

TR-0-010

98

有機高分子の非線形光学効果
に関する調査

森 裕平

1989年8月1日

(株)ATR光電波通信研究所

Abstract

近年の光通信、光デバイスの発達に伴い、大きな非線形光学効果を起こす材料への要望も高まっている。光の波長変換素子など非線形素子は、これまで、無機物のものが使われてきた。しかし有機物には独自の特徴があり、期待は大きい。有機物の特徴の1つは、分子の骨格や置換基が多種多様にできることである。もう1つの特徴は、分子上に広がった π 電子がつかれることである。広がった π 電子は、非線形光学定数が大きく、電子的応答が主であるため、応答速度が早い。有機高分子の非線形光学効果に関しては、ここ2～3年、主鎖骨格そのものが共役系で長い π 電子をもつものへ関心が集まり、これらの3次の効果を測定解析することが急速にふえてきた。このReportでは、どういう有機高分子がどういうときに、3次の非線形効果がおおきくなるかについて、しくみがわかっていった経過を概説する。高分子のなかで、比較的詳しく調べられたものが、ポリアセチレンとポリジアセチレンである。これらは3次の非線形効果が大きい事実がわかったのみでなく、そのしくみが、最近の短時間分解分光法の技術を通して調べられ、その結果が、各種共鳴現象、電子相関や電子格子相互作用など、他の物性研究の分野でも興味深い話題と関連させながら議論された。これ以外の有機高分子については、3次の非線形効果やその応答時間についてのデータが蓄積されつつある段階である。また、非線形光学効果の測定は、高分子の相転位の観察や、酸化還元モニターなどにも役に立つことがあり、分子の非線形光学効果の発展性は多面的である。

有機高分子の非線形光学効果に関する調査

森 裕平

Yuhei MORI

目次

1. はじめに	...	2
2. 非線形光学定数とその測定法および計算法	...	3
3. 共役長と非線形光学効果の関係	...	4
4. ポリアセチレンの非線形光学効果	...	5
5. ポリジアセチレン系の非線形光学効果	...	7
6. 他の共役系ポリマーの非線形光学効果	...	8
7. まとめ	...	9

参考文献

1. はじめに

近年、光を利用した高速大容量通信が可能になり、従来電気回路で構成されていた機能を光回路で構成するようにおきかわりつつあり、光スイッチや光変換素子に対する必要性が高まっている [1]。さらに、最近、光ニューラルネットや [2,3]、知能処理と非線形動力学的现象を組み合わせたものを光回路の上で行なわせることが [4~6]、試みられており、非線形光学効果を起こす各種媒体が要望されている。非線形光学効果に関しては、以前から、高調波発生、EO 変調器、光カー効果などの現象が注目され、各光学装置に使われてきた。従来、これらの素子は KDP, LiNbO₃ などの無機物のものが実用化された。その理由は、これらの無機結晶は、純度の高い大きな結晶をつくる技術が発達していて、熱的にも力学的にも安定であり、各種物性が調べられているからである。これに対して有機物は、一般には熱的力学的安定性は劣り、結晶化の点で問題を含むものが多く、素子としては実用化はされていない。しかし、有機物における特徴は、1つは置換基や骨格構造を多種多様に合成できることである。このため、非線形定数の大きいものを求めていくだけでも分子設計の可能性があり、また固体、液体、気体、あるいは高分子の一部に非線形分子を下げたものなど、さまざまな状態のものが可能である。さらに有機物のもつ他の機能と組み合わせた分子も考えることができ、将来的な分子素子としての期待は大きい。もうひとつの特徴は分子上に広く広がった π 電子がつかれることである。この π 電子は、非線形光学定数が非常に大きく、また、電子的応答が主であるため、応答速度が早い。有機物のうち、高分子は、機械的強度を保ち、融点が高く、成型性に富むものとして期待されている。非線形光学効果を起こす高分子には、大きく分けて、(a) 主鎖骨格そのものが共役系で、これが大きな非線形光学効果を起こす場合、(b) 非線形光学効果を起こすものを側鎖にもつ場合、(c) 非線形効果を起こすものを高分子にドーブした場合に、分類される。高分子に関して初期の頃は、2 次の効果を起こす有機分子を上記 (b) や (c) のように含ませたものが合成され、構造や非線形定数の大きさが調べられた [7,8]。この場合は高分子主鎖は、非線形効果を起こす部分の配向をそろえたり、強度や個体状態を保つために、役だっている。これに対して、近年、主鎖骨格に π 電子をもつ共役系高分子の非線形効果を測定解析することが、急速に立ち上がり増えてきた。共役系高分子は反転対称のものが多く、これらは 2 次の効果はおこさない。従って 3 次の効果が測定および議論の対象である。共役系高分子で非線形効果がこれまで最も調べられたものは、ポリアセチレンと、ポリジアセチレンの誘導体である。これらは、3 次の非線形効果の大きさが測られたのみでなく、この効果を大きくする共鳴のしくみまで調べられている。また、これ以外の共役系高分子もここ 2 ~ 3 年、3 次の効果についてデータが蓄積されつつある。この小論説ではこういった高分子について研究の経過を概説する。

2. 非線形光学定数とその測定法および計算法

非線形光学定数は次のように定義される。分子 1 つに光の電場に起因する局所場 E が加わったとき、誘起される双極子能率 $\Delta\mu$ は、

$$\Delta\mu = \alpha \cdot E + \beta : E \cdot E + \gamma : E \cdot E \cdot E + \dots \quad (1)$$

ここで、 α は線形の分極率、 β, γ はそれぞれ 2 次 3 次の非線形分極率である。 E と $\Delta\mu$ はそれぞれベクトルであるので、 β, γ は 3 階 4 階のテンソルである。また、結晶やバルクをマクロにみた場合、照射光に起因する外場 E が加わったとすると巨視的な分極は

$$\Delta P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} : E \cdot E + \chi^{(3)} : E \cdot E \cdot E + \dots \quad (2)$$

ここで $\chi^{(1)}$ は、線形感受率である。 $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}$ は 2 次および 3 次の非線形感受率であり、それぞれ 3 階 4 階のテンソルである。ここでは、分子 1 つに注目する場合は、 β, γ を非線形光学定数と呼び、結晶などをマクロに見た場合は、 $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}$ を非線形光学定数と呼ぶ。こういった係数を含む項によって誘起された分極の、振動部分が、第 2 高調波第 3 高調波など各波数の光を発生し、非線形光学効果が起こる。2 次、および 3 次の非線形光学効果は、入射光と出力光の波数や種類に応じて、表 1、2 に示すような現象に分けられる。この小論説では、3 次の効果のうち、主に、第 3 高調波発生 (THG) および縮退 4 波混合 (DFWM) の方法によって測定した例や、理論計算により予測した例を述べる。この手法を以下に若干示す。

第 3 高調波発生 (THG) の測定方法の例を図 1 に示す。これは Sinclair らがポリアセチレンの $\chi^3(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ を測ったときの装置 [9] である。レーザー光 (この場合は $1.06\mu\text{m}$ の Yag レーザー) からの光をサンプルに照射し、そこから発生する 3 倍波数の光をフィルターで選んで photomultiplier tube で観測する。他方、縮退 4 波混合 (DFWM) の測定例を図 2 に示す。これは、Prasad らが各種共役系ポリマーの $\chi^3(-\omega; -\omega, \omega, \omega)$ を測ったときの装置である [10]。この図において、レーザー光を 1, 2, 3 から入射し、3 から 4 の方向へ出射する同波数の光を観測する。これは、1 と 2 の光によってサンプル上に小さな回折格子をつくらせ、これによって、3 からの入射光が回折されるといったしくみである。この方法は、共鳴により、 $\chi^{(3)}$ が増大したときの励起状態の寿命を測定したり、また、位相共役ミラーなどへ応用することに有効な方法である。

理論計算により THG における分子の γ を求める方法には、いろいろな種類が考えられるが、有機物では、主に次の 2 通りの方法が使用される。(a) 1 つは、分子軌道法などにより、光の電場の影響を受けない段階での、分子の基底状態を求め、さらに電子相関を含めて励起状態を求め、次に、時間を含む摂動論により光の電場を取り入れて得られる公式に、結果を代入する方法である [11, 12]。時間を含む摂動論から、THG が起こる場合について導いた公式を、次に示す [13 ~ 16]。

$$\begin{aligned} \gamma_{ijkl}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = & \frac{1}{3!} \left(\frac{e^4}{4\hbar^3} \right) \sum_{n_1 n_2 n_3} \left\{ \frac{P_{jkl}[r_{gn_3}^i r_{n_3 n_2}^j r_{n_2 n_1}^k r_{n_1 g}^l]}{(\omega_{n_3 g} - 3\omega)(\omega_{n_2 g} - 2\omega)(\omega_{n_1 g} - \omega)} \right. \\ & + \frac{P_{jkl}[r_{gn_3}^j r_{n_3 n_2}^i r_{n_2 n_1}^k r_{n_1 g}^l]}{(\omega_{n_3 g} + \omega)(\omega_{n_2 g} - 2\omega)(\omega_{n_1 g} - \omega)} + \frac{P_{jkl}[r_{gn_3}^k r_{n_3 n_2}^j r_{n_2 n_1}^i r_{n_1 g}^l]}{(\omega_{n_3 g} + \omega)(\omega_{n_2 g} + 2\omega)(\omega_{n_1 g} - \omega)} \\ & \left. + \frac{P_{jkl}[r_{gn_3}^l r_{n_3 n_2}^k r_{n_2 n_1}^j r_{n_1 g}^i]}{(\omega_{n_3 g} + \omega)(\omega_{n_2 g} + 2\omega)(\omega_{n_1 g} + 3\omega)} \right\} \quad (3) \end{aligned}$$

