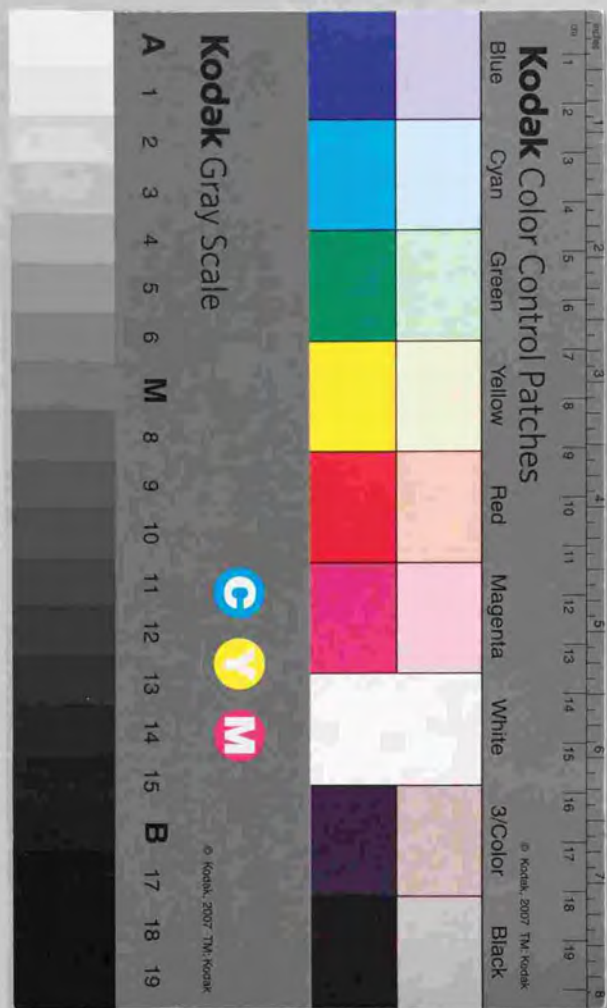


非線形分光法によるシリコン高分子の
一次元励起子に関する研究

長谷川 達 生



①

学位論文

非線形分光法によるシリコン高分子の
一次元励起子に関する研究

長谷川 達生

はじめに

本論文は、主鎖が珪素原子によって構成された高分子であるポリシランについて、その光励起状態、特に一次元的な励起子状態を明らかにするために行った実験的研究をまとめたものである。ポリシランは、主鎖の電子状態が主鎖上に一次元的な広がりをもち、典型的な擬一次元半導体とみなすことが出来る。この様な観点から眺めると、ポリシランは物性物理の対象として非常に魅力的な物質になり得る。

擬一次元半導体では、その光励起状態は、通常の三次元半導体と比較して、励起子効果が特異なほど顕著で重要になると考えられている。しかし、擬一次元半導体の光励起状態に関しては、理論的な研究はいくつか存在するものの、現実の物質で実験的に理解された例はこれまでになく、この様な系の光励起状態の全体像を明らかにすることは光物性の基本的な課題のひとつであると考えられる。また、応用上からも、擬一次元半導体は大きな光非線形応答を示すことから、光非線形素子の材料の候補のひとつとして注目されており、この観点からも、擬一次元半導体の光学応答を微視的に理解することは、その大きな光非線形性の起源を探り、さらには新たな物質設計の指針を得る上でも重要である。半導体の微細加工によって作製した量子細線が、この様な系の光学的な性質を研究する対象としていまだ不十分な現状においては、これとは対照的に、合成化学的な手法によって非常に良質の試料が得られ、また側鎖の種類によって主鎖の電子状態を種々に変化させることも可能なシリコン高分子ポリシランは、擬一次元半導体の光学的な性質を調べる上で格好の舞台を提供していると考えられるのである。

本論文の構成は以下の通りである。第1章では、序論として、ポリシランとどういうものかについて述べ、さらには、本論文の基本的方針、すなわち、この様な系の光励起状態を如何に理解していくべきなのかという点について述べる。第2章では、ポリシランの光励起状態を明らかにするために本研究で行った実験的方法の考え方と、その測定法の詳細について述べる。第3章では、最も典型的なポリシランであるポリ-ジ-ヘキシルシランについて行った実験結果とその考察について述べる。ここでは、その一次元励起子状態の全貌を明らかにする。第4章では、ポリ-ジ-ヘキシルシランに加えて、側鎖の種類が異なり、主鎖電子状態の異なる4種類のポリシランについて行った実験結果と、その考察について述べる。ここでは、これらポリシランの励起子状態の系統的比較により、一次元励起子の特性をより明らかにする。第5章では、第3章と第4章で得られた結果を踏まえて、本論文で得られた研究成果について総括する。

本論文にまとめた研究を行うにあたって、多くの方々から数々の御支援、御協力を頂いた。これらの方々はこの場を借りて感謝の意を表したい。学部学生、及び大学院学生の時の指導教官である東京大学工学部の国府田隆夫教授には、研究を行う場を与えて頂き、また、研究を進め、まとめる段階において数々の貴重な示唆、激励を頂いた。また、本研究を進めていくにあたっての方針のほとんどは、同工学部岩佐義宏講師との日夜の議論から生まれたものである。同理学部十倉好紀助教授には、ポリシランについて研究を行うきっかけそのものを与えて頂いた。同工学部宮野健次郎教授には、非線形分光を行うにあたり、多くの示唆を頂いた。また、理化学研究所の腰原伸也博士にも貴重な助言を頂いた。

本研究で用いた高品質の試料は、工業技術院・物質工学研究所の橘浩昭博士が作製したものであり、同博士からはいつも快く試料を提供して頂いた。また、測定の一部は、NTT光エレクトロニクス研究所の小林秀紀博士、久保寺憲一博士、及び、理化学研究所の和田智之博士、田代英夫博士、レーティティさんの御協力を得て行った。これらの方々の御協力により、他にはない強力な光源を使用して実験を行うこと

が出来た。

工業技術院・電子技術総合研究所の阿部修治博士の理論的研究は、本研究を進める上でこの上ない支えとなった。NTT基礎研究所の小川哲生博士には、理論面で有益な議論を頂いた。また、東京大学工学部の時弘哲治講師には、理論計算に関し、初歩的な質問にも丁寧なお答えを頂いた。

最後に、国府田研究室の学生諸氏には日頃の研究生生活においていろいろとお世話になった。特に、岸田英夫、砂村潤、牧本明生、安川正祥の諸氏とは、共同研究者として苦労を共にした。

以上の方々へ心よりお礼申し上げます。

目次

第1章 序論	1
1-1. 研究の目的と概要	2
1-2. シリコン高分子ポリシラン	5
ポリシランとは: 研究の経緯 5 / 主鎖構造と紫外光吸収スペクトル 6 / 一電子バンド構造 12 / 光学的性質 16 /	
1-3. 一次元系における光学応答と励起子	21
第2章 高分子に対する励起子非線形分光法	31
一非線形光学スペクトルの測定法と解釈	
2-1. 高分子に対する非線形分光法	32
はじめに 32 / 線形分光と非線形分光 33 / 第三高調波発生 35 / 二光子吸収 39 / 電場変調吸収 41 /	
2-2. 第三高調波発生法による複素三次非線形感受率スペクトルの測定	42
光源 42 / 光学系 45 / 測定系 49 / 複素三次非線形感受率の絶対値の評価法 50 / 複素三次非線形感受率の位相の評価法 54 / 補足 61 /	
2-3. 二光子吸収スペクトルの測定法	62

第3章 オールトランス・ポリシランの 非線形光学スペクトル	67
一ポリシランにおける一次元励起子準位構造	
3-1. 実験方法	68
試料作製法 68 / 非線形光学スペクトルの測定 69 /	
3-2. 測定結果とその考察	72
測定結果 72 / 複素三次非線形感受率スペクトルの各共鳴構造の同定 75 / 一次元ワニヤ励起子モデルによる考察 81 / 電場変調スペクトルとの比較 87 / 一次元励起子モデルによる非線形光学スペクトルの計算との比較 92 /	
第4章 種々の主鎖構造を有するポリシランの 非線形光学スペクトル	99
一ワニヤ励起子からフレンケル励起子への クロソオーバー	
4-1. 実験方法	100
4-2. 測定結果とその考察	102
測定結果 102 / 励起子状態を表すための特徴的なパラメータ 106 / ワニヤ励起子描像からのアプローチ 113 / 一次元励起子モデルによる励起子パラメータの数値計算 121 /	
第5章 結論	141

補遺1 平面波近似による第三高調波発生の表式	・ ・ ・ ・ ・ 145
補遺2 一次元励起子状態と非線形感受率スペクトルの計算法	・ ・ ・ ・ ・ 151
A2-1.一次元励起子状態と非線形感受率スペクトルの計算法	・ ・ ・ ・ ・ 152
一電子ハミルトニアン 152/ H_0 における基底状態と一電	
子励起状態 155/ 電子相関 156/ 全ハミルトニアンの対	
角化 157/ 励起子状態：励起子包絡関数 160/ 遷移双極	
子モーメント 161/ 線形・非線形光学スペクトル 164/	
A2-2.一次元励起子状態と非線形光学スペクトルの数値計算プログラム	・ ・ ・ ・ ・ 166
参考文献	・ ・ ・ ・ ・ 177
研究(論文)業績リスト	・ ・ ・ ・ ・ 183

第1章 序論

本章では、まず、本研究の対象、シリコン高分子ポリシランの光励起状態について、その光吸収スペクトルをもとに基本的な問題提起を行い、研究の目的を明らかにする。次に、本論文で行う議論の道具だてとして、ポリシランとはどういうものか、研究の経緯とこれまでの研究成果、特に分子構造、一電子バンド構造計算の結果、及び、種々の光学的性質等の研究成果について概観する。これにより、ポリシランの物質的側面を明らかにし、また、ポリシランが典型的な擬一次元半導体と見なせることを示す。続いて、ポリシランの様な擬一次元半導体の光励起状態はどの様に理解されるべきなのかという点について、これまでの理論的研究をまとめる。擬一次元半導体では励起子効果が特に顕著となり、特異な励起子状態をとるものと考えられている。

1-1. 研究の目的と概要

珪素原子が連なって構成されたシリコン高分子・ポリシランは、近年、光伝導性、フォトレジストに適した光退色性、高い発光の量子効率、さらには大きな光非線形性等の様々な光電物性が多くの研究者の関心を引き、新しい機能性材料の候補のひとつとして、その光電物性が物質科学の様々な分野で活発に研究される様になってきている。また、これに伴い、これらポリシランの示す様々な光機能性を理解する基礎として、その光学応答、及び非線形光学応答の微視的な機構に関心が持たれる様になっている。

ポリシランの示す光学応答は、同じく珪素原子によって構成された三次元シリコン結晶の光学応答とはかなり異なった様相を示す。このことは、その光吸収スペクトルに、象徴的にその違いを現す(図1-1)。ポリシランの光学応答の微視的な機構に関して言えば、以下に述べる様に、通常の半導体の光学応答における議論をそのまま適用することが出来ず、この様な最も簡単な光吸収スペクトルでさえ理解されているとは言えない状況にあるのである。これは、高分子等の擬一次元的な半導体(絶縁体)の光励起状態が、半導体結晶等の三次元的な系における光励起状態と比べかなり様相の異なるものになるからであり、この様な擬一次元的な半導体の光学応答に関する理解が進んでいないからであると言える。その様な状況を考えると、珪素原子が共有結合によって連なって一次元的な系をなし、試料も非常に良質のものが得られるポリシランは、それ自体が興味深い研究対象で応用上重要であるばかりでなく、広く擬一次元的な半導体の典型的な物質のひとつとして、その特異な光励起状態、光学応答、及び非線形光学応答を研究する上で、またとない舞台を提供しているとも考えられるのである。

本研究では、ポリシランが擬一次元的な半導体であることを念頭におきながら、その光励起状態、及び線形・非線形光学応答を微視的に明らかにすることを目的とした。

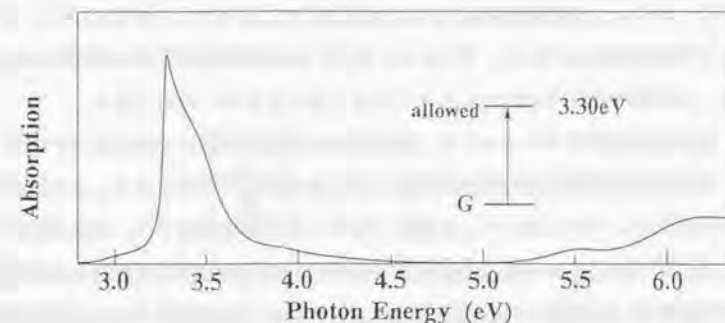


図1-1. ポリジヘキシルシラン(PDHS)の光吸収スペクトル。

多くのポリシランは可視域で透明であり、紫外域に単一で鋭い吸収帯を持った光吸収スペクトルを示すことが知られている(図1-1)。この紫外吸収帯は、これまで、 σ - σ^* 間のバンド間遷移に伴った、励起子(エキシトン)と呼ばれる光励起状態への遷移によるものであると考えられてきた。励起子については以下詳しく述べて行くこととなるが、ここで簡単に説明しておく。固体を光によって励起すると、励起された電子と電子の抜け穴(正孔)が生じる。通常のバンド間遷移は、この電子と正孔が自由に運動する状態への遷移であるが、電子(-)と正孔(+)がクーロン引力によって結ばれた状態への遷移も起こり得る。これが励起子と呼ばれる状態で、バンド間遷移よりも低いエネルギーで励起する事が出来るが、電子と正孔が結ばれているため、通常光伝導には寄与しない。ポリシランの紫外吸収帯は、この様な励起子による吸収であると考えられているのである。

しかしここで疑問が生じる。では、光伝導に直接寄与する様な、自由な電子・正孔状態を生ずるバンド間遷移はこの光吸収スペクトルの一体どこにあるのか、という疑問である。吸収スペクトルでは、この吸収帯よりも高エネルギー側(短波長側)

には目だった構造は見られず、これまでこの様な素朴な疑問に対して、明快に答えることが出来なかった。本研究では、ポリシラン薄膜を用いた非線形分光を行なう事によって、上記の疑問に対して明確な答えを得、ポリシランの光励起状態の全体像を理解する事が出来た。上記の疑問に対する答えは、実は、ポリシランが高分子という一次元的な半導体(絶縁体)であり、そのため、通常の三次元的な半導体の励起子とは全く異なる一次元的な励起子状態をとるというところに潜んでいたのである。

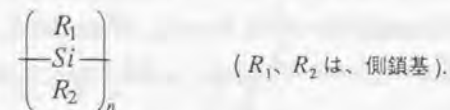
通常の光吸収スペクトルでは、基底状態から励起状態へ一個の光子で励起するため、基底状態と励起状態間の光遷移に関する情報だけが得られる。これは線形分光とも呼ばれる。それに対して、本研究で行なった非線形分光では、多数の光子が関与して光遷移が起こるために、基底状態と励起状態間の情報だけではなく、励起状態間の遷移に関する情報も得る事が出来る。これによって、例えば、一光子吸収スペクトルでは測定に出来ない一光子遷移禁制・二光子遷移許容の励起状態等についても調べる事が出来るのである(第2章)。第3章以降で明らかになって行くが、ポリシランの様な一次元的な半導体の光励起状態の全体像を理解するためには、一個の光子のみが関与した一光子吸収スペクトルだけでは十分ではなく、この様な、励起状態間の遷移を利用した非線形分光が極めて有効となる事が分かった。本研究では、二光子吸収と第三高調波発生という二種類の非線形光学効果を用いた非線形分光を行なうことにより、ポリシランの非線形光学スペクトルの測定を広い波長範囲にわたって測定し、得られた線形・非線形光学スペクトルの比較・解析を行う事によって、その光励起状態の全体像を明らかにすることが出来た。さらに、主鎖構造の異なる多くのポリシランについて同様な測定を試み、その励起子状態を系統的に整理することで、励起子の一次元性に由来する特徴的な性質をも明らかにした。

以下、本論に入る前に、その道具だてとして、次節1-2では、本研究の物質的な側面としてポリシランについてのこれまでの研究成果について概観し、続く1-3では、本研究の概念的な側面、すなわち、擬一次元半導体における励起子とはどのようなものか、その定性的な描像と、これまでの理論的な研究の成果について概観する。

1-2. シリコン高分子ポリシラン

ポリシランとは：研究の経緯

ポリシランとは、主鎖がIV属元素である珪素(Si)原子によって構成された高分子の総称である[1-2]。ポリシランの化学式は、



と書かれ、珪素原子が直鎖状に結合した高分子主鎖を持ち、珪素原子単体のダイヤモンド型構造による三次元的なシリコン結晶と対照的な、一次元的なシリコンとみなせる構造をもつ物質である。それぞれの珪素原子は、主鎖を構成する珪素原子間の結合以外に、側鎖として有機基 R_1 、 R_2 と結合している。これらポリシランは合成化学的な手法、いわゆる「フラスコ内」での化学重合反応を利用して形成されるために、これまで主に合成化学の対象としてその研究が進展してきた。ポリシランでは、高分子の有機側鎖 R_1 、 R_2 の種類によって種々の分子構造を持つものが可能であり、現在までに主としてアルキル基、アリール基を側鎖として持つ多種多様なポリシランが合成され、その評価が行われている。

ポリシランの研究は、1924年Kippingが、金属ナトリウム中でジフェニルジクロロシランを縮合させポリシラン誘導体ポリジフェニルシラン($R_1=R_2=-C_6H_5$)を合成したことにより始まった[3]。25年後の1949年には、Burkhardが同様な合成経路でポリジメチルシラン($R_1=R_2=-CH_3$)を合成している[4]。しかし、いずれのポリシランも、不幸にも、ポリシランとしては例外的に有機溶媒に不溶であったため、合成した試料の評価が困難であり、他の化学者の注目を集めることはなかった。その後、1975年に矢島らがポリシランを高温で熱分解すると β -シリコンカーバイトに燃成することを発見し、新しい機能を持つ材料として徐々に脚光を浴びるようになった[5]。

1980年代になると、有機溶媒に可溶なポリシランが続けて合成される様になり、研究が急速に進歩し始める。まず、1980年にWessonとWilliamsはジメチルシラ

ン($R_1=R_2=-CH_3$)と、エチルメチルシラン($R_1=-C_2H_5$, $R_2=-CH_3$) (あるいはメチルプロピルシラン($R_1=-CH_3$, $R_2=-C_3H_7$))との共重合体をつくると、有機溶媒に可溶となる事を発見した[6]。1981年には、Westらがメチルフェニルシラン($R_1=-CH_3$, $R_2=-C_6H_5$)とジメチルシランの共重合体を[7]、またTrujilloがポリメチルフェニルシランを合成し、これも有機溶媒に可溶となる事を発見した[8]。これらいずれも有機溶媒に可溶なポリシランの合成を契機として、多種多様なポリシランの合成及び評価が進み、その多彩な物性が明らかになるに連れ、固体物理学者、高分子物理学者らも参入して研究は急速な進展を見せる様になり、現在に至っている。

以下では、これまでに明らかにされているポリシランの物性、特に本論文での研究対象とした、アルキル基を側鎖として持つ固体ポリシランの主鎖構造、一電子バンド構造、及び光学的性質について、その研究成果を概観する。ポリシランの合成法、ポリシラン溶液の高分子物性を含むその他の物性、工業的な応用の可能性等については、文献[1-2]を参照。

