に分類されるため、分子軌道は a_g 、 a_u 、 b_g 、 b_u のいずれかに属することになり、多くの場合対称軌道 (g) と反対称軌道 (u) がエネルギー的に交互に現れる。これはここで用いた軌道に関しても当てはまり、 $g \rightarrow u$ 、 $u \rightarrow g$ といった異パリティ間の遷移が一光子許容、また $u \rightarrow u$ 、 $g \rightarrow g$ といった同パリティ間の遷移は一光子禁制である。本来 SOS 法はすべての準位に対して和をとらなければならないが、ここでは HOMO-LUMO 付近の数個の軌道に対する和しかとらないという制限を設けている。

まず、GAMESS に含まれている TDHF 計算と、ここでの制限 SOS 法との比較を行う。炭素数が 6 から 20 までのポリエンに関して、それぞれの方法で三次の非線形感受率の鎖長依存性を計算したものを図 (6.2 (a)) に示す。この図は鎖長と感受率の両方とも対数

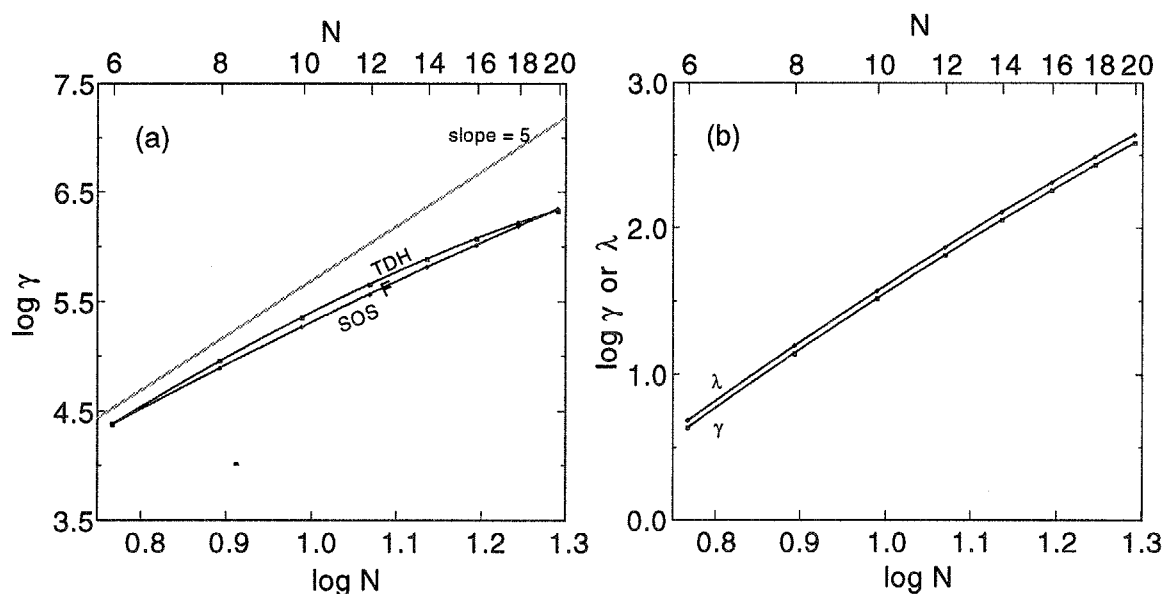


図 6.2: 三次の非線形感受率の鎖長依存性に対する TDHF 計算と SOS 法との比較 (a) と、三次の非線形感受率と電気四重極子による感受率との比較 (b)。

に対してプロットしているので、傾きが鎖長依存性をそのまま表すことになる。つまり、 γ が鎖長の N 乗に従って増加するとすれば、傾きが N になる。先ほどの自由電子モデルからは $\gamma \propto N^5$ となるという結果が得られているが、これとの比較をするために傾きが 5 である直線を併記してある。 N が非常に小さい場合にはこの直線上にのると考えられるが、

徐々に傾きが小さくなっている。この傾向はこれまで報告されてきた鎖長依存性の結果とも一致している [7]。また TDHF と SOS を比較すると、ほぼ同様の結果が出ていると考えていいだろう。このことから、和をとる軌道の数制限した SOS 法でも定性的な議論には耐えうる程度の結果が得られることがわかった。ただし、当然のこととして、 γ や λ の絶対値を見積もることはできない。

図 (6.2 (b)) に、SOS 法で計算した γ と、高次の非線形感受率 λ の鎖長依存性を示す。全域にわたって γ と λ の傾きはほぼ等しく、結果としては非線形感受率の鎖長依存性は同じであるという結果になった。ところで、この TDHF 計算の結果は光電場の周波数は 0 の場合 (いわゆる CPHF) のものである。これは SOS 法も同様の条件を課しており、いわゆる静電場に対する応答という、完全に非共鳴の条件の下での比較である。精度の高い計算を行ったわけではないが、結果的に STO-3G 基底を用いた制限 SOS 法では γ と λ に差は現れなかった。この結果は、自由電子モデルの場合と一致している。しかしながら、実際の SHG の観測において、非共鳴での測定は信号が非常に弱いため S/N 比も悪くなり、鎖長依存性の測定には耐えうることはできないと考えられる。本実験でも共鳴による SHG 強度の増大を利用して測定を行っており、この非共鳴の比較ではあまり意味をなさない。そこで共鳴の条件下での鎖長依存性を考えてみる。共鳴の状態においては、SOS 法での和に対してすべての項がほぼ等しく寄与するわけではなく、その共鳴にかかわる項のみが支配的になってくると考えられる。そこで、各項別にその主鎖長依存性を計算して示す (図 (6.3))。ただしここでも HOMO-LUMO 付近の 6 個の軌道に制限している。図中の (a)、(b)、(c) の曲線は、それぞれ、

$$\langle 1 | \longrightarrow \langle 4 | \longrightarrow \langle 5 | \longrightarrow \langle 1 | \quad \dots \dots \dots (a)$$

$$\langle 2 | \longrightarrow \langle 5 | \longrightarrow \langle 6 | \longrightarrow \langle 2 | \quad \dots \dots \dots (b)$$

$$\langle 3 | \longrightarrow \langle 4 | \longrightarrow \langle 5 | \longrightarrow \langle 3 | \quad \dots \dots \dots (c)$$

の遷移を示している。また γ については、静電場に対する計算結果をそのまま用いている。これを見ると、(a) と (b) の遷移については γ と比較して、より速く主鎖長に対して増大

