

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	光第2次高調波発生による有機単分子膜の構造評価
Title(English)	
著者(和文)	梶川浩太郎
Author(English)	Kotaro Kajikawa
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:乙第2411号, 授与年月日:1992年12月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第2411号, Conferred date:1992/12/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

光第2次高調波発生による 有機単分子膜の構造評価

東京工業大学工学部有機材料工学科

梶川浩太郎

目次

第1章	総論	
1-1	緒言	1
1-2	これまでの単分子膜に関する研究	3
1-2-1	単分子膜の形態観察	3
1-2-2	表面ポテンシャルによる単分子膜の評価	6
1-2-3	単分子膜の吸収, 蛍光およびラマンスペクトルによる評価	6
1-2-4	動的粘性, 弾性定数の評価	7
1-2-5	エリプソメトリ	8
1-2-6	X線, 電子線回折	8
1-3	SHGによる評価	9
1-3-1	水面上の単分子膜の評価	10
1-3-2	吸着膜, LB膜の解析	12
1-3-3	分光学的な興味	13
1-3-4	液晶界面の研究	13
1-3-5	デバイスへの応用	14
1-3-6	その他	15
1-4	本研究の目的	16
	文献	19
第2章	解析	
2-1	薄膜中でのSHG	25
2-2	$C_{\infty v}$ の対称性を持つ分子超薄膜の反射表面SH光の計算	31
2-3	分布関数と χ	40
2-4	基板に累積した $C_{\infty v}$ の対称性を持つ分子超薄膜のSHGの計算	46
2-5	C_{2v} の対称性を持つ分子超薄膜のSHGの計算	57
	文献	65
第3章	ヘミシアニン単分子膜	
3-1	緒言	66
3-2	実験	68
3-3	実験結果	
3-3-1	展開方法によるH-会合体形成の違い	71
3-3-2	吸収スペクトルによる定性的な配向の決定	77
3-3-3	SHGによるヘミシアニン単分子膜の評価	79

3-3-4	SHGによるヘミシアニン-アラキン酸混合単分子膜の評価	81
3-3-5	累積による配向の変化	87
3-5	まとめ	90
	文献	92
第4章	メロシアニン単分子膜のSHG	
4-1	緒言	94
4-2	実験	95
4-3	実験結果と考察	
4-3-1	J-会合体とSHG	97
4-3-2	SHGによる詳細な構造の検討	101
4-3-3	配向の長距離秩序	109
4-3-4	他の結果との比較	109
4-3-5	水面上の単分子膜の構造	111
4-4	まとめ	111
	文献	114
第5章	高分子の単分子膜と累積膜	
5-1	緒言	116
5-2	実験	117
5-3	実験結果	
5-3-1	水面上の単分子膜	119
5-3-2	累積膜	122
5-4	考察	124
5-5	まとめ	131
	文献	132
第6章	結論	134
	謝辞	137
	発表論文	138
	付録	142

第1章 総論

1-1 緒言

半導体素子の代わりに分子素子を演算やセンサーに用いようとする研究が注目を浴びている。必要な機能を付与し、それを合成することができるという点に有機分子の長所がある。しかし、未だに期待されたほどの成果は得られていない。なぜならば、高度の機能発現のためには分子の化学構造のみならずその高次構造の制御が重要だからである。多くの場合、自発的にできる構造では期待される機能が発現されない。そのため、分子の高次構造の制御こそが分子素子実現への大きな課題である。

分子の高次構造を制御する手段の一つとしてランブミュアプロジェクト法（Langmuir Blodgett法: LB法）が提案されている[1]。1930年代にLangmuirとBlodgettによって考案されたLB法は[2-4]、基板を水面を横切って上下することによって水面上に吸着した単分子膜を基板上に移しとる方法である。理想的には、この方法によって膜厚方向に高度に秩序化された構造ができる。しかし、1960年代にKuhnらによる系統的な研究[5]が行なわれるまで注目を浴びることはなかった。そして、1970年代に入って、分子素子を構築するには高度に秩序化された構造が必要となることから、多くの研究が行われるようになった。LB法が蒸着などの他の方法に比べて簡便で実験室レベルでの実験に耐えうる特性の膜が作成できると期待されていたからである。

しかしながら、20年近くにわたる多くの研究にもかかわらずLB膜は未だに実用に至っていない。機能を持った有機分子の多くが、物理的そして化学的に不安定なためである。確かに、今日広く実用化されている光や電気機能性有機材料は、時計の表示板やディスプレイに用いられる液晶やコピーに使われる感光体以外に見あた

らない。これはLB膜に限らず光、電気機能性有機材料の化学的な不安定性と物理的な脆さが原因である。また、たとえ化学的に安定な分子が見つかったとしても製膜が理想的に行なわれているとは限らない。水面上の単分子膜構造が累積の過程において維持される保証はない。半導体超格子のような微小構造が分子線エピタキシー技術で容易にできるのは半導体の安定な性質に帰するところも大きい。多くの視点から期待した構造を確認できる様々な評価手段があるためである。この点で、LB法は大きく遅れている。

これまでの研究では主に水面上に浮かんだ単分子の膜の状態の目安として表面圧-面積曲線 (π -A曲線) が利用されてきた。いくつかの論文では、 π -A曲線の結果のみから水面上の分子の描像について大胆とも思える考察を見ることしばしばである。少なくとも分子の運動を非常にマクロに捕えることしかできない π -A曲線のみから膜の微視的な構造まで考察することはできない。LB膜の作製において、どの条件が重要なのか解明するためにはその評価の手段が確立されていないことには議論の拠り所がない。以上の理由から様々な角度からの評価手段の確立はLB膜を実用化するにあたって基礎的な課題である。

理想的なLB膜を構築するためには水面上の単分子膜の評価が重要であることが近年認識されたため、後に述べるように多くの評価手段が試みられるようになってきた[6,7]。我々は、主に光第2次高調波発生(Optical Second-Harmonic Generation: Optical SHG, SHG)を用いて水面上及びその累積単分子膜について評価を行ってきた。SHGは、2次の非線形光学効果(Nonlinear Optical Effect: NLO)の一種であり入射光の半分の波長の光がコヒーレントに発生する現象である。反転対称性のある系では2次の非線形光学効果は起こらない。逆に言えば、SHGは反転対称ではない系でのみ起こるので局所的に反転対称性を持たない界面近傍の性質のみを選択的に調べることができる。また、試料を破壊せずにその場(*in situ*)観察を行なうことができるため、水面上の単分子膜の圧縮過程の研究に適している。本研究では、この性質を利用して棒状色素分子であるヘミシアニン、ブロック状の分子であるメロシアニン、色素を

側鎖に持つ高分子の単分子膜についての構造を調べた。各々の単分子膜は、それぞれ特徴的な構造を持っていることがわかった。

1-2 これまでの単分子膜に関する研究

果たして本当に絵に書いたような構造をLB膜が持つのだろうかという疑問を持ち始めた研究者によって水面上の単分子膜やLB膜構造の検討が行なわれるようになった。しかしながら、物質量が非常に少ない単分子膜からの信号の観測には多くの工夫を要する。近年の測定装置の高感度化やコンピュータの発達による解析速度の向上によって以前では不可能であった方法が成功するようになった[6,7]。実験を行なうにあたっては、水面上の単分子膜より基板の上に何層も累積した膜の方が信号を観測しやすいことは言うまでもない。確かに、多層に累積した膜で信号が得られることを確認してから水面上の単分子膜に適用した方法も多いが、近年の傾向としては、特に累積する前の水面上の単分子膜の構造の研究の重要性が認識されてきたため、多くの研究が直接、最初から水面上の単分子膜をターゲットとして行われるようになった。そのため、本節では主に水面上の単分子膜の評価について今まで行われてきた研究の背景を解説する。表面SHGに関する研究の背景は、1-3項で解説するのでここでは論じない。

1-2-1 単分子膜の形態観察

膜の評価として第一に考えられるのが、光学顕微鏡を用いた形態観察である。通常の光学顕微鏡ではコントラストがつかないため、多くの場合には蛍光顕微鏡を用いて観察が行われた。蛍光を発しない単分子膜の評価には、その単分子膜にプローブとして蛍光色素をドーピングし、蛍光色素の存在する部分としない部分のコントラストをつける。この方法で行われた代表的な仕事として、Möwaldのグループ[8,9]と

McConallら[10]のグループによるフォスファティジルコリン単分子膜の蛍光顕微鏡観察の例をあげる。水面上のフォスファティジルコリン(phosphatidylcholine)単分子膜は、気相(gas phase)、液体膨脹相(Liquid Expanded phase: LE相)、中間相(Intermediate phase: I相)、液体凝集相(Liquid Condensed phase: LC相)そして固相(Solid phase: S相)がその π -A曲線に明確に現れる。Löscheら[9]はdimyristoylphosphatidic acid(DMPA)というリン脂質に蛍光プローブとして4-nitrobenzo-2-oxa-1,4-dianole(NBD)などの色素を混ぜ水面上に展開して観察を行なった。気相とLE相では均一にフォスファティジルコリンの中にプローブが混ざるため顕微鏡の視野は均一に明るい。しかし、圧縮を進めてI相からLC相に入るとリン脂質はドメインを形成して不純物であるプローブの色素を弾き出す。そのため、プローブの存在しないドメインは暗い塊またはデンドライト状に観察される。Weisら[10]は、ジパルミトールフォスファティジルコリン(dipalmitoyl phosphatidylcholine: DPPC)に掌性を持つコレステロールを加えることによって渦巻き状の模様が現われることを発見した。このコレステロールの掌性を変えると渦巻き方向も変化する。このように、蛍光色素をドーブした蛍光顕微鏡観察法は非常にエレガントな観察結果が与えられる。しかし、蛍光色素を観察しているため間接的であるという懸念が残る。

単分子膜自身が蛍光を発する物質としてはジアセチレン単分子膜の研究例が良い例となる。ジアセチレンはトポケミカル重合をするので重合に際して分子の重心の位置が変化せず、体積収縮もほとんどないことが知られている。両親媒性のジアセチレンはモノマーの状態で水面上に展開され、そこで紫外線照射によって重合がおこる。展開時に結晶性のドメインを形成していないと重合がおこらない。展開した直後の広い分子面積のときでさえ紫外線を照射すると数mmかそれより小さいドメインが形成されているのが蛍光顕微鏡で観察された[11]ことから、展開したばかりのモノマーの状態で既に結晶性のドメインができていることがわかる。また、色素をプローブを混ぜたジアセチレンを展開し重合してプローブによる蛍光顕微鏡イメージとポリジアセチレンのイメージを比べて、確かにそれらが相補的になっていることを

確かめた。Miyanoら[12]は、ジアセチレン単分子膜が熱処理や展開溶媒などによってその形態が変化することを示した。これによると、適度な加熱によってドメインが大きく成長する。また、ドメインの大きさは展開溶媒の飽和蒸気圧に依存する。ジアセチレン以外で蛍光を発する色素を用いた観察例もある。Kirsteinら[13]は、シアニン系色素単分子膜中の会合体のドメインの偏光顕微吸収スペクトルを測定しその異方性について論じた。電子線回折と組み合わせて会合体の構造を決定した初めての例である。Riegler[14]は、累積過程における形態変化のその場観察を行なった。その結果、垂直累積時に棒状のドメインが流動配向することが確かめられた。

この他にも、近年、蛍光顕微鏡以外の顕微鏡を用いた観察方法が提案、実験された。Takoshimaら[15]は、位相差顕微鏡を用いて従来では観察することのできなかった水面上の脂肪酸単分子膜をそのまま観察した。位相差顕微鏡は、膜のあるところと無いところを光の位相差でコントラストをつける手法であり、鉱物の観察などに広く用いられている方法であるが、有機薄膜に応用されたのは初めてである。この観察によると、脂肪酸のアルキル鎖の数によってドメインの大きさや動く速度などが全く異なることがわかる。最近になってレーザー光を水面上の単分子膜に入射し、吸着分子のあるところと無いところのブリュースター条件の違いによってコントラストをつける方法が考案された[16]。この方法は非常に簡単に水面上の単分子膜を直接観察することができる。

また、もう少しミクロな構造を観測すべく、電子顕微鏡による構造の観察も試みられた。電子顕微鏡では試料の破壊などが大きな問題となるこの方法を解決したのがInoueら[17]が行ったクライオ電顕法である。これは、マイクログリッド上に作成した金の薄膜の上に単分子膜を累積し、それをヘリウム温度に冷却することによって透過電顕像を得る方法である。アラキシン酸カドミウム単分子膜で像が得られており、この像から[110]方向に1.04nmピッチで分子が並んでいることがわかった。電子顕微鏡では、光学顕微鏡では議論することのできない単分子膜のミクロな構造を議論することができるが、水面上の単分子膜への応用は困難である。

1-2-2 表面ポテンシャルによる単分子膜の評価

水面上の単分子膜によってできる表面ポテンシャルを測定する方法は昔から考案されている。しかし、この方法は、精度が悪く再現性が悪いためあまり多くの研究が行われていなかった。近年、Vogelら[18,19]によって幾つかの置換基の双極子モーメントが見積もられた。しかし、分子だけでなく系全体を含めたポテンシャルの起源をはっきりさせなければ、この方法を用いて分子の配向について言及することができない。同様の研究例に岩本ら[20,21]の行なっている表面誘導電流測定がある。この方法は、上述の表面ポテンシャルの時間微分として現われる微少な電流を測定する方法である。表面ポテンシャルに比べて感度はよいが、ポテンシャルの絶対値を見積もることはできない。また、分子のどの極性基がどのような寄与をするのかを議論をするときには積分を行なってポテンシャルの変化として議論するため表面ポテンシャルと同様の問題点を持つ。上述の二つの方法は、どちらも比較的大きな領域 ($10\text{mm}^2 \sim 1000\text{mm}^2$) の観察に適している。ただし、表面ポテンシャルについては、顕微鏡観察と同時に行なった μm オーダーの領域の研究例がある[22]。

ポテンシャルの起源がはっきりしないため配向に関する絶対的な評価には難があるが、光によって重合や異性化が起こる分子の追跡に有効な方法である。Iwamotoら[23]は、アゾ色素を含むポリイミドLB膜について表面誘導電流測定によってその異性化の過程を調べた。また、表面ポテンシャルを用いてYamaguchiら[24]はスピロピラン単分子膜のメロシアニン単分子膜への異性化の過程について報告した。これらの研究はまだ始まったばかりであり、多くの研究例が発表されると期待される。

1-2-3 単分子膜の吸収、蛍光およびラマンスペクトルによる評価

光学測定による単分子膜の評価は非接触でありその場観察が可能である。光ファイバを用いて手軽に分光を行なうことができる装置が市販されるようになったため水面上の単分子膜の吸収スペクトルが再現性よく誰でも測定できるようになった。そ

のため、累積膜の色素の吸収や反射スペクトルの測定は普遍的な手段になった。Grünigerら[25]は、光ファイバを用いて水面上の単分子膜の吸収係数を測定し、単分子膜内の多重反射や反射係数などを考慮した解析方法を提案した。単分子膜程度の光学密度では正確な吸収係数を求めるのが難しい。そのため、偏光吸収スペクトルなどから定性的な評価は容易であるとしても、どれほど定量的な配向の決定ができるかどうかは疑問である。定量的な考察はバックグラウンドを持たずコヒーレントな過程であるSHGを用いた測定が適している。

単分子膜の蛍光に関する研究も数多くおこなわれた。Nakaharaら[26]は、蛍光スペクトルを測定することによってメロシアニン単分子膜の鋭い吸収がJ-会合体によるものであることを示した。また、蛍光の寿命は混合するマトリクスによって変化せず5~11psの値をとる。興味深いことに、アクセプタ分子としてピピリジニウム単分子膜を適当なスペーサー分子で交互累積膜構造にすると、蛍光寿命が分子間電荷移動によって短くなる。

また、水面上の単分子膜のラマン散乱を非共鳴で行った例もある。Kawaiら[27]は、高出力のアルゴンレーザーを水面上の単分子膜にサブフェイズの側から水面上で全反射をするように入射し、単分子膜のラマン散乱をその上方に置かれた分光器とCCDカメラで測定した。興味深い実験結果としては、アラキン酸およびアラキン酸カドミウムのアルキル鎖のパッキングの違いをラマンスペクトルの半値幅の違いによって考察した例がある。これによると、アラキン酸の単分子膜はアラキン酸が液体状態の時のそれに近いのに対し、アラキン酸カドミウムのラマンスペクトルは展開直後の分子の占有面積が大きい時でさえもバルク状態のアラキン酸のそれに近い。

1-2-4 動的粘性、弾性定数の評価

水の熱ゆらぎによって表面に細かなさざなみ(リブロン波)が生じる。この波の波数は水の粘性と弾性定数によって決まる。レーザーを入射してその波によって変調される散乱光を観測することによって動的な粘性定数と弾性定数が決定できる。この

ことを利用して、水の表面のみならず単分子膜[28,29]や高分子膜[30]の覆った水の表面についての研究が行なわれた。この方法は、非接触でその場観察ができるという利点があるが、光学系が大がかりでその調整が完全でないと誤差を含みやすいという欠点がある。また、手軽に光学系を移動できないため位置の依存性を観測するのが難しい。このように光学系が大がかりなのは、リブロン波の振幅が0.5~1nmと非常に小さいためである。そこで水面上に電極を水面に接触させないように置き、電場を印加することによって強制的に波を立たせ、その波の形をフォトアレイで観察することによって動的な粘性定数と弾性定数を決定する方法も試みられた[31]。この方法は、光学系が簡単で手軽に位置を動かせることから位置の依存性や方向の依存性が簡単に決定できる。しかし、強制的に波を立たせることが膜の構造に影響を与えないかという疑問が残るのが欠点である。

1-2-5 エリプソメトリ

薄膜の屈折率や膜厚などの測定にエリプソメトリがよく用いられる。単分子膜のように非常に薄い膜でも多くの研究が行なわれた。低分子の単分子膜については、岩本ら[32]が解析も含めて脂肪酸の単分子膜について詳しく著している。水面上の単分子膜についてもいくつかの観測例がある[33]。高分子の単分子膜についても、いくつかの仕事が行われている[34-37]。屈折率や膜厚の絶対値の妥当性は意見が分れるところであるが、この方法も単分子膜の有力な評価方法の一つと考えられる。

1-2-6 X線、電子線回折

累積膜の膜厚方向の情報に関してはX線回折が普遍的な手段として用いられる。特に原子量の大きい元素を対イオンにしたイオン化合物として累積された膜は、容易に(0,0,n)面の回折ピークを与える。累積膜の膜面内の秩序については、電子線回折による研究が行なわれてきた[9]。しかしながら、電子線回折を水面上の単分子膜に応用することはほとんど不可能である。X線については、近年シンクロトロン放射光

などの強力な線源を用いて水面上の単分子膜の面内の秩序に関する評価が多く行なわれるようになった[38]。水などのサブフェーズからの強力なバックグラウンドを取り除くため、空気の側からの全反射を利用して実験が行なわれた[39-40]。試料として用いられた磷脂質分子は、六方晶であるが、その膜の相によって単位格子のコヒーレンス長が異なるという興味深い結果が報告されている。脂肪酸分子に関しては、その展開時に既に分子は六方晶の秩序を持ちその分子の長軸方向の配向が変化するため回折強度の変化が見られる。誰でもが手軽に行えるような手段ではないが、これから多くの研究が行なわれる分野であろう。

1-3 SHGによる評価

SHGは角周波数 ω の光が 2ω の光にコヒーレントに変換される現象である[41-42]。電気双極子近似のもとではSHGは反転対称性のある系では禁制であるため、本質的に反転対称性が崩れる表面や界面近傍からの信号のみを選択的に取り出すことができる。特に、表面の特殊性から発生するSHGや表面に2次元的に分布する非線形双極子のSHGを表面SHG(Surface SHG)と呼ぶ。表面SHGを使った表面評価には以下のような特徴がある。

- 1) バルクや薄膜が吸着している基板や水は一般的に反転対称なためSHGは起こらない。そのため、表面からの信号のみを取り出すことができる。
- 2) たとえSHG活性なバルクや基板を用いたとしてもSHGはコヒーレントな過程であるから、得られたSH光の位相や方向を考慮すれば表面からの信号のみの分離は可能である。
- 3) SH光はレーザーと同様に単色光であり高速過程なので、ルミネッセンス等のバックグラウンドがあっても容易に分離することができる。
- 4) レーザー光を入射しそこから得られるコヒーレントなSH光を観測するだけであるから、試料を損傷せず試料から離れた場所でのその場観測が可能である。

たとえば、このことは単分子膜の圧縮過程や蒸着過程、真空中での表面測定などに有力である。

薄膜中のSHGの光学については、1962年にBroembergenら[43]によって考察されている。実験的には、1969年にBrownら[44]が、1973年にはChenら[45]が吸着膜からの表面SHGについての報告をしているが、多くの研究者の関心を集めることはなく10年ほどこの分野の論文は出版されなかった。しかし、1981年にChenら[46]が電極上に吸着したピリジン単分子膜のSHGやローダミン色素吸着膜からのSHGの増加を報告して以来、表面SHGが注目を集めはじめた。

主な表面SHGの解説を文献42, 47～52にあげる。文献47は金属や半導体表面のSHGによる解析、評価について詳しい。表面SHGの理論については文献50, 52がかなり詳しく解説をしている。有機単分子膜に関する応用については文献51, 52が詳しい。

さまざまな現象についてSHGを用いて観測が行われた主な例を以下に解説する。この分野は、現在多くの研究者がしのぎを削っており、毎月多くの論文が出版されている。最新の結果についてはケミカルアブストラクト(Chemical Abstract: CA)などを参考にするのが好ましい。

1-3-1 水面上の単分子膜の評価

Rasingら[53]は水面上の脂肪酸単分子膜の凝集過程をSHGを用いて考察した。ペンタデカン酸(Pentadecanoic acid: PDA: $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}]$)を水面上にクロロホルム溶液として展開し、光源に1パルス当たり20mJのNd:YAGレーザーの2倍波を 0.4cm^2 に集光し使用すると、水から1パルス当たり2～3光子、膜から1パルス当たり0.4光子の強度のSH光が得られる。PDAは、フォスファティディルコリンの単分子膜と同様に水面上で π -A曲線に気相、LE相、I相、LC相そして固相がはっきりと現れる。2次の非線形分極の起源は、カルボキシル基の中の-OH基であることがわかっているため、サブフェーズのpHは2とかなり低くして実験が行われた。気相では、水面法

線からの傾き角は 0° であり分子の極性基である-OH基は完全に立っている。圧縮につれLE相では極性基の傾き角が急激に大きくなる。LC相に入ると変化は小さくなり、傾き角が 60° 周辺で変化しなくなる。Rasingらは、C-OH結合が完全に配向したため傾き角が 60° となると考察した。また、局所場因子の考察からLE相からLC相では、分子が均一に分布して凝集するのではなく、分子が離れて存在する”海”の部分と分子が近接して存在する”島”の部分が共存して圧縮されていくと考察している。得られた傾きの変化は一般的な単分子膜の凝集過程のモデルと逆のような気がする。しかし、SHGで観測されるのは、あくまで極性基の配向であるため一般的なモデルと矛盾しない。アルキル鎖の配向については、光和周波発生(Optical Sum-Frequency Generation: SFG)を用いてGuyot-Sionnestら[54]によって観測された。

水面上の分子のSHGによる評価は、2次の分子分極率を決定する手段としても用いられる。一般に2次の分子分極率を求めるには、直流印加SHG(DCSHG)または電場誘起SHG(EFISH)と呼ばれる方法を用いる。これは、試料を溶媒に溶かし高压の直流を印加し分子の方向を揃えてSHGを測定する方法である[55]。表面SHGによる分子分極率の評価は、水面上に分子を展開することにより親水基を下にして分子の方向が揃うので高電場を用いずに容易に分子分極率を測定することができる。Rasingら[56]は、水面上に展開した液晶分子の分子分極率を測定した。これによると、シアノビフェニル ($[C_{nH_{2n+1}}(C_6H_4)_2CN]$ ($n=8\sim 12$)) は水面法線に対し約 70° 傾き、分子分極率が 25×10^{-30} esuであると考察している。(脂肪酸は 0.07×10^{-30} esu) この他の液晶分子も含めた測定をBerkovicら[57]が行った。液晶以外では、レチナール分子の2次の非線形分極率から励起状態での双極子モーメントを計算し、他の測定例と比較した例[58]がある。

水面上の色素単分子膜の会合による対称性の変化も調べられた[59]。試料は、大きな分子分極率を持ち製膜性もよいことから多くの研究が行われてきたヘミシアニン分子である。純粋なヘミシアニン単分子膜は、いわゆる凝集相(Condensed Phase)で短波長側に鋭いピークを持つH-会合体を形成する[60-63]。このため、共鳴状態が変

化し分子分極率の波長依存性が観測できる[62]。そして、会合体の形成によって単分子膜の対称性は変化することがわかった。単分子の圧縮によって起こるH-会合体の形成は圧縮方法により大きく変化する[63]。このことについては、本論文の3章に詳しく述べられている。

単分子膜の圧縮過程の研究としては、他にエリプソメトリーとSHGを組み合わせて水面上の色素単分子膜の圧縮過程の議論をした例がある[64]。また、液体に溶解している分子の気液界面の議論にSHGを用いた例はいくつか報告されている。水面上の脂肪酸の圧縮過程をその水に少量溶解したパラニトロフェノールからのSHGを観測して考察した例[65,66]、水に溶解したフェノールやパラクレゾールの気液界面での分子の配向の考察[67,68]、気液界面でのpHの測定[69-71]は水中のそれと異なった値を示したいへん興味深い。このような研究は、制御された単分子膜形成のための基礎的なデータとして重要である。

1-3-2 吸着膜、LB膜の解析

吸着分子のSHGの観測はこの分野の初期の段階から興味を持たれてきた。Chenら[46]は、1981年に銀電極表面にピリジンが電気化学的に吸着することによるSH光の増加を、つづいてHeinzら[72]は中心対称構造を持つピラジンでも同様なSH光の増加が起こること示した。1983年にはシリカ表面に吸着したパラニトロ安息香酸(p-nitrobenzoic acid: PNBA)の半単分子膜(単分子膜1層以下の膜)からのSHGを観測し、分子の配向方向の決定と吸着等温線を作成した[73]。この論文は、局所場因子の議論と共に表面SHGの初期の論文のなかでは興味深いものの一つである。

Mizrahiら[74,75]は、定性的にはあるが、SHGを用いてJ-会合体を形成したシアニン色素の対称性が表面法線に回転軸を持つ C_2 の対称性を持ち巨視的にはJ-会合体の分布は均一ではないと結論している。Shimizuら[76]は、ガラス上にスピコートした色素を脱脂綿などでこするとこすった方向に分子が並ぶことを見つけ、SHGを用いてこの膜が C_{1v} であると示唆した。Kajikawaら[77]は、J-会合体を形成

しているメロシアニンの単分子膜が表面法線に回転軸を持つ C_{2v} の対称性であることを示した。このことについては、この論文以降の結果などと共に本論文の第4章に詳しい。このような面内で反転対称性を持たない構造は、このメロシアニンJ-会合体のほかにはGünterのグループが見つけたフィッシュボーン構造(Fishbone structure)とよばれる構造を持つ分子[78-81]以外には無い。大きな非線形感受率を持つメロシアニンは、単分子膜の性質の探求という興味だけでなく非線形光学材料としても興味深い。

1-3-3 分光学的な興味

SHGを用いた分光学的な実験は分子分極率との関係で議論される。非線形性の起源を考察するため、Heinzら[82]は、ローダミン110とローダミン6Gを用いてSHGの波長が遷移周波数に近づくと共鳴により大きなSH光が得られることを示した。

また、Marowskyら[83]は、ヘミシアニン吸着膜の吸収スペクトルを希硫酸処理によって変化させ、得られたSHG強度と共にどの吸収バンドが非線形性の起源になっているかを考察した。別の論文[62]では波長可変の色素レーザーを用いて分子分極率の波長分散を観測している。また、Kajikawaら[84]は熱処理で会合が壊れ共鳴状態が変化するために分子分極率が増加することを示した。SHGを用いて分光を行うためには、波長を変えることのできる大がかりなレーザーシステムを必要とするため一般的ではないが、超薄膜でもS/N比のよく精度の高い測定を短い時間で行なうことができるため、時間分解も可能である等長所も多い。

1-3-4 液晶界面の研究

界面における液晶配向のプロセスは非常に興味深い。ネマチック液晶やスメクチック液晶では、バルクとしては反転対称性を持つためSHGに関しては高次の寄与しかないが、界面では必然的に反転対称性が崩れる。そのため、液晶界面の研究にSHGは有力な手段となる。液晶界面のSHGに関する総説を文献48にあげた。

基板上的の液晶の膜には、気-液晶および液晶-基板の2つの界面が存在する。界面のSHGの測定から、液晶-基板界面では分子が極性を持った配列をするためSHGが観測できる。しかし、気-液晶界面で分子がバルクと同様に非極性配列をするためSHGに関しては高次の寄与しかなく、それは弱い。Guyot-Sionnestら[85]は、界面での極性分子の配列は温度やバルクの相転移に影響をうけないと結論している。さらに、Mullinら[86]は、液晶を基板に平行に配向させたとき（ホモジニアス配向）も基板に垂直に配向させたとき（ホメオトロピック配向）も液晶-基板界面での極性基の傾きが等しいと結論している。また、その平均傾き角は水面上にその液晶分子を展開したときの傾き角とほぼ同じとのことである。

液晶をホモジニアス配向させる際、基板をこすることによって（ラビング(rubbing)という）配向させる方向を規定するが、Chenら[87]は、ラビングの効果をSHGを用いて調べた。ポリイミドでコートした基板上で液晶分子を配向させる。基板をラビングしていないときには、極性基はランダムな方位角で分布するため対称性は表面法線を回転軸とする $C_{\infty v}$ となる。これに対して、ラビングした液晶分子からのSHGの回転角依存性はラビング方向に異方性を示し対称性は C_{2v} となる。ところが、MAP(methylaminopropyltrimethoxysilane)という配向剤を用いた場合には、ラビングによる異方性は観測できず表面法線を回転軸とする $C_{\infty v}$ となる。彼らは、ラビングによる配向はポリイミドの場合は分子間相互作用によるものであり、MAPの場合には弾性相互作用によるものであると結論している。

1-3-5 デバイスへの応用

大きな分子分極率を持ち製膜性のよい分子で構成されたLB膜は非線形光学デバイスとして期待される。大きな分子分極率を持つ分子を合成する指針はある程度確立されているが、製膜性のよい分子は作ってみなければわからないところがある。本論文の目的と若干異にするが、LB膜用の材料の開発の過程を簡単に追ってみる。

1983年にAksipetrovら[88]がニトロアミノスチルベン誘導体LB膜のSHGを観測

し報告した。この分子によって構成される薄膜は、 LiNiO_3 と同程度の感受率であると結論している。1985年にGirlingら[89-93]がメロシアニンやヘミシアニンを合成しSHGを観測した。メロシアニンはキノン形では大きな分子分極率を持つが、空気中で水素付加(protonation)を起こし分子分極率が小さくなる。どちらの色素も簡単に合成できるため薄膜の非線形光学の研究材料に魅力的で、特に空気中で安定なヘミシアニンを用いて多くの研究が行われた。通常、2次の非線形光学実験用のLB膜は反転対称性を持たないようにX膜やZ膜にするか他に脂肪酸などのスペーサーを挟んでヘテロY膜にする。Girlingら[94]は、大きな非線形感受率を持つ膜の構築手段として反対の極性を持つ分子の交互累積膜のSHGを測定した。彼らは、この交互累積膜が単独の分子の分子分極率より大きな、つまり、交互累積によって分子分極率の増加が起こったと結論している。Günterらが見つけたフィッシュボーン構造(Fishbone structure)とよばれる面内に反転中心を持たない構造を持つLB膜は、光学品質が良いため導波路構造が構築され位相整合の取れたSH光が放射されたことも報告されている[80]。この他にも多くの分子が合成されているがとてもここで網羅することはできない。

LB膜を非線形光学デバイスに用いるときには、

(1)交互累積膜における製膜性の問題

(2)累積には必要だが、極性基としては機能しないアルキル鎖の処理によい方法がない

などの問題があり現在の延長線上では応用への可能性は小さい。

1-3-6 その他

近年、レーザによって書き込まれた回折格子状の単分子膜によるSH光の回折を用いた実験が幾つか報告された。Zhuら[95]は、超高真空中でニッケルNi[111]表面上に吸着した一酸化炭素(CO)分子の拡散定数の測定を行った。ビームスプリッタによって分割した2本のNd:YAGレーザー光をCOが吸着したNi表面上で交差させる。干渉

よりレーザーが強め合う場所と弱めあう場所が $10\mu\text{m}$ の間隔で縞状にできる。レーザーが強め合う場所は温度が上がりCOが脱離するため清浄なNi表面になる。つまり、COが吸着したNi表面と吸着してないNi表面の回折格子ができることになる。COが表面に吸着した部分は自由電子の局在化が起こり表面の感受率が小さくなるのに対し、CO分子が脱離したNi表面は自由電子による大きな非線形感受率を持つ。この回折格子に別のレーザーを入射しそのSH光を観測すると、反射光の他に幾つかの回折光を観測することができる。Ni表面上のCOの拡散によって回折格子のコントラストが無くなることにより回折光の強度が弱くなる。これを観測することによりNi表面上のCOの拡散定数の決定ができる。格子の方向によって表面の拡散定数の異方性などを求めることもできる。同様の測定を有機色素の回折格子で行った例[96,97]もある。その他、表面SHGを用いた顕微鏡[98]の実験や表面フォトンエコーの可能性を考察した論文[99]など、表面科学への非線形光学の応用は多様である。

1-4 本研究の目的

もし、水面上の単分子膜、あるいは基板に累積された単分子膜の中の分子一つ一つを明確に”見る”ことができたならば、それに優る評価手段はない。しかしながら、電子顕微鏡を有機分子に応用することは難しく、たとえそれが実現されたとしてもかなり制約のある環境下でのみしか実現されない。オールマイティーな構造評価法を持たない以上、様々な評価手段を組み合わせることで単分子膜の構造を調べることが今すべきこととなる。

1-2-1で紹介したように、水面上の単分子膜の研究に様々な手段が試みられてきた。単分子膜の物理量の少なさ、つまりその究極的な薄さが様々な測定を困難にしている。困難な理由としては、得られる信号が非常に弱いこと、単分子膜が吸着している水や基板のバックグラウンドからの分離が難しいこと、そして、水面上という特殊な環境に分子が吸着しているため測定手段が限られることの2つに分け

られる。

SHGは、バックグラウンドがほとんどないこと、そして、純粋な光学的手段なので環境に左右されないという利点がある。これらの利点に着目し、初めてSHGを水面上の単分子膜のプロブとして用いたのはカリフォルニア大学のグループである。その後も2～3のグループが基板上に累積された単分子膜のSHG研究を行ってきた。しかしながら、それらの実験は、どちらかといえば物性物理の問題としてでなく光学の問題として捉えられている。もちろん、光学の問題としても興味深く、その意味ではそれらの研究は多くの成果をあげた。しかしながら、本研究ではSHGを手段として用いて単分子膜が水面上でどのような構造をしているか、どのように圧縮されていくか、どのように累積されているかを明らかにすることを問題として設定した。もちろん、SHGのみで全てのことがわかるわけではない。そこで、我々の研究室で行なうことのできるその他の手段である吸収スペクトル等を本研究の考察の一助として用いた。

本論文では、光学的な取扱いは簡単に第2章で述べる。そこでは、本研究で用いた薄膜中の、特に2次元に非線形双極子が分布したような系についてのSHGの解析について述べた後、代表的なパラメータについてシュミレーション計算を行なった。そして、その後の章で単分子膜の様々な構造についてその議論が適用できるようにした。第3章では棒状分子の例としてヘミシアニンを取り扱った。第3章では、その単分子膜の水面上の構造について吸収スペクトルを用いて定性的に考察した。また、その単分子膜を形成する配向についてSHGを用いて定量的に考察した。棒状分子で構成される均一に分布した単分子膜は、一般的に表面法線に回転軸を持つ $C_{\infty v}$ の対称性をもつと予想される。しかしながら、会合が起こると会合体は光の波長程度以上で $C_{\infty v}$ の対称性からはずれた構造を形成することがわかった。第4章では、表面内で反転対称中心を欠いた単分子膜の例としてメロシアニン単分子膜中のJ-会合体について調べた結果について述べた。この単分子膜の対称性は表面内に回転軸を持つ C_s である。この単分子膜では一般的に見られる表面法線に回転軸を持つ

$C_{\infty V}$ の対称性の膜とは異なり，垂直入射の基本光でSH光が観測される．第5章では側鎖に大きな非線形感受率を有する発色団を持つ高分子の単分子膜についての実験例を示した．ここでは，気-液界面や気-固体界面への高分子の吸着についての考察を行なった．以上の結果を踏まえた上で，第6章では本研究の結論を述べた．

文献

1. M. Sugi: J. Mol. Electron. **1** (1985) 3.
2. K. B. Blodgett: J. Am. Chem. Soc. **56** (1934) 495
3. K. B. Blodgett: J. Am. Chem. Soc. **57** (1935) 1007
4. I. Langmuir: Trans. Faraday Soc. **15** (1920) 68
5. H. Kuhn, D. Möbius and H. Bücher: in "*Techniques of Chemistry*", edited by A. Weissberger and B. W. Rossiter, Vol. I, Part IIIB, p. 557, Wiley, New York (1973)
6. 宮野健次郎：応用物理 **55** (1986) 897.
7. 宮野健次郎：日本物理学会誌 **45** (1990) 317.
8. A. Fischer, M. L. Lösche, H. Möwald and E. Sackmann: J. Phys. Lett. (France) **45** (1984) L785.
9. M. Lösche, J. Rabe, A. Fischer, B. U. Rucha, W. Knoll and H. Möwald: Thin Solid Films **117** (1984) 269.
10. R. M. Weis and H. M. McConnell: Nature **310** (1984) 47.
11. H. D. Göbel and H. Möwald: Thin Solid Films **159** (1988) 63.
12. K. Miyano and A. Mori: Thin Solid Films **168** (1989) 141.
13. S. Kirstein, H. Möwald and M. Shimomura: Chem. Phys. Lett. **154** (1989) 303.
14. J. E. Riegler: Rev. Sci. Instrum. **59** (1986) 2220.
15. T. Takoshima, A. Masuda and K. Mukasa: Thin Solid Films in press.
16. S. Henon and J. Meunier: Thin Solid Films in press.
17. T. Inoue, K. Yase, M. Okada, S. Okada, H. Matsuda, H. Nakanishi and M. Kato: Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) L2037.
18. V. Vogel and D. Möbius: Thin Solid Films **159** (1988) 73.
19. A. Miller, C. A. Helm and H. Möwald: J. Physique **48** (1987) 693.
20. 岩本光正, 真島豊：応用物理 **59** (1990) 1346.
21. M. Iwamoto and Y. Majima: Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) 1922.

22. W. M. Heckel, H. Baumärtner and H. Möhwald: *Thin Solid Films* **173** (1989) 269.
23. M. Iwamoto, Y. Majima, H. Naruse, T. Noguchi and H. Fuwa: *Nature* **353** (1991) 645.
24. T. Yamaguchi, K. Kajikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) 1160.
25. H. Grüniger, D. Möbius and H. Meyer: *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 3701.
26. H. Nakahara, H. Uchimi, K. Fukuda, N. Tamai and I. Yamazaki: *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* **183** (1990) 345.
27. K. Kawai, J. Umemura and T. Takenaka: *Chem. Phys. Lett.* **162** (1989) 243.
28. S. Hård and R. D. Neuman: *J. Colloid Interface Sci.* **83** (1981) 315.
29. M. Sano, M. Kawaguchi, Y-L. Chen, R. J. Skarlupka, T. Chang, G. Zografi and H. Yu: *Rev. Sci. Instrum.* **57** (1986) 1158.
30. M. Kawaguchi, M. Sano, Y-L. Chen, G. Zografi and H. Yu: *Macromolecules* **19** (1986) 2606.
31. K. Miyano: *Langmuir* **6** (1990) 1254.
32. 岩本光正, 鈴木正明, 日野太郎: *真空* **28** (1985) 693.
33. D. Ducharme, C. Salesse and R. M. Leblanc: *Thin Solid Films* **132** (1985) 83.
34. M. Kawaguchi, M. Tohyama, Y. Mutoh and A. Takahashi: *Langmuir* **4** (1988) 407.
35. N. Nagata and M. Kawaguchi: *Macromolecules* **23** (1990) 3957.
36. B. B. Sauer, H. Yu, M. Yazdanian, G. Zografi and M. W. Kim: *Macromolecules* **22** (1989) 2332.
37. H. Motschmann, R. Reiter, R. Lawall, G. Duda, M. Stamm, G. Wegner and W. Knoll: *Langmuir* in press.
38. 松下正, 飯田厚夫, 齊藤和裕: *応用物理* **60** (1991) 1010.
39. K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C. A. Helm, L. A. Laxhuber and H. Möhwald: *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 2224.
40. C. A. Helm, H. Möhwald, K. Kjaer and J. Als-Nielsen: *Biophys. J.* **52** (1987) 381.

41. N. Bloembergen: *Nonlinear Optics*, Benjamin, New York (1965)
42. Y. R. Shen: *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1988)
43. N. Bloembergen and P. S. Pershan: Phys. Rev. **138** (1962) 606.
44. F. Brown and M. Matsuoka: Phys. Rev. **185** (1969) 985.
45. J. M. Chen, J. H. Bower, C. S. Wang and C. H. Lee: Opt. Commun. **9** (1973) 132.
46. C. K. Chen, T. F. Heinz, D. Ricard and Y. R. Shen: Phys. Rev. Lett. **46** (1981) 1010.
47. Y. R. Shen: J. Vac. Sci. Technol. B **3** (1985) 1464.
48. Y. R. Shen: Liquid Cryst. **5** (1989) 635.
49. Y. R. Shen: Nature **337** (1989) 519.
50. Y. R. Shen: Annu. Rev. Phys. Chem. **40** (1989) 327.
51. 小谷正博: 表面科学 **10** (1989) 901.
52. 梶川浩太郎, 竹添秀男: 日本接着学会誌 **27** (1991) 337.
53. Th. Rasing, Y. R. Shen, M.W. Kim and S. Grubb: Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 2903.
54. P. Guyot-Sionnest, J. H. Hunt and Y. R. Shen: Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 1597.
55. 梅垣真祐: 応用物理 **57** (1988) 1429.
56. Th. Rasing, G. Berkovic, Y. R. Shen, S. G. Grubb and M. W. Kim: Chem. Phys. Lett. **130** (1986) 1.
57. G. Berkovic, Y. R. Shen and M. Schadt: Mol. Cryst. Liq. Cryst. **150b** (1987) 607.
58. J. Huang, A. Lewis and Th. Rasing: J. Phys. Chem. **92** (1988) 1756.
59. K. Kajikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 1050.
60. J. S. Schildkraut, T. L. Penner, C. S. Willand and A. Ulman: Opt. Lett. **13** (1988) 134.
61. G. Marowsky and R. Steinhoff: Opt. Lett. **13** (1988) 707.
62. R. Steinhoff, L. F. Chi, G. Marowsky and D. Möbius: J. Opt. Soc. Am. B **6** (1989) 843.
63. K. Kajikawa, K. Shirota, H. Takezoe and A. Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991)

- 362.
64. H. Husing, G. R. Meredith, H. Vanherzeele, R. Popovitz-Biro, E. Shavit and M. Lahav: Chem. Phys. Lett. **164** (1989) 539.
65. X. Zhao, M. C. Goh and K. B. Eiseenthal: J. Phys. Chem. **94** (1990) 2222.
66. X. Zhao, M. C. Goh, S. Subrahmanyam and K. B. Eiseenthal: J. Phys. Chem. **94** (1990) 3370.
67. J. M. Hicks, K. Kemnitz, K. B. Eiseenthal and T. F. Heintz: J. Chem. Phys. **90** (1986) 560.
68. K. Kemnitz, K. Bhattacharyya, J. M. Hicks, G. R. Pinto, K. B. Eiseenthal and T. F. Heintz: Chem. Phys. Lett. **131** (1986) 285.
69. X. D. Xiao, N. Vogel and Y. R. Shen: Chem. Phys. Lett. **163** (1989) 555.
70. X. Xhao, S. Subrahmanyam and K. B. Eiseenthal: Chem. Phys. Lett. **171** (1990) 558.
71. X. D. Xiao, N. Vogel and Y. R. Shen: J. Chem. Phys. **94** (1991) 2315.
72. T. F. Heinz, C. K. Chen, D. Ricard and Y. R. Shen: Chem. Phys. Lett. **83** (1981) 180.
73. T. F. Heinz, H. W. K. Tom and Y. R. Shen: Phys. Rev. A **28** (1983) 1883.
74. V. Mizrahi, G. I. Stegeman and W. Knoll: Phys. Rev. A **39** (1989) 3555.
75. V. Mizrahi, G. I. Stegeman and W. Knoll: Chem. Phys. Lett. **156** (1989) 392.
76. Y. Shimizu and M. Kotani: Opt. Commun. **74** (1989) 190.
77. K. Kajikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L1525.
78. G. Decher, B. Tieke, C. Bosshard and P. Günter: J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1988) 193.
79. G. Decher, B. Tieke, C. Bosshard and P. Günter: Ferroelectrics **91** (1989) 193.
80. Ch. Bosshard, M. Flörsheimer, M. Küpfer and P. Günter: Opt. Commun. **85** (1991) 247.
81. Y. Miyamoto, K. Kaifu, T. Koyano, M. Saito and M. Kato: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L1647.

82. T. F. Heinz, C. K. Chen, D. Ricard and Y.R.Shen: Phys. Rev. Lett. **48** (1982) 478.
83. G. Marowsky, L. F. Chi, D. Möbius, R. Steinhoff, Y. R. Shen, D. Dorsch and B. Rieger: Chem. Phys. Lett. **147** (1988) 420.
84. K. Kajikawa, K. Shirota, H. Takezoe and A. Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 913.
85. P. Guyot-Sionnest, H. Hsiung and Y.R.Shen: Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 2963.
86. C. S. Mullin, P. Guyot-Sionnest and Y. R. Shen: Phys. Rev. A **39** (1989) 3745.
87. W. Chen, M. B. Feller and Y. R. Shen: Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 2665.
88. O. A. Aktsipetrov, N. N. Akhmediev, E.D.Mishina and V.R.Novak: Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **37** (1983) 175.
89. I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky and C. M. Montgomery: Electron. Lett. **21** (1985) 169.
90. I. R. Girling, P. V. Kolinsky, N. A. Cade, J. D. Earls and I. R. Peterson: Opt. Commun. **55** (1985) 289.
91. I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky, J. D. Earls, G. H. Cross and I.R.Peterson: Thin Solid Films **132** (1985) 101.
92. I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, I. R. Peterson M. M. Ahmad, D. B. Neal, M. C. Petty, G. G. Roberts and W. J. Feast: J. Opt. Soc. Am. B **4** (1987) 950.
93. D. B. Neal, M. C. Petty, G. G. Roberts, M. M. Ahmad, W. J. Feast, I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky and I. R. Peterson: Electron. Lett. **22** (1986) 460.
94. D. B. Neal, M. C. Petty, G. G. Roberts, M. M. Ahmad, W. J. Feast, I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky and I. R. Peterson: Proc. 6th IEEE Int. Symp. on Applied Ferroelectrics (1986) 89.
95. X. D. Zhu, Th. Rasing and Y. R. Shen: Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 2883.
96. T. Suzuki and T. F. Heinz: Opt. Lett. **14** (1989) 1201.

- 97. R. W. J. Hollering, Q. H. F. Vreken and G. Marowsky: Opt. Lett. **78** (1990) 387.
- 98. G. T. Boyd, Y. R. Shen and T. W. Smith: Opt. Lett. **11** (1986) 97.
- 99. X. D. Zhu and Y. R. Shen: Appl. Phys. B **50** (1990) 535.