主鎖構造と紫外光吸収スペクトル

ポリシランは上述した様に、まず有機合成化学者によって種々の種類のものが合成され評価が行われた。現在までに、側鎖の種類によって単重合体では40数種類、共重合体をあわせると80数種類もののポリシランの合成が報告されている。これら多くのポリシランが共通に示す特徴的な性質としては、まず第一に、紫外光領域(300~400nm)における強い光吸収が挙げられる。図1-1に示したのは、側鎖としてヘキシル基($R_1=R_2=-C_6H_{13}$)を持つポリジヘキシルシラン(PDHS)の光吸収スペクトルである。図に示したスペクトルと同様、多くのポリシランはこの領域で比較的鋭い単一の吸収ピークを持った吸収スペクトルを示し、その吸収ピーク領域における単位Si-Si結合当りの吸収係数は、三次元シリコンと比べ極めて大きな値をとる。

多くのポリシランにみられる、このような紫外光領域における光吸収は、種々の実験事実、特に、高分子鎖長が大きくなるに従って吸収強度が増大するという事実

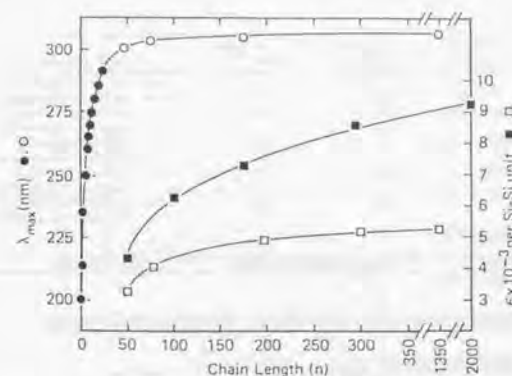


図1-2. 吸収極大波長、及び消衰係数の鎖長依存性。横軸nは硅素原子の数[9]。

[9](図1-2)、また、この光吸収が高分子の主鎖方向に偏光したものであるという事実[10]等を証拠として、主鎖のSi-Si間の結合的な σ -結合軌道と反結合的な σ^* -反結合軌道による、主鎖上に沿った一次元的な σ -バンドと σ^* -バンド間の遷移に由来したものであると定されている。この様に、三次元シリコン結晶の σ - σ^* 間のバンドギャップエネルギー約1.1eVと比較して、ポリシランでは σ - σ^* 間のバンドギャップエネルギーが約4~5eVと大きな値を取るが、これは、一電子バンドを形成するための軌道の重ね合わせが、高分子主鎖の一次元方向にしか取れないためである。すなわち、バンド状態を指定する波数ベクトルの自由度がひとつだけになるため、結果として形成される σ -及び σ^* -バンドのバンド幅が、三次元系と比べて小さくなるためであり、一電子バンドに対する顕著な次元効果の現れである。

さて、このような紫外光領域における光吸収の吸収ピーク波長は、側鎖の種類によって大きく変化する。側鎖としてアルキル基($-C_nH_{2n+1}$)を持つポリシランについて、側鎖の種類と、その吸収のピーク波長との関係の代表的なものをまとめたものが表1-1である。表から分かる様に、同じアルキル基でも、その長さによって吸収ピーク波長が大きく変化する。これは、アルキル基の長さによって高分子主鎖の形態、構造が大きく変化する、このために σ -、 σ^* -バンドが大きく変化するためである。側鎖の炭素原子の価電子が σ -、 σ^* -バンドに直接与える影響は小さく、また同じアルキル基ではこの影響の大きさはアルキル基の長さにはほとんど依らない。

$-(R^1R^2Si)_n-$	polymer backbone	λ_{max}^a nm (film)	DSC transition temp. ^b °C	ΔH^b kcal/mol	
$R^1 = R^2 = n\text{-butyl}$	7/3 helix	313-315	83	0.36	backbone disordering
$R^1 = R^2 = n\text{-pentyl}$	7/3 helix	313-315	75	0.45	backbone disordering
$R^1 = R^2 = n\text{-hexyl}$	trans planar	375	42	5.0	side-chain melting
$R^1 = R^2 = n\text{-octyl}$	trans planar	375	47	4.7	backbone disordering
$R^1 = R^2 = n\text{-tetradecyl}$	TGTG'	345	55	8.4	side-chain melting
$R^1 = n\text{-hexyl}, R^2 = n\text{-octyl}$ (atactic)	?	354	-19	1.4	backbone disordering
$R^1 = R^2 = 4\text{-methylpentyl}$	disordered	316			side-chain melting
					backbone disordering

^a Absorption maximum below the transition temperature. ^b Enthalpy change of the thermal transition when observable.

表1-1. 種々のアルキル-ポリシランの主鎖構造、紫外吸収極大波長、相転移温度、及び熱的性質[1]。

さらに、これら側鎖にアルキル基を持つポリシランは顕著な熱二色性を示す。すなわち、ある相転移温度領域以上と以下でその紫外吸収スペクトルは不連続的に変化して、高温相の吸収ピークは低温相の吸収ピークと比較して短波長側に大きくシフトし、吸収スペクトルはブロードになる[11] (図1-3)。この熱二色性は高分子主鎖の構造が秩序-無秩序相転移を起こす事由来しており、歴史的にはこの様なポリシランの熱二色性の発見を契機として、固体ポリシランの主鎖、側鎖の分子構造の研究が進んだ。

固体ポリシランのうち、熱二色性が最初に発見され、また、その主鎖、及び側鎖の分子構造が初めて明らかになったのは、ポリジヘキシルシラン(PDHS)である[12]。図1-3は、PDHSについての熱二色性に関する測定結果であり、低温相における吸収ピークの波長は370nm(3.3eV)付近で、高温相ではこれが317nm(3.9eV)付近へと短波長化する。この様な相転移温度以上と以下でのPDHSの構造同定のために、赤外分光[12-13]、ラマン分光[13-14]、X線吸収広域微細構造(EXAFS)[15]、広角X線散乱(WAXD)[13]、電子線回折[16]、¹³Cと²⁹Siの固体NMR[17-18]等の測定が行われた。特に、主鎖の分子構造の同定は、WAXD測定とラマン散乱測定によって明らかとなった。PDHSに対するX線散乱測定によると、相転移温度以下では、PDHSは高分子としては例外的に極めて結晶性が高く、多くの回折パターンが観測される(図1-4)。PDHS配向膜に対するWAXD測定によって、高分子の単位繰り返し長は4.07Åという

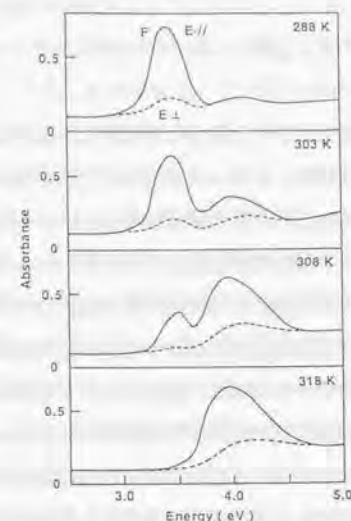


図1-3. ポリジヘキシルシラン(PDHS)配向膜の紫外光吸収スペクトルの温度変化。(実線は配向方向に偏光した光に対するもの、破線はそれに垂直な方向に対するもの。)[11]

値が得られ、この値から主鎖は平面ジグザグ構造をとると仮定された。珪素原子間の標準的な結合長2.35Åを用いると、SiSiSiの結合角は約120度である。この様な平面ジグザグ構造に対応した単位胞を仮定すると他のWAXD散乱線が説明され、さらに、これに対応したD_{2h}の対称性を考えた群論の解析と、偏光ラマンスペクトルによる主鎖Si原子の格子振動の測定結果が一致する事から、PDHSの主鎖構造は相転移温度以下で平面ジグザグ構造(オール・トランス構造)(図1-5.(a))をとると結論された。また、側鎖は相転移温度以下では結晶化しており、側鎖の相転移温度以上における融解

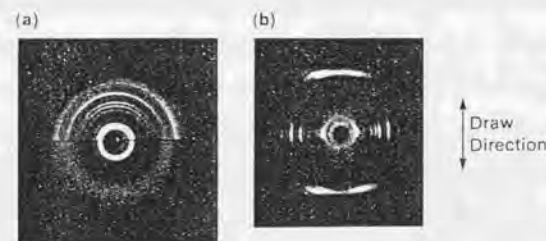


図1-4. ポリジヘキシルシランの広角X線散乱による回折パターン[13]。(a)粉末、(b)配向膜。

が、高分子の秩序-無秩序相転移の引き金になる。この事実から、主鎖の平面ジグザグ構造は側鎖の結晶化によって固定されたために実現したものであるということが明らかとなった。

上述した様なPDHSの構造同定を端緒として、同様な測定が異なるアルキル基を側鎖として持つポリシランについてもなされ、それらの特徴的な主鎖構造と、紫外光領域における吸収スペクトルのピーク波長との間の関係が明らかにされている(表1-1(p8))。ブチル基($-C_4H_9$)、あるいはペンチル基($-C_5H_{11}$)の様な短いアルキル基を側鎖として持つ場合には、秩序-無秩序相転移温度以下における吸収スペクトルのピーク波長は314nmと、PDHSと比べてかなり短波長側に位置する。この場合、無秩序相である高温相における吸収スペクトルのピーク波長は、秩序相である低温相のピーク波長とほとんど変わらないが、高温相の吸収スペクトルの方がかなりブロードである。PDHSと同様な測定により、これらポリシランの低温相での主鎖構造は、7/3ヘリカル構造をとる事が明らかにされた[19-20]。この場合、低温相でも側鎖は結晶化していない。7/3ヘリカル構造とは図1-5.(c)に示す様な構造で、主鎖のSi原子は単一平面上にはなく、7ヶのSi原子の連鎖が螺旋状に3回転して一つの単位胞を形成する。高分子の単位繰返し長さは13.8Åである。この様な特異な主鎖構造については、孤立分子に対する分子構造計算からも最適な構造の一つとして予測されていたものであ

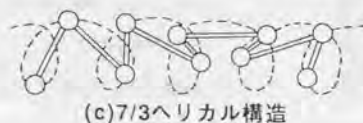
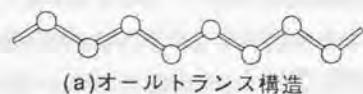


図1-5. ポリシランのとり種々の主鎖構造。

- (a) オールトランス構造、
(b) 交互トランス-ゴーシュ構造、
(c) 7/3ヘリカル構造。

る[21]。

側鎖のアルキル基($-C_nH_{2n+1}$)の長さが $n=10$ をこえると、PDHSで見られた375nm付近に紫外吸収ピークを持つ成分に加えて、350nm付近に吸収ピークを持つ成分が見られるようになる。 $n=14$ にも及ぶポリジテトラデシルシラン(PDTDS)では、後者のみの単一の吸収ピークをもつ吸収スペクトルを示す。これは、主鎖構造としては、図1-5.(b)に示す様な交互トランス-ゴーシュ構造に対応している。これも側鎖が結晶化した相であり、ある温度で秩序-無秩序相転移による熱二色性を示す。この様に、長いアルキル基を側鎖として持つポリシランの場合には、PDHSと同様に側鎖が結晶化したにも関わらず、平面ジグザグ構造とは異なる主鎖構造をとるようになる。この理由としては、この様に長いアルキル基ではアルキル鎖全てにわたる結晶化が困難になって、その結晶化は主鎖から離れたアルキル鎖の部分のみで起こり、主鎖に近い部分は結晶化せず主鎖構造にはある程度の自由度が残されるため、PDHSとは異なる主鎖構造をとり得たものと考えられている。

以上見てきた様に、ポリシランでは側鎖の種類によって種々の主鎖構造をとることが可能であり、また、この様な主鎖の構造変化に伴ってその電子状態も大きく変化する。主鎖の電子状態の変化は、主鎖上のSi原子の価電子による $\sigma-\sigma^*$ バンド間遷移に対応した紫外光吸収スペクトルに直接反映される。側鎖にアルキル基を持つポリシランでは、アルキル基の長さによって3種類の主鎖構造をとり、その紫外光吸収スペクトルは大きく変化する。特に、同じアルキル基では、アルキル基の長さが変化しても側鎖の電子状態の変化が主鎖の電子状態の変化に直接与える影響の違いは少なく、主鎖の電子状態の変化は、主鎖構造の変化のみによって担われていると考えてよい。この様な主鎖構造の変化に伴う主鎖電子状態の変化の原因については、次節の一電子バンド構造に対する記述の中で述べる。

本論文では、これらアルキルポリシランのうち、上述した典型的な3種類的主鎖構造をもつポリシランとして、375nmに吸収ピークを持ちオール・トランス構造の主鎖を有するポリジヘキシルシラン(PDHS: $R_1=R_2=-C_6H_{13}$)、345nmに吸収ピークを持ち交互トランスゴーシュ構造の主鎖を有するポリジテトラデシルシラン

(PDTDS: $R_1=R_2=-C_{14}H_{29}$)、315nmに吸収ピークを持ち7/3ヘリカル構造の主鎖を有するポリジブチルシラン(PDBS: $R_1=R_2=-C_4H_9$)を選び、さらに、側鎖が非対称で室温で無秩序相をとるポリメチル-4-メチルペンチルシラン(PMMPs: $R_1=-CH_3$, $R_2=-(CH_2)_3-CH-(CH_3)_2$)を加えた4種類のポリシランを取り扱った。

一電子バンド構造

ポリシランの分子軌道計算や、一電子バンド構造計算は、初期には、LCBO (linear combination of bond orbitals)[22]や、Sandofy C モデルなどの簡単なモデルで半定量的に論じられ[23]、以後、より詳細な半経験的方法[24]や、第一原理から(ab initio)の計算が行われた[25-27]。前者の半定量的なモデル解析は、後に行われた詳細な計算によって本質的な変更を受けない。そこで、ここでは、まず、ポリシランの一電子状態を簡単なSandofy C モデルによって定性的に考える。第4章で行う一次元励起子モデルによる計算は、このSandofy C モデルに対応したタイトバインディングハミルトニアンを一電子ハミルトニアンとして用いたものである。次に、Takedaらによる、より詳細な第一原理からの一電子バンド構造計算の結果を紹介する[27]。また、主鎖構造の変化に伴う一電子バンド構造の変化についても言及する。

まず、簡単のために平面ジグザグ構造(オール・トランス構造)の主鎖を持つポリシランについて考えよう。ポリシランの主鎖を構成するSi原子は、隣接したSi原子と、互いに向き合った sp^3 混成軌道による σ -結合によって固く結ばれている。このような σ -結合をなす主鎖平面上の sp^3 混成軌道を、ポリシランの一電子状態(分子軌道)の基底として考えよう。 σ -結合は、これら互いに向き合ったふたつの sp^3 混成軌道間の共鳴積分 β_{vic} (図1-6上)によって形成される。すなわち、これら sp^3 混成軌道間の相互作用により、軌道はエネルギー的にふたつに分裂し、結合的な σ -結合軌道と、反結合的な σ^* -反結合軌道が形成される(図1-7)。さらに、 σ -結合間の相互作用は、Si原子一個当たりがもつふたつの sp^3 混成軌道の間に働く共鳴積分 β_{gem} (図1-6上)によって生じ、これによって縮退した σ -結合軌道、 σ^* -反結合軌道がそれぞれ分裂して、ポリシランの一電子状態(分子軌道)が形成される(図1-7)。この様に、高分子の主鎖内の σ -結合

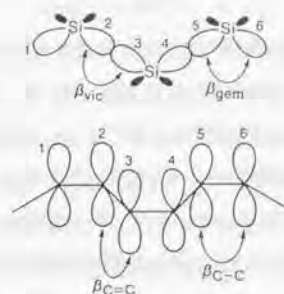


図1-6. ポリシランと π -共役高分子の電子状態の比較[1]。

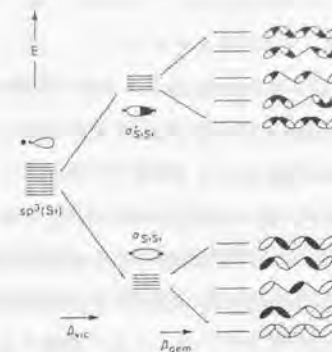


図1-7. オールトランス-ポリシランの分子軌道の模式図[1]。

のみに注目し一電子状態を記述する簡単なモデルはSandofy C モデルと呼ばれ、LCAO MO (linear combination of atomic orbitals)の一種であり、飽和炭化水素の分子軌道を記述するためにSandofyによって導入された[28]。

さらに、一電子バンドを得るには、このような系に周期的境界条件を課してハミルトニアンを対角化し、得られた一電子状態のエネルギーを波数空間に対して表示すれば良い。得られた一電子バンドは、タイトバインディングモデルによるコサインバンドに対応している。価電子帯、伝導帯のバンド幅は等しく $2\beta_{gem}$ 、バンドギャップエネルギーは $2(\beta_{vic}-\beta_{gem})$ である。また、この様にして得られた一電子バンドは、もちろん、バンド分散が高分子の主鎖方向の波数ベクトルのみで指定された一次元的なバンドである。

上記のモデルは、共役系高分子における共役 π 電子に対するSu-Schrieffer-Heegerモデルと容易に関連づけられる(図1-6下)[29]。Si原子による高分子ポリシランでは、電子の非局所性の度合いを表す β_{gem}/β_{vic} ($0 < \beta_{gem}/\beta_{vic} < 1$)の値が、C原子による飽和高分子ポリエチレンと比べて大きく、電子が主鎖上に、より非局在化しており、上述した π 電子共役系との類推からポリシランを σ -共役系と呼ぶ事もある。この様に、ポリシランの一電子バンドは一次元的であり、また、そのバ

バンド幅は比較的大きい。これはすなわち、ポリシランが擬一次元的な半導体とみなせるということに対応している。

次に、Takedaらによる第一原理からの一電子バンド構造計算の結果を図1-8に示す[27]。これは、局所密度汎関数法によって得られた計算結果であり、図1-8.(a)は平面トランス構造の一電子バンド、図1-8.(b)はゴーシュ・ヘリックス構造の一電子バンドの計算結果である。これら両者の一電子バンドの起源は同一で、価電子帯は $s\sigma$ バンド(3s軌道による σ -結合軌道的バンド)、pseudo- π バンド(主鎖面に垂直な3p軌道的バンド)、 $p\sigma$ バンド(主鎖面内の3p軌道による σ -結合軌道的バンド)という3つの特徴的なバンドによって構成され、最高占有価電子帯(HOV)は両者とも $p\sigma$ バンドである[30-32]。また、最低非占有伝導帯(LUCB)は、やや σ^* -反結合軌道の性格を帯びた $p\sigma^*$ -反結合軌道的なバンドである。この様に、HOVB、及びLUCBのバンド

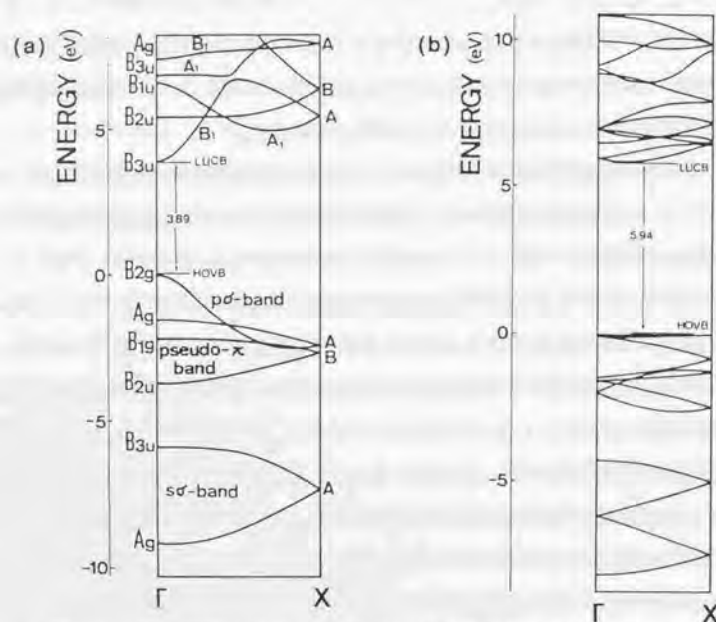


図1-8. 第一原理からの一電子バンド構造計算の計算結果[27]。

(a)平面トランス構造、(b)ゴーシュ・ヘリックス構造。

の起源は、Sandorfy C モデルによって記述されたものと本質的な差異はない。

次に、主鎖構造の変化が一電子バンド構造に及ぼす影響について考えよう。平面トランス構造に対する図1-8.(a)と、ゴーシュ・ヘリックス構造に対する図1-8.(b)を比較すると、両者で、HOVBとLUCBのバンド幅に顕著な差がみられる。すなわち、バンド幅の比較的大い平面トランス構造から、ゴーシュ・ヘリックス構造へと移行すると、そのバンド幅は極端に狭くなり、電子は σ -結合軌道に強く局在するようになる。ゴーシュ・ヘリックス構造では、平面トランス構造に比べ、HOVBにおける正孔の有効質量が約50倍、LUCBにおける電子の有効質量が約8倍になるという結果が得られている。