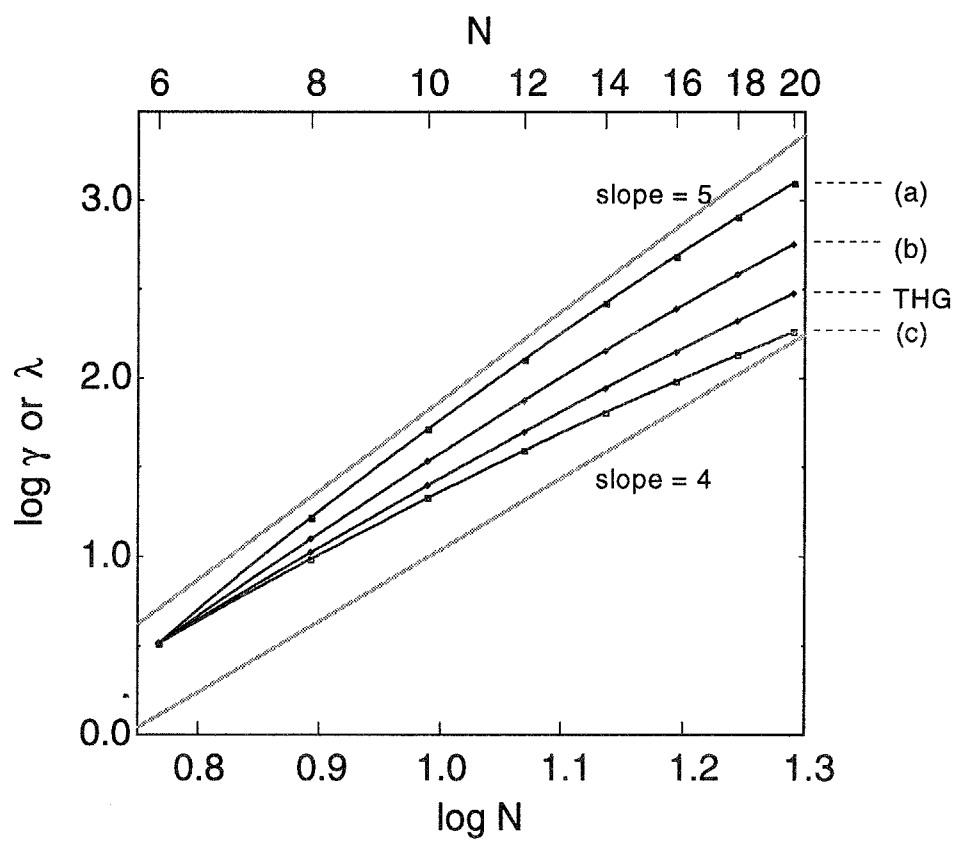


図 6.3: それぞれの共鳴に関与する項を単独で計算した主鎖長依存性。

することがわかる。

6.2 フタロシアニンとポリシランのTHG測定

ポリシランに関するTHG測定については、すでに第5章で述べた。そこでは、高次のSHGのほうがTHGと比較して有効共役鎖長に対して敏感であろうということを述べた。これまでの計算と比較すると、共役鎖長が短くなることにより、感受率の値がかなり小さくなることがわかる。しかしながら、THGとSHGの違いをはっきりと表すことは現在までの計算ではできない。ただ、一つの可能性として、前述のような共鳴する準位による共役鎖長依存性の違いが挙げられる。この計算はポリエンの計算であり実際のポリシランとは異なっているだろう。共役鎖長依存性に関しては同様の結果が得られると予想されるが、このSHGで観測しているピークが本当にTHGと比較して、強い共役鎖長依存性を持っているのかは現段階ではわからない。ここでは、可能性として提案するにとどめておきたい。

このようなポリマーでは実際の有効共役鎖長を見積もることが困難であり、主鎖が乱れた構造に対して理論的な計算を行うことはほとんど不可能であることも事実である。シリコン系の直鎖状分子はシリコンの原子数を4から16程度に正確にコントロールしたオリゴシランが合成されている。オリゴシランではポリシランと比較してバンドギャップがさらに広くなり、場合によってはSH光の波長が真空紫外域に及ぶために測定はかなり困難であることが予想されるが、このようなオリゴシランを用いてSHGの共鳴測定を行うことで、この主鎖長依存性についての実験的な情報が得られるであろうと考えている。これは、このSHG分光法の特性を調べる上で興味ある実験であると考えている。

フタロシアニンのTHG測定は、有機物としては比較的大きな $\chi^{(3)}$ を持っている点や、フタロシアン環に側鎖を付け加えたり、ポリマーにすることによって $\chi^{(3)}$ の増大が望めるために比較的に数多くの研究がなされている [8]。Hosoda らは VOPc の結晶構造の変化に伴う、 $\chi^{(3)}$ の変化について調べている [9]。それぞれの相を持った膜を得る方法として、まず真空蒸着によって Phase1 を得て、次に熱処理によって Phase2 への相変化を起こさせている。

しかしながら、彼らは吸収スペクトルのみで Phase1 の根拠としており、X線回折に関しては熱処理に伴い $2\theta = 12.7^\circ$ と $2\theta = 25.5^\circ$ のピークが増大していると報告している。これは Phase2 の面間隔に対応したピークであり [10]、彼らの Phase1 は Phase1 の結晶相というよりも結晶性の低い（アモルファス）相であると考えたほうがよいだろう。この相変化に伴い 2.3 倍の $\chi^{(3)}$ の増大を確認している。この結果も SHG の結果と一致しているが、やはり信号の増大は SHG のほうが大きいように思える。

本研究でもフタロシアニン配向膜を用いて、SHG との比較のため実際に測定を行った。まず、得られた THG スペクトルの構造に対する帰属を考えるために、基本光の 2 倍と 3 倍に対してプロットした図を示す（図 6.4）。この図には吸収スペクトルと SHG スペク

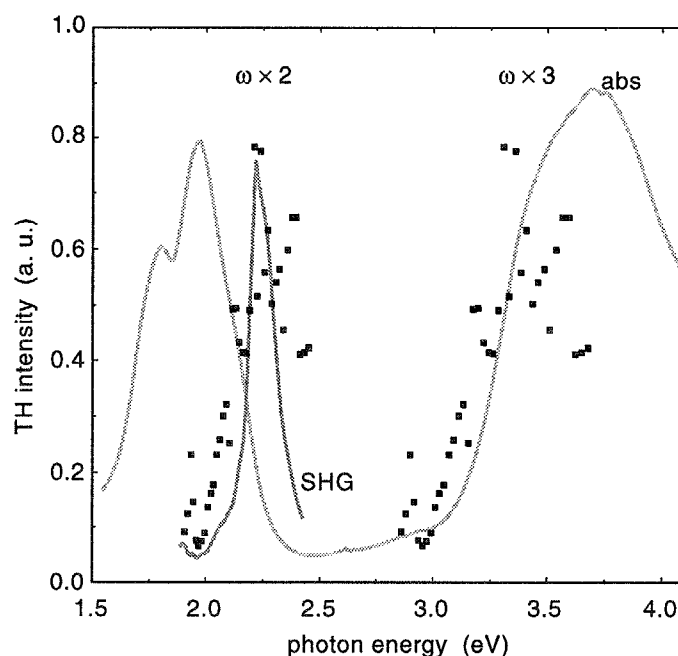


図 6.4: 銅フタロシアニン配向膜で得られた THG スペクトル。共鳴を調べるために入射基本光の二倍と三倍に対してプロットしてある。

トルを併記してある。これにより、THG スペクトルに禁制準位への二光子共鳴が見えているのか、または許容準位への三光子共鳴が見えているのかがわかる。許容準位への一光子共鳴に関しては明らかに除外されるのでここでは示していない。図を見ると明らかなよ

うに、運悪く禁制準位への二光子共鳴と許容準位（Bバンド）への三光子共鳴が領域的にほぼ重なってしまうことがわかる。そのため、図に示したTHGはどちらへの共鳴かははっきりとは区別ができない状況にある。しかしながら、強度的に考えて許容準位（Bバンド）への三光子共鳴の可能性が高い。

次に、THGスペクトルの異方性を調べるために、入射光の光電場がb軸に対して平行な場合と直交している場合でも測定を行った。そのスペクトルを図（6.5）に示す。同様に、