第2章 解析

本章では，超薄膜中でのSHGの計算方法について述べる．SHGや非線形光学，非線形光学材料についての一般的な解説等は，多くの文献[1～11]で著されているのでここでは述べない．

2-1 薄膜中でのSHG

薄膜中でのSH波の伝播に関しては1962年にBroembergenら[12]が理論的な記述を行なった．しかしながら，表面や薄膜のSHGが実験的に観測されたのはずっと後の1980年代近くになってからである．その後多くのグループがその記述を個々の系に適用し見通しのよい形に直した[13-17]．ここでは，我々の行なった実験系への適用を考えてみる．

図2-1(a)のように波長に比べて十分薄い厚さ d の非線形媒質（媒質 m ）が，線形媒質1と線形媒質2の間に挟まれている光学配置を考えてみよう．ここで $\epsilon_i(\Omega)$ は，角周波数 Ω での媒質 i の誘電率である． x - z 軸を入射面とする角周波数 ω の基本波 $\mathbf{E}_1(\omega)$ が媒質1から入射角 $\theta_1(\omega)$ で入射する．非線形媒質 m で屈折角 $\theta_2(2\omega)$ で媒質2方向へ，および反射角 $\theta_1(2\omega)$ で媒質1方向へそれぞれ $\mathbf{E}_2(2\omega)$ ， $\mathbf{E}_1(2\omega)$ のSH光が発生したとする．まず，角周波数 ω の入射光による非線形媒質（媒質 m ）での電場 $\mathbf{E}_m(\omega)$ は，図2-1(b)のようにフレネル係数を用いて多重反射を考慮すると

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_m(\omega) = & (\tilde{\mathbf{I}} + \tilde{\mathbf{R}}_{2,m}(\omega) + \tilde{\mathbf{R}}_{2,m}(\omega) \tilde{\mathbf{R}}_{1,m}(\omega) + \tilde{\mathbf{R}}_{2,m}(\omega)^2 \tilde{\mathbf{R}}_{1,m}(\omega) \\ & + \tilde{\mathbf{R}}_{2,m}(\omega)^2 \tilde{\mathbf{R}}_{1,m}(\omega)^2 + \cdots) \tilde{\mathbf{T}}_{m,1}(\omega) \mathbf{E}_1(\omega) \end{aligned} \quad (2-1)$$

となる．ただし， $\tilde{\mathbf{T}}_{i,j}(\Omega)$ ， $\tilde{\mathbf{R}}_{i,j}(\Omega)$ は角周波数 Ω において光が媒質 j から媒質 i へ進む時のそれぞれ透過と反射のフレネル係数行列であり，

(a)

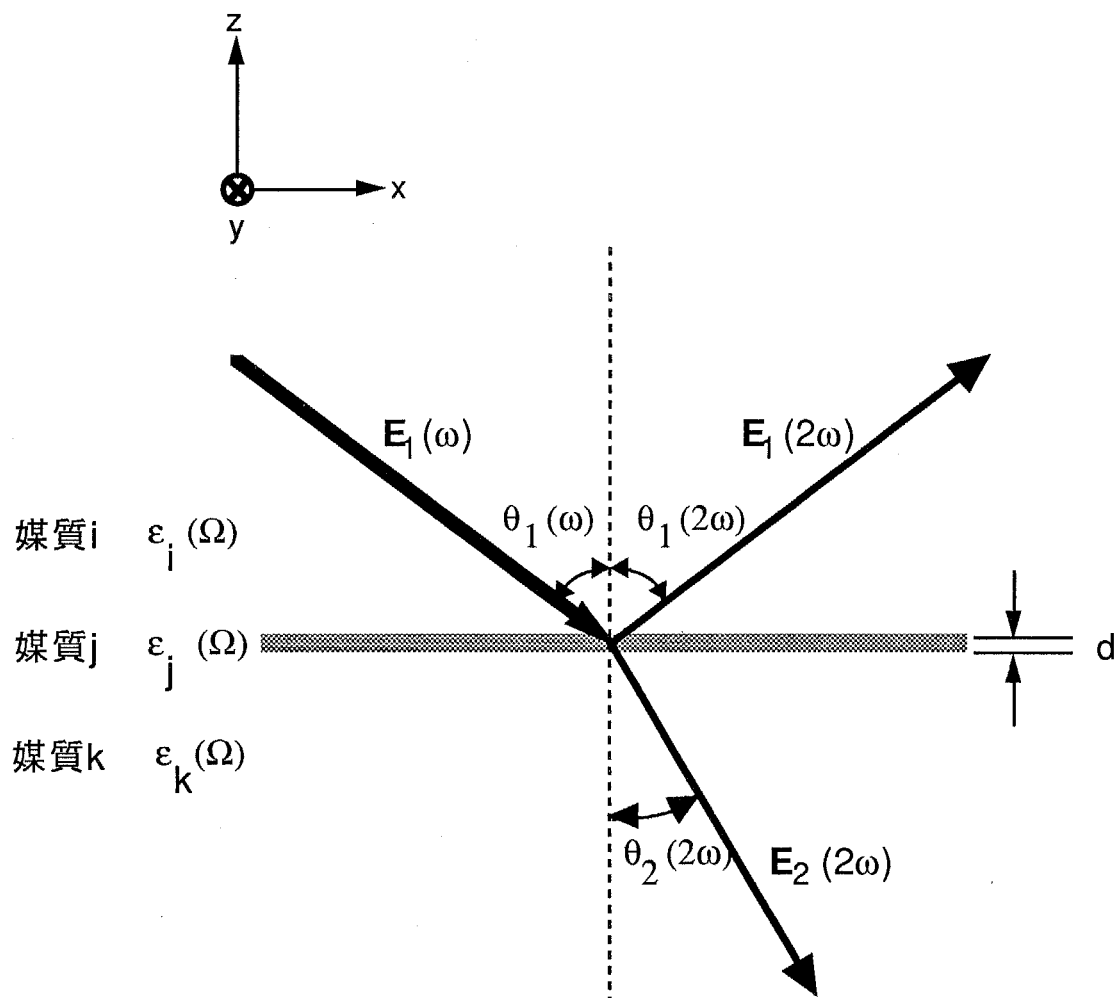


図2-1 (a)本章で取り扱う超薄膜中のSHGを考えるときの光学配置

ここでは、媒質iと媒質kの間に非線型媒質である超薄膜の媒質jが存在し、媒質iの側から基本光を入射したときの媒質kと媒質iへそれぞれ媒質jで発生したSH光が”屈折”、”反射”する系を考えた。

(b)媒質jでの基本光の電場

(c)媒質jでの非線型分極から発生する光の放射

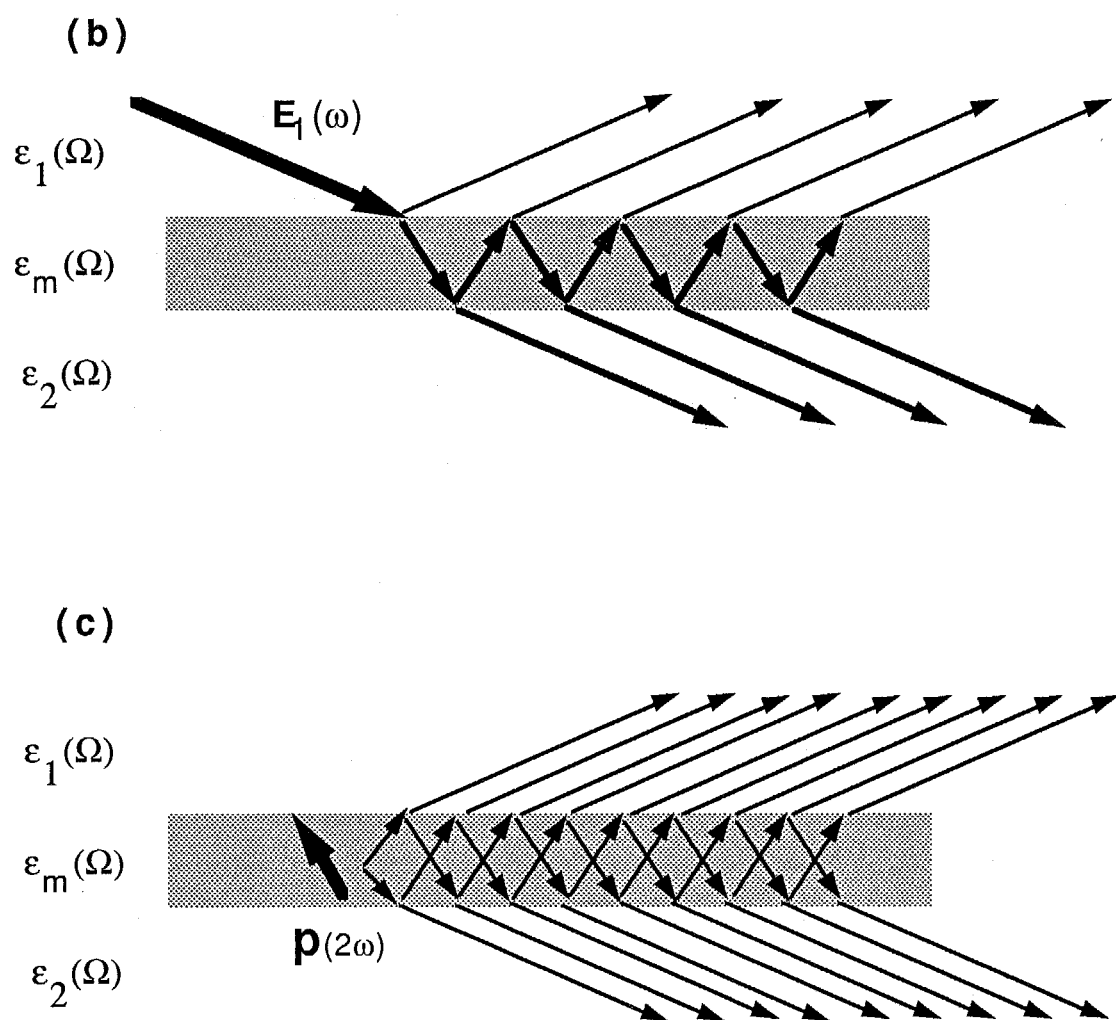


図2-1 続き

$$\tilde{\mathbf{T}}_{i,j}(\Omega) = \begin{pmatrix} t_{i,j}^{xx}(\Omega) & 0 & 0 \\ 0 & t_{i,j}^{yy}(\Omega) & 0 \\ 0 & 0 & t_{i,j}^{zz}(\Omega) \end{pmatrix}, \quad \tilde{\mathbf{R}}_{i,j}(\Omega) = \begin{pmatrix} r_{i,j}^{xx}(\Omega) & 0 & 0 \\ 0 & r_{i,j}^{yy}(\Omega) & 0 \\ 0 & 0 & r_{i,j}^{zz}(\Omega) \end{pmatrix} \quad (2-2)$$

で表される。ただし、

$$t_{i,j}^{xx}(\Omega) = \frac{2 \sin\theta_j(\Omega) \cos\theta_i(\Omega)}{\sin(\theta_i(\Omega) + \theta_j(\Omega)) \cos(\theta_j(\Omega) - \theta_i(\Omega))}$$

$$t_{i,j}^{yy}(\Omega) = \frac{2 \sin\theta_j(\Omega) \cos\theta_i(\Omega)}{\sin(\theta_i(\Omega) + \theta_j(\Omega))}$$

$$t_{i,j}^{zz}(\Omega) = \left(\frac{\sqrt{\epsilon_i(\Omega)}}{\sqrt{\epsilon_j(\Omega)}} \right) \frac{2 \sin\theta_j(\Omega) \cos\theta_i(\Omega)}{\sin(\theta_i(\Omega) + \theta_j(\Omega)) \cos(\theta_j(\Omega) - \theta_i(\Omega))}$$

$$r_{i,j}^{xx}(\Omega) = \frac{\tan(\theta_i(\Omega) - \theta_j(\Omega))}{\tan(\theta_i(\Omega) + \theta_j(\Omega))}$$

$$r_{i,j}^{yy}(\Omega) = - \frac{\sin(\theta_i(\Omega) - \theta_j(\Omega))}{\sin(\theta_i(\Omega) + \theta_j(\Omega))}$$

$$r_{i,j}^{zz}(\Omega) = \frac{\tan(\theta_i(\Omega) - \theta_j(\Omega))}{\tan(\theta_i(\Omega) + \theta_j(\Omega))}$$

であり、 $\tilde{\mathbf{I}}$ は単位行列である。よって、 $\mathbf{E}_m(\omega)$ の q 方向成分 $E_m^q(\omega)$ は入射光 $\mathbf{E}_1(\omega)$ の q 方向成分 $E_1^q(\omega)$ で

$$E_m^q(\omega) = \left(\frac{1 + r_{2,m}^{qq}(\omega)}{1 - r_{1,m}^{qq}(\omega) r_{2,m}^{qq}(\omega)} \right) t_{m,1}^{qq}(\omega) E_1^q(\omega) \quad (2-3)$$

と表される。これを計算した結果を見通しのよい形になおすために式2-4のような係数行列を定義する。この行列は図2-1で示すような系で、媒質 k から入射する光電場 $\mathbf{E}_k$ と媒質 i と媒質 k に挟まれている波長に比べて十分薄い媒質 j での電場 $\mathbf{E}_i$ との関係を導く。

$$\tilde{F}_{i,j,k}(\Omega) = \begin{pmatrix} f_{i,j,k}^{xx}(\Omega) & 0 & 0 \\ 0 & f_{i,j,k}^{yy}(\Omega) & 0 \\ 0 & 0 & f_{i,j,k}^{zz}(\Omega) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_{i,k}^{xx}(\Omega) & 0 & 0 \\ 0 & t_{i,k}^{yy}(\Omega) & 0 \\ 0 & 0 & \left(\frac{\epsilon_i(\Omega)}{\epsilon_j(\Omega)}\right) t_{i,k}^{zz}(\Omega) \end{pmatrix} \dots\dots\dots (2-4)$$

これを用いて媒質mでの電場 $E_m(\omega)$ は,

$$E_m(\omega) = \tilde{F}_{2,m,1}(\omega) : E_1(\omega) \quad (2-5)$$

という簡単な式で表わされる。結局、媒質mは誘電率のみが係数行列のzz成分に寄与する。非線形分極 P は、この電場 $E_m(\omega)$ によって誘起される。非線形感受率テンソル χ を用いて

$$P = \chi : E_m(\omega) E_m(\omega) \quad (2-6)$$

のように表される。つぎにこの非線形分極 P によって反射または透過方向に放射されるSH光の電場 $E_1(2\omega)$, $E_2(2\omega)$ について考えてみる。この場合も図2-1(c)のように多重反射とフレネル係数を考慮して放射されるSH光の電場を計算すればよい。ただし、波長に比べて十分薄い膜での非線形分極から放射される光の電場については、既に文献12で計算されておりこの記述を用いて容易に計算することができる。図2-1の光学配置で媒質1方向へのp-偏光のSH光の電場の大きさ $E_1^p(2\omega)$ は以下のような式で表される。

$$E_1^p(2\omega) = - \frac{4\pi d \left(\frac{2\omega}{c}\right) i}{\sqrt{\epsilon_2(2\omega)} \cos \theta_1(2\omega) + \sqrt{\epsilon_1(2\omega)} \cos \theta_2(2\omega)} \times \left(P^x(2\omega) \cos \theta_2(2\omega) + \frac{\sqrt{\epsilon_2(2\omega)}}{\sqrt{\epsilon_m(2\omega)}} P^z(2\omega) \sin \theta_m(2\omega) \right) \quad (2-7)$$

また、s-偏光のSH光の電場の大きさ $E_1^s(2\omega)$ は

$$E_1^s(2\omega) = - \frac{4\pi d \left(\frac{2\omega}{c}\right) i}{\sqrt{\epsilon_1(2\omega)} \cos \theta_1(2\omega) + \sqrt{\epsilon_2(2\omega)} \cos \theta_2(2\omega)} P^y(2\omega) \quad (2-8)$$

で表される。ただし、 d は薄膜の厚さで i は虚数単位、 $P^i(2\omega)$ は i 方向の非線形分極成分である。これらを見通しのよい形にまとめると式2-4を用いることができて

$$E_1(2\omega) = \frac{4\pi d \frac{(2\omega)}{c} i}{\cos \theta_1(2\omega) \sqrt{\epsilon_1(2\omega)}} \tilde{F}_{2,m,1}(2\omega) P(2\omega) \quad (2-9)$$

となる。ただし、 $\epsilon_i(\Omega)$ は、周波数 Ω での媒質 i の誘電率である。

媒質1での入射偏光方向の基本光の単位ベクトルを $\hat{e}_1(\omega)$ 、反射SH光の検光子の方向の単位ベクトルを $\hat{e}_1(2\omega)$ とする。以上をまとめて、観測できる反射SH光の強度 $I_1(2\omega)$ は、ポインティングベクトルで考えることに注意すれば

$$I_1(2\omega) = c_1 \left([\tilde{F}_{2,m,1}(2\omega) \hat{e}_1(2\omega)] \chi : [\tilde{F}_{2,m,1}(\omega) \hat{e}_1(\omega)] [\tilde{F}_{2,m,1}(\omega) \hat{e}_1(\omega)] \right)^2 I_1(\omega)^2 \quad \dots\dots\dots (2-10)$$

で表されることがわかる。ただし、

$$c_1 = \frac{32\pi^3 d^2 \omega^2}{c^3 \cos^2 \theta_1(2\omega) \sqrt{\epsilon_1(2\omega)} \epsilon_1(\omega)} \quad (2-11)$$

である。透過方向についても反射と同様の考え方で良い。ただし、非線形分極から放射に関して媒質1と媒質2が逆になるので

$$\tilde{G}_{i,j,k}(\Omega) = \tilde{F}_{k,j,i}(\Omega) \quad (2-12)$$

として、その強度 $I_2(2\omega)$ は、

$$I_2(2\omega) = c_2 \left([\tilde{G}_{2,m,1}(2\omega) \hat{e}_2(2\omega)] \chi : [\tilde{F}_{2,m,1}(\omega) \hat{e}_1(\omega)] [\tilde{F}_{2,m,1}(\omega) \hat{e}_1(\omega)] \right)^2 I_1(\omega)^2 \quad \dots\dots\dots (2-13)$$

である。ここで、 c_2 は、 c_1 の記述で媒質1と媒質2を取り替えたもので

$$c_2 = \frac{32\pi^3 d^2 \omega^2}{c^3 \cos^2 \theta_2(2\omega) \sqrt{\epsilon_2(2\omega)} \epsilon_2(\omega)} \quad (2-14)$$

である。

ここで表面感受率とバルクの感受率の関係について述べる。表面感受率 χ_s は2次元に非線形双極子が分布していると考えるときに用いられる感受率である。有機分子の場合には、単位面積あたりの分子数を分子分極率にかけたものに等しい。ただし、実際は、分子が感じる電場は局所場の影響を受けるためその補正を行わなければならない。また、バルクの感受率 χ は単位体積当りの分子数に分子分極率をかけたものであるから、LB膜の場合には、膜厚を d として $\chi_s = d \cdot \chi$ の関係がある。通常、表面の観察にSHGを用いるときには表面感受率を用い、デバイスを目的とした多層膜などの実験の考察にはバルクの感受率を用いる。

2-2 $C_{\infty v}$ の対称性を持つ分子超薄膜の反射表面SH光の計算

SHGを用いて水面上の単分子膜の研究をする時、ほとんどの場合は反射方向のSH光を観測する。本節では、特に水面上の単分子膜からの反射SH光の強度と分子の配向についてのシミュレーションの結果について述べよう。様々な光学配置についての系統的な記述は2-3で行なう。

以下の場合には、単分子膜の対称性が表面法線に回転軸を持つ $C_{\infty v}$ である[6]。

- (1) 棒状分子が、均一に分布しておりその方位角がランダムである。
- (2) 分子はドメインを形成しているがその大きさは波長のオーダーより十分小さく、そのドメインの極性方向の面内成分がランダムである。

これら条件を満たす対称性は一般に多くの棒状の分子の単分子膜で見られると思われる。そのため、特に本節ではこの対称性を持つ単分子膜のSHGについて詳しく

述べることにする。

表面法線に回転軸を持つ $C_{\infty v}$ 単分子膜の場合、回転軸である表面法線方向を z 軸とすれば2次の非線形感受率テンソル $\chi^{(2)}$ は、

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{xzx} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{yyz} & 0 & 0 \\ \chi_{zxx} & \chi_{zyy} & \chi_{zzz} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2-15)$$

と表される。この場合 x と y は対等なので $\chi_{zxx} = \chi_{zyy}$, $\chi_{xzx} = \chi_{yzy}$ である。棒状分子では、分子の長軸方向 ξ の分子分極成分のみが支配的であるとすると分子感受率 $\beta_{\xi\xi\xi}$ のみを考慮すればよいので分子の表面法線からの傾き角 Θ を用いて表面感受率の各成分を式2-16のように表すことができる。ただし、 $L_i(\Omega)$ は角周波数 Ω の i 方向の局所場因子であり、表面法線に回転軸を持つ $C_{\infty v}$ 単分子膜の場合 $L_x(\Omega) = L_y(\Omega)$ である。 $\langle \rangle$ はすべての分子についての平均を表す。また、 N_s は単位面積当たりの非線型分極の数、つまり分極密度である。

$$\begin{aligned} \chi_{zzz} &= N_s L_z(2\omega) L_z^2(\omega) \langle \cos^3 \Theta \rangle \beta_{\xi\xi\xi} \\ \chi_{zxx} &= \chi_{zyy} = \frac{1}{2} N_s L_z(2\omega) L_y^2(\omega) \langle \cos \Theta \sin^2 \Theta \rangle \beta_{\xi\xi\xi} \\ \chi_{xzx} &= \chi_{yzy} = \frac{1}{2} N_s L_x(2\omega) L_z(\omega) L_x(\omega) \langle \cos \Theta \sin^2 \Theta \rangle \beta_{\xi\xi\xi} \end{aligned} \quad (2-16)$$

1つの表面で起こるSHGを反射方向で観測する例として図2-2のような光学配置を考える。基本光は媒質1の方から入射する。表面法線に回転軸を持つ $C_{\infty v}$ 単分子膜では、反射方向でSHGを観測する時には上述の χ の代わりに式2-17で表されるような実効的な感受率として χ_{eff} を導入すると式の見通しが良くなる。

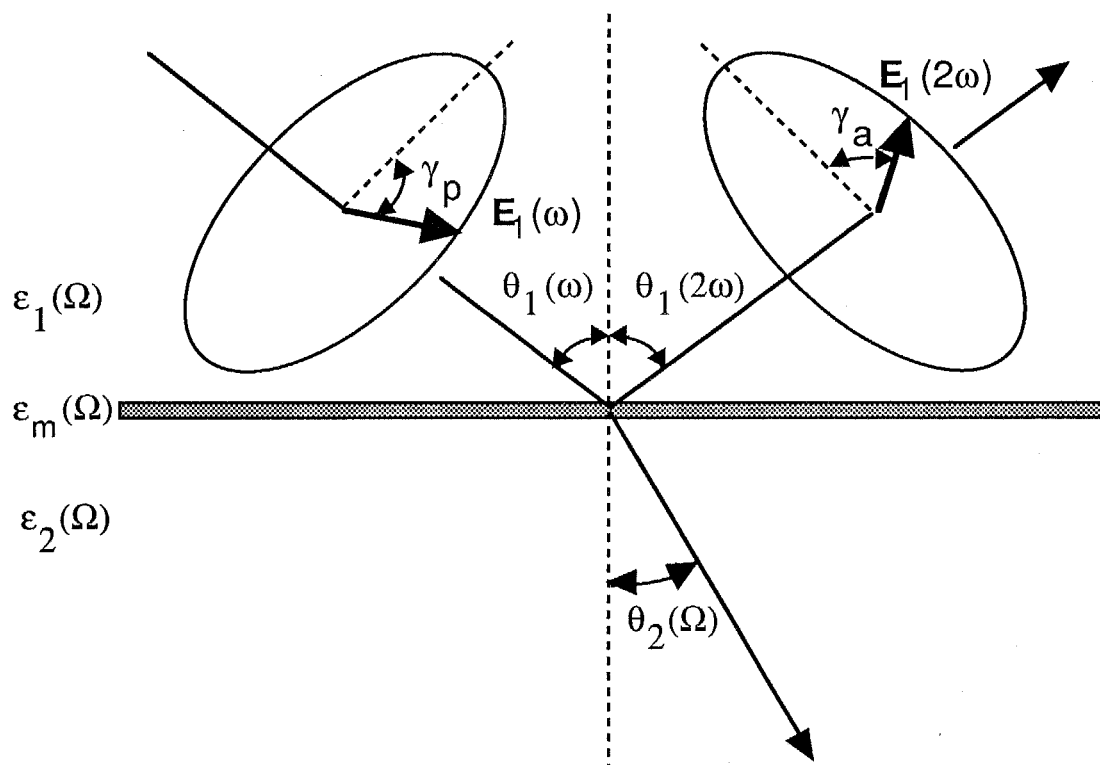


図2-2 反射方向へのS H光を考えたときの基本光、S H光の偏光方向と超薄膜周辺の光学配置。

$$\begin{aligned}\chi_{zzz,\text{eff}} &= \left(\frac{\epsilon_2(2\omega)}{\epsilon_m(2\omega)} \right) \left(\frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_m(\omega)} \right)^2 \chi_{zzz} \\ \chi_{zxx,\text{eff}} &= \left(\frac{\epsilon_2(2\omega)}{\epsilon_m(2\omega)} \right) \chi_{zxx} \\ \chi_{xzx,\text{eff}} &= \left(\frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_m(\omega)} \right) \chi_{xzx}\end{aligned}\quad (2-17)$$

水面上の単分子膜は波長に比べて十分薄いので2-1で取り扱った議論をする。独立な感受率成分は3つなので薄膜の感受率を決定するために少なくとも3種類の独立な偏光の組み合わせで測定をしなければならない。しかしながら、正確にそれらを決定するためには、基本光の入射面からの偏光角と観測するSH光偏光の入射偏光の入射面からの角度を変化させ理論曲線と比べて決定すると精度よくこれらを求めることができる。図2-2のように入射面からの偏光角 γ_p の方向に偏光した基本光による入射面からの偏光角 γ_a の方向に偏光したSH光の強度を $I(\gamma_p, \gamma_a)$ とする。たとえば、基本光の偏光の入射面からの偏光角 γ_p を変化させていったときのp-偏光およびs-偏光のSH光の強度は、それぞれ $I(\gamma_p, 0^\circ)$ 、 $I(\gamma_p, 90^\circ)$ で表される。これを計算すると

$$I(\gamma_p, 0^\circ) = K \left(\cos^2 \gamma_p (A \chi_{zzz,\text{eff}} - B \chi_{xzx,\text{eff}}) + (C \cos^2 \gamma_p + D \sin^2 \gamma_p) \chi_{zxx,\text{eff}} \right)^2 I_1(\omega)^2 \quad (2-18)$$

$$I(\gamma_p, 90^\circ) = K (E \sin \gamma_p \cos \gamma_p \chi_{zyz,\text{eff}})^2 I_1(\omega)^2 \quad (2-19)$$

である。ただし、A~E, Kの各定数は表2-1に示す。また、偏光子と検光子を平行または垂直に保ったまま γ_p を回転したときのSH光強度 $I(\gamma_p, \gamma_p)$ 、 $I(\gamma_p, \gamma_p + 90^\circ)$ は、それぞれ、

$$\begin{aligned}I(\gamma_p, \gamma_p) &= K \left[A \cos^3 \gamma_p \chi_{zzz,\text{eff}} + (C \cos^3 \gamma_p + D \cos \gamma_p \sin^2 \gamma_p) \chi_{zxx,\text{eff}} \right. \\ &\quad \left. + (-B \cos^3 \gamma_p + E \cos \gamma_p \sin^2 \gamma_p) \chi_{xzx,\text{eff}} \right]^2 I_1(\omega)^2\end{aligned}\quad (2-20)$$

表 2-1 式 2-18 から 2-22 で用いた係数

シンボル	係数	媒質 2	
		水	ガラス基板
A	$\frac{8 \epsilon_1(\omega) \sqrt{\epsilon_1(2\omega)}}{\epsilon_2(\omega) \sqrt{\epsilon_2(2\omega)}} \frac{\cos^2 \theta_1(\omega) \sin^2 \theta_1(\omega) \sin^2 \theta_2(\omega) \sin^2 \theta_1(2\omega) \sin \theta_2(2\omega)}{\cos^2 (\theta_1(\omega) - \theta_2(\omega)) \cos (\theta_1(2\omega) - \theta_2(2\omega)) \sin^2 (\theta_1(\omega) + \theta_2(\omega)) \sin (\theta_1(2\omega) + \theta_2(2\omega))}$	0.0744	0.0458
B	$\frac{16 \sqrt{\epsilon_1(\omega)}}{\sqrt{\epsilon_2(\omega)}} \frac{\cos^2 \theta_1(\omega) \cos \theta_2(\omega) \cos \theta_1(2\omega) \cos \theta_2(2\omega) \sin \theta_1(\omega) \sin^2 \theta_2(\omega) \sin \theta_2(2\omega)}{\cos^2 (\theta_1(\omega) - \theta_2(\omega)) \cos (\theta_1(2\omega) - \theta_2(2\omega)) \sin^2 (\theta_1(\omega) + \theta_2(\omega)) \sin (\theta_1(2\omega) + \theta_2(2\omega))}$	0.378	0.301
C	$\frac{8 \sqrt{\epsilon_1(2\omega)}}{\sqrt{\epsilon_2(2\omega)}} \frac{\cos^2 \theta_1(\omega) \cos^2 \theta_2(\omega) \sin^2 \theta_2(\omega) \sin^2 \theta_1(2\omega) \sin \theta_2(2\omega)}{\cos^2 (\theta_1(\omega) - \theta_2(\omega)) \cos (\theta_1(2\omega) - \theta_2(2\omega)) \sin^2 (\theta_1(\omega) + \theta_2(\omega)) \sin (\theta_1(2\omega) + \theta_2(2\omega))}$	0.189	0.149
D	$\frac{8 \sqrt{\epsilon_1(2\omega)}}{\sqrt{\epsilon_2(2\omega)}} \frac{\cos^2 \theta_1(\omega) \sin^2 \theta_2(\omega) \sin^2 \theta_1(2\omega) \sin \theta_2(2\omega)}{\cos (\theta_1(2\omega) - \theta_2(2\omega)) \sin^2 (\theta_1(\omega) + \theta_2(\omega)) \sin (\theta_1(2\omega) + \theta_2(2\omega))}$	0.250	0.180
E	$\frac{16 \sqrt{\epsilon_1(\omega)}}{\sqrt{\epsilon_2(\omega)}} \frac{\cos^2 \theta_1(\omega) \cos \theta_1(2\omega) \sin \theta_1(\omega) \sin^2 \theta_2(\omega) \sin \theta_2(2\omega)}{\cos (\theta_1(\omega) - \theta_2(\omega)) \sin^2 (\theta_1(\omega) + \theta_2(\omega)) \sin (\theta_1(2\omega) + \theta_2(2\omega))}$	0.500	0.363
K	$\frac{32\pi^3 \omega^2 \sec^2 \theta_1(2\omega)}{c^3 \epsilon_1(\omega) \sqrt{\epsilon_1(2\omega)}} 10^2$		

(1) cは光速、 I_0 は基本光の強度を表す。

(2) $\theta_2(\Omega)$ は、角周波数 Ω の屈折角に対応する。

(3) 媒質 2 は屈折側であり、それが水の時の誘電率は ω の時には1.769、 2ω の時には2.131である。また、媒質 2 としてガラス基板を用いた時には、 ω の時には2.131、 2ω の時には2.160である。

$$(4) \quad \theta_2(\Omega) = \sin^{-1} \left(\frac{\sqrt{\epsilon_1(\Omega)}}{\sqrt{\epsilon_2(\Omega)}} \sin \theta_1(\Omega) \right)$$

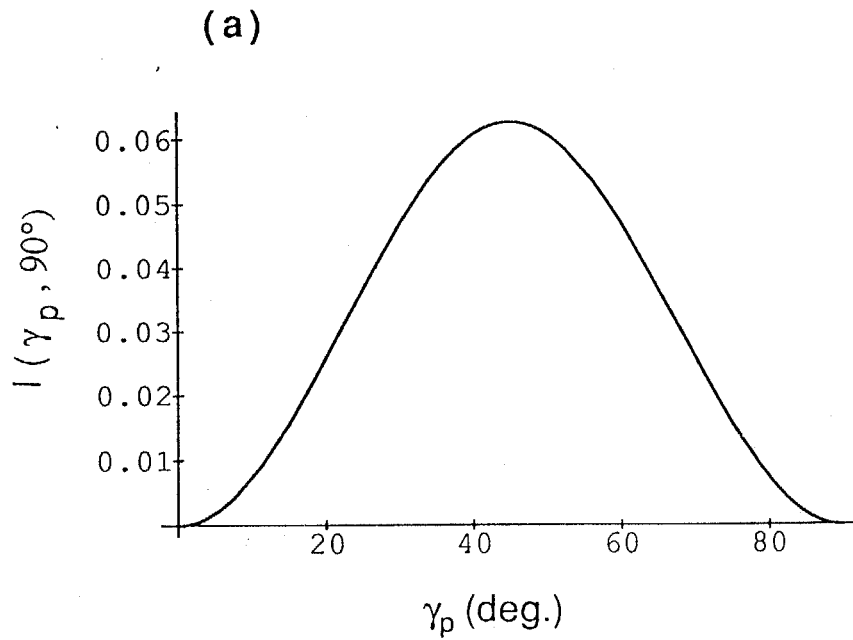
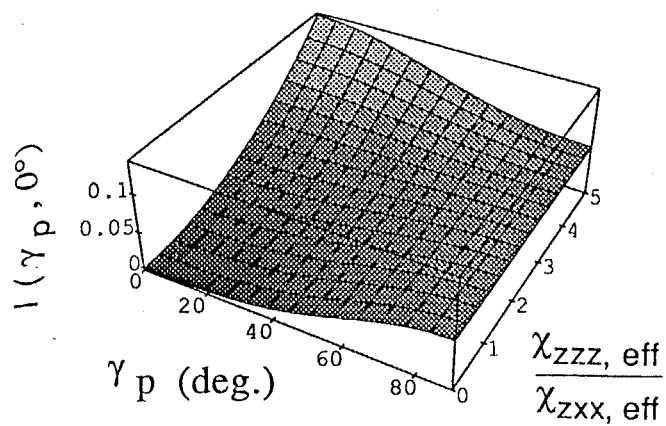
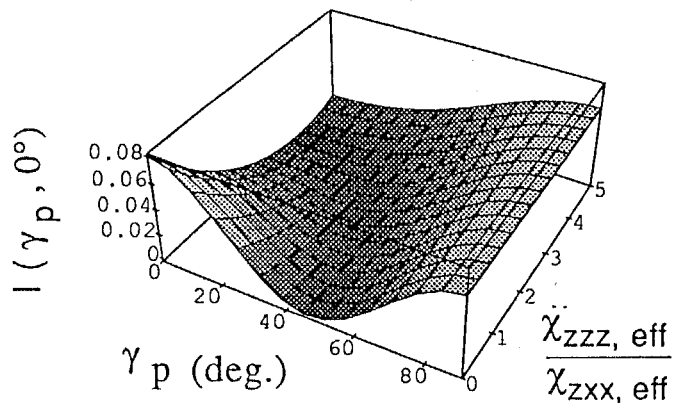


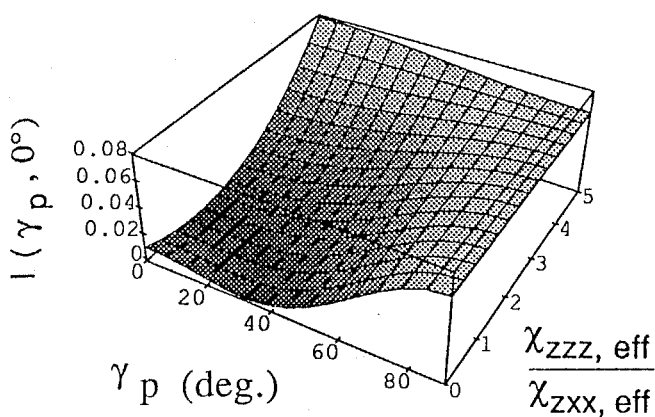
図2-3 $I(\gamma_p, 90^\circ)$ 、 $I(\gamma_p, 0^\circ)$ 、 $I(\gamma_p, \gamma_p)$ 、 $I(\gamma_p, \gamma_p + 90^\circ)$ について γ_p 、 $\chi_{zzz, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}$ と $\chi_{xzx, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}$ を変数としてシミュレーションを行なった結果。 $I(\gamma_p, 90^\circ)$ 、 $I(\gamma_p, 0^\circ)$ 、 $I(\gamma_p, \gamma_p)$ 、 $I(\gamma_p, \gamma_p + 90^\circ)$ はそれぞれ(a)、(b)～(f)、(g)～(k)、(l)～(p)に示した。
S H光強度は任意単位だが、(b)～(f)については相対的な関係は正しい。 $I(\gamma_p, 90^\circ)$ は、 $\chi_{zxx, \text{eff}}$ のみの関数なので $\chi_{zzz, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}$ や $\chi_{xzx, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}$ で変化しない。そのため、結果は2次元のグラフで示した。



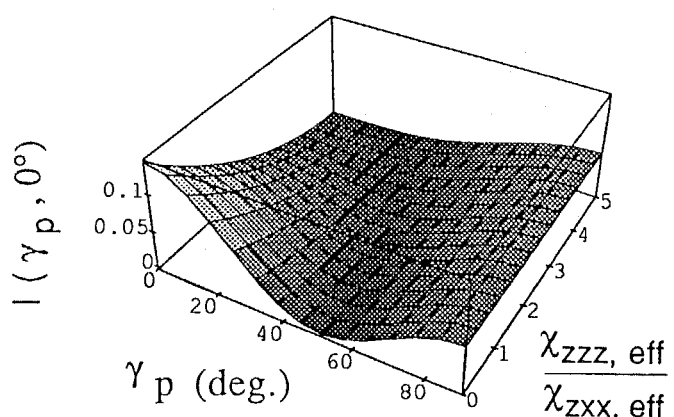
(b) $\frac{\chi_{xzx, \text{eff}}}{\chi_{zxx, \text{eff}}} = 0.5$



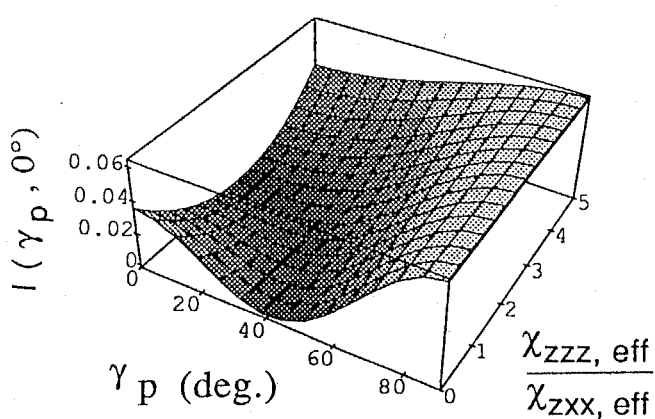
(e) $\frac{\chi_{xzx, \text{eff}}}{\chi_{zxx, \text{eff}}} = 1.25$



(c) $\frac{\chi_{xzx, \text{eff}}}{\chi_{zxx, \text{eff}}} = 0.75$



(f) $\frac{\chi_{xzx, \text{eff}}}{\chi_{zxx, \text{eff}}} = 1.5$



(d) $\frac{\chi_{xzx, \text{eff}}}{\chi_{zxx, \text{eff}}} = 1.0$

図2-3 続き

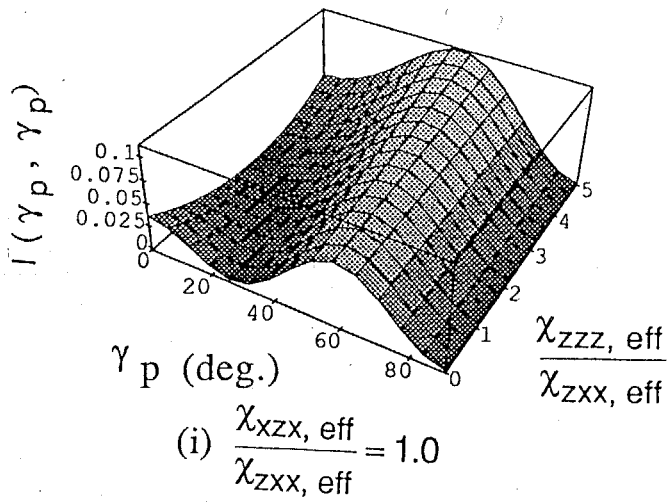
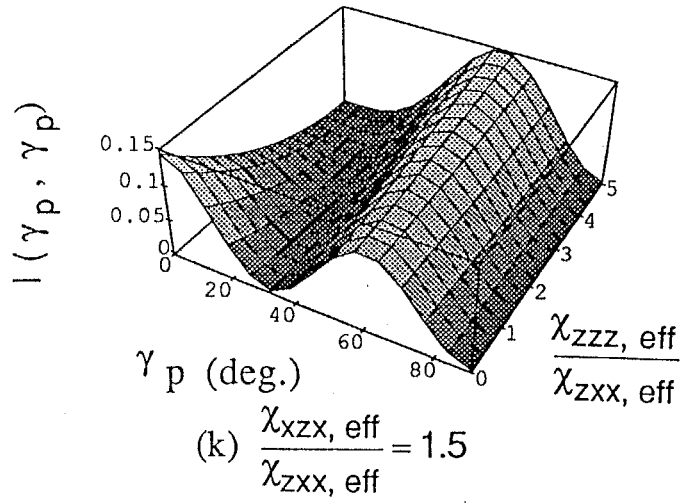
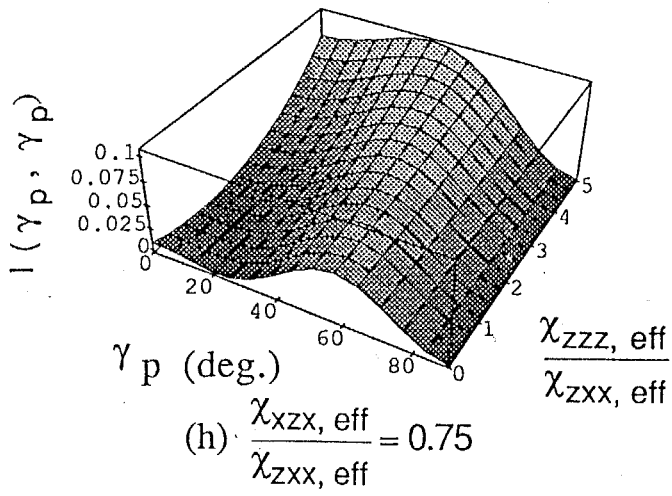
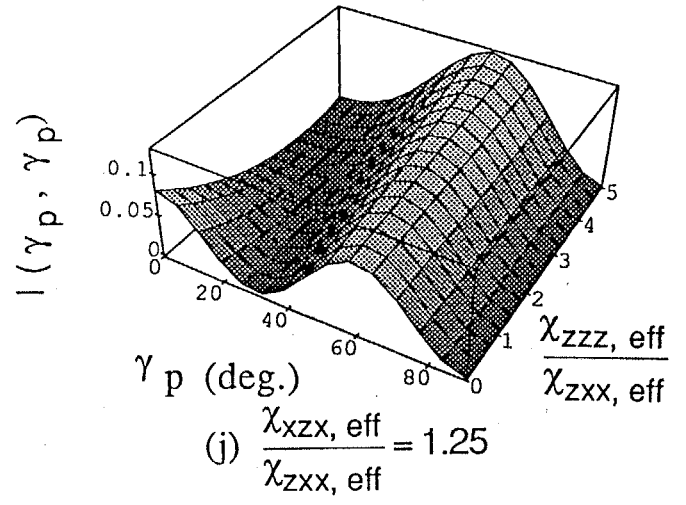
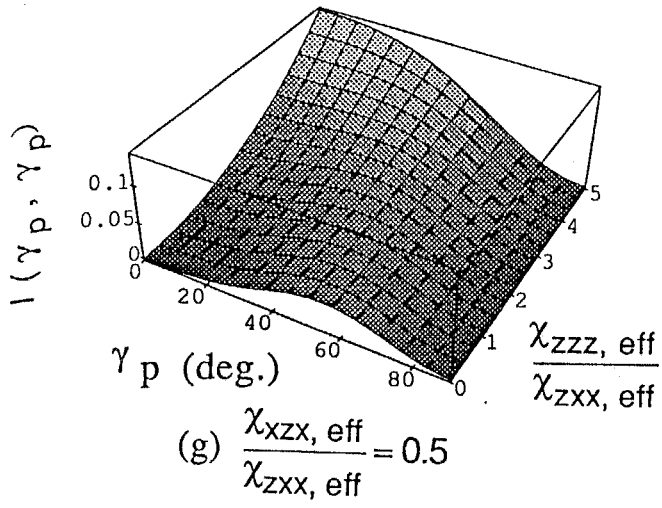


図2-3 続き

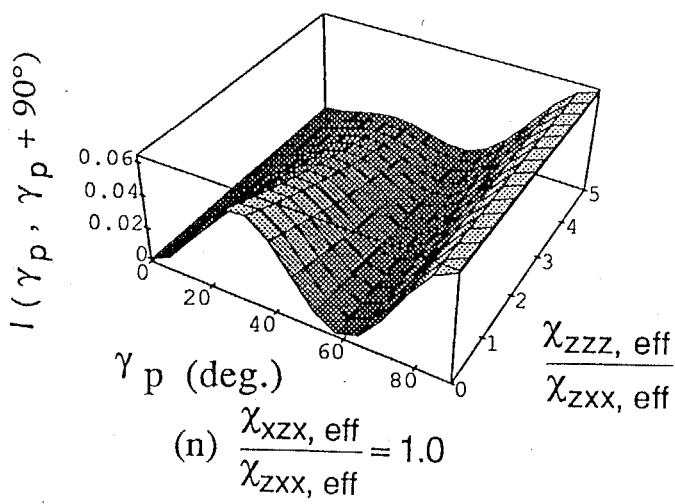
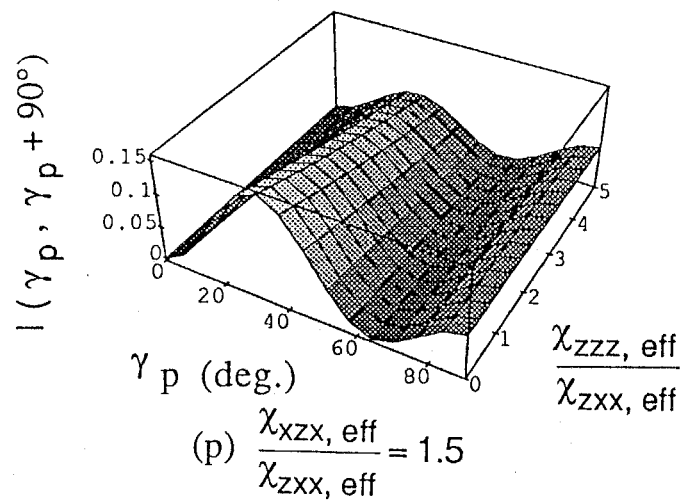
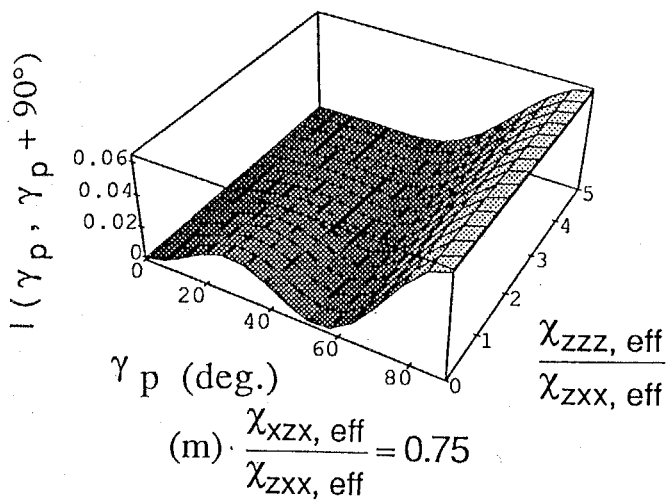
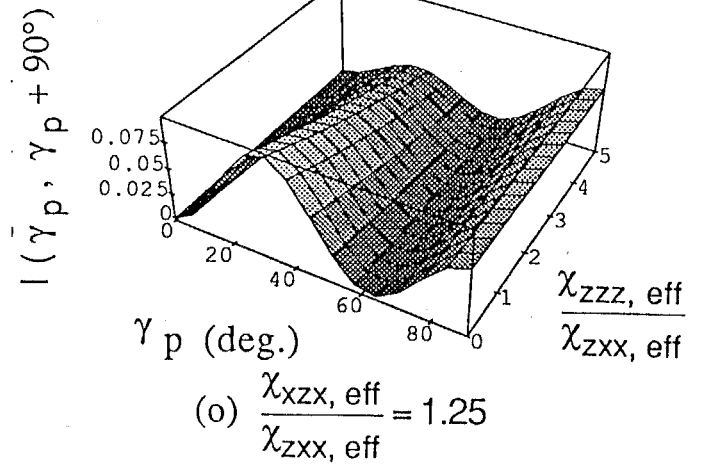
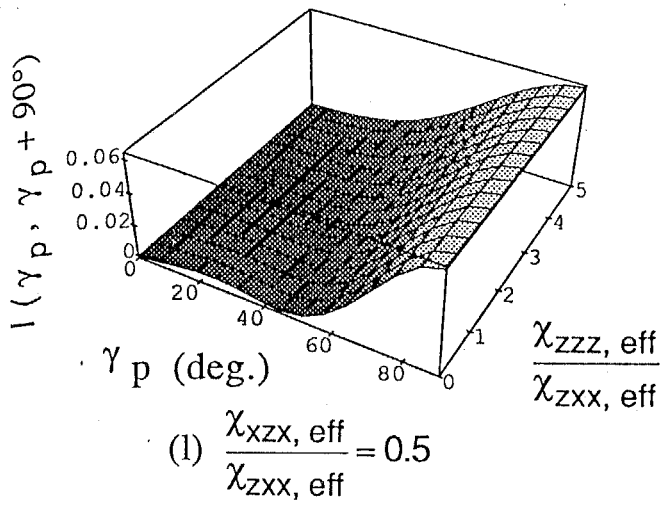


図2-3 続き

$$I(\gamma_p, \gamma_p + 90^\circ) = K \left[\cos^2 \gamma_p \sin \gamma_p \left(A \chi_{zzz, \text{eff}} - (E + \frac{B}{C}) \chi_{zxz, \text{eff}} \right) + \left(\frac{B}{C} \cos^2 \gamma_p \sin \gamma_p + \frac{D}{C} \sin^3 \gamma_p \right) \chi_{zxx, \text{eff}} \right]^2 I_1(\omega)^2 \quad (2-21)$$

となる。各係数については表2-1のものを用いる。これら $I(\gamma_p, 0^\circ)$, $I(\gamma_p, 90^\circ)$, $I(\gamma_p, \gamma_p)$ そして $I(\gamma_p, \gamma_p + 90^\circ)$ について γ_p , $\chi_{zzz, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}$ と $\chi_{zxz, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}$ を変数としてシミュレーションを行なった結果をそれぞれ図2-3(a)~(p)に示す。式2-19から $I(\gamma_p, 90^\circ)$ は、 $\chi_{zzz, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}$ の変数ではないので2次元のグラフとして示した。

図2-3から、p-偏光のSH光では、 $I(\gamma_p, 0^\circ) = 0$ となる γ_p が存在するときとしないときがあり、それは $\chi_{zzz, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}$ によって決定されることがわかる。この角を偏光角の非線形ブリュースター角と呼ぶことにする。式2-16および式2-17から $\chi_{zzz, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}$ が必ず正であることから、局所場因子の影響を無視した時には、 $\epsilon_m(\omega) = \epsilon_m(2\omega)$ だとしたならば非線形ブリュースター角は最高でも 42° である。一般に、非線形ブリュースター角が 42° 以上であれば $\epsilon_m(\omega) \neq \epsilon_m(2\omega)$ であることがわかる。3章で用いたヘミシアニン単分子膜で $\epsilon_m(\omega) \neq \epsilon_m(2\omega)$ であることはKajikawaら[17]によって既に示されている。また、このシミュレーション結果から、たとえ、 $\chi_{zxz, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}$ が既知であっても単に反射光強度の比 $I(90^\circ, 0^\circ)/I(0^\circ, 0^\circ)$ を測定しただけでは、全ての場合において感受率テンソルの成分は決定できないことがわかる。なぜならば、図2-3(b)~(d)において $I(90^\circ, 0^\circ)/I(0^\circ, 0^\circ)$ では値によっては $\chi_{zzz, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}$ が一意的に決らない領域が存在するからである。

2-3 分布関数と χ

分子の平均傾き角を求めるときに、多くの場合には分布関数として δ -関数を仮定する。すると、式2-16の $\langle \rangle$ はそのまま取れて計算は容易である。このような棒状分子

で Θ の分布関数として δ -関数を仮定して局所場因子を無視したときの Θ と χ_{zzz} および χ_{zxx} ($=\chi_{zxx}$)の関係をシミュレートしたのがそれぞれ図2-4(a)と(b)である。また、 Θ と χ_{zzz}/χ_{zxx} の関係は図2-4(c)のようになる。

つぎに、 Θ の分布関数としてガウス関数を仮定すると式2-16は式2-22のようになる。

$$\begin{aligned}\chi_{zzz} &= N_S L_Z(2\omega) L_Z^2(\omega) \left(\frac{\int_0^{\pi/2} \cos^3 \Theta \cdot g(\Theta, \sigma(\Theta), \Theta_0) d\Theta}{\int_0^{\pi/2} g(\Theta, \sigma(\Theta), \Theta_0) d\Theta} \right) \beta_{\xi\xi\xi} \\ \chi_{zxx} = \chi_{zyy} &= \frac{1}{2} N_S L_Z(2\omega) L_Z^2(\omega) \left(\frac{\int_0^{\pi/2} \cos \Theta \sin^2 \Theta \cdot g(\Theta, \sigma(\Theta), \Theta_0) d\Theta}{\int_0^{\pi/2} g(\Theta, \sigma(\Theta), \Theta_0) d\Theta} \right) \beta_{\xi\xi\xi} \\ \chi_{xzx} = \chi_{yzy} &= \frac{1}{2} N_S L_X(2\omega) L_Z(\omega) L_X(\omega) \left(\frac{\int_0^{\pi/2} \cos \Theta \sin^2 \Theta \cdot g(\Theta, \sigma(\Theta), \Theta_0) d\Theta}{\int_0^{\pi/2} g(\Theta, \sigma(\Theta), \Theta_0) d\Theta} \right) \beta_{\xi\xi\xi}\end{aligned}\quad (2-22)$$

ただし、

$$g(\Theta, \sigma(\Theta), \Theta_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma(\Theta)}} \exp \left(-\frac{(\Theta - \Theta_0)^2}{2\sigma(\Theta)} \right)$$

である。 Θ_0 は、分布の中心で $\sigma(\Theta)$ は分散を表わす。局所場因子を無視したときの Θ およびその分散 $\sigma(\Theta)$ と χ_{zzz}/χ_{zxx} の関係を3次元グラフに示したのが図2-5であり、分散 $\sigma(\Theta)$ が 10° , 20° , 30° , 40° の時の Θ と χ_{zzz}/χ_{zxx} の関係を示したのが図2-6(a)~(d)である。 $\sigma(\Theta)=0^\circ$ は分布関数として δ -関数を用いることに相当する。これらを比較する