計算は、主鎖構造の変化として、実験にほぼ対応してSi-Si間の結合長、Si-Si-Siの結合角はほとんど変化せず、Si-Si-Si-Siの二面角(図1-9)が異なるものに対応させ、局所密度汎関数法を用いて行なったものである。両者の主鎖構造において、 σ -結合軌道の結合、及び反結合的なHOVB、LUCBバンドの性格はほとんど変化しないが、二面角の変化のために、一つ間をおいて離れた σ -結合軌道同志のトランスファー積分が大きく変化し、このためにHOVB、及びLUCBのバンド幅が変化する。別の言葉で言えば、 σ -結合が共平面的かどうか、すなわち σ -結合の共平面性が、 σ -結合間の相互作用をまとめて表すトランスファー積分 β_{gem} を大きく変化させる役割を果たし、これが主鎖構造の変化に伴う電子状態の変化を引き起こさせるのである[33]。

これら第一原理からのバンド計算によると、側鎖を水素からアルキル基に変えるとバンド幅が約0.9eV減少するという結果が得られている。この違いは水素とア



図1-9. ポリシランの主鎖構造における、Si-Si-Si-Siの二面角。

ルキル基の電気陰性度の違いに由来したものであり、バンドの性格自体には深刻な影響は与えられない。特に、側鎖にアルキル基を持つポリシランの主鎖構造変化では、側鎖が主鎖の電子状態に与える影響はほとんど変わらないことから、前述した σ -結合間のトランスファー積分 β_{gem} の大きさの違いが電子状態の変化を主に担っていると結論出来る。結局、ポリシランの主鎖の電子状態は、Sandorfy Cモデルによってほぼ記述することが出来、さらに、主鎖構造の変化に伴う電子状態の変化は、 σ -結合間のトランスファー積分 β_{gem} の大きさの違いによって理解することが出来る。

本論文では、第3章で、Abeらによるタイトバインディングモデルによる一次元励起子状態の計算結果[34]を引用し、さらに、第4章では主鎖構造の変化に伴った励起子状態の変化に関する実験結果を解釈するために、このモデルによる計算を実際に行った。このAbeらによる一次元励起子モデルは、上述した様な、第一原理計算とも本質的に一致する単純なSandorfy Cモデルを出発点とし、これに励起子効果として、電子間の長距離クーロン相互作用を考慮したハミルトニアンを用いたものである。本論文では、上述した様な理由から、主鎖構造の変化に伴った励起子状態の変化を記述する変数パラメータとして、 σ -結合間の相互作用に対応した β_{gem} を考え、これを変化させて種々の物理量を計算し、実験結果の解釈に援用した。

光学的性質

最後に、ポリシランの光学的性質に関するこれまでの研究成果について概観する。電子遷移に関連した光吸収に関しては、 σ - σ^* 遷移に対応した近紫外域の吸収構造に加えて、高エネルギー側、真空紫外領域における吸収測定がポリジヘキシルシラン(PDHS)配向膜について行われ[35]、一電子バンド構造と対比してその吸収構造の同定が試みられた(図1-10)。

ポリシランでは、高分子としては非常に高い量子効率(10%以上)を持ったフォトルミネッセンスが、近紫外域の吸収端の若干低エネルギー側に観測される(図1-11)。間接遷移型の一電子バンド構造を持ったシリコン結晶ではフォトルミネッセンスは観

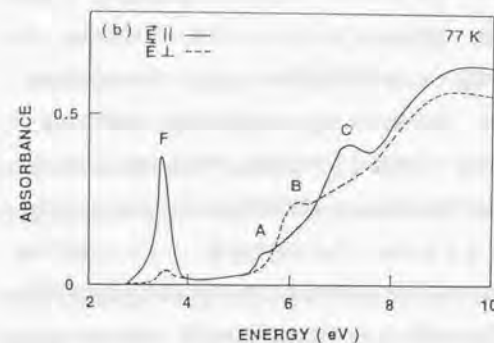


図1-10. ポリジヘキシルシラン配向膜の真空紫外領域での光吸収スペクトル [35]。

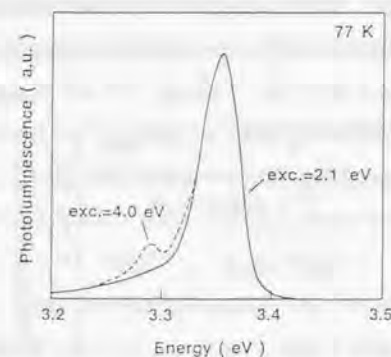


図1-11. ポリジヘキシルシラン薄膜の発光スペクトル。実線は二光子励起、破線は一光子励起。[11]。

測されないから、ポリシランは光るシリコンとして注目を集めた。また、近年注目を集めたポーラスシリコンの示すフォトルミネッセンスには、ポリシラン的なシリコンの低次元構造が関与しているとの議論も行われている。

次に、本論文に直接関連したポリシランの光学的性質である、二光子吸収[36-38]、電場変調吸収[39-40]、及び第三高調波発生[41-42]に関するこれまでの研究成果について述べる。Thorneら[36]は、前述した高い量子効率の発光をプローブとして、二光子励起による発光の励起スペクトルを測定する事によりポリジヘキシルシラン(PDHS)の二光子吸収スペクトルを測定し、一光子吸収スペクトルに見られた吸収構造よりも短波調側、約0.9eV高エネルギー側に、顕著な二光子吸収構造が見られる

事を示した(図1-12)。これによって、このエネルギー付近に一光子禁制・二光子許容の励起状態が存在する事が分かるが、彼らは、この構造について、一光子吸収スペクトルで見られた一光子許容準位と同一の σ - σ^* 遷移に関連したものであると推測している。さらに、Moritomoら[38]は、側鎖が異なり種々の主鎖構造を有するポリシランについて同様な二光子吸収スペクトルを測定し、PDHS以外の他のポリシランについても、PDHSと同様に一光子準位の高エネルギー側に顕著な二光子吸収構造が見られることを示した。

ポリシランの電場変調吸収スペクトルの測定は、KeplerとZeigler[39]、さらに、Tachibanaら[40]によって行われた(図1-12)。電場変調スペクトルとは、電場印加による吸収の微小変化を測定するもので、離散的な励起準位構造を持つ系では、電場印加によるシュタルクシフトによって吸収スペクトルの一次微分的な構造が観測さ

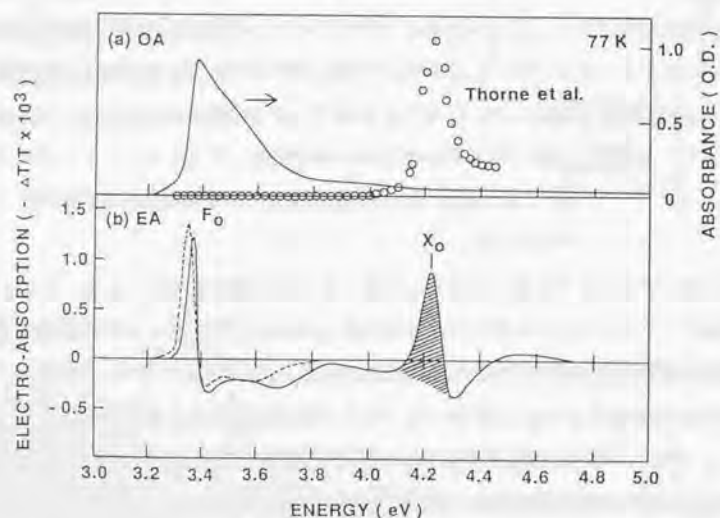


図1-12. ポリジヘキシルシランの(a)一光子吸収スペクトルと二光子吸収スペクトル(白丸)、(b)電場変調スペクトル(T=77K)。(b)で、破線は一光子吸収スペクトルの一次微分曲線[40]。

れる(第2章)。ちなみに、この様な測定手法は、半導体のバンド端近傍の連続準位を調べるのに有用な手法であり、この様な連続的な準位の近傍では、電場印加による準位の再構成に伴った振動的な構造(フランツケルディッシュ振動)が観測されることが知られている。図1-12をみて分かる様に、PDHSの電場変調スペクトルには、近紫外域の吸収構造付近で、吸収スペクトルの一次微分(破線)的な構造が観測されている。これによって、この吸収構造が、連続準位によるものではなく、離散的な準位による吸収構造であって、電場変調スペクトルにはこの準位のシュタルクシフトによる構造が観測されたものと同等出来る。さらに、図から分かる様に、これよりも約0.9eV高エネルギー側の、吸収スペクトルになんらの構造も見られない領域に、顕著な電場変調構造が観測されている。

Tachibanaらは、この構造が、二光子吸収スペクトルで観測された二光子吸収構造とエネルギー的に良く一致する事から、もともと一光子禁制であった二光子許容の準位が、電場印加による反転対称性の破れによって活性化されたものであるとした。この様な電場変調スペクトルと非常に良く似たスペクトルが、 π -電子共役系高分子であるポリジアセチレン(PDA)にも見られており[43-45]、同じ高分子半導体に共通したスペクトル構造として非常に興味深い。

主鎖上に一次元的な π 電子を持つPDAの様な共役系高分子は、大きな三次非線形感受率を有することが知られ、多くの興味を引いてきた[46-47]。これに関連して同じ高分子であるポリシランでも同様に大きな三次非線形感受率を持つことを期待して、その評価を目的とした第三高調波発生の実験がKajzarらによって行なわれた[41]。測定はポリメチルフェニルシラン(PMPS)に対して、Nd:YAGレーザーによる波長1.064 μ mの入射レーザー光を用いて行なわれ、三次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ は 1.5×10^{-12} esuと評価された。さらにBaumentらは、PDHSについて同様な測定を行ない、 11.3×10^{-12} esuという値を得た[42]。この値は、可視域で透明な物質としては最大の三次非線形感受率である。さらに、彼らはPDHSの第三高調波強度の温度変化を測定し、第三高調波強度は秩序相から無秩序相への相転移に伴って顕著に減少する事を示した(図1-13)。これによって、主鎖構造の変化に伴う電子状態の変化が、三次光非線形性にも大きな影響を及ぼしている事が分かる。

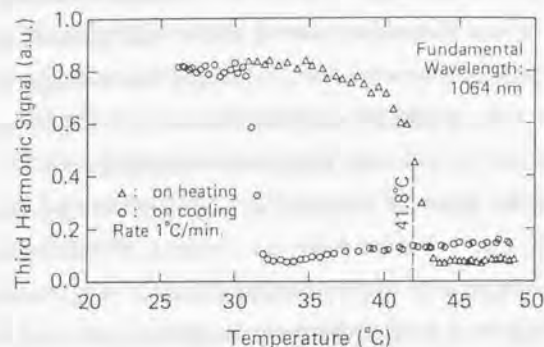


図1-13. ポリジヘキシ
ルシランからの第三高調
波強度の温度依存性。波
長 $1.064\mu\text{m}$ で励起[42]。

以上ポリシランの分子構造、一電子バンド構造、及びその光学的性質について見てきた。これら多くの研究によって、ポリシランの電子状態に関する理解が進んできた。しかし、1-1で述べた様に、その光励起状態の全体像に関しては、これらの研究によって理解されたとは言えない状況にある。

次節では、このような系の光励起状態を捉える上で極めて重要な概念となる、擬一次元半導体における励起子効果について述べる。

1-3. 一次元系における光学応答と励起子

ポリシランが、珪素原子が一次的に連なって構成された高分子であることを考えると、その電子状態や光励起状態は高分子の一次元性を反映したものになるはずである。実際前節で見てきた様に、ポリシランのHOVB、及びLUCBバンドは、高分子の一次元性を反映して、主鎖方向の波数ベクトルのみによるバンド分散がある一次元的なバンドである。その意味で、ポリシランは擬一次元半導体、あるいは、三次元シリコン結晶の一次元版とも見なすことの出来る物質である。特に、その光学応答の理解にはこのような一次元性を念頭におくことが不可欠である。

一般に半導体の光学応答、光励起状態を考える場合には、まず、一電子バンドを考えて、電子の満たされた価電子帯から、電子のない伝導帯へのバンド間遷移を考え、その後に、光励起によって生じた価電子帯の正孔(+)と伝導帯の電子(-)との間のクーロン引力を励起子効果として取り入れる。これによって、自由な電子-正孔状態がバンドギャップエネルギーよりも高い光子エネルギーの光によって励起され、また、電子-正孔の束縛状態である励起子状態はバンドギャップエネルギーよりも低い光子エネルギーの光によって励起されることがわかる。一電子バンドのバンド幅が十分広く、電子と正孔の相対運動が十分に広がっている場合、すなわち有効質量近似が成り立つ範囲内における励起子状態(ワニヤ励起子)では、正孔(+)と電子(-)が束縛されて引き合う様子は、水素原子の陽子(+)と電子(-)が引き合う様子にたとえられ、その束縛状態は、水素原子の1s状態や、2s、2p状態といったものになる。

このような考え方は、ポリシランの様な擬一次元半導体に対しても全く同様に適用される得るはずである。しかし、そこに現われる一電子バンド間のバンド間遷移や、励起子効果の大きさが、三次元的な半導体とはかなり様相の異なったものとなるのである。以下では、三次元、二次元、及び一次元の各場合を比較しながら、擬一次元半導体における光励起状態、特にその特異な励起子状態について述べていくことにする。

まず、一電子バンドのバンド間遷移に対する、系の次元依存性について考え

よう。直接遷移許容型のバンド間遷移では、その遷移強度は一電子バンドの状態密度に比例する。その励起エネルギー E に対する依存性は、バンドギャップエネルギーを E_g として、バンド端近傍で、三次元系の場合 $(E-E_g)^{1/2}$ 、二次元系の場合一定、一次元系の場合 $[1/(E-E_g)]^{1/2}$ にそれぞれ比例し、特に、一次元系ではバンド端でその遷移強度は発散する(図1-14破線)。

次に、光励起によって生じた価電子帯の正孔(+)と、伝導帯の電子(-)との間の相互作用(クーロン引力)、すなわち励起子効果について考えよう。電子と正孔が束縛されることによるエネルギーの利得(励起子束縛エネルギー)は、三次元、及び二次元系では、三次元、及び二次元水素原子との類推から[48]、

$$R_y = \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \hbar^2 \epsilon^2} \quad (1-1).$$

を有効リュードベリ一定数として、三次元系では、

$$E_n = -\frac{R_y}{n^2} \quad (n=1,2,\dots) \quad (1-2).$$

また二次元系では、

$$E_n = -\frac{R_y}{(n-1/2)^2} \quad (n=1,2,\dots) \quad (1-3).$$

となる。ここで、 μ は有効質量、 ϵ は静的な誘電率である。これからわかる様に、三次元半導体の励起子と比べて、系の次元が一つ下がった二次元半導体の励起子では電子-正孔間の束縛が強くなり、最低励起子の励起子束縛エネルギーで比較して約4倍大きくなるが予想される(図1-14実線)。実際、GaAsによる半導体超格子の励起子束縛エネルギーは約16meVで、バルクGaAs結晶の励起子束縛エネルギー4.2meVに比べ、約4倍大きくなることが確かめられている[49]。

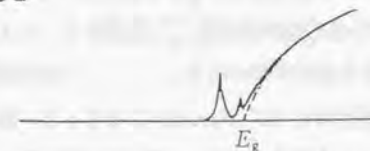
では、さらに系の次元が一つ下がった一次元半導体の励起子では、電子-正孔間の束縛の強さはどうなるのであろうか。ここでも、励起子に対する有効質量近似が成り立つとした一次元ワニヤ励起子を想定し、これをLoudonによる一次元水素原子の問題[50]との類推で考える。

一次元軸方向以外に運動の広がりが全くない、一次元水素原子の振舞は極めて特異的である。この場合のエネルギー準位構造は、

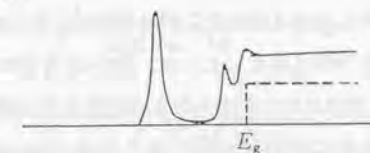
$$E_n = -\frac{R_y}{(n-1)^2} \quad (n=1,2,\dots) \quad (1-4).$$

であり、基底状態のエネルギーは負の無限大となる。この場合、基底状態の波動関数は δ -関数である。ここで、この様に一次元水素原子の基底状態が特異性を持つのは、電子の運動が一次的な方向にのみ閉じこめられると、正電荷によるクーロンポテンシャルの、原点での特異性の影響を直接に受けるようになるからである。これは、数学的には次の様に考えられる。原点からの距離が r から $r+dr$ までの微小空間の体積は、三

三次元



二次元



一次元

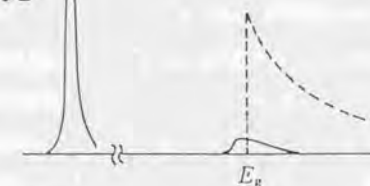


図1-14 バンド間遷移と励起子、その次元依存性。

次元、二次元、一次元ではそれぞれ $4\pi r^2 dr$ 、 $2\pi r dr$ 、 $2dr$ である。それ故、クーロンポテンシャルの原点での $1/r$ の特異性は、三次元、二次元の場合には原点近傍での空間積分によって取除かれるが、一次元の場合にはこの特異性が残り、積分値が対数的に発散するからである。

このような一次元水素原子との類推で考えると、仮想的な真の一次元半導体におけるワニヤ励起子の最低励起子の励起子束縛エネルギーは、(1-4)式に対応して、非現実的な、バンドギャップエネルギーよりもはるかに大きな無限大の大きさを持つことになってしまう。しかし、現実の一次元半導体では、本論文でここまで「擬一次元」と呼んできた様に、電子-正孔の相対運動が真に一次元的なわけではなく一次元軸方向以外にもある程度の広がりを持つこと、また、電子-正孔間の束縛が強いために励起子に対する有効質量近似(ワニヤ励起子描像)が成り立たなくなること等により、このような取扱の非現実性が指摘出来る。しかし、ここから明らかな様に、擬一次元半導体の励起子では、電子-正孔間の束縛が、三次元あるいは二次元半導体の励起子に比べてはるかに強くなることが予想される。

ここで後の議論のために、Loudonにならって、原点で特異点を持たない修正クーロンポテンシャルを用いた時の一次元水素原子の電子状態について述べておこう[50]。これは、一次元ワニヤ励起子の問題に焼き直して言うと、電子-正孔の相対運動が一次元軸方向以外にもある程度の広がりを持つことに対応する[51]。より具体的にポリシランとの対応で考えると、これは、電子-正孔が同一サイトにある励起に対しては電子-正孔の束縛は三次元的であり、特異点を持つ様な一次元の連続体近似が適用出来ないということに対応している。

修正クーロンポテンシャルを用いた場合の一次元水素原子の基底状態、第一励起状態、及び、第二励起状態の波動関数は、図1-15のようになる。これら各状態を指定する指数として v が用いられ、各状態はエネルギーの低い順から、 $v=1, 2, 3, \dots$ と書かれる。 $v-1$ が、各状態の波動関数が x 軸を横切る節の数に対応し、 v が奇数の時は偶関数、偶数の時は奇関数の波動関数を与える。また、エネルギー準位 E_v に関しては、修正クーロンポテンシャル $V(x)$ が特に