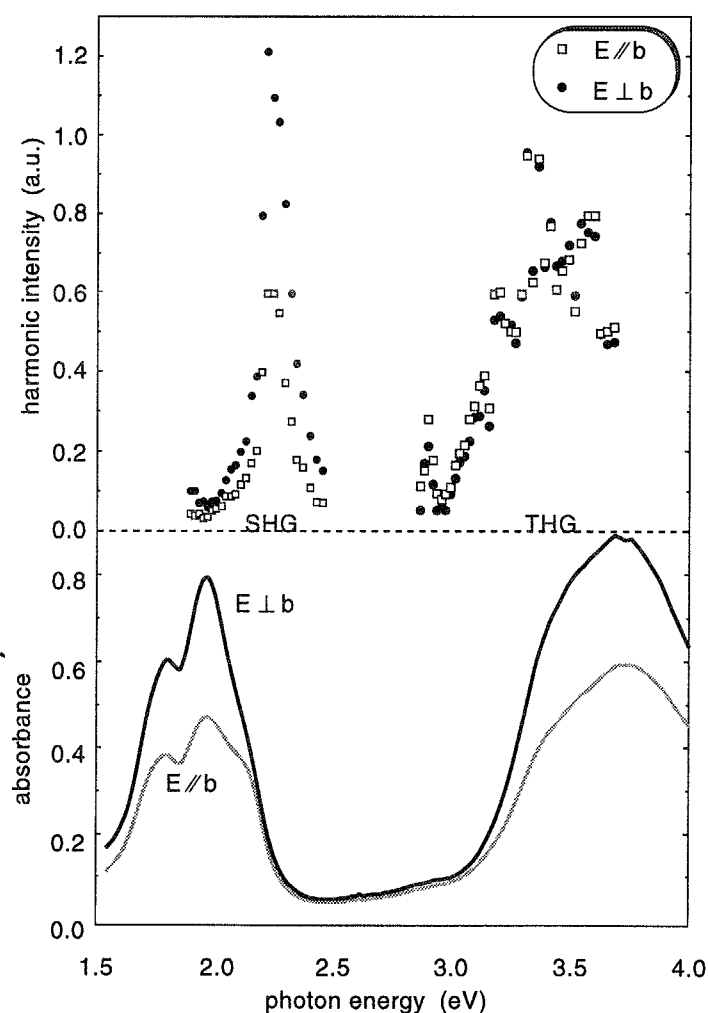


図 6.5: 銅フタロシアニン配向膜で得られたTHGスペクトル異方性。SHGの異方性を併記してあるが、結果的にTHGでは異方性を確認できなかった。

吸収スペクトルとSHGスペクトルも膜の異方性の確認と、THGスペクトルとの比較のために示してある。配向剤であるポリイミドは、それ自身ある程度の厚さを持つとTHG強度が強くなってしまい、単純にはフタロシアンからのシグナルと区別が困難になってしまう。メーカーフリンジなどを用いて $\chi^{(3)}$ の位相を含めて解析を行えば、分離は可能であると考えられるがここでは行っていない。そのため、それ自身のTHGが無視できるような非常に薄いポリイミドのスピコート膜を用いた。しかし、第2章で述べたように、このような薄いポリイミドではフタロシアニンの配向が完全ではなく、その様子が吸収スペクトルでの二色比からも見ることができる。そのために、完全に配向した膜では10倍程度確認できているSHGスペクトルの異方性も、二倍程度しか確認できなかった。

しかしながら、図を見れば明らかなようにTHGスペクトルでは、測定した波長域では異方性をほとんど確認できなかった。フタロシアニンの配向度は完全ではなく、THGの空気などからの寄与も考慮していないので、この原因を現段階では説明できない。しかしながらこの結果から、SHGがTHGと比較して禁制準位の観測に優勢であることは明らかである。

6.3 フタロシアニンの電場変調測定

光導電性を有しているフタロシアンは、コピー機などの感光体での電荷発生材料として応用されている。これまでに、電荷発生機構を解明するための研究がいくつか行われており、電荷の発生については、最初に光吸収により最低励起一重項状態に遷移し、それから外部電場によって形成された電荷移動(CT)状態へ無輻射で遷移するというモデルが一般的に考えられている。このCT状態の形成は電荷発生において重要とされているが、この電荷発生機構が完全に明らかになっているとは言い難い。このような背景もあり、電場に対して敏感に応答すると考えられるフタロシアニンのCT状態を、電場変調測定によって観測した報告が多く存在する[11, 12, 13, 14]。

VOPcの結晶相とアモルファス相での電場変調吸収スペクトルを図(6.6)に示す。まず、結晶相における変調信号のほうがアモルファス相を比較して3倍ほど強くなっており、電

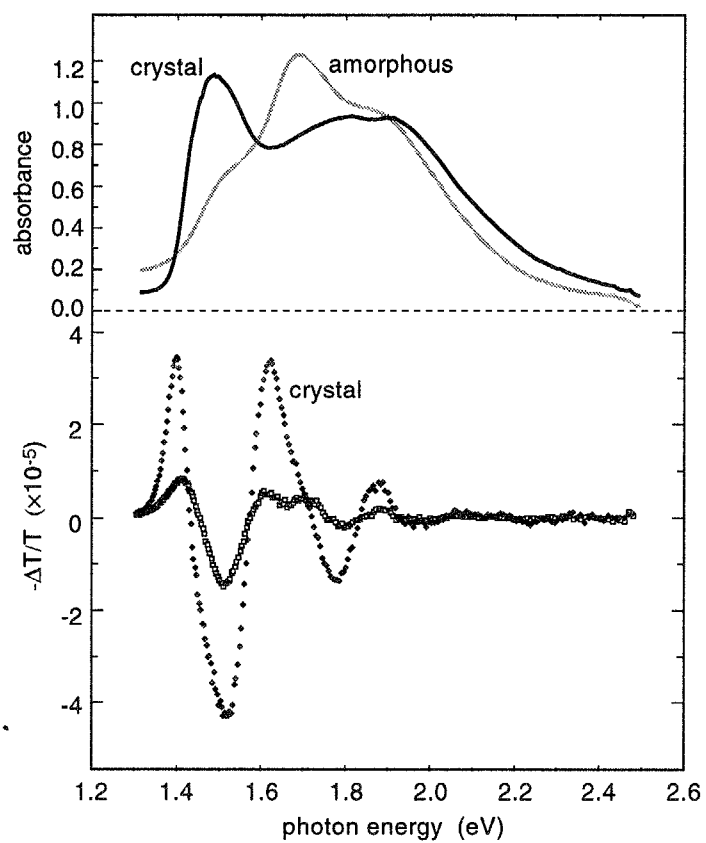


図 6.6: バナジルフタロシアニンの結晶相とアモルファス相で得られた電場変調吸収スペクトル。

表 6.1: 平面型フタロシアンで計算した重なり積分。b 軸（スタック）方向と、a c 軸方向での比較。

	$E // b$	$E \perp b -1$	$E \perp b -2$
α -type	1×10^{-4}	2×10^{-5}	2×10^{-5}
β -type	5×10^{-4}	3×10^{-8}	1×10^{-8}

場に対して敏感になっていることがわかる。しかし、後で述べる Tokura らの結果のような、Qバンドの高エネルギー側に目立った構造は見られず、SHGの場合のような相変化に伴っての劇的な変化は見られていない。