ここで、 $i, j, k, l = x, y, \text{ or } z$, P_{jkl} は $ijkl$ を交換して加える意味、 g は基底状態、 n は励起状態、 r_{gn} は遷移双極子、 ω_{ng} は励起エネルギーである。 r_{gn} と ω_{ng} はあらかじめ分子軌道法の結果から求めておく。こういった時間を含む摂動から求められた非線形定数は、励起光の波数に依存するので、波数別に測定値と比較ができる。

(b) 他の方法は、分子のエネルギーを分子軌道法で計算する際の Self Consistent Field において、光の電場を、静的な電場が加わったものとみなしてつけ加え、分子のエネルギーを解析的または数値的に電場で微分しながら解いて計算する方法である [17, 18]。

これらの手法を利用して、次節以下に述べるように高分子の非線形光学効果が調べら

れた。

3. 共役長と非線形光学効果の関係

共役系長鎖について、初期の頃は、carotene や retinal を中心に THG の測定が行われ、これらが 3 次の効果が大きいことが確かめられた。たとえば β -carotene では $\gamma = (8 \pm 4) \times 10^{-33} \text{esu}$, $\chi^{(3)} = (6.9 \pm 4) \times 10^{-13} \text{esu}$ である [19]。こういった長い共役系分子において、長さや非線形光学定数の大きさの関係は、最も注目したいテーマのひとつである。一方、 σ 結合でつながった高分子の場合は結合の数に関して加成性が成り立つものが多く、たとえば図 3 に示すように、アルカンの 3 次の非線形定数も、長さや比例する [20]。しかし、非局在化した π 電子においては、長さが長いほど独自の増長効果があり、加成性どころではない。Rustagi らは、ポリエチン系 π 電子を一次元有限箱の自由電子にたとえ、長さや炭素原子数と非線形光学定数との理論的な関係を導き出した [21]。これをさらに近似すると非線形定数は長さの 5 乗に比例する。Hermann らは一連の carotene や retinal について、3 次の非線形光学定数を測定し、Rustagi らの理論 [21] と一致することを示した [20]。これらの大きさや比較を図 4 に示す。Ducuing は Rustagi の理論を無限に長い共役系について一般化し、3 次の非線形定数は、 π 電子のエネルギーギャップの 6 乗に比例することを導き出した。[22]

$$\chi^{(3)} = \frac{2^5}{45} \pi^2 \frac{e^{10}}{\sigma} \left(\frac{a_0}{d}\right)^3 \cdot \frac{1}{E_g^6} \quad (4)$$

ここで、 a_0 はボーア半径、 d は平均的 C-C の距離、 σ は鎖の断面積、 E_g はエネルギーギャップである。また、 π 電子のバンドに立脚して、非線形光学効果を理論的にみつめることが、Agrawal らによって行われた [23 ~ 25]。彼らによると、 γ は、2 重結合と 1 重結合の結合交替の度合いから導かれる、 π 電子の非局在化パラメーター、 N_d の 6 乗に比例する。

$$\chi^{(3)} = \frac{16}{45\pi} \cdot \frac{2e^4 a^3 \sigma}{(8\beta_2)^3} \cdot N_d^6 \quad (5)$$

ここで β_2 は π 電子 2 重結合における移動積分値である。これからも、 $\chi^{(3)}$ はエネルギーバンドギャップの 6 乗に比例することが導かれる。Sauteret らは、2 種のポリジアセチレン TCDU と PTS (これらの構造は表 6 を参照) について、 $\chi^{(3)}$ を測定した [26]。その値を表 3 に示す。モノマーをポリマーにすることによって桁ちがいに $\chi^{(3)}$ がふえることを示し、また、これらの $\chi^{(3)}$ を式 (4) から計算で見積もった。結果は $\chi^{(3)}(\text{TCDU}) = 1.2 \times 10^{-11} \text{esu}$, $\chi^{(3)}(\text{PTS}) = 3.0 \times 10^{-11} \text{esu}$ である。この計算値を、表 3 の測定値と比較してみると、これらは π 電子の役割を調べるには満足な一致であると Sauteret らは主張している。厳密に見ると測定値が計算値より大きく、とくに PTS は 1 桁大きい。

他方、有限ポリエチンをいろいろな鎖長について分子軌道法で計算し、共役長と 3 次の非線形定数の関係を調べた研究例が多い [11,12,17,18,27~29]。このうち、代表的なものをここに紹介する。Garito らは、分子軌道法 CNDO/S 法に加えて、1 電子励起 2 電子励起両方で電子相関を計算し、その結果を式 (3) に代入するといった計算方法により、炭素原子数 16 までの trans と cis 両方のポリエチンについて、 γ_{xxxx} を求め、鎖長依存性を調べた [12]。そして trans では $\gamma \propto N^{5.4}$ cis では $\gamma \propto N^{4.7}$ であった。しかし計算結果の鎖長依存性を長鎖方向の長さ単位で比較したところ、trans と cis は同一依存性であった。この比較を図 5 に示す。上記の trans と cis の違いは、炭素原子数が同じ場合 cis の方が trans よりも長さが短くなるためと Garito らは考えている。さらに彼らは、 γ に影響の大きい

中間状態を調べた。式(3)の n_1 や n_3 の状態としては、 1^1B_u が主であり、また、 n_2 状態としては、基底状態の他に、 5^1A_g 状態が重要であった。Hurstらは非経験的分子軌道法に、光の電場を加えて解析的に微分しながらSCFを行う方法(Coupled Perturbed Hartree Fock法)により、有限ポリエンの γ を計算した[17]。その際、基底関数をいろいろ変えて結果を比較した。結果を表4に示す。この表の例では6-31G+PDが実験値に最も近い。しかし鎖が長くなるに従い6-31Gと6-31G+PDの値が近づいてきて、長い鎖ではかならずしもPDすなわちdiffuse functionはいらないことがわかる。

これまで述べた各種の計算例では、 $\gamma \propto N^b$ ($b \approx 5$)ということになる。このように長さとともに飛躍的に γ が増大する理由を、式(3)と比較しながら考えてみると、次の3つのことがあげられる[12]。第一に、鎖長が長くなるとともに式(3)の分母に現れる最低励起エネルギーが小さくなることである。第二に、式の分子にある遷移双極子が大きくなることであり、第三に励起状態の数が増えるため、式(3)に影響してくる項がふえることである。しかし、鎖の長さが充分長いポリエンでは、Agrawalの理論によると[21]、式(5)の N_d は一定の値に近づくので、 γ/N は一定の値になる。これから考えると上記の指数 b は鎖長に依存するはずである。Hurstらの非経験的計算[17]によると、6-31Gの基底関数で計算した場合、 $N = 2 \sim 3$ では $\gamma \propto N^5$ であり、 $N = 11$ では $N^{3.04}$ 、 N がこれ以上では、 γ/N が極限値の定数に近づいていった。Hurstらは、また、指数の N 依存性をカーブフィットして、これより N が無限に大きくなった時の $\chi^{(3)}$ 値を求めた[17]。その結果を表5に示す。また、測定例と比較して示す。実験値がまだ2桁大きい。充分長いポリアセチレンにおいては、これまで考慮に入れていなかった効果があるように思われる。

4. ポリアセチレンの非線形光学効果

前節で述べた研究例は、電子状態のみによって、有限ポリエンの非線形光学効果の大きさを説明しているものである。これに対して、Heegerらは、充分長いポリアセチレンの場合は、格子の変形を伴った素励起が、3次の非線形光学効果を大きくすると主張していた[30~32]。HeegerらおよびSinclairらが、trans-polyacetyleneについてTHGを測定して得た値は $\chi^3(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = 5 \times 10^{-10} \text{esu}(1.06 \mu\text{m})$ である[9,33]。Sinclairらはcis-polyacetyleneの $\chi^{(3)}$ も測定した。その結果transの方がcisよりも15~20倍大きかった。trans-polyacetyleneのgapは1.7~1.9 eVであり[34~36]、cisは2.0 eVである。これらを式(4)にあてはめて見ても、15~20倍程度の差は出てこない。従ってtrans-polyacetyleneの $\chi^{(3)}$ のしくみは、電子状態のバンドのみで説明できるのではなく、格子の動きやtrans体の特殊な対称性を考慮に入れて考えるべきである[9,30,37]。充分に長いtrans-polyacetyleneには、全ての2重結合と1重結合が反転した異性体が存在する。この異性化が起こる境目にソリトンという素励起が発生する。完全な2重結合と1重結合からなりソリトンの存在しないtrans-polyacetyleneにおいても、鎖の一部分にソリトンと反ソリトンが発生しては結合することを繰り返す振動モードが考えられる[34]。この振動状態が、光吸収スペクトルや $\chi^{(3)}$ へ影響を与える。たとえばtrans-polyacetyleneの吸収スペクトルにおけるband gap 遷移は1.2~1.6 eV付近に裾をひく。これはこういった振動の基底状態における量子力学的fluctuationの影響である[34,35]。この比較を図6に示す[38,39]。Sethnaらはこういった動きのモードを理論的に定式化して、photo-conductivityの励起光波数にたいするスペクトルの形が理論式と一致することを示した[34]。Yuらは、Sethnaらの理論を、運動エネルギーやポテンシャルエネルギーが見易くなる形に書き直して、この動きにおけるポテンシャルカーブを求めた[38]。それを図7に示す。gap間の遷移はab間の遷移で