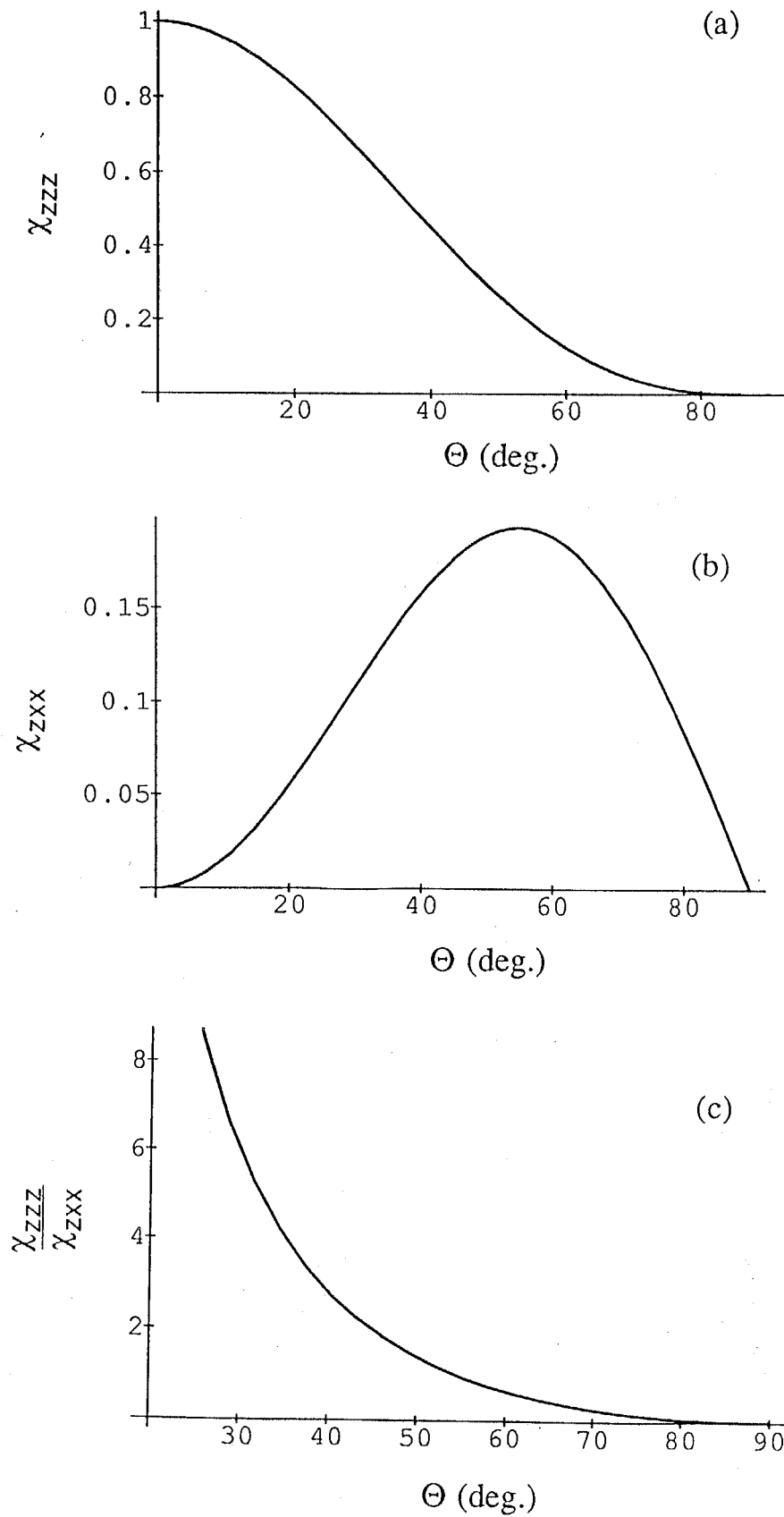


図2-4 Θ の分布を δ -関数とした時の Θ と χ_{zzz} 、 χ_{zxx} 、 χ_{zzz}/χ_{zxx} の関係をそれぞれ(a)、(b)、(c)に示した。式2-16のカッコ内を計算したものであるから、(a)、(b)の縦軸の値に分子数と2次の分子感受率をかけると2次の表面感受率になる。

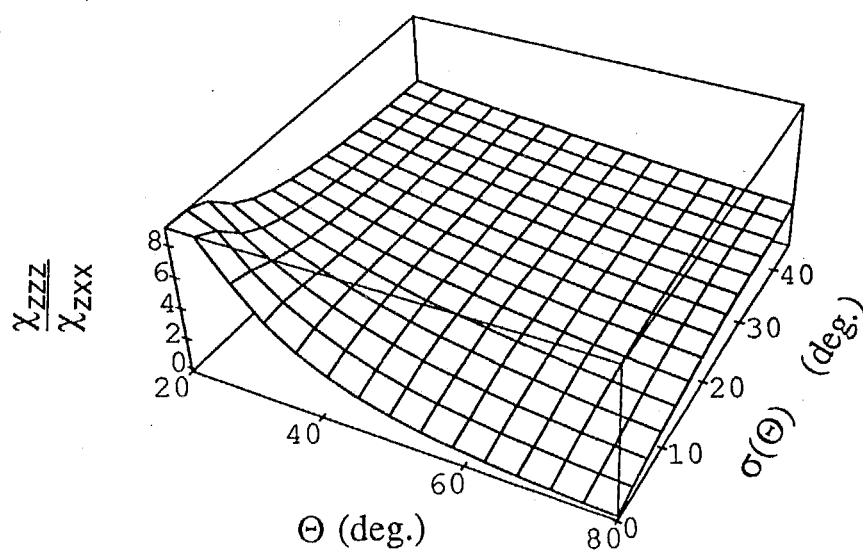


図2-5 Θ の分布関数としてガウス関数を仮定した時の Θ の分散 $\sigma(\Theta)$ および Θ と χ_{zzz}/χ_{zzx} の関係。シミュレーションを行った結果は3次元グラフにした。

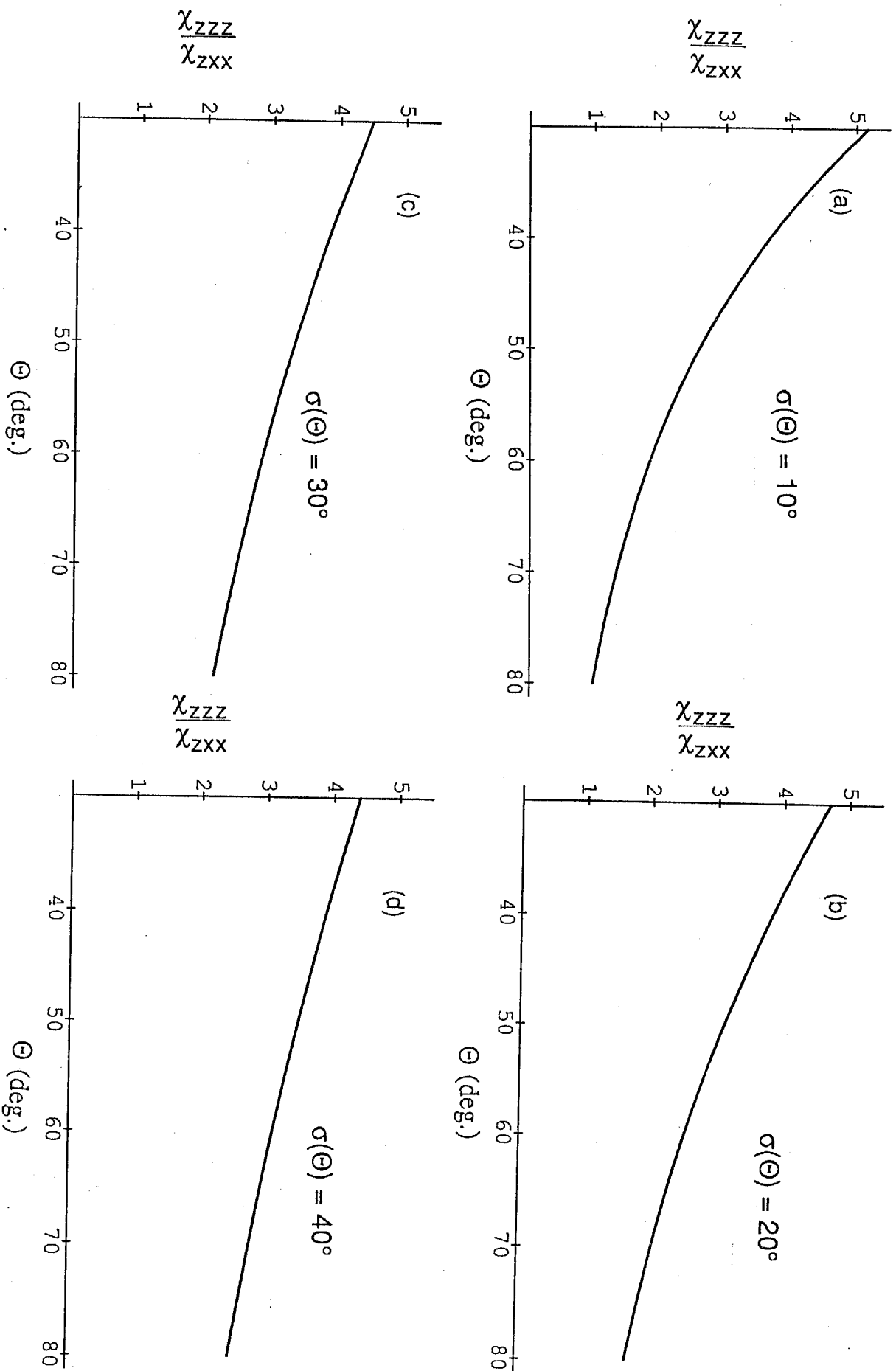


図2-6 Θ の分布にガウス分布を仮定し、分散 $\sigma(\Theta)$ をいくつかの値で変化させたときの Θ と χ_{zzz}/χ_{zxx} の関係(a)~(d)、および、いくつかの Θ で $\sigma(\Theta)$ を変化させたときの $\sigma(\Theta)$ と χ_{zzz}/χ_{zxx} の関係(e)~(g)。

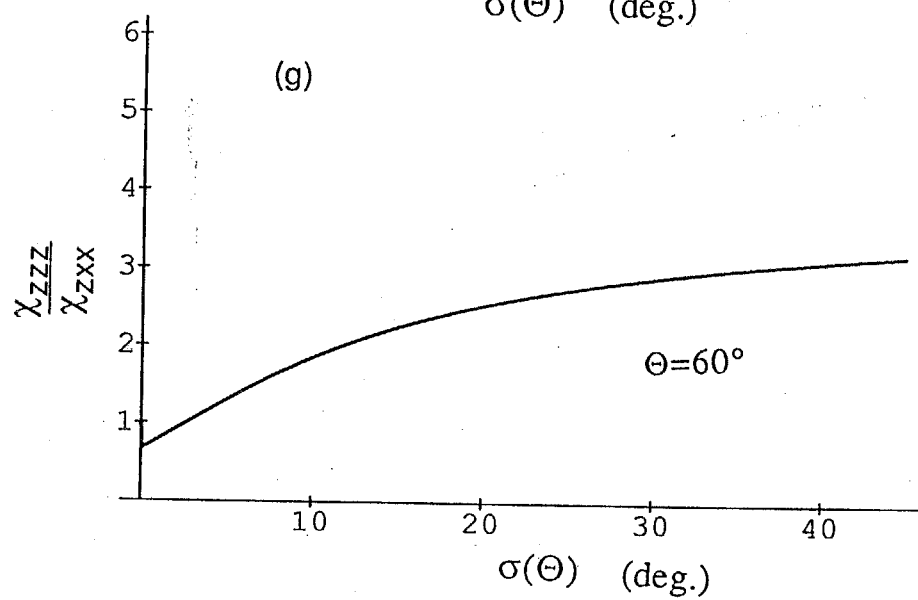
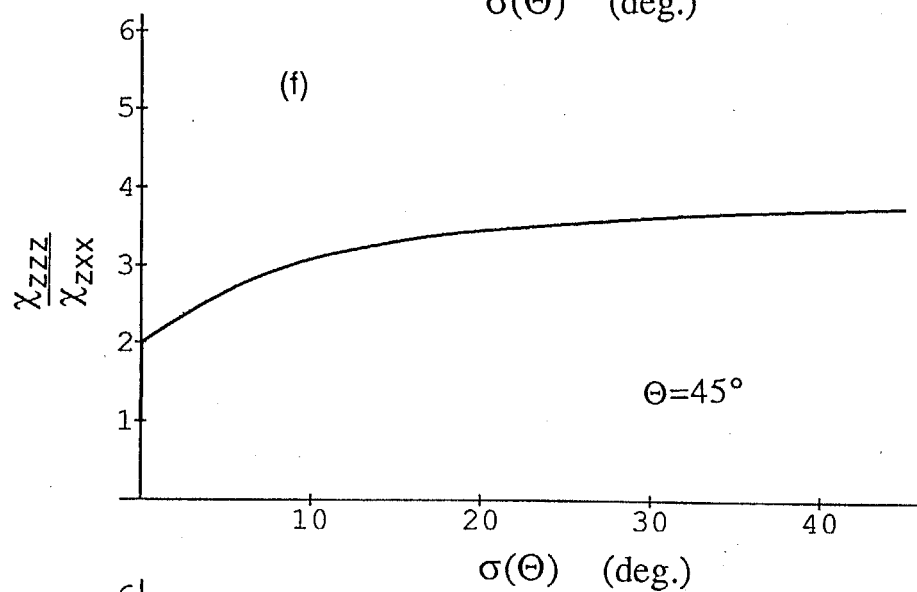
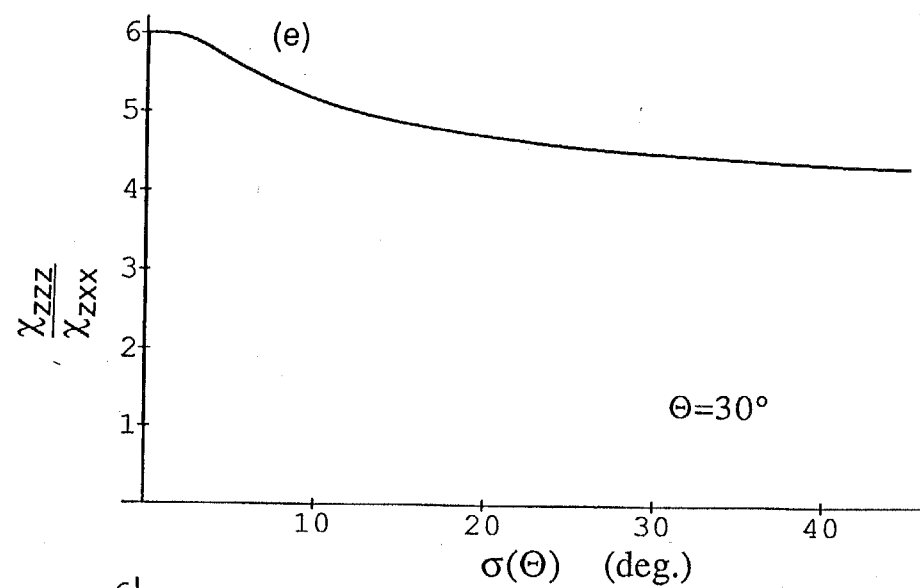


図2-6 続き

と、分布関数としてガウス関数を仮定した場合、分散が 10° であったとして、もとの関係はガウス関数を仮定したときのそれに比べてかなり異なる。このことは、感受率と微視的な構造の関係を定量的に考察する際の問題である。次に、 $\Theta=30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ に対して χ_{zzz}/χ_{zxx} を分散 $\sigma(\Theta)$ の関数としてプロットしたのがそれぞれ図2-6 (e) ~ (g)である。 $\Theta=30^\circ$ の時には、 χ_{zzz}/χ_{zxx} は、分散 $\sigma(\Theta)$ にあまり影響されない。しかし、 Θ が大きくなると χ_{zzz}/χ_{zxx} は、分散 $\sigma(\Theta)$ に大きく影響されるようになることがわかる。

2-4 基板に累積した $C_{\infty v}$ の対称性を持つ分子超薄膜のSHGの計算

基板上に累積した $C_{\infty v}$ 単分子膜を様々な光学配置に置いたときのSHGの解析について述べる。2-2で論じた水面上の単分子膜の場合には1つの界面での反射を議論すれば十分であった。しかし、基板上の累積膜のSHGを測定する場合には反射や透過、そして非線形媒質が表面にある場合の他に裏から基本光を入射した場合など数々の組み合わせがある。これらの界面における反射定数などすべてを考慮した計算を行ない、各場合におけるSH光強度のシミュレーションを行なった。

考えられる各光学配置を図2-7に示す。平行で入射光のスポットの大きさに比べて十分厚いガラス板に片面だけ単分子膜を累積した系を考える。単分子が累積してある面を表面と呼ぶことにする。(a)は表面から基本光を入射してその反射光を観測した場合、(b)は、表面から基本光を入射してその透過光を観測した場合、(c)は、裏面から基本光を入射してその反射光を観測した場合、そして(d)は、裏面から基本光を入射してその透過光を観測した場合である。(a)の場合には、2-1でのべた式2-10を用いて考えればよい。(a)~(d)でもっとも簡素な光学系であるため、 χ の絶対値がもっとも正確に求められる光学配置といえる。実際の実験で得られるSH光の強度の理論値は以下のような式で表される。

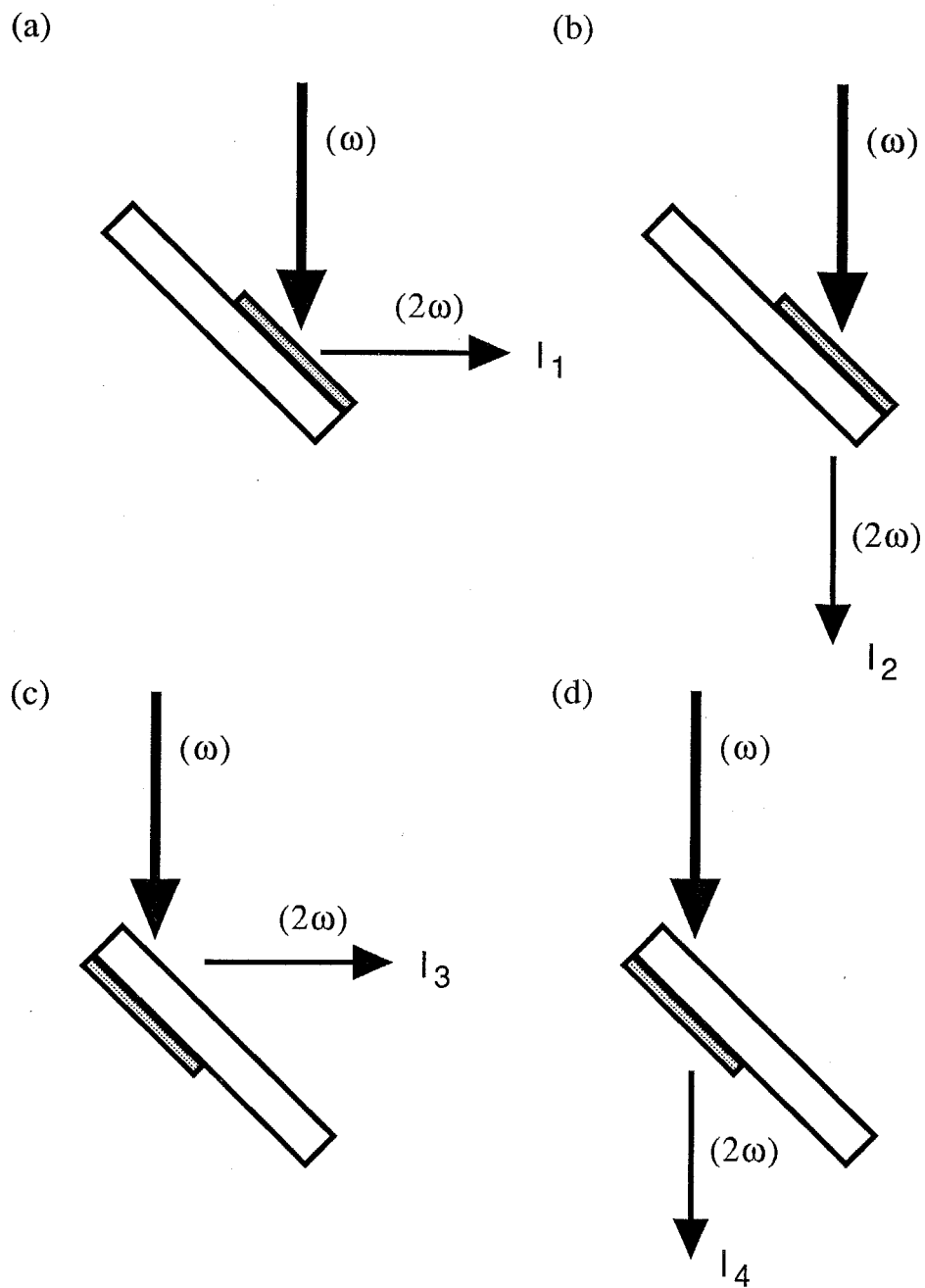


図2-7 基板上に累積した単分子膜のSHGを測定するときの各光学配置

(a)の場合には,

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_1(\omega) &= \tilde{\mathbf{F}}_{2,m,1}(\omega) \hat{\mathbf{e}}_1(\omega) \\ \mathbf{e}_1(2\omega) &= \tilde{\mathbf{F}}_{2,m,1}(2\omega) \hat{\mathbf{e}}_1(2\omega) \end{aligned}$$

として,

$$I_1(2\omega) = c_1 \left| \mathbf{e}_1(2\omega) \chi : \mathbf{e}_1(\omega) \mathbf{e}_1(\omega) \right|^2 I_1(\omega)^2 \quad (2-23)$$

である。(b)の場合には,

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_1(\omega) &= \tilde{\mathbf{F}}_{2,m,1}(\omega) \hat{\mathbf{e}}_1(\omega) \\ \mathbf{e}_1(2\omega) &= \tilde{\mathbf{T}}_{12}(2\omega) \tilde{\mathbf{G}}_{2,m,1}(2\omega) \hat{\mathbf{e}}_1(2\omega) \end{aligned}$$

として,

$$I_2(2\omega) = c_2 \left| \mathbf{e}_1(2\omega) \chi : \mathbf{e}_1(\omega) \mathbf{e}_1(\omega) \right|^2 I_1(\omega)^2 \quad (2-24)$$

である。(c)の場合には

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_1(\omega) &= \tilde{\mathbf{F}}_{1,m,2}(\omega) \tilde{\mathbf{T}}_{21}(\omega) \hat{\mathbf{e}}_1(\omega) \\ \mathbf{e}_1(2\omega) &= \tilde{\mathbf{T}}_{12}(2\omega) \tilde{\mathbf{F}}_{1,m,2}(2\omega) \hat{\mathbf{e}}_1(2\omega) \end{aligned}$$

として,

$$I_3(2\omega) = c_2 \left| \mathbf{e}_1(2\omega) \chi : \mathbf{e}_1(\omega) \mathbf{e}_1(\omega) \right|^2 I_1(\omega)^2 \quad (2-25)$$

である。(d)の場合には

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_1(\omega) &= \tilde{\mathbf{F}}_{1,m,2}(\omega) \tilde{\mathbf{T}}_{21}(\omega) \hat{\mathbf{e}}_1(\omega) \\ \mathbf{e}_1(2\omega) &= \tilde{\mathbf{G}}_{1,m,2}(2\omega) \hat{\mathbf{e}}_1(2\omega) \end{aligned}$$

として,

$$I_4(2\omega) = c_1 \left| \mathbf{e}_1(2\omega) \chi : \mathbf{e}_1(\omega) \mathbf{e}_1(\omega) \right|^2 I_1(\omega)^2 \quad (2-26)$$

となる。 c_1 , c_2 は式2-11, 式2-14のものをを用いる。

これらをシミュレートした結果について述べよう。2-2で論じたように棒状の分子がある角度 Θ で表面法線から傾き, その傾く方向がランダムで $C_{\infty v}$ の対称性を持っている単分子膜を考えよう。分子の傾き角 Θ の分布が δ -関数であるとして, SH光強度を入射角 $\theta_1(\omega)$ と Θ の関数として3次元プロットしたのが図2-8である。図2-8(a)

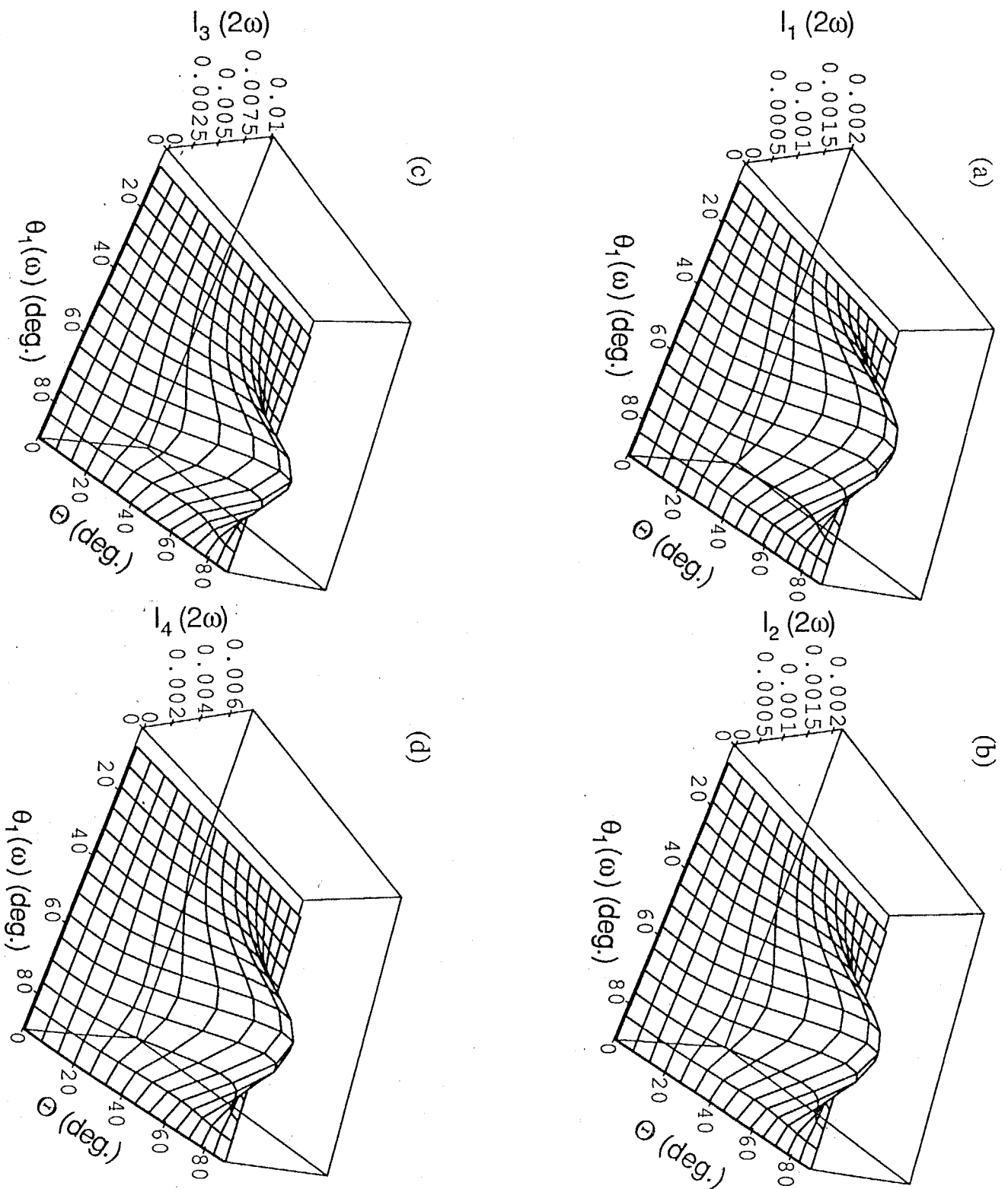


図2-8 図2-7で示した光学配置(I)~(IV)におけるSH光強度を入射角 $\theta_1(\omega)$ と分子の傾き角 Θ について計算し3次元グラフにして示したもの。但し、分子の傾きの分布は δ -関数を仮定した。(a)~(d)はそれぞれ光学配置(I)~(IV)におけるs-偏光入射によるp-偏光のSHG、 I^{pp} の結果で、(e)~(h)はそれぞれ光学配置(I)~(IV)におけるp-偏光入射によるp-偏光のSHG、 I^{pp} の結果である。ここで $\epsilon_1(\omega)=\epsilon_1(2\omega)=1.0$ 、 $\epsilon_2(\omega)=1.988$ 、 $\epsilon_2(2\omega)=2.103$ 、 $\epsilon_m(\omega)=2.25$ 、 $\epsilon_m(2\omega)=2.72$ とおいた。

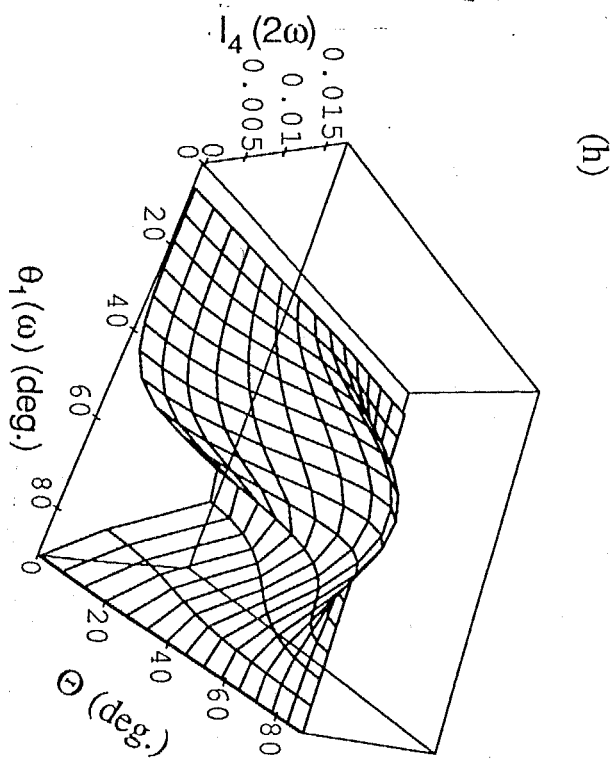
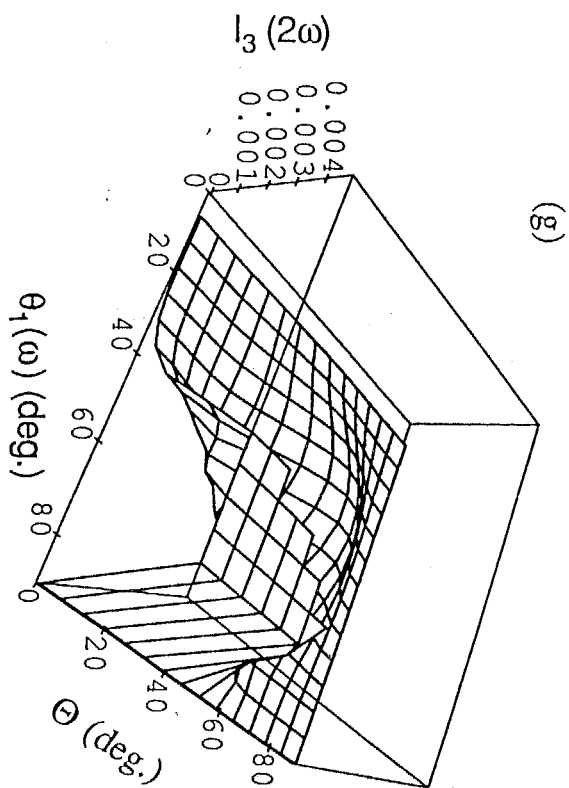
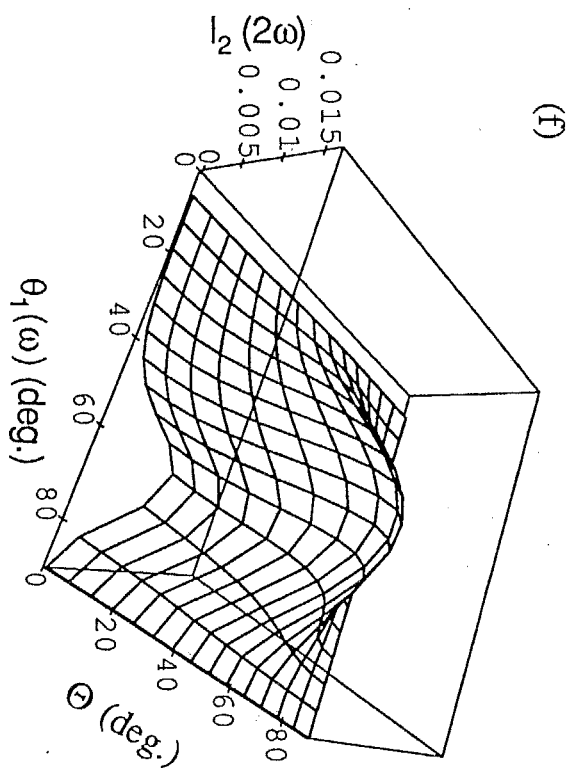
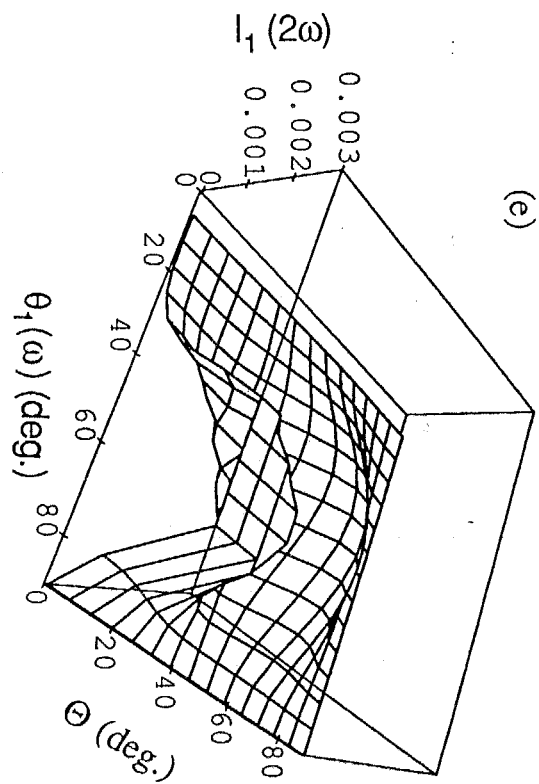


図2-8 続き

～(d)は、p-偏光の基本光によって発生したp-偏光のS H光の強度をそれぞれ光学配置(1)から(4)で観測したときの結果である。また、図2-8(e)～(h)は、s-偏光の基本光によって発生したp-偏光のS H光の強度をそれぞれ光学配置(1)から(4)で観測したときの結果である。これだけでは、細かい関係が解かりにくいので、 $\Theta=30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ と変化させたときの各ジオメトリにおけるp-偏光の基本光によって発生したp-偏光のS H光強度の関係を入射角に対してプロットしたのがそれぞれ図2-9(a)～(c)である。s-偏光の基本光によって発生したp-偏光のS H光強度の相対的な関係は Θ によらないので、 $\Theta=45^\circ$ で代表させその結果をシミュレートした結果を図2-9(d)に示す。s-偏光の基本光によって発生したp-偏光のS H光では、裏側から励起した時のS H光強度の方が空気側から励起したときよりも明らかに大きくなるのに対し、p-偏光の基本光によって発生した透過方向へのp-偏光のS H光強度は、表面励起、裏面励起のいずれの場合もほとんど変わらない。実際の実験で得られたS H光の強度を図2-9(d)にその理論値と共に示す。理論計算で求められた値と実験値がほぼ一致していることが分かる。

$n_2(\omega)^{\#1}$ の関数としてs-偏光の基本光によって発生したp-偏光のS H光について $I_3^{sp}/I_1^{sp}, I_4^{sp}/I_2^{sp}$ ^{#2}を計算した結果を図2-10に示した。これによると、透過では $n_2(\omega)$ の増加に伴って裏側から励起した時のS H光の高揚が単調増加するのに対して反射では $n_2(\omega)=2$ 程度でそれは飽和する。

次にフレネル係数や多重反射を考慮しない射影モデルの妥当性について検討した。図2-11(a)～(d)は、反射および透過の I^{pp}/I^{sp} を χ_{zzz}/χ_{zxx} に対してプロットしたもので、図2-11(e)～(h)は、分子の傾き角 Θ に関して I^{pp}/I^{sp} をプロットしたものである。これによると、射影モデルでは相対的な位置関係は正しいが絶対値に関してはかなり疑問であることがかる。

#1: $n_2(\omega) = \sqrt{\epsilon_2(\omega)}$

#2: I^{sp} はs-偏光入射によるS H光のp-偏光成分の強度を表す。

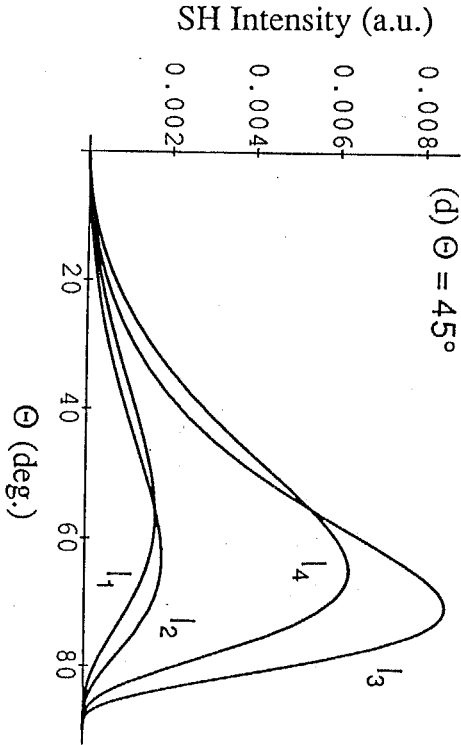
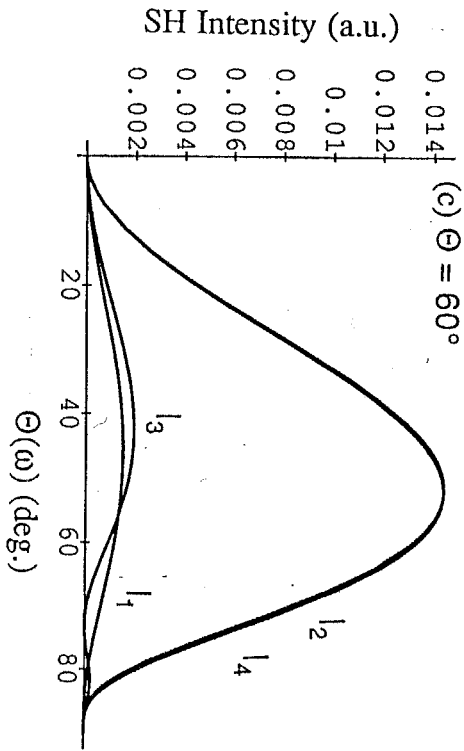
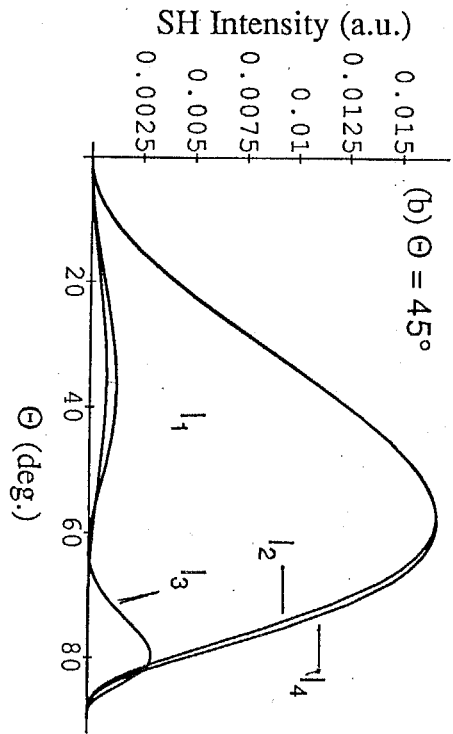
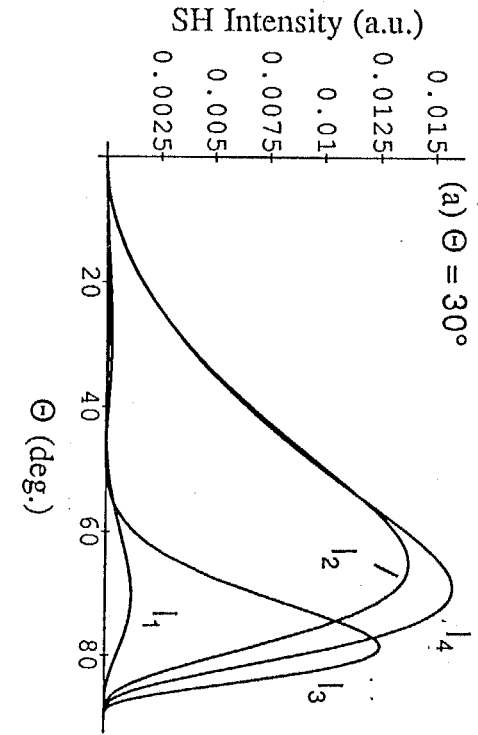


図2-9 分子の傾き角 Θ が(a) $\Theta=30^\circ$ 、(b) $\Theta=45^\circ$ 、(c) $\Theta=60^\circ$ のときの、図2-7での光学配置(I)~(IV)におけるp-偏光入射によるp-偏光のSH光強度 I^p を入射角 $\theta_1(\omega)$ の関数として示したものである。また、(d)は $\Theta=45^\circ$ でのs-偏光入射によるp-偏光のSH光強度 I^p を同様に入射角 $\theta_1(\omega)$ の関数として示したものである。SH光強度は任意単位であるが相互の関係は正しい。ここで $\epsilon_1(\omega)=\epsilon_1(2\omega)=1.0$ 、 $\epsilon_2(\omega)=1.988$ 、 $\epsilon_2(2\omega)=2.103$ 、 $\epsilon_\infty(\omega)=2.25$ 、 $\epsilon_\infty(2\omega)=2.72$ とおいた。また、(e)は実験値とシミュレーションの結果の関係である。(e)ではシミュレーションに用いた変数はここで $\epsilon_1(\omega)=\epsilon_1(2\omega)=1.0$ 、 $\epsilon_2(\omega)=1.988$ 、 $\epsilon_2(2\omega)=2.103$ 、 $\epsilon_\infty(\omega)=2.17$ 、 $\epsilon_\infty(2\omega)=3.17$ である。この数値は第3章で求められた基板上のヘミシアンソーラキニン酸のものである。各強度は、 I_2^p を1として規格化してある。

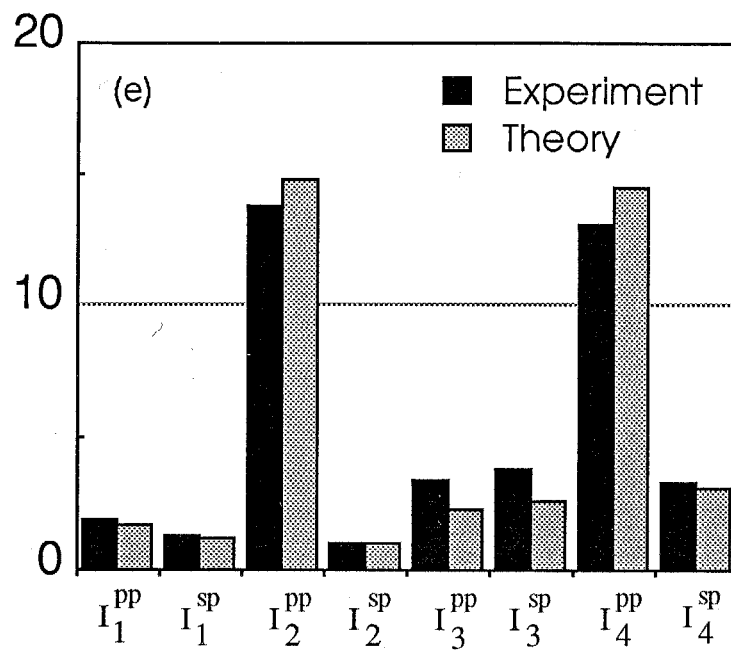


図2-9 続き

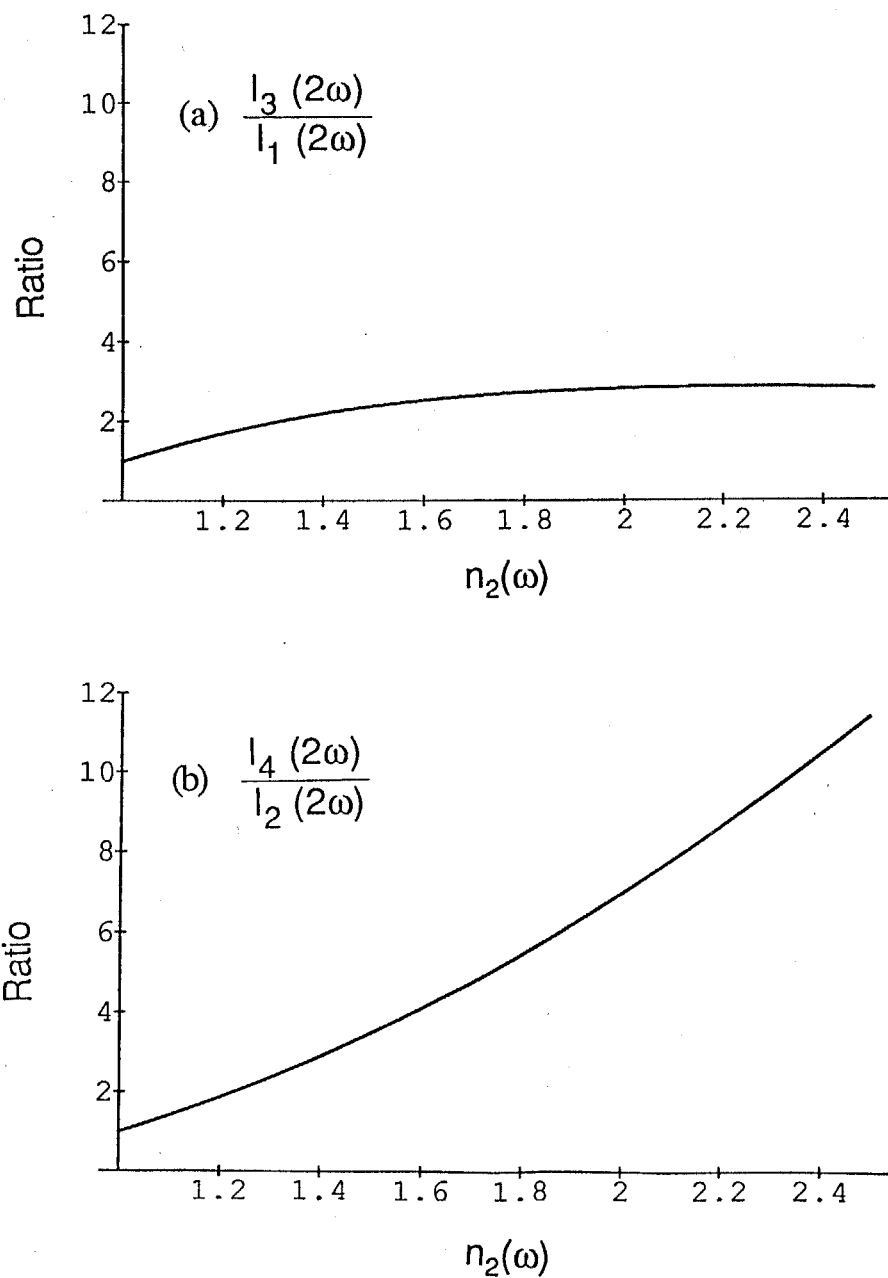


図2-10 s-偏光の基本光が表から、すなわち空気側入射したときのp-偏光のSH光強度とs-偏光の基本光が基板側から入射したときのp-偏光のSH光強度の比を基板の屈折率の関数として示した。ただし、入射角は $\theta_1(\omega)=45^\circ$ である。(a)、(b)はそれぞれ反射および透過のSHGについての比である。各光学配置については図2-7を参照のこと。また、変数としては $\epsilon_1(\omega)=\epsilon_1(2\omega)=1.0$ 、 $\epsilon_2(\omega)=\epsilon_2(2\omega)$ 、 $\epsilon_m(\omega)=2.25$ 、 $\epsilon_m(2\omega)=2.72$ を用いた。

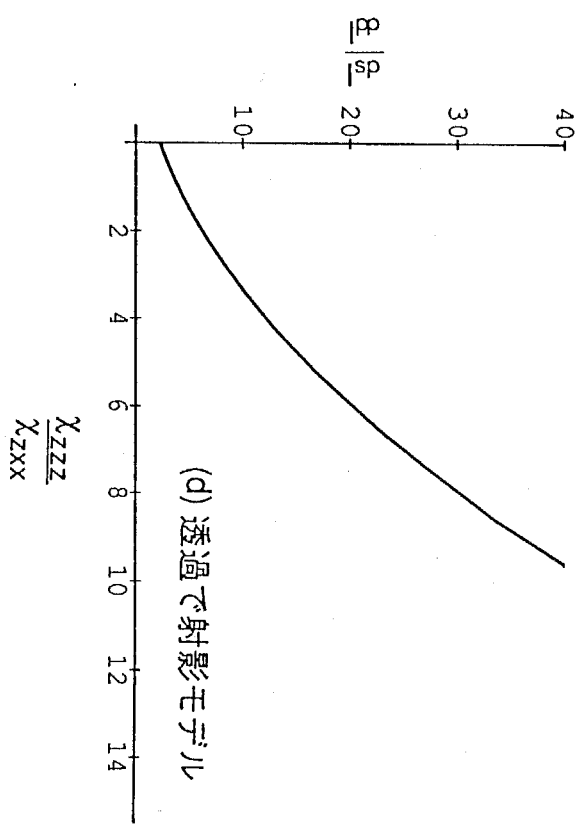
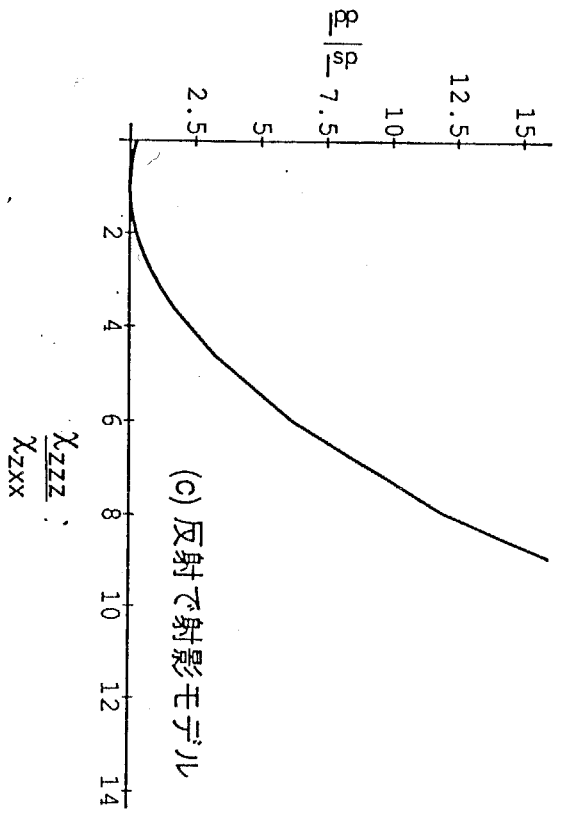
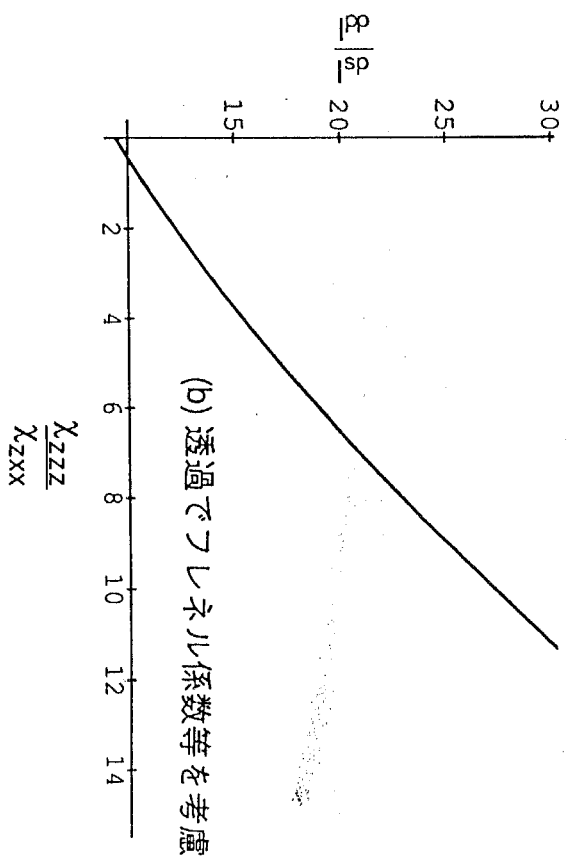
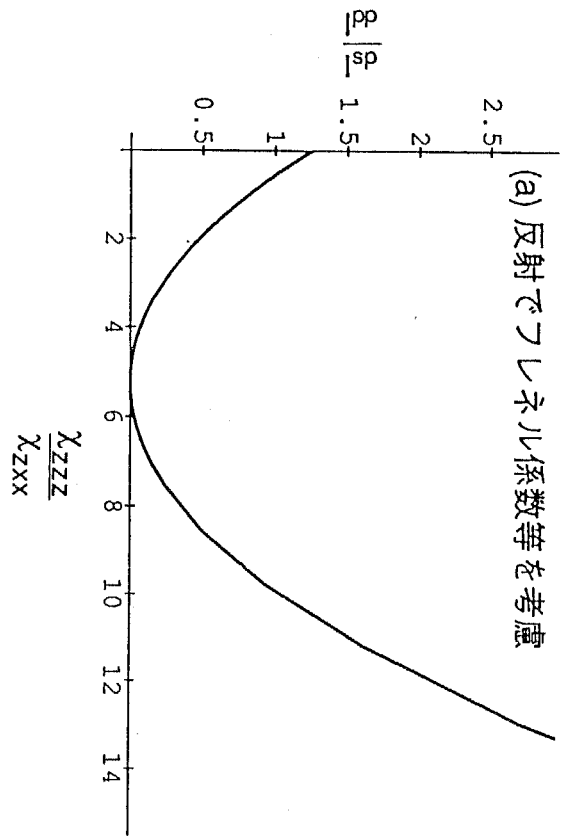