Tokura らは β 型銅フタロシアニンの単結晶において電場変調スペクトルを測定し [11, 12]、Qバンドの高エネルギー側の裾に電場に対して非常に敏感に応答する構造をCT状態であると結論づけている。この電場変調で観測されたCT状態の位置が、SHGスペクトルにおける禁制準位と一致しているため、SHGスペクトルにおけるピークが分子内励起ではなく分子間励起であるという可能性があった。フタロシアン薄膜におけるSHGは配向ガスモデルのみでは説明できず、分子間相互作用を取り入れる必要があることがわかった。このような観点からいえば、反対称CT励起子への遷移と考えていいだろう。ただし、依然として電気四重極子における感受率はフタロシアニンの面内成分が、面外成分と比較して大きくなっていることは第5章の結果からわかる。これは電場変調スペクトルにおける異方性と矛盾しているように思える。すなわち、 β 型フタロシアン単結晶における電場変調スペクトルにおいて、静電場を印加する方向がb軸と一致している場合に、強い信号が確認できb軸と直交する場合は無視できるほど弱くなっている。

その要因としては、 α 型と β 型における隣接分子間の重なり積分の違いが考えられる。表(6.1)にab initio 計算に基づく分子軌道を使った、隣接分子間の重なり積分を示す。表にはスタック軸方向とそれに垂直な方向での重なり積分を示してある。このように β 型では、b軸方向の重なり積分が極端に大きくなっている。このことが β 型単結晶における電場変調スペクトルの異方性の原因であると考えられる。しかしそのように考えると第4章

の β 型配向膜の強度異方性の説明がつかない。これに関しては、単結晶と薄膜というサンプル形状の違いがその異方性に影響を及ぼしていると考えている。そのために β 型の完全配向膜を得ようとしたのだが、結局完全に配向した膜を得るには至らなかった。 β 型の完全配向膜での SHG スペクトル及び電場変調スペクトルの測定が、この違いを明らかにしてくれるはずである。

参 考 文 献

- [1] C. Sauteret, J. P. Hermann, R. Frey, F. Pradere and J. Ducuing, *Phys.Rev.Lett.* **36** (1976) 756.
- [2] K. C. Rustagi and J. Ducuing, *Opt. Commun.* **10** (1974) 258.
- [3] S. P. Karna and M. Dupuis, *Chem. Phys. Lett.* **171** (1990) 201.
- [4] H. Sekino and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 3665.
- [5] D. P. Shelton and J. E. Rice, *Chem. Rev.* **94** (1994) 3. 特に小さな系における超分極率の計算を、基底関数や電子相関の効果、実験との比較なども含めてまとめている。
- [6] 文献 [2] 中の、参考文献 [7].
- [7] G. J. B. Hurst, M. Dupuis and E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 385.
- [8] C. C. Leznoff and A. B. P. Lever Eds., *Phthalocyanines; Properties and Applications*, vol 4, VCH. フタロシアンにおける非線形光学測定をまとめたものとして。
- [9] M. Hosoda, T. Wada, A. Yamada, A. F. Garito and H. Sasabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L1486.
- [10] R. F. Ziolo, C. H. Griffiths and J. M. Troup, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1980) 2300.
- [11] Y. Tokura, T. Koda, Y. Iyechika and H. Kuroda, *Chem. Phys. Lett.* **102** (1983) 174.
- [12] H. Yoshida, Y. Tokura and T. Koda, *Chem. Phys.* **109** (1986) 375.

- [13] T. Saito, W. Sisk, T. Kobayashi, S. Suzuki and T. Iwayanagi, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 8026.
- [14] K. Yamasaki, O. Okada, K. Inami, K. Oda, M. Kotani and H. Yamada, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 13.

第 7 章

総括

反転対称中心を持つ物質において、電気四重極子遷移による禁制準位への共鳴 S H G を観測することができる。本論文は、この S H G を用いた分光法を反転対称中心を持つ有機物の、構造制御された薄膜に適用し、その相構造による S H G スペクトルの変化について調べたものである。特に、フタロシアニンにおける相変化に伴う S H G 強度の変化は、分子間の相互作用が S H G スペクトルに影響を及ぼしていることを示しており、その分子間相互作用の役割を明らかにするために配向膜での測定を行った。配向膜での測定は、薄膜上での分子の位置関係の把握が可能であり、分子間相互作用を含めた強度計算ができるためである。

第 4 章において、バナジルフタロシアンの結晶相－アモルファス相の変化に伴って、強度変化で 3.5 倍以上という S H G 強度の劇的な減少を確認した。また平面型フタロシアニン薄膜の α 型－ β 型転移に伴う強度変化も確認した。これらの強度変化を、分子間相互作用を無視した配向ガスモデルでは説明できず、フタロシアニンなどの分子集合体において分子間相互作用が S H G スペクトルに影響を及ぼしていることを示した。この分子間相互作用の役割を明らかにするためポリイミドを配向剤として α 型フタロシアニンの完全配向膜を作成し、S H G 強度の面内角度異方性を測定した。そして、この異方性を分子間相互作用を考慮した 3 層モデルによる S H G 強度計算で実験値に近づけることができた。これにより、フタロシアニンなどの分子集合体からの高次の S H G においては分子間相互作

用が重要な役割を果たすことが示せた。

第5章では、反転対称中心を持つ物質であるポリシランからのSHGを確認し、その波長依存性を測定することで、従来二光子吸収法などで測定されていた禁制準位を確認した。さらに主鎖の秩序—無秩序転移に伴ってSHGスペクトルが劇的に変化することを明らかにした。現段階では、この原因として主鎖に導入された構造欠陥により、 σ 電子の非局在化が阻害され、有効共役鎖長が短くなったためと結論した。また、この減少をTHGの場合と比較し、高次のSHGのほうがこのような相転移に対して敏感に応答するということを提案した。

第6章では電気四重極子に基づくSHGの分子のサイズ効果として、特に一次元系での主鎖長依存性について、最も単純な自由電子モデルと、ポリエンを用いた分子軌道計算の結果からの算出を行った。それにより自由電子モデルでは、主鎖長の五乗に従って感受率が増加し、ポリエンを用いた計算でも主鎖長の四乗から五乗で増加するが、主鎖長が長くなるに従って増加率は減少していくことがわかった。また、共鳴準位によってその依存性が異なり、これがポリシランにおけるTHGとSHGの差になると提案した。

第 8 章

Appendix

8.1 S H G 計算の詳細

ここでは、実際の S H G 強度の見積もりについて詳しく説明する。S H G の強度比を実際に見積もる際には、式 (3.45) に示されている、行列方程式を解いて媒質中の電場を求める。次に式 (3.50)–(3.52) の式を用いて媒質中で発生する非線形分極を計算する。続いて、この非線形分極から式 (3.56)–(3.60) を用いて inhomogeneous 波の振幅を計算し、最後に式 (3.64) から観測される S H 電場を計算する。これらの式を解いていく際の実際の計算は Mathematica を用いて行っている。この中で最も重要なところは、マクロな非線形感受率とミクロな非線形感受率をどのように関連づけるかということである。

α 型フタロシアニンでは第 2 章の図 1 のように基板上に分子が並ぶ。そのため、計算上は第 4 章図 (13) のように 4 つの分子が等価に存在する、というモデルで計算できる。この様子を、もう一度図 (8.1) に示す。