ある。Sinclairらは図7の各ポテンシャルカーブをもとに、3次の非線形光学効果や屈折率変化のしくみを説明した[9]。励起光波数がgap energyより大きいときは、実際の吸収が起こりソリトンのペアをつくりだす[40]。その結果光吸収の振動子強度が大きくなり、屈折率に大きな変化をもたらす。また励起光波数がgapより小さい場合でも、遷移確率は小さいが、基底状態からband bの特定のsの状態への遷移があり、屈折率変化が期待できる。これらは、実際の遷移と共鳴している場合である。これらのときは、わずかな時間遅れを伴って非線形効果が現れる。実際の遷移を伴わない場合でも振動電子両方を含む状態は、非線形光学効果を表す摂動の項のなかに影響を与えてくる(virtual process)。その場合、第2節の式(3)において、振動と電子の両方の波動関数をもとに、遷移モーメントや遷移エネルギーを求めて代入しなければならない。Sinclairらは、基底状態の量子力学的fluctuationの分布による重みで各s別の電子的遷移モーメントをたし合わせるという近似、および励起光波数は充分小さいとみなす近似方法で、式(3)に代入して、 $\chi^{(3)}$ を見積もった[9,41]。値は $\chi^{(3)} = (1 \sim 5) \times 10^{-10}$ である。

他方、trans-polyacetyleneの $\chi^{(3)}$ へ寄与している各状態を明らかにするためには、励起光の波数を変化させて $\chi^{(3)}$ のスペクトルを測定し、それを計算結果と比較することも必要である。Etemadらは、励起光の波数を変化させてTHGの $\chi^{(3)}$ スペクトルを求めた[42,43]。そのスペクトルを図8に示す。この領域において、0.91eVに一つピークがある。このピークは2光子共鳴によるものであり、共鳴を引き起こす相手レベルとして、1.82eVの位置に 1A_g の状態があることがわかった。これは吸収スペクトルでは禁制遷移になる状態である。こういった測定方法は、禁制遷移の励起状態の位置を求めることにも有効である。この 1A_g 状態のenergyは、conduction bandのバンド端である B_u 状態のすぐ近くに来ることになる。図8において0.5 ~ 0.6 eVにさらに大きいピークがあるように見える。この位置はバンドギャップのエネルギーに対する、3光子共鳴が起こる位置である。[44]最近、Fannらは、自由電子レーザーを使用して、0.4 ~ 1.1 eVの低エネルギー励起光によるスペクトルを測定し、予想通り、0.6eVに3光子共鳴によるピークをはっきり観測した[45]。ピーク $\chi^{(3)}$ 値は、 $10^{-8} esu$ であった。

Suは、Yuらの求めたポテンシャルカーブ図7、および式(3)にもとづき、励起光の波数別に $\chi^{(3)}$ を計算した[39]。計算されたスペクトルを図9に示す。図の0.9 eV付近のピークは2光子共鳴によるものであり、図7のaとcの間の遷移に対応する。また、0.4 ~ 0.6eVの3光子共鳴は、図7のa b間の遷移エネルギーに対して起きるものである。これらの結果はEtemadらの測定結果の図8と合致している。

5. ポリジアセチレン系の非線形光学効果

ポリジアセチレンに関して、第3節で述べたように、とくにPTSは、 $\chi^{(3)}$ の実測値が、計算値よりも大きかった。励起光波長依存性を変化させて、PTSの $\chi^{(3)}$ を測定したものを図10に示す[46]。短波長ほど、 $\chi^{(3)}$ が大きい。これは、PTSの電子スペクトルにおいて、約2 eV(6200Å)に強いピークがあり[47~49]、励起光がこれに近づいてくると共鳴を起こすためである。このPTSについて、これまで、電子スペクトル上にはこの位置に吸収ピークがあるが、photo-conductivityはそれよりもっと高いエネルギーでしか立ち上がらないことや[49,50]、ポリジアセチレンにおいて電子相関が重要なこと[51]などから、2 eVのピークは、単なる電子のバンドとそのギャップ間遷移といったものではなく、エキシトン生成させる遷移[47,51]であることがわかった。Suhaiはこれらをもとに、電子相関を取り入れて励起状態の計算を行い、スペクトル上でエキシトン生成する吸収ピークが、PTSでは2.1~2.2 eVにTCDUでは1.7~1.8 eVに現れることを算出した[52]。

非線形光学効果が起こる際、もし、共鳴から遠い領域で、 π 電子のみの影響で起きたとすると、この効果はレーザー照射と同時に起きる現象である。しかし、エキシトン生成等実際の光吸収遷移と共鳴している場合は、時間遅れを伴うものである[53]。ポリジアセチレンのように励起状態で電子と格子の動きが強く相互作用しているものでは、この遅れは1~4 ps以下ぐらいだろうと予測されていた[54]。Carterらは、PTSのDFWMが起こす3次の非線形応答時間を測定し、励起状態の寿命を求めた[55]。測定方法のうちサンプルへの光のあて方は、第2節で述べたDFWM装置と同じである。その際、色素レーザーからの出射光を、光ファイバーを使用したパルス圧縮技術により、300 fsのパルスにし、これを3つのビームに分け、うち2つのビームを試料に照射して回折格子をつくらせ、残りのビームを時間を遅らせて照射し、そこから出射してくる光を観測する方法で行なった。その強度の時間変化を図11に示す。共鳴波長領域では、実際の遷移を伴うことによって、始めの照射光によってつくられた回折格子を短時間保持している。この励起状態の寿命は、6250Å (1.9eV) 励起光の場合は、 1.8 ± 0.5 psであった。他方、励起光が7200Åの場合には、PTSのDFWMには、時間遅れがなかった。この場合は、共鳴から遠ざかっている。Greenらは、PTSについてフェムト秒時間分解の屈折率測定により、励起光照射後エキシトンの寿命が2psであることを明らかにした[56]。また、短パルスレーザーをPTSにあてることにより、吸収スペクトルの2 eVのエキシトン励起エネルギー位置に穴があくことを観察している[57,58]。彼らは、それまでGaAs系の量子井戸が引き起こす非線形光学効果の解釈に使われていたphase space filling modelがPTSにも適応できることを主張した[56]。そしてこのモデルと反射スペクトルの結果とを合わせて、エキシトンが長さ33Åのものであることを求めた。これは、Suhaiの計算値25Å[76]や、Wudlらの吸収ピークの鎖長依存性から得られる値25Å[77]と近い値である。このエキシトン励起状態が、基底状態へもどる経路について、Carterらは、60 fsの短パルスレーザーで、測定した結果、始めに寿命約100 fsで、別の励起状態へ再分布し、次に2 psで減衰すると述べている[59,60]。また、Greenらは、PTSのピコ秒時間分解スペクトルの測定から、寿命1psで他の励起状態へ行き、そこから1psで基底状態へもどると述べている[61]。

Hattoriらは、3BCMU(構造は表6)について、DFWMを測定する際、位相緩和時間といった、物質がコヒーレンスを記憶している時間を、測定した[62,63]。測定装置を図12に示す。ここで、 n_1 の光に対して、 n_2 を τ 遅らせる。この測定法の特徴は、インコヒーレントな光、つまり、スペクトルに幅のある光を用いることによって、実質的に時間分解

能を高くし、しかも他の方法と較べて装置が単純ですむことである。図の2つのフォトダイオードで、互いに垂直な偏光を測定したものを図 13 に示す。これから、位相緩和時間が、648 nm では 30 fs, 580 nm では 130 fs と得られた。光スイッチなどを検討する際、素子の構成によっては、大きい $\chi^{(3)}$ でこのように短いスイッチ時間を得ることが考えられる。

3 次の非線形光学効果を測定することは、次に示すように、励起状態の位置や、conformation の変化など、分子構造に関係のある知見を得ることにも役だっている。