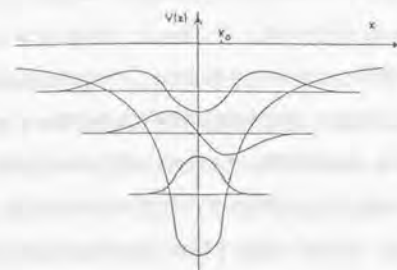


図1-15 修正クーロンポテンシャルを用いた場合の一次元水素原子の基底状態、第一励起状態、及び、第二励起状態の波動関数 [50]

$$V(x) = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{e^2}{a+|x|} \quad (1-5).$$

の様なカスプ型ポテンシャルの場合、

$$E_v = -\frac{R_y}{\alpha(v)^2} \quad (1-6).$$

として、 $\alpha(v)$ は、 $v>1$ の場合は、

$$\alpha(v) = \frac{v}{2} + \frac{2a}{a_0} \quad (v: \text{even}) \quad (1-7).$$

$$\alpha(v) = \frac{v-1}{2} + \frac{1}{\log(Na_0/2a)} \quad (v: \text{odd}) \quad (1-8).$$

また、特に $v=1$ の場合には、

$$\log(2a/a_0\alpha(v)) + \frac{1}{2\alpha} = 0 \quad (1-9).$$

の解として与えられる。ここで、 a_0 は有効ボーア半径で、

$$a_0 = \frac{4\pi\hbar^2\epsilon}{\mu e^2} \quad (1-10).$$

である。 $\alpha(v)$ は、 $a \rightarrow 0$ の時(真のクーロンポテンシャルに対応) $\alpha(v) = (v-1)/2$ ($v: \text{odd}$), $v/2$ ($v: \text{even}$)に収束して、(1-6)式は(1-4)式に等しくなり、またこの時、基底状態以外の全ての状態は二重に縮退する。

ここまで見てきた様に、理想的な一次元半導体の光学応答は、一電子バンドのバンド端における状態密度の発散、さらには光励起によって生じた電子-正孔対の結合エネルギー発散という二つの厄介な発散の問題が生じるため、その取扱いが単純ではない。そしてこの様な理想的な一次元半導体における励起子効果の特異性を反映して、現実の擬一次元半導体の光学応答は、1-1節で述べた様に、通常の三次元半導体の光学応答とは全く異なる様相を呈する様になるのである。特に、この様な系においては、電子-正孔間のクーロン相互作用、すなわち励起子効果が特異的に強くなるため、これを十分に考慮して現実の系の光学応答を解釈する必要がある。以下では、この様に特異な一次元系の光学応答に対する理論的なアプローチについてふれることにするが、これらの結果から示される様に、強い励起子効果は、励起子束縛エネルギーの増大だけではなく光学応答全般にわたって非常に大きな影響を及ぼし、最低励起子準位への光遷移強度の飛躍的増大、自由な電子正孔対を生ずるバンド間遷移強度の極度の減少等の効果をもたらす。

一次元的な系における励起子の特異な振舞いに関しては、最初、ElliotとLoudonによって、強磁場下での半導体励起子の振舞いに関連してその理論的な研究が行われた[52-53]。磁場中の電子の運動は、磁場に垂直な平面内では自由度が減少し、ランダウ準位に量子化される。この時、ひとつのランダウ準位内での電子の運動を考えると、これは磁場に平行な方向に関してのみ自由な擬一次元的なものとなる。磁場が強ければ強いほど磁場に垂直な平面内での運動は強く束縛され、電子の運動の一次元性は増すが、これに伴って、強磁場下での半導体励起子は、磁場が強ければ強いほどその一次元性が増していく。論文では、磁場強度の増加によって励起子の一次元性が増し、これによる励起子束縛エネルギー、及び励起子への遷移強度の増大が論じられた。

さらに最近、Abe[54]、及びOgawa、Takagaharaら[51,55]によって、一次元半導体における光吸収スペクトルについて、精力的な理論研究がなされた。これらの研究では、その励起子の取扱いにおいて、励起子結合エネルギーの発散の問題を避けるため、原点で特異点を持たない修正クーロンポテンシャルが用いられている。この様な取扱いは、現実の系が理想的な一次元半導体ではなく、電子-正孔の相対運動が

三次元的にある程度膨らみを持つことに対応している。

Abeは、 π -電子共役系高分子等を念頭においた連続体モデル(TLM: Takayama, Lin-Liu, Makiモデル)による一次元パイエルス絶縁体について、その光吸収スペクトルに対する励起子効果を数値的に取り扱った[54]。その結果、この様な一次元系では、最低励起子への遷移の振動子強度が支配的となり、これ以外の励起状態である高次の励起子やバンド端以上の連続状態(非束縛励起子)への遷移の振動子強度の割合は、電子-正孔間のクーロン相互作用が大きくなるに従って顕著に減少する事を示した(図1-16)。

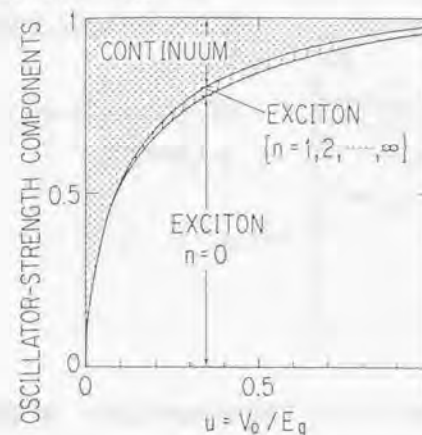


図1-16 最低励起子への遷移強度と、他の励起子状態への遷移強度、及びバンド間遷移強度との比較[54]。

さらに、OgawaとTakagaharaは、有効質量近似の範囲内において、バンド間遷移に対する励起子効果を解析的に取り扱い、その結果、一次元半導体における直接遷移型のバンド間遷移では、ゾンマーフェルト因子が1以下になる事を示した(図1-17) [51,55]。ゾンマーフェルト因子とは、バンド間遷移を理論的に取り扱う際に出て来る用語で、バンド端以上の吸収強度において、励起子効果を考慮した場合の吸収強度の、励起子効果のない場合の吸収強度に対する割合を表す量である。有効質量近似の範囲内では、三次元、及び、二次元半導体のゾンマーフェルト因子は1以上と計算されるから[48]、この一次元半導体に対する結果はこれらとの顕著な違いを見せて

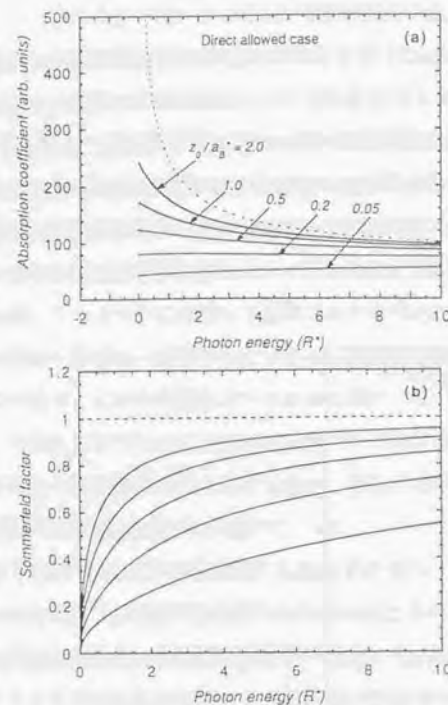


図1-17 (a). 一次元半導体のバンド間遷移による吸収スペクトル。各実線は、修正クーロンポテンシャルにおいて、カットオフ長の異なるものに対して計算したもの。

(b). (a)でのゾンマーフェルト因子[55]。

いる。著者らは、このような励起子効果に伴うバンド間吸収強度の減少は、強い励起子効果のために最低励起子へ振動子強度が集中するためであると解釈している。

以上述べてきた様に、擬一次元半導体では、励起子効果が三次元、二次元半導体と比べてはるかに強く、これが光励起状態、光吸収スペクトル全般にわたって非常に大きな影響を与えることが理論的に予想されている。しかし、現実の擬一次元半導体では、その光励起状態の全体像が理解された例はこれまでになく、このような系の光学応答は、光物性、励起子分光の対象としていまだ未開拓であり、非常に興味深い対象である。本論文では、擬一次元半導体の典型物質の一つとして、1-2で述べた、化学的な手法によって合成されるシリコン高分子ポリシランに注目し、その光励起状態の全体像を明らかにするために、第三高調波発生法を主とした励起子非線形分光を

行った。

次章では、本研究で行なった測定方法、高分子に対する励起子非線形分光法の基本的な考え方と、測定方法の詳細について述べる。

第2章 高分子に対する励起子非線形分光法

一非線形光学スペクトルの測定法と解釈

高分子の光励起状態の全貌を明らかにする手段として、本研究で集中的に行った励起子非線形分光の実験方法について述べる。第1章で述べた様に、高分子の様な擬一次元的な半導体(あるいは絶縁体)では、バルク三次元半導体結晶と比較すると励起子束縛エネルギーが極めて大きく、このため、非常に広いエネルギースケールにわたって離散的な励起子準位構造を形成している。また、実際の高分子の励起子吸収スペクトルは、比較的幅の広い吸収帯を示す。この様な系の励起子準位構造を明らかにするために、吸収スペクトルによる線形光学スペクトルに、主として第三高調波発生法による三次非線形感受率を広い光子エネルギー領域にわたって測定した非線形光学スペクトルを組み合わせた、励起子非線形分光を行った。ここでは、その測定の基本的な考え方と、実験方法、特に、非常に広い光子エネルギー領域にわたる三次非線形感受率スペクトルの測定方法の詳細について述べる。

2-1. 高分子に対する非線形分光法

はじめに

本研究では、高分子の光励起状態を明らかにするために、非線形分光として第三高調波発生法を用いた三次非線形感受率スペクトルの測定、及び二光子吸収スペクトルの測定を行った。通常の一光子吸収スペクトル等の線形分光では、基底状態から励起状態への光遷移に関する情報のみが得られるが、これに対してここで行った非線形分光では、多数の光子が関与した光遷移を観測するので、基底状態と励起状態間の情報だけではなく励起状態間の遷移に関する情報をも得ることが出来る。第1章で述べた様に、ポリシランの様な擬一次元半導体では基底状態からの遷移強度は最低励起子への遷移にのみ集中するので、この様な系の励起状態、高次の励起子準位構造を含む光励起状態の全体像を明らかにするためには、ここに述べる様な、励起状態間の遷移を利用した非線形分光が極めて有効となる。

一般に高分子の励起子吸収スペクトルは、三次元半導体励起子等の非常に鋭い吸収帯と比べ極めて幅の広い吸収帯を示す。これは、高分子の励起状態の緩和速度が極めて高速でこれによる寿命幅が広いこと、また、高分子主鎖の乱れ等によって系が均一ではなくかなり大きな不均一幅を持つこと等によるものである。ポリシランは作製法によっては均一な非常に良質の薄膜試料を得ることが出来、その吸収スペクトルの紫外吸収帯の幅も、図1-1(p3)に示した様に、高分子の中では非常に鋭いものが得られている。それでも、その紫外吸収帯幅はまだまだブロードであり、三次元半導体の鋭い励起子吸収帯に対して通常行われる様な、ポンプ-プローブ法による非線形分光には適さない。これは、ポンプ-プローブ法では、ポンプ光入射によるプローブ光の透過光強度の変化(吸収スペクトルの変化)を測定するが、ブロードな吸収帯を持つ試料では、その分だけ吸収スペクトルの変化分が小さくなり測定が困難になるためである。

本論文では、この様にブロードな吸収帯を持つ高分子に対して、測定感度が吸収帯の鋭さには依存しない、第三高調波発生法を用いた三次非線形感受率スペクト

ルの測定、及び二光子励起による発光の励起スペクトルを用いた二光子吸収スペクトルの測定を行った。その結果、励起準位構造が比較的単純で、広いエネルギースケールにわたって離散的な励起子準位構造を形成していると考えられる高分子の様な擬一次元半導体では、広い光子エネルギー領域にわたるこの様な測定が極めて有効となることが分かった。このため、三次非線形感受率スペクトル測定、主として第三高調波発生法による三次非線形感受率スペクトル測定を、より広い波長範囲への拡張と、より精密な測定を目標とし、非線形分光法として確立することを目指した。これら測定法の詳細は次節で述べる。

本節では、本研究で行った線形分光と非線形分光、第三高調波発生法による三次非線形感受率スペクトル測定、二光子吸収スペクトルの測定、及び第3章での解釈に援用した電場変調吸収測定のそれぞれについて、それらの基本的な考え方について述べる[56]。

線形分光と非線形分光

物質の様々な光学応答を簡便にかつ統一的に記述するために、巨視的な物理量として電気分極 P がよく用いられる(ただし光入射による実電流 j が流れる金属の場合は異なる)。光強度が弱く入射光電場 E が小さい時 ($E \ll 10^8 \text{ V/m}$) には、電気分極 P は入射光電場 E にほぼ比例する。入射光の周波数を ω とすると、入射光電場 $E(\omega)$ によって生じた電気分極 $P(\omega)$ は、電気感受率を $\chi^{(1)}(\omega)$ として、

$$P(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) E(\omega) \quad (2-1).$$

と書かれる。あるいは、電束密度 $D(\omega)$ との間の関係式、

$$D(\omega) = \epsilon_0 E(\omega) + P(\omega) = \epsilon(\omega) E(\omega) \quad (2-2).$$

によって、物質の光学応答である電気分極 $P(\omega)$ は、物質固有の物理量である $\chi^{(1)}(\omega)$ や、誘電率 $\epsilon(\omega)$ 等の光学定数に対応づけられ、吸収、反射、屈折等の現象は、これらの物理量によって記述される(電気分極 $P(\omega)$ によって変更を受けた物質内での電磁波はボラリトンとも呼ばれる)。例えば、入射光電場のエネルギーの散逸である光吸

収は、電気分極 $P(\omega)$ の分極電流 dP/dt によるエネルギー消費のサイクル平均(ジュール熱)によって表される。入射光電場 E と角振動数が等しく位相が $\pi/2$ ずれた分極 P が存在すると、このサイクル平均が有限な値を持ち、これによって入射光のエネルギーが散逸されることが分かる。このことから、(2-1)式の $\chi^{(1)}(\omega)$ (あるいは $\epsilon(\omega)$) の虚数部が吸収に寄与することが分かる。

巨視的な物理量である電気分極 P は、微視的には、電子系の、電磁波との相互作用による応答として記述することが出来る。電磁波による振動電場を電子系に対する摂動として取り扱うことにより、感受率 $\chi^{(1)}(\omega)$ は電子系の遷移振動数を ω_n として、

$$\chi^{(1)}(\omega) = \sum_n \frac{N \langle g | \mu | n \rangle \langle n | \mu | g \rangle}{3\epsilon_0 \hbar} \cdot \left(\frac{1}{\omega_n - \omega - i\gamma_n} + \frac{1}{\omega_n + \omega + i\gamma_n} \right) \quad (2-3).$$

と記述される。ここで、 N は単位体積当たりのユニットセルの数、 $\langle g | \mu | n \rangle$ は遷移双極子モーメント、 γ_n は、励起状態 n の寿命である。

通常の固体の分光は、固体の電子状態を探ることを目的とし、物理量 $\epsilon(\omega)$ の入射光電場 $E(\omega)$ の振動数 ω に対する振舞いを調べる。これによって電子系の光遷移エネルギーや、基底状態から励起状態への遷移強度が求められる。

さて、レーザー光などを用いて、単一の周波数での電場強度 E が極めて大きくなってくると、物質の応答としての電気分極 P は入射光電場 E に比例しなくなり、非線形な項が現れてくる。系に反転対称性がある場合には奇数次のベキのみが現れ、

$$P = \epsilon_0 \{ \chi^{(1)} E + \chi^{(3)} EEE + \dots \} \quad (2-4).$$

この電気分極 P によって生じる様々な物理現象が非線形光学効果であり、多光子吸収、高調波発生、誘導光散乱等多くの現象が知られている。

物質の微視的な情報を得るためにこの非線形光学効果を利用した非線形分光法は、気体原子等を主な対象として発展し、これまでに飽和吸収分光、コヒーレントラマン分光、多光子吸収分光、コヒーレント過渡分光等の測定が行われてきた。固体の電子状態を調べる分光手段として用いた具体例としては、銅ハライドにおける励起子分子に対する研究が非常に有名である[57]。

以下では、本研究で用いた、第三高調波発生、二光子吸収、及び電場変調分光の各非線形光学過程、及びこれらの分光手段への応用について、その基本的な考え方をまとめておく。

第三高調波発生

第三高調波発生とは、レーザー光(角振動数 ω)入射によって、試料から入射レーザー光の波長の三分の一の光(第三高調波光:角振動数 3ω)が発生する光学過程である。この過程は、巨視的には、入射光電場 $E(\omega)$ によって生じた角振動数 3ω の非線形分極

$$P(-3\omega) = \epsilon_0 \cdot 6 \chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) E(\omega) E(\omega) E(\omega) \quad (2-5).$$

が、Maxwellの波動方程式、

$$\nabla^2 E - \mu_0 \epsilon \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \quad (2-6).$$

による第三高調波電場 $E(3\omega)$ の駆動源となり、これによって振動数 3ω の第三高調波光が発生するという光学過程として理解される。ここで、 $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ に対して Maker-Terhune の表記法を用いた。この様に第三高調波発生の非線形光学過程は、巨視的には、三次非線形感受率 $\cdot \chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ によって記述することが出来る(補遺1)。

次に、この三次非線形感受率 $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ を、微視的に電子系の応答として表すことを考えよう。入射光を電磁波として考える半古典論では、入射光の振動電場による摂動ハミルトニアンを考慮して電子系の波動関数の摂動項を計算し、これをもとに電子系の分極の期待値を計算する。得られた分極の期待値のうち、角振動数 3ω で振動する成分が第三高調波発生に関連し、これを計算することによって三次非線形感受率 $\cdot \chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ の表式

$$\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = \frac{N}{6\epsilon_0 \hbar^3} \cdot \sum_{n,m,n} \langle g | \mu | n \rangle \langle n | \mu | m \rangle \langle m | \mu | n \rangle \langle n | \mu | g \rangle$$

$$\times \left[\frac{1}{(\omega_n - 3\omega - i\gamma_n)(\omega_m - 2\omega - i\gamma_m)(\omega_n - \omega - i\gamma_n)} \right.$$

$$+ \frac{1}{(\omega_n + \omega + i\gamma_n)(\omega_m + 2\omega + i\gamma_m)(\omega_n + 3\omega + i\gamma_n)}$$

$$+ \frac{1}{(\omega_n + \omega + i\gamma_n)(\omega_m - 2\omega - i\gamma_m)(\omega_n - \omega - i\gamma_n)}$$

$$\left. + \frac{1}{(\omega_n + \omega + i\gamma_n)(\omega_m + 2\omega + i\gamma_m)(\omega_n - \omega - i\gamma_n)} \right] \quad (2-7)$$

が得られる[58]。ここで、電子系には反転対称性があると仮定する。この時、基底状態と励起状態 n との間の遷移双極子モーメント $\langle g | \mu | n \rangle$ が値を持つのは、励起状態 n の偶奇性が基底状態とは異なる時であり、また、 $\langle n | \mu | m \rangle$ が値を持つのは励起状態 m の偶奇性が基底状態と同一の時である。これに対応する形で、励起状態が n の時、(2-7)式の共鳴分母 $(\omega_n - j\omega - i\gamma_n)$ 中の j は奇数であり、励起状態が m の時、(2-7)式の共鳴分母 $(\omega_m - j\omega - i\gamma_m)$ 中の j は偶数である。これらによって、微視的な応答が巨視的な物理量 $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ に対応づけられ、後はこれをもとに Maxwell の波動方程式によって巨視的な応答としての第三高調波電場を考えることになる。