それぞれの分子に対して、マクロな非線形感受率とミクロな非線形感受率を関連づける、オイラー角を用いた回転行列、

$$R_{ij} = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \theta \cos \psi - \sin \phi \sin \psi & \sin \phi \cos \theta \cos \psi + \cos \psi \sin \psi & -\sin \theta \cos \psi \\ -\cos \phi \cos \theta \sin \psi - \sin \phi \cos \psi & -\sin \phi \cos \theta \sin \psi + \cos \phi \cos \psi & \sin \theta \sin \psi \\ \cos \phi \sin \theta & \sin \phi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (8.1)$$

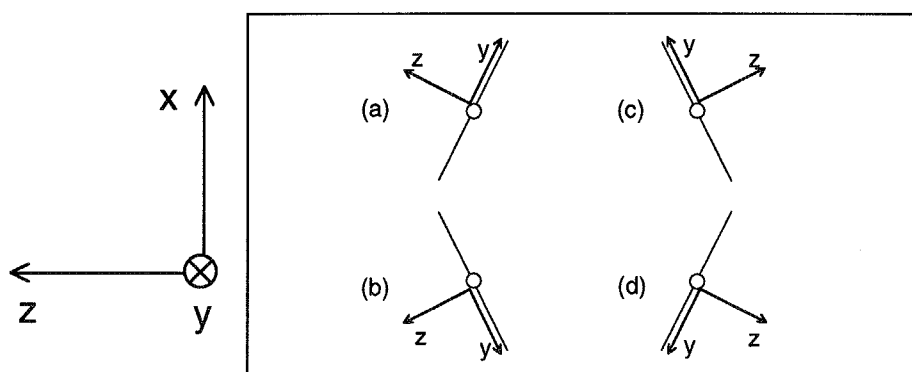


図 8.1: 薄膜上で考える 4 つの分子。

表 8.1: それぞれの分子配置に対するオイラーの回転角。

	ϕ	θ	ψ
(a)	$-\pi/2$	$-\omega$	0
(b)	$\pi/2$	$\pi + \omega$	0
(c)	$\pi/2$	ω	0
(d)	$-\pi/2$	$\pi - \omega$	0

が、それぞれ異なってくる。図に示した、(a) から (d) の 4 つの分子配置に対して、オイラーの回転角は表 (8.1) のように表される。ここで、特に ω は分子平面とスタック軸とのなす角を表す。

あとは、このオイラー角を用いた回転行列を用いて、 Λ_{ijkl} に対して $\lambda_{i'j'k'l'}$ が寄与する分として

$$R_{ii'} R_{jj'} R_{kk'} R_{ll'} \lambda_{i'j'k'l'} \quad (8.2)$$

で与えられるので、独立成分同士でその寄与を計算していけばよい。

分子がスタックしていることによる対称性の低下を考慮して ($D_{4h} \rightarrow C_{2h}$)、また膜の対称性として D_{2h} とした場合に、それぞれの独立成分同士に成り立つ関係を表 (8.2) から表

(8.4) に示す。

最後に、ここに示されているミクロな感受率に対して以下のように和を計算すればよい。

$$\Lambda_{ijkl} = \frac{1}{N} \sum_N R_{ii'} R_{jj'} R_{kk'} R_{ll'} \lambda_{i'j'k'l'} \quad (8.3)$$

このままでは、独立なミクロな感受率の数が大きすぎるので、独立成分を減らし、それぞれ成分間での大きさの関係を見積もるために分子軌道計算を利用する。分子軌道計算では図 (8.2(a)) のように座標系を設定して各分子軌道を計算し、遷移モーメントを求める際に分子をスタックさせる方向として図 (8.2(b)) のように設定した。

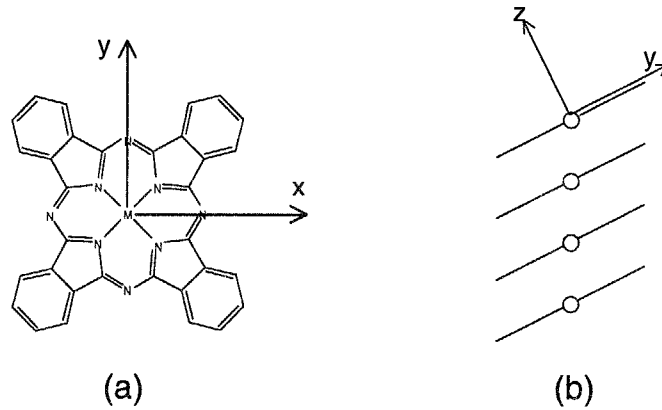


図 8.2: 分子軌道計算で考える分子座標系 (a)。スタックさせる方向は z 方向であり、y 方向には平行移動させる (b)。

第 4 章でも示したが、スタックに対して双極子遷移モーメントがどのように変化するかを図 (8.3) に示す。この図を見て明らかにように、x 方向、y 方向の遷移モーメントと比較して z 方向の遷移モーメントが非常に小さい。

電気四重極子による感受率は式 (3.29) で与えられる、

$$\begin{aligned} \lambda_{ijkl} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n} & \left(\frac{\langle g | \hat{q}_{ij} | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_k | m \rangle \langle m | \hat{\mu}_l | g \rangle}{(\omega_{ng} - 2\omega)(\omega_{mg} - \omega)} \right. \\ & + \frac{\langle g | \hat{\mu}_k | n \rangle \langle n | \hat{q}_{ij} | m \rangle \langle m | \hat{\mu}_l | g \rangle}{(\omega_{ng} + \omega)(\omega_{mg} - \omega)} \\ & \left. + \frac{\langle g | \hat{\mu}_l | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_k | m \rangle \langle m | \hat{q}_{ij} | g \rangle}{(\omega_{ng} + \omega)(\omega_{mg} + 2\omega)} \right) \end{aligned} \quad (8.4)$$

表 8.2: 電気四重極子機構による感受率のミクロな感受率とマクロな感受率同士の関係 (1)。

	λ_{1111}	λ_{2222}	λ_{1122}	λ_{2211}	λ_{1212}	λ_{2121}	λ_{1221}	λ_{2112}
Λ_{1111}	0	$\cos^4 \omega$	0	0	0	0	0	0
Λ_{1122}	0	0	0	$\cos^2 \omega$	0	0	0	0
Λ_{1133}	0	$\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	0	0	0	0	0	0
Λ_{1212}	0	0	0	0	0	$\cos^2 \omega$	0	0
Λ_{1313}	0	$\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	0	0	0	0	0	0
Λ_{2211}	0	0	$\cos^2 \omega$	0	0	0	0	0
Λ_{2222}	1	0	0	0	0	0	0	0
Λ_{2233}	0	0	$\sin^2 \omega$	0	0	0	0	0
Λ_{2323}	0	0	0	0	$\sin^2 \omega$	0	0	0
Λ_{3311}	0	$\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	0	0	0	0	0	0
Λ_{3322}	0	0	0	$\sin^2 \omega$	0	0	0	0
Λ_{3333}	0	$\sin^4 \omega$	0	0	0	0	0	0