図2-11 入射角が $\theta_i(\omega)=45^\circ$ における、フレネル係数等を考慮したときとそれを考慮しないとき(射影モデル)の違いを χ_{zzz}/χ_{zxx} と I^{PP}/I^{SP} の関係のグラフとして示した。(a)、(b)は、それぞれ、フレネル係数等を考慮した時の反射および透過のSH光の χ_{zzz}/χ_{zxx} と I^{PP}/I^{SP} の関係で、(c)、(d)は、それぞれ、射影モデルでの反射および透過のSH光の χ_{zzz}/χ_{zxx} と I^{PP}/I^{SP} の関係である。同様に I^{PP}/I^{SP} の θ 依存性についても調べた。(e)～(h)はそれぞれ(a)～(d)に対応する。ただし、 θ の分布は δ -関数とした。

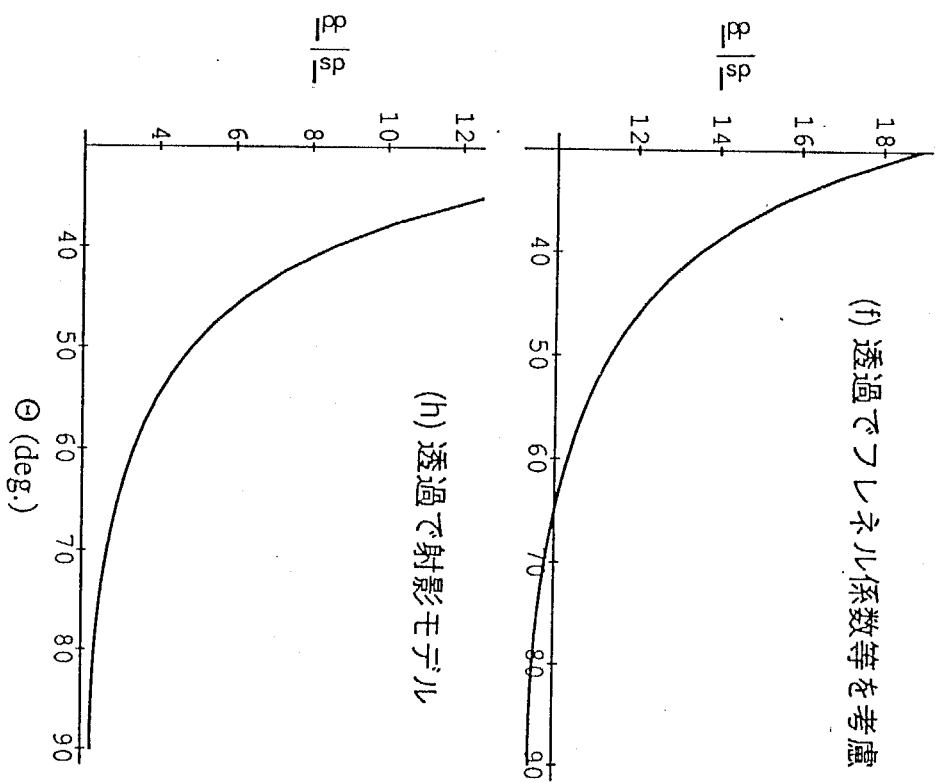
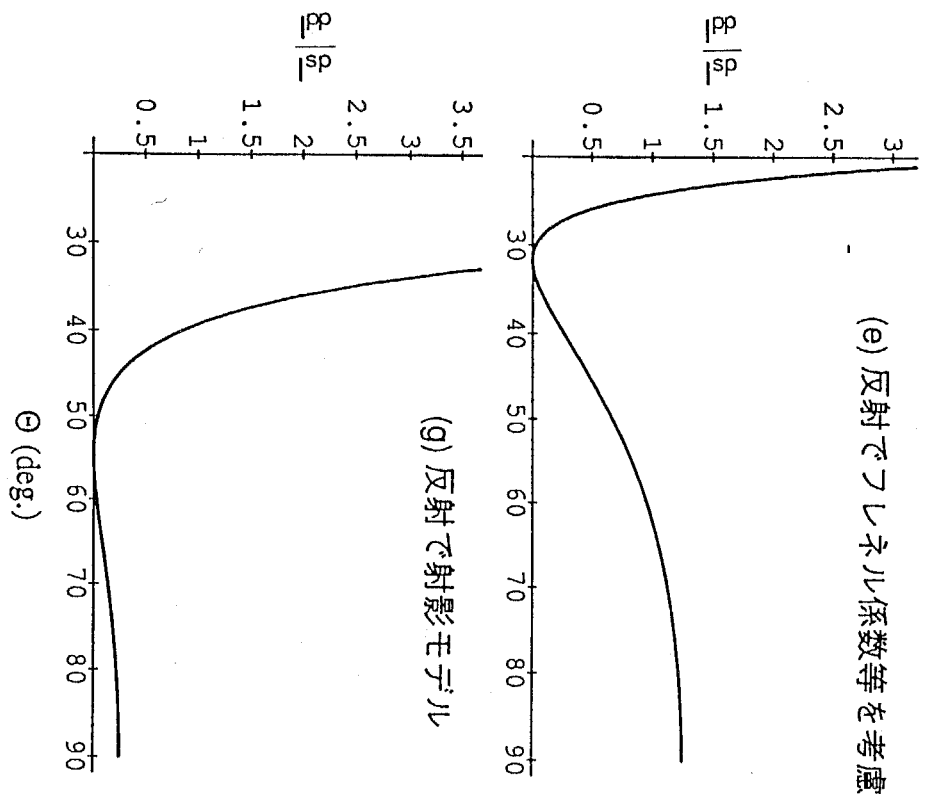


図2-11 続き

2-5 C_{2v} の対称性を持つ分子超薄膜のSHGの計算

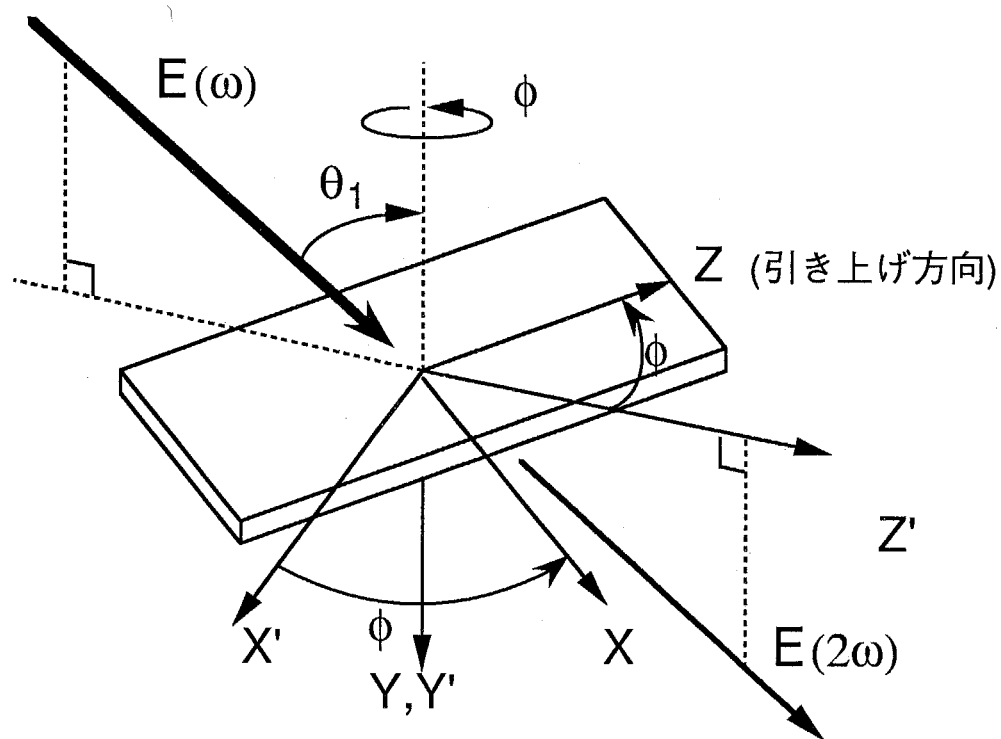
表面内に回転軸を持つ C_{2v} の対称性を持った単分子膜のSHGに関してシミュレーションを行った結果について考える。この系は、面内電場配向ポリマーや表面内で回転中心を欠くような単分子膜に適用できる。これらの系は厳密には界面の特殊性から表面法線方向に反転中心を持たないので C_s であるが、面内の非線形感受率成分が非常に大きい場合には C_{2v} の対称性を持った系として扱うことはよい近似となる。回転軸 z を表面内に持ち、鏡面を表面に平行な面と面の法線と z 軸を含む面に持つ C_{2v} の対称性を持つ系は、表面法線方向を y 軸としたときに

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{xzx} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{yyz} & 0 & 0 \\ \chi_{zxx} & \chi_{zyy} & \chi_{zzz} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2-27)$$

のような非線形感受率テンソルを持つ。このテンソルは、 χ_{zzz} , $\chi_{zxx}=\chi_{xzx}$, $\chi_{zyy}=\chi_{yyz}$ という独立な3つの成分を持つ。図2-12のように座標系を定義する。これらは、光学系に固定されている (X',Y',Z') 、基板に固定した (X,Y,Z) 、そして、膜に固定した (x,y,z) の3種類の座標系からなる。座標系 (X',Y',Z') と座標系 (X,Y,Z) を結ぶ回転行列 $\tilde{U}(\phi)$ は通常、 X - Z 平面と X' - Z' 平面は同一平面上にあるため

$$\tilde{U}(\phi) = \begin{pmatrix} \cos \phi & 0 & \sin \phi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \phi & 0 & \cos \phi \end{pmatrix} \quad (2-28a)$$

のように表される。また、座標系 (X,Y,Z) と座標系 (x,y,z) を結ぶ回転行列 $\tilde{V}(\varphi)$ は通常、 X - Z 平面と x - z 平面は同一平面上にあるため、



(b)

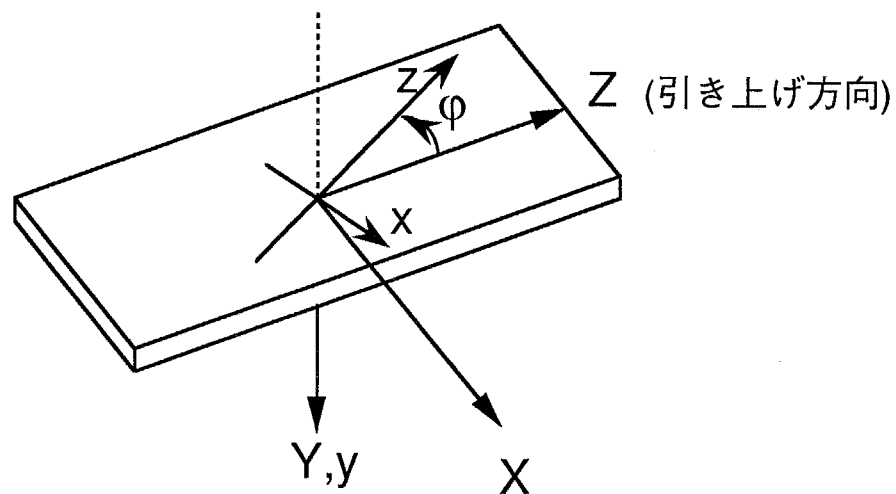


図2-12 光学配置および座標系. 光学系に固定された座標系(X', Y', Z')が、まず定義される. 入射平面を $Y'-Z'$ 平面とする. また、試料面内に Z' 軸を置くものとし、面法線を Y' 軸に平行にとる. 次に試料に固定された座標系として(X, Y, Z)軸をとる. 引き上げ方向を Z 軸とする. また、試料法線として Y 軸をとる. Z 軸と Z' 軸のなす角を ϕ とする. 次に、単分子膜に固定された軸として(x, y, z)をとる. この軸のとり方は単分子膜によって異なるが、2-5で扱った光学配置および4章で扱ったような試料の場合、つまり面内に異方性を持つような試料の場合には回転軸を z 軸として $x-z$ 軸を単分子膜面内にとることとする. この時、 ϕ を Z 軸と z 軸のなす角として定義する.

$$\tilde{\mathbf{V}}(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & 0 & \sin \varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \varphi & 0 & \cos \varphi \end{pmatrix} \quad (2-28b)$$

のように表される．簡単のため，Zとzが一致した場合，例えば，Z方向に電場をかけた電場配向ポリマーの場合等，を仮定してシミュレーションを行なった． $\varphi=0^\circ$ で

$\tilde{\mathbf{V}}(\varphi)$ は単位行列となるから式の取り扱いが簡単になる．表面励起の場合の反射方向

および透過方向のSH光強度 $I^R(2\omega)$ ， $I^T(2\omega)$ は，2-1で用いた変数や行列を用いて

$$I^R(2\omega) = c_1 \left(\left[\tilde{\mathbf{V}}(\varphi) \tilde{\mathbf{U}}(\varphi) \tilde{\mathbf{F}}_{2,m,1}(2\omega) \hat{\mathbf{e}}_1(2\omega) \right] \chi : \left[\tilde{\mathbf{V}}(\varphi) \tilde{\mathbf{U}}(\varphi) \tilde{\mathbf{F}}_{2,m,1}(\omega) \hat{\mathbf{e}}_1(\omega) \right] \left[\tilde{\mathbf{V}}(\varphi) \tilde{\mathbf{U}}(\varphi) \tilde{\mathbf{F}}_{2,m,1}(\omega) \hat{\mathbf{e}}_1(\omega) \right]^2 I_1(\omega)^2 \right) \quad (2-29)$$

$$I^T(2\omega) = c_2 \left(\tilde{\mathbf{T}}_{1,2}(2\omega) \left[\tilde{\mathbf{V}}(\varphi) \tilde{\mathbf{U}}(\varphi) \tilde{\mathbf{G}}_{2,m,1}(2\omega) \hat{\mathbf{e}}_1(2\omega) \right] \chi : \left[\tilde{\mathbf{V}}(\varphi) \tilde{\mathbf{U}}(\varphi) \tilde{\mathbf{F}}_{2,m,1}(\omega) \hat{\mathbf{e}}_1(\omega) \right] \left[\tilde{\mathbf{V}}(\varphi) \tilde{\mathbf{U}}(\varphi) \tilde{\mathbf{F}}_{2,m,1}(\omega) \hat{\mathbf{e}}_1(\omega) \right]^2 I_1(\omega)^2 \right) \quad (2-30)$$

で表される．

シミュレーション結果を以下に示す． C_{2v} の場合3種類の独立な非線形感受率の全てを変化させてシミュレーションを行なうのは変数が多く現実的ではない．そこで， C_{2v} の特別な場合として図13のような $\chi_{zzx}=\chi_{zyy}$ の時，つまり回転軸が表面内にあって $C_{\infty v}$ の対称性を持つ場合についてシミュレーションを行った．図13のように分子の長軸方向に支配的な分子分極率を持った分子が回転軸に対して極角 Θ で傾いているような単分子膜について計算を行った． Θ が 0° から 10° ずつ変化していった時の各偏光の組み合わせでのSHG強度と回転角 θ の関係をプロットしたものが図2-14(a)～(r)である．このうち，入射角 $\theta_1(\omega)=45^\circ$ の時が図2-14(a)～(i)に対応し入射角 $\theta_1(\omega)=0^\circ$ の時が図2-14(j)～(r)に対応する．ただし，入射偏光がz軸と一致している時を $\varphi=0^\circ$ とした．また，簡単のため $\varphi=0^\circ$ としてzとZを一致させた．

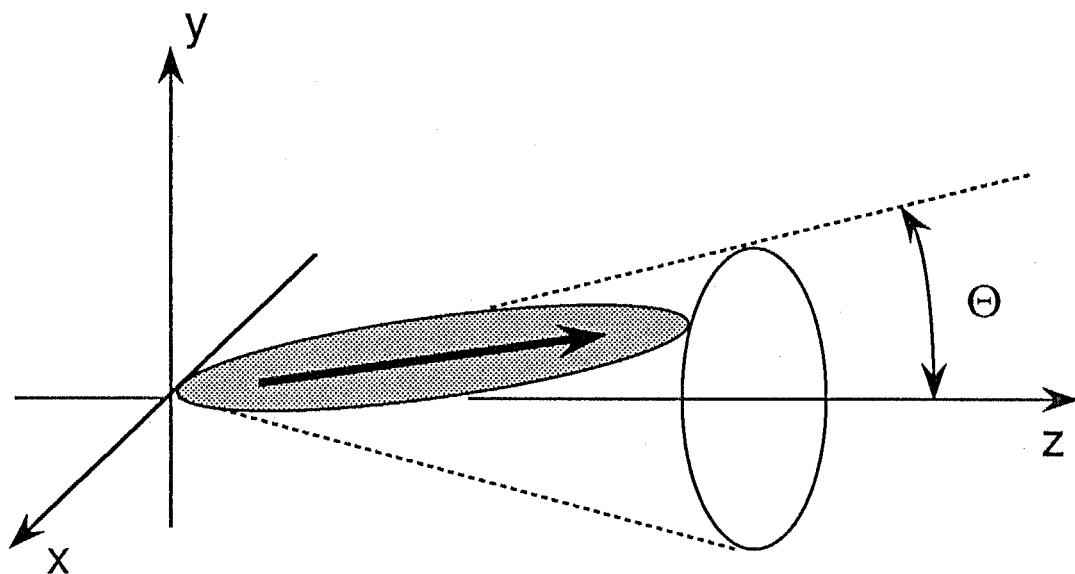
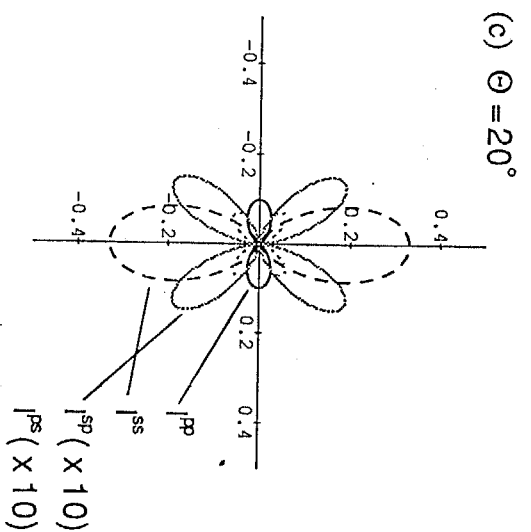
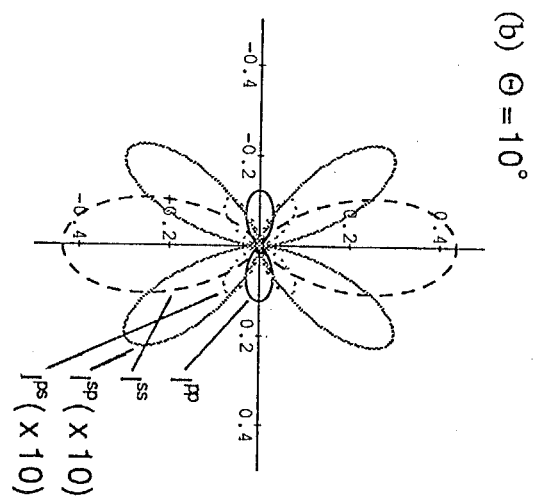
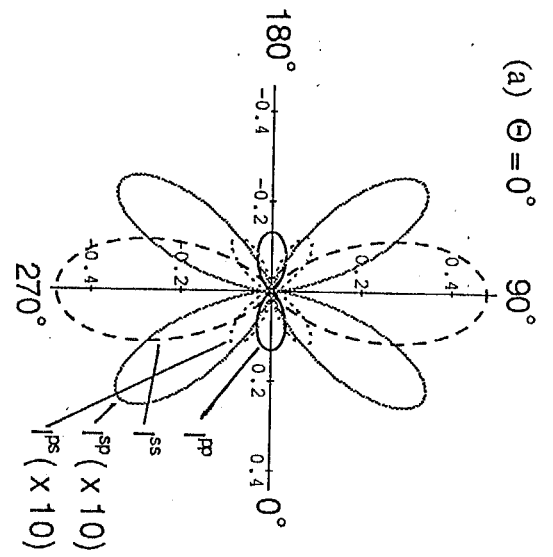


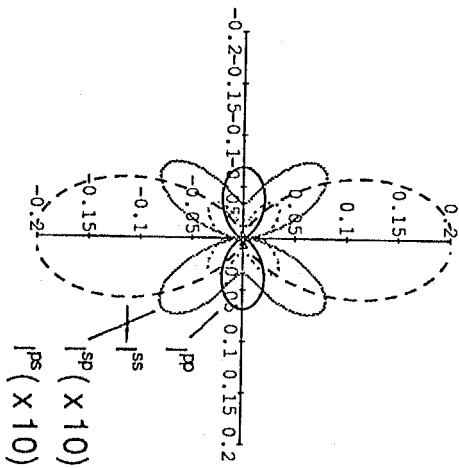
図2-13 シミュレーションで用いた分子と(x,y,z)座標系の関係。分子は非中心対称構造を持ち矢印の方向に支配的な2次の分子分極率 $\beta_{\xi\xi\xi}$ を持つとする。この分子がz軸方向に対して角度 Θ の極角で傾いてランダムな方位角で分布しているとする。すると系の対称性は $C_{\infty v}$ である。4章で議論した $C_{\infty v}$ の単分子膜との違いは、回転軸zが表面法線方向ではなく表面内にあることである。

表2-2 図2-13で仮定したジオメトリにおける， Θ と感受率成分の比の関係。

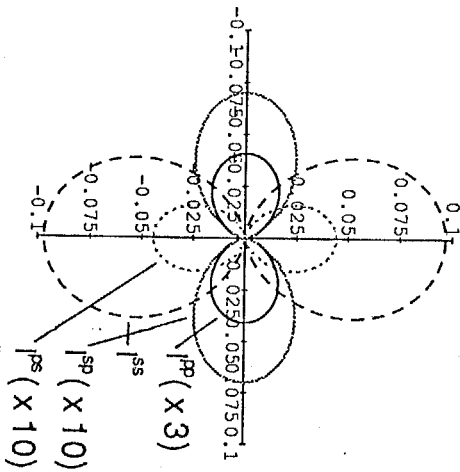
Θ (deg.)	χ_{zzz}	$\chi_{zxx} = \chi_{zyy}$	χ_{zzz} / χ_{zxx}
0	1	0	∞
10	0.95512	0.0148478	64.32
20	0.829769	0.0549616	15.10
30	0.649519	0.108253	6.00
40	0.449533	0.158256	2.84
50	0.265584	0.188602	1.408
60	0.125	0.1875	0.667
70	0.04	0.151006	0.2649
80	0.0052613	0.884206	0.0060



(d) $\Theta = 30^\circ$



(e) $\Theta = 40^\circ$



(f) $\Theta = 50^\circ$

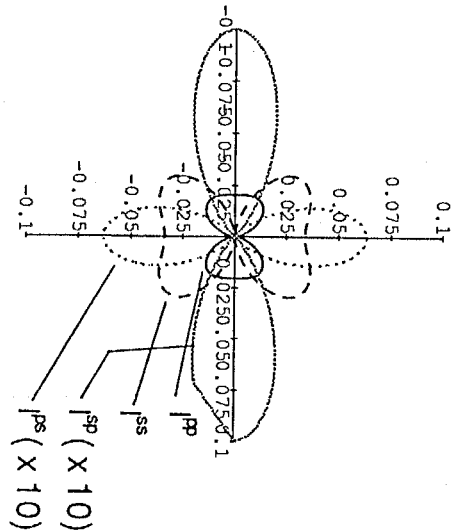


図2-14 表面面内に回転軸を持つ C_{2v} 単分子膜の回転角 ϕ に関するSH光のプロファイル。図2-13の Θ を 10° ずつ変化した時についてシミュレートした。また、SH光強度は原点からの距離としてプロットした。ここで、簡単のため $\phi=0^\circ$ としてz軸とZ軸を一致させた。(a)~(f)は、入射角 $\theta_1(\omega)=45^\circ$ の時のプロファイルで(i)~(f)は、入射角 $\theta_1(\omega)=0^\circ$ の時のプロファイルである。(a)~(f)では黒実線、黒破線、灰実線および灰点線はそれぞれ $|PP|$ 、 $|SS|$ 、 $|SP|$ 、 $|PS|$ に対応する。(i)~(f)では黒実線と黒破線はそれぞれ偏光子と検光子を平行または垂直にしたときのSH光のプロファイルである。また、SH光強度は任意単位だが相互の関係は正しい。

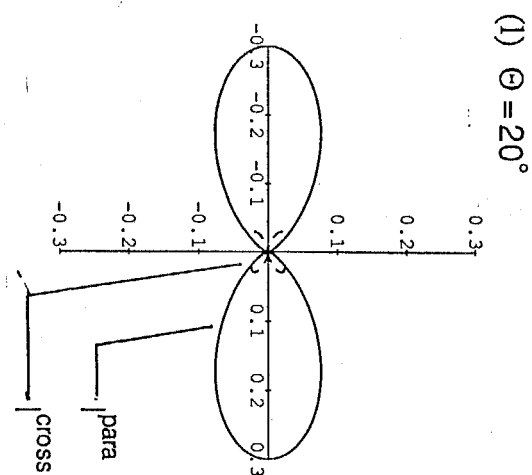
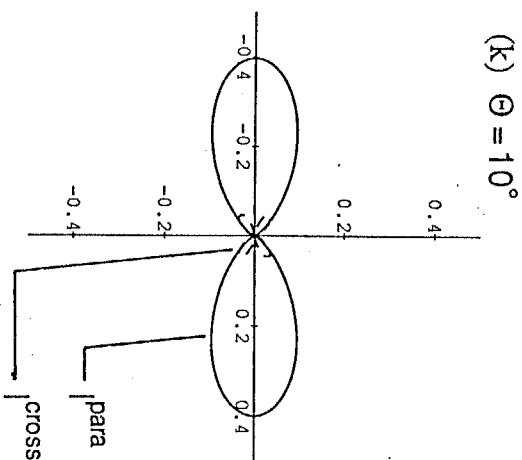
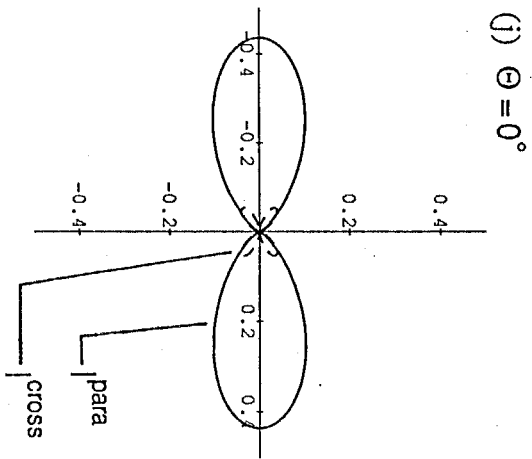
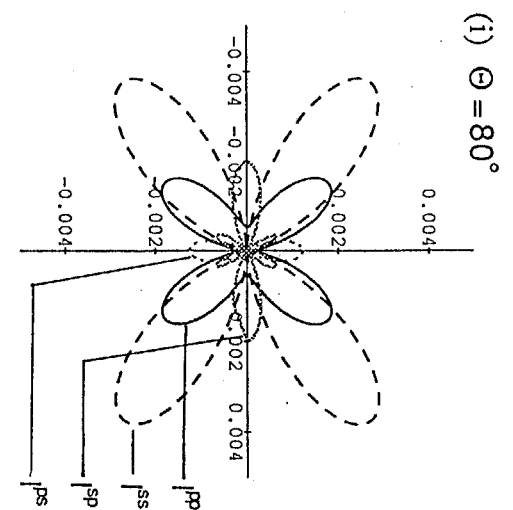
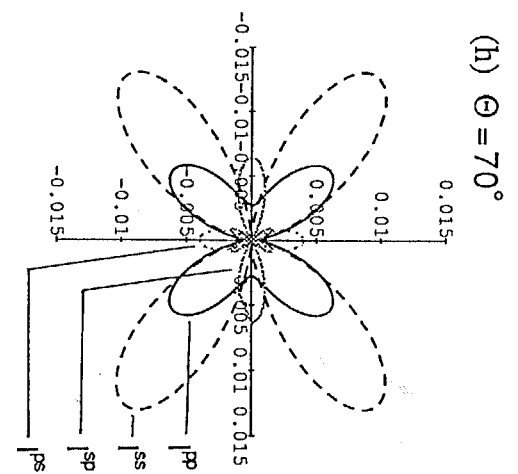
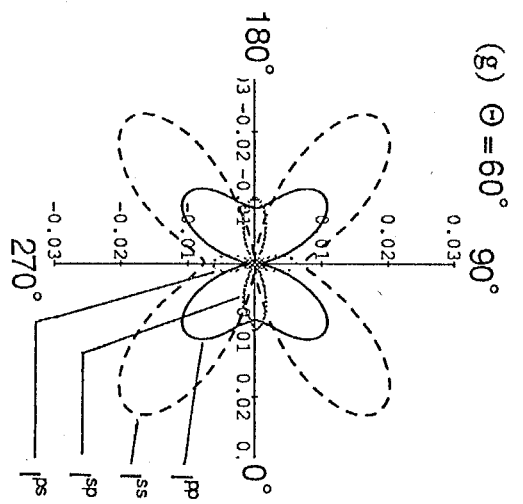


図2-14 続き

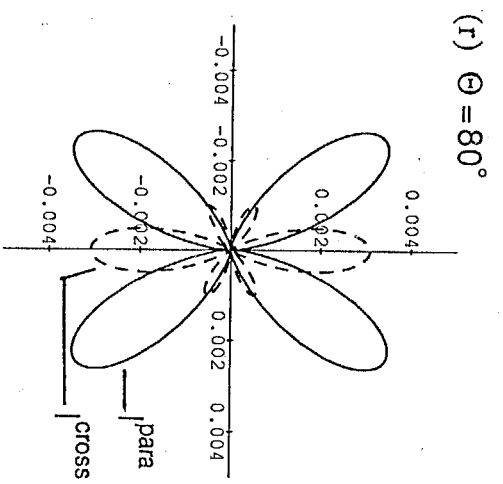
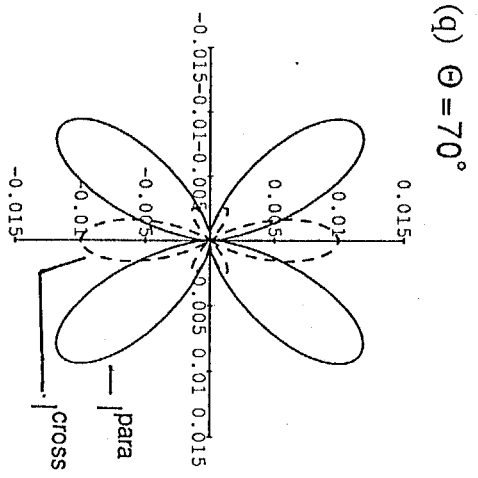
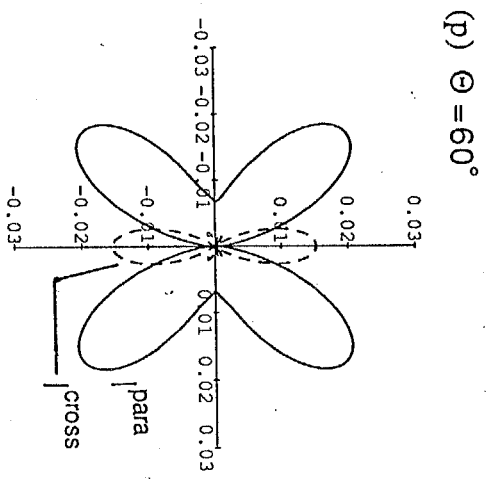
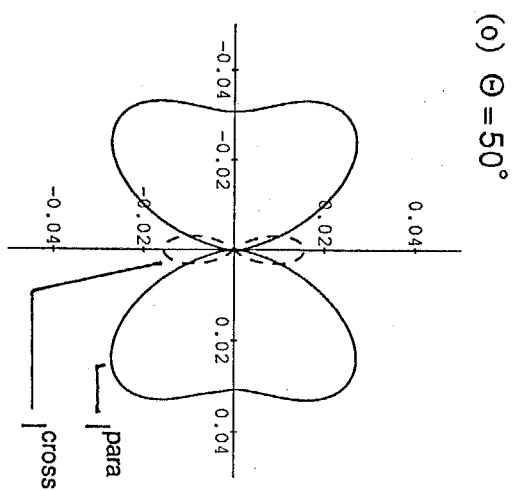
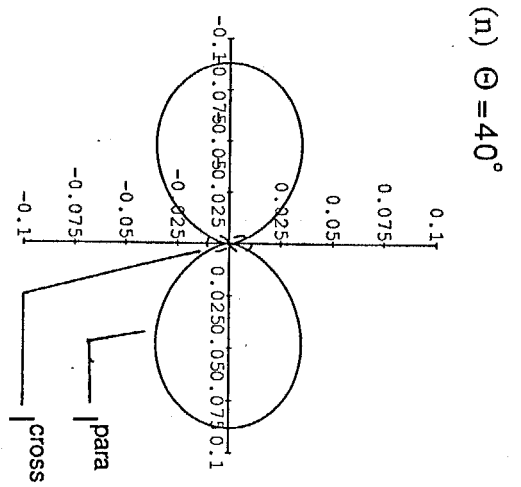
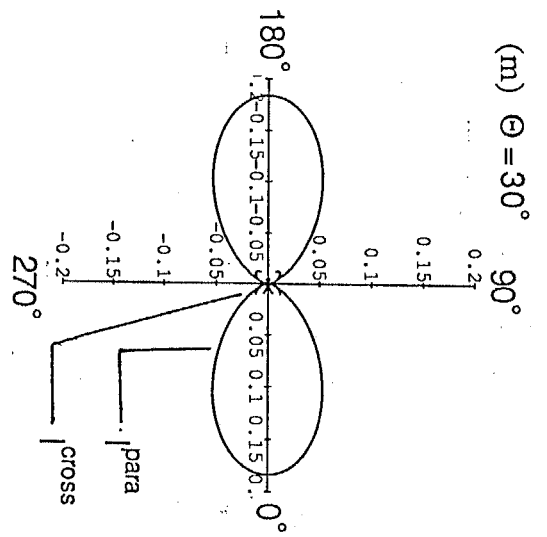


図2-14 続き

文献

1. N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, Benjamin, New York (1965).
2. Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1988)
3. D. J. Willams (ed.), *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, ACS Symp. Ser. No. 233, Washington (1983)
5. D. S. Chemla and J. Zyss (ed.), *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, Orland (1987)
6. A. Yariv: *Quantum Electronics* John Wiley and Sons (1989).
7. 加藤政雄, 中西八郎 編, "有機非線形光学材料", CMC R&D, (1985)
8. 梅垣真祐: 応用物理: **54** (1985) 137.
9. 小林孝嘉: 応用物理: **57** (1988) 174.
10. 竹添秀男: 電気情報通信学会誌: **74** (1991) 57.
11. 梶川浩太郎, 竹添秀男: 光学技術コンタクト **27** (1989) 405.
12. N. Bloembergen and P. S. Pershan: Phys. Rev. **138** (1962) 606.
13. B. Dick, A. Gierulski, G. Marowsky and G. A. Reider, Appl. Phys. B **38** (1985) 107.
14. P. Guyot-Sionnest, Y. R. Shen and T. F. Heinz, Appl. Phys. B **42** (1987) 237.
15. B. U. Felderhof and G. Marowsky, Appl. Phys. B **44** (1987) 11.
16. T. Z. Zhang C. H. Zhang and G. K. Wong: J. Opt. Soc. Am. B **7** (1990) 902.
17. K. Kajikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 1050.
18. K. Kajikawa, K. Kigata, H. Takezoe and A. Fukuda: Mol. Cryst. Liq. Cryst. **182A** (1990) 91.

第3章 ヘミシアニン単分子膜

3-1 緒言

LB膜の非線形光学への応用を目的として非線形分子分極率の大きな両親媒性の分子が数多く合成された。中でもヘミシアニン単分子膜を用いたSHGの実験が数多く行なわれてきた。なぜならば、ヘミシアニンは分子内で強力な電子供与基と電子受容基が共役系の両端に結合されており、分子内電荷移動(charge transfer: CT)による大きな非線形分子分極率を持っているからである。また、ヘミシアニン単分子膜は化学的に比較的安定で累積後の経時変化が少ない。

初期の実験はGirlingら[1-4]によって行なわれた。彼らは非線形光学のために両親媒性のヘミシアニンを合成し、その単分子膜のSHGを初めて観測した。そして、ヘミシアニンを脂肪酸と様々な混合比で混合し単分子膜を累積し非線形感受率の測定を行った。SH光の強度はヘミシアニン分子の数密度の2乗に比例するはずである。しかし、混合単分子膜の非線形感受率がヘミシアニンの混合量を大きくしていったときにむしろ減少することに気がついた。その後、彼らは電子線回折の結果[4]などから、ヘミシアニンの混合量が大きい膜では製膜性が良くないため、ヘミシアニン分子が基板法線方向に配向せずに多くの分子が基板面内方向に倒れてしまうためであると考察した。

ところが、後に2つのグループがほぼ同時にこの非線形感受率の減少は、次のような理由で起こることを提案した[5,6]。脂肪酸の混合量が多い単分子膜では分子は希薄溶液中に近い状態であり単量体の吸収を持つ。単量体の吸収極大は約480nmにあるため、基本光として用いたNd:YAGレーザーのSH光に大きな共鳴効果を起こす。これに対し、ヘミシアニン色素の混合量が大きいときには、分子同志が会合してH₂会合体となり吸収極大が405nmに移動する。そのため、SH光に対する共鳴効果が

起こらなくなり分子分極率が小さくなるので単分子膜の非線形感受率が落ちる。確かに基本光のレーザーの波長を変化させた実験では、H-会合体で構成される単分子膜では非線形感受率の波長依存性が基本光が810nmの時にピークを持つことが確かめられた。もし、製膜性の悪さゆえ非線形感受率が落ちるのであればこのような波長依存性は起こらないはずである。

ヘミシアニンのような棒状分子の場合には、SHGによって表面法線に関する傾き角と2次の分子分極率を求めることができる[5,7-11]。しかしながら、このとき次のような仮定を行わなければならない：（1）分子の分子分極率は分子長軸方向の対角成分のみが支配的に大きい。（2）表面法線方向に対しての方位角の分布はランダムである。（3）表面法線方向からの極角の分布は δ -関数である。（4）局所場因子の周波数分散または異方性は無視できる。仮定（2）は、膜の対称性が表面法線を回転軸とする $C_{\infty v}$ であるということを示している。実際のSHGの測定の範囲内では、試料が $C_{\infty v}$ であると認識されるのは次のような場合である：（1）分子がランダムに分散して極性基の方向もランダムである。（2）分子が波長のオーダーに比べて小さなドメインを形成してそのドメインが全体としてランダムな分布をしている。

SHGを用いて薄膜の対称性の検討をした例は少ない。Mizrahiらは、基板上のシアニン単分子膜の対称性が表面内に回転軸を持つ C_2 であると結論した[12,13]。Shimizuら[14,15]は、色素を基板上にスピンコートしてその膜を物理的に擦ることにによって分子の方向を揃えた。Chenら[16]は、ラビングによって並べた液晶分子が基板-液晶界面でどのように並んでいるかを調べ、表面処理剤の種類が異なるとその対称性が変化することを示した。

本章では、水面上のヘミシアニン単分子膜の圧縮過程を吸収スペクトルとSHGによって調べた結果について述べる。では、このH-会合体の形成をコントロールするにはどのようにしたらよいであろうか。Kajikawaら[17]は、熱を加えることによって会合の状態を制御した。MarowskyとSteinhoffの論文では、その会合は累積の過

程[5]と圧縮[10]の過程に依存することが示唆されているが細部にわたる説明はされていない。本章では、H-会合体の形成過程が水面上に展開された膜の圧縮過程に強く依存することを述べる。また、ヘミシアニン単分子膜と脂肪酸とのヘミシアニンの混合単分子膜は、共に分子の平均傾き角がその圧縮過程でほとんど変化しないことがわかった。吸収スペクトルを用いたヘミシアニン単分子膜の会合に関する考察と同様に、SHGでも会合体を形成すると光学的には対称性が $C_{\infty v}$ でなくなる。また、会合体を含むヘミシアニン単分子膜では、水面上で倒れていた会合体が累積によって表面法線方向に配向するため、累積膜では対称性が $C_{\infty v}$ に変化した。一方、混合単分子膜では累積によって対称性が変化しないことがわかった。

3-2 実験

2種類の分光器でスペクトルの測定を行なった。水面上の単分子膜のスペクトルの測定にはMCPD-1000（大塚電子）を用い、累積膜の測定にはU-3400（日立）を用いた。MCPD-1000での水面上の吸収スペクトルの測定では、光ファイバーによって光源から光を図3-1に示すように水面近くまで運び、試料を透過した光をMCPD-1000で分光した。

実験は、垂直入射と45°の角度で入射したときの吸収スペクトルについて調べた。45°の角度で入射したときの吸収スペクトルは、p-偏光とs-偏光について偏光吸収スペクトルを測定した。膜を展開していない時の水面の吸収スペクトルをリファレンスとして、600msでS/N比を向上するため4回積算を行なった。

SHGに用いた光学系を図3-2に示す。光源にはパルスNd:YAGレーザー（スペクトラフィジックス、DCR-11）の基本波(1064nm)を用いた。繰り返し周波数は12Hzでパルス幅は8nsであった。このレーザーの出力は最大で1パルス当たり300mJと大きすぎるためNDフィルターを用いて1パルス当たり0.1~3mJに落とした。試料直前のレンズで試料上で数100 μ mになるように基本光を集光した。得られたSH光をカラーフィルタと干渉フィルタで選び光電子増倍管（Photomultiplier: PMT）（浜松フォトニ

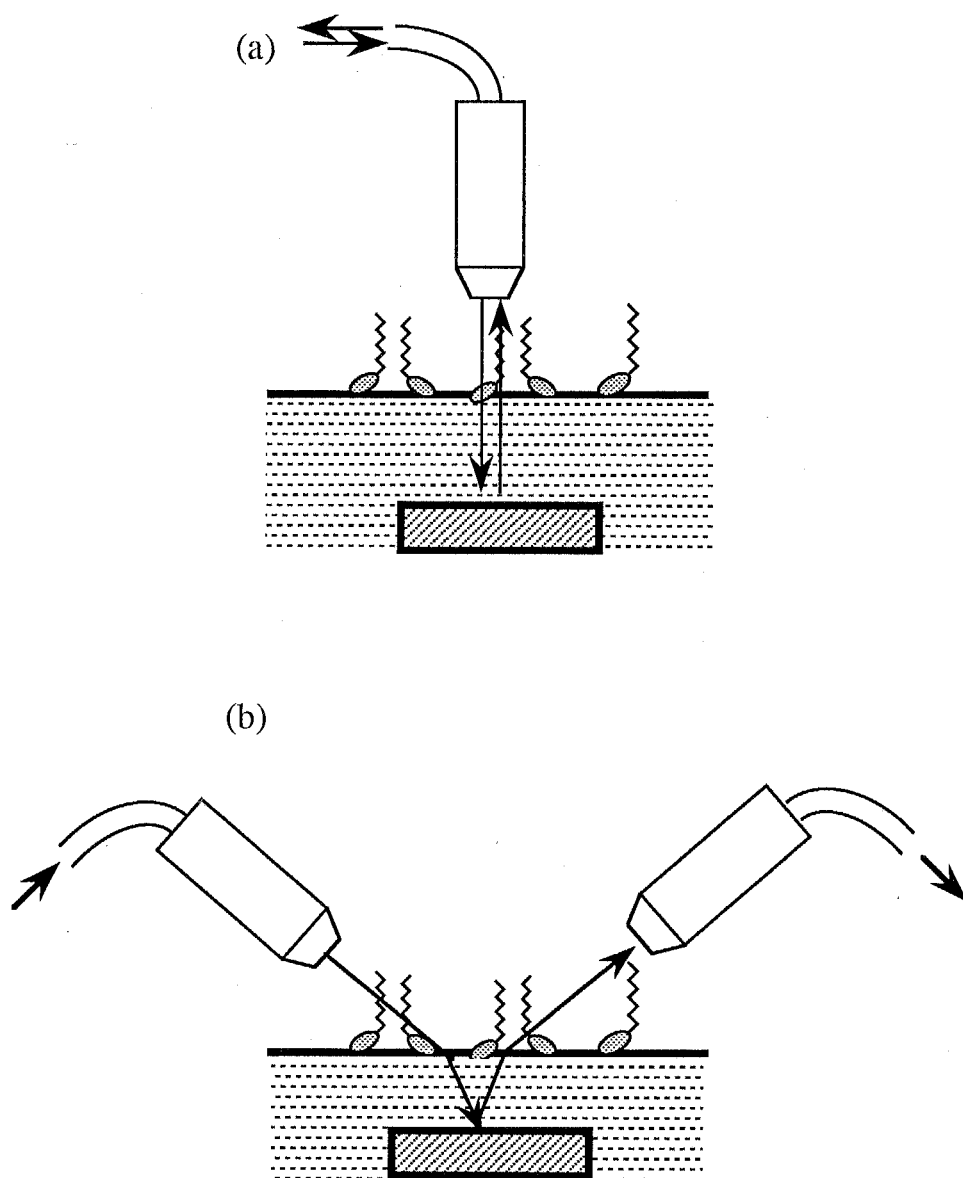
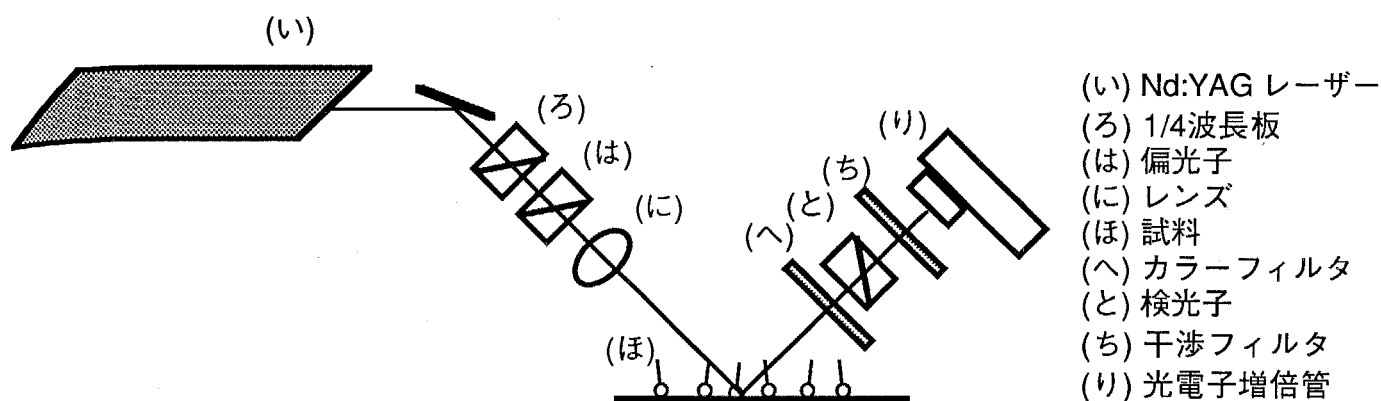


図3-1 水面上単分子膜の吸収スペクトルを測定するときの光学配置 (a)垂直入射スペクトル (b)斜め入射スペクトル (b)の場合には、p-偏光とs-偏光を選んで測定を行った。

(a)



(b)

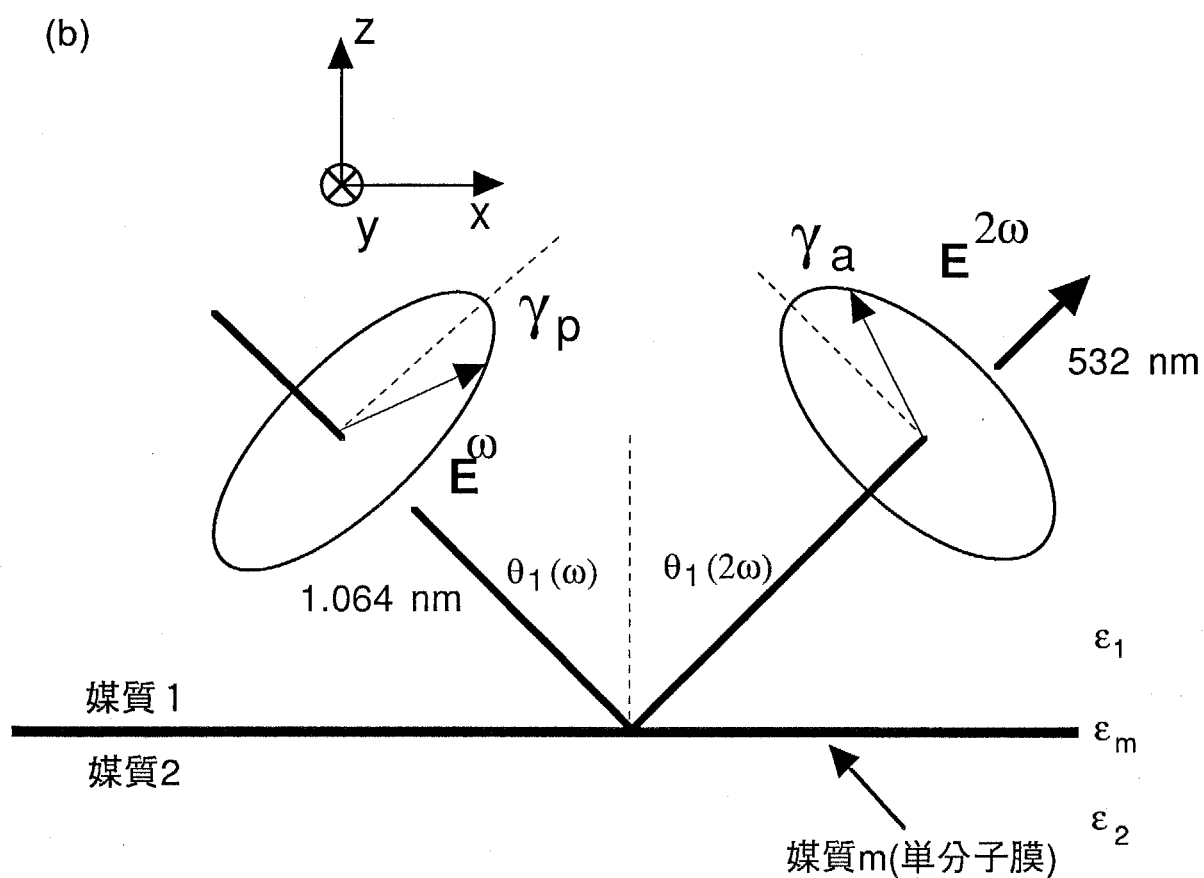


図3-2 (a) 用いた光学系 (b) 試料周辺の光学配置

クス, R955) で検出した。

ヘミシアニンは、1mMのクロロフォルム溶液として水面上に展開された。サブフェーズは、1mMの濃度の塩化カドミウム溶液である。累積は、クーン(Kuhn)型のラングミュアトラフを用いて累積速度5mm/minで垂直累積を行なった。また、同様の系で表面を疎水処理した基板で水平付着も行なった。