Kajzar らは、表 6 の No.4 に示すポリジアセチレンについて THG の $\chi^3(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ と EFISHG の $\chi^3(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ を測定した [64,65]。また、4BCMU について、EFISHG を測定した。EFISHG とは、電場をかけながら第 2 高調波を測定することであり、これも 3 次の非線形光学効果である。これらの測定法において、励起光波数を一連に変化させて $\chi^{(3)}$ スペクトルを求め、多光子共鳴と励起状態の位置関係を調べた。ポリアセチレンの場合、THG における 2 光子共鳴は、光学吸収遷移が禁制の状態 A_g に対して起きる。表 6 No.4 のポリジアセチレンポリマーには conformation からみて blue form と red form がある。この THG のスペクトルには、blue form は 7400 cm^{-1} に 2 光子共鳴によるピークがあり、これから、 A_g の励起状態は 14800 cm^{-1} にあることがわかった。また、red form は、 8000 cm^{-1} に 2 光子共鳴のピークがあり、 A_g の励起状態は 16000 cm^{-1} にあることがわかった。他方、遷移が許容な B_u 励起状態はそれぞれ blue 15750 cm^{-1} , red 18500 cm^{-1} にあり、いずれも A_g が B_u よりも下になる。また、EFISHG は別の式に従うが、このとき、2 光子共鳴は、遷移が許容禁制両方の状態に対して起きる。表 6 No.4 のジアセチレンと 4BCMU の、EFISHG $\chi^3(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ の測定結果では、 A_g 励起状態と B_u 励起状態の両方に対する 2 光子共鳴が観測された。量子化学的計算によると電子相関が強いものほど A_g が B_u より下がることになり [79~81]、ポリジアセチレンの場合は強いことがわかった。これは、 A_g と B_u が同程度の位置にあるポリアセチレンの場合と対照的である。

Rao らおよび Cong らは 4BCMU の DFWM を、温度を変化させながら測定することによって、Conformation の転位を観察した [66,67]。4BCMU のクロロホルム/シクロヘキサン、またはトルエン溶液は、 $40\sim 70^\circ\text{C}$ で、赤いロッド型から黄色いコイル型へと転位する。これに伴って測定した DFWM signal の強度を図 14 に示す。照射光 532 nm の時の $\chi^{(3)}$ の強度変化が顕著である。

6. 他の共役系ポリマーの非線形光学効果

3 次の非線形光学効果の大きいものを求めて、他のポリマーについても、THG が測定された。Kajzar らは、polysilane を測定し $\chi^{(3)} = 1.5 \times 10^{-12}\text{ esu}$ (励起光 $1.064\mu\text{m}$) を得た [68]。この領域では 3 光子共鳴が起きていると主張している。Sugiyama は Polythiophene の THG を測定し、 $\chi^{(3)} = 3.52 \times 10^{-10}\text{ esu}$ ($1.907\mu\text{m}$) であった [69]。Kaino らは各種アリアル環とビニル基が交互にある共役系について、一連の励起光波数において THG を測定した。得られた値は、たとえば励起光 $1.85\mu\text{m}$ において、poly(p-phenylene vinylene)(PPV) は $\chi^{(3)} = 7.8 \times 10^{-12}\text{ esu}$ であり [70]、poly(2,5-thienylene vinylene)(PTV) は $\chi^{(3)} = 3.2 \times 10^{-11}\text{ esu}$ であり [71]、poly(2,5-dimethoxy p-phenylene vinylene)(MOPPV) は $\chi^{(3)} = 5.4 \times 10^{-11}\text{ esu}$ である [72]。また、McBranch らもアリアル環とビニル基が交互にある共役系について THG の測定をした [73]。励起光 1.17eV において、PPV は $\chi^{(3)} =$

$(2 \pm 1.5) \times 10^{-11} \text{esu}$ 、poly(3,6-dimethoxy p-phenylene vinylene)(PDMPV) は PPV と同様の大きさであり、poly(3,6-dihexyloxy p-phenylene vinylene)(PDHPV) は PPV の 1/3 の大きさであった。PDHPV において、Conformation 変化が $\chi^{(3)}$ に与える影響を観察し、 $\chi^{(3)}$ の大きさは π 電子の非極在化の長さに依存すると述べている。

DFWM により、2 本の励起光にたいして第 3 の光を遅らせて入射し、 $\chi^{(3)}$ の応答時間を測定するといった、前節のポリジアセチレンによく使用された測定方法は、他の多くのポリマーに関してもおこなわれた。Prasad らのグループは次のように、各種共役系ポリマーを測定した [10,74]。poly-p-phenylene benzobisthiazole (PBT) は機械的強度が強くレーザー破壊閾値が高いため、実用化へ期待できるポリマーである。この DFWM を 585nm と 605nm で測定した [75]。得られた値は $\chi^{(3)} \approx 10^{-11}$ であり、また励起パルス 500 fs では時間遅れはなかった。また、polyimide も機械的強度が強いと言われている。この一種である Larc-TPI(構造を図 15 に示す)を測定したところ、 $\chi^{(3)}$ は PBT よりもひと桁以上小さかった [74]。PBT の最低光吸収遷移は $\pi - \pi^*$ 遷移であるのに対して、Larc-TPI の最低遷移は鎖間の電荷移動遷移である。PBT の $\chi^{(3)}$ の方が大きいことは、 $\chi^{(3)}$ における π 電子共役系の重要性を意味している。ポリアセチレンと polymethylmethacrylate(PMMA) の共重合体について DFWM 測定をした結果、 $\chi^{(3)}$ は約 10^{-11}esu 、応答の時定数は 0.84ps であった [10]。この $\chi^{(3)}$ はポリアセチレンの側で起きるものであり、第 4 節で述べたようなソリトンと反ソリトンが関与した励起を伴っていると述べている。次に PVK について DFWM を測定したところ、励起光 602nm にたいして、 $\chi^{(3)}$ 値は約 10^{-11}esu である [10,74]。このときの DFWM 信号の時間応答を図 16 に示す。減衰の時定数は長く 220 ps である。さらに、超音波フォノンによる強弱のくりかえしがあった。従って、この実質的な応答時間はさらに長い。また、polythiophene の DFWM を測定した結果、 $\chi^{(3)} = 4 \times 10^{-10} \text{esu}$ 、応答時定数 1 ps が得られた [10]。さらに、この polythiophene について、電気化学的な酸化還元をくりかえしながら、DFWM の $\chi^{(3)}$ を測定した。結果を図 17 に示す。与えた電圧に伴って $\chi^{(3)}$ が変化する様子がわかる。これは吸収スペクトルで見ると酸化還元を顕著に観察できる。

7. まとめ

近年行なわれた、共役系高分子の非線形光学効果の研究経過について、列挙してきた。ポリアセチレンとポリジアセチレンは、単に $\chi^{(3)}$ が大きい事実がわかったのみでなく、なぜ大きくなるかについて、実際の遷移を伴った共鳴や、多光子共鳴のしくみの面から、明らかになってきた。これらのしくみにおいて、電子相関や電子格子相互作用が励起状態にどのように影響をあたえてくるかが、 $\chi^{(3)}$ の大きさや応答時間を予測する上で、重要なポイントであり、今後、両ポリマーにおいても他のポリマーにおいても、この影響をさらに調べることが必要と思われる。他のポリマーについては、現在 $\chi^{(3)}$ や応答時間のデータが蓄積されつつある段階である。有機物の多様な可能性から、 $\chi^{(3)}$ の大きいものや、光回路の実用に耐えるものを求めて、探索と発見は今後も期待される。また非線形効果の研究を進めることによって、従来、光吸収スペクトルでは見えなかった禁制遷移の状態が、 $\chi^{(3)}$ スペクトルでは見えるようになり、あるいは、高分子の相転位が、 $\chi^{(3)}$ 強度変化で観察できるなど、分子の構造に関係ある知見を得ることに役だっている。これらのように、高分子の非線形光学効果の応用や発展は多面的である。

参考文献

- [1] G. I. Stegeman, C. T. Seaton, N. Finlayson, E. M. Wright, C. N. Ironside, S. Trillo, and S. Wabnitz, Presented at Integrated Optics and Optical Fiber Communication (1989) 20A1-1 and Tutorial Lecture.
- [2] D. Z. Anderson, "Nonlinear Optical Neural Networks: Dynamic Ring Oscillators" in "Neural Computers" (Springer-Verlag 1988)
- [3] J. Ohta, S. Tai, K. Kuroda, M. Oita, K. Kyuma, and K. Hamanaka, Presented at 「第35回応用物理学関係連合講演会」 (1988) 301-ZF-1,2.
- [4] K. Otsuka, and K. Ikeda, Phys. Rev. Lett., 59 (1987) 194; K. Otsuka, and K. Ikeda, Opt. Lett., 12 (1987) 599.
- [5] P. Davis, and Kensuke Ikeda, Presented at International Quantum Electronics Conference (1988) Thc-3; P. Davis, and Kensuke Ikeda, to be published in Physical Review A, 1989.
- [6] K. Ikeda, 光学 第17卷 10号 (1988) 508.
- [7] D. Williams, "Polymers in Nonlinear Optics", in "Electronic and Photonic Applications of Polymers" (ACS Advances in Chemistry Series No.218, American Chemical Society, 1988)
- [8] T. M. Leslie, R. N. Demartino, E. W. Choe, G. Khanarian, D. Haas, G. Nelson, J. B. Stmatoff, D. E. Stuetz, C. Teng, and H. Yoon, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 153 (1987) 451; and references therein.
- [9] M. Sinclair, D. Moses, K. Akagi and A. J. Heeger, Phys. Rev. B, 38 (1988) 10724.
- [10] P. N. Prasad, J. Swiatkiewicz, and J. Pflieger, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 160 (1988) 53.
- [11] B. A. Pierce, Mat. Res. Soc. Simp. Proc., 109 (1988) 109.
- [12] A. F. Garito, J. R. Heflin, K. Y. Wong, and O. Zamani-Khamiri, Mat. Res. Soc. Simp. Proc., 109 (1988) 91.
- [13] R. London, "The Quantum Theory of Light" (Clarendon, Oxford, 1983).
- [14] D. C. Hanna, M. A. Yuratich, and D. Cotter, in "Nonlinear Optics of Free Atoms and Molecules" (Springer-Verlag, Berlin, 1979).
- [15] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. S. Pershan, Phys. Rev., 127 (1962) 1918.
- [16] B. J. Ward, Molec. Phys., 20 (1971) 513.
- [17] G. J. B. Hurst, M. Dupuis, E. Clementi, and E. Clementi, J. Chem. Phys. 89 (1988) 385.
- [18] C. P. DeMelo, and R. Silbey, Chem. Phys. Lett., 140 (1987) 537.
- [19] J. P. Hermann, D. Ricard, and J. Ducuing, Appl. Phys. Lett., 23 (1973) 178.