	λ_{1313}	λ_{3131}	λ_{1331}	λ_{3113}	λ_{2323}	λ_{3232}	λ_{2332}	λ_{3223}
Λ_{1111}	0	0	0	0	$\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	$\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	$\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	$\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$
Λ_{1122}	0	0	0	0	0	0	0	0
Λ_{1133}	0	0	0	0	$-\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	$-\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	$-\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	$-\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$
Λ_{1212}	0	$\sin^2 \omega$	0	0	0	0	0	0
Λ_{1313}	0	0	0	0	$\cos^4 \omega$	$\sin^4 \omega$	$-\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	$-\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$
Λ_{2211}	0	0	0	0	0	0	0	0
Λ_{2222}	0	0	0	0	0	0	0	0
Λ_{2233}	0	0	0	0	0	0	0	0
Λ_{2323}	$\cos^2 \omega$	0	0	0	0	0	0	0
Λ_{3311}	0	0	0	0	$-\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	$-\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	$-\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	$-\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$
Λ_{3322}	0	0	0	0	0	0	0	0
Λ_{3333}	0	0	0	0	$\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	$\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	$\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	$\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$

表 8.3: 電気四重極子機構による感受率のミクロな感受率とマクロな感受率同士の関係 (2)。

	λ_{1133}	λ_{2233}	λ_{3311}	λ_{3322}	λ_{3333}	λ_{1123}	λ_{1132}
Λ_{1111}	0	$\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	0	$\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	$\sin^4 \omega$	0	0
Λ_{1122}	0	0	$\sin^2 \omega$	0	0	0	0
Λ_{1133}	0	$\cos^4 \omega$	0	$\sin^4 \omega$	$\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	0	0
Λ_{1212}	0	0	0	0	0	0	0
Λ_{1313}	0	$-\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	0	$-\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	$\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	0	0
Λ_{2211}	$\sin^2 \omega$	0	0	0	0	$-\frac{1}{2} \sin 2\omega$	$-\frac{1}{2} \sin 2\omega$
Λ_{2222}	0	0	0	0	0	0	0
Λ_{2233}	$\cos^2 \omega$	0	0	0	0	$\frac{1}{2} \sin 2\omega$	$\frac{1}{2} \sin 2\omega$
Λ_{2323}	0	0	0	0	0	0	0
Λ_{3311}	0	$\sin^4 \omega$	0	$\cos^4 \omega$	$\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	0	0
Λ_{3322}	0	0	$\cos^2 \omega$	0	0	0	0
Λ_{3333}	0	$\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	0	$\frac{1}{4} \sin^2 2\omega$	$\cos^4 \omega$	0	0

	λ_{1213}	λ_{1232}	λ_{1312}	λ_{1321}	λ_{3112}	λ_{3121}	λ_{2112}	λ_{2131}
Λ_{1111}	0	0	0	0	0	0	0	0
Λ_{1122}	0	0	0	0	0	0	0	0
Λ_{1133}	0	0	0	0	0	0	0	0
Λ_{1212}	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2} \sin 2\omega$	0	$-\frac{1}{2} \sin 2\omega$
Λ_{1313}	0	0	0	0	0	0	0	0
Λ_{2211}	0	0	0	0	0	0	0	0
Λ_{2222}	0	0	0	0	0	0	0	0
Λ_{2233}	0	0	0	0	0	0	0	0
Λ_{2323}	$\frac{1}{2} \sin 2\omega$	0	$\frac{1}{2} \sin 2\omega$	0	0	0	0	0
Λ_{3311}	0	0	0	0	0	0	0	0
Λ_{3322}	0	0	0	0	0	0	0	0
Λ_{3333}	0	0	0	0	0	0	0	0

表 8.4: 電気四重極子機構による感受率のミクロな感受率とマクロな感受率同士の関係 (3)。

	λ_{2223}	λ_{2232}	λ_{2311}	λ_{2322}	λ_{2333}
Λ_{1111}	$-\cos^3 \omega \sin \omega$	$-\cos^3 \omega \sin \omega$	0	$-\cos^3 \omega \sin \omega$	$-\cos \omega \sin^3 \omega$
Λ_{1122}	0	0	$-\frac{1}{2} \sin 2\omega$	0	0
Λ_{1133}	$\cos^3 \omega \sin \omega$	$\cos^3 \omega \sin \omega$	0	$-\cos \omega \sin^3 \omega$	$-\cos^3 \omega \sin \omega$
Λ_{1212}	0	0	0	0	0
Λ_{1313}	$\cos^3 \omega \sin \omega$	$-\cos \omega \sin^3 \omega$	0	$\cos \omega \sin^3 \omega$	$-\cos^3 \omega \sin \omega$
Λ_{2211}	0	0	0	0	0
Λ_{2222}	0	0	0	0	0
Λ_{2233}	0	0	0	0	0
Λ_{2323}	0	0	0	0	0
Λ_{3311}	$-\cos \omega \sin^3 \omega$	$-\cos \omega \sin^3 \omega$	0	$\cos \omega \sin^3 \omega$	$\cos \omega \sin^3 \omega$
Λ_{3322}	0	0	$\frac{1}{2} \sin 2\omega$	0	0
Λ_{3333}	$\cos \omega \sin^3 \omega$	$\cos^3 \omega \sin \omega$	0	$\cos \omega \sin^3 \omega$	$\cos^3 \omega \sin \omega$

	λ_{3211}	λ_{3222}	λ_{3233}	λ_{3323}	λ_{3332}
Λ_{1111}	0	$-\cos^3 \omega \sin \omega$	$-\cos \omega \sin^3 \omega$	$-\cos \omega \sin^3 \omega$	$-\cos \omega \sin^3 \omega$
Λ_{1122}	$-\frac{1}{2} \sin 2\omega$	0	0	0	0
Λ_{1133}	0	$-\cos \omega \sin^3 \omega$	$-\cos^3 \omega \sin \omega$	$\cos \omega \sin^3 \omega$	$\cos \omega \sin^3 \omega$
Λ_{1212}	0	0	0	0	0
Λ_{1313}	0	$\cos \omega \sin^3 \omega$	$-\cos^3 \omega \sin \omega$	$-\cos^3 \omega \sin \omega$	$\cos \omega \sin^3 \omega$
Λ_{2211}	0	0	0	0	0
Λ_{2222}	0	0	0	0	0
Λ_{2233}	0	0	0	0	0
Λ_{2323}	0	0	0	0	0
Λ_{3311}	0	$\cos \omega \sin^3 \omega$	$\cos \omega \sin^3 \omega$	$-\cos^3 \omega \sin \omega$	$-\cos^3 \omega \sin \omega$
Λ_{3322}	$\frac{1}{2} \sin 2\omega$	0	0	0	0
Λ_{3333}	0	$\cos \omega \sin^3 \omega$	$\cos^3 \omega \sin \omega$	$\cos^3 \omega \sin \omega$	$\cos^3 \omega \sin \omega$