第三高調波発生の光学過程が起こる遷移確率は、(2-7)式で示した様に、四つの電気双極子相互作用を含む四次の摂動項をもとに計算される(図2-1)。この非線形光学過程では、非線形分極の振動数と入射光電場の振動数が異なるため、これによるエネルギーの散逸(分極電流によるジュール熱)が無く、一光子吸収や次に述べる二光子吸収とは対照的に、この過程の前後で電子系は基底状態にあるとする。また、この様な、入射光電場とは異なる振動数を持った非線形分極が放射源となって電磁波を生じる過程では、非線形分極の振動の位相の空間的な配列が重要で、コヒーレンス長という概念が重要である(補遺1)。

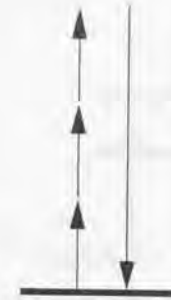


図2-1 第三高調波発生の光学過程

さて、この第三高調波発生という非線形光学効果を分光手段として用いることを考えよう。このためには、この非線形光学現象を利用して色々な光子エネルギーにおける三次非線形感受率を評価し、そのスペクトル、すなわち $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ の ω 依存性を測定する。入射光の電磁波と第三高調波光の電磁波との間の位相のずれを表すため $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ は一般には複素量であり、2-2で述べる様に、実際にはこの複素量 $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = |\chi^{(3)}| \exp(i\phi)$ の絶対値 $|\chi^{(3)}|$ 、及び位相 ϕ の両方の測定が可能である[41, 59-61]。得られた三次非線形感受率スペクトルには、(2-7)式の共鳴分母に対応して多光子共鳴構造が現われ、これによって、三次非線形感受率スペクトルが微視的な電子系の応答に関連づけられる。多光子共鳴構造では、共鳴分母 $(\omega_{n,m} - j\omega - i\gamma_{n,m})$ に対応して、 $\omega_{n,m} = (1/j)\omega_{n,m}$ 付近で、絶対値 $|\chi^{(3)}|$ スペクトルはピーク構造を示し、位相 ϕ スペクトルは急激な変化を示す。

多光子共鳴構造は、偶奇性が基底状態と異なる励起状態 n の場合 j が奇数の時に現われ、 $j=3$ の時これを三光子共鳴と呼ぶ。図2-2(a)は、三光子共鳴の場合の第三高調波発生の過程を示したものである。また、基底状態と偶奇性が同一の励起状態 m の場合には $j=2$ の時に現われ、これを二光子共鳴と呼ぶ(図2-2(b))。これによって、基底状態と偶奇性が同一の一光子禁制・二光子許容の励起状態 m の観測が可能である。さらに、吸収スペクトルにも観測にかかる励起状態 n に対する三光子共鳴構造においても、 $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ の表式に励起状態間の遷移双極子モーメント $\langle n | \mu | m \rangle$ が乗じられているため、吸収スペクトル以上の情報が得られる可能性がある。

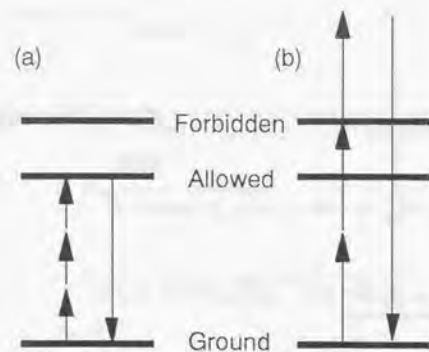


図2-2 第三高調波発生における(a)三光子共鳴、及び(b)二光子共鳴

このような、第三高調波発生法を用いた高分子の三次非線形感受率スペクトル測定は、最初Kajzar等が π -共役系高分子ポリジアセチレンに対して行い[62]、その後、ポリアセチレン[63]、ポリジアセチレン[64-66]、ポリチオフェン[67]等に対して同様な測定が行われた。図2-3、及び図2-4にこれまでに測定された三次非線形感受率スペクトルの代表的なものを示す。

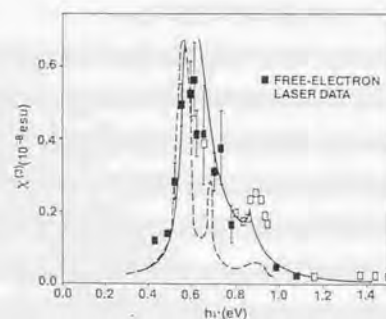


図2-3 ポリアセチレンの三次非線形感受率スペクトル[63]。

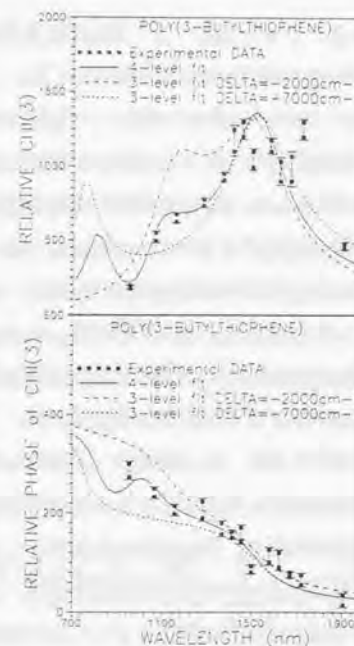


図2-4 ポリチオフェンの三次非線形感受率スペクトル。図上は絶対値、図下は位相スペクトル[67]。

二光子吸収

二光子吸収とは、強い入射光により、電子系が励起状態に二個の光子を同時に吸収して励起される非線形光学過程である。実験的には、特に単一ビームで行う場合には、入射光強度の二乗に依存して入射光エネルギーの散逸や励起状態への遷移が生じる現象として観測される。本研究で行った二光子吸収測定では、この励起状態への遷移後の発光を観測する。

さて、二光子吸収の非線形光学過程を、まず、非線形分極によって巨視的に記述するやり方で表しておく。角振動数 ω の入射光電場 $E(\omega)$ により、その応答として生じる角振動数 ω の分極 $P(-\omega)$ は、電場に対する一次及び三次の項を考えると、

$$P(-\omega) = \epsilon_0 \left\{ \chi^{(1)}(\omega) + 3\chi^{(3)}(-\omega; -\omega, \omega, \omega) E(\omega)^2 \right\} \cdot E(\omega) \quad (2-8)$$

として、入射光強度に依存した第二項が、線形感受率 $\chi^{(1)}(\omega)$ に付け加わった形とし

て書かれる。入射光電場のエネルギーの散逸である光吸収には、入射光電場と位相が $\pi/2$ ずれた分極、すなわち (2-8) 式の括弧内の虚数部が寄与するから、第二項による吸収強度は $\chi^{(3)}(-\omega; -\omega, \omega, \omega)$ の虚部に比例し、二光子吸収はこれによって記述される。

二光子吸収を記述する三次非線形感受率 $\chi^{(3)}(-\omega; -\omega, \omega, \omega)$ は、第三高調波発生の場合と全く同様に、微視的には、半古典論によって非線形分極の期待値を計算することにより、(2-7) 式と類似の表式が得られる[58]。そこでは、基底状態と同一の偶基性を持つ励起状態 m に対して、 $(\omega_m - 2\omega - \gamma_m)$ の形の共鳴分母が現われ、これが $\omega_m = 2\omega$ で極大を持つ二光子吸収スペクトルの形状を与える。これによって、通常の吸収スペクトルでは観測にかからない、励起状態 m による二光子吸収構造の観測が可能となる。

ただ、ここで付記しておく、二光子吸収については、この様に非線形分極によって記述するよりも、電子系の始状態を基底状態、終状態を励起状態として、これらの間の遷移確率を時間に依存した摂動論によって表す方が一般的である。この場合、二光子吸収の起こる遷移確率は二つの電気双極子相互作用を含む二次の摂動項によって計算され(図2-5)、第三高調波発生の光学過程とは異なり、電子系の終状態を励起状態として取り扱う。実際、二光子吸収では、入射光電場の角振動数と三次非線形分極の角振動数が同一なため、非線形分極の一次に比例したエネルギーの散逸が観測である。



図2-5 二光子吸収の光学過程

電場変調吸収

電場変調吸収の光学過程は、試料に電氣的に印可した交流電場によって透過光強度が変化する過程である。これは、広義の非線形光学効果である電気光学効果であり、三次の非線形分極によって表すことが出来る。入射光電場 $E(\omega)$ と同じ角振動数 ω で振動する分極 $P(-\omega)$ は、 $\omega \rightarrow 0$ の交流電場 $E(0)$ の印加によって、

$$P(-\omega) = \epsilon_0 \{ \chi^{(1)}(\omega) + 3\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega) E(0)^2 \} \cdot E(\omega) \quad (2-9)$$

となり、電場の二乗に依存した第二項が、線形感受率 $\chi^{(1)}(\omega)$ に付け加わった形として書かれる。透過光強度の変化 (ΔT) を与える吸収強度の変化 ($\Delta \alpha = \Delta T/T$) は、(2-9) 式の括弧内の虚数部の変化、すなわち、 $\text{Im}\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$ によって記述される。

電場変調吸収を記述する三次非線形感受率の表式は、第三高調波発生や二光子吸収と同様に、微視的には、非線形分極の期待値を計算することにより (2-7) 式と類似の式を得ることが出来る[58]。その最も支配的な項は、

$$\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega) = \frac{L_f N}{3\epsilon_0 \hbar^3 V} \cdot \sum_{n, m, n'} \frac{\langle g | \mu | n' \rangle \langle n' | \mu | m \rangle \langle m | \mu | n \rangle \langle n | \mu | g \rangle}{(\omega_n - \omega - i\gamma_n)(\omega_m - \omega - i\gamma_m)(\omega_n - \omega - i\gamma_n)} \quad (2-10)$$

である。上記の表式は、入射光の電場と印加電場を同時に電子系に対する摂動と考えて、その摂動の高次の項を計算することにより得られたものである。これは、もちろん、まず印加静電場の摂動による電子系の変化を考え、その後に変化後の電子系における光遷移を考える場合[45]と同じ結果を与える。(2-10) 式は、擬一次元半導体の様に、広いエネルギースケールにわたって離散的な準位構造を持つ系の、電場変調吸収スペクトルの形状を考えるうえで極めて便利である。これは、実際に第3章の議論で用いる。

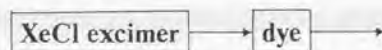
さて、次節2-2では、第三高調波発生法による複素三次非線形感受率スペクトルの測定法の詳細を、また、2-3では二光子吸収スペクトルの測定法について述べる。電場変調吸収スペクトルの測定法については、文献[11]を参照。

2-2. 第三高調波発生法による複素三次非線形感受率スペクトルの測定

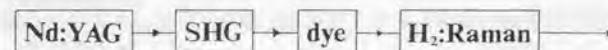
光源

三次非線形感受率の測定には、通常の光源を分光した光では得られない強い光電場強度をもったレーザー光が必要である。さらに、広い波長範囲にわたって三次非線形感受率のスペクトルを測定するためには、レーザー光の波長が広い範囲にわたって可変である必要がある。波長可変のレーザー光源としては、現在、有機色素溶液の広い発光帯を利用した色素レーザー、アルカリハライド等のイオン結晶の色中心を利用した色中心レーザー、固体中にドーブした Ti^{3+} 、 Cr^{3+} 等の遷移金属イオンの幅広い発光帯を利用した固体レーザー等が市販されている。ここでは、色素レーザーの発振波長制御による波長可変を基本とした以下の3つのシステムを使用して、0.57~2.2 μm

(a). Xe-Cl:エキシマーレーザー励起の色素レーザー
0.57~1.0 μm (2.15~1.20eV)



(b). 色素レーザー励起のラマンレーザー (理化学研究所)
1.05~1.36 μm (1.18~0.91eV)



(c). 差周波レーザー (NTT光エレクトロニクス研究所)
1.5~2.2 μm (0.82~0.56eV)

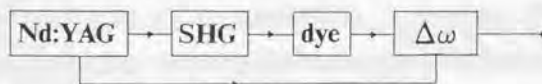


図2-6 使用したレーザーシステムの模式図

2-2. 第三高調波発生法による複素三次非線形感受率スペクトルの測定

の範囲で波長可変のレーザー光を得、これによって、第三高調波発生法による複素三次非線形感受率 $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ の測定を行なった。

波長0.57~1.03 μm (2.15~1.20eV)の領域(図2-6(a))は、LAMBDA PHYSIK社 Xe-Cl:エキシマーレーザー(EMG53MSC) (発振波長0.308 μm) 励起の色素レーザー(FL2002) によるパルスレーザー光を用いた。パルス幅は約30nsである。レーザー色素としてはLAMBDA CHROME商標の下記の13種類の色素を使用した。

レーザー色素	発振波長(μm)
Rhodamine 6G (LC5900)	0.569~0.608
Rhodamine B (LC6100)	0.588~0.644
Rhodamine 101 (LC6400)	0.614~0.672
DCM (LC6500)	0.632~0.690
Rhodamine 700 (LC7000)	0.701~0.768
Pyridine 1 (LC7100)	0.670~0.760
Pyridine 2 (LC7300)	0.695~0.790
Pyridine 4 (LC7710)	0.744~0.812
Rhodamine 800 (LC8000)	0.776~0.823
Styryl 9 (LC8400)	0.810~0.875
Styryl 15 (LC8510)	0.856~0.918
Styryl 14 (LC9450)	0.904~0.992
Styryl 20 (LC9940)	0.970~1.036

波長1.05~1.36 μm (1.18~0.91eV)の領域(図2-6(b))では、Qスイッチ Nd:YAGレーザー(1.064 μm)を基本光源とし、このSHG結晶(KDP)による第二高調波(0.532 μm)を励起光源として色素レーザーを発振させる。次に、色素レーザー光を高圧の H_2 ガスを封入したラマンセルに入射させ、そこで発生した2ndストークス光 (ラマンシフト8310 cm^{-1})を石英プリズムによって他のレーザー光から分離することによ

り得た。パルス幅は約20nsである。レーザー色素は下記のものを使用した。各色素を用いた時の2ndストークス光の中心波長は以下の通りである。

レーザー色素	2ndストークス光 (中心波長)
Rhodamine 6G (LC5900)	1.05 μ m
Rhodamine6G + B	1.08 μ m
Rhodamine B (LC6100)	1.14 μ m
RhodamineB + 101	1.18 μ m
Rhodamine 101 (LC6400)	1.25 μ m
DCM (LC6500)	1.35 μ m

以上の装置は、理化学研究所レーザー科学研究グループ所有のレーザーシステムで、これを使用して測定を行なった。

波長1.5~2.2 μ m(0.82~0.56eV)の領域(図2-6(c))では、まず、SPECTRA PHYSIC社QスイッチNd:YAGレーザーを基本光源とし、このSHG結晶(KDP)による第二高調波を励起光源として色素レーザーを発振させる。次に、非線形光学結晶(LiNbO₃)によって色素レーザー光とNd:YAGレーザー光との差周波を発生させ、これによって得られたパルスレーザー光を使用した。パルス幅は約5.5nsである。レーザー色素は下記のものを使用した。各色素を用いた時の差周波光の中心波長は以下の通りである。

レーザー色素	差周波(mm)
DCM (LC6500)	1.50~1.80
Pyridine 1 (LC7100)	1.80~2.20

以上の装置は、NTT光エレクトロニクス研究所光非線形グループ所有のレーザーシステムで、これを使用して測定を行なった。

なお、この様に多数のレーザーシステムを使用して測定を行なったにも関わらず、第3章と第4章に示されている様に、得られた三次非線形感受率の測定結果は、各レーザーシステムによるレーザー光のビームの質には依らない、極めて再現性の良いものとなった。これは、以下詳述していく第三高調波発生法による三次非線形感受率の測定が、単一ビームによる測定であること、合成石英との比較測定であること、また、メーカーフリッジパターンの測定によって各測定点は10⁴発程度のパルス光を平均化して得た結果であること等による。

光学系

光学系の模式図を図2-7に示す。測定では、得られたレーザー光を試料に入射させて第三高調波を発生させ、発生した第三高調波を入射したレーザー光から分離し、これを光電子増倍管によって検出する。複素三次非線形感受率 $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = |\chi^{(3)}| \exp(i\phi)$ の絶対値 $|\chi^{(3)}|$ の測定では、 $|\chi^{(3)}|$ が既知の標準試料との比較測定を行なう。すなわち、標準試料と測定試料で、同一条件下で発生する第三高調波強度の比較によって $|\chi^{(3)}|$ を求める。標準試料としては、合成石英基板を用いた。以下で詳しく述べる様に、合成石英のコヒーレンス長(l_c)は、標準試料として用いた合成石英基板の板厚よりも短いため、測定ではこれを回転させて入射角を変化させ、第三高調波強度の角度スペクトル(メーカーフリッジパターン)の測定によりその振幅を求める必要がある。さらに、複素三次非線形感受率の位相 ϕ の測定に際しては、このメーカーフリッジパターンの測定、及びその解析が本質的に重要である。

そこで、試料を回転台の上にセットする。回転制御はステッピングモーターによって行なう。また、強い電場強度を得るためにレーザー光を焦点距離10cmの石英レンズで絞り、焦点を試料の回転中心に合わせる。実際の光軸方向の焦点の調整は、第三高調波強度をモニタとしてこれが最大になるようにレンズの位置を微調する。

コヒーレンス長よりも厚い非線形媒質による第三高調波強度は、次節で示す様に、 $|\chi^{(3)}|l_c^2$ に比例する。合成石英の $\chi^{(3)}l_c$ は、空気のそれとほとんど変わらない。このため、標準試料として合成石英を用いる場合、測定に際しては、空気による第三

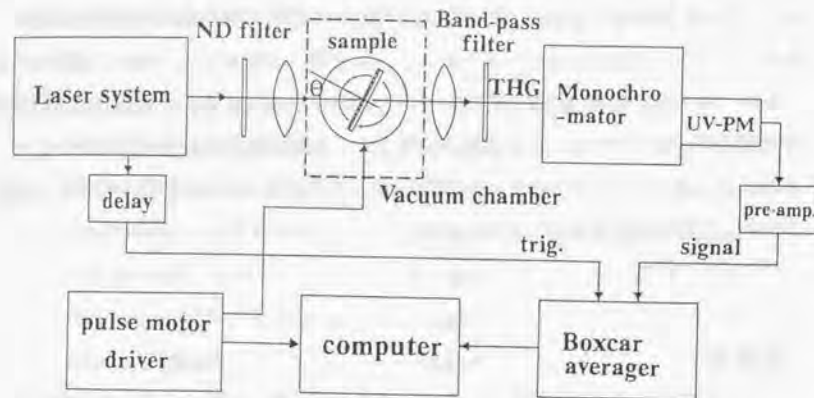


図2-7 第三高調波発生法による三次非線形感受率測定的光学系、及び測定系の模式図

高調波の影響を取り除く必要がある。特に、空気による第三高調波は、合成石英板の無い場合全く観測されないため、その影響を見落とす危険性があり厄介である。これは、非線形媒質中（今の場合空気）にレーザー光が集光すると、集光したガウシアンビームの各位置から発生する第三高調波電場は、焦点の前方と後方で互いに打ち消し合う位相成分を持ち、最終的には全体として打ち消しあうようになるからである[68]。空气中に合成石英板が存在すると、空気からの第三高調波は全体として打ち消し合わなくなり、合成石英からの第三高調波と干渉してこれを弱める方向に働く。この様に合成石英の第三高調波を空气中で測定する場合空気の影響が現われるが、特に、今回の測定のように、非常に広い波長範囲にわたる三次非線形感受率の波長分散の測定を行う場合には、合成石英の $\chi^{(3)}$ 値の比較的大きな波長分散（特にコヒーレンス長 l_c ）のために、波長によって空気の影響の大きさが異なってくる。すなわち、合成石英のコヒーレンス長の短い短波長側ほど空気の影響は大きくなっていく。このため、空气中で三次非線形感受率測定を測定することは、その絶対値の大きさのみならず、スペク