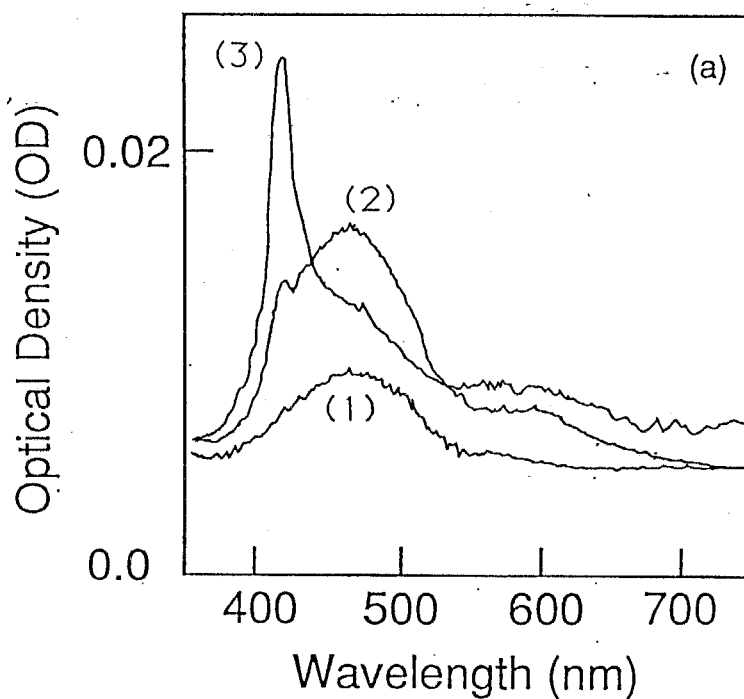
3-3 実験結果および考察

3-3-1 展開方法によるH-会合体形成の違い

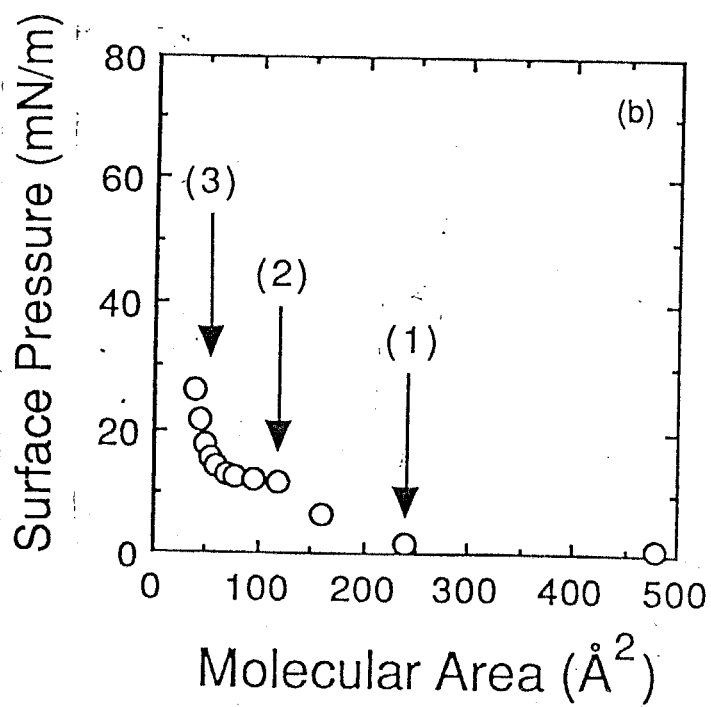
圧縮方法によるH-会合体の形成の違いを考察するため、2つの圧縮方法について実験を行った。(1)面積一定、つまりバリアを動かさずに溶液の展開量で分子の占有面積をコントロールする方法。トラフの大きさは120mm × 240mmである。1mMの溶液を10μlずつ滴下し単分子膜を展開することによって分子の占有面積を480Å²から60Å²まで変化させることができる。この方法を展開圧縮と呼ぶことにする。(2)一般的なバリアの移動によって分子の占有面積をコントロールする方法。この方法をバリア圧縮と呼ぶことにする

さて、展開圧縮した膜の吸収スペクトルをそのπ-A曲線と共に図3-3に示す。図3-3(a)のスペクトル(1)~(3)は、それぞれ分子の占有面積が240Å²、120Å²、54Å²の入射角45°のp-偏光の入射光に対する吸収スペクトルである。これに対応するのが図3-3(b)のπ-A曲線の(1)~(3)の矢印である。これらのスペクトルは、溶液の展開後約60秒待ってから測定を行った。120Å²以上の広い占有面積ではH-会合体の吸収は見られない。しかし、約120Å²でH-会合体のピークが現われ始める。圧縮と共に会合体のピークは大きくなり、53Å²ではほとんどがH-会合体のピークになる。

これに対して、バリア圧縮した単分子膜の吸収スペクトルを図3-4にそのπ-A曲線と共に示す。この場合、トラフの大きさの都合ですべての占有面積に関して一回で圧縮できなかったため、展開時の分子の占有面積が150Å²からの圧縮と100Å²からの圧



(a) Linear absorption spectra



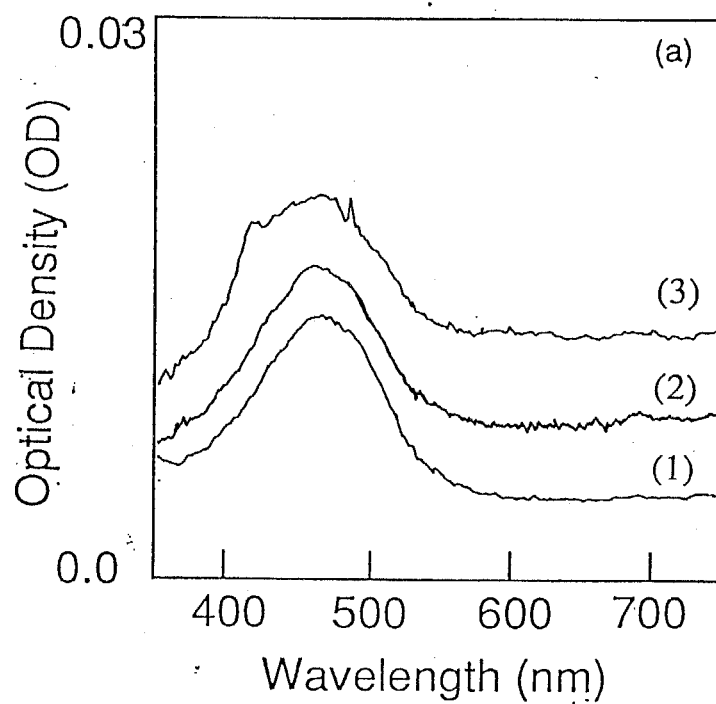
(b) π -A isotherm

図3-3 展開圧縮を行った時の (a) 水面上のヘミシアニン単分子膜のp-偏光斜め入射光に対する吸収スペクトル (b) 水面上のヘミシアニン単分子膜の π -A曲線

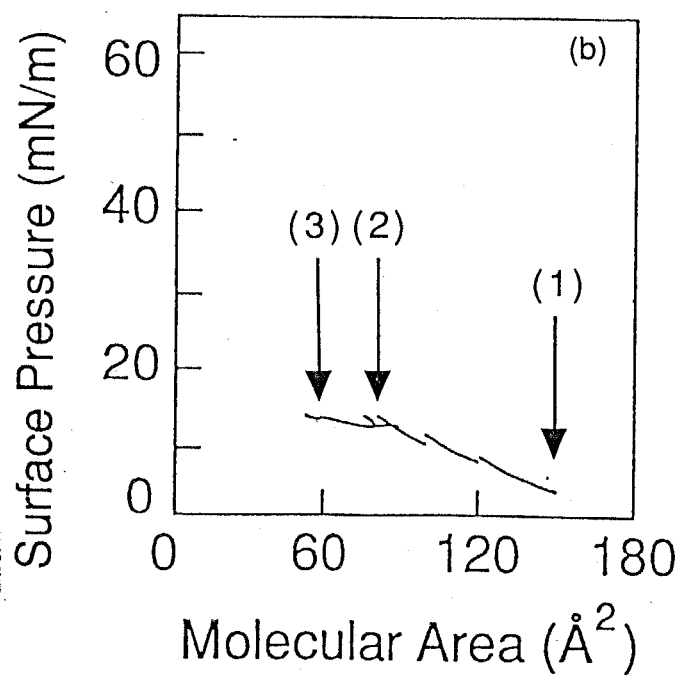
縮の2回に分けて実験を行なった。圧縮速度は占有面積によって異なるが、4～6 $\text{\AA}^2/\text{min}$ であった。図3-4(a)のスペクトルで(1), (2), (3)はそれぞれ分子の占有面積が150 $\text{\AA}^2$, 80 $\text{\AA}^2$, 55 $\text{\AA}^2$ の単分子膜のスペクトルである。展開圧縮とは異なり、80 $\text{\AA}^2$ でもH-会合体のピークは現われない。55 $\text{\AA}^2$ でさえもわずかなH-会合体の肩が見えるだけである。

では、展開圧縮で形成したH-会合体の安定性はどうであろうか。分子の占有面積が50～70 $\text{\AA}^2$ 時では、H-会合体は安定で時間と共に変化はしなかった。しかしながら、展開圧縮でH-会合体が現われ始める分子の占有面積である100 $\text{\AA}^2$ では、会合体は不安定であり時間と共に消失する。その様子を図3-5に示した。図3-5は、45°の入射角でp-偏光の入射光に対するスペクトルである。スペクトル(1), (2), (3)はそれぞれ溶液展開後1分、3分そして10分後の吸収スペクトルである。展開直後で見られたH-会合体のピークは、時間と共に小さくなり10分後には消失した。

バリア圧縮では、圧縮によってほとんど会合体が形成されないことから、展開時に会合体が形成されなければ会合体は形成されないことがわかる。図3-6(a)で示すようなJ-会合体とは異なり、H-会合体は図3-6(b)で示すように棒状の分子が平行に会合すると考えられている。J-会合体と異なり同じ符号の電荷を持った部分が近接するためH-会合体は形成しにくい。もし、あるしきい距離より接近した分子のみが会合すると考えると、バリアで圧縮する程度の静的な圧縮ではH-会合体の形成は起こらないであろう。展開圧縮では、溶媒が蒸発するときに分子が擾乱をうけるため、一時的にでも静的な圧縮より分子間距離がしきい距離より小さくなる確率が高い。この時に会合が起こると思われる。会合体は不安定なためそのままにしておけば時間的に緩和して単量体になる。そのため、H-会合体ができはじめる程度の分子の占有面積の時には一時的にH-会合体は形成されるが、すぐに少しずつ緩和していく。ところが、分子の占有面積が小さいときには、分子運動が束縛されるためH-会合体は緩和せずにそのまま存在する。



(a) Linear absorption spectra



(b) π -A isotherm

図3-4 バリア圧縮を行った時の (a) 水面上のヘミシアニン単分子膜のp-偏光斜め入射光に対する吸収スペクトル (b) 水面上のヘミシアニン単分子膜の π -A曲線

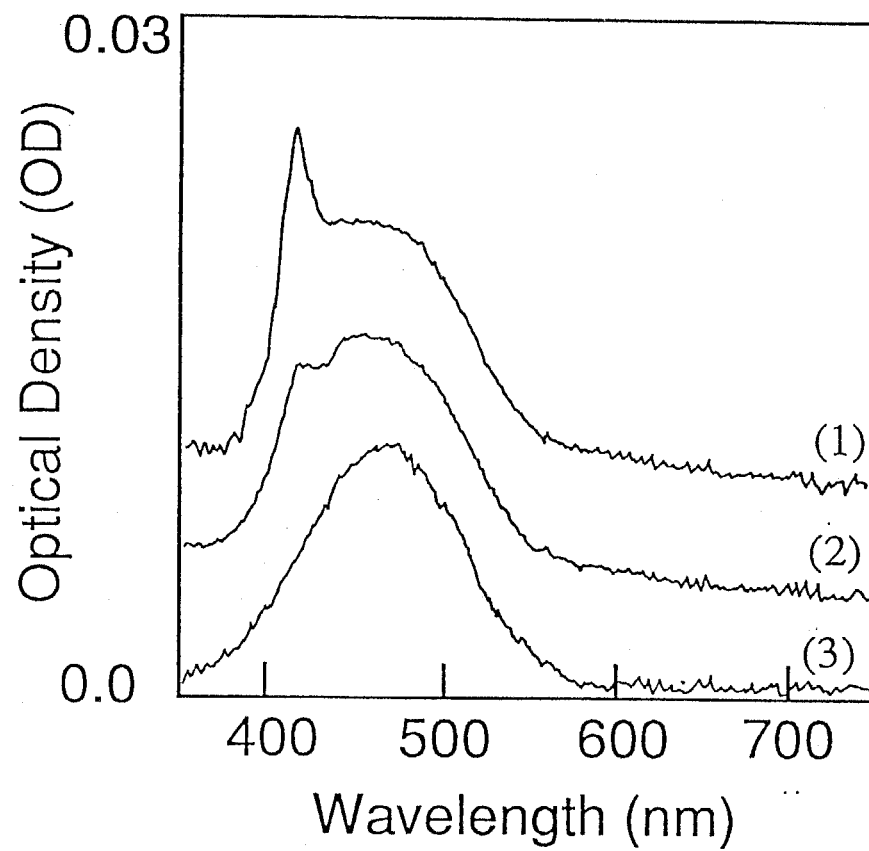


図3-5 $100\text{\AA}^2$ での吸収スペクトルの時間変化。(1), (2), (3)は、展開後それぞれ1分、3分、10分での吸収スペクトルである。

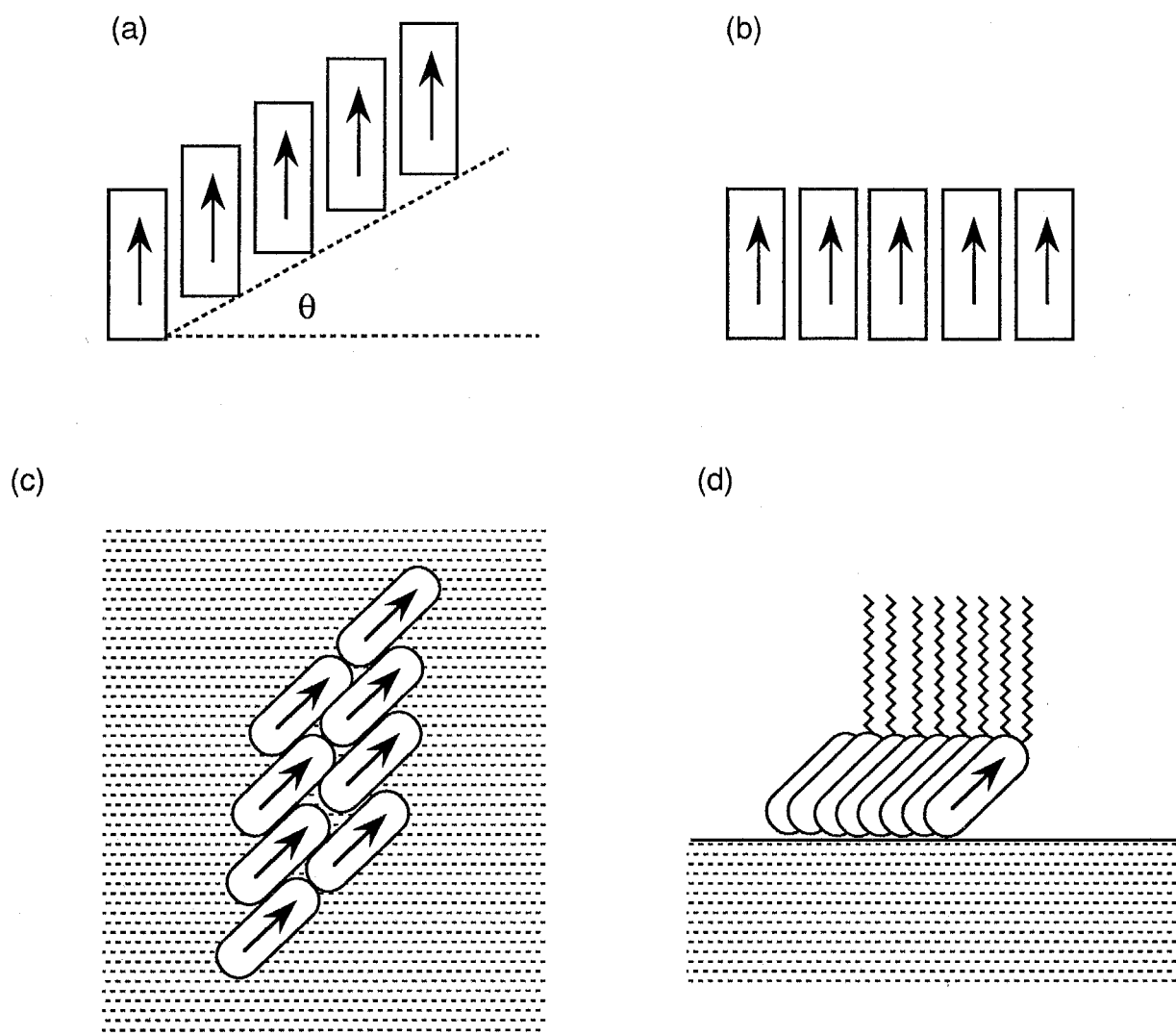


図3-6 色素分子の会合の様子の概念図。矢印は分子の双極子の方向を表す。(a) J-会合体では分子の位置と双極子の方向がある角度 θ で並んでおり、 θ =数 10° ~ 90° の時にJ-会合体になると言われている。なぜなら、会合することによる遷移エネルギーの変化量は θ の関数だからである。また、 $\theta \approx 0^{\circ}$ のような小さな θ 、つまり(b)のように色素分子が横にきれいに並んでいる時にはH-会合体を形成するとされている。実際の系では、水面上のJ-会合体は(c)のようであると推測される。ただし(c)は、水面を上から見た図である。このような系は、5章で扱ったようなメロシアニン等で見られる。また、ヘミシアニンのようなH-会合体は(d)のように水面上で会合していると考えられる。様々な光学配置で測定した偏光吸収スペクトルの結果からヘミシアニンは、H-会合体を形成しながら水面法線から傾いていると結論されるため(d)のようにH-会合体を示した。

3-3-2 吸収スペクトルによる定性的な配向の決定

分子の配向方向を定性的に決定するため偏光吸収スペクトルを様々な光学配置で測定した。光学配置は、(1) 入射角 0° で偏光なし (2) 入射角 45° でp-偏光 (3) 入射角 45° でs-偏光 である。試料は、展開圧縮した一分子当たりの占有面積が $60\text{\AA}^2$ 以下の水面上の単分子膜とそれを垂直累積および水平付着したした累積膜の3種類である。結果を表3-Iに示す。水面上の単分子膜では、(1)~(3)のすべての光学配置でH-会合体の吸収ピークがみられた。しかし、モノマーの吸収はほとんどみられなかった。水平付着した基板上的単分子膜では、水面上のそれと同じくすべての光学配置でH-会合体のピークがみられた。水面上の単分子膜の結果との違いは、水平付着した単分子膜では水面上の膜ではほとんどみられなかったモノマーの吸収がみられることである。ところが、基板に垂直累積した膜では入射角 45° のp-偏光の入射光のみH-会合体の吸収スペクトルがみられた。また、モノマーの吸収はどの光学配置でもみられた。

分子の配向について考察する。入射光の電場ベクトルの単位ベクトル $\mathbf{e}_{\text{in, unit}}$ と遷移モーメント μ によって吸収係数 A は

$$A \sim (\mathbf{e}_{\text{in, unit}} \cdot \mu)^2 \quad (3-1)$$

で表される。ヘミシアニン分子は、棒状で共役系が分子長軸方向にあるため遷移モーメントがほぼ分子長軸方向であると仮定できる。そのため、分子の遷移モーメントが基板に対して垂直なときにはその遷移モーメントは入射角が 0° の入射光、および入射角が 45° のs-偏光の入射光と相互作用をしない。基板に垂直累積したH-会合体を形成している分子は、 45° のp-偏光の入射光にのみ相互作用することから、会合体分子は基板にほとんど立っていると考えられる。これに対して、水面上の単分子膜ではどの光学配置でも会合体の吸収がみられることから、会合体はかなり水面法線から倒れていることがわかる。同様の理由で水平付着で累積した単分子膜もH-会合体の分子が傾いていると考えられる。このことから、水平付着の方が垂直累積に比べて水面上のイメージを保存したまま累積されることが示唆される。また、

表3-1 各光学配置と得られたヘミシアニン単分子膜の吸収スペクトル

光学配置	垂直入射	45°入射p-偏光	45°入射s-偏光
水面上の膜	H	H	H
水平付着した膜	H + M	H + M	H + M
垂直累積膜	M	H + M	M

HとMはそれぞれ、各光学配置でH-会合体の吸収ピークと単量体の吸収ピークが得られたことを示す。MだけであったとしてもH-会合体が存在しないのではなく、入射偏光とH-会合体の遷移モーメントが相互作用しないということである。

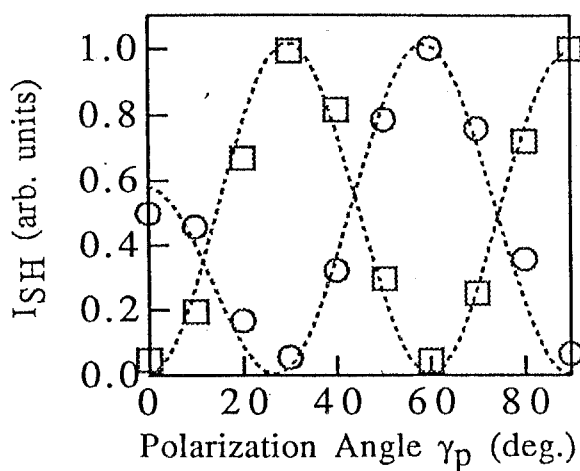
累積膜では、会合体とモノマーの両方のピークが見られるのに対して水面上の単分子膜では、どの光学配置でもモノマーのピークは観測されない。つまり累積という膜にとって不自然な過程によって一部の会合体が壊れてしまうのである。

3-3-3 SHGによるヘミシアニン単分子膜の評価

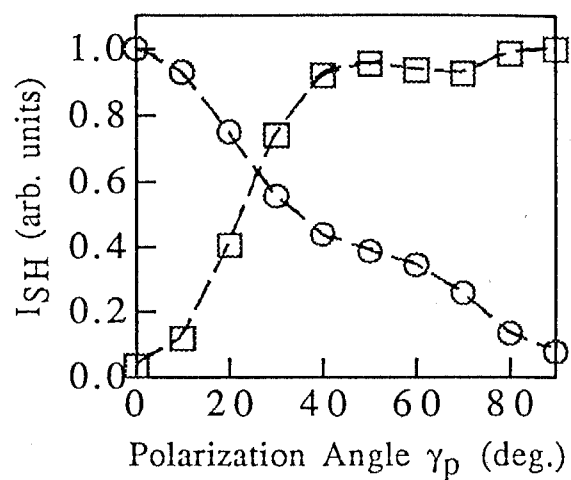
ここでは、水面上のヘミシアニン単分子膜の対称性と分子の水面法線からの傾き角について考察する。3-3-1でも述べたように、H-会合体の形成は圧縮方法に依存する。展開圧縮の時のみにH-会合体が形成される。つまり、展開時の分子の占有面積が $100\text{\AA}^2$ より狭い時にはH-会合体が生じる。また、展開時の分子の占有面積が $100\text{\AA}^2$ 以上の時には、バリアで $50\text{\AA}^2$ 以下に圧縮してもH-会合体吸収はほとんど現われない。

分子の占有面積が $214\text{\AA}^2$ の時のSH光強度を γ_p に対してプロットしたプロファイルを図3-7(a)に示す。○は偏光子と検光子を平行にしたときのSH光強度 $I(\gamma_p, \gamma_p)$ で、□はそれらをお互いに垂直にしたときのSH光強度 $I(\gamma_p, \gamma_p + 90^\circ)$ のプロファイルである。点線は、式2-20と式2-21を用いてフィッティングした結果である。このときのパラメータは、 $\chi_{zzz, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}=0.138$, $\chi_{xzz, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}=1.07$ であった。それゆえ、一般に受け入れられている仮定である $\chi_{xzz, \text{eff}}=\chi_{zxx, \text{eff}}$ が正しくないことがわかる。もし、局所場因子を無視すれば $\chi_{xzz, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}=\epsilon_m(2\omega)/\epsilon_m(\omega)$ であるからZhangらの報告[18]による $\epsilon_m(2\omega)/\epsilon_m(\omega)=1.10$ に良く一致する。 Θ の分布関数を δ -関数として局所場の異方性または周波数分散を無視したとすれば $\epsilon_m(\omega)=1.96$ と $\epsilon_2(\omega)=1.769$ を用いて $\Theta=73.3^\circ$ が得られる。Zhangら[18]は、 $\Theta=53^\circ$ と報告しているが我々の試料のヘミシアニンとは、アルキル鎖の数やサブフェーズなどが異なるためと思われる。

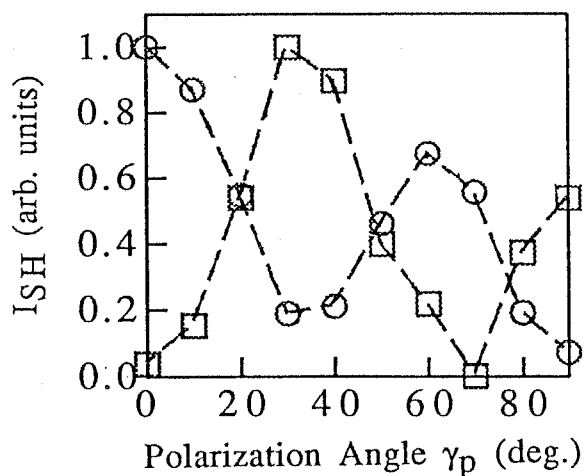
展開圧縮によってH-会合体が生じるとSH光強度のプロファイルは $107\text{\AA}^2$ で図3-7(b)のように急に変化する。この曲線は、式2-20と式2-21ではフィッティングできなかったため、破線は実験結果をトレースしたものである。このように、この単分子膜では対称性が水面法線を回転軸にする $C_{\infty v}$ と異なる。会合体がSH光の波長のオ



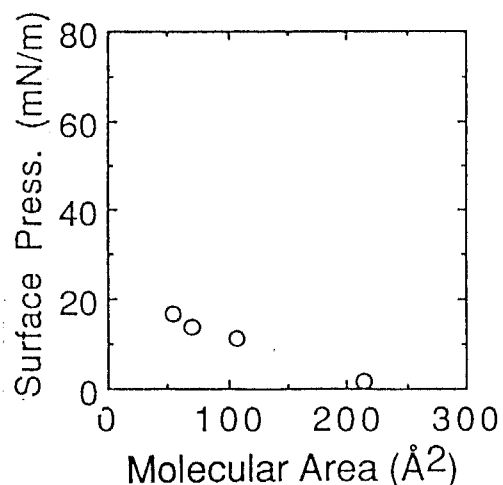
(a)



(c)



(b)



(d)

図3-7 展開圧縮した水面上のヘミシアニン単分子膜の入射光の偏光角 γ_p に対するSH光強度のプロファイル。○は偏光子と検光子を平行にしたときのSH光強度で、□はそれらを垂直にしたときのSH光強度のプロファイルである。一分子当たりの面積がそれぞれ (a) $214\text{\AA}^2$ (b) $107\text{\AA}^2$ (c) $54\text{\AA}^2$ の時のもの。また、この測定を行った時の π -A曲線を(d)に示した。

ーダーより大きくその集合体としてドメインができていると考えられる。そのため、 $C_{\infty v}$ の対称性を仮定した理論曲線でフィッティングできない。さらに圧縮して占有面積を $54\text{\AA}^2$ にしたときのSH光強度のプロファイルは、図3-7(c)であり、さらに会合が進んでいることがわかる。測定を行なったときの π -A曲線を図3-7(d)に示す。

次に、バリア圧縮したときのSH光強度の偏光角度依存性プロファイルを図3-8(a), (b)に示す。(a), (b)はそれぞれ分子の占有面積が $214\text{\AA}^2$ と $70\text{\AA}^2$ の時のものである。○は偏光子と検光子を平行にしたときのSH光強度で、□はそれらを垂直にしたときのSH光強度のプロファイルである。点線は、式2-20と式2-21を用いてフィッティングした結果である。点線で示した理論曲線にうまくフィッティングされていることがわかる。それゆえ、これらの単分子膜は $C_{\infty v}$ の対称性を持っていることが結論づけられる。すなわち、バリア圧縮では吸収スペクトルの結果で得られたようにH-会合体が現われないということがSHG測定によっても確認された。 $\chi_{zzz, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}$ と $\chi_{xzx, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}$ を分子の占有面積でプロットしたのが図3-8(c)で Θ を分子の占有面積でプロットし π -A曲線と共に表したのが図3-8(d)である。圧縮によって $\chi_{zzz, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}$ 、 $\chi_{xzx, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}$ と Θ はほとんど変化しないことがわかる。この場合には、測定した分子占有面積の範囲では、圧縮がドメイン相互の距離を詰めるのには効果的であるのに対して、分子間の距離を小さくするのには効果的ではないことがわかる。

3-3-4 SHGによるヘミシアニン-アラキン酸混合単分子膜の評価

ヘミシアニン単分子膜と同様の実験をヘミシアニン-脂肪酸混合単分子膜でも行なった。脂肪酸としてはアラキン酸を用いた。まず、ヘミシアニン-アラキン酸の混合比が1:2の混合単分子膜について圧縮過程を調べた。この場合、展開圧縮とバリア圧縮のいずれもH-会合体の吸収はみられないため通常用いられているバリア圧縮を採用した。

分子の占有面積が $60\text{\AA}^2$ 以上の時には水面からのSH光が安定しないので圧縮は $55\text{\AA}^2$ から行なった。安定しない理由については後に考える。図3-9(a)と(b)にそれぞれ

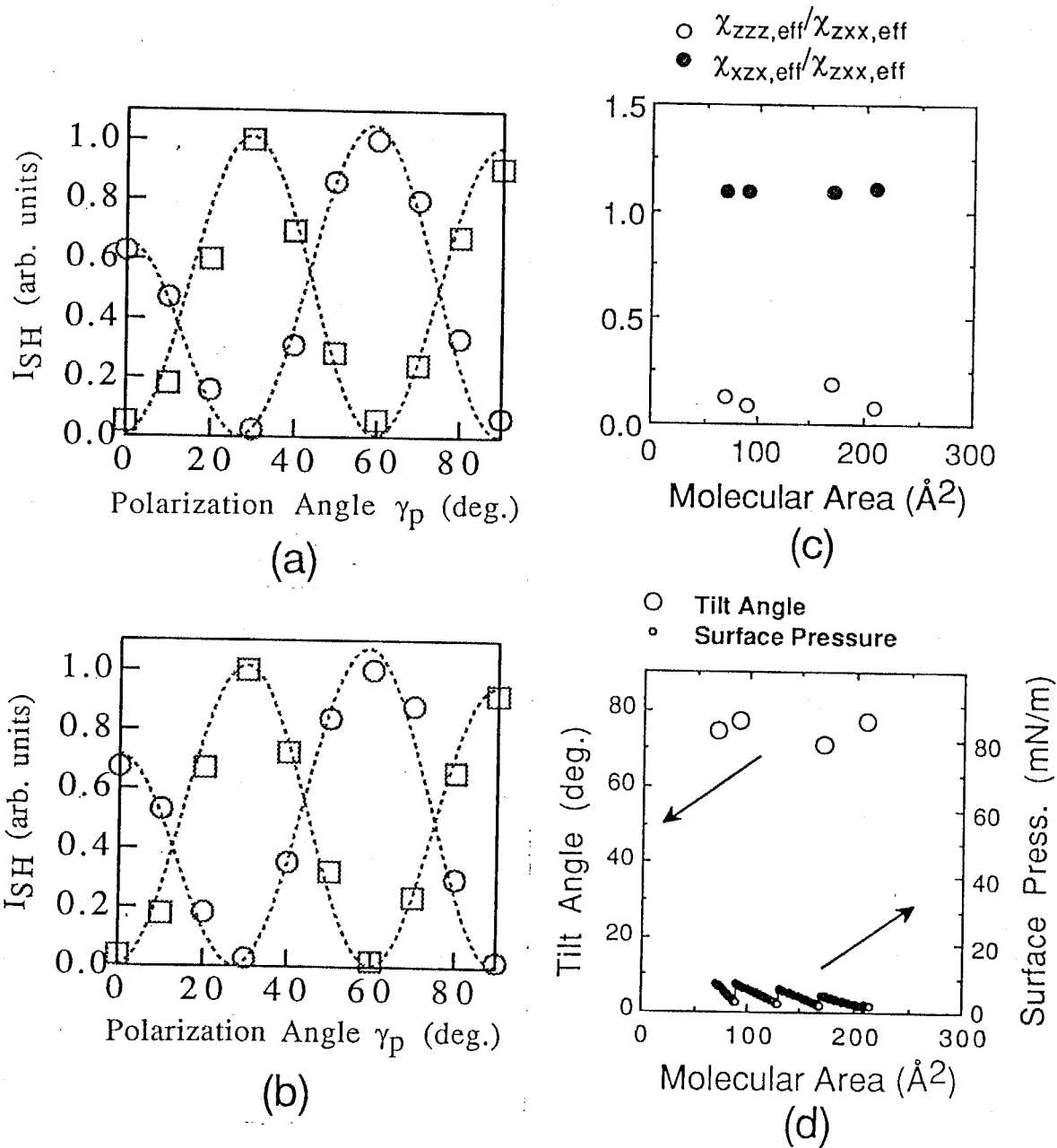


図3-8 バリアで圧縮した水面上のヘミシアニン単分子膜の入射光の偏光角 γ_p に対するSH光強度のプロファイル。○は偏光子と検光子を平行にしたときのSH光強度で、□はそれらを垂直にしたときのSH光強度のプロファイルである。一分子当たりの面積がそれぞれ (a) $214 \text{ \AA}^2$ (b) $70 \text{ \AA}^2$ の時のものである。(c)は、 $\chi_{zzz,eff}/\chi_{zxx,eff}$ と $\chi_{xzx,eff}/\chi_{zxx,eff}$ を1分子当たりの面積に対してプロットしたもの。これより求めた分子の平均傾き角 θ をこの測定を行った時の π -A曲線と共に示したのが(d)である。

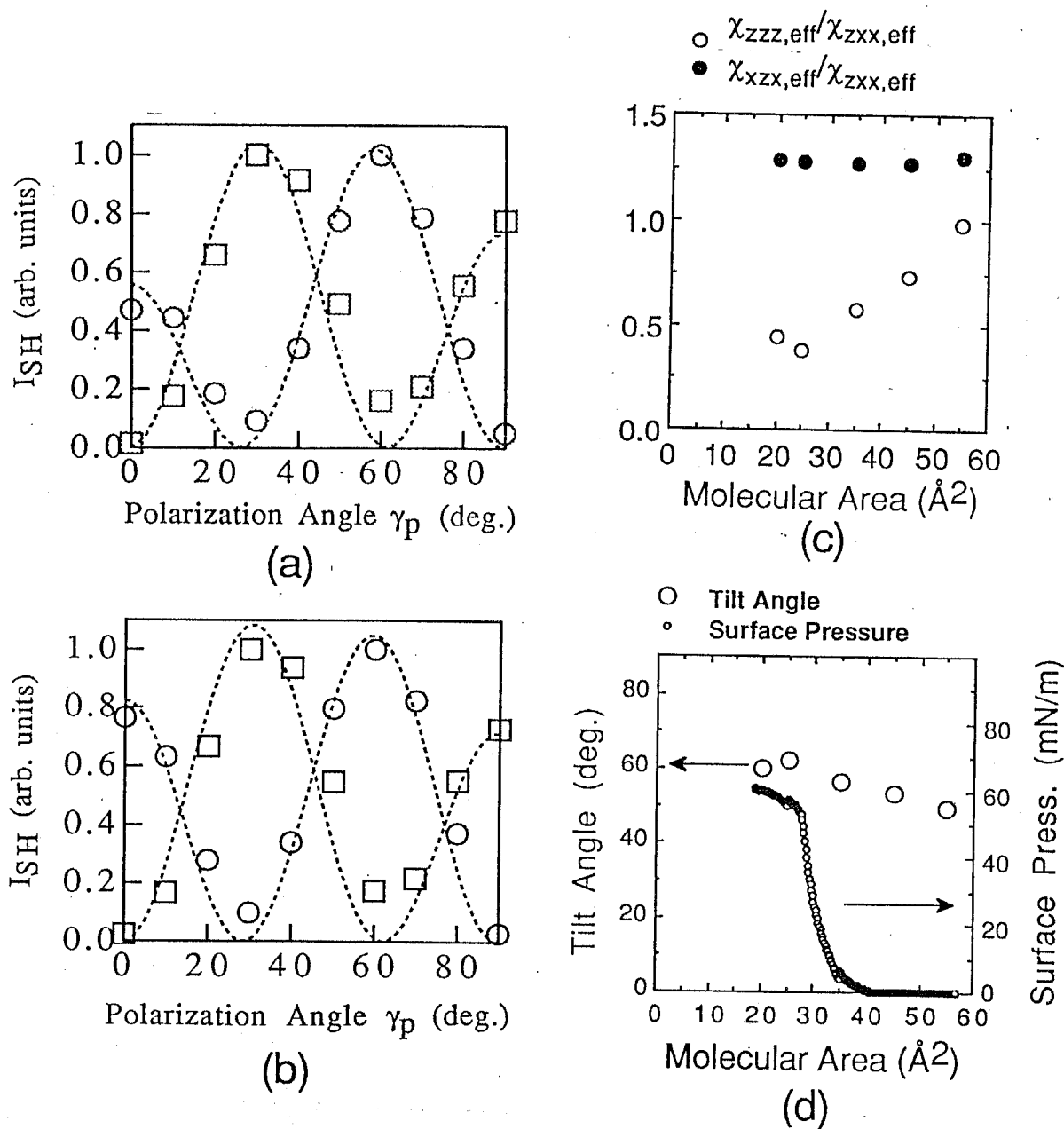


図3-9 バリアで圧縮した水面上のヘミシアニン／アラキシン酸混合単分子膜の入射光の偏光角 γ_p に対するSH光強度のプロファイル。○は偏光子と検光子を平行にしたときのSH光強度で、□はそれらを垂直にしたときのSH光強度のプロファイルである。一分子当たりの面積がそれぞれ (a) $55 \text{ \AA}^2$ (b) $25 \text{ \AA}^2$ の時のもの。(c)は、 $\chi_{zzz,eff}/\chi_{zxx,eff}$ と $\chi_{xzx,eff}/\chi_{zxx,eff}$ を1分子当たりの面積に対してプロットしたもの。これより求めた分子の平均傾き角 θ をこの測定を行った時の π -A曲線と共に示したのが(d)である。

分子の占有面積が $55\text{\AA}^2$ の時と $25\text{\AA}^2$ の時のSH光強度の偏光角依存プロファイルを示す。○は偏光子と検光子を平行にしたときのSH光強度で、□はそれらを垂直にしたときのSH光強度のプロファイルである。点線は、式2-20と式2-21を用いてフィッティングした結果である。単分子膜は $C_{\infty v}$ の対称性を持っており点線で示した理論曲線にうまくフィッティングされていることがわかる。図3-9(c)は $\chi_{zzz, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}$ と $\chi_{xzx, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}$ を分子の占有面積でプロットしたもので、 π -A曲線と共に Θ を分子の占有面積でプロットしたのが図3-9(d)である。圧縮しても $\chi_{xzx, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}$ は 1.28 ± 0.02 と一定である。 $\chi_{zzz, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}$ は、圧縮に伴って小さくなるが、式2-17を用いて Θ に直すとその変化はわずかである。強いて言えば圧縮に伴って Θ はわずかに増加していることがわかる。

まず、はじめに $\chi_{xzx, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}$ について考えてみる。 $\epsilon_2(\omega)$ の周波数分散がないとすると、式2-16でも示したように

$$\frac{\chi_{xzx, \text{eff}}}{\chi_{zxx, \text{eff}}} = \frac{L_x(2\omega) L_z(\omega)}{L_z(2\omega) L_x(\omega)} \frac{\epsilon_m(2\omega)}{\epsilon_m(\omega)} \quad (3-2)$$

である。もし、局所場因子を無視すれば

$$\frac{\chi_{xzx, \text{eff}}}{\chi_{zxx, \text{eff}}} = \frac{\epsilon_m(2\omega)}{\epsilon_m(\omega)} \quad (3-3)$$

となり、 $\chi_{xzx, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}$ は単分子膜の誘電率の周波数分散によるものであるということになる。しかし、ヘミシアニン単分子膜よりもヘミシアニン-アラキシン酸混合単分子膜の方が誘電率の周波数分散がずっと大きいとは考えにくい。というのは、アラキシン酸は用いた波長に吸収がほとんどないからである。つまり、混合単分子膜の $\chi_{xzx, \text{eff}}/\chi_{zxx, \text{eff}}$ の値には局所場の異方性や周波数分散の寄与がかなり大きい。これは、混合単分子膜の場合にヘミシアニンの対イオンとなるアラキシン酸の局所場が大きく影響しているためと考えられる。

図3-9(d)に示した混合膜の π -A曲線と3章で論じたヘミシアニン単分子膜の π -A曲線を比べて見よう。比較のため、図3-10にヘミシアニン単分子膜およびヘミシアニン／

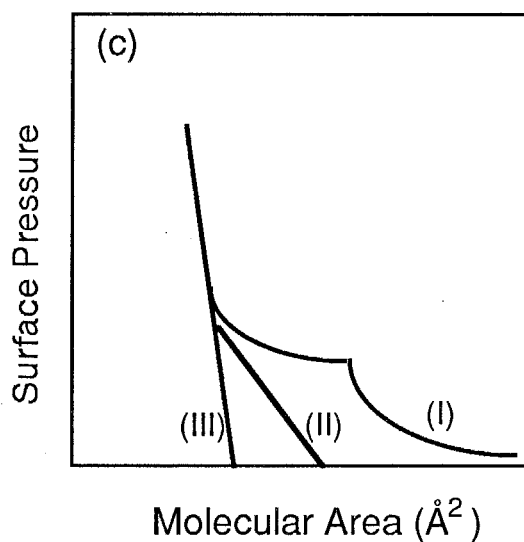
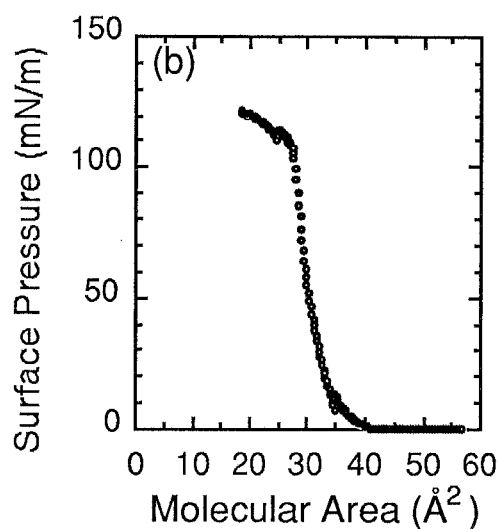
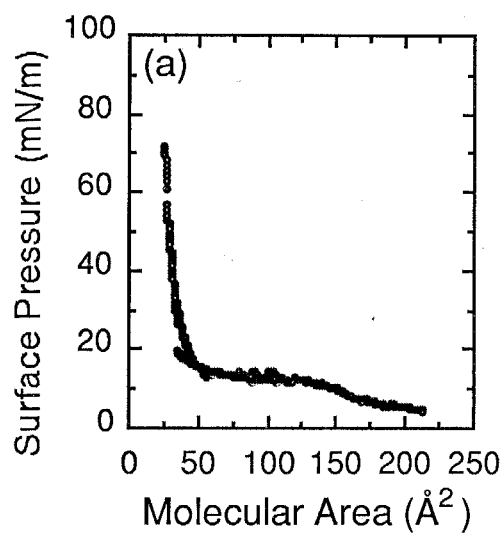


図3-10 (a) ヘミシアニン単分子膜、
(b)ヘミシアニン／アラキシン酸混合単分子膜(1:2)の π -A曲線。(a)は、一回のスキャンでは全範囲をカバーできなかったため、210～80、105～35、57～25Å²の3回に分けてスキャンを行った。また、(c)は良く知られている脂肪酸単分子膜の π -A曲線の模式図である。(I)は純水の上に展開されたペンタデカン酸、(II)は純水の上に展開されたアラキシン酸、(II)はCdCl₂を含んだ純水の上に展開されたアラキシン酸の模式図である。

アラキン酸単分子膜の π -A曲線および純水上のペンタデカン酸、アラキン酸、そしてサブフェーズに Cd^{2+} を溶かした時のアラキン酸の π -A曲線の模式図を示す。ペンタデカン酸の場合には、気相－液体膨脹相－中間相－液体凝集相－固相がはっきりと現われ、気相で容易に観測できるような比較的大きな表面圧を示す。アラキン酸の π -A曲線では、気相－液体凝集相－固相のみが現われる。表面圧は、分子の占有面積の広い所ではほとんど測定にかからない。しかし、この部分がすべて気相であるとは言いきれずここに液体膨脹相－気相が存在しているという主張もある。また、サブフェーズに Cd^{2+} を溶かした時のアラキン酸の π -A曲線は液体膨脹相を持たず気相と固相のみが存在する。

ヘミシアニン単分子膜の場合は、ペンタデカン酸などで見られるような気相状態で比較的大きな表面圧を示すような π -A曲線である。これに対して、ヘミシアニン－アラキン酸混合単分子膜の π -A曲線は、アラキン酸等のそれに近くなり気相ではほとんど表面圧が表れない。つまり、この混合膜ではアラキン酸の性質が表れてしまったと考えられる。しかしながら、アラキン酸カドミウムの π -A曲線とは異なり、サブフェーズに CdCl_2 の水溶液を用いた時のヘミシアニン－アラキン酸混合単分子膜の π -A曲線は気相－液相－固相の表れたものとなる。これは、たぶんアラキン酸が Cd^{2+} とイオン結合せずにヘミシアニンとイオン結合をしてしまうためである。

ヘミシアニン単分子膜の場合は、 $400\text{\AA}^2$ 以上のかなり大きな分子占有面積でも表面圧が観測され安定なSH光が得られる。これは、分子がドメインを作らずに分散している、または、非常に小さいドメインが均一に分散しているかのいずれかである。これに対して、混合膜では展開時に分子が比較的大きなドメインを作っており、均一に分散していないためSH光は安定しない。また、ドメイン自体が大きいために分子の拡散による表面圧は観測されない。ドメインの大きさや形状が表面圧に重要な影響を及ぼすことは容易に推測できるが、ここで述べたことが正しいかどうかの裏付けとして蛍光顕微鏡等による観測が必要である。

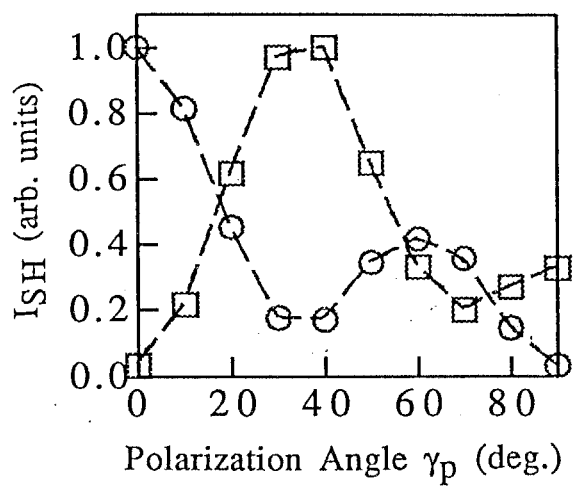
次に、分子の傾き角 Θ について述べる。Marowskyら[5,19], Shirotaら[20], Kajikawa

ら[17]は、 Θ について様々な混合比で測定を行なった。Marowskyら[5]は式の中に間違いがあるために、そしてShirotaら[20]とKajikawaら[17]の結果は厳密な取り扱いをしていないために絶対値を比べることは意味がない。しかしながら、全体の傾向としては、脂肪酸の混合量が多いほど Θ は大きくなると報告されている。しかしながら、一方本実験でのヘミシアニン単分子膜の Θ はおよそ 80° であり混合膜の Θ はおよそ $55^\circ \sim 65^\circ$ である。以前の研究では[5,17,19,20]ヘミシアニンの量の多い膜ではH-会合体が多数形成されているため見かけ上 Θ が小さく計算されてしまったと考えられる。本研究で得られた $\Theta=80^\circ$ は、H-会合が存在しないヘミシアニン単分子膜のものである。つまり、モノマー同志を比べれば脂肪酸を加えた方が Θ はずっと小さくなるといえる。

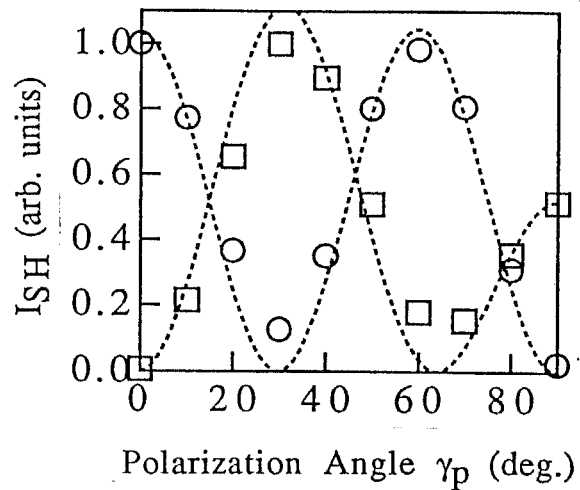
3-3-5 累積による配向の変化

3-3-1で述べたように、展開圧縮した水面上のヘミシアニン単分子膜ではほとんどの分子がH-会合体を形成している。それを基板の上に累積するとある量がモノマーになるため吸収スペクトルでは会合体とモノマーの両方の吸収が観測される。また、基板上的H-会合体は表面法線方向に遷移モーメントを持つことがわかった。このため、基板上でH-会合体を形成している分子は立っており、モノマーはある角度で傾いて存在していると考えられる。

図3-11(a)に累積したヘミシアニン単分子膜のSH光強度の偏光角依存プロファイルを示す。累積前の水面上のプロファイル図3-7(c)と比べると、累積によってプロファイルが大きく変化したことがわかる。3-1-2で述べたように、吸収スペクトルの結果も構造の変化を示しており、累積が膜の構造を大きく変える可能性のあることを示唆している。図3-11(a)の結果は、式2-16を満たすような値を用いて $C_{\infty v}$ の対称性を仮定した理論曲線ではフィッティングできなかった。そのため、破線を用いて単に実験結果をトレースした。しかしながら、この結果では $I(90^\circ, 90^\circ)$ と $I(0^\circ, 90^\circ)$ は非常に小さいため単分子膜が $C_{\infty v}$ の対称性を持っているという最低限の要求は満たしている。



(a)



(b)

図3-11 基板上に累積した単分子膜のSH光のプロファイル。○は偏光子と検光子を平行にしたときのSH光強度で、□はそれらを垂直にしたときのSH光強度のプロファイルである。：(a) 展開圧縮で圧縮したヘミシアニン単分子膜 (b) ヘミシアニン／アラキン酸の混合単分子膜

では、何故 $I(90^\circ, 90^\circ) = I(0^\circ, 90^\circ) \neq 0$ を満たすのに $C_{\infty v}$ の対称性を仮定した理論曲線ではフィッティングできないのだろうか。このような、モノマーと会合体の2種類の種がある系での感受率の表現について、Steinhoffら[10]が次のように提案している。彼らは、全体の感受率 χ_{total} はモノマーのそれ χ_{monomer} と会合体のそれ $\chi_{\text{aggregates}}$ を分子数で比例配分して

$$\chi_{\text{total}} = \frac{v_{\text{monomer}} \chi_{\text{monomer}} + v_{\text{aggregates}} \chi_{\text{aggregates}}}{v_{\text{monomer}} + v_{\text{aggregates}}} \quad (3-4)$$

のように記述した。ただし、モノマーのモル分率を v_{monomer} 、会合体のそれを $v_{\text{aggregates}}$ とする。しかし、少なくとも我々の扱ったような現実の系はもっと複雑である。会合体のドメインが光の波長より大きいときには観測されるSHGの強度は各ドメインからのSHG強度の和の部分が多くを占める。そのため、多くのSHGについては、

$$I_{\text{total}} = \sum_i I_i \quad (3-5)$$

のように表される。ただし、 I_{total} は観測されるSHGの強度、 I_i は、各ドメインからのSHGの強度である。共鳴効果の違いによってモノマーと会合体の χ の位相が同じではない時にはSHGの位相も異なると考えられる。厳密にこれらを決定するためには、基本波の波長を変化させて各共鳴状態でモノマーと会合体を区別して、参照試料との位相の比較を行なう必要がある。

次に、基板上のヘミシアニン-アラキシン酸混合単分子膜について述べる。図4-6(b)に得られたSHG強度の偏光依存プロファイルを示す。点線は、 $C_{\infty v}$ を仮定したときのフィッティング曲線である。これによって $\chi_{\text{xxz, eff}}/\chi_{\text{zxx, eff}}=1.46$ 、 $\chi_{\text{zzz, eff}}/\chi_{\text{zxx, eff}}=1.30$ 、 $\Theta=50.7^\circ$ が得られた。 $\chi_{\text{xxz, eff}}/\chi_{\text{zxx, eff}}=1.46$ と大きいのが、これは、基板との相互作用によって局所場の影響が水面上より一層大きくなったためと考えられる。いずれにしても、この場合も $\chi_{\text{xxz, eff}}=\chi_{\text{zxx, eff}}$ という一般に用いられている仮定は全く成り立たない。また、基板上のヘミシアニン-アラキシン酸混合単分子膜中の Θ の方が水面上の Θ より

若干小さいが、ほぼ水面上単分子膜の構造を残したまま累積されたと考えられる。

3-4 まとめ

色素の溶液を展開するときの分子面積がヘミシアニン色素の会合に関して重要な影響を及ぼすことがわかった。固相状態の膜はその膜が展開されたときの状態を保っている。そのため、同じ表面圧、分子の占有面積で累積した膜でもその展開時の状態によってその性質が大きく異なることを示した。また、水面上では、水面法線からかなり傾いている会合体が垂直累積されたヘミシアニン単分子膜中の会合体では基板に対してほぼ垂直に配向していることがわかった。つまり、水面上に吸着することと基板に吸着することは分子にとっての居心地が随分異なるのである。ただし、水平付着は、会合体の配向が保存されることから垂直累積にくらべてその水面上の単分子膜のイメージが保存される。このことは、水面上の単分子膜に対して苛酷な垂直累積に比べて、水平付着による累積が有利である一つの根拠となる。また、垂直、水平どちらの累積でも水面上の単分子膜ではみられなかったモノマーの吸収がみられるようになったことから、累積によって会合体は壊れる傾向にあるということが結論づけられる。

2次の分子分極率に共鳴効果があるような場合には $\chi_{\text{zxz, eff}} = \chi_{\text{zxx, eff}}$ という一般に用いられている仮定は成り立たない。そのため、厳密に解析するには、本研究で用いたように偏光子を回転させる等の方法で3つの独立な有効感受率成分を正確に決定しなければならない。以上のことを気を付けた上で実験を行ないヘミシアニン単分子膜及びヘミシアニン-脂肪酸単分子膜について以下のことを結論した。

ヘミシアニン単分子膜はモノマーで構成されているときには $C_{\infty v}$ の対称性を持つが、H-会合体が形成されると $C_{\infty v}$ は崩れてしまう。吸収スペクトル測定によってH-会合体の形成が圧縮方法に強く依存するという結果が得られたが、これは、SHGで得られた結果でも裏づけられた。また、累積によってヘミシアニン単分子膜の対称

性は $C_{\infty v}$ となるが、モノマーと会合体という2種類の非線形活性種が存在するため解析は現時点では困難である。

ヘミシアニン-アラキン酸混合単分子膜では、ヘミシアニンとアラキン酸が対イオンであるため展開時にかなり大きなドメインを形成していると考えられる。大きなドメインの分散が不均一であるため、分子占有面積の大きな領域ではSH光が安定しない。また、そこでは表面圧はほとんど観測できない。圧縮につれSH光が安定し、表面圧が現われてくるが分子の平均傾き角はほとんど変化しない。また、膜の対称性は水面上、基板上共に $C_{\infty v}$ で分子の平均傾き角もほとんど変化しない。これは、ヘミシアニンとアラキン酸がイオン結合しているためであると推測される。

文献

1. I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky, J. D. Earls, G. H. Cross and I. R. Peterson: Thin Solid Films **132** (1985) 101.
2. I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, I. R. Peterson, M. M. Ahmad, D. B. Neal, M. C. Petty, G. G. Roberts and W. J. Feast: J. Opt. Soc. Am. B **4** (1987) 950.
3. D. B. Neal, M. C. Petty, G. G. Roberts, M. M. Ahmad, W. J. Feast I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky, I. R. Peterson: Electron. Lett. **22** (1986) 460.
4. J. E. Earls, I. R. Peterson, G. J. Russell, I. R. Girling and N. A. cade: J. Mol. Electron. **2** (1986) 85.
5. G. Marowsky and R. Steinhoff: Opt. Lett. **13** (1988) 707.
6. J. S. Schildkraut, T. L. Penner, C. S. Willand and A. Ulman: Opt. Lett. **13** (1988) 134.
7. T. F. Heintz, H. W. K. Tom and Y. R. Shen: Phys. Rev. A **28** (1983) 1883.
8. Th. Rasing, Y. R. Shen, M. W. Kim and S. Grubb: Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 2903.
9. Th. Rasing, G. Berkovic, Y. R. Shen, S. G. Grubb and M. W. Kim: Chem. Phys. Lett. **130** (1986) 1.
10. R. Steinhoff, L. F. Chi, G. Marowsky and D. Möbius: J. Opt.Soc. Am. B **6** (1989) 843.
11. K. Kajikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 1050.
12. V. Mizrahi, G. I. Stegeman and W. Knoll: Chem. Phys. Lett. **156** (1989) 392.
13. V. Mizrahi, G. I. Stegeman and W. Knoll: Phys. Rev. A **39** (1989) 3555.
14. Y. Simizu and M. Kotani: Opt. Commun. **74** (1989) 190.
15. Y. Simizu and M. Kotani: Mol. Cryst. Liq. Cryst. **183** (1990) 341.
16. W. Chen, M. B. Feller and Y. R. Shen: Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 2665.