- [20] J. P. Hermann, and Ducuing, *J. Appl. Phys.*, 45 (1974) 5100.
- [21] K. C. Rustagi, and Ducuing, *Opt. Comm.*, 10 (1974) 258.
- [22] J. Ducuing, in "Nonlinear Spectroscopy, Proceedings of the International School of Physics" Enrico Fermi Course LXIV, edited by N. Bloembergen (Academic, New York, 1974)
- [23] G. P. Agrawal, and C. Flytzanis, *Chem. Phys. Lett.*, 44 (1976) 366.
- [24] G. P. Agrawal, C. Cojan, and C. Flytzanis, *Phys. Rev. B*, 17 (1978) 776.
- [25] C. Cojan, G. P. Agrawal, and C. Flytzanis, *Phys. Rev. B*, 15 (1977) 909.
- [26] C. Sauteret, J. -P. Hermann, R. Frey, F. Pradere, J. Ducuing, R.H. Baughman and R. R. Chance, *Phys. Rev. Lett.*, 19 (1976) 956.
- [27] E. F. McIntyre, and H. F. Hameka, *J. Chem. Phys.*, 68 (1978) 3481.
- [28] O. Zamani-Khamiri, E. R. McIntyre, and H. F. Hameka, *J. Chem. Phys.*, 72 (1980) 5906.
- [29] B. Kirtman, *Chem. Phys. Lett.*, 143 (1988) 81.
- [30] A. J. Heeger, D. Moses, and M. Sinclair, *M. Sinclair, Synth. Met.*, 15 (1986) 95.
- [31] A. J. Heeger, D. Moses, and M. Sinclair, *Synth. Met.*, 17 (1987) 343.
- [32] A. J. Heeger, D. Moses, and M. Sinclair, *American Chemical Society*, (1987) 372.
- [33] M. Sinclair, D. Moses, A. J. Heeger, K. Bilhomsson, B. Valk, and M. Salour, *Solid State Comm.*, 61 (1987) 221.
- [34] J. P. Sethna, and S. Kivelson, *Phys. Rev. B*, 26 (1982) 3513.
- [35] A. Auerbach, and S. Kivelson, *Phys. Rev. B*, 33 (1986) 8171.
- [36] Z. Vardeny, E. Ehrenfreund. O. Brafman, and B. Horovitz, *Phys. Rev. Lett.*, 51(1983) 2326.
- [37] M. Sinclair, D. Moses, K. Akagi and A. J. Heeger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (1988) 33.
- [38] J. Yu, H. Matsduoka, and W. P. Su, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 10367.
- [39] W. P. Su, Presented at International Conference of Synthetic Metals (1988).
- [40] W. P. Su, J. R. Schrieffer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 77 (1980) 5626.
- [41] M. Sinclair, D. Moses, D. McBranch, A. J. Heeger, J. Yu, and W. P. Su, Presented at International Conference on Synthetic Metals (1988); *Synth. Met.*, 28 (1989) D655.
- [42] S. Etemad, G. L. Baker, D. Jaye, F. Kajzar, and J. Messier, *Proc. SPIE*, 682 (1986) 44.
- [43] F. Kajzar, S. Etemad, G. L. Baker, and J. Messier, *Synth. Met.*, 17 (1987) 563.
- [44] E. G. Mele, *Synth. Met.*, 9 (1984) 5410.

- [45] W. S. Fann, S Benson, J. M. J. Madey, S. Etemad, G. L. Baker, and F. Kajzar, *Phys. Rev. Lett.*, 62 (1989) 492.
- [46] G. M. Carter, M. K. Thakur, Y. J. Chen, and J. V. Hryniewicz, *Appl. Phys. Lett.*, 47 (1985) 457.
- [47] D. Bloor, G. C. Stevens, P. J. Page, and P. M. Williams, *Chem. Phys.*, 24 (1974) 407.
- [48] D. Bloor, G. C. Stevens, P. J. Page, and P. M. Williams, *Chem. Phys. Lett.*, 33 (1975) 51.
- [49] B. Reimer and H. Bassler, *Phys. Status Solidi A*, 32 (1975) 435.
- [50] R. R. Chance and R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, 64 (1976) 3889.
- [51] M. R. Philpott, *Chem. Phys. Lett.*, 50 (1977) 18.
- [52] S. Suhai, *Phys. Rev. B*, 29 (1984) 4570.
- [53] G. M. Carter, Y. J. Chen, M. F. Rubner, and S. K. Tripathy, "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals" Vol2, Chap. III-3, edited by D. S. Chemla, and J. Zyss (Academic Press, 1987).
- [54] C. Flytzanis, in "Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials" Chap. 8, edited by D. J. Williams (American Chemical Society Symposium Series 233, 1983).
- [55] G. M. Carter, J. V. Hryniewicz, M. K. Thakur, Y. J. Chen, and S. E. Meyler, *Appl. Phys. Lett.*, 49 (1986) 998.
- [56] B. I. Green, J. Orenstein, R. R. Millard, and L. R. Williams, *Phys. Rev. Lett.*, 58 (1987) 2750.
- [57] B. I. Greene, J. Orenstein, D. H. Rapkine, S. Schmitt-Rink, and M. Thakur, Presented at International Conference of Synthetic Metals (1988); *Synth. Met.* D627 (1989)28.
- [58] B. I. Greene, J. F. Mueller, J. Orenstein, D. H. Rapkine, S. Schmitt-Rink, and M Thakur, *Phys. Rev. Lett.*, 61 (1988) 325.
- [59] G. M. Carter, *J. Opt. Soc. Am. B*, 4 (1987) 1018.
- [60] J. M. Huxley, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, G. M Carter, and P. Mataloni, in "Digest of the Conference on Lasers and Electro-Optics" (Optical Society of America, 1987).
- [61] B. I. Greene, J. Orenstein, R. R. Millard, and L. R. Williams, *Chem. Phys. Lett.*, 139 (1987) 381.
- [62] T. Hattori, T. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.*, 133 (1987) 230.
- [63] T. Kobayashi, T. Hattori, A Terasaki, and K. Kurokawa, in "Nonlinear optical and electroactive polymers" edited by P. N. Prasad and D. R. Ulrich (Plenum publishing corporation, 1988)
- [64] P. A. Chollet, F. Kajzar, and J. Messier, *Synth. Met.*, 18 (1987) 459.

- [65] F. Kajzar, and J. Messier, *Polymer Journal*, 19 (1987) 275.
- [66] D. N. Rao, P. Chopra, S. K. Ghoshal, J. Swiatkiewicz, and P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.*, 84 (1986) 7049.
- [67] P. Cong, Y. Pang, and P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.*, 85 (1986) 1077.
- [68] F. Kajzar, J. Messier, and C. Rosilio, *J. Appl. Phys.*, 60 (1986) 3040.
- [69] T. Sugiyama, *Synth. Met.* 28 (1989) C323.
- [70] T. Kaino, K. I. Kubodera, S. Tomaru, and T. Kurihara, *Electronics Lett.*, 23(1987)1095.
- [71] T. Kaino, H. Kobayashi, K. Kubodera, and T. Kurihara, *Appl. Phys. Lett.*, 53 (1988) 2002.
- [72] T. Kaino, H. Kobayashi, K. Kubodera, and T. Kurihara, *Appl. Phys. Lett.*, 54 (1989) 1619.
- [73] D. Mcbranch, M. Sinclair, D. Moses, and A.J.Heeger, Presented at International Conference of Synthic Metals (1988).
- [74] P. N. Prasad, "Nonlinear Optical and Electroactive Polymers" pp41, edited by P. N. Prasad and D. R. Ulrich (Plenum Pupliching Co., 1988).
- [75] D. N. Rao, P. Chopka, S. K. Ghoshal, J. Swiatkiewicz, and P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.*, 48 (1986) 1187.
- [76] S. Suhai, *J. Chem. Phys.*, 85 (1986) 611.
- [77] F. Wudl, and S. P. Bitler, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 4685.
- [78] B. R. Weinberger, C. B. Roxlo, S. Etemad, G. L. Baker, and J. Orenstein, *Phys. Rev. Lett.*, 53 (1984) 86.
- [79] G. W. Hayden and E. J. Mele, *Phys. Rev. B*, 32 (1985) 6526.
- [80] Z. G. Zoos and S. Ramasesha, *Phys. Rev. B*, 29 (1984) 5410.
- [81] K. Schulten, I. Ohmine, and M. Karplus, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 4422.