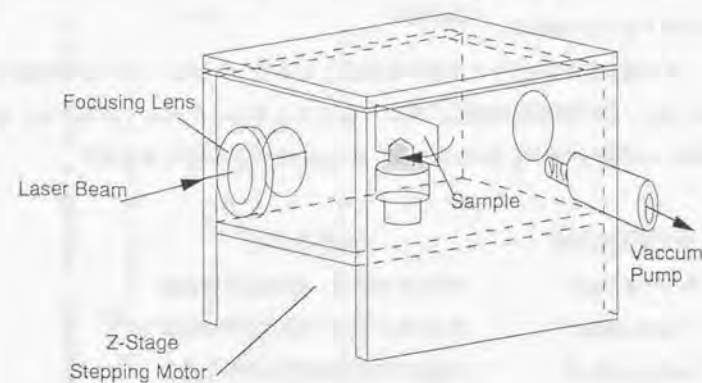


図2-8 第三高調波発生の測定に用いた真空セルの模式図

トル形状にも信頼が置けなくなる可能性がある。このような問題を避けるために、自作の真空セル(図2-8)を用意して、測定は全て試料をこの中に入れて真空中で行った。

次に、第三高調波を検出する方法について述べる。入射光電場によって誘起された非線形分極の等位相面は入射光の等位相面と一致するから、非線形分極によって駆動される第三高調波は、フレネルの原理により入射光と同一方向に進む。このために、第三高調波の検出では、非常に強いレーザー光のなかにまざった弱い第三高調波を取り出す必要がある。そこで、回折格子型の分光器と以下のようなフィルターを組み合わせて、第三高調波光をレーザー光から分離した。

第三高調波波長域	使用したフィルター
0.19~0.30 μm	CORION社紫外バンドパスフィルター各種
0.30~0.40 μm	紫外透過色ガラスフィルター(U330)
0.40~0.70 μm	熱線吸収色ガラスフィルター(HA30)

分光器としては、25cm、或は10cmの回折格子型分光器を用いた。試料の回転によって第三高調波光の光路は若干ずれるため、光路を十分広くしておくためにスリット幅は十分広げておく(4mm)。

第三高調波を検出する光電子増倍管としては、入射レーザー光の波長の光には感度がなく、第三高調波の波長の光には感度のあるものを選んで使用した。各波長域で使用した光電子増倍管(浜松ホトニクス社製)は以下の通りである。

第三高調波波長	光電子増倍管
0.19~0.30 μm	R166サイドオン型光電子増倍管
0.30~0.50 μm	R106サイドオン型光電子増倍管
0.60~0.70 μm	R928サイドオン型光電子増倍管

さて、測定試料の三次非線形感受率決定のための、測定試料と標準試料の第三高調波強度の比較の手順について簡単に述べよう。まず、比較を行う前に、標準試料及び、測定試料からの第三高調波強度が、入射レーザー光強度の三乗に依存する事を確かめておく。図2-9は、標準試料である合成石英、及び試料として用いたポリジヘキシルシラン(PDHS)からの第三高調波強度の、入射レーザー光強度に対する依存性の測定例である。ここで、入射レーザー光強度は、透過率が正確に測定されているNeutral Densityフィルターによって調節した。さて、実際の比較測定では、測定試料、及び標準試料両者からの第三高調波強度がほぼ同一になるように、それぞれに入射させるレーザー光強度を調節する。第三高調波強度は入射レーザー光強度の三乗に依存するから、この三乗依存性で外挿することによって、同一の入射レーザー光条件下での、測定試料と標準試料それぞれからの第三高調波強度を知る事が出来る。

この様に、第三高調波強度が一定となるように入射レーザー光強度の方を調節して測定を行なったのは以下の様な理由による。まず、それぞれの試料から発生する第三高調波強度をほぼ同一にする事によって、線形性の良い測定を行う事が出来る(光電子増倍管を含む測定系では、第三高調波強度に対するダイナミックレンジ、す

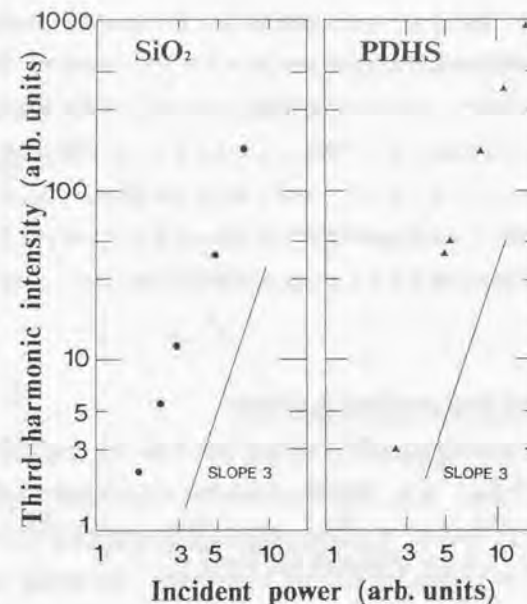


図2-9 第三高調波強度の、入射レーザー光強度依存性

なわち、第三高調波強度に対して線形な応答として得られる信号強度のレンジは2桁程度)。さらにもう一つの利点としては、レーザー光照射による劣化が起こり易い試料を測定する場合でも、試料に入射させるレーザー光強度を十分に弱くして測定する事が出来る。この場合、試料からの第三高調波強度が測定系の検出限界まで入射レーザー光強度を弱くした測定が可能である。

測定系

測定系の模式図を図2-7(p46)に示す。まず、光電子増倍管の出力を高速アンプによって増幅する。次に、増幅した信号をボックスカー積分器で積分する。ボック

スカー積分器は、色素レーザー光を受けたPINフォトダイオードの出力によってトリガーをかける。トリガー後のボックスカー積分器の信号取り込み時間に同期させるために、高速アンプで増幅後の信号を適当な長さ(数十メートル)の同軸ケーブルで遅延させる。ボックスカーの出力はデジタル電圧測定器で読み込む。得られた信号強度は、試料へのレーザー光の入射角度に対する関数としてコンピュータで取り込む。試料の回転は、自作のステッピングモーターコントローラによって制御し、コンピュータと連動させた。また、高速アンプ増幅後の信号をデジタルストレージオシロスコープで実時間モニタし、信号出力を適宜チェックしながら測定を行なった。

複素三次非線形感受率の絶対値の評価法

三次非線形感受率の標準試料としては合成石英を用いた。合成石英は紫外域波長0.18 μm まで透明であり、また、屈折率の波長分散スペクトルが非常に高精度($\pm 3 \times 10^{-5}$)で測定されているので、三次非線形感受率測定の標準試料として非常に都合がよい。合成石英の三次非線形感受率に対する絶対測定は、基本波波長1.907 μm でなされており、 $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = 3.90 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ (cgs-esu単位系では $2.79 \times 10^{-14} \text{ esu}$) という値が報告されている。この値を非線形感受率に対するミラー則、(2-11)式によって、屈折率の波長分散スペクトルを用いて外挿し、測定域の各波長における合成石英の三次非線形感受率を求めた。また、コヒーレンス長 l_c に関しても、屈折率の波長分散スペクトルから第三高調波発生に関するコヒーレンス長の表式(2-12)式を用いて求めた(補遺1)。

$$\delta = \frac{\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)}{\{\chi^{(1)}(\omega)\}^3 \chi^{(1)}(3\omega)} = \frac{\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)}{n_\omega^6 n_{3\omega}^2} = \text{const.} \quad (2-11).$$

$$l_c = \frac{\lambda}{6|n_{3\omega} - n_\omega|} \quad (2-12).$$

ここで、 n_ω 、及び $n_{3\omega}$ は基本波波長、及び第三高調波波長における合成石英の屈折率

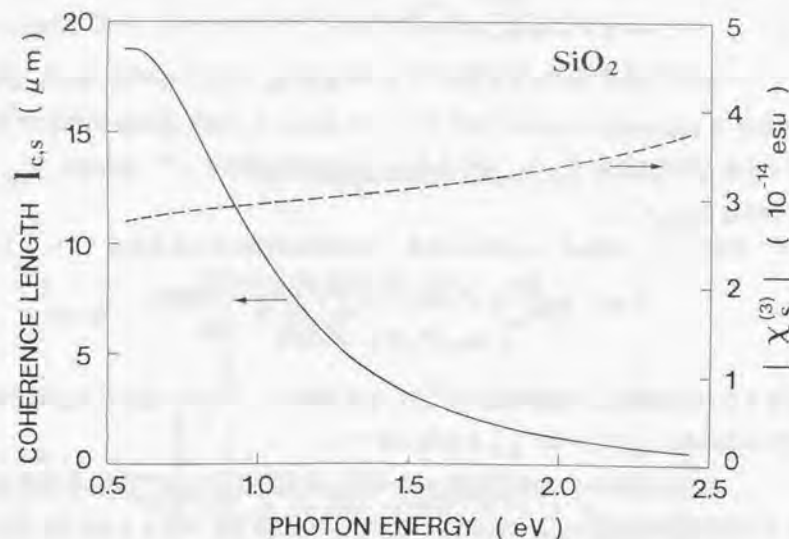


図2-10 第三高調波発生に関する、合成石英の三次非線形感受率、及び、コヒーレンス長の計算値

である。この結果得られた合成石英の、第三高調波発生に関する三次非線形感受率、及び、コヒーレンス長の計算値を図2-10に示す。

さて、合成石英を標準試料として薄膜試料の複素三次非線形感受率の絶対値を評価する方法について検討しよう。まず、合成石英板の様に板厚がコヒーレンス長よりも十分に厚い試料からの第三高調波を考える。角周波数 ω 、電場振幅 E_ω のレーザー光が入射した時、三次非線形感受率 $\chi_s^{(3)}$ 、板厚 d 、屈折率 $n_{3\omega}$ 、コヒーレンス長 $l_{c,s}$ の合成石英板から発生する第三高調波電場 $E_{3\omega}$ は、光速を c として次式で与えられる(補遺1)。

$$E_{3\omega,s} = \frac{3\omega}{2\pi n_{3\omega,s} c} \chi_s^{(3)} E_\omega^3 \cdot l_{c,s} \left\{ 1 - \exp(-i\pi d_s / l_{c,s}) \right\} \quad (2-13).$$

次に、コヒーレンス長 l_c (ポリシランの場合～数μm) よりも十分に薄い薄膜試料(膜厚～0.15μm程度)からの第三高調波について考えよう。膜厚 d_f の薄膜試料から発生する第三高調波電場 $E_{3\omega,f}$ は、試料の複素三次非線形感受率を $\chi^{(3)}$ 、屈折率を $n_{3\omega}$ 、吸収係数を $\alpha_{3\omega}$ として、

$$E_{3\omega,f} = \frac{3\omega}{2\pi n_{3\omega,f} c} \chi^{(3)} E_\omega^3 \cdot \frac{1 - \exp(-\alpha_{3\omega,f} d_f / 2)}{\alpha_{3\omega,f} d_f / 2} \cdot i\pi d_f \quad (2-14).$$

与えられる(補遺1)。薄膜試料としては、標準試料として用いた合成石英と同じ材質の石英基板上にスピンコートしたものを用いた。

絶対値測定は、〈合成石英板〉からの第三高調波強度 $I_{3\omega,s}$ と〈試料+石英基板〉からの第三高調波強度 $I_{3\omega}$ との比較により行なう。コヒーレンス長よりも十分に厚い板厚の〈合成石英板〉からの第三高調波強度は(2-13)式より、

$$I_{3\omega,s} \propto |E_{3\omega,s}|^2 \propto (\chi_s^{(3)} \cdot 2l_{c,s})^2 \cdot \sin^2(\pi d_s / 2l_{c,s}) \quad (2-15).$$

与えられる。式からわかる様に、 d_s によって $I_{3\omega,s}$ は変化する。

この様な試料に対しては、 d_s を測定せずに、合成石英板内での光路長 d_s を変化させながら $I_{3\omega,s}$ を測定するという方法が通常行なわれる(メーカーフリッジパターンの測定)。このために、入射光に対して試料を回転させて実効的な光路長 d_s を変化させ、第三高調波強度を測定した。一例として図2-11下に、基本波光子エネルギー 2.05eV(0.605μm)における、〈合成石英板〉による第三高調波強度の角度依存性の測定結果を示す。この様に、試料回転に伴って光路長 d_s が変化し、(2-15)式による振動パターン(メーカーフリッジパターン)が観測されている。測定では、第三高調波強度の最大値を外挿して、入射角度0度における第三高調波強度の最大値 I_s を読み取る。

次に、〈試料+石英基板〉からの第三高調波について考える。絶対値測定では、

膜厚が比較的厚い試料を用いて測定を行なった。図2-11上は、試料がポリジヘキシルシランの場合の〈試料+石英基板〉による第三高調波強度 $I_{3\omega}$ の測定結果である。この様に、〈試料+石英基板〉では、〈合成石英板〉で見られたような振動パターンは観測されない。これは、試料からの第三高調波電場が基板からの第三高調波電場よりも十分に大きく、 $I_{3\omega}$ は

$$I_{3\omega} \propto |E_{3\omega,s} + E_{3\omega,f}|^2 \approx |E_{3\omega,f}|^2 \quad (2-16).$$

となつて、合成石英からの第三高調波が、基板からの第三高調波に比べて無視できる

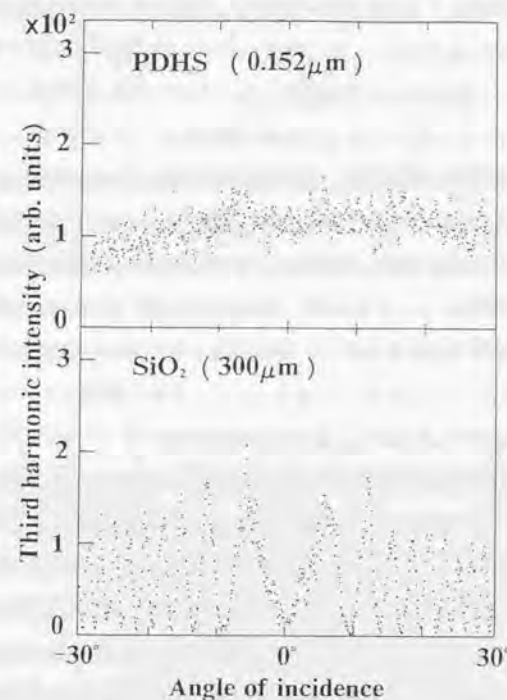


図2-11 基本波光子エネルギー2.05eV(0.605μm)における
第三高調波強度の入射角度依存性

(a). 合成石英(板厚300μm) (b). ポリジヘキシルシラン(膜厚0.152μm)

様になるからである(試料のコヒーレンス長は試料の厚さよりも十分長く、これによる振動パターンは観測されない)。実際の測定では、入射角度0度付近にのみ、しばしば振動構造が見られるが、これは、入射レーザー光の試料内での多重反射によるもので、この時には、入射角度0度以外の第三高調波強度から、入射角度0度における第三高調波強度を外挿する事によって、入射角度0度における第三高調波強度 I_f を求める。

試料の複素三次非線形感受率の絶対値 $|\chi^{(3)}|$ の評価は、(2-13)~(2-16)式から、

$$|\chi^{(3)}| = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{I_f}{I_s}} \frac{\chi_s^{(3)} l_{c,s}}{d_f} \frac{\alpha_{3\omega,f} d_f / 2}{1 - \exp(-\alpha_{3\omega,f} d_f / 2)} \quad (2-17)$$

によって決定される。ここで、簡単のために、近似として試料と石英基板の屈折率は等しいとした。

上述の測定は、測定試料、及び合成石英板からの第三高調波それぞれからの強度の比較であるため、絶対値の情報のみが得られる。しかし、膜厚 d_f を薄くして、試料の第三高調波電場を弱め、石英基板からの第三高調波電場を積極的に利用して両者の干渉効果を利用することにより、複素三次非線形感受率の位相 ϕ ($\chi^{(3)} = |\chi^{(3)}| \exp(i\phi)$)の情報を得ることが出来る。次節では、この位相の測定法について述べる。

複素三次非線形感受率の位相の評価法

測定試料の膜厚 d_f を十分に薄くしていくと、〈試料+石英基板〉からの第三高調波では、石英基板による第三高調波の寄与が無視できなくなり、そのメーカーフリッジパターンに、〈合成石英板〉による第三高調波の場合と同様な振動パターンが観測されるようになる。この振動パターンは、石英基板による第三高調波電場と試料による第三高調波電場との間の干渉効果のために見られたものであり、石英基板のみによる第三高調波のメーカーフリッジパターンとは異なる振舞を示す。特に、その振舞は、試料による第三高調波電場の位相、すなわち複素三次非線形感受率の位相 ϕ ($\chi^{(3)} = |\chi^{(3)}| \exp(i\phi)$) に大きく依存するから、このメーカーフリッジパターンを解析する事によ

て複素三次非線形感受率の位相 ϕ を求めることが出来る。実際の位相解析では、この〈試料+石英基板〉によるメーカーフリッジパターンと、試料を取り去った後の〈石英基板〉のみによるメーカーフリッジパターンの両者を比較する事が必要である。

まず、実例として、図2-12に、種々の入射レーザー光波長(光子エネルギー(a)0.59eV、(b)0.65eV、(c)0.82eV、(d)1.17eV)で行った、〈試料+石英基板〉の第三高調波によるメーカーフリッジパターンを示す。これは、ポリジアセチレン(PDA)の超薄膜(膜厚0.0025~0.01 μm)試料について測定を行った結果である。各図で、〈石英基板上のPDA薄膜〉によるメーカーフリッジパターンを図上に、基板上からPDA薄膜をアセトンを含ませた綿棒で拭き取った後に測定した、〈石英基板〉のみによるメーカーフリッジパターンを図下にそれぞれ示した。各波長において測定したこれらメーカーフリッジパターンの比較から、〈石英基板〉のみによるメーカーフリッジパターンにおいて極小を与える入射光角度と、〈石英基板上のPDA薄膜〉によるそれとの間の関係が、各波長で大きく変化しているという事が分かる。この極小を与える入射光角度 θ_{\min} の振舞は複素三次非線形感受率の位相 ϕ によって決まるので、本研究ではこれを位相導出のための特徴的なパラメータとして用いた。図2-13には、試料の複素三次非線形感受率の位相が0、 $\pi/2$ 、 π 、 $3\pi/2$ (rad)の場合のメーカーフリッジパターンの、計算機によるシュミレーション結果を示す。これら計算は、(2-13)、(2-14)式を用い、また、真空-石英界面での入射レーザー光の透過率を考慮して得たものである。

図2-12と、図2-13の比較、特に θ_{\min} の比較から、図2-12の(a)、(b)、(c)、(d)のメーカーフリッジパターンは、それぞれ図2-13の0、 $\pi/2$ 、 π 、 $3\pi/2$ の位相にほぼ対応している事がわかる。以下では、メーカーフリッジパターンにおいて極小を与える入射光角度 θ_{\min} を主なパラメータとした、簡便な複素三次非線形感受率の位相解析法について述べる。位相導出のためのメーカーフリッジパターン解析法については、これまで、測定結果を計算によってフィッティングする方法が行われていたが、本研究では、位相の広い波長範囲にわたる測定による数多くのメーカーフリッジパターンの解析のために、ここに述べる簡便な解析方法を導出して位相の評価を行った。