17. K. Kajikawa, K. Shirota, H. Takezoe and A. Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 362.
18. T. G. Zhang, C. H. Zhang and G. K. Wong: J. Opt. Soc. Am. B **7** (1990) 902.
19. G. Marowsky, L. F. Chi, D. Möbius, R. Steinhoff, Y. R. Shen, D. Dorsch and B. Rieger: Chem. Phys. Lett. **147** (1988) 420.
20. K. Shirota, K. Kajikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 750.

第4章 メロシアニン単分子膜

4-1 緒言

メロシアニンとその誘導体は、その光学的な性質が興味深い。とくに、ある種のメロシアニンは、J-会合体を形成するため光記録材料等への応用が期待されている。光吸収測定[1-8]、蛍光[1]そして蛍光顕微鏡観察など[2]の結果から、J-会合体はメロシアニン単分子膜中で異方性のあるドメイン構造を持ちその大きさが数ミクロンであることがわかった。その他の方法、例えば光伝導測定[3]、光電場変調スペクトル[9]、電子スピン共鳴[10]、X線回折[11]なども試みられている。しかしながら、上述の方法はメロシアニン単分子膜の、しかも、数百ミクロンから数ミクロンの狭い領域をS/N比よく観察できる方法ではない。そのため、多くの単分子膜を累積した累積膜で実験を行わなければならない。また、水面上の単分子膜には応用できない。その上、単分子膜中の対称性は上述の方法では議論することができない。

本章では、SHGを用いて分子の配向に関する考察だけでなく対称性に関する考察も行なう。第1章でも述べたが、SHGは基板やサブフェーズ等バルクの影響から逃れることができるため高いS/N比で単分子膜の物性評価を行なうことができる[12,13]。また、ビームスポットを小さくすることによって10 μ m以下の空間分解能で測定を行なうことができる。そのため、対称性[14-17]や極性方向[12-17]の位置依存性についても考察することができる。以上の利点を生かして実験を行なった結果、以下のことがわかった。(1)単分子膜中のJ-会合体ドメインは、単分子膜の存在する平面に垂直なある面をミラー面とする C_{2v} の対称性を持つ。このことは、J-会合体のドメインは面内で極性構造であることを示す。よって、垂直入射の基本光によ

るSHGが起こる。(2)J-会合体のドメインは全体として異方性を持つが、その方向の位置依存性はほとんどみられない。ただし、異方性の程度は位置によって多少変化する。(3)メロシアニン単量体は、面内でランダムな配向をしていて面内異方性を持たない。(4)水面上のメロシアニン単分子膜、および水平付着したその単分子膜では異方性がみられないことから、異方性は累積時に生じる。

4-2 実験

メロシアニン分子をクロロフォルムに溶かして1mMの溶液として0.5mM以下の濃度の CdCl_2 が溶けている純水上に展開しサブフェーズのpHは6.5~7.0で温度は16℃であった。クーン(Kuhn)型のラングミュアトラフを用いて表面圧35~40mN/mで累積速度は5mm/minで累積を行った。メロシアニン単分子膜、および混合比が1:2のメロシアニン-アラキン酸混合単分子膜の2種類の単分子膜を作製した。また、吸収スペクトルを分光器U-3400(日立)で測定してJ-会合体の形成を確かめた。

実験に用いた光学系を図4-1(a),(b)に示す。図4-1(a)は基板上に累積した単分子膜のSHGを測定する光学系であり、図4-1(b)は水面上の単分子膜のSHGを測定した光学系である。光学系と検出系は3章で用いたものと同様である。

試料周辺の光学配置は既に図2-12に示した。まず、座標配置について定義する。(X,Y,Z)は、試料に固定された座標である。垂直累積した単分子膜の場合には、Z軸は引き上げ方向として、X軸は膜面内でZ軸に垂直な方向にとることとした。ゆえに、Y軸は膜に垂直な方向、つまり表面法線方向ということなる。また、水平付着の単分子膜の場合には、得られたプロファイルに明確な異方性が表れなかったため、X、Z方向は面内の任意の方向で互いに垂直にとることとした。J-会合体の極性方向は

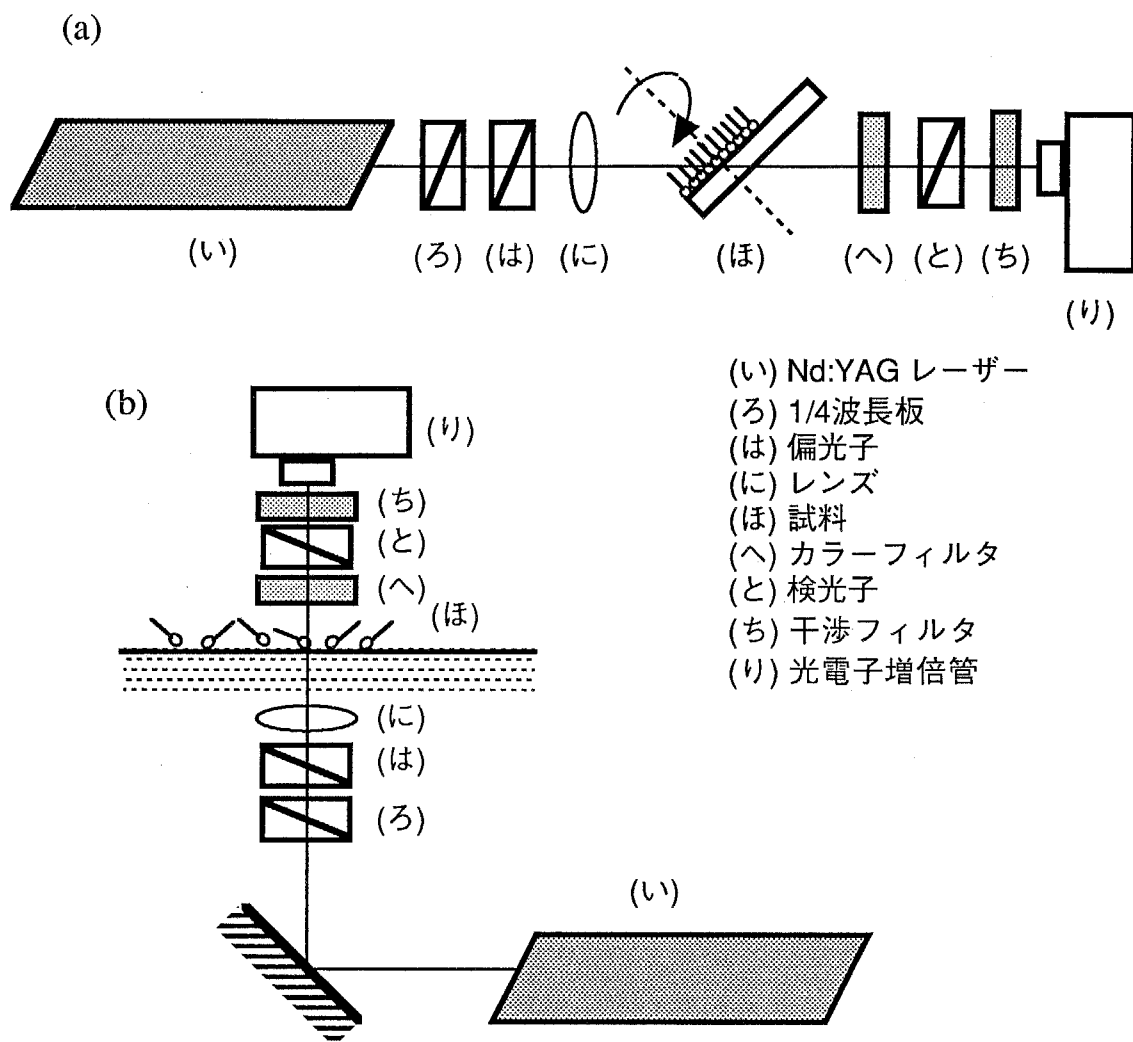


図4-1 実験に用いた光学系 (a) 基板に累積した単分子膜の場合 (b) 水面上の単分子膜の場合

累積過程とそれほどはっきりした相関はみられない。このため、結果の解析のために J-会合体の作るドメインの集合体に固定した座標系(x,y,z)を考える。zをその回転軸方向に、表面法線をy方向にとる。(X',Y',Z')は実験室系の座標配置である。Y'軸は、Y軸に等しく表面法線方向とする。Z'軸は、表面と入射面の両方に含まれる。X'軸はY'軸とZ'軸双方に垂直な方向にとる。入射角を $\theta_i(\omega)$ とする。本実験では、 $\theta_i(\omega)=0^\circ$ または 45° である。また、試料の回転角 ϕ は、Z軸とZ'軸のなす角として定義される。

4-3 実験結果と考察

4-3-1 J-会合体とSHG

まず、垂直入射の光に対する吸収スペクトルを図4-2に示す。図4-2(a)と(b)はそれぞれ基板上的メロシアニン単分子膜とメロシアニン-アラキン酸混合単分子膜の吸収スペクトルである。どちらのスペクトルも605nmにJ-会合体の吸収を持つ。ただし、メロシアニン単分子膜は大部分が単量体であり一部がJ-会合体となっていることがわかる。これに対して混合膜では膜を構成する分子のほとんどがJ-会合体である。メロシアニン単分子膜中のJ-会合体は、メロシアニン-アラキン酸混合単分子膜中のそれに比べて不安定なため、水面上で形成されたJ-会合体が累積時にモノマーに変化すると考えられる。いずれの場合も、J-会合体は安定ではなくそのままにしておくと1週間程度で壊れてしまう。そのため、少なくとも累積後48時間以内に実験を行なった。

まず、この単分子膜が表面法線に回転軸を持つ $C_{\infty v}$ の対称性ではないことを示す。第2章でも示したように表面法線に回転軸を持つ $C_{\infty v}$ の単分子膜からのSHGは垂直入射の基本光では起こらない。しかしながら、メロシアニンまたはその混合単分子膜にJ-会合体が存在するときには垂直入射の基本光で強力なSHGが起こる。す

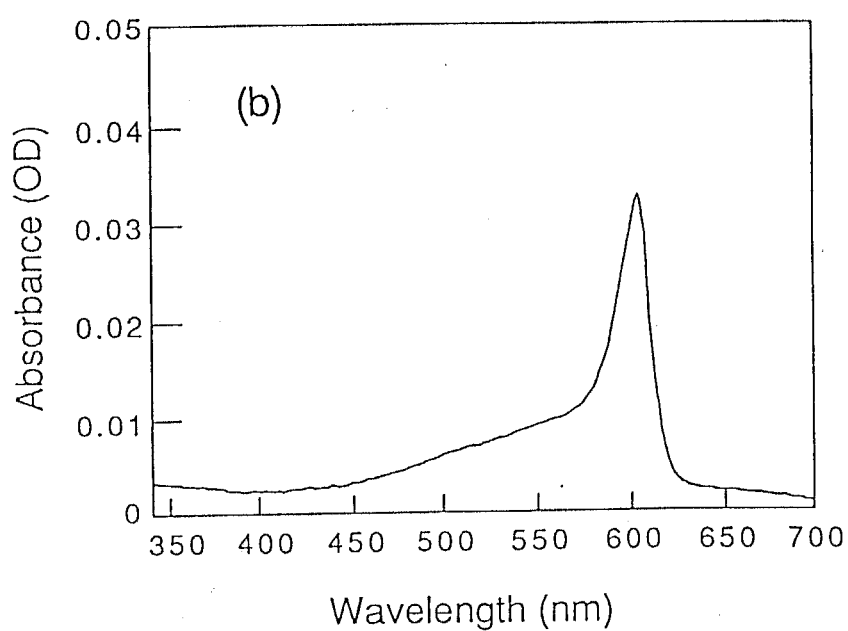
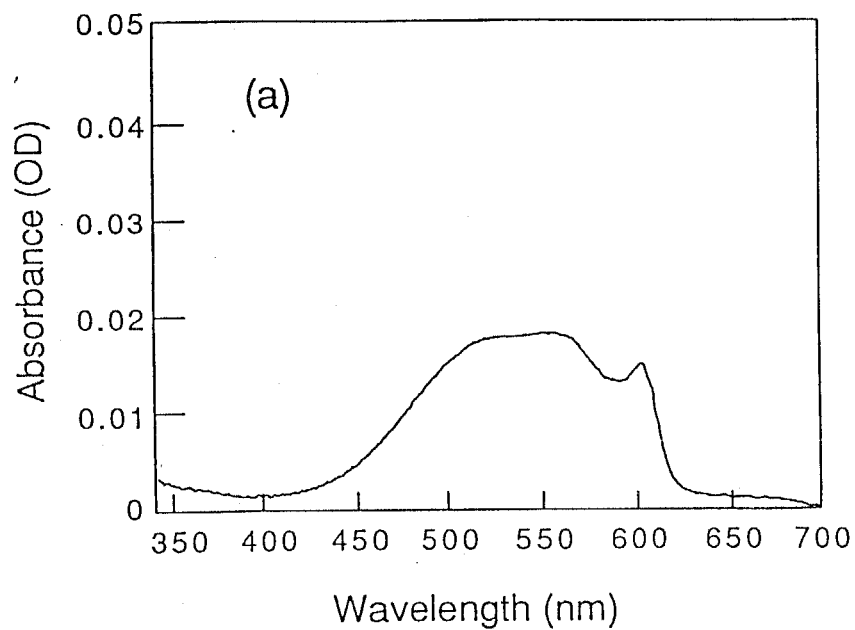


図4-2 基板上に累積された (a)メロシアニン単分子膜 (b)メロシアニン／アラキシン酸単分子膜(1:2) の垂直入射吸収スペクトル。

なわち、J-会合体が膜面内で反転対称性を持たない構造をしている。4-3-2でも述べるようにJ-会合体を熱処理で壊すと垂直入射でSH光は観測できなくなる。アラキン酸の混合量の多いメロシアニン-アラキン酸混合単分子膜では、J-会合体の存在しないモノマーだけの単分子膜を作ることができる。この単分子膜も熱で会合体を壊した膜と同様に、垂直入射ではSHGが起きない。以上のことから、強力なSHGの起源はメロシアニン単分子膜中のJ-会合体であることがわかる。

では、どのようにJ-会合体が集合するとSHG活性な構造となるのであろうか。蛍光顕微鏡観察によるとJ-会合体を持つメロシアニン単分子膜では、その幅が数ミクロン~数十ミクロンの光学的に異方性を持つドメインが観察されている[1,2]。J-会合体の吸収スペクトルから、拡張双極子モデルを用いて図4-3(a)のように9~10個の分子がお互いに分極の方向を揃えて並び1つのJ-会合体を構成していると提案されている[5]。このモデルを採用すると1つのドメインは、約数百万~数千万のJ-会合体で構成されていることになる。数百万から数千万のJ-会合体が1つのドメイン内で同じ方向に列んで極性構造を保っていなければ観測されたようなSHGは起こらない。しかしながら、数百万から数千万のJ-会合体が1つのドメイン内で同じ方向に並ぶようなことが起こるだろうか？極性を持ったJ-会合体が平行に並ぶときにはむしろ極性を打ち消すように並ぶ方がエネルギー的には有利である。この議論の最初の出発点である”9~10個の分子によるJ-会合体”が間違っていると考え、1つのドメインが単結晶的に1つの会合体で構成されているとすると、より自然なJ-会合体の描像を描くことができる。いずれの場合にも、ドメイン1つが極性構造を持つということに変わりはない。

ドメインが極性を持つ非反転対称構造であることがわかったので、はたしてドメインの集合体として図4-3(d)の様な極性を保つような構造をしているのか、または、

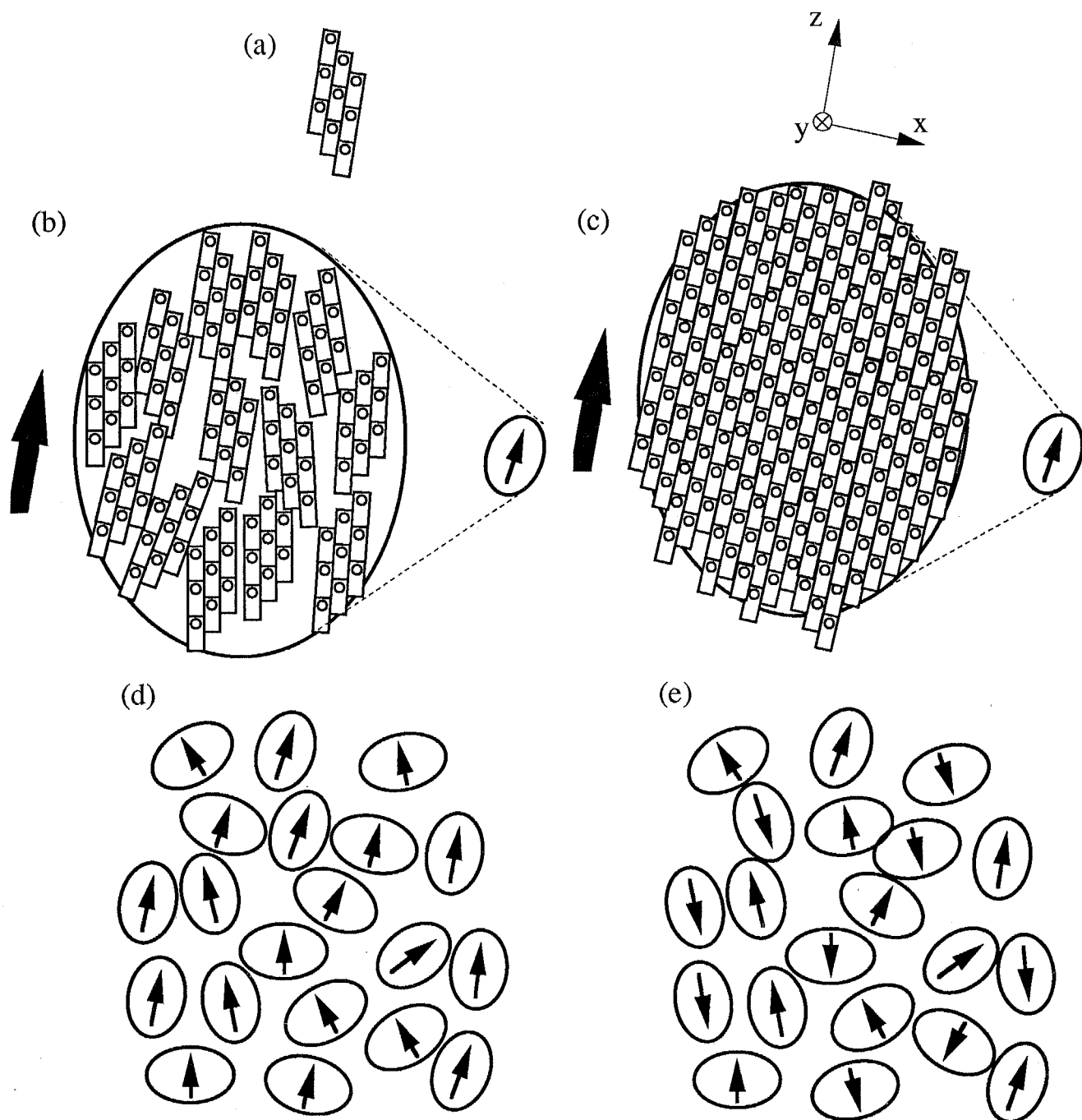


図4-3 上面から見た今まで提案されているJ-会合体の構造(a)。波長程度の大きさの集団が反転対称性を持っていないためSHGが起こる。拡張双極子モデルから見積もられる9~10個のJ-会合体が同じ方向を向いてドメインを形成していると考えたのが(b)である。また、拡張双極子モデルの分子数の見積りが誤っているとして、1つのドメインが1つの会合体と考えたのが(c)である。いずれの場合もすでにドメインの大きさが波長より十分大きいためマクロなオーダーでドメインの集合体が反転対称であってもSHGは観測される。異方性のあるSHGプロファイルを得ることができる2つの可能性を示したのが(d)、(e)で矢印は分極の方向を示す。(d)では各ドメインの分極の方向がほぼ揃っているのに対して(e)では一軸性ではあるがドメインの向きは揃っていない。いずれの場合も図5-5や図5-6のような異方性のあるSHGプロファイルを得ることができる。しかしながら、(e)からのSH光はコヒーレンスが悪い。

図4-3(e)のような極性を打ち消すような構造をしているのか調べた。図4-4(a), (b)に基板の両面に単分子膜を累積した試料でのSHGの入射角の依存性を示した。図4-4(a)は、p-偏光入射によるp-偏光のSH光であり図4-4(b)は、s-偏光入射によるs-偏光のSH光のプロファイルである。これらのプロファイルで重要なことは、表の面の単分子膜のSH光と裏の面からのSH光の干渉の様子が異なるということである。図から明らかなようにp-偏光入射によるp-偏光のSH光は干渉をする。一方、s-偏光入射によるs-偏光のSH光では干渉が起こらない。つまり、表面法線方向であるy方向の電場の成分のみがコヒーレントなSH光を放射する。一方、SH光の面内成分、つまり、x方向およびz方向成分がコヒーレント光でないのは各ドメインが面内では極性の向きを揃えていないためである。波長程度の各ドメインからの位相の異なるSH光が放射されるために、SH光全体としてコヒーレンスは悪くなる。そのため、z方向成分はコヒーレンスが悪く干渉がおこらない、s-偏光入射によるs-偏光のSH光として観測されるのは表の面からのSH光と裏の面からのSH光の強度の和となる。以上の結果から、実際のメロシアニンJ-会合体は図4-3(e)のような構造をしていることがわかった。

4-3-2 SHGによる詳細な構造の検討

膜の対称性を決定するためSHGによる検討を行なった。入射角 $\theta_i(\omega)=45^\circ$ とし、極性軸が入射面と一致したときを基準とした回転角 ϕ を 0° から 350° まで 10° おきに変化させる。この時の基板上のメロシアニン単分子膜のSH光の強度をプロットしたのが図4-5である。図の動径方向の中心からの距離はSH光の強度を表す。もし、単分子膜が基板法線を主軸とする $C_{\infty v}$ の対称性を持っているならばどの方向にも異方性を持たない円形のプロファイルになるので、この単分子膜が明らかに $C_{\infty v}$ の対称性ではないことが結論される。

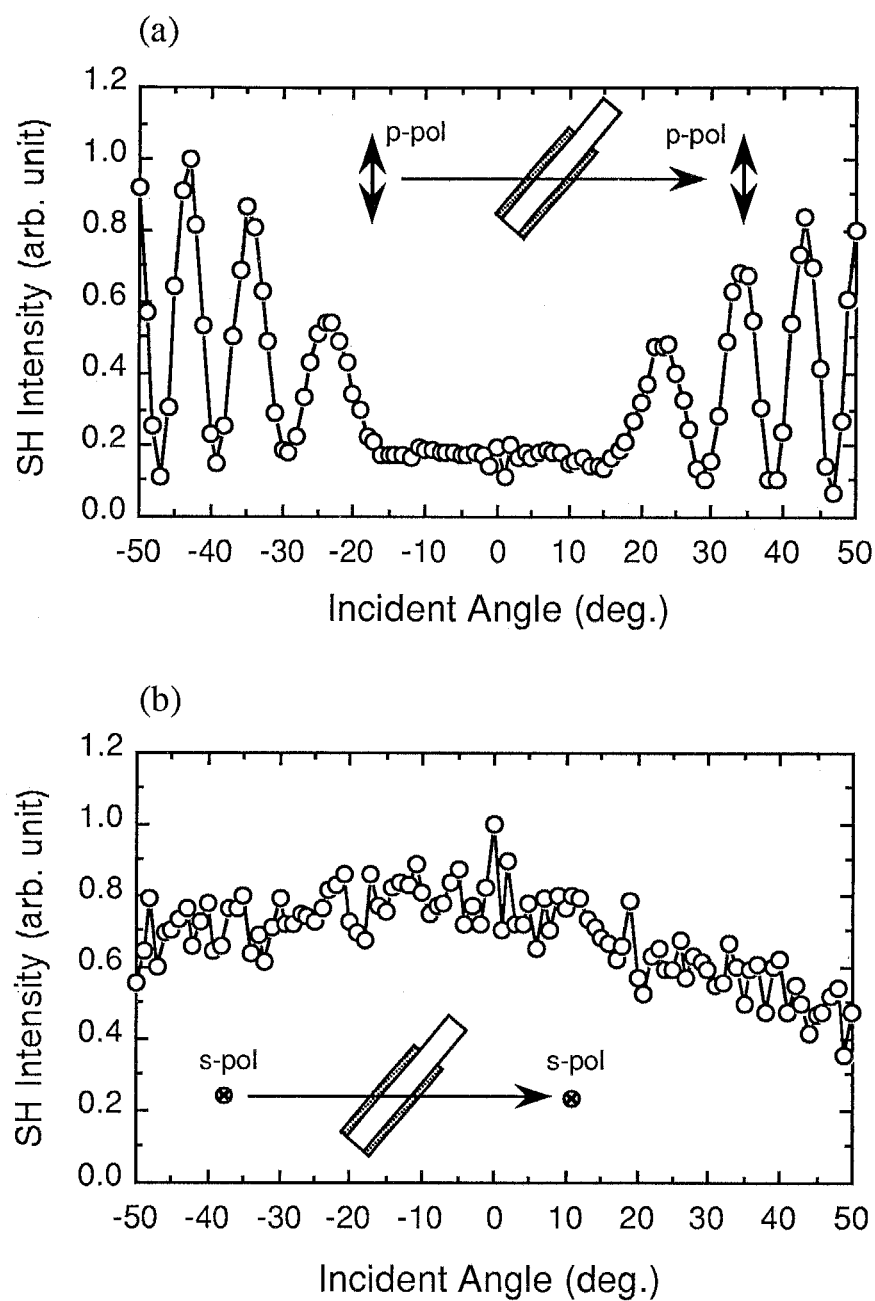


図4-4 両面に単分子膜を累積したときの透過SH光強度の入射角依存性: (a) p-偏光入射によるp-偏光のSH光 (b) s-偏光入射によるs-偏光のSH光

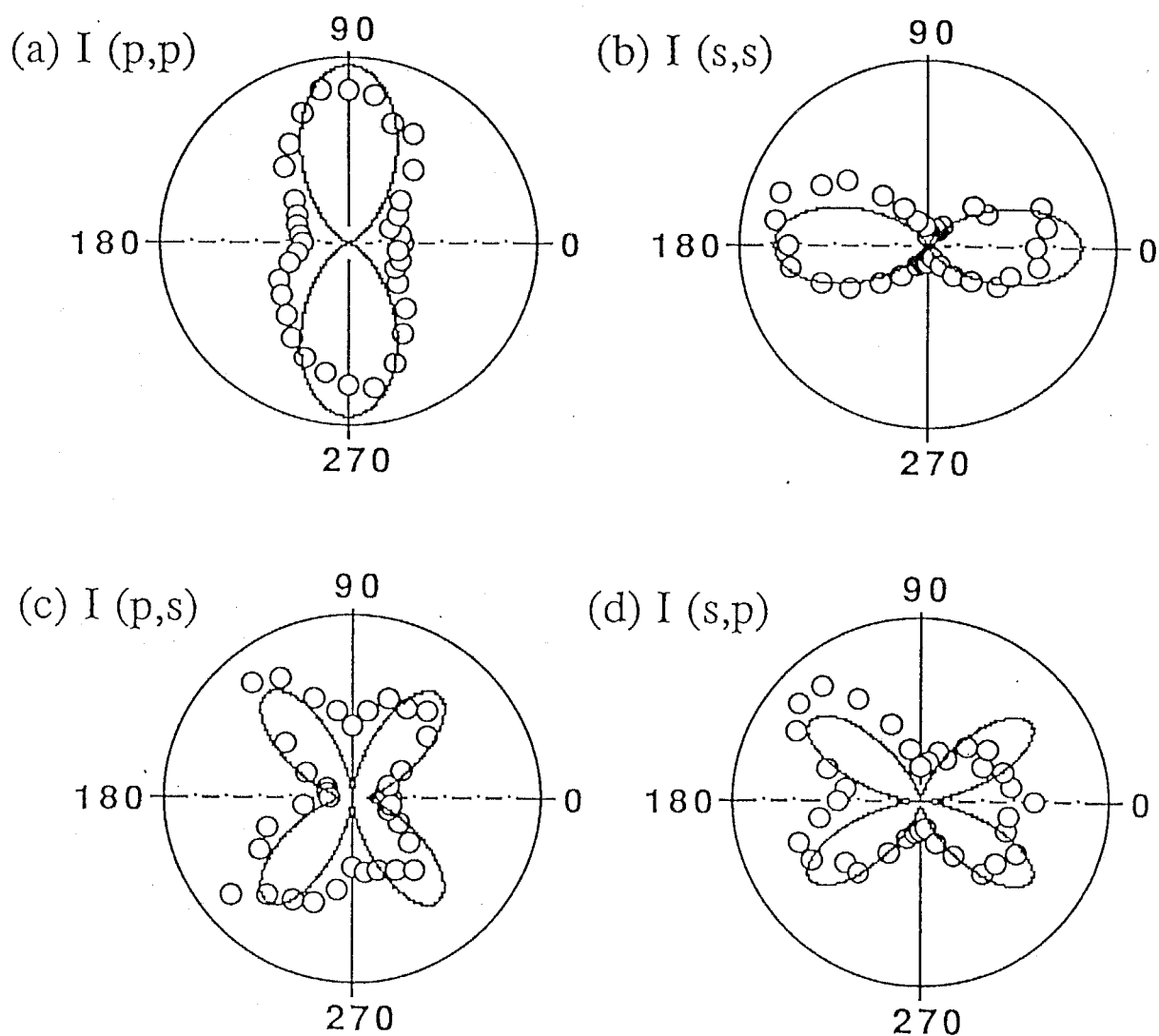


図4-5 メロシアニン単分子膜のSH光強度の試料回転角の依存性。○は実験結果で実線はシミュレーションの結果である。回転角 $\phi=0$ の方向が試料の引き上げ方向であるため図2-13のシミュレーションと比べるには90度時計回りに回転すること。

- (a) p-偏光入射によるp-偏光のSH光強度 I^{pp} (b) s-偏光入射によるs-偏光のSH光強度 I^{ss}
 (c) p-偏光入射によるs-偏光のSH光強度 I^{ps} (d) s-偏光入射によるp-偏光のSH光強度 I^{sp}

図4-5のプロファイルでは $0^\circ-180^\circ$ にミラーがありもう1つは $90^\circ-270^\circ$ にミラーがあるように見える。つまり、2つのミラーを持つ構造であり $I(0^\circ, 0^\circ)$ が $90^\circ-270^\circ$ 方向に $I(90^\circ, 90^\circ)$ が $0^\circ-180^\circ$ 方向に長軸を持つことから非線形感受率成分のうち一番大きな成分が $90^\circ-270^\circ$ 方向にあるということが考えられる。しかしながら、4-3-1の議論で放射されるSH光のうちy方向の成分がコヒーレントであることから、y方向には反転対称性を持たない。つまり、正確に言えば面内にミラーは無く、ミラーはy-z面のみに存在する。よって、単分子膜の対称性は C_s である。しかし、ここでは面内の極性構造についてのみ議論をしたいので、簡単のため表面法線方向への反転対称性のくずれを無視し表面内つまりx-z面内にもミラーがあるという仮定をする。図4-4からその電場のy方向成分は無視できないことがわかるが、ここでは異方性の評価を簡便に行なうために単分子膜の対称性を C_{2v} として計算を行なう。また、フレネル係数も簡単のため1とおいた。4-3-1でも議論したように、ドメインは極性構造、つまり、分子の極性が揃って一方方向を向いて並んでいる。ドメインの対称性を C_{2v} とすると回転軸は図4-3(c)のz方向、またミラーは、x-z面ならびにy-z面内にある。偏光蛍光顕微鏡で観察されたJ-会合体のドメインの大きさは数ミクロン~数十ミクロンなので実際に観測されたSH光は多数のドメインからのものである。1つのドメインの幅は光の波長より充分大きいので、たとえ多数のドメインが図4-3(e)のような極性を打ち消しあう構造をしていたとしてもSH光は観測される。

これらのドメインが流動配向等のなんらかの力で一軸的に配向しているとしたら、得られるSH光の強度は C_{2v} の対称性を持つ各ドメインからのSH光の強度の足し合わせである。もし、このドメインの方向の角度分布が小さければ得られるSH光のプロファイルは一つ一つのドメインのそれと近い。以上の仮定を実証するため C_{2v} の対称性を仮定してシミュレーションを行なった。シミュレーションの方法は第2章

に示した。ただし、簡単のためフレネル係数を考慮せずに[18-20], C_{2v} の回転軸は I^p プロファイルの長軸方向で膜面内にとった。この時, I^p , I^s , I^s そして I^s はそれぞれ次のように与えられる。ただし、図4-5は90-270度方向にz軸を持つ試料であるため90度回転したプロファイルとなっていることに注意する。

$$I(0^\circ, 0^\circ) (2\omega) = [\cos \phi \cos \theta (3\chi_{zyy} \sin^2 \theta + 3\chi_{zxx} \sin^2 \phi \cos^2 \theta + \chi_{zzz} \cos^2 \phi \cos^2 \theta)]^2 I^2(\omega)$$

$$I(90^\circ, 0^\circ) (2\omega) = [\cos \phi \cos \theta (\chi_{zzz} \sin^2 \phi + \chi_{zxx} (1 - 3 \sin^2 \phi))]^2 I^2(\omega)$$

$$I^{ps}(0^\circ, 90^\circ) (2\omega) = [\sin \phi (\chi_{zzz} \cos^2 \phi \cos^2 \theta + \chi_{zyy} \sin^2 \theta + \chi_{zxx} \cos^2 \theta (1 - 3 \cos^2 \phi))]^2 I^2(\omega)$$

$$I(90^\circ, 90^\circ) (2\omega) = [\sin \phi (\chi_{zzz} \sin^2 \phi + 3\chi_{zxx} \cos^2 \phi)]^2 I^2(\omega)$$

図からわかるように実験結果とシミュレーションの結果は大体一致する。よって、メロシアニン J-会合体単分子膜の構造に関する上述の仮定はほぼ正しい。

では、なぜシミュレーションと実験結果が完全に一致しないか考えてみよう。この単分子膜はメロシアニンの J-会合体とモノマーで構成されている。4-3-1で議論したようにランダムに分布するモノマーによる SHG は非常に弱く、現在議論の対象としている SHG の起源とは考えない。偏光蛍光顕微鏡観察より J-会合体は数 μm オーダーの異方性のあるドメインを形成している。このため、実験結果は C_{2v} の対称性を持つ各ドメインからの SH 光の強度の足し合わせとなる。この時ドメインの異方性の方向は平均的には揃っているものの有限の分布幅を持っているためプロファイルがぼける。そのため、シミュレーションの結果から予想される例えば図4-5(a)の 0° や 180° に現われるべき鋭い切れ込みがなくなってしまうのである。

シミュレーションで得られたテンソル成分の比と標準試料の水晶の結晶の SHG の比較から各表面感受率は $\chi_{s,zzz} = 2.6 \times 10^{-14} \text{ esu}$ ($1.06 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{V}$), $\chi_{s,zxx} = 2.0 \times 10^{-15} \text{ esu}$ ($8.4 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}$), $\chi_{s,zyy} = 1.18 \times 10^{-15} \text{ esu}$ ($5.0 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}$) であり、薄膜の厚さを $20 \text{ \AA}$ と仮定した時のバルクの感受率は $\chi_{zzz} = 1.3 \times 10^{-7} \text{ esu}$ (54 pm/V), $\chi_{zxx} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ esu}$ (4.2 pm/V),

$\chi_{zy} = 5.9 \times 10^{-9} \text{esu} (2.5 \text{pm/V})$ であった。この値は、今まで報告されてきた分子と比較するとかなり大きな値である。もちろん、これらの値は目安としてのみ与えられるべきものである。というのは、測定時のビームスポットの範囲内で試料は単結晶的なモノドメイン構造ではないためである。しかしながら、ドメインが、全く無秩序な方向を向いているという訳ではないので、一応の目安にはなる。

次に、メロシアニン-アラキシン酸混合膜のSH光強度のプロファイルを図4-6に示す。この膜は、吸収スペクトルによると大部分がJ-会合体で形成されていると考えられる単分子膜である。メロシアニン単分子膜と異なり、左右の切れ込みがぼやけていてきれいなプロファイルにならない。これは、ドメインの配向方向の分布がかなり広いためである。しかしながら、SH光強度はメロシアニン単分子膜より大きく、垂直入射で強力なSHGを起こし、得られたプロファイルに異方性を確認できるのでドメインが表面内で分極を持つ構造であることには違いがない。

このメロシアニン-アラキシン酸混合単分子膜を 10°C で30分間加熱してJ-会合体を壊した。吸収スペクトルでJ-会合体の吸収が無くなったことを確かめた後SHGの測定を行なった。上述のJ-会合体を含む単分子膜と異なり垂直入射ではSHGを観測することができなかった。この試料を入射角 $\theta_i(\omega) = 45^\circ$ とし回転角 ϕ を 0° から 350° まで 10° おきに変化させた時の $I(0^\circ, 0^\circ)$ のプロファイルを図4-7に示す。得られた信号は、熱処理前のその数百から数千分の1と弱かった。また、 $I(90^\circ, 0^\circ)$ はノイズレベル以下で観測することができなかった。得られたプロファイルは、異方性が消失した円形のプロファイルである。SHGが弱くなったことから、面内の強い異方性は消え界面からのSHGのみが残ったと考えられる。同様の結果が加熱後のメロシアニン単分子膜やアラキシン酸の混合量が多くJ-会合体を持たないメロシアニン-アラキシン酸単分子膜でも得られた。

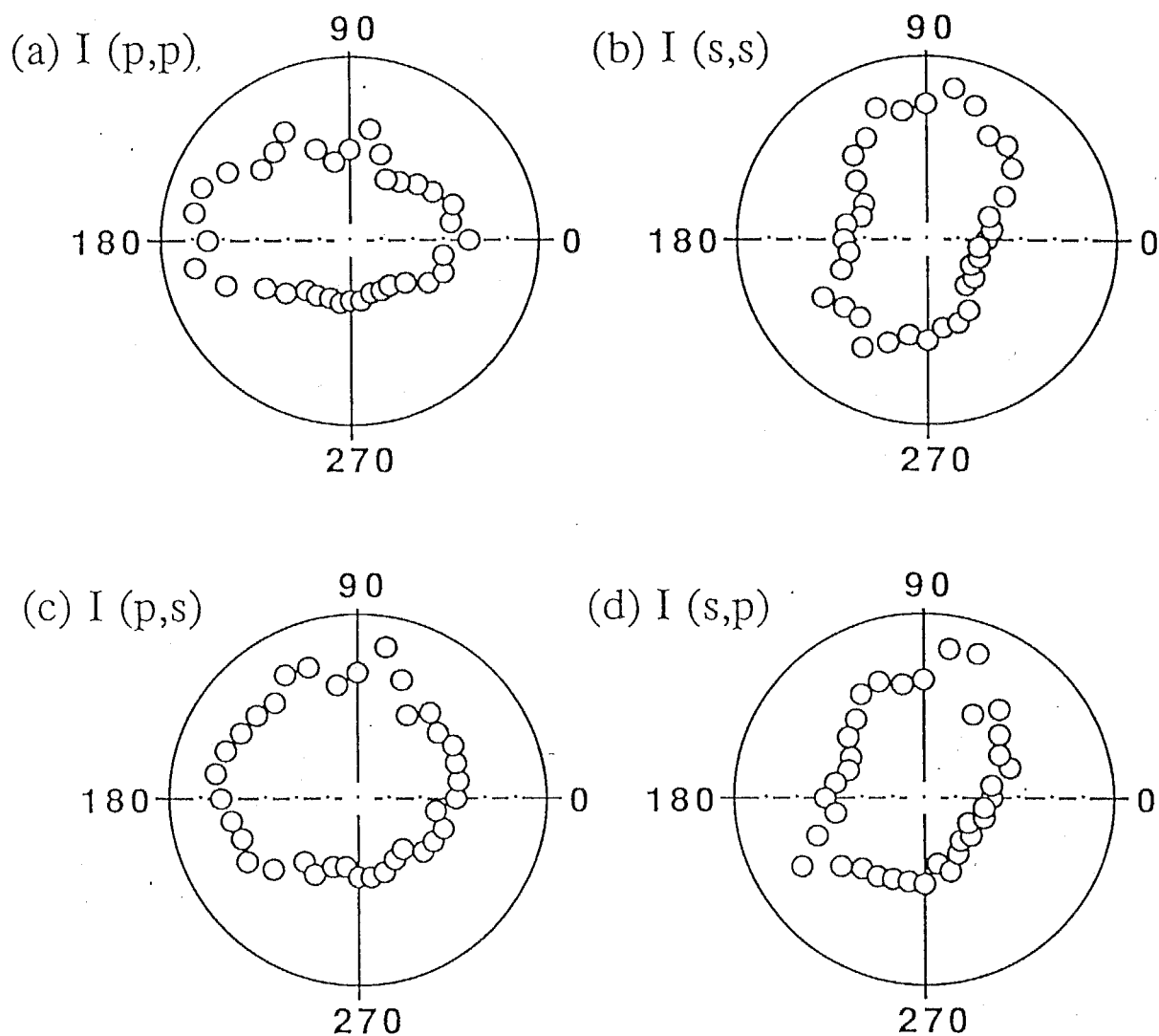


図4-6 メロシアニン／アラキシン酸単分子膜(1:2)のSH光強度の試料回転角の依存性。
回転角 $\phi=0$ の方向が試料の引き上げ方向である。

(a) p-偏光入射によるp-偏光のSH光強度 I^{pp} (b) s-偏光入射によるs-偏光のSH光強度 I^{ss}
(c) p-偏光入射によるs-偏光のSH光強度 I^{ps} (d) s-偏光入射によるp-偏光のSH光強度 I^{sp}

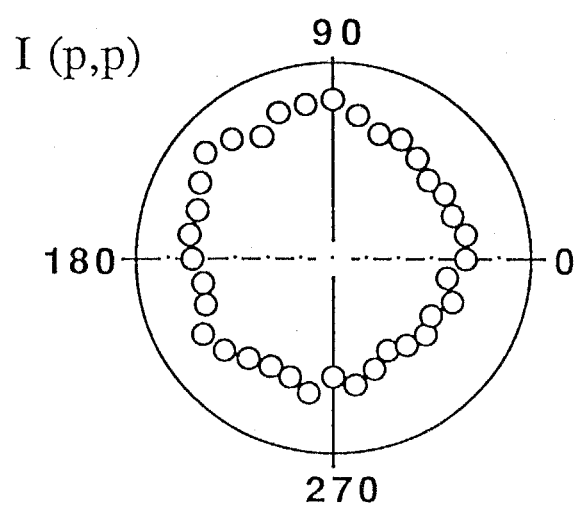


図4-7 熱処理した後のメロシアニン／アラキン酸単分子膜(1:2)のS H光強度の試料回転角の依存性。回転角 $\phi=0$ の方向が試料の引き上げ方向である。

4-3-3 配向の長距離秩序

面内配向がどの程度の領域で保たれているのかを調べるため異方性の位置依存性を調べた。テンソル成分 $\chi_{s,zzz}$ と $\chi_{s,zzx}$ を調べれば異方性のある方向がわかるため、 $\theta_1(\omega)=0^\circ$ 、つまり垂直入射でS H光強度の回転角依存性を調べた。入射光のスポット直径は約300 μm であった。試料を回転する代わりに偏光子と検光子の方向を平行に保ったまま回転させる。このことによって、試料を回転することによる入射スポットのずれを無くすることができる。図4-8は、その結果である。試料は、メロシアニン-アラキン酸混合膜である。図4-8(a)は試料のほぼ中心におけるプロファイルである。ここを基準として引き上げ方向とは垂直に500 μm , 2mm, 5mm離れた点でのS H光強度のプロファイルをそれぞれ図4-8(b), (c), (d)に示す。ドメインの分布は多少異なるが、異方性の方向は5mmの範囲内ではほとんど変わっていないことがわかる。引き上げ方向に平行な方向へもこの異方性は保たれていることを確認した。また、メロシアニン単分子膜でも同様の結果を得ることができた。

4-3-4 他の結果との比較

4-1でも述べたが、偏光蛍光顕微鏡および偏光吸収スペクトルの測定によってこの単分子膜が異方性を持った構造であることは示されていた[2]。しかしながら、文献6の図14に示されたような分極構造は偏光吸収スペクトルから結論できない。つまり、偏光吸収スペクトルの結果からは対称性の決定は原理的に不可能である。文献6の図14の構造の提案は本研究で明らかにされた図4-3で示されるような構造と同じであるが、彼らの実験からはその構造を結論することが出来ない。我々が提案した面内で反転対称性を持たない構造は、西川ら[9]による電場変調スペクトルの結果で示唆されていた。しかし、彼らは積極的な提案をせず部分的な対称性の壊れが何らか