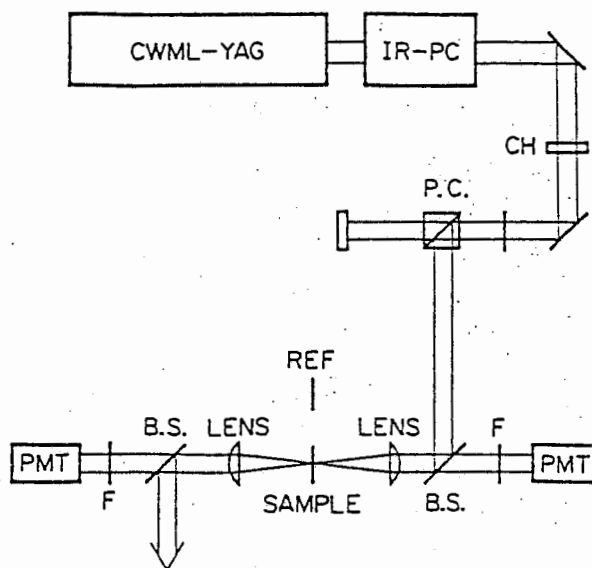


図 1. 第 3 高調波 (THG) の測定例。

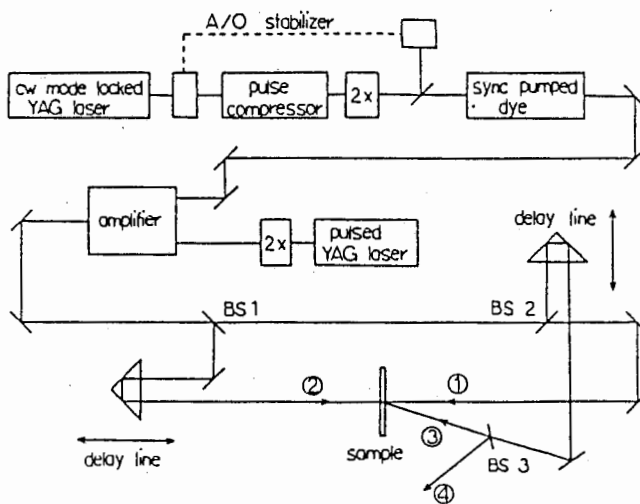


図 2. 縮退 4 波混合 (DFWM) の測定例。ここで、BS は beam splitter、delay line で遅延時間をつくる。

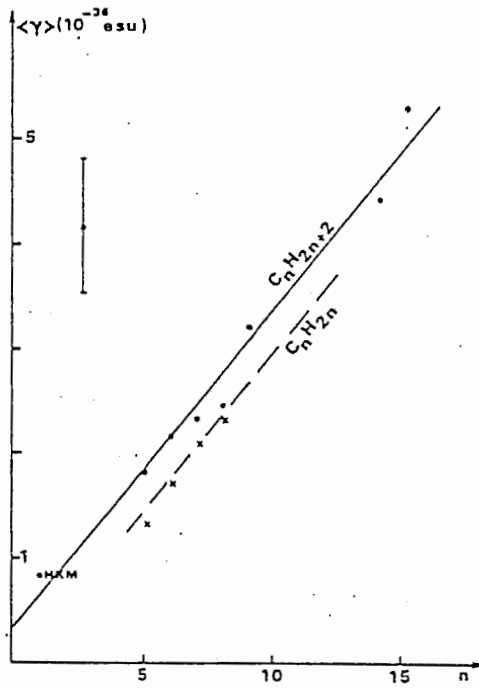


図 3. アルカンおよびシクロアルカンの 3 次の非線形定数

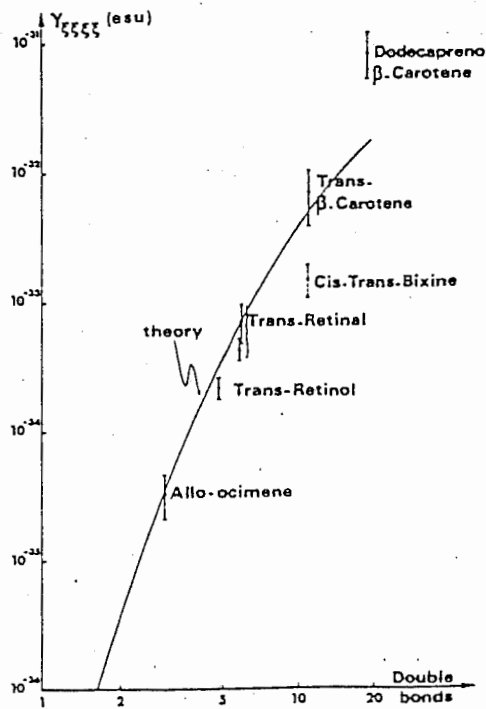


図 4. レチナール類カロチン類の非線形定数。1.89 μm で測定。実線は Rustagi らの理論。

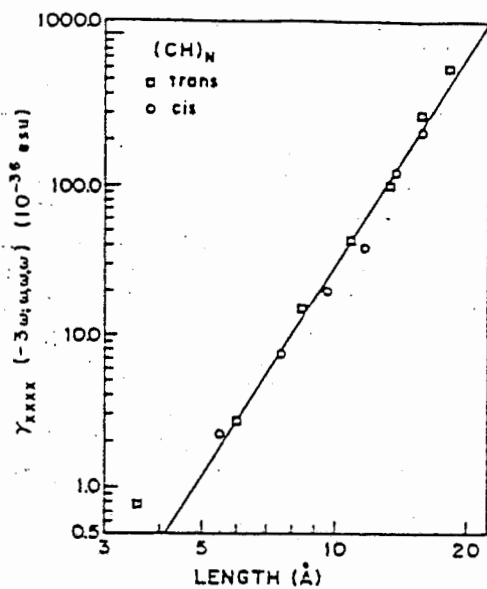


図 5. trans と cis の非線形定数 γ の鎖長依存性を鎖方向の長さ L で比較する。実線は $\gamma \propto L^{4.6}$

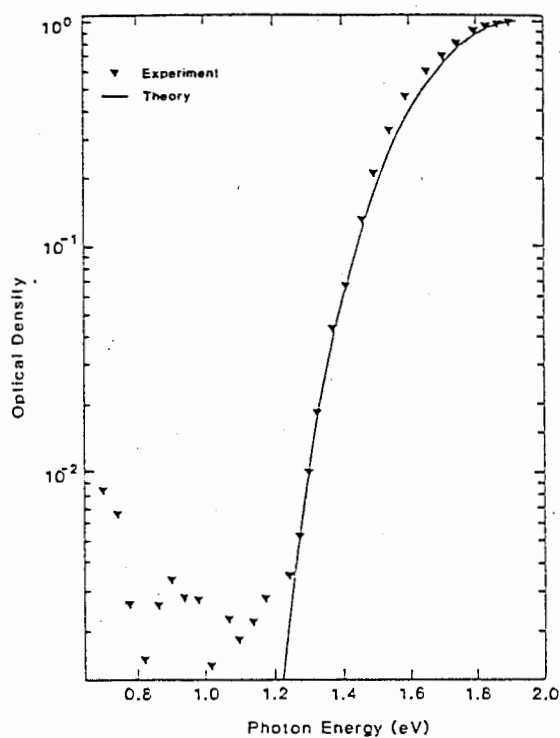


図 6. ソリトンと反ソリトンが分かれるような量子力学的 fluctuation を考慮に入れて、計算で求めた trans-polyacetylene の吸収ピークの裾 (実線) と、その実測値。計算値は ref[38], 実測値は ref[78]。裾の形が理論と実験とで一致する。

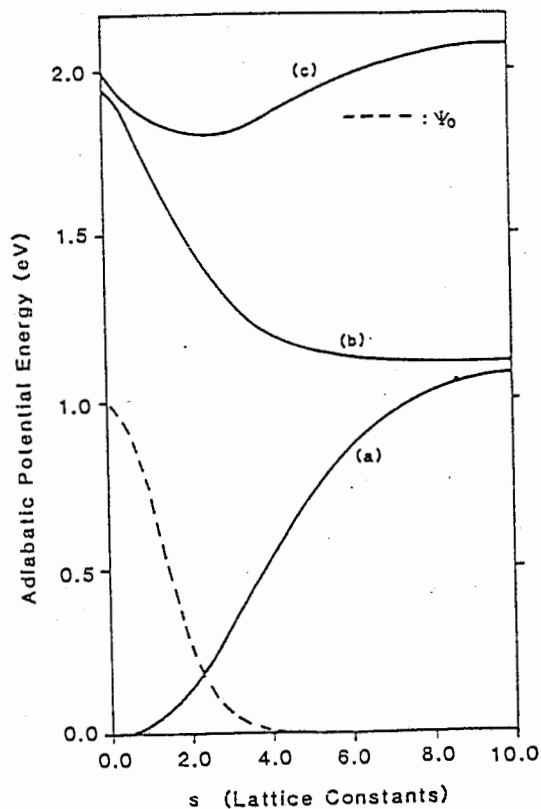


図 7. Trans-polyacetylene 各電子状態のポテンシャルカーブ。横軸はソリトンと反ソリトンが分かれた状態を表す座標。(a)は基底状態、(b)は第一励起状態、(c)は第二励起状態であり、波線は基底状態の最低振動状態における振動の波動関数である。