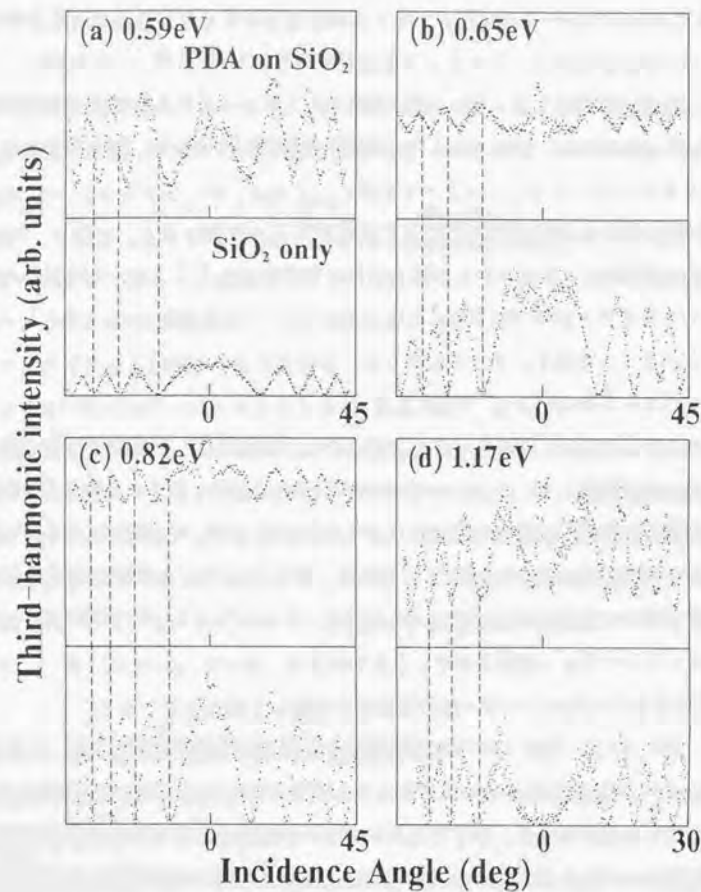


図2-12 種々の入射レーザー光波長(光子エネルギー(a)0.59eV、(b)0.65eV、(c)0.82eV、(d)1.17eV)で測定した、〈試料+石英基板〉、及び〈石英基板〉によるメーカーフリンジパターン。図はPDA超薄膜についてのもの。

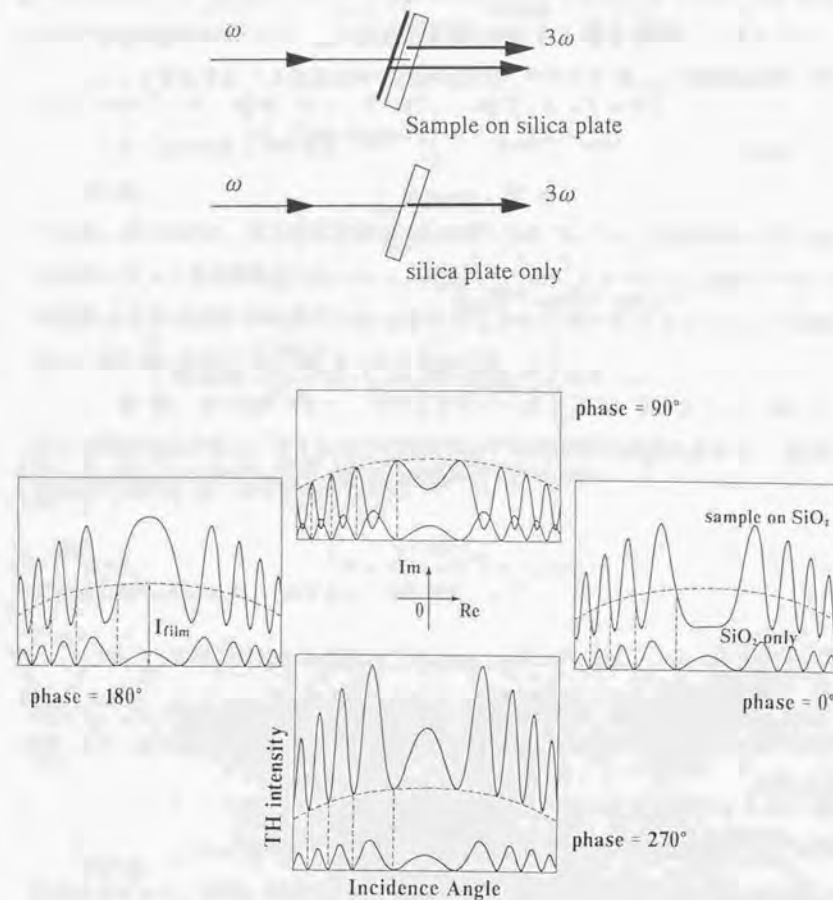


図2-13 〈試料+石英基板〉、及び〈石英基板〉からの第三高調波電場の概念図と、試料の複素三次非線形感受率の位相が、 0 、 $\pi/2$ 、 π 、 $3\pi/2$ (rad) の場合のメーカーフリンジパターンのシュミレーション結果

メーカーフリッジパターンにおいて極小を与える入射光角度 θ_{\min} について、
 〈石英基板〉のみの場合と、〈試料+石英基板〉の場合についてそれぞれ求めよう。まず、
 石英基板、及び、試料による第三高調波電場はそれぞれ、(2-13)、(2-14)式(p52)で与
 えられるから、〈石英基板〉による第三高調波強度 $I_{3\omega,s}$ 、及び〈試料+石英基板〉による
 第三高調波強度 $I_{3\omega,f+s}$ はそれぞれ、石英基板内での光路長を l 、 A を定数として、

$$\begin{aligned} I_{3\omega,s} &\propto |E_{3\omega,s}|^2 = A \cdot \left| 1 - \exp(-i\pi l/l_{c,s}) \right|^2 \\ &= A \cdot 2(1 - \cos \pi l/l_{c,s}) \end{aligned} \quad (2-18).$$

$$\begin{aligned} I_{3\omega,f+s} &\propto |E_{3\omega,s} + E_{3\omega,f}|^2 \\ &= A \cdot \left| 1 - \exp(-i\pi d_s/l_{c,s}) + i\pi \frac{|\chi^{(3)}|d_f}{\chi_s^{(3)}l_{c,s}} \exp(i\phi) \right|^2 \\ &= (\text{const.}) + (2\pi B \cos \phi) \sin \left(\pi \frac{d_s}{l_{c,s}} \right) + (2\pi B \sin \phi - 2) \cos \left(\pi \frac{d_s}{l_{c,s}} \right) \\ &= (\text{const.}) + C \sin \left(\pi \frac{d_s}{l_{c,s}} + \Psi \right) \end{aligned} \quad (2-19).$$

で与えられる。ここで簡単のために、試料内での光路長は試料の膜厚 d_f に等しく、ま
 た、石英基板と試料の第三高調波波長における屈折率も等しいとした。さらに、位相
 測定に用いる試料の吸収強度は実際には十分小さいので、(2-19)式において B 、 C は
 それぞれ、

$$B = \frac{|\chi^{(3)}|d_f}{\chi_s^{(3)}l_{c,s}} = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{I_f}{I_s}} \quad (2-20).$$

$$C = 2\sqrt{1 - 2\pi B \sin \phi + \pi^2 B^2} \quad (2-21).$$

であり、 Ψ は、 $0 \leq \phi < \pi/2$ 、及び $3\pi/2 < \phi \leq 2\pi$ の時、

$$\tan \Psi = \tan \phi - \frac{1}{\pi B \cos \phi} = \tan \phi - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{I_s}{I_f}} \frac{1}{\cos \phi} \quad (2-22).$$

$\pi/2 < \phi < 3\pi/2$ の時

$$\tan(\Psi - \pi) = \tan \phi - \frac{1}{\pi B \cos \phi} = \tan \phi - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{I_s}{I_f}} \frac{1}{\cos \phi} \quad (2-23).$$

また、 $\phi = \pi/2$ の時、 $\pi B \geq 1$ なら $\Psi = \pi/2$ 、 $\pi B \leq 1$ なら $\Psi = -\pi/2$ 、

$$\phi = 3\pi/2 \text{ の時、} \Psi = -\pi/2 \quad (2-24).$$

である。(2-19)式の、第三高調波電場の和の取り方については、試料がレーザー光の
 入射側にあつてその膜厚がコヒーレンス長よりも十分に小さい場合、入射レーザー光
 は試料と石英基板に等位相で入射し始めるとみなす事が出来るから、(2-13)式と
 (2-14)式の和を位相をずらさずそのまま取れば良い。

(2-18)、(2-19)式により、それぞれのメーカーフリッジパターンにおいて、
 第三高調波強度が極小になるための石英基板内での光路長 l の条件が求まる。〈石英基
 板〉のみの場合には、 m を整数として、

$$l = 2m \cdot l_{c,s} \quad (2-25).$$

また、〈試料+石英基板〉の場合には、 k を整数として、

$$l = (2k - 1/2 - \Phi/\pi) \cdot l_{c,s} \quad (2-26).$$

である。ここで、石英基板内での光路長 l は、入射光角度 θ 、石英基板の板厚 d_s を用い
 て、

$$l = \frac{nd_s}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \quad (2-27).$$

と表されるから、結局、〈石英基板〉のみの時に、その第三高調波強度が極小となるよ
 うなレーザー光の入射角度 $\theta_{\min,s}$ は、

$$\sin \theta_{\min,s} = n \sqrt{1 - \left(\frac{d_s}{2ml_{c,s}} \right)^2} \quad (2-28).$$

〈試料+石英基板〉による第三高調波強度が極小となるようなレーザー光の入射角度 $\theta_{\min, s+f}$ は、

$$\sin \theta_{\min, s+f} = n \sqrt{1 - \left\{ \frac{d_s}{(2k - 1/2 - \Psi/\pi) l_{c,s}} \right\}^2} \quad (2-29)$$

と表される。

では、実際の位相測定、及び解析の手順について述べよう。まず、測定では、各波長において、ポリシラン薄膜からの第三高調波強度と、合成石英基板からの第三高調波強度が同程度になるように、適当な膜厚のポリシラン薄膜を石英基板上に作製する。適当な膜厚の条件は、(2-20)式から、

$$d_f \sim \frac{2}{\pi} \frac{\chi_s^{(3)} l_{c,s}}{|\chi^{(3)}|} \quad (2-30)$$

であり、絶対値測定の結果、及び図2-10(p51)を用いて決定する。次に、この様な薄膜試料に対してメーカーフリンジパターンの測定を行う。測定後、試料の位置をずらさない様に注意しながら、ポリシラン薄膜をヘキサンを含ませた綿棒などでふき取り、ふき取った後の石英基板のメーカーフリンジパターンを測定する。この様にして、同一の板厚 d_s の石英基板上に、試料がある場合と試料がない場合のメーカーフリンジパターンが得られる。

得られたメーカーフリンジパターンの解析は以下の様に行った。まず、試料のない〈石英基板〉のメーカーフリンジパターンから、その極小を与える入射光角度 $\theta_{\min, s}$ を全て読み取り、また、第三高調波強度 I_s を読み取っておく。(2-28)式から、これら全ての $\theta_{\min, s}$ を満たす様な $d_s/l_{c,s}$ をフィッティングにより求める。次に、〈試料+石英基板〉のメーカーフリンジパターンから、その極小を与える入射光角度 $\theta_{\min, s+f}$ を全て読み取り、また、試料のみによる第三高調波強度 I_f を読み取る。後者は、図2-13に示した様に、(2-18)式の石英基板の第三高調波電場が0となる $\theta_{\min, s}$ における、〈試料

+石英基板〉の第三高調波強度の、入射角度0度における外挿値である。これにより、 I_f/I_s を求め、この値と先に求めた $d_s/l_{c,s}$ を(2-22)式、(2-23)式、あるいは(2-24)式、及び(2-29)式に代入して、これらを用いた $\theta_{\min, s+f}$ のフィッティングにより、複素三次非線形感受率の位相 ϕ が求まる。

上述の位相解析では、 I_f/I_s によって絶対値を決定する事を諦めれば、膜厚の情報は全く必要で無くなる。このため、測定誤差の生じやすい膜厚測定を全く気にせずに、ポリシラン薄膜の膜厚を自由にコントロールし、位相決定に最も適した膜厚の薄膜を用いて測定を行う事が出来る。これによって、膜厚測定による測定誤差のない高い精度の位相測定が可能となる。

補足

最後に、補遺1、及びここで導出した関係式の近似的程度について述べ、上記評価法の妥当性について少々検討しておく。ここでの取扱いは、試料と石英基板との間の第三高調波の多重反射の効果を全く無視した近似である。この効果を考慮したより厳密な取扱もなされている[60]が、この表式を用いるためには試料の線形屈折率の波長分散スペクトルを広い範囲で正確に測定する必要がある。しかし、これが意外に困難である。これは、試料内部からの高調波発生を測定する場合と違い、屈折率の測定では試料表面での光反射を用いるため、測定が試料の表面状態にかなり左右されてしまうからである。そこで、ここでは、測定誤差を生じ易い屈折率の情報をあえて無視した簡便な上記表式を用いて全ての評価を行った。特に、試料として有機物質や珪素高分子を用いる場合、試料の屈折率と基板合成石英の屈折率にほとんど差がなく、また、試料は十分に薄いので[60]、上記の表式はかなり良い近似になっていると考えられる。

2-3. 二光子吸収スペクトルの測定法

第三高調波発生法によって測定した複素三次非線形感受率を解釈する上での相補的な非線形光学スペクトルとして、室温でポリシランの二光子吸収スペクトルを測定した。ポリシランの二光子吸収スペクトルは最初Thorne等により測定が行われたが[36]、これは、ポリシランの大きな発光効率を利用して、二光子励起に伴う発光の励起スペクトルを測定する事により行われた。ここでは、この二光子吸収スペクトルの測定方法について簡単に述べる。

1-2節で述べた様に、多くのポリシランは、紫外吸収帯のやや低エネルギー側に発光帯を持つ強いフォトルミネッセンスを示す(図1-11(p17))。このフォトルミネッセンスの励起は、紫外吸収帯付近の光子エネルギーを持つ光によってなされ、通常、発光帯よりも低い光子エネルギーの光では励起することが出来ない。しかし、発光帯よりも低い光子エネルギーを持つ光でも、強い光強度を持つレーザー光を試料に入射させると、同様な発光帯を持つフォトルミネッセンスが観測される様になる(図1-11)。これは、ポリシランが、強い電場強度を持つ光による二光子吸収によって、発光帯よりも高いエネルギーの励起状態に励起され、これが緩和して発光する様になるからである(図2-14)。二光子吸収スペクトルは、この二光子励起による発光がどの

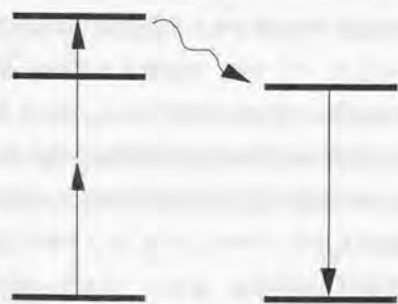


図2-14 二光子吸収後の発光の模式図

入射光エネルギーで最も起こりやすいか、すなわちその発光の励起スペクトルを測定する事によって得ることが出来る。ここでは、二光子吸収によって励起された励起状態が、励起エネルギーによらず、ある一定の確率で発光中心に緩和し発光すると仮定する。

実際の測定の模式図を図2-15に示す。光源としては、LAMBDA PHYSIK社 Xe-CI:エキシマーレーザー (EMG53MSC) (発振波長0.308 μ m) 励起の色素レーザー (FL2002) による、パルス幅約30nsのパルスレーザー光を用いた。レーザー色素としてはLAMBDA CHROME商標の下記の4種類の色素を使用した。

レーザー色素	発振波長(μ m)
Coumarin 307 (LC5000)	0.479~0.553
Coumarin 153 (LC5400)	0.522~0.600
Rhodamine 6G (LC5900)	0.569~0.608
Rhodamine B (LC6100)	0.588~0.644

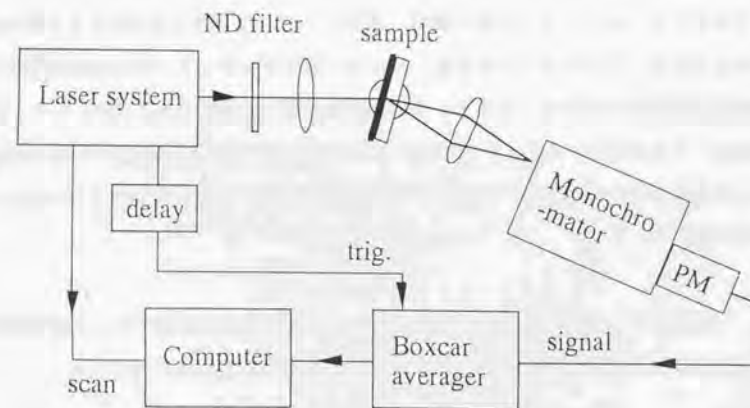


図2-15 二光子吸収スペクトル測定系の模式図

入射レーザー光の強度は、第三高調波発生の測定の時ほど強い光強度は必要ではなく、色素レーザーのプリアンプ光で十分であった。これは、2-1で述べた様に、二光子吸収の光学過程は、第三高調波発生の光学過程と同じ三次の非線形光学過程ではあるが、第三高調波発生では微小な非線形分極の絶対値の二乗に比例した第三高調波光強度を観測するのに対し、二光子吸収では非線形分極に比例した物理量(この場合発光)を観測するので、その分信号強度が大きくなるためである。

さて、光学系では、レーザー光をレンズで集光して試料に入射させ、試料からの発光を光電子増倍管によって検出する。第三高調波光とは異なり、発光した光はコヒーレントではなく各発光中心からランダムに放出されるので、指向性を持たない。このため、発光した光の検出は第三高調波光の検出に比べ簡単で、入射レーザー光の進む方向とは異なる適当な位置にレンズを置いて、発光した光を集めればよい。光電子増倍管としては、ポリシランの発光帯付近の波長の光に感度があり、入射レーザー光の波長付近の光には感度のない、R106サイドオン型光電子増倍管を用いた。また、入射レーザー光による散乱光をカットするため、25cm回折格子型の分光器と紫外透過色ガラスフィルター(U330)を組み合わせ用いた。

光電子増倍管の出力は、高速アンプによって増幅し、これをボックスカー積分器で積分する。ボックスカー積分器は、色素レーザー光を受けたPINフォトダイオードの出力によってトリガーをかける。トリガー後のボックスカー積分器の信号取り込み時間に同期させるため、高速アンプで増幅後の信号を適当な長さ(数十メートル)の同軸ケーブルで遅延させる。ボックスカーの出力はデジタル電圧測定器で読み込む。こうして得られた信号強度は、色素レーザーの波長駆動装置に連動させてコンピュータで取り込んだ。

測定では、信号強度の入射光強度に対する依存性を適宜調べた。二光子励起による発光強度 $L(\omega)$ は、(2-8)式(p39)に対応して入射光強度 $I(\omega)$ に対して、

$$L(\omega) \propto \overline{E \cdot dP_{NL}/dt} \propto \text{Im} \chi^{(3)}(-\omega; -\omega, \omega, \omega) I(\omega)^2 \quad (2-31).$$

の様に入射光強度 $I(\omega)$ の二乗に比例する。この二乗依存性を調べることによって、得られた信号が二光子吸収後の発光によるものかどうかを確かめることが出来る。

二光子吸収スペクトルは、(2-31)式により、 $L(\omega)/I(\omega)^2$ を計算することによって得られる。入射光強度 $I(\omega)$ としては、レーザー光の散乱光をPINフォトダイオードで受け、その出力を用いた。