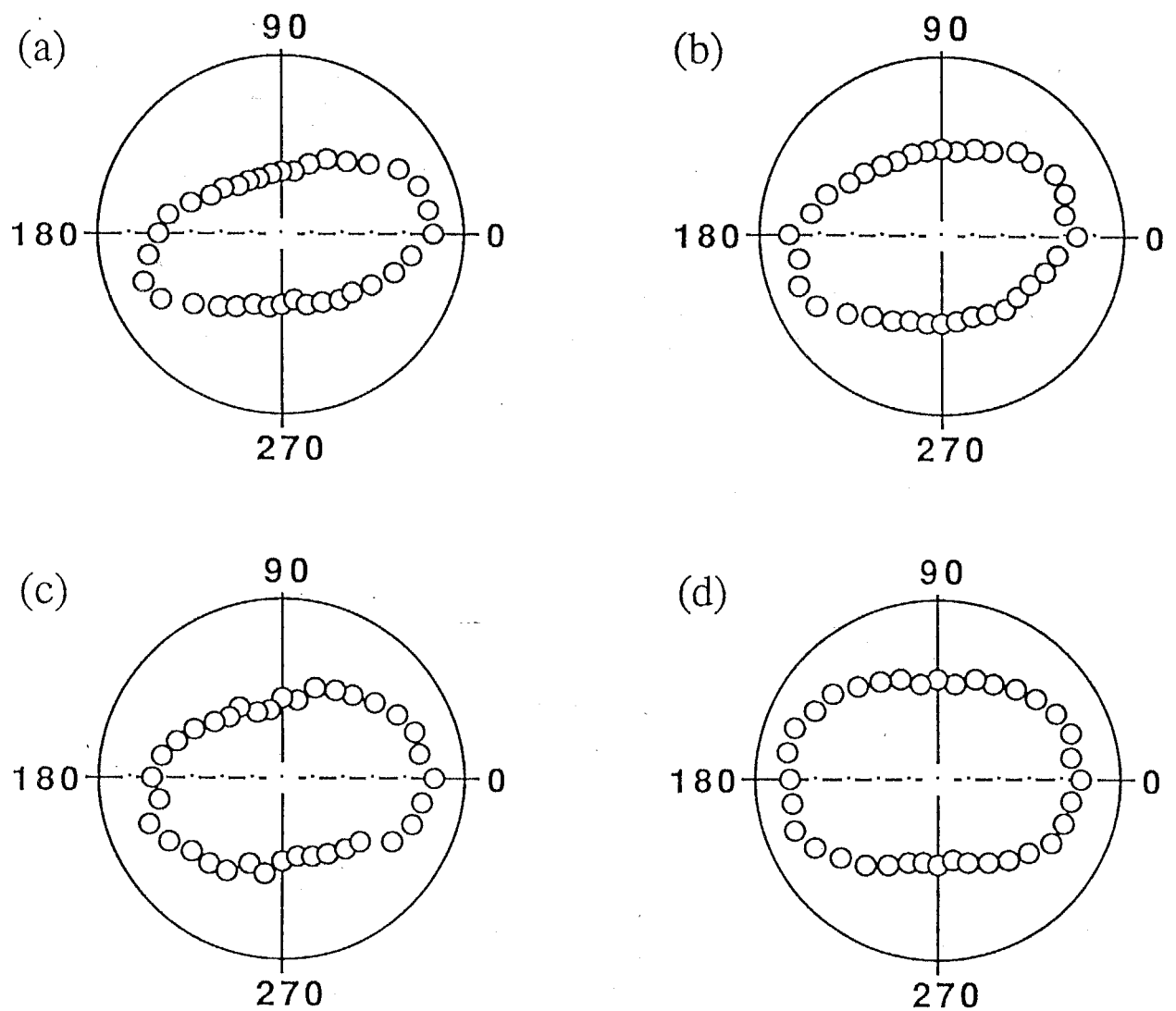


図4-8 メロシアニン／アラキン酸単分子膜(1:2)の異方性の方向の位置依存性：

(a) 試料の中心 (b) 試料の中心(a)から500 μ m離れた場所

(c) 試料の中心(a)から2mm離れた場所 (d) 試料の中心(a)から5mm離れた場所

の原因でたまたま引っ掛かってきたものであると結論した。SHGと電場変調スペクトルの測定は対称性に関する考察の可能な方法である。しかしながら、電場変調スペクトルでは、水面上の単分子膜のSHGを測定することはできない。また、このように分布を示すことも困難である。以上よりSHGによる測定が電場変調スペクトルに比べて極めて有利な手段であることわかる。

4-3-5 水面上の単分子膜の構造

以上で議論をした異方性がいつ、どこで生じるかを確かめるために水面上の単分子膜の異方性を調べた結果が図4-9である。図4-9(a)にSH光強度を水面上に分子を展開してから経過した時間の関数として示した。J-会合体が時間と共に緩和していく様子がわかる。この緩和は、吸収スペクトルでも裏づけられている。そのため、水面上のJ-会合体のSHGの実験は溶媒の展開後なるべく早く行なった。水面下からの垂直入射で偏光子と検光子を平行に保ったまま回転して、J-会合体のSHGの偏光角の依存性について調べたのが図4-9(b)、(c)である。矢印が圧縮方向であるが、展開-圧縮の過程では異方性が生じないことがわかる。また、水平付着した試料でも図4-9(d)のように異方性のあるプロファイルが得られなかったことから、メロシアニン単分子膜の異方性は垂直累積時に起こると考えられる。累積時にドメインが配向することは、他のシアニンの会合体で蛍光顕微鏡を用いて観察されている[21]。

4-4 まとめ

メロシアニン単分子膜及びメロシアニン-アラキシン酸単分子膜が表面に垂直なミラー面を持ち面内で反転対称性を持たない持たない C_s の対称性を持った構造である

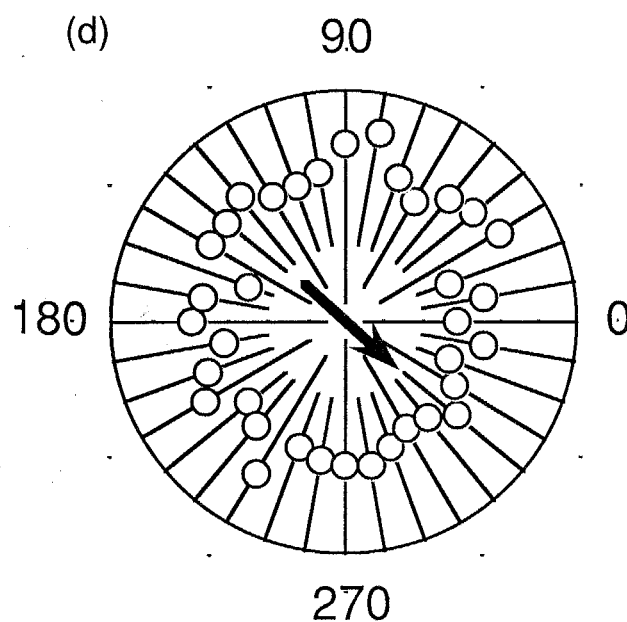
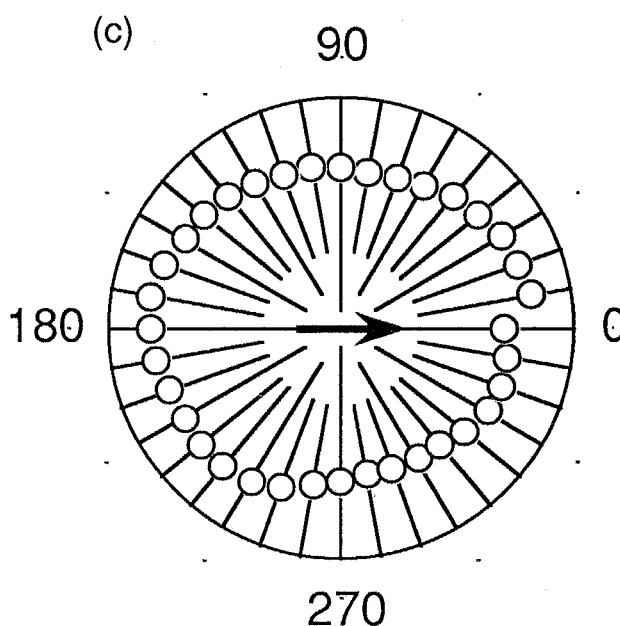
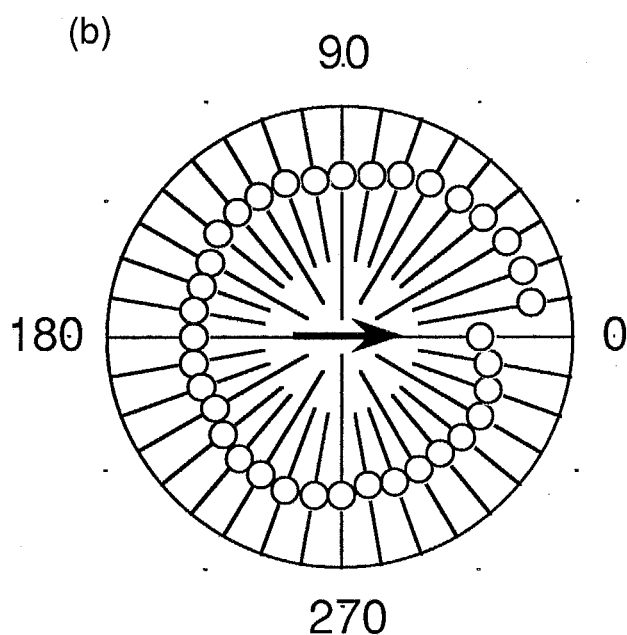
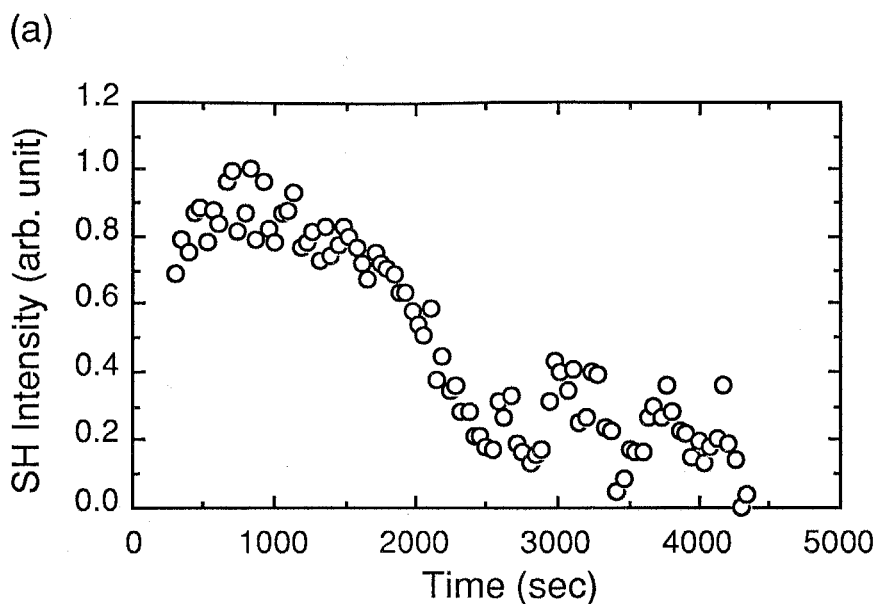


図4-9 メロシアニン／アラキシン酸 (1:2)のSHGの時間依存性とSH光の異方性 (a)に水面上のメロシアニンのJ-会合体からのSHGの時間依存性を示した。横軸は、展開後の時間である。分子の占有面積は $54\text{\AA}^2$ であった。水面上の単分子膜からのSH光の偏光依存性を示したのが(b),(c)である。(b)は、分子の占有面積が $54\text{\AA}^2$ の時で(c)は、分子の占有面積が $32\text{\AA}^2$ の時である。また、矢印は圧縮方向を示す。0°での不連続は(a)に示したような時間緩和によるものである。(d)は、水平付着した基板上的J-会合体からのSH光の回転角依存性である。矢印は圧縮方向を示す。

ことを示した。既に蛍光顕微鏡でJ-会合体が異方性を持つドメインを形成していることがわかっている。本研究では、そのドメイン1つ1つが分極構造を持ちこれによってSHGを観測することができた。今まで提案されているJ-会合体の構造によれば、会合体は9~10個の分子から成るため1つのドメインが数百万のJ-会合体で構成され、それらが同じ方向を向いていることになる。この構造は不自然と考えられるため、1つのドメインが単結晶的に1つのJ-会合体で構成されている構造を提案した。水面上ではドメインは配向していないが垂直累積時にドメインは配向する。これは、水平付着をした単分子膜では異方性のある構造が確認できないことから裏付けられた。各ドメインは極性の向きまでは揃えておらず隣同志のドメインは分極を打ち消す方向にならんでいる。つまり、非常にマクロには分極のない構造である。各ドメインの大きさは波長より大きいので、全体として極性を持っていなくてもSHGが各ドメインのSHGの強度の和として観測することができる。ただし、得られるSH光はコヒーレントではないため、干渉等は起こさない。ドメインの異方性の方向が垂直累積によって揃えられるため、得られるSH光は異方性を持つ。異方性の方向は空間的に少なくとも5mmは保たれていることがわかった。

また、メロシアニン単分子膜の表面感受率は $\chi_{s,zzz}=2.6 \times 10^{-14}$ esu (1.06×10^{-19} m²/V),

$\chi_{s,zzx}=2.0 \times 10^{-15}$ esu (8.4×10^{-20} m²/V), $\chi_{s,zyy}=1.18 \times 10^{-15}$ esu (5.0×10^{-21} m²/V)と大きい。

文献

1. H. Nakahara, H. Uchimi, K. Fukuda, N. Tamai and I. Yamazaki: Mol. Cryst. Liq. Cryst. **183** (1990) 345.
2. 鵜沼豊, 友野孝夫: 日本化学会誌 (1987) 2101.
3. M. Sugi, M. Saito, T. Fukui and S. Iizima: Thin Solid Films **129** (1985) 15.
4. H. Nakahara and D. Möbius: J. Colloid Interface Sci. **114** (1986) 363.
5. H. Nakahara, K. Fukuda, D. Möbius and H. Kuhn: J. Phys. Chem. **90** (1986) 6144.
6. T. Kawaguchi and K. Iwata: Thin Solid Films **165** (1988) 323.
7. M. Yoneyama, T. Nagao and T. Murayama: Chem. Lett. (1989) 397.
8. T. Kawaguchi and K. Iwata: Thin Solid Films **191** (1990) 173.
9. 西川智志, 国府田隆夫, 十倉好紀, 入山啓治: 日本化学会誌 (1987) 2095.
10. S. Kuroda, K. Ikegami, K. Saito, M. Saito and M. Sugi: Thin Solid Films **178** (1989) 555.
11. M. Saito, M. Sugi, K. Ikegami, M. Yoneyama and S. Iizima: Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986) L478.
12. Y. R. Shen: Nature **337** (1989) 519.
13. Y. R. Shen: *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1984).
14. V. Mizrahi, G. I. Stegeman and W. Knoll: Phys. Rev. A **39** (1989) 3555.
15. Y. Shimizu and M. Kotani: Opt. Commun. **74** (1989) 190.
16. W. Chen, M. B. Feller and Y. R. Shen: Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 2665.
17. K. Kajikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 1050.
18. K. Kajikawa, K. Kigata, H. Takezoe and A. Fukuda: Mol. Cryst. & Liq. Cryst. **182A**

(1990) 91.

19. B. Dick, A. Gierulski, G. Marowsky and G. A. Reider: Appl. Phys. B **38** (1985) 107.
20. K. Shirota, K. Kajikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 750.
21. J. E. Riegler: Rev. Sci. Instrum. **59** (1986) 2220.

第5章 高分子の単分子膜と累積膜

5-1 緒言

高分子の単分子膜は、化学的な安定性のみならず物理的な安定性の点からも低分子のそれに比べて魅力的である。しかしながら、どのような形で単分子膜を構築しているかはよくわかっていない。なぜなら、低分子の単分子膜に比べて高分子の単分子膜の評価についての研究は行われていないからである。水面上の高分子単分子膜に関する研究の多くは π -A曲線を用いて行われてきた。近年、エリプソメトリ[1-5]や表面光散乱法[6]、X線回折[7]などが水面上の高分子単分子膜の評価に用いられるようになった。

Kawaguchiら[1-3]とSauerら[4]は、エリプソメトリが高分子単分子膜の評価に有力な方法であることを示した。彼らの実験結果は非常によく一致しているが求められた膜厚は異なる：例えば、Kawaguchiら[2]は水面上のポリビニルアセテート (Poly(vinyl acetate) (PVAc)) 単分子膜の膜厚を $130\text{\AA} \sim 320\text{\AA}$ と求めたが、これはSauerら[4]の求めた $6\text{\AA}$ に比べて非常に大きい。 $130\text{\AA} \sim 320\text{\AA}$ というような大きな膜厚は、水面上でその単分子膜が3次元構造をしているような印象を与える。これに対し、 $6\text{\AA}$ 程度の膜厚は2次元的な構造をしている印象を与える。このようにエリプソメトリは薄膜の屈折率や膜厚を求めることの可能な手段であるが、それらの計算には独自のモデルを建てねばならず任意性が残る。本章で取り扱う高分子は、ポリメチルメタクリレート (Poly(methyl methacrylate) (PMMA)) を骨格として色素を側鎖に持つ高分子である。水面上のPMMA単分子膜の膜厚は、例外的に $10\text{\AA}$ 程度とKawaguchiら[2]とSauerら[4]の結果が一致している。

SHGを高分子単分子膜の評価に応用した例は少ない。Berkovicら[8]は、ポリジアセチレン (poly(diacetylene) (PDA)) の非線形光学特性について報告しているが多くの部分

はTHGについて述べられておりSHGに関する記述は少ない。Gains[9]は、彼の総説の中で水面上のビニルピリジンとアクリロニトリルの共重合高分子(Poly(4-vinylpyridine-co-acrylonitrile))の単分子膜のビニルピリジン部分の配向が圧縮によって変化しないことを示している。しかしながら、その実験は予備的であって細部にわたっては記述されていない。

本章では、デイスパースレッド(Disperse Red (DR))を側鎖にもつPMMA単分子膜の圧縮過程と累積過程を調べた。その単分子膜中のDR部分は、極性構造をしており $C_{\infty v}$ の対称性を持つ。それゆえ、強力なSHGを観測することができた。DRの濃度の異なった3種類の水面上の高分子単分子膜について調べた。DRの濃度の低い単分子膜では圧縮に伴ってDR部分の水面法線からの傾き角は緩やかな変化をするのに対し、DR濃度の高い高分子単分子膜では膨張相(expand phase)－凝集相(condensed phase)でその傾き角が急激に減少する。ここでは、吸収スペクトルの長波長側への変化が起こりSH光への共鳴状態が変化する。また、累積過程による違いについても研究を行った。

5-2 実験

図5-1に用いた試料の化学構造を示す。これよりPMMA-DR(x)と表記することにする。ただし、xはDR部分の%モル分率を示す。我々の実験では $x=4.4$, 8.6 および 13.9% の試料を用いた。その高分子をクロロフォルムに 8mM の濃度で溶かし展開溶媒とした。

この単分子膜の累積には3種類の方法を用いた。ひとつは、クーンタイプのラングミュアトラフを用いて通常の垂直累積を行った。もう一つは、ムービングウォールタイプのトラフを用いて垂直累積を行った。また、多層膜を構築するには垂直累積は不便なのでラウダ(Lauda)タイプのラングミュアトラフを用いて水平付着による累積も行った。水平付着ではXタイプの累積膜となり、それは反転対称性を持たな

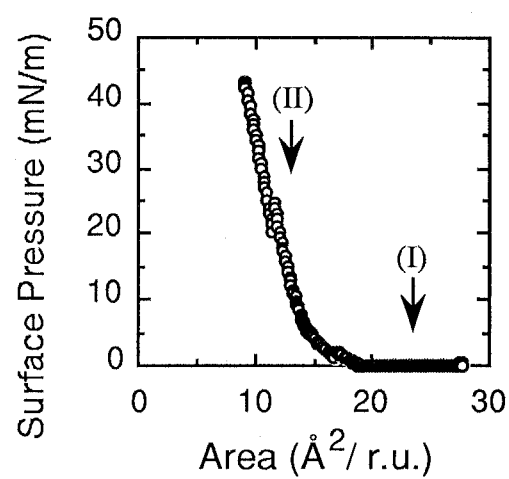
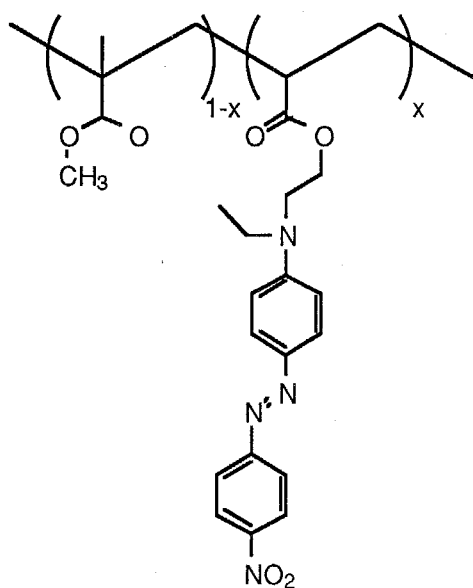


図5-1 PMMA-DR(x)の化学構造とπ-A曲線

い。そのため、ヘテロYタイプの累積を行わなければならない垂直累積に比べて多層膜の累積という点では格段に有利である。この場合には、引き上げの際に2分子膜となって累積されるのを防ぐためにテフロンガイドを用いた。

用いた光学系は、3章で用いたものと同じである。感受率の絶対値を求めるために1分子あたりの面積が $210\text{\AA}^2$ の水面上のヘミシアニンの単分子膜を参照試料とした。この際に分子感受率 β_{eff} はMarowskyら[10]による $\beta_{\text{eff}}=2.5\times 10^{-28}\text{esu}$ を用いた。水面上の単分子膜の吸収スペクトルの測定は、MCPD-1000（大塚電子）を用いて行った。また、基板に累積した膜の吸収スペクトルの測定はU-3400（日立）を用いて行った。吸収スペクトルの測定の詳細は既に3章で述べたとおりである。

5-3 実験結果

5-3-1 水面上の単分子膜

図5-1にPMMA-DR(13.9)の化学構造とその典型的な π -A曲線を示す。 π -A曲線によると膨張相は繰返し単位(repeating unit, r.u.)あたり $15\text{\AA}^2\sim 20\text{\AA}^2$ であり、安定なSHGが得られる気相は $20\text{\AA}^2/\text{r.u.}\sim 30\text{\AA}^2/\text{r.u.}$ である。また、凝集相は $9\text{\AA}^2/\text{r.u.}\sim 15\text{\AA}^2/\text{r.u.}$ であって $9\text{\AA}^2/\text{r.u.}$ で単分子膜は崩壊する。図5-2に表面圧が低い状態と高い状態での吸収スペクトルを示す。(I)と(II)は図5-1の π -A曲線において矢印で示した部分で得られた吸収スペクトルである。(I)は吸収のピークを480nmに持ち(II)は495nmにピークを持つ。

まず、この単分子膜の対称性を調べた結果について述べる。分子が会合することがなければ一般的に棒状の分子は $C_{\infty v}$ の対称性を持つ。分子が会合したときには、3章で述べたように $C_{\infty v}$ の対称性が崩れる[11,12]。 $C_{\infty v}$ の対称性のもとでは、 $I(0^\circ, 90^\circ)=I(90^\circ, 90^\circ)=0$ である。用いた試料では水面上の単分子膜および累積膜で $I(0^\circ, 90^\circ)=I(90^\circ, 90^\circ)=0$ であることを確かめた。また、図5-3に示すように $C_{\infty v}$ の対称性を用いて行ったフィティングが実験とよい一致を示した。これらのことから、これらの膜が $C_{\infty v}$ の対称性を持つことが確かめられた。

$30\text{\AA}^2/\text{r.u.}$ 以上ではSHGは不安定である。圧縮に伴って膨張相に近づくとSHGは

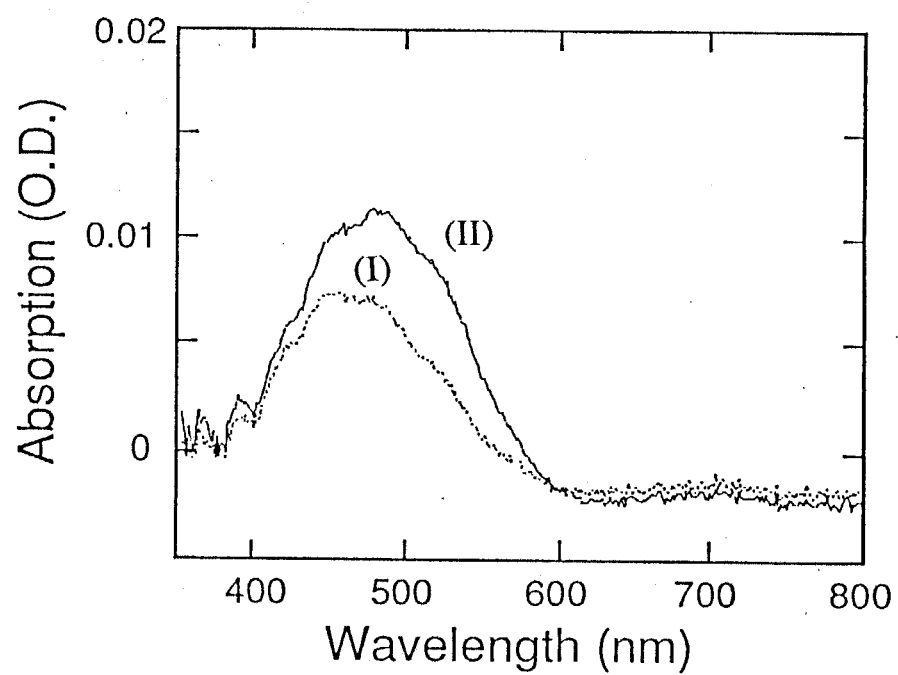


図5-2 水面上のPMMA-DR(13.9)の吸収スペクトル。(I)、(II)はそれぞれ図5-1の π -A曲線中に矢印で示した領域での吸収スペクトルである。

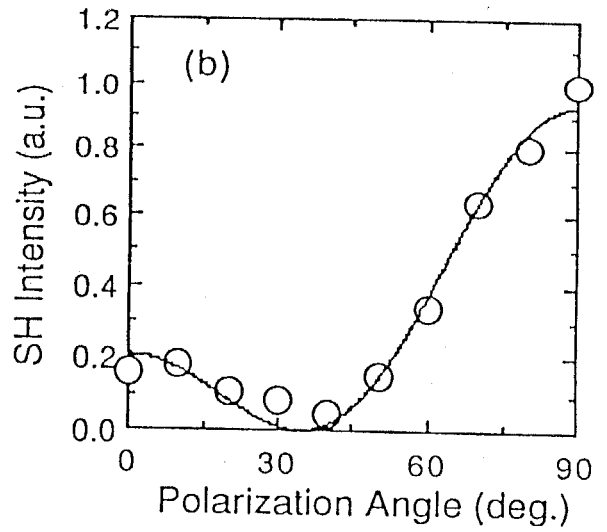
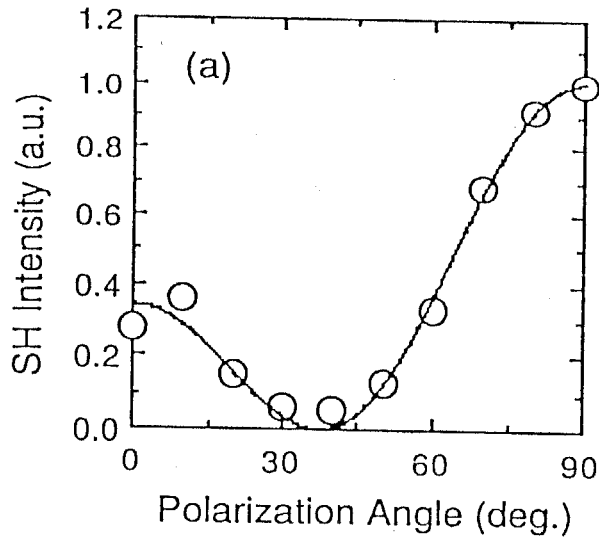


図5-3 入射光の偏光角 γ_p に対するp-偏光SH光強度の典型的なプロファイル: (a)は $23.7\text{\AA}^2/\text{r.u.}$ のときのもので(b)は $11.7\text{\AA}^2/\text{r.u.}$ のときのプロファイルである。○は実験結果で実線は3章の式2-18を用いてフィッティングした結果を示したものである。

次第に安定になる．そのため，実験は約 $30\text{\AA}^2/\text{r.u.}$ から行った．

まず，2章で述べたように $\chi_{\text{zxz, eff}}/\chi_{\text{zxx, eff}}$ を1繰返し単位あたりの面積に関してプロットしたのが図5-4である．DRの濃度が低い場合，すなわちPMMA-DR(4.4)とPMMA-DR(8.8)の場合には，気相で $\chi_{\text{zxz, eff}}/\chi_{\text{zxx, eff}}=1.0$ である．圧縮に伴って $\chi_{\text{zxz, eff}}/\chi_{\text{zxx, eff}}$ は増加し $\chi_{\text{zxz, eff}}/\chi_{\text{zxx, eff}}=1.07$ 程度となる．これに対してPMMA-DR(13.9)では $\chi_{\text{zxz, eff}}/\chi_{\text{zxx, eff}}=1.07$ である．気相では，圧縮によってそれは増加しないが膨張相－固相の転移点である $15\text{\AA}^2/\text{r.u.}$ で突然増加をしてし $\chi_{\text{zxz, eff}}/\chi_{\text{zxx, eff}}=1.12$ になる．

図5-5に $\chi_{\text{zzz, eff}}$ と $\chi_{\text{zxx, eff}}$ を1繰返し単位あたりの面積に関してプロットした結果を示す．圧縮を $28\text{\AA}^2/\text{r.u.}$ から始め単分子膜が崩壊するまで行なった．PMMA-DR(4.4)とPMMA-DR(8.8)では χ_{zzz} は圧縮に伴って単に増加するだけであるのに対し，PMMA-DR(13.9)では χ_{zzz} はピークを持つ．また， χ_{zxx} でも同様である．

求めた χ をもとに，DR色素の水面法線に対する平均傾き角 Θ を1繰返し単位あたりの面積に関してプロットした結果を図5-6(a)～(c)に示す．PMMA-DR(4.4)とPMMA-DR(8.8)では， Θ は徐々に減少する，つまり色素部分が徐々に立つのに対して，PMMA-DR(13.9)では Θ は気相では圧縮によってほとんど変化しないが，膨張相－固相の転移点である $15\text{\AA}^2/\text{r.u.}$ 周辺で急激に変化する

5-3-2 累積膜

通常のクーンタイプのトラフを用いた垂直累積では，この単分子膜を累積することはできなかったが，ムービングウォールタイプのトラフでは垂直累積に成功した．ムービングウォールタイプのトラフでの累積条件は， 10mN/m の表面圧で溶媒の濃度は 0.8mM であった．この膜からは強いSH光が観測された．これより求めた表面感受率 χ_s および分子の平均傾き角 Θ はそれぞれ $\chi_{s, \text{zzz}} = 5.3 \times 10^{-15} \text{ esu}$ ($2.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}$)， $\chi_{s, \text{zxx}} = 3.1 \times 10^{-15} \text{ esu}$ ($1.3 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}$)， $\Theta = 47.8^\circ$ であった．これを図5-5(a)，図5-6(a)から読み取った値， $\chi_{s, \text{zzz}} = 5.1 \times 10^{-15} \text{ esu}$ ($2.1 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}$)， $\chi_{s, \text{zxx}} = 1.9 \times 10^{-15} \text{ esu}$ ($8.0 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}$)， $\Theta = 41^\circ$ ，と比べると水面上の単分子膜のイメージがほぼそのまま基板上に累積されて

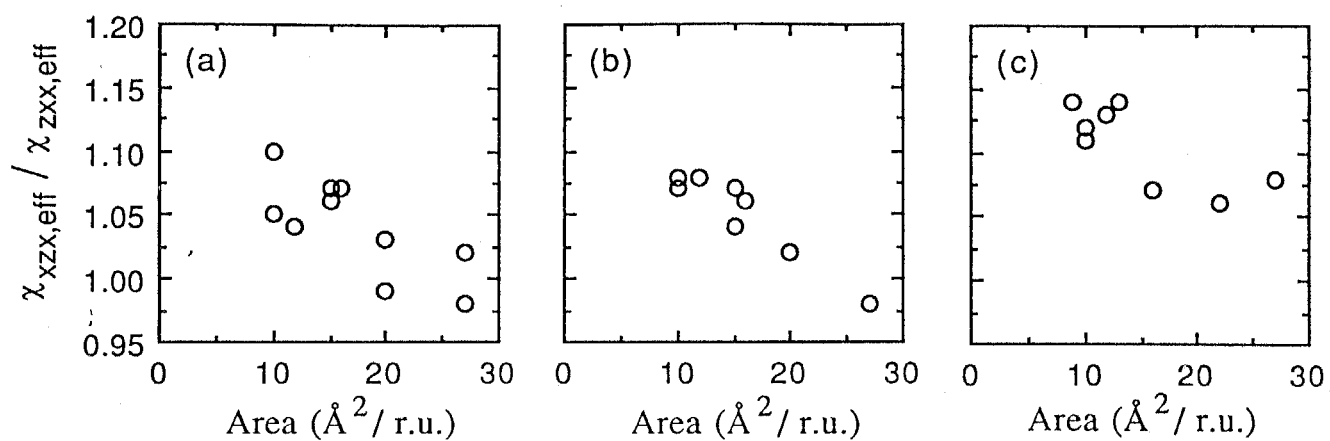


図5-4 $\chi_{xzx,eff} / \chi_{zxx,eff}$ を1繰返し単位あたりの占有面積でプロットしたもの：(a) $x=4.4\%$ (b) $x=8.8\%$ (c) $x=13.9\%$

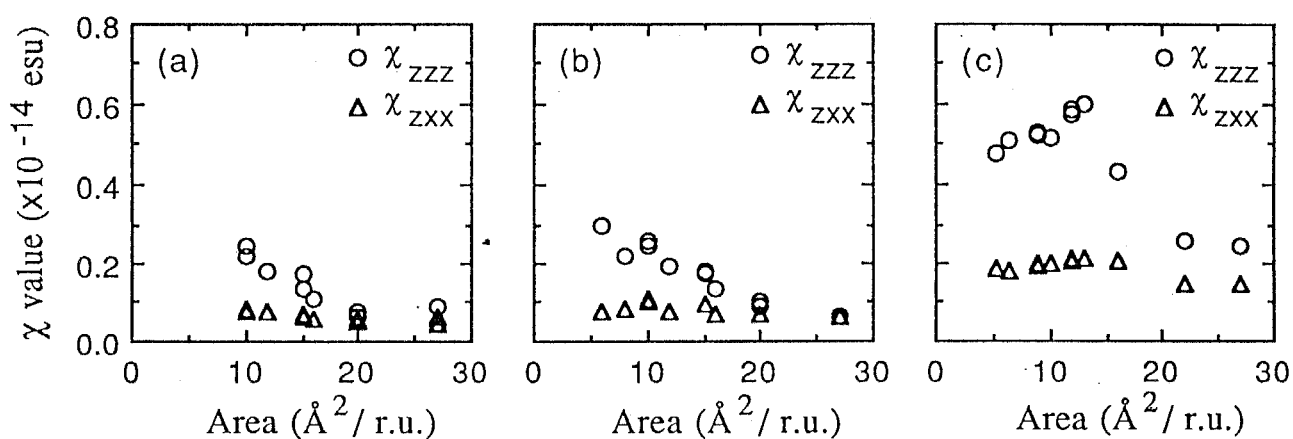


図5-5 χ_{zzz}, χ_{zxx} を1繰返し単位あたりの占有面積でプロットしたもの：(a) $x=4.4\%$ (b) $x=8.8\%$ (c) $x=13.9\%$

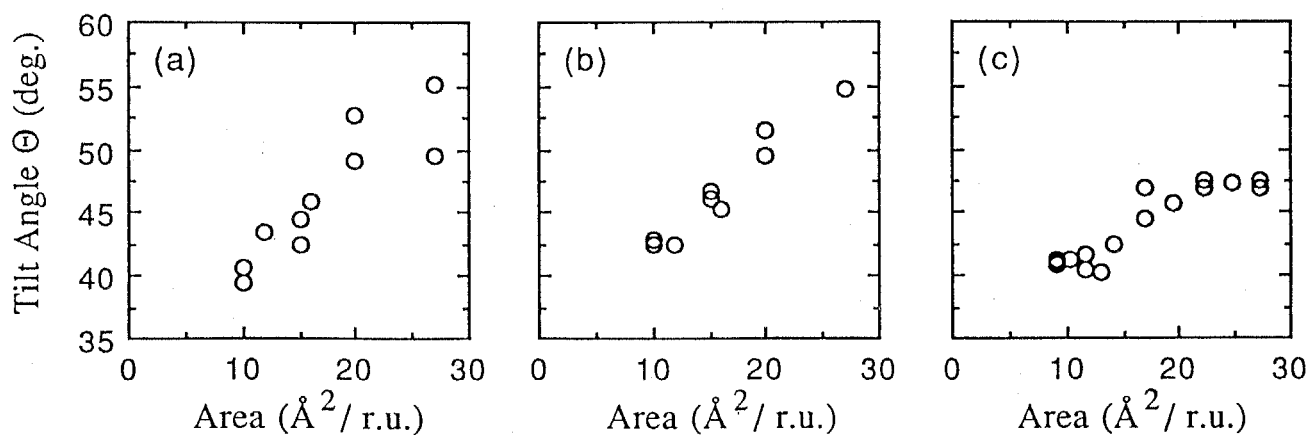


図5-6 色素部分の表面法線に対する平均傾き角 Θ を1繰返し単位あたりの占有面積でプロットしたもの：(a) $x=4.4\%$ (b) $x=8.8\%$ (c) $x=13.9\%$

いることがわかる。また、水平付着で累積した試料では単分子膜が累積されていることは吸収スペクトルによって確認されたが、SHGはほとんど観測されなかった。ところが、水平付着の累積数が多くなるとSHGが観測されるようになる。図5-7(a), (b)は累積数に対しそれぞれ光学密度、SHG強度をプロットしたものである。これによると、吸収は第1層から線形に増加するのに対し、層数が3～4層から徐々にSHG活性な層となる。得られたSHG強度から表面感受率を求めて累積数に対してプロットしたのが図5-7(c)である。5層以上では、層数に対して直線関係になっていることがわかる。また、得られた感受率の比から色素部分の基板法線に対する傾き角の層数依存性を示したのが図5-7(d)である。はじめの数層では色素がかなり傾いている、つまり色素が基板上に寝ていることがわかる。層数が多くなるにつれて色素分子の傾き角は小さくなり5層以上ではほぼ一定値を持つ。つまり、5層からは各層は安定して累積されるのである。

5-4 考察

図5-1の π -A曲線に示したように気相では、表面圧はほとんどない。PMMA-DR(X)の骨格であるPMMAが凝集型の高分子の単分子膜をつくる[9]ことから、それは凝集型の単分子膜に帰属すると言える。すなわち、気相で展開時にすでに分子はドメインを形成する。ドメイン間の相互作用は小さいため表面圧は現れない。この状態はいわゆる”海島構造”である。この領域ではドメインの動きが自由で入射光のスポット内にそれが入り出すことによってSHGは不安定である。Sauerら[4]もエリプソメトリの実験結果でこの領域では信号が不安定であると報告している。圧縮によってドメインが集まり表面圧が現れる。ここでSHGが安定となる。ここで表面ポテンシャルが急に立ち上がるという結果も報告されている[13]。

このような、ドメインの形成と不均一な単分子膜については、3章で述べたように低分子の単分子膜でも見られる。また、水面上のスピロピランの単分子膜でも表

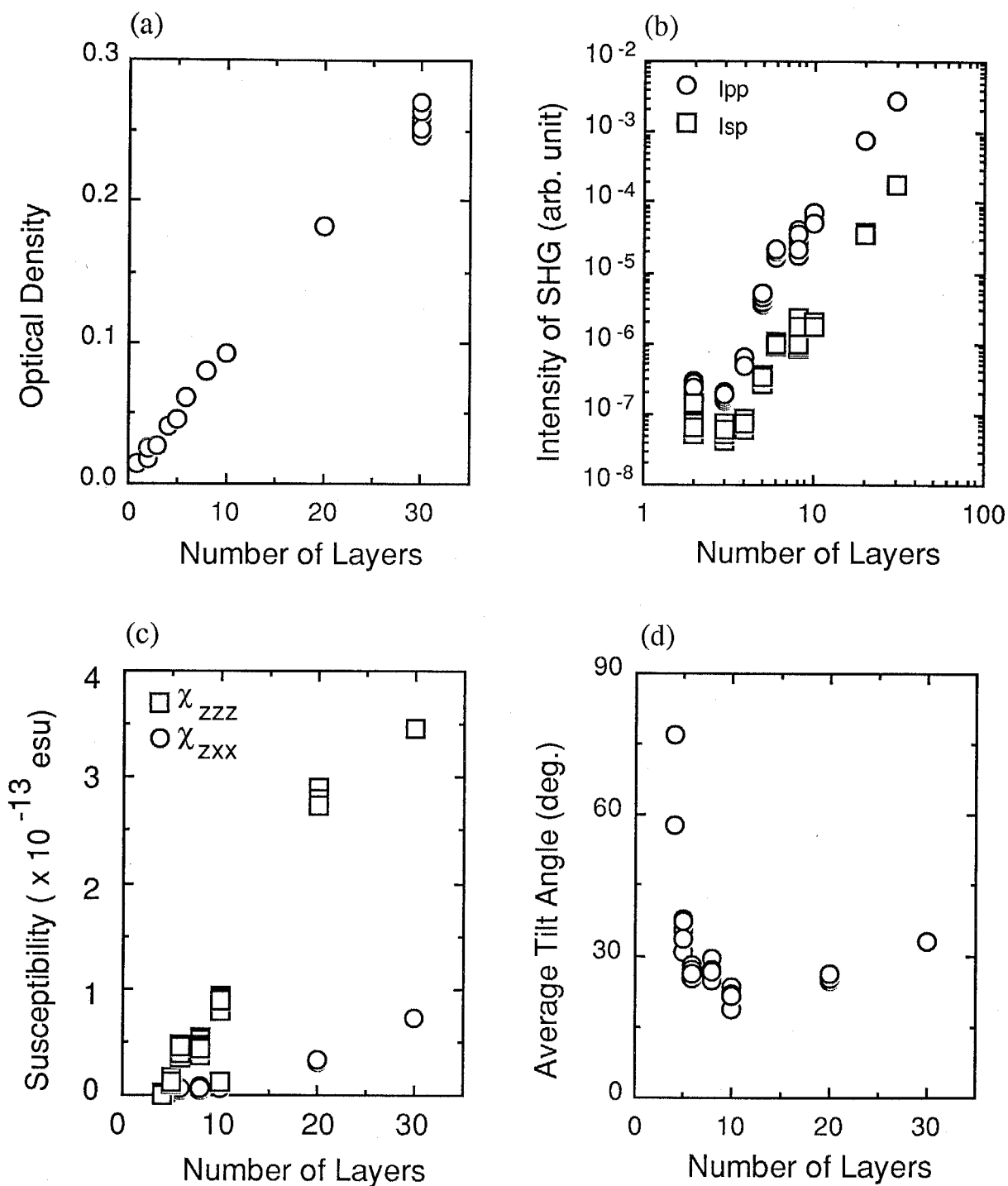


図5-7 PMMA-DR(13.9)の累積膜の吸収係数(a)、SH光強度(b)、非線形感受率(c)、色素部分の平均傾き角 θ (d)の層数依存性。ただし、吸収係数は480nmのもの。

面ポテンシャルによる同様の報告がある[14]。これによると、溶液を展開後数十分に渡って単分子膜が均一に分布するのを待つと展開直後では表れないか非常に不安定だった表面ポテンシャルが安定な一定値を持つ。この単分子膜でも展開後数十分待ったが、高分子の単分子膜の場合には表面での流動性が低いためにこのような表面ポテンシャルの安定化はおこらなかった[13]。つまり、圧縮を行わなければ高分子単分子膜の拡がりが遅いため表面ポテンシャルやSHGの安定化はおこらないということである。

ヘミシアニン-脂肪酸の混合単分子膜の場合には、3章でも述べたようにSHGは表面圧の無い状態、つまり1分子当たりの面積が大きな状態ではSHGは不安定である。これに対してヘミシアニン単分子膜では $400\text{\AA}^2$ 以上という大きな分子面積の場合でも表面圧を発生し安定なSHGが観測される[12]。この場合には、分子はバラバラに分布しているか、または、形成するドメインが非常に小さくかつ均一に分布していると思われる。そのため、1分子当たりの面積が大きな状態でも分子間あるいは小さなドメイン間の距離が小さくその相互作用も大きい。

実験から求めた実効的な局所場因子、 $L=L_z(2\omega)L_z(\omega)^2$ 、を求めて1繰返し単位あたりの面積に関してプロットした結果を図5-8(a)に示す。気相ではLは一定の値を取るが圧縮に伴って $20\text{\AA}^2/\text{r.u.}$ から徐々にLは減少をすることがわかる。Bagchiら[15,16]が分極率を計算するときに用いた局所場の理論を用いてYeら[17]は2次の非線形感受率の計算に応用した。これによると、

$$L_{zz}(\omega) = \left[1 - \frac{\alpha_{zz}(\omega)}{a^3} \xi_0 + \rho(\omega) \xi_I \right]^{-1} \quad (5-1)$$

ただし、

$$\xi_0 = -9.0336$$

$$\rho(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega) - 1}{\epsilon_2(\omega) + 1}$$

である。ただし、 α_{zz} は表面法線方向の分子分極率、 $\epsilon_2(\omega)$ は基板の誘電率で、 a は格子

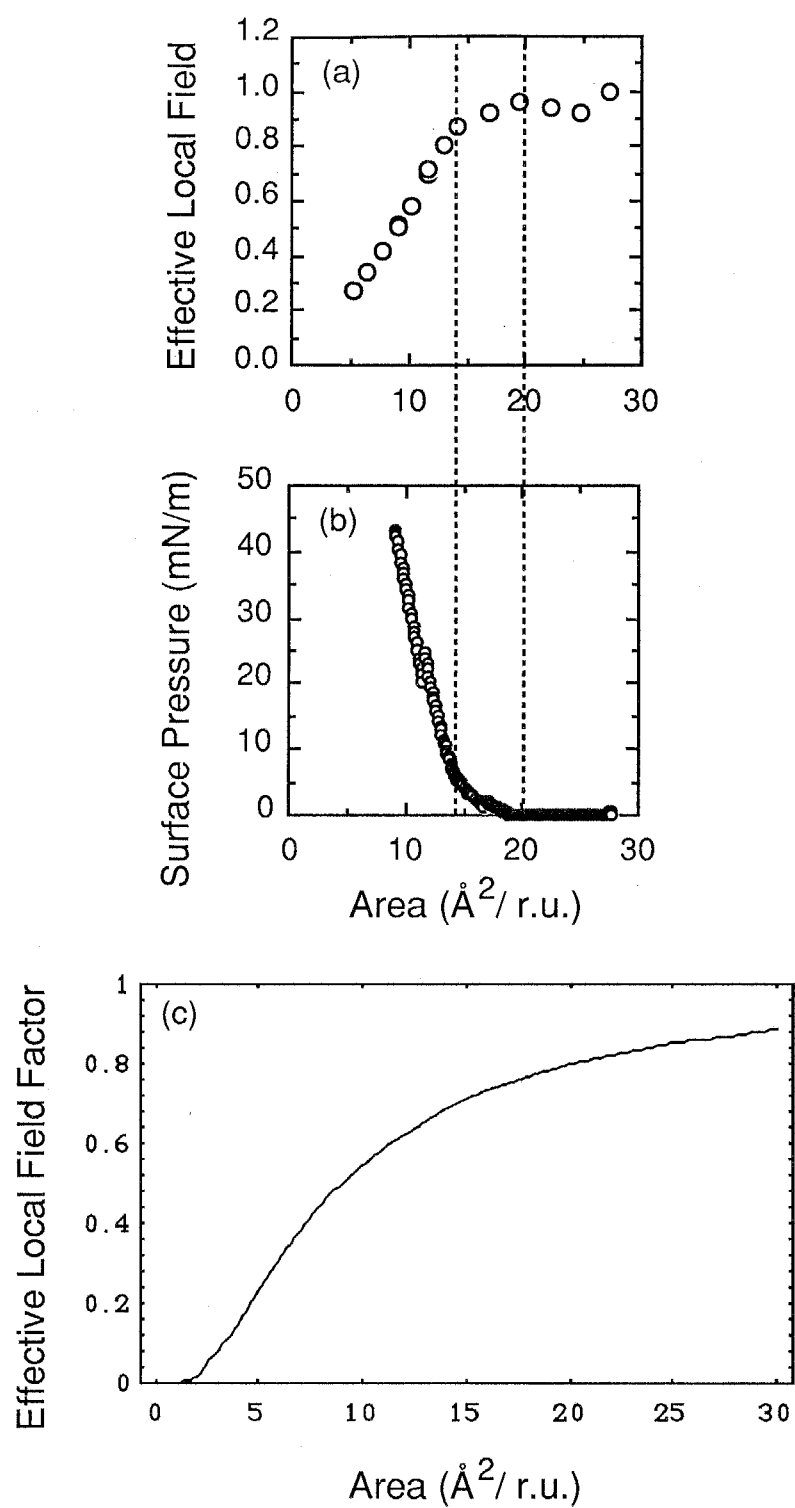


図5-8 実験から求めたPMMA-DR(13.9)の有効な局所場因子(a)と
 π -A曲線(b)および局所場因子の理論曲線(c)

定数である。また、 ξ_l はイメージダイポールの項であるが、ここでは寄与が小さいと考えられるので無視することにする。 $\alpha_{zz}=25\text{\AA}^3$ として[18]均一にPMMA-DR(13.9)の単分子膜が圧縮されるとして計算すると、図5-8(c)のようになる。このシミュレーションでは、圧縮の初期から徐々にLは減少をすることがわかる。これに対して、図5-7(a)で示すように実験では $20\text{\AA}^2/\text{r.u.}$ から徐々にLは減少をするので、 $20\text{\AA}^2/\text{r.u.}$ までは圧縮しても分子の距離は変わらずドメイン間の距離が変わるだけであると考えられる。そのため、圧縮しても図5-6(c)に示したように Θ は、気相ではほぼ一定である。Lが一定になったとき、つまり $20\text{\AA}^2/\text{r.u.}$ 以上での非線形感受率から $L=1$ として $\beta_{xxx}=1.2 \times 10^{-28}\text{esu}$ を求めた。図5-8(c)からこの領域でのLは0.8程度であるが、この絶対値は多くの仮定を含むため採用せず、展開時のような広い面積で $L=1$ とした。また、 $\beta_{xxx}=1.2 \times 10^{-28}\text{esu}$ は、この種の色素分子としては妥当な値である。

膨張相に入ると圧縮によって分子間の距離が変化するためLは徐々に小さくなる。また、 Θ の変化は主に膨張相でおこる。ここでは、ドメインが集まり分子間の相互作用が発生するからである。同時に表面圧も大きくなり吸収スペクトルも長波長側へシフトする。この吸収スペクトルのシフトは、Okadaら[19]によるとこの高分子の色素部分が気液界面から水の中に移動するため、溶液効果によって界面よりより極性の高い水中で $\pi-\pi^*$ 遷移のエネルギーが小さくなるためであるとされている。現に、ガラス界面上のその単分子膜は、その吸収スペクトルが長波長側へシフトした単分子膜を累積したにもかかわらず低い表面圧の領域での吸収スペクトルに近いスペクトルを与える。吸収スペクトルのシフトは誘電率の分散を変化させる。それゆえ、図5-4(c)に示したように $\epsilon_m(2\omega)/\epsilon_m(\omega)=(\chi_{xx,eff}/\chi_{zz,eff})$ がLC相で増加する。

固相では、Lは単調に減少する。これは、圧縮が色素間の距離を縮めていることに対応する。一方、 Θ の変化はほとんど終了し Θ は飽和する。液相に比べて色素部分の傾きは小さくなり圧縮が理想的におこなわれていることがわかる。

Gainsは最近の総説[9]で、溶液中ではランダムコイル構造をしている高分子が水面上に展開されされた時、なぜそれが2次元構造となって水面上に展開されるのかと

いう問題を幾つかの測定例と共に論じている。我々のこれまでの結果から、水面上への展開によって高分子が2次元の中心対称構造を持たない膜に変わることがわかった。不安定なSHGしか起こらない1分子当たりの面積が大きな領域でもこの高分子単分子膜のドメインは極性構造を持つ。

垂直累積した単分子膜の非線形感受率等は、水面上のそれとほぼ等しいことから垂直累積によって構造の変化がおこらないと結論することができる。これに対して、水平付着の場合には発生するSHGは非常に弱い。これは、累積によって単分子膜が中心対称を持つ構造に変化したためである。水平付着の場合には、親水基、つまり極性基と逆の側から基板に付着する。垂直累積ほど単分子膜と基板との相互作用が大きくないため中心対称構造を持つ単分子膜に変化したと考えられる。疎水基を持つヘミシアニン単分子膜では若干の構造の違いはあるものの、水平付着した単分子膜でも大きな2次の非線形感受率を持つ。

図5-7に示したように多層膜の場合には、4～5層から中心対称な膜の上に水面上の単分子膜が表面法線に配向しながら極性を持った構造で累積される。つまり、4～5層から基板の効果が無くなり中心対称を持たないSHG活性な単分子膜になることがわかる。5層以上の層数でSHGの強度が総数の2乗に比例することから、5層以上では累積が理想的におこなわれていることがかる。また、図5-7に示したように Θ についても5層以上ではほぼ一定でありそれ以下では非常に大きいことから、1層、2層と累積を重ねていくにつれて基板に平行に横になっていた色素の分子が5層めから極性を持ち基板法線に配向した構造になっていることが裏づけられる。また、図5-9に示したように30層累積した膜からのSH光強度の入射角依存性のプロファイルが左右対称になることから、光学品質のよい一様な膜が得られたと考えられる。

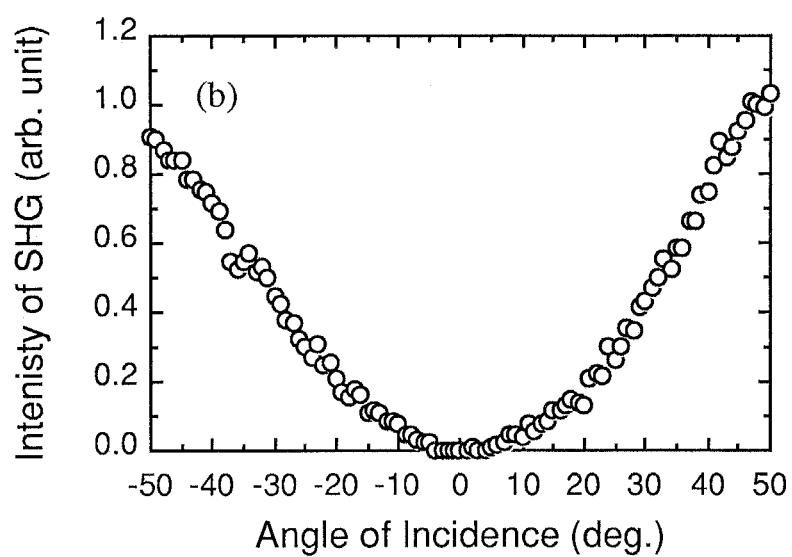
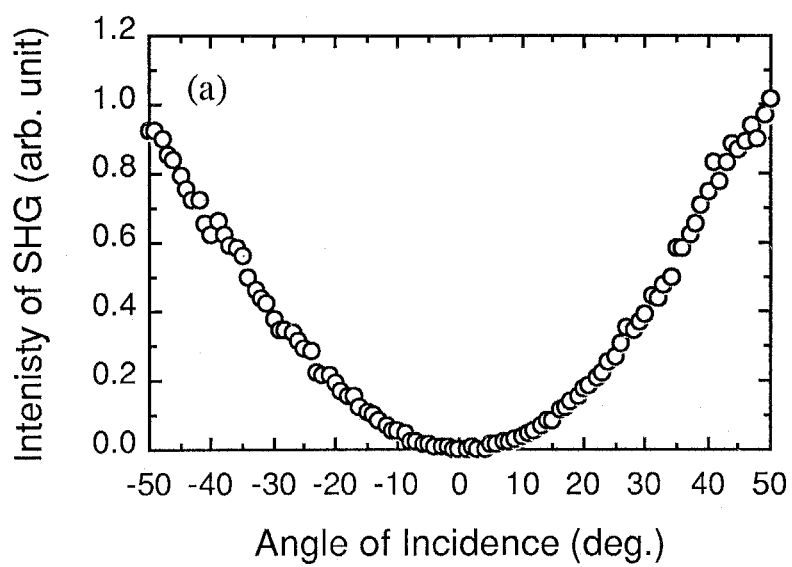


図5-9 SH光強度の入射角依存性：(a) p-偏光の入射光によるp-偏光のSH光 (b) s-偏光の入射光によるp-偏光のSH光

5-5 まとめ

PMMA-DR(x)の単分子膜は水面上で反転対称性を持たない $C_{\infty v}$ の構造を持つことがわかった。広い面積に展開したときにその高分子は不均一なドメイン構造を持つためSHGは不安定である。気相での実効的局所場因子が一定であることから、圧縮がドメイン間の距離を縮めるのには効果的であるが、高分子の鎖を動かし色素部分の距離を縮めるのには有効ではないことがわかった。膨張相に入るとドメインは集まって表面圧が表れる。結果として色素部分の平均傾き角はこの領域で変化し、気液界面にあった色素部分は水の中に移動する。このため、溶媒効果によって π - π^* 遷移のエネルギーが小さくなるため吸収スペクトルのピークは長波長側にシフトし誘電率の分散が大きくなる。固相に入ると色素部分の距離が小さくなって局所場因子が大きく効いてくる。以上のことから圧縮が理想的におこなわれていることが結論される。

また、累積過程による構造の変化についても考察を行った。水平付着によって水面上では中心対称構造を持たない単分子膜が基板上では中心対称構造を持つためSHGはほとんど観測できない。これに対して、垂直累積では水面上の構造を保持したまま累積が完了する。このことは基板に対して極性を持つ部分のどちらが接触するかによって決定される。極性基が、親水処理を行なった基板に接触する垂直累積では、水面上の構造が維持されるのに対して、水平付着では基板と単分子膜の相互作用が疎なため構造が維持されない。しかし、水平付着でも多層膜では基板の影響は5層程度で無くなりそれ以降の単分子層は中心対称構造を持たないSHG活性なX膜となって累積される。5層以上の各層はほぼ同一の構造を持つ。結論としては、水面上に展開された高分子が単分子膜を形成するのは、極性基と水との相互作用によるものであることがわかった。また、気-固体界面でも極性を持った基板に対してどの基が接触するかによって全体としての膜の対称性が変化することから、極性基の寄与が大きいことがわかった。

文献

1. M. Kawaguchi, M. Tohyama, Y. Mutoh and A. Takahashi: *Langmuir* **4** (1988) 407.
2. M. Kawaguchi, M. Tohyama and A. Takahashi: *Langmuir* **4** (1988) 411.
3. N. Nagata and M. Kawaguchi: *Macromolecules* **23** (1990) 3957.
4. B. B. Sauer, H. Yu, M. Yazdanian, G. Zografi and M. W. Kim: *Macromolecules* **22** (1989) 2332.
5. H. Motschmann, R. Reiter, R. Lawall, G. Duda, M. Stamm, G. Wegner and W. Knoll: *Langmuir* in press.
6. M. Kawaguchi, M. Sano, Y. L. Chen, G. Zografi and H. Yu: *Macromolecules* **19** (1986) 2606.
7. M. L. Schlossman, D. K. Schwartz, E. H. Kawamoto, G. J. Kellogg, P. S. Pershan, M. W. Kim and T. C. Chung: *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 6628.
8. G. Berkovic, R. Superfine, P. Guyot-Sionnest, Y. R. Shen and P. N. Prasad: *J. Opt. Soc. Am.* **5** (1988) 668.
9. G. L. Gains, Jr. *Langmuir* **7** (1991) 834.
10. G. Marowsky and R. Steinhoff: *Opt. Lett.* **13** (1988) 707.
11. O. A. Aktsipetrov, N. N. Akhmediev, I. M. Baranova, E. D. Mishina and V. R. Novak: *Zh. & Eksp. Teor. Fiz.* **89** (1985) 911.
12. K. Kajikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 1050.
13. K. Kajikawa, Y. Yamaguchi, H. Takezoe, A. Fukuda, S. Okada, H. Matsuda, H. Nakanishi, T. Abe and H. Ito: Submitted to *Langmuir*.
14. T. Yamaguchi, K. Kajikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) 1160.
15. A. Bagchi, G. Barrera and B. B. Dasgupta: *Phys. Rev. Lett.* **44** (1980) 1475.
16. A. Bagchi, G. Barrera and R. Fuchs: *Phys. Rev. B* **25** (1982) 7086.