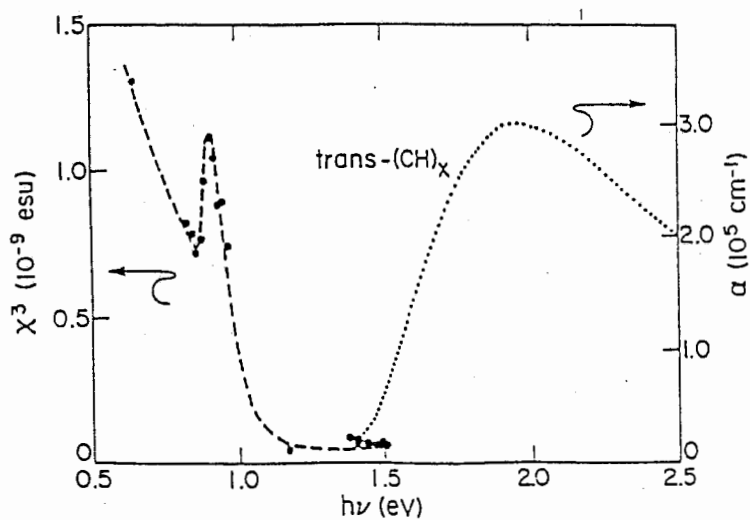


図 8. 波数別に測定した trans-polyacetylene の $\chi^{(3)}$ 値 (黒丸)。破線は見やすくするためにむすんである。点線は吸収係数である。

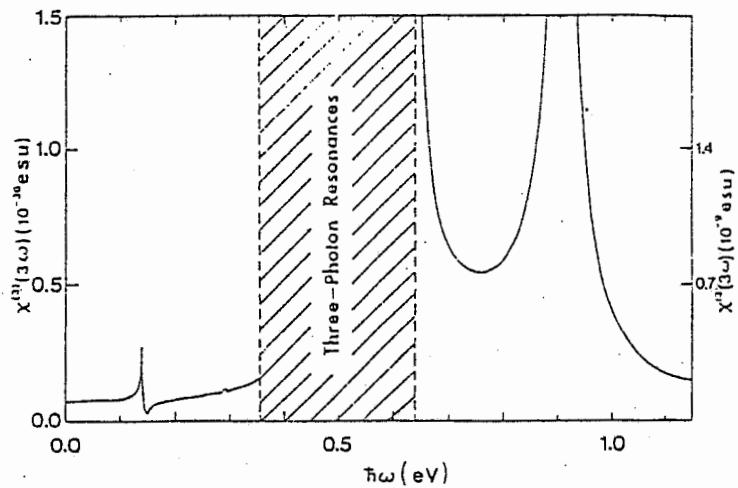


図 9. Su らの計算した $\chi^{(3)}$ 値のスペクトル。

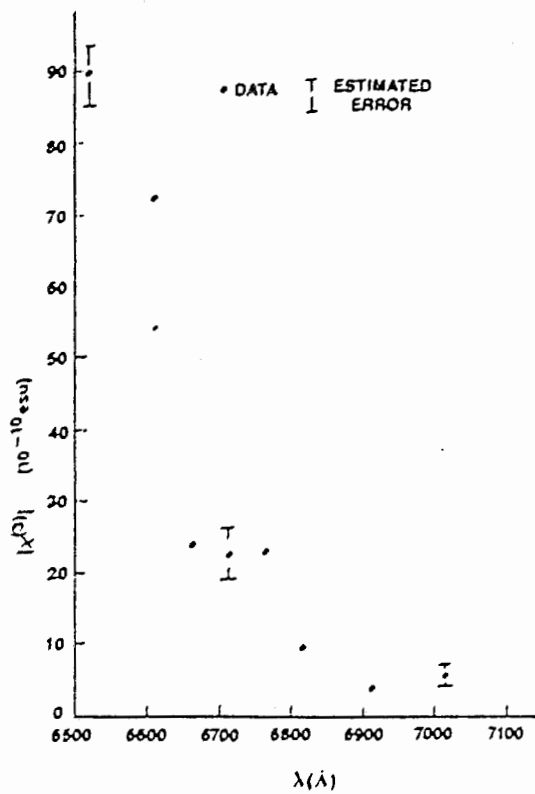


図 10. PTS $\chi^{(3)}$ の波長依存性。

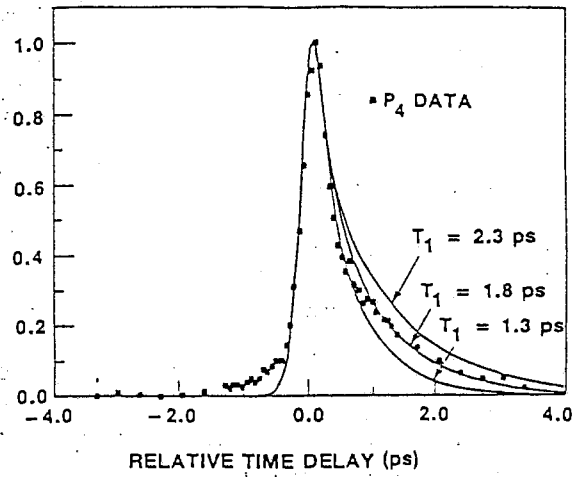


図 11. PTS における縮退 4 波混合の出力光の強度。励起波長は 6520Å。

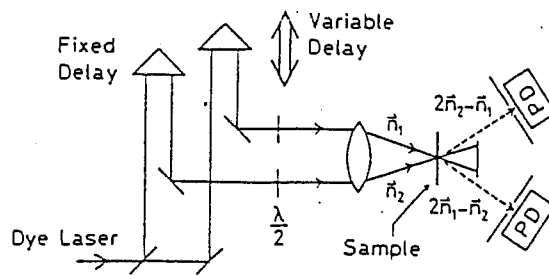


図 12. Hattori らが位相緩和時間を測定した DFWM 装置。

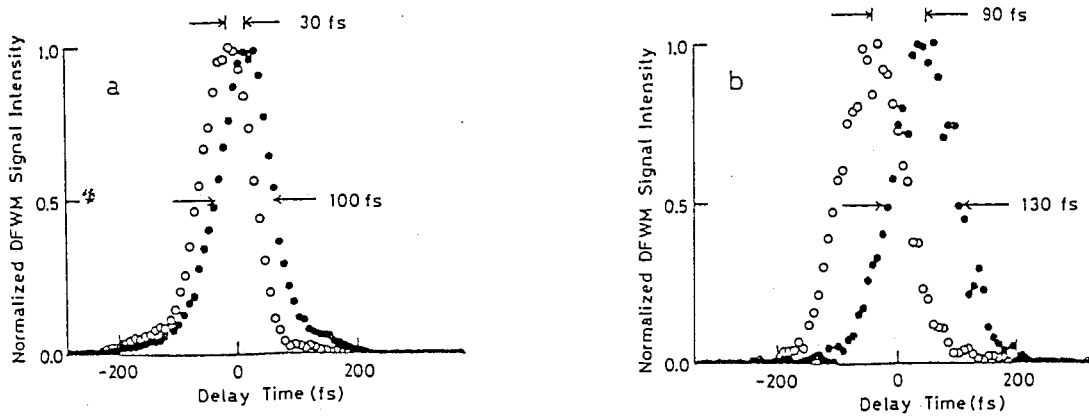


図 13. 位相緩和時間を測定したときの DFWM signal。白丸は前の図で $2n_1 - n_2$ の方向、黒丸は $2n_2 - n_1$ の方向である。励起波長は (a) 648 nm, (b) 582 nm。