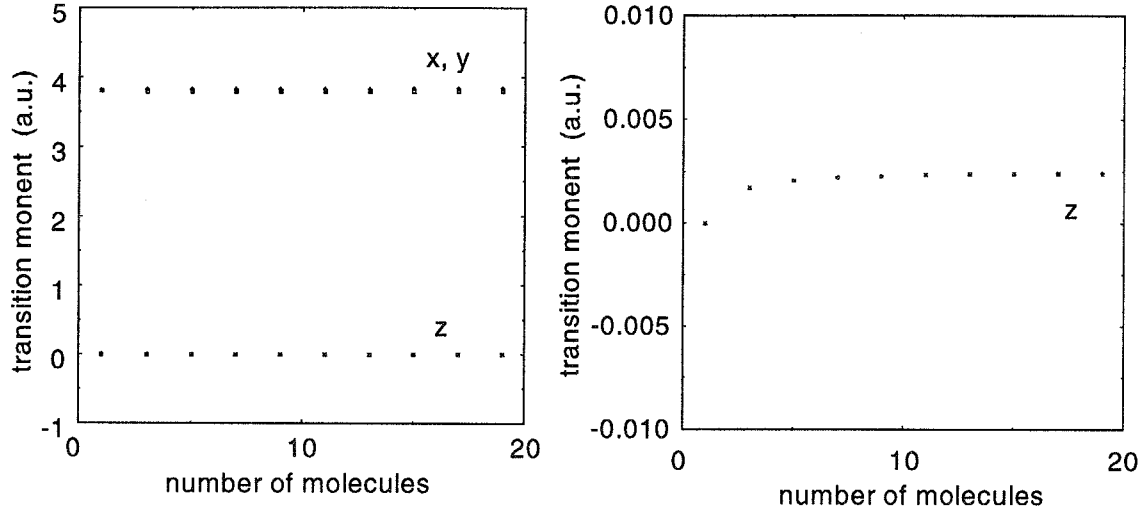


図 8.3: 双極子遷移モーメント。

x 方向、y 方向の遷移モーメントと比較して z 方向の遷移モーメントが非常に小さいことから、表 (8.2) から表 (8.4) に示されているミクロな感受率 (λ_{ijkl}) の中で k,l に 3 を含む項は無視してよい。その結果として、それぞれのマクロな感受率をミクロな感受率を用いて表す式として、

$$\begin{aligned}
\Lambda_{1111} &= \cos^4 \omega \lambda_{2222} + \frac{1}{4} \sin^2 2\omega \lambda_{3322} - \sin 2\omega \cos^2 \omega \lambda_{2322} \\
\Lambda_{1122} &= \cos^2 \omega \lambda_{2211} + \sin^2 \omega \lambda_{3311} - \sin 2\omega \lambda_{2311} \\
\Lambda_{1212} &= \cos^2 \omega \lambda_{1212} - \frac{1}{2} \sin 2\omega \lambda_{3121} \\
\Lambda_{2211} &= \cos^2 \omega \lambda_{1122} \\
\Lambda_{2222} &= \lambda_{1111} \\
\Lambda_{2233} &= \sin^2 \omega \lambda_{1122} \\
\Lambda_{2323} &= \sin^2 \omega \lambda_{1212} + \frac{1}{2} \sin 2\omega \lambda_{1312} \\
\Lambda_{3322} &= \sin^2 \omega \lambda_{2211} + \cos^2 \omega \lambda_{3311} + \sin 2\omega \lambda_{2311} \\
\Lambda_{3333} &= \sin^4 \omega \lambda_{2222} + \frac{1}{4} \sin^2 2\omega \lambda_{3322} + \sin 2\omega \sin^2 \omega \lambda_{2322}
\end{aligned} \tag{8.5}$$

を得ることができる。

表 8.5: 各準位間の双極子遷移モーメント。スタック数に関わらず、ほとんど変化しない。

transition	transition moment	direction
$ 1\rangle \rightarrow 2\rangle$	3.810	x
$ 1\rangle \rightarrow 3\rangle$	3.810	y
$ 2\rangle \rightarrow 4\rangle$	-2.525	x
$ 3\rangle \rightarrow 4\rangle$	2.525	y

ところでこれ以降の計算では、図 (8.4) に示した準位間での遷移を考慮する。観測されたスペクトルから考えると、Qバンドの高エネルギー側の準位で共鳴している。そのため、Qバンドと、高エネルギー側の準位を考慮した。

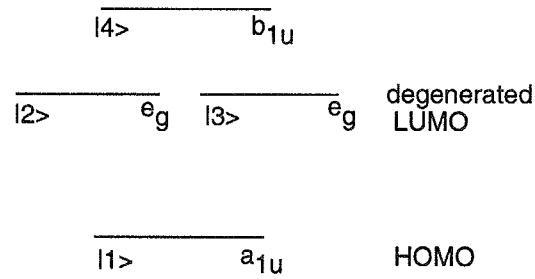


図 8.4: 計算で考慮している準位。

この4準位の中で、

$$|1\rangle \longrightarrow |2\rangle \longrightarrow |4\rangle \longrightarrow |1\rangle \quad (8.6)$$

$$|1\rangle \longrightarrow |3\rangle \longrightarrow |4\rangle \longrightarrow |1\rangle \quad (8.7)$$

のような過程で遷移する場合式 (3.29) で共鳴を起こす。

まず、式 (8.4) で示されるミクロな非線形感受率を見積もるためには、それぞれの遷移過程での遷移モーメントを計算する必要がある。その結果を表 (8.5) と表 (8.6) に示す。

式 (8.4) から λ_{ijkl} は i,j が四重極子遷移の方向、 k,l はそれぞれ双極子遷移の方向であ

表 8.6: $|1\rangle \rightarrow |4\rangle$ 間の四重極子遷移モーメント。スタック数に応じて、値が変化するので、計算した 19 分子までを示してある。

N	q_{xx}	q_{yy}	q_{zz}	q_{xy}	q_{yz}	q_{xz}
1	-9.893	9.893	0.000	0.000	0.000	0.000
3	-9.962	9.911	0.051	0.000	0.034	0.000
5	-10.055	9.861	0.194	0.000	0.131	0.000
7	-10.207	9.764	0.443	0.000	0.303	0.000
9	-10.423	9.622	0.802	0.000	0.549	0.000
11	-10.704	9.434	1.270	0.000	0.870	0.000
13	-11.049	9.202	1.847	0.000	1.266	0.000
15	-11.460	8.926	2.535	0.000	1.738	0.000
17	-11.937	8.605	3.332	0.000	2.286	0.000
19	-12.479	8.240	4.239	0.000	2.909	0.000

る。ゆえに、 $|1\rangle \rightarrow |2\rangle \rightarrow |4\rangle \rightarrow |1\rangle$ では双極子遷移の方向はそれぞれ x, x の方向になり、 $|1\rangle \rightarrow |3\rangle \rightarrow |4\rangle \rightarrow |1\rangle$ の遷移では y, y 方向になる。よって表 (8.5) から、

$$\lambda_{ij11} = -\lambda_{ij22} \quad (8.8)$$

であることがわかる。

また表 (8.6) から、

$$\lambda_{13kl} = 0 \quad , \quad \lambda_{12kl} = 0 \quad (8.9)$$

であることがわかる。よって、表 (8.2) から表 (8.4) 中のミクロな感受率の中で値を持つものは、

$$\lambda_{1111}, \lambda_{2211}, \lambda_{3311}, \lambda_{2311}, \lambda_{1122}, \lambda_{2222}, \lambda_{3322}, \lambda_{2322}, (\lambda_{ij11} = -\lambda_{ij22})$$

に限られる。また、表 (8.5) と表 (8.6) から、スタックする分子数に対してこのミクロな感受率をすべて決めることができる。あとは、これらを式 (8.5) に代入することで、実験室座標系でのマクロな感受率を見積もることができるので、それらを用いて3層モデルを解けばSHG強度を計算できることになる。