- 17 P. Ye and Y. R. Shen: Phys. Rev. B **28** (1983) 4228.
- 18 L. M. Hayden: Phys. Rev. B **38** (1988) 3718.
- 19 S. Okada, H. Matsuda, A. Masaki, H. Nakanishi, T. Abe and H. Ito: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 365.

第6章 結論

本論文では、表面の構造評価に非常に有力な方法である光第2次高調波発生 (SHG) を用いて種々の色素単分子膜の構造を解明した研究について述べた。SHG が中心対称を持たない系でのみで起こるコヒーレントな過程であるため、この方法を用いた構造解析は他の測定法では考察することのできない多く長所を持つ。少なくとも、配向について水面上の単分子膜でも定量的に厳密な議論ができるような手段としては、SHG と SFG 以外では高輝度線源を用いたX線回折がその可能性を持つだけである。もちろん、SHG でその全てが解明されるわけではなく様々な角度からの検討が大切である。

歴史的には、SHG を分子吸着膜や単分子膜の構造の解明に用いた例は幾つかある。しかしながら、本論文で示したように色素の単分子膜中で会合状態がその構造の決定において重要な役割を果たすことを系統的に示した例はない。例えば、4章で述べたようなJ-会合体が単分子膜面内で非反転対称構造を持つということは、SHG 以外の他の手段では観測不可能であるか非常に困難である。その単分子膜の構造決定には吸収や蛍光の測定、通常の線源を用いたX線回折などによる研究が行われてきた。しかし、いずれの方法でも巨視的にも分極を持つような構造をしていることを示すことはできない。つまり、それらの方法では単分子膜の対称性にまで言及することは原理的に不可能であるか非常に困難なのである。

第1章では、本研究の背景について述べた。LB膜の構造解析の基礎的な研究についておよび表面SHGの研究の背景について述べた。多くの研究の積み重ねがありそれによって水面上の単分子膜の描像が描かれるはずであるが、未だにその描像は明らかになっていない。水面上の単分子膜という系が思ったより複雑だったからである。なぜならば、界面の特殊性が得られた結果の解釈を複雑にしており、また、

単分子膜の展開，圧縮という過程が非平衡系でありその熱力学的な取扱いを難しくしているためである．もし，実験科学の側面から本研究がその一翼を担うことができれば幸いである．

第2章では，本研究で用いたSH光の解析方法について述べた．波長に比べて非常に薄い膜での光の電場について，およびその中で発生するSH光の放射についてBloembergenとPershanの考察を出発点として我々の系に適用できる具体的な式の形を示した．また，代表的な光学配置についてシミュレーションを行った．

第3章では，棒状の色素分子の代表例としてヘミシアニン色素が会合する条件について述べた．また，吸収スペクトルを用いて定性的に，そして，SHGを用いて定量的にヘミシアニン色素単分子膜の配向について考察を行った．結論としては，ヘミシアニン分子がH-会合体を形成するには静的なバリアによる圧縮ではなく展開時の分子占有面積が小さくなるように展開しなければならないことがわかった．つまり，展開時の分子占有面積によって単分子膜中の分子の構造が異なることが示された．また，累積によって水面上の単分子膜と基板上の単分子膜の構造が異なる場合があることがわかった．累積は膜にとって大きなストレスである．光学顕微鏡で観察されるような膜の巨視的な構造の変化やダメージのみならず微視的にも構造の変化を与えることが解った．

第4章では，メロシアニン単分子膜の面内の構造について考察を行った．水面上でドメイン構造を持つメロシアニンのJ-会合体は，巨視的にも面内で非反転対称構造を持つことがわかった．つまり，個々のドメインは極性構造を持つのである．また，水面上で各ドメインの極性の方向はランダムであるが，垂直累積によって異方性のある構造に変化することがわかった．そのため，ドメインの分極の方向は数mmの範囲でほぼ保たれる．今後，この巨視的なドメインを理想的に制御することができれば，大きな非線形感受率を持ったLB膜をつくることができる．

第5章では，高分子の単分子膜がどのような理由で水面上で単分子膜を形成するのかをSHGを用いて考察した．その結果，高分子単分子膜の極性基が単分子膜形

成に重要な役割を果たしていることがわかった。また、水面上高分子単分子膜を水平付着法によって累積すると安定したX型のLB膜になることがわかった。この高分子は側鎖に大きな非線形分極率を持つ発色団が結合しており、光学的に良質な膜であるため、このLB膜が非線形光学材料としても期待できることがわかった。

謝辞

学部の卒業研究のため研究室に配属になって以来、6年間にわたって研究の機会と助言を与えてくださった竹添秀男教授、福田敦夫教授に感謝する。

本研究の歴史を辿ってみると多くの方々の助言と協力があったことがわかる。

1986年には、卒業研究として有機非線形光学材料の合成を行なった。そのため、合成に関することを同じ学科の今井・柿本研究室で教わった。実験をする機会を与えてくださった今井教授、柿本助教授、当時博士課程の学生だった米山氏（群馬大工学部）と西片氏（富士ゼロックス）にお世話になった。感謝を表したい。

1988年から1989年には、光学系の本格的な検討とシステムの自動化を行なった。当時修士課程に在籍していた佐野幸浩氏（日本電装）には、一般的な計測に関する知識を与えて頂いた。また、城田幸一郎氏（東芝総合研究所）の行なった水面上の単分子膜のSHGに関する実験が本研究の土台となっている。そして、田口歩氏（ソニー総合研究所）が作った巧妙な機械語のプログラム無しには、実験の自動化を行なうことはできなかったであろう。

本論文の第5章で用いた試料は、東北大学の中西八郎教授が繊維高分子研究所で仕事をされていた時に提供して頂いたものである。また、同研究所の岡田修司主任研究官と松田宏雄主任研究官には、忙しい中多くの助言と協力をして頂いた。

LB膜の化学的な性質については生物工学科の岡畑教授にをご教授して頂いた。お礼を申し上げたい。

最後になってしまったが、いつも議論の相手になっていただいた大内幸雄助教授（名古屋大学理学部）、久保貴哉氏（日本石油中央研究所）、東京工業大学工学部有機材料工学科福田・竹添研究室の方々に感謝する。

1992年9月

梶川 浩太郎

発表論文

[1] 原著論文

関係論文

1. K. Shirota, K. Kajikawa, Y. Sano, H. Takezoe and A. Fukuda: " Second Harmonic Generation from a Monolayer on a Water Surface and Accumulated Structure on a Glass Substrate (LB Film)" (*Proc. Int. Symp. on Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors, Tokyo, 1988 (Springer-Verlag, Berlin, 1989)*) 304-307
2. K. Shirota, K. Kajikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: "Molecular Orientation in Mixed Monolayers of Hemicyanine and Fatty Acid at Air/Water Interface Studied by Second Harmonic Generation " *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, (1990) 750-755.
3. K. Kajikawa, K. Kigata, H. Takezoe and A. Fukuda: "Second-Harmonic Generation from Langmuir-Blodgett Films in Various Optical Geometries" *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, **182A**, (1990) 91-101.
4. K. Kajikawa, K. Shirota, H. Takezoe and A. Fukuda: "Influence of Compression Process on the Formation of H-Aggregates in Hemicyanine Monolayer on Water Surface" *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, (1991) 362-365.
5. K. Kajikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: "Symmetry and Second-Order Susceptibility of Hemicyanine Monolayer Studied by Surface Second-Harmonic Generation" *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, (1991) 1050-1062.
6. K. Kajikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: "Noncentrosymmetric Structure of Merocyanine J-Aggregates Assembly Studied by Second-Harmonic Generation" *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, (1991) L1525-L1528.
7. K. Kajikawa, T. Anzai, K. Shirota, H. Takezoe and A. Fukuda: "Symmetry and Orientational Structure in Hemicyanine Monolayer by Surface Second Harmonic Generation and Absorption Spectroscopy" *Thin Solid Films* **210/211** (1992) 699-701.

8. K. Kajikawa, T. Anzai, H. Takezoe, A. Fukuda, S. Okada, H. Masuda, H. Nakanishi, T. Abe and H. Ito: "Second-Harmonic Generation in Langmuir Blodgett Films of Polymer with Pendant Chromophore" *Chem. Phys. Lett.* **192** (1992) 113-116.
9. K. Kajikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: "Surface Symmetry in Organic Thin Films Studied by Optical Second-Harmonic Generation" *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* **217** (1992) 89-94.
10. K. Kajikawa, T. Yamaguchi, T. Anzai, H. Takezoe, A. Fukuda, S. Okada, H. Masuda, H. Nakanishi, T. Abe and H. Ito: "Disperse-Red-Labeled PMMA Monolayer at Interfaces Studied by Second-Harmonic Generation and Surface Potential" *Langmuir* in press.
11. K. Kajikawa, T. Anzai, H. Takezoe, A. Fukuda, S. Okada, H. Masuda, H. Nakanishi, T. Abe and H. Ito: "Second-Harmonic Generation in Disperse-Red-Labeled PMMA LB Film": to be Submitted to *Appl. Phys. B*.

その他

1. A. Taguchi, K. Kajikawa, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda: "Second-Harmonic Generation in Ferroelectric Liquid Crystals" (*Proc. Int. Symp. on Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors, Tokyo, 1988* (Springer-Verlag, Berlin, 1989)) 250-253
2. K. Kajikawa, K. Shirota, H. Takezoe and A. Fukuda: "Temperature Dependence of Molecular Orientation and Hyperpolarizability in Hemicyanine LB films Studied by Second-Harmonic Generation" *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, (1990) 913-917.
3. Y. Kamio, J. Watanabe, K. Kajikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, T. Toyooka and T. Ishii: "Second-Harmonic Generation in Noncentrosymmetric p-Nitroaniline Spontaneously Crystallized by Quenching from Lyotropic Liquid Crystalline Poly(γ -benzyl-L-glutamate)" *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 1710-1714.

4. K. Kajikawa, H. Nagamori, H. Takezoe, A. Fukuda, S. Ukishima, Y. Takahashi, M. Iizima and E. Fukada: "Optical Second-Harmonic Generation from Poled Thin Films of Aromatic Polyurea Prepared by Vapor Deposition Polymerization" Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L1737-L1740.
5. Y. Yamaguchi, K. Kajikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: "Observation of Photochromic Reactions in Spiropyran Monolayers by Surface Potential Measurement" Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 1160-1163.
6. H. Nagamori, K. Kajikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, S. Ukishima, Y. Takahashi, M. Iizima and E. Fukada: "Poling Dynamics and Negligible Relaxation in Aromatic Polyurea Studied by *In Situ* Observation of Second-Harmonic Generation" Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L553-L555.
7. H. Takezoe, K. Kajikawa, H. Nagamori, A. Fukuda, S. Ukishima, Y. Takahashi, M. Iijima, and E. Fukada: (*Nonlinear Optics, fundamentals, Materials and Devices* ed. by S. Miyata (1992, Elsevier)) 213-218.
8. K. Kajikawa, T. Isozaki, H. Takezoe and A. Fukuda: "Mirrorless Microcavity Spontaneously Formed in Ferroelectric Liquid Crystal" Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L679-L681.
9. T. Fukuda, T. Kanbara, T. Yamamoto, T. Fujioka, K. Kajikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: "Molecular Orientation of Poly(2,2'-bipyridine-5,5'-diyl) Film Prepared by Vacuum Deposition on the Glass Substrate as Determined with SHG Technique" Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. in press.
10. A. Kubono, T. Kitoh, K. Kajikawa, S. Umemoto, H. Takezoe, A. Fukuda and N. Okui: "Second-Harmonic Generation in Poly(vinylidene fluoride) Films Prepared by Vapor Deposition Under an Electric Field" Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L1195-L1197.
11. T. Fujikawa, K. Hraoka, T. Isozaki, K. Kajikawa, H. Takezoe, and A. Fukuda: "Construction of Dynamic Conoscope Observation System Using CCD Camera and Image Processor and Its Application to an Antiferroelectric Liquid Crystal" Submitted to Liq. Cryst.

12. T. Yamada, K. Kajikawa, K. Ishikawa, H. Takezoe, and A. Fukuda: "Selective Dissociation of Merocyanine J-aggregates with Linearly Polarized Laser Light Studied by Optical Second-Harmonic Generation" Submitted to Thin Solid Films.

[2] 総説・その他

1. 梶川浩太郎、竹添秀男：“有機非線形光学材料” 光技術コンタクト 27 (1989) 405-415.
2. 梶川浩太郎、竹添秀男：“光第2次高調波発生による有機薄膜の観測” 接着学会誌 27, (1991) 337-346.
3. 梶川浩太郎、竹添秀男：“SHGによるL膜，LB膜の構造解析” 信学技報，OME91 29 (1991) 29-33.

付録

単分子膜を波長に比べて十分薄い膜と考えたときに、単分子膜内の電場がどのように記述されるか考える。既に第2章で反射率や透過率を基にした議論をおこなったが、ここでは、もう一つのアプローチについて述べる。これは、波長に比べて十分薄い膜中の分極を境界条件として取り入れマックスウエルの方程式を解く方法である[1,2]。この他にもいくつかの方法が提案されている[3-5]。

最初に議論の出発点となる2つの媒質の境界における反射と透過について述べる。具体的にはフレネル因子をマックスウエルの方程式から求める。これは、多くの光学の教科書で解説されており良く知られている手続きである。そして、それを応用することによって、その境界に存在する波長に比べて十分薄い膜の中での電場について議論をする。最後に、その薄膜中の分極からコヒーレントに放射される光——たとえば、本論文で取り扱ったようなSH光——の電場をこの方法で求める。

(i) マックスウエルの方程式

SI単位系でのマックスウエルの方程式は以下の通りである。

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{D} &= \rho, & \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0, \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, & \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \end{aligned} \quad (\text{A1})$$

この他に有用な式は

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon \mathbf{E}, \\ \mathbf{B} &= \mu_0 \mathbf{H} \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

である。ここでこれから用いる記号も含めて述べると、 $\mathbf{E}$ は電場ベクトル、 $\mathbf{D}$ は電束密度ベクトル、 $\mathbf{H}$ は磁場ベクトル、 $\mathbf{B}$ は磁気密度ベクトル、 $\mathbf{P}$ は分極ベクトル、 ρ は電荷、 ϵ は誘電率、 ϵ_0 を特に真空中の誘電率とし、 μ_0 は真空中の透磁率とする。

(ii) 境界面での連続

図1のような境界面を考える。入射波の電場と磁束密度をそれぞれ $\mathbf{E}_1$ 、 $\mathbf{B}_1$ 、反射波の電場と磁束密度をそれぞれ $\mathbf{E}_r$ 、 $\mathbf{B}_r$ 、屈折波の電場と磁束密度をそれぞれ $\mathbf{E}_2$ 、 $\mathbf{B}_2$ とする。ま

た、それぞれの波数ベクトル、 $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ がxz面内にあるとすると $\mathbf{e}_j$ をj方向の単位ベクトルとして、

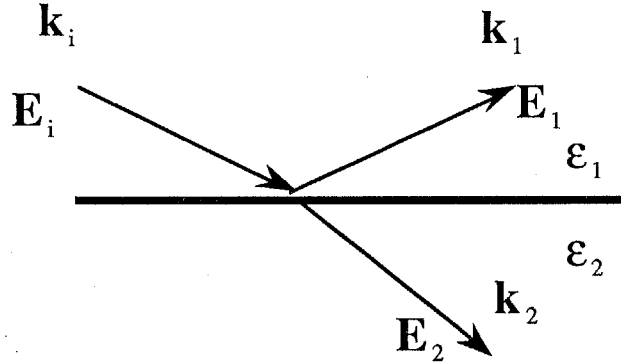


図 1

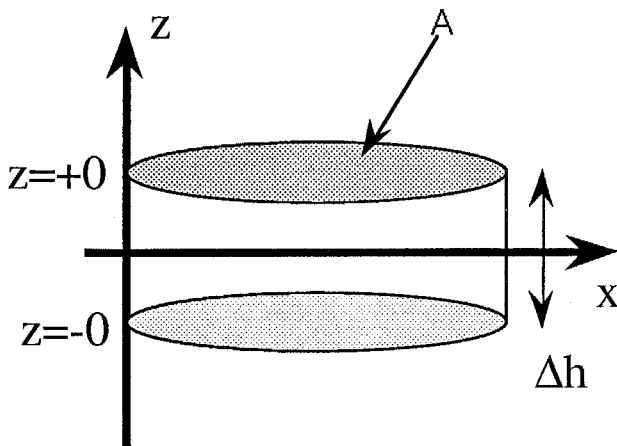


図 2

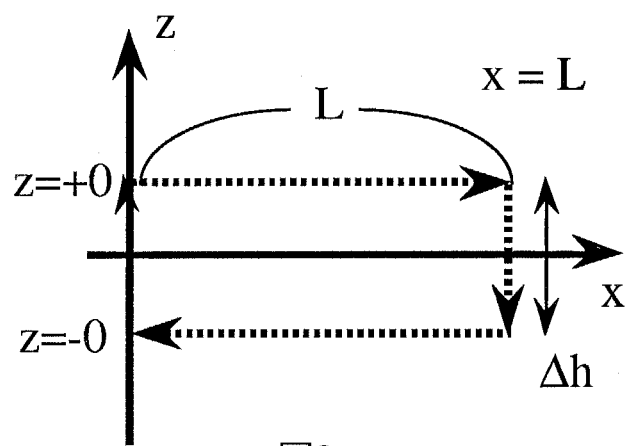


図3

$$\mathbf{k}_i = k_{ix}\mathbf{e}_x + k_{iz}\mathbf{e}_z$$

$$\mathbf{k}_1 = k_{1x}\mathbf{e}_x + k_{1z}\mathbf{e}_z$$

$$\mathbf{k}_2 = k_{2x}\mathbf{e}_x + k_{2z}\mathbf{e}_z$$

(A3)

と書ける。

まず、境界面での電場の連続について考える。図2のように境界面に面積Aの底面と Δh の高さを持つ円柱を考える。この円柱の底面と側面を抜ける電束の発散は内部の電荷密度が0なので式A1の1番目の式より

$$\int_V \text{div } \mathbf{D} \, dv = 0 \quad (\text{A4})$$

なので

$$D_{1z} A - D_{2z} A + (\text{側面からの寄与}) = 0 \quad (\text{A5})$$

である。今、積分範囲を界面近傍に限定するため $\Delta h \rightarrow 0$ とすれば側面からの寄与は無視

することができるほど小さくなる．この時の各底面の z 座標を $z=+0$ ， $z=-0$ と表すことにする．そして，このような界面近傍の電場や磁場，電束密度ベクトルは，右肩に $+0$ 等の記号を付けて表すことにする．よって

$$\Delta D_z = D_{1z}^{+0} - D_{2z}^{-0} = 0 \quad (A6)$$

である．

次に，図3のような界面を横切る辺 Δh と長さ L の辺を持つ長方形を考えることにする．この長方形の辺に沿った線積分は

$$\int \mathbf{E} \, d\mathbf{l} = \int_0^L \mathbf{E}_{1x}^{+0}(z=+0) \, dx + \int_{+0}^{-0} \mathbf{E}_z(x=L) \, dz + \int_L^0 \mathbf{E}_{1x}^{-0}(z=-0) \, dx + \int_{-0}^{+0} \mathbf{E}_z(x=0) \, dz \quad (A7)$$

であるが $\Delta h \rightarrow 0$ とすれば z 成分の線積分は無視できる．また，ストークスの定理を用いて

$$\int \mathbf{E} \, d\mathbf{l} = L(\mathbf{E}_{1x}^{+0} - \mathbf{E}_{2x}^{-0}) = \int_s \text{rot } \mathbf{E} \, d\mathbf{s} = \int_s \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \, d\mathbf{s} \quad (A8)$$

となるが， $\mathbf{B}$ は無限大ではないので $\Delta h \rightarrow 0$ の時この式の右辺は0となる．よって

$$\Delta E_x = E_{1x}^{+0} - E_{2x}^{-0} = 0 \quad (A9)$$

また， y 成分についても同様に

$$\Delta E_y = E_{1y}^{+0} - E_{2y}^{-0} = 0 \quad (A10)$$

である．

磁場についても式A-1の2番目の式から図2のような円柱を考えて電場の場合と同様に

$$\Delta B_z = B_{1z}^{+0} - B_{2z}^{-0} = 0 \quad (A11)$$

を導き出すことができる．また，式A-1の4番目の式を書き直して

$$\frac{1}{\mu_0} \text{rot } \mathbf{B} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (A12)$$

より図3のような長方形を考えて、 $\mathbf{D}$ は無有限大ではないので $\Delta h \rightarrow 0$ の時

$$L \frac{1}{\mu_0} (B_{1x}^{+0} - B_{2x}^{-0}) = 0 \quad (\text{A13})$$

となり

$$\Delta B_x = B_{1x}^{+0} - B_{2x}^{-0} = 0 \quad (\text{A14})$$

および

$$\Delta B_y = B_{1y}^{+0} - B_{2y}^{-0} = 0 \quad (\text{A15})$$

を導き出すことができる。通常は $\mathbf{H}$ の連続性で記述するが、有機物では $\mu \equiv \mu_0$ が一般的なので $\mathbf{B}$ で記述した。

(iii) 電場と磁場の関係

電場と磁場の間には式A-1の3番目の式と4番目の式で表されるような関係がある。電場や磁場を平面波で近似すると時間と位置に関する成分は $\exp[i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})]$ であるから、

$$\begin{aligned} \nabla &\rightarrow -i\mathbf{k} \\ \frac{\partial}{\partial t} &\rightarrow i\omega \end{aligned} \quad (\text{A16})$$

というように変換できるので $\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$ は

$$i\mathbf{k} \times \mathbf{E} = i\omega \mathbf{B} \quad (\text{A17})$$

というように書くことができる。これより、 $\mathbf{B} = \frac{\mathbf{k} \times \mathbf{E}}{\omega}$ から

$$\mathbf{B} = (B_x, B_y, B_z) = \frac{1}{\omega} \begin{pmatrix} k_y E_z - k_z E_y \\ k_z E_x - k_x E_z \\ k_x E_y - k_y E_x \end{pmatrix} \quad (\text{A18})$$

また、 $\frac{1}{\mu_0} \text{rot } \mathbf{B} = \varepsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$ から

$$-i\mathbf{k} \times \mathbf{B} = i\varepsilon \mu_0 \omega \mathbf{E} \quad (\text{A19})$$

なので

$$\mathbf{E} = (E_x, E_y, E_z) = -\frac{\mathbf{k} \times \mathbf{B}}{\epsilon\mu_0\omega} = -\frac{1}{\epsilon\mu_0\omega} \begin{pmatrix} k_y B_z - k_z B_y \\ k_z B_x - k_x B_z \\ k_x B_y - k_y B_x \end{pmatrix} \quad (\text{A20})$$

である.

(iv) s-偏光の反射と透過

s-偏光の入射光について反射と透過を考える. 入射面をx-z面としてs-偏光の電場 $\mathbf{E}^s$ と磁場 $\mathbf{B}^s$ は

$$\mathbf{E}^s = \begin{pmatrix} 0 \\ E_y \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{B}^s = \frac{1}{\omega} \begin{pmatrix} -k_z E_y \\ 0 \\ k_x E_y \end{pmatrix} \quad (\text{A21})$$

のように表されるから(ii)で求めた各媒質での電場と磁場の連続性により

$$\Delta E_y = 0 \quad \text{から} \quad E_{1y}^{+0} + E_{1y}^{-0} = E_{2y}^0 \quad (\text{A22})$$

$$\Delta B_x = 0 \quad \text{から} \quad k_{1z} E_{1y}^{+0} + k_{1z} E_{1y}^{-0} = k_{2z} E_{2y}^0 \quad (\text{A23})$$

$$\Delta B_z = 0 \quad \text{から} \quad k_{1x} E_{1y}^{+0} + k_{1x} E_{1y}^{-0} = k_{2x} E_{2y}^0 \quad (\text{A24})$$

が求まる. これより, $k_{1z} = -k_{1z}$ であることを考慮して

$$E_{1y}^{+0} = \frac{k_{1z} - k_{2z}}{-k_{1z} + k_{2z}} E_{1y}^{-0} = \frac{k_{1z} - k_{2z}}{k_{1z} + k_{2z}} E_{1y}^{-0} = f_{21} E_{1y}^{+0} \quad (\text{A25})$$

となる. f_{21} は反射のフレネル係数と呼ばれる.

透過については E_{2y}^0 に関してこの式を解けばよいから

$$E_{2y}^0 = \frac{2k_{1z}}{k_{1z} + k_{2z}} E_{1y}^{+0} = g_{21} E_{1y}^{+0} \quad (\text{A26})$$

となり g_{21} は透過のフレネル係数と呼ばれる.

(v) p-偏光の反射と透過

次にp-偏光の入射光について反射と透過を考えることにしよう. この場合, 磁気密度ベクトル $\mathbf{B}$ について考えたほうがわかりやすい. p-偏光の電場 $\mathbf{E}^p$ と磁場 $\mathbf{B}^p$ は

$$\mathbf{E}^p = -\frac{1}{\epsilon\mu_0\omega} \begin{pmatrix} -k_z B_y \\ 0 \\ k_x B_y \end{pmatrix}, \quad \mathbf{B}^p = \begin{pmatrix} 0 \\ B_y \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A27})$$

のように表されるから(ii)で求めた各媒質での電場と磁場の連続性により

$$\Delta B_y = 0 \quad \text{から} \quad B_{1y}^{+0} + B_{1y}^{+0} = B_{2y}^0 \quad (\text{A28})$$

$$\Delta E_x = 0 \quad \text{から} \quad -\frac{1}{\mu_0\omega} \left(\frac{1}{\epsilon_1} k_{1z} B_{1y}^{+0} + \frac{1}{\epsilon_1} k_{1z} B_{1y}^{+0} - \frac{1}{\epsilon_2} k_{2z} B_{2y}^0 \right) = 0 \quad \text{なので}$$

$$\epsilon_2 k_{1z} B_{1y}^{+0} + \epsilon_2 k_{1z} B_{1y}^{+0} - \epsilon_1 k_{2z} B_{2y}^0 = 0 \quad (\text{A29})$$

である。また、

$$\Delta D_z = 0 \quad \text{から} \quad \frac{1}{\mu_0\omega} \left(\epsilon_1 \cdot \frac{1}{\epsilon_1} k_{1x} B_{1y}^{+0} + \epsilon_1 \cdot \frac{1}{\epsilon_1} k_{1x} B_{1y}^{+0} - \epsilon_2 \cdot \frac{1}{\epsilon_2} k_{2x} B_{2y}^0 \right) = 0 \quad \text{であるから}$$

$$k_{1x} B_{1y}^{+0} + k_{1x} B_{1y}^{+0} - k_{2x} B_{2y}^0 = 0 \quad (\text{A30})$$

が求まる。

これより、 $k_{1z} = -k_{1z}$ であることを考慮して

$$B_{1y}^{+0} = \frac{\epsilon_2 k_{1z} - \epsilon_1 k_{2z}}{\epsilon_1 k_{2z} - \epsilon_2 k_{1z}} B_{1y}^{+0} = -\frac{\epsilon_2 k_{1z} - \epsilon_1 k_{2z}}{\epsilon_2 k_{1z} + \epsilon_1 k_{2z}} B_{1y}^{+0} = r_{21}^{p} B_{1y}^{+0} \quad (\text{A31})$$

となる。 $k = |k|$ とすれば、 $E_p = \frac{k}{\epsilon\mu_0\omega} B_y$ から r_{21}^{p} がそのままフレネル係数になることがわかる。

透過については B_{2y}^0 に関してこの式を解けばよいから

$$B_{2y}^0 = \frac{2\epsilon_2 k_{1z}}{\epsilon_2 k_{1z} + \epsilon_1 k_{2z}} B_{1y}^{+0} \quad (\text{A32})$$

となる。また、 $E_p = \frac{k}{\epsilon\mu_0\omega} B_y$ を用いて

$$E_{2p}^0 = \frac{2\sqrt{\epsilon_1\epsilon_2} k_{1z}}{\epsilon_2 k_{1z} + \epsilon_1 k_{2z}} E_{1p}^{+0} = g_{21}^{p} E_{1p}^{+0} \quad (\text{A33})$$

の関係を求めることができた。

(vi) 波長に比べて十分薄い ϵ_m の誘電率を持つ膜中の電場

図4 (a)と図4 (b)のように波長に比べて十分薄い ϵ_m の誘電率を持つスラブ中での電場について考える．結論から言えばスラブの厚さが十分薄いため，(ii)で行ったような円柱や長方形を用いた議論をそのまま媒質1と媒質2の間に適用することができる．すなわち，媒質1と媒質2の間を通る光が反射や透過するときには，スラブ中の分極 $\mathbf{P}$ による入射光の吸収と放出を無視すれば，十分薄いそのスラブの影響を受けない．薄膜中の電場を求めるために2種類のモデルを建てることができる．1つは，このスラブが媒質1に含まれ分極が $z=+0$ に存在すると考える場合，もう1つは媒質2に含まれ分極が $z=-0$ に存在すると考えるモデルである．いずれの場合にも入射光は $z=0$ で反射と屈折する．以下に述べるように，いずれの場合も同じ結果を与える．ただし，このスラブの中でも D_z の保存は行われることに注意する．

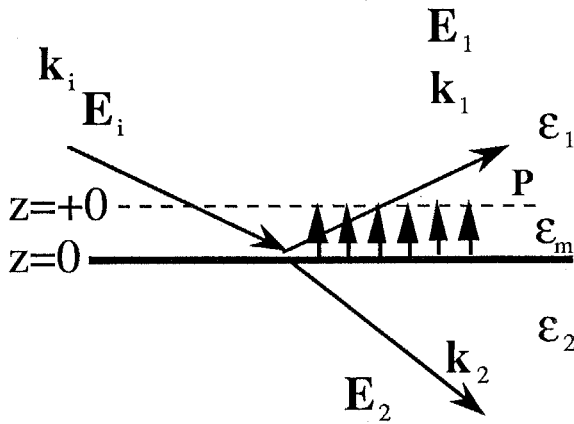


図4(a)

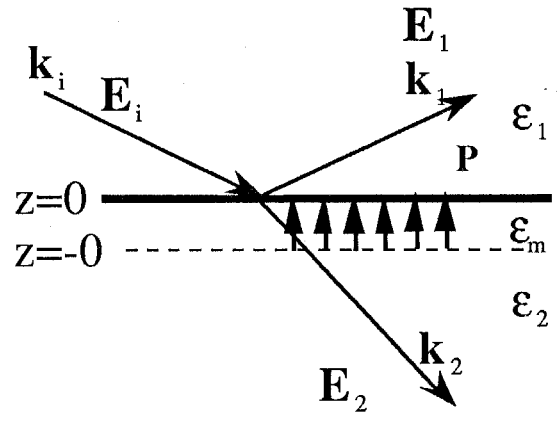


図4(b)

(a) $z=+0$ に分極が存在すると考えたとき

図4 (a)のように，この場合には，薄膜中に寄与する電場は $\mathbf{E}_1^{+0}$ と $\mathbf{E}_1^{+0}$ の両方である．透過および反射電場の x, y, z 方向に関するフレネル係数を行列の形で書き出せば

$$\tilde{\mathbf{F}}_{21} = \begin{pmatrix} f_{21}^x & 0 & 0 \\ 0 & f_{21}^y & 0 \\ 0 & 0 & f_{21}^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{21}^x & 0 & 0 \\ 0 & f_{21}^y & 0 \\ 0 & 0 & f_{21}^z \end{pmatrix} \quad (\text{A34})$$

$$\tilde{\mathbf{G}}_{21} = \begin{pmatrix} g_{21}^x & 0 & 0 \\ 0 & g_{21}^y & 0 \\ 0 & 0 & g_{21}^z \end{pmatrix} \quad (\text{A35})$$

ただし，

$$g_{21}^x = \frac{2\epsilon_1 k_{2z}}{\epsilon_2 k_{1z} + \epsilon_1 k_{2z}}, \quad g_{21}^y = g_{21}^s = \frac{2k_{1z}}{k_{1z} + k_{2z}}, \quad g_{21}^z = \frac{2\epsilon_1 k_{1z}}{\epsilon_2 k_{1z} + \epsilon_1 k_{2z}}$$

である．単位入射電場 $\mathbf{e}_0$ としたときの電場 $\mathbf{E}_0 \mathbf{e}_0$ によるスラブ内での電場 $\mathbf{E}_1^{+0} + \mathbf{E}_1^{+0}$ は

$$\mathbf{E}_1^{+0} + \mathbf{E}_1^{+0} = \mathbf{E}_0 \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \frac{\epsilon_1}{\epsilon_m} \end{pmatrix} + \tilde{\mathbf{F}}_{21} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ \frac{\epsilon_1}{\epsilon_m} \end{pmatrix} \right] = \mathbf{E}_0 \begin{pmatrix} g_{21}^x \\ g_{21}^y \\ \frac{\epsilon_2}{\epsilon_m} g_{21}^z \end{pmatrix} \quad (\text{A36})$$

である。

(b) $z=0$ に分極が存在すると考えたとき

このときは、 $\mathbf{E}_2^0$ の寄与のみを考えればよいから D_z の連続性のみの考慮で

$$\mathbf{E}_2^0 = \mathbf{E}_0 \begin{pmatrix} g_{21}^x \\ g_{21}^y \\ \frac{\epsilon_2}{\epsilon_m} g_{21}^z \end{pmatrix} \quad (\text{A37})$$

を得ることができる。これらは、第2章で求めた結果と一致する。

(vii) 波長に比べて十分薄い ϵ_m の誘電率を持つ膜中に分極がある場合の境界条件

図5のように十分薄い膜の中に分布している非線形分極から放射されるSH光について考えるために、この系の境界条件について考える。もちろん、単に分極からコヒーレントに放射される光についての記述を行うわけであるから、考える分極は非線形分極に限らず線形分極でも同じことである。境界条件を導出する手続きについては(ii)で行った議論とほとんど変わりはない。ただ、分極がある分多少複雑である。

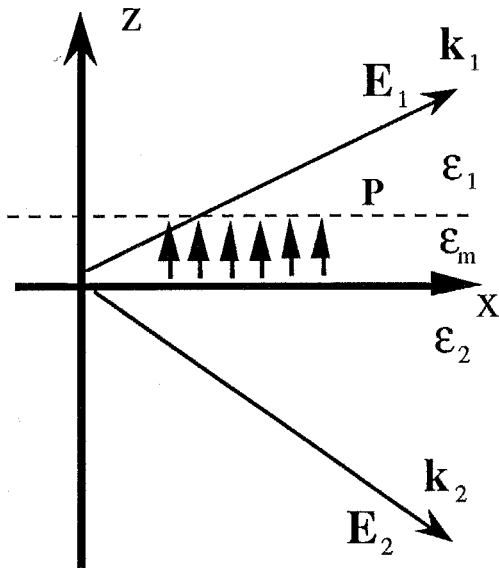


図5

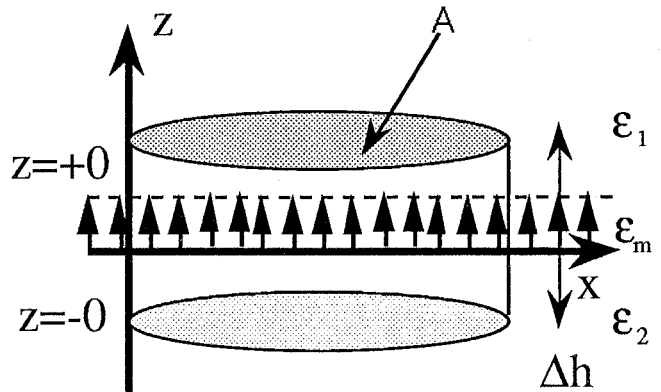


図6

まず、 D_z に関する連続性を考える．図6のように媒質1，非線形媒質 m （波長に比べて十分薄いスラブ），媒質2の境界面を横切る面積 A の底面と高さ Δh を持つ円柱を考える． $\text{div } \mathbf{D}$ に関し全体積を積分すると

$$\int_v \text{div } \mathbf{D} \, dv = \int_v \text{div} (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) \, dv = 0 \quad (\text{A38})$$

積分範囲を界面近傍に限定するため $\Delta h \rightarrow 0$ とすれば側面からの寄与は無視することができるほど小さくなる．スラブの外側に非線形分極はないため $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$ であるから

$$(\text{底面からの寄与}) = A (D_z^{+0} - D_z^{-0}) \quad (\text{A39})$$

$\mathbf{E}$ はスラブ中で有限であるから、 $\Delta h \rightarrow 0$ で $\mathbf{E}$ の寄与は無視できる．よって、

$$(\text{側面からの寄与}) = \int (\text{div } \mathbf{P}(x,y) \delta(z)) \, dx \, dy \, dz \quad (\text{A40})$$

である．これより、

$$\Delta D_z = \epsilon_1 E_{1z} - \epsilon_2 E_{2z} = - \left(\frac{\partial P_x}{\partial x} + \frac{\partial P_y}{\partial y} \right) \quad (\text{A41})$$

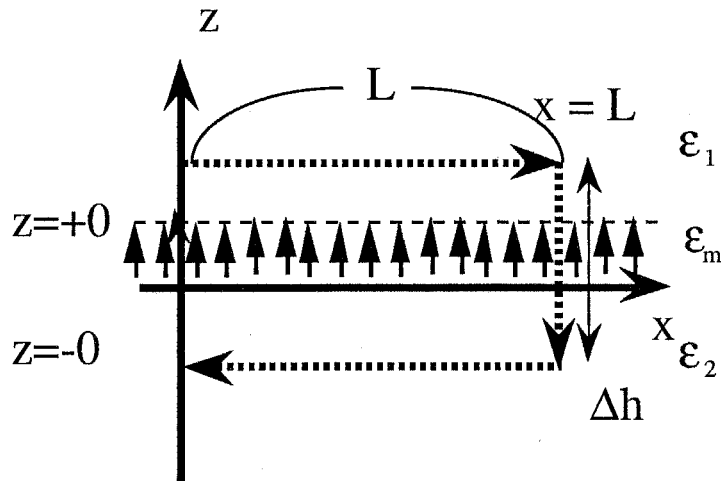


図7

次に図7のような境界を横切る長方形を考える．線積分を考えれば

$$\int \mathbf{E} \, d\mathbf{l} = \int_s \text{rot } \mathbf{E} \, ds = - \int_s \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \, ds \quad (\text{A42})$$

だから、 $\mathbf{B}$ の有限性から $\Delta h \rightarrow 0$ とすれば右辺は0になる。よって、

$$\begin{aligned} \int \mathbf{E} \, d\mathbf{l} &= \int_0^L E_{1x}^{+0} \, dx + \int_{+0}^{-0} E_{1z}^{+0}(x=L) \, dz + \int_L^0 E_{2x}^0 \, dx + \int_{-0}^{+0} E_{2z}^0(x=0) \, dz = 0 \\ \int \mathbf{E} \, d\mathbf{l} &= L(E_{1x}^{+0} - E_{2x}^0) + \int_{+0}^{-0} E_{1z}^{+0}(x=L) \, dz + \int_{-0}^{+0} E_{2z}^0(x=0) \, dz = 0 \end{aligned} \quad (\text{A43})$$

である。ここで ϕ^{+0} と ϕ^{-0} をそれぞれ $z=+0$, $z=-0$ のポテンシャルとすれば

$$\begin{aligned} \int_{-0}^{+0} E_z(x=0) \, dz &= -(\phi^{+0} - \phi^{-0}) \quad \text{なので,} \\ \int_{-0}^{+0} E_z(x=0) \, dz &= -(\phi^{+0} - \phi^{-0}) = -\frac{P_z}{\epsilon_m} \end{aligned} \quad (\text{A44})$$

を用いて

$$\int \mathbf{E} \, d\mathbf{l} = L(E_{1x}^{+0} - E_{2x}^0) - \frac{P_z(x,y)}{\epsilon_m} - \frac{P_z(x+L,y)}{\epsilon_m} = 0 \quad (\text{A45})$$

$\frac{P_z(x+L,y)}{\epsilon_m}$ を展開して

$$\Delta E_x = E_{1x}^{+0} - E_{2x}^0 = -\frac{1}{\epsilon_m} \frac{\partial P_z(x,y)}{\partial x} \quad (\text{A46})$$

また、

$$\Delta E_y = E_{1y}^{+0} - E_{2y}^0 = -\frac{1}{\epsilon_m} \frac{\partial P_z(x,y)}{\partial y} \quad (\text{A47})$$

を得ることができる。

同様に $\mathbf{B}$ の境界条件について考える。図6のように媒質1, 非線形媒質m(波長に比べて十分薄いスラブ), 媒質2の境界面を横切る面積Aの底面と高さ Δh を持つ円柱を考えると、(ii)を参考にして $\text{div } \mathbf{B} = 0$ から容易に

$$\Delta B_z = B_{1z}^{+0} - B_{2z}^0 = 0 \text{ は導きだすことができる。} \quad (\text{A48})$$

次に、図7のような長方形を考えて**B**に関する線積分を行う。

$$\int \mathbf{B} \, d\mathbf{l} = \mu_0 \int_s \text{rot } \mathbf{H} \, ds = \mu_0 \int_s \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \, ds$$

から

$$\begin{aligned} \int \mathbf{B} \, d\mathbf{l} &= \int_0^L B_{1x}^{+0} \, dx + \int_{+0}^{-0} B_{1z}^{+0}(x=L) \, dz + \int_L^0 B_{2x}^{-0} \, dx + \int_{-0}^{+0} B_{2z}^{-0}(x=0) \, dz \\ &= \mu_0 \int_s \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) \, ds \end{aligned} \quad (\text{A49})$$

$\Delta h \rightarrow 0$ とすれば**B**と**E**の有限性から

$$\int_{+0}^{-0} B_{1z}^{+0}(x=L) \, dz \rightarrow 0, \quad \int_{-0}^{+0} B_{2z}^{-0}(x=0) \, dz \rightarrow 0, \quad \mu_0 \int_s \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_0 \mathbf{E}) \, ds \rightarrow 0$$

となるので

$$L (B_{1x}^{+0} - B_{2x}^{-0}) = \mu_0 \int_s \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \, ds \quad (\text{A50})$$

Pは $\mathbf{P} = \mathbf{P}(x, y) \delta(z) \exp(i\omega t)$ の形に書くことができるから

$$\Delta B_x = B_{1x}^{+0} - B_{2x}^{-0} = \mu_0 \int_s \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \, ds = i\mu_0 \omega \int_L^0 \int_{-0}^{+0} P_y(x, y) \cdot \delta(z) \, dz \, dx \quad (\text{A51})$$

となる。よって

$$\Delta B_x = B_{1x}^{+0} - B_{2x}^{-0} = i\mu_0 \omega P_y(x, y) \quad (\text{A52})$$

である。同様に

$$\Delta B_y = B_{1y}^{+0} - B_{2y}^{+0} = i\mu_0\omega P_x(x,y) \quad (A53)$$

となる。

(viii) 波長に比べて十分薄い膜中の分極からの放射 (s-偏光)

s-偏光のみを考えるので(iv)で扱ったように ΔE_y , ΔB_x , ΔB_z について考えればよい。

$\Delta E_y = E_{1y}^{+0} - E_{2y}^{+0} = -\frac{1}{\epsilon_m} \frac{\partial P_z(x,y)}{\partial y}$ だが, s-偏光のSH光を考えるときには $P_z(x,y)$ の寄与はないので $E_{1y}^{+0} = E_{2y}^{+0}$ であることがわかる。

$\Delta B_x = B_{1x}^{+0} - B_{2x}^{+0} = i\mu_0\omega P_y(x,y)$ を電場書き換えて

$$\Delta B_x = \frac{1}{\omega} (-k_{1z}E_{1y}^{+0} + k_{2z}E_{2y}^{+0}) = i\mu_0\omega P_y(x,y) \quad (A54)$$

ΔB_z からは $E_{1y}^{+0} = E_{2y}^{+0}$ が得られるだけである。これらから

$$E_{1y}^{+0} = E_{2y}^{+0} = i\mu_0\omega^2 \frac{P_y}{-k_{1z} + k_{2z}} = i\frac{\mu_0\epsilon_0\epsilon_1\omega^2}{\epsilon_0\epsilon_1} \frac{P_y}{-k_{1z} + k_{2z}} = i\frac{k_1^2}{\epsilon_0\epsilon_1} \frac{P_y}{-k_{1z} + k_{2z}} \quad (A55)$$

(ix) 波長に比べて十分薄い膜中の分極からの放射 (p-偏光)

(v)と同様に $\mathbf{B}$ で考えた方が考えやすいので

$$\mathbf{E}^p = -\frac{1}{\epsilon\mu_0\omega} \begin{pmatrix} -k_z B_y \\ 0 \\ k_x B_y \end{pmatrix}, \quad \mathbf{B}^p = \begin{pmatrix} 0 \\ B_y \\ 0 \end{pmatrix}$$

を用いて

$$\Delta E_x = E_{1x}^{+0} - E_{2x}^{+0} = \frac{1}{\mu_0\omega} \left(\frac{1}{\epsilon_1} k_{1z} B_{1y}^{+0} - \frac{1}{\epsilon_2} k_{2z} B_{2y}^{+0} \right) = -\frac{1}{\epsilon_m} \frac{\partial P_z(x,y)}{\partial x} \quad (A56)$$

また,

$$\Delta B_y = B_{1y}^{+0} - B_{2y}^{+0} = i\mu_0\omega P_x(x,y) \quad (A57)$$

最後に

$$\Delta D_z = \epsilon_1 E_{1z} - \epsilon_2 E_{2z} = -\frac{1}{\mu_0\omega} \left(\epsilon_1 \cdot \frac{1}{\epsilon_1} k_{1x} B_{1y}^{+0} - (-\epsilon_2 \cdot \frac{1}{\epsilon_2} k_{2x} B_{2y}^{+0}) \right) = -\left(\frac{\partial P_x}{\partial x} + \frac{\partial P_y}{\partial y} \right) \quad (A58)$$