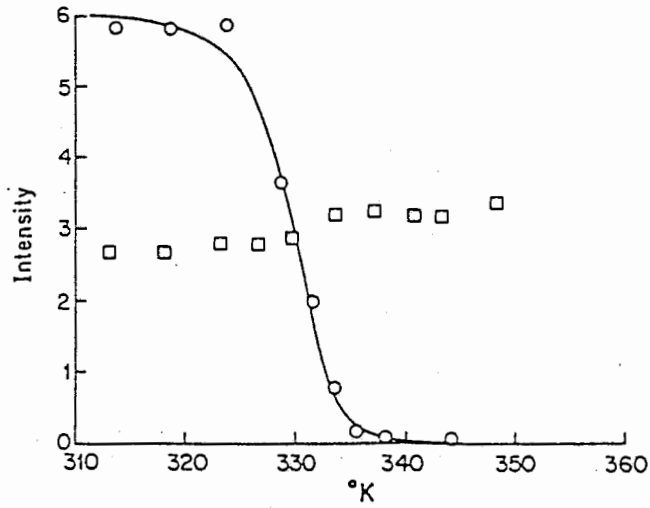


図 14. 4BCMU の転位に伴って測定した DFWM signal。白丸は 532 nm で測定、四角は 460 nm で測定。

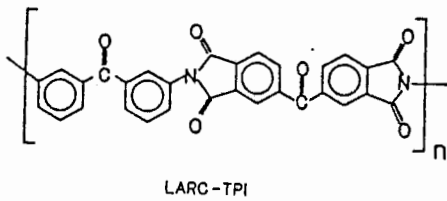


図 15. Larc-TPI の構造。

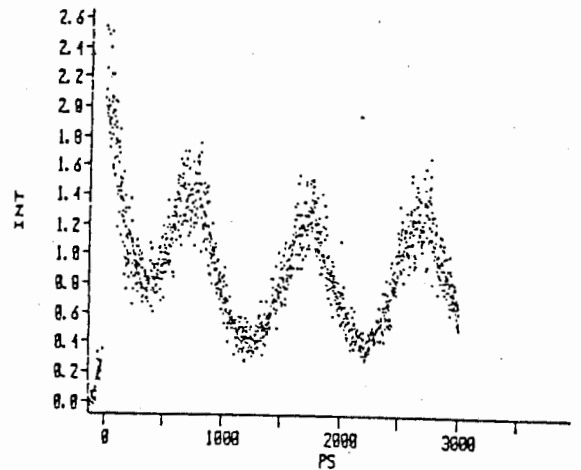


図 16. PVK の DFWM signal。横軸は時間。

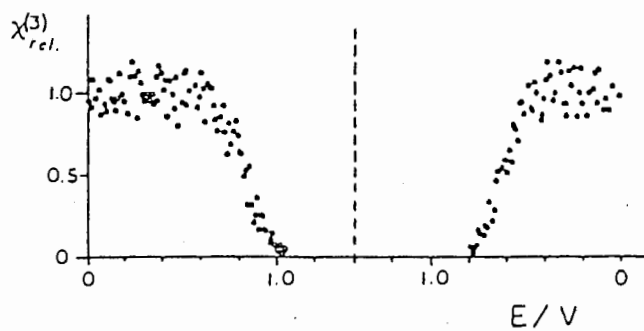


図 17. Polythiophene の酸化還元サイクルに伴った $\chi^{(3)}$ 値の変化

表 1. 2 次の非線形光学効果

入射波	発生する電気分極の角周波数	電気感受率	過程
ω_1, ω_2 ω $\omega, 0$	$\omega_3 (= \omega_1 + \omega_2)$ 2ω ω	$\chi^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)$ $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$	和周波発生 第2高調波発生 (SHG) 線形電気光学効果 (Pockels 効果)
ω_1	ω_2, ω_3 (ただし $\omega_2 + \omega_3 = \omega_1$)	$\chi^{(2)}(-\omega_1; \omega_3, \omega_2)$	3 光波パラメトリック蛍光
ω_1, ω_2	ω (ただし $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$)	$\chi^{(2)}(-\omega_3; -\omega_2, \omega_1)$	3 光波差周波発生
2ω ω	ω 0	$\chi^{(2)}(-\omega; -\omega, 2\omega)$ $\chi^{(2)}(0; -\omega, \omega)$	縮退 3 光波差周波発生 逆線形電気光学効果(光整流)

表 2. 3 次の非線形光学効果

入射波	発生する電気分極の角周波数	電気感受率	過程
$\omega_1, \omega_2, \omega_3$ ω ω_1, ω_2	$\omega_4 (= \omega_1 + \omega_2 + \omega_3)$ 3ω ω_3, ω_4 (ただし $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 + \omega_4$)	$\chi^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ $\chi^{(3)}(-\omega_3; -\omega_4, \omega_1, \omega_2)$	4 光波和周波混合 第3高調波発生 (THG) 4 光波差周波混合
ω_1	$\omega_2, \omega_3, \omega_4$ (ただし $\omega_1 = \omega_2 + \omega_3 + \omega_4$)	$\chi^{(3)}(-\omega_2; -\omega_3, -\omega_4, \omega_1)$	4 光波パラメトリック蛍光
ω_1	ω_2, ω_3 (ただし $2\omega_1 = \omega_2 + \omega_3$)	$\chi^{(3)}(-\omega_2; -\omega_3, \omega_1, \omega_1)$	4 光波パラメトリック蛍光
ω	ω	$\chi^{(3)}(-\omega; -\omega, \omega, \omega)$	縮退 4 光波混合 (DFWM) 光 Kerr 効果, 自己収束 自己位相変調
$\omega, 0$	ω	$\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$	非線形(2次)電気光学効果 (Kerr 効果)
$\omega, 0$ ω ω	2ω ω ω	$\chi^{(3)}(-2\omega; 0, \omega, \omega)$ $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, \omega)$	直流誘起第2高調波発生(DCSHG) 縮退 2 光子吸収 ($2\omega \cong \omega_{10}$)
ω_1, ω_2 ω	ω_1, ω_2 ω	$\chi^{(3)}(-\omega_2; \omega_1, -\omega_1, \omega_2)$ $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$	非縮退 2 光子吸収 ($\omega_1 + \omega_2 \cong \omega_{10}$) 吸収飽和

表 3. TCDU と PTS の非線形光学定数測定値。無機半導体の値も比較のために示す

TABLE I. Optical constants of polydiacetylenes and inorganic semiconductors.

Substance	Direction of light polarization	E_g (cm ⁻¹)	Refractive index (far from gap)	$ \chi^{(3)}(\omega, \omega, \omega) $ (10 ⁻¹³ esu)		$ \chi^{(3)}(\omega_1, \omega_1, \omega_1) /n^2$ (10 ⁻¹³ esu)
				at ω_1 (2.62 μ m)	at ω_2 (1.99 μ m)	
TCDU monomer	$\parallel \eta$ $\parallel \xi$	34 250 34 700	1.58 1.53	1.2 \pm 0.6 1.1 \pm 0.6	0.48 0.47
TCDU polymer	$\parallel z$ (chains) $\perp z$	17 900 ...	1.80 1.65	370 \pm 140 < 4	700 \pm 500 < 7	110 ...
PTS polymer	$\parallel z$ (chains) $\perp z$	15 800 ...	1.38 1.58	1600 \pm 1000 < 20	8500 \pm 5000 < 100	450 ...
Germanium ^a	(100)	5400	4.0	4000 \pm 2000 (at 10.6 μ m)		250
GaAs ^a	(100)	10900	3.2	480 \pm 290 (at 10.6 μ m)		50

^aJ. J. Wynne, Phys. Rev. 178, 1295 (1969).

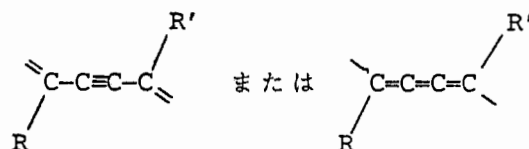
表 4. 非経験的分子軌道法で基底関数を変化させて計算したポリエンの γ 値単位は atomic units。ただし、 $1a.u. \approx 5.0366 \times 10^{-40} esu$

	STO-3G	6-31G	6-31G*	6-31G + PD	Expt.
C_4H_6	500	1 098	1 055	14 846	27 400
C_6H_8	5 444	9 878	9 196	35 118	89 700
C_8H_{10}	22 500	40 775	37 637	82 212	
$C_{10}H_{12}$	61 784	114 624	105 242	178 443	
$C_{12}H_{14}$	132 416	253 843	231 979	345 721	
$C_{14}H_{16}$	240 044	476 398	433 515	603 537	
$C_{16}H_{18}$	392 074	808 879	732 489	976 279	
$C_{18}H_{20}$	576 363	1 230 311			
$C_{20}H_{22}$	804 877	1 780 479			
$C_{22}H_{24}$	1 045 129	2 380 428			

表 5. 無限鎖のポリアセチレンについて計算で見積もった非線形定数単位は esu。a:Ref.[33], b:Ref.[31], c:Ref.[43]

	Method	$\bar{\chi}^{(3)}$	$\chi_{xxxx}^{(3)}$
This work 計算値	STO-3G	1.5×10^{-12}	7.1×10^{-12}
	6-31G	4.2×10^{-12}	1.9×10^{-11}
	6-31G*	3.2×10^{-12}	1.4×10^{-11}
	6-31G + PD	3.3×10^{-12}	1.8×10^{-11}
Expt.	THG ($\lambda = 1.06 \text{ nm}$) ^a	5×10^{-10}	$\sim 10^{-9}$
	THG ($\lambda = 1.06 \text{ nm}$) ^b	4×10^{-10}	$\sim 10^{-9}$
	THG (resonant) ^c		1.3×10^{-9}
	THG (nonresonant) ^c		1×10^{-10}

表 6. ポリジアセチレン各種の名称と構造



1. TCDU $R = R' = (\text{CH}_2)_4\text{OCONHC}_6\text{H}_5$
poly bis (phenyl-urethane) of 5,7-dodecadiyne 1,2-diol
2. PTS $R = R' = \text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
poly bis (p-toluene sulfonate) of 2,4-hexadiyne 1,6-diol
3. n BCMU $R = R' = \text{CH}_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CH}_3$
poly (4,6-decadiyne 1,10-diol-bis((n-butoxycarbonyl)-methyl)urethane) (3BCMUの場合)
4. (Kajzarらが多光子共鳴を測定したもの)
 $R = (\text{CH}_2)_8\text{-COO Cd}$
 $R' = (\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$