8.2 電気四重極子遷移モーメントの面間隔依存性

ここでは、フタロシアニンをスタックさせる間隔に対して、遷移モーメントの変化を計算した。図 (8.5) に示すように、5つの分子をスタックさせて、面間隔を変化させて遷移モーメントの計算を行った。

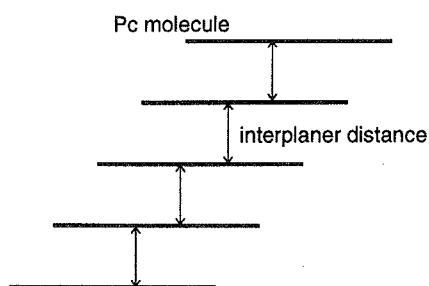


図 8.5: 計算に用いたスタックの模式図。

結果を図 (8.6) に示す。横軸が面間隔 ($\text{\AA}$) を示している。通常の間隔 ($3.4 \text{ \AA}$ 程度) より間隔が狭くなると、軌道の重なりが大きくなり遷移モーメントが増加していることがわかる。

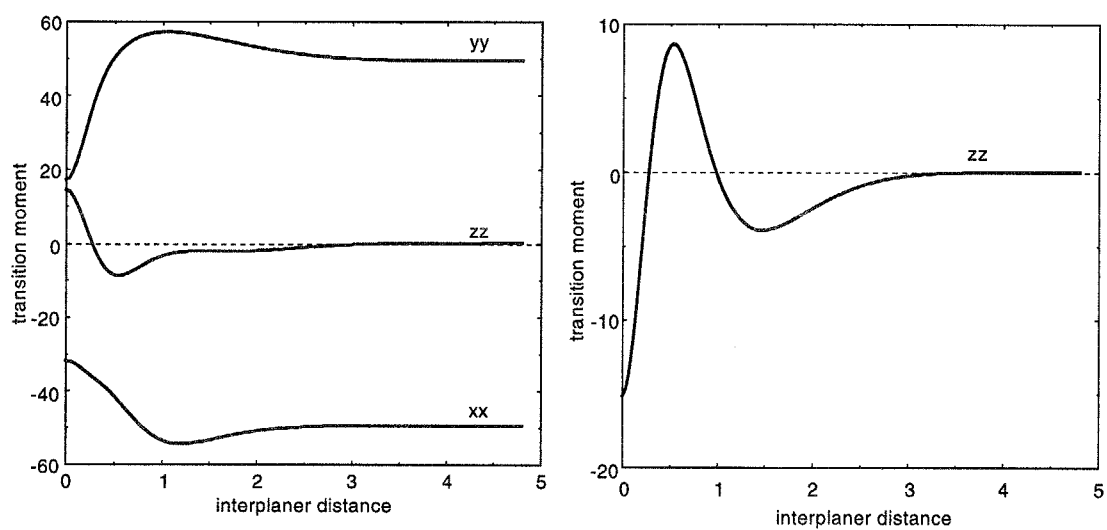


図 8.6: 四重極子遷移モーメントのスタック面間距離依存性。5 個の分子をスタックさせた状態で、それぞれの面間隔を変化させたもの。

論文リスト

Takaaki Manaka, Toshiki Yamada, Hoshi Hajime Ken Ishikawa Hideo Takezoe and Fukuda Atsuo
"Observation of the Electric-Dipole-Forbidden excited states in polydiacetylene by means of resonance second-harmonic generation spectroscopy"

Japanese Journal of Applied Physics, Vol.**35**, L832-L834 (1996)

Takaaki Manaka, Toshiki Yamada, Hajime Hoshi, Ken Ishikawa and Hideo Takezoe

"Observation of the lowest Ag excited state lying in the optical gap in polydiacetylene by means of second-harmonic generation spectroscopy"

Synthetic Metals, Vol.**95**, 155-158 (1998)

Takaaki Manaka, Toshiki Yamada, Hajime Hoshi, Ken Ishikawa and Hideo Takezoe

"Observation of the forbidden excited states in vanadylphthalocyanine by means of second-harmonic generation spectroscopy"

Nonlinear Optics, Vol.**22**, 103-106 (1999)

Takaaki Manaka, Toshiki Yamada, Hoshi Hajime Ken Ishikawa Hideo Takezoe and Fukuda Atsuo

"Observation of the Electric-Dipole-Forbidden states in polydiacetylene by means of second-harmonic generation spectroscopy"

Synthetic Metals, Vol.**84**, 963-964 (1997)

Takaaki Manaka, Hajime Hoshi, Ken Ishikawa, Hideo Takezoe, Shin-ya Koshihara, Mitsuo Kira and Takashi Miyazawa

"Order-disorder transition in polysilane films as studied by second-harmonic generation spectroscopy"

Chemical Physics Letter, accepted for publication

Toshiki Yamada, Takaaki Manaka, Hajime Hoshi, Ken Ishikawa and Hideo Takezoe

"Optical second harmonic generation spectra in vacuum-deposited thin films of various phthalocyanines"

Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, Vol.**2**, 133-137 (1998)

Toshiki Yamada, Takaaki Manaka, Hajime Hoshi, Ken Ishikawa and Hideo Takezoe

"Second-harmonic generation from various phthalocyanine films and its spectral dependence"

Nonlinear Optics, Vol.**15** 193-196 (1996)

Hajime Hoshi, Takaaki Manaka, Ken Ishikawa and Hideo Takezoe

"Second-harmonic generation in C70 film"

Japanese Journal of Applied Physics, Vol.**36**, 6403-6404 (1997)

Toshiki Yamada, Hajime Hoshi, Takaaki Manaka, Ken Ishikawa, Hideo Takezoe and Atsuo Fukuda

"Resonant enhancement of second harmonic generation of electric quadrupole origin in phthalocyanine films"

Physical Review B, Vol.**53**, 13314-13317 (1996)

謝辞

この場をかりて、本研究を行うにあたってお世話になりました、数多くの方々に御礼申し上げます。

本研究は本学有機材料工学科、竹添秀男教授の御指導のもと行われました。先生には、研究の方向性を示していただいた上、常に研究に関する相談に乗ってくださいました。ありがとうございました。またこのようなすばらしい研究環境を与えてくれたことにも感謝いたします。石川謙助教授には実験面に関して様々な助言をしていただいただけでなく、特にフタロシアニンに関して多くのことを議論していただきました。森健彦助教授には、分子軌道計算、特に遷移モーメントの計算に関する質問をさせていただきました、初歩的な質問にも丁寧にお答えいただき感謝しています。高西陽一助手には、X線回折測定やポリイミドに関する議論をさせていただきました。また、星肇助手には、高次のSHGに関する議論（特に三層モデル）をさせていただきました感謝しています。

博士課程において御指導いただいたわけではありませんが、通信総合研究所の山田俊樹博士には学部時代と修士課程において直接御指導いただき、非線形光学の基礎を教えてくださいました。田口浩平君には、フタロシアニン薄膜の作製をお手伝いいただき、感謝しています。その他にも、研究室の方々には実験に際してしばしば手伝っていただいただけでなく、研究室生活全般でお世話になりました。研究室に所属してから約6年間の間、非常に楽しく、そして有意義に研究室生活が行えたのも、多くの研究室の方々の支えがあったからであると感謝しています。

また、本研究は日本学術研究会特別研究員制度から援助していただきました。

最後に、博士課程進学という私のわがまを許してくれた家族に感謝します。

2000年3月

間中 孝彰