第3章 オールトランス・ポリシランの 非線形光学スペクトル

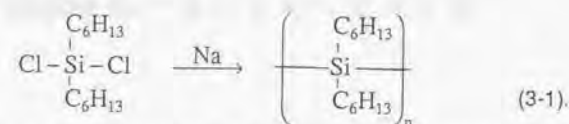
ーポリシランにおける一次元励起子準位構造

オールトランス構造の主鎖を有する最も代表的なシリコンポリマー・ポリジヘキシルシラン(PDHS)の複素三次非線形感受率・ $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ の絶対値及び位相スペクトルを広い光子エネルギー領域にわたって測定した。得られた非線形光学スペクトルには三つの共鳴構造が確認され、これらがそれぞれワニヤ的な励起子系列に属した励起子準位に対する多光子共鳴構造であると同定した。またタイトバインディングハミルトニアンに電子間の長距離クーロン相互作用を考慮した一次元励起子モデルによって、一光子、二光子吸収スペクトル、及び、この $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ スペクトル等の、線形・非線形光学スペクトルが見事に再現され、これらが一次元励起子系の線形・非線形光学応答として統一的に理解できることが示された。これにより、ポリシランにおけるワニヤ的な一次元励起子準位構造が明らかとなった。

3-1. 実験方法

試料作製法

ポリジヘキシルシラン(PDHS)は、側鎖としてヘキシル基(-C₆H₁₃)を持ち、オールトランス構造の主鎖を有する、最も代表的なシリコン高分子である。試料として用いたPDHSは、



の反応式に示した様に、ポリシラン前駆体である市販のジクロロヘキシルシランを金属ナトリウムを含む無水トルエン中で、Wurtz型縮合重合反応を起こさせて得られたものである。縮合反応の収率を上げるため、反応触媒として18-クラウン-6-エーテルを用いる。こうして得られたポリシラン高分子の分子量は、約 2.44×10^5 である。

PDHS薄膜は、スピンコーティング法によって得、さらに、適当なアニール処理により膜質の改善をほどこしたものを用いた。薄膜作製法は以下の通りである。まず、ポリシランをトルエン、あるいはヘプタン溶媒に数%濃度溶かす。得られた溶液をフォトレジストスピナー上に固定した合成石英基板上に展開し、石英基板を乗せた試料台を回転させることにより、均一な厚さのスピンコーティング薄膜が得られる。次に、アニール処理として330Kの乾燥器中で15分間加熱し、最後にデシケータ中で一晩放置する。後述する様に、アニール処理を施す事は結晶性のよいPDHS薄膜を得るために重要である。

試料の膜厚は、スピンコーティングに用いるポリシラン溶液の濃度を変える事により変化させる事が出来る。すなわち、高濃度の溶液を用いれば膜厚の厚い試料が得られ、逆に低濃度の溶液を用いると膜厚の薄い試料が得られる。試料の膜厚は、同濃度の溶液では、石英基板上に展開する溶液の量にほとんど依存しない。同一の溶液を用いてスピンコーティングした薄膜試料の膜厚はほぼ一定であり、これによって、ほぼ同じ膜厚を持った薄膜試料を何枚も得る事が可能となる。

以上の合成、及び薄膜化は工業技術院・物質工学研究所の橘浩昭博士によって行われたものであり、氏より薄膜の提供を得た。1-2で述べた様に、PDHSでは、平面オールトランス構造に主鎖構造が安定化するにあたって、側鎖の結晶化が本質的に重要である(p8)。このため、薄膜作製にあたっては、スピンコーティングによって得られた薄膜をアニールして秩序-無秩序相転移、すなわち側鎖の融解を起こし、次に極めてゆっくり徐冷する事によって側鎖の結晶化を促進させるという処理を行なう。さらに、注意深いアニール処理によって側鎖の結晶化のみならず、主鎖同士もある程度秩序化・結晶化し、そのX線回折パターンが観測される極めて高品質の薄膜が得られている[11]。こうして得られた薄膜は、アニール処理を施さない薄膜に比べ、非常に鋭い吸収構造を示す(図1-1 (p3))。本研究では、このような良質の薄膜を測定に用いた。これら試料作製法については文献[11]を参照。

非線形光学スペクトルの測定

非線形光学スペクトルの測定方法は2-2、及び2-3で述べた。ここでは、各測定で具体的に用いた試料の特性について、また、測定に当たって特に注意した点について述べる。

まず、PDHSの一光子吸収、及び、二光子吸収スペクトルの測定は、膜厚約0.15 μm のスピンコーティング薄膜を用いて行った。

次に、複素三次非線形感受率の絶対値の測定で用いた試料に関しては、基本波波長0.57 μm ~1.3 μm の領域では、全て同一のPDHS溶液を用いてスピンコーティングすることにより得られた、膜厚約0.15 μm の薄膜を用いた。この様に同一の厚さの薄膜試料を用いたのは、最も実験誤差の生じやすい膜厚測定によって、スペクトル形状に与えられる誤差を最小限にとどめるためである。しかし、基本波波長1.3 μm よりも長波長側の領域では、より高濃度の溶液から得られた膜厚の厚い(1 μm 程度)PDHS膜を用いた。これは、この領域では、基板として用いた合成石英による第三高調波の

強度(メーカーフリンジの振幅は $|\chi_s^{(3)}l_{cs}|^2$ に比例)が、約 $0.15\mu\text{m}$ の膜厚のPDHS薄膜による第三高調波の強度よりも大きくなって測定が困難となるためである。

測定では、強い強度のレーザー光入射による試料の劣化が起こらない様に十分な注意を払った。試料が劣化しているかどうかは、信号である第三高調波強度を用いてモニタした。すなわち、デジタルストレージオシロスコープで実時間モニタした第三高調波の信号強度が、レーザー光照射とともに減衰して行かないか、また、試料を回転軸方向(鉛直方向)に移動させて試料の未照射部分にレーザー光が入射した時に、第三高調波の信号強度が急激に増加しないか、等のチェックを行った。

特に、波長 $0.63\mu\text{m}$ 以下の領域では、二光子励起に伴う高分子鎖の切断が起こり始めるという報告があり、試料が劣化しているかどうかに関しては特に注意が必要である。実際、この領域では、第三高調波強度でモニタしていて、試料の劣化が非常に起こり易いという事が確かめられた。そこで、実際の測定では、測定感度を最大限にまで高め、試料に照射するレーザー光強度を、発生する第三高調波強度が測定可能なぎりぎりの弱さになるまで弱めて測定を行った。

絶対値評価の際に必要な薄膜の膜厚の値は、触針式の膜厚計、タリストープを用いて行った。ポリシラン薄膜の様に、それほど膜質が良くなく、また屈折率の正確な値が知られていない試料の正確な膜厚測定は、意外に難しい。タリストープ膜厚計での測定で、誤差がほぼ $\pm 5\%$ 程度の膜厚が得られた。この誤差の範囲内では、用いた試料の膜厚は全て同じであった。

次に、複素三次非線形感受率の位相測定に用いた試料に関しては、各波長で、PDHS薄膜試料からの第三高調波強度と、石英基板からの第三高調波強度が同程度になるように、PDHS薄膜の膜厚を適当に選んだ試料を用いた。2-2で述べた様に、位相測定では、絶対値を決定することを諦めれば膜厚の情報は必要では無くなるので、膜厚測定による誤差を全く気にせずにPDHS溶液の濃度を変え膜厚をコントロールし、位相測定に最も適した膜厚の薄膜を用いて測定を行うことが出来る。位相の決定に適した膜厚の条件は(2-30)式(p60)に示した。

さて、各レーザー光波長において、実際の位相測定を行うに当たり、特に注

意した点について述べよう。まず、位相測定に適した膜厚の値としては、合成石英からの第三高調波の強度は $|\chi_s^{(3)}l_{cs}|^2$ に比例するため、レーザー光の波長が短波長になるほど、薄い薄膜が適したものとなる(図2-10 (p51))。さらに、位相測定の際には、試料を測定する場合の第三高調波の強度自体も $|\chi_s^{(3)}l_{cs}|^2$ とそれほど変わらない値をとるため、例えば各波長で同じレーザー光強度を持つレーザー光を入射させた場合には、短波長側ほど第三高調波強度は相対的に弱くなっていく。このため、各波長における測定感度にもよるが、測定可能な第三高調波の信号強度を得るために必要な入射レーザー光の強度は、レーザー光の波長が短いほど大きくしなければならない。

前述した様に、短波長側、特に、 $0.63\mu\text{m}$ 以下の波長領域では、二光子励起による高分子鎖の切断が起こり易くなる。このため、入射レーザー光強度は小さい方が望ましいが、上述した理由から、入射レーザー光強度は短波長側ほど大きくする必要があるので、測定がより困難となってくる。実際、 $0.63\mu\text{m}$ 以下の波長領域における位相測定は、入射レーザー光による試料の劣化のために極めて困難であり、測定出来なかった。なお、測定は全て室温で行った。

3-2. 測定結果とその考察

測定結果

室温における一光子吸収スペクトル、及び二光子吸収スペクトルの測定結果を図3-1に示す。一光子吸収スペクトルには、3.30eV付近に、一光子許容・二光子禁制の励起準位による吸収構造が見られ、また、二光子吸収スペクトルには、4.19eV付近に、一光子禁制・二光子許容の励起準位による二光子吸収構造がみられている。

ポリ-ジ-ヘキシルシラン (PDHS)

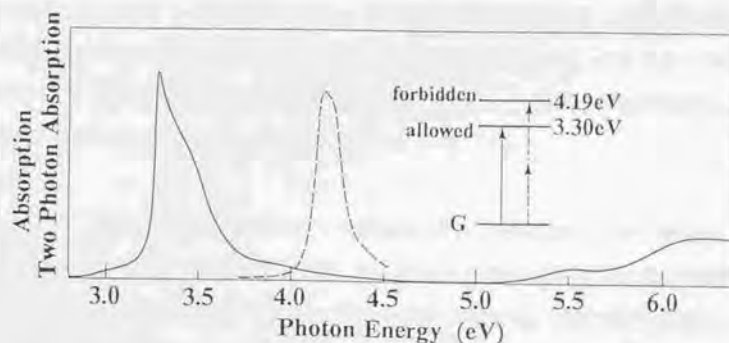
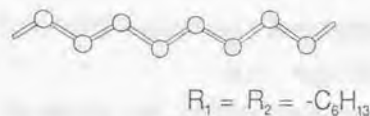


図3-1 ポリジヘキシルシラン(PDHS)の、一光子吸収スペクトル(実線)、及び二光子吸収スペクトル(破線)。測定は全て室温。右上は、これらのスペクトルから得られたエネルギー準位構造。

次に、複素三次非線形感受率 $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = |\chi^{(3)}| \exp(i\phi)$ の、絶対値 $|\chi^{(3)}|$ 及び位相 ϕ スペクトルの測定結果を図3-2に示す。

図3-2から分かる様に、絶対値スペクトル(図上)には、基本波である入射レーザー光の光子エネルギー約1.1eV付近に、最も大きなピーク構造が見られた。このピークを以後、第一ピークと呼ぶ。この光子エネルギー領域では、図下の位相スペクトルも0 radから π radへと急激な位相変化を起こし、絶対値スペクトルがピークを示す光子エネルギー付近で、位相がほぼ $\pi/2$ radの値をよぎっている。2-1 (p37)で述べた様に、多光子共鳴領域では複素三次非線形感受率の絶対値スペクトルにはピーク構造、位相スペクトルには急激な位相変化が現われるはずであり、第一ピークはこの位相測定からも多光子共鳴構造である事がはっきりと確認される。

この第一ピークの高エネルギー側には、入射光子エネルギー約1.5eV付近に、第一ピークの肩の様なピーク構造が見られている。このピークを第二ピークと呼ぶ。この光子エネルギー付近でも位相スペクトルは急激な変化を示しており、この第二ピークも、第一ピークと同様に多光子共鳴構造であることが確認される。

さらに、絶対値スペクトルのより高エネルギー側、光子エネルギー約2.1eV付近には、小さいが鋭いピーク構造が見られる。このピークを第三ピークと呼ぶ。この光子エネルギー付近では位相スペクトルの測定データは無いが、これは前節で述べた様に、この光子エネルギー領域で二光子励起による高分子鎖の切断が起こり易く、試料の劣化のために位相測定が成功しなかったからである。このため、絶対値スペクトルに見られたピーク構造が、多光子共鳴構造であるという強い傍証となる位相スペクトルの急激な変化を確認する事は出来ていない。

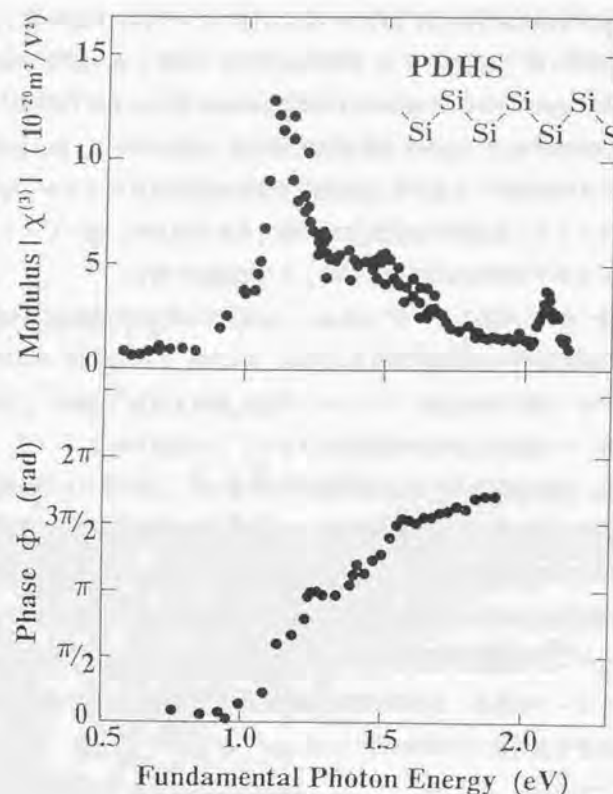


図3-2 ポリジヘキシルシラン(PDHS)の、複素三次非線形感受率・ $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = |\chi^{(3)}| \exp(i\phi)$ の、絶対値・ $|\chi^{(3)}|$ スペクトル(図上)、及び、位相・ ϕ スペクトル(図下)の測定結果。測定は全て室温。

複素三次非線形感受率スペクトルの各共鳴構造の同定

複素三次非線形感受率の絶対値スペクトルに現れた三つの共鳴構造、第一ピーク(1.1eV)、第二ピーク(1.5eV)、及び、第三ピーク(2.1eV)は、PDHSの光励起状態に対する多光子共鳴(二光子、あるいは三光子共鳴)構造であり、以下では、これら三つのピーク構造について、一光子吸収、二光子吸収スペクトル等との比較を行って、それぞれがPDHSの各励起準位への多光子共鳴構造に対応している事を示す。

図3-1に示した一光子吸収スペクトルには、3.30eV付近に一光子許容の励起子による強い励起子吸収構造が観測され、また、二光子吸収スペクトルには、4.19eV付近に一光子禁制・二光子許容の励起子による二光子吸収構造が観測されている。絶対値スペクトルに現れた第一ピークを与える光子エネルギー1.1eVは、一光子許容の励起子準位3.30eVの丁度三分の一に相当しており、このことから、第一ピークは一光子吸収に寄与する励起子準位に対する三光子共鳴構造であると推測される。また、第三ピークを与える光子エネルギー2.1eVは、一光子禁制・二光子許容の励起子準位4.19eVの丁度二分の一に相当していることから、第三ピークは二光子吸収に寄与する励起子準位に対する二光子共鳴構造であると推測される。

以上述べた共鳴構造の同定をよりはっきりと確認するために、図3-3に、先の絶対値スペクトル(図下)に、基本波光子エネルギーの三倍の光子エネルギー領域における一光子吸収スペクトル(図上)、及び、二倍の光子エネルギー領域における二光子吸収スペクトル(図中央)を比較のために加えたものを示す。図から分かる様に、絶対値スペクトルの第一ピークは三倍の光子エネルギー領域における一光子吸収スペクトルとエネルギー位置、また形状的にも良い一致がみられ、一光子吸収に寄与する励起子に対する三光子共鳴構造であるということを確認する事が出来る。また、第三ピークについても、二光子エネルギー領域における二光子吸収スペクトルと形状、エネルギー位置ともによく一致し、このことから、第三ピークが二光子吸収に寄与する一光子禁制・二光子許容励起子に対する二光子共鳴構造であるという事が確認される。

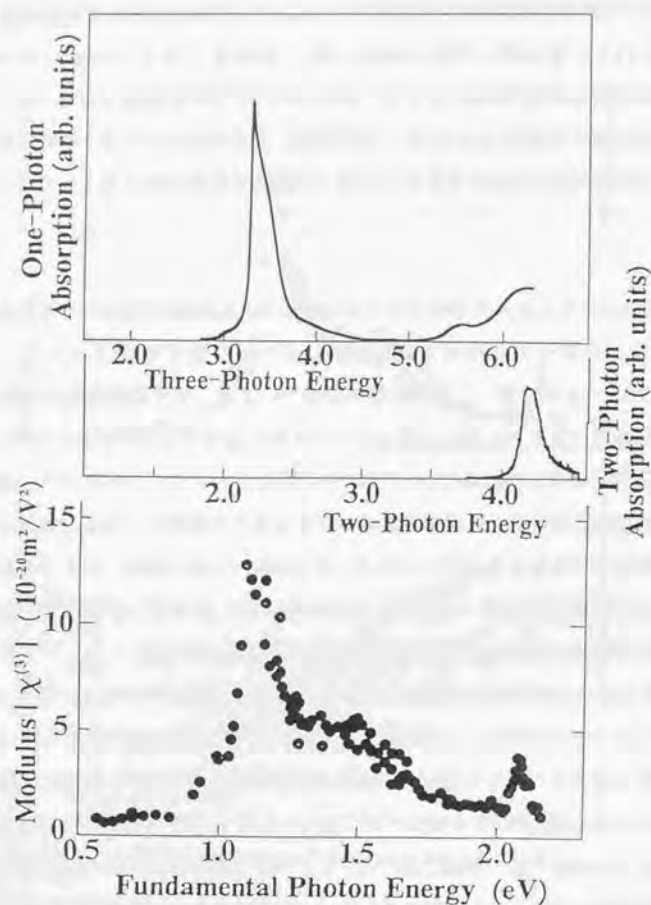


図3-3 ポリジヘキシルシラン(PDHS)の、複素三次非線形感受率の絶対値・ $|\chi^{(3)}|$ スペクトル(図下)に、基本波光子エネルギーの三倍のエネルギー領域における一光子吸収スペクトル(図上)、及び、二倍のエネルギー領域における二光子吸収スペクトル(図中央)を加えて示したものの。

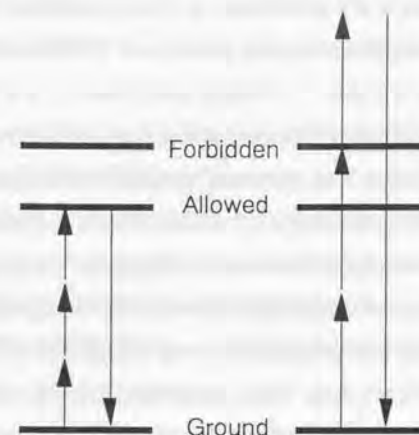


図3-4 第一ピーク、及び第三ピーク付近における多光子共鳴効果

図3-4には、以上から結論される第一ピーク、及び第三ピーク付近における第三高調波発生の非線形光学過程における多光子共鳴効果について示した。

さて、残りの1.5eV付近の第二ピークについて考えよう。このピークの同定に関しては、一光子吸収、二光子吸収スペクトルとの比較からは明かとはならない。すなわち、三倍の光子エネルギー領域における一光子吸収スペクトルには、第二ピークに対応した構造はなく、また、二倍の光子エネルギー領域における二光子吸収スペクトルには、これに対応した測定点が無い。この領域に二光子吸収スペクトルの測定点が無いのは、測定法から生じる本質的な問題であり、怠けていたわけではない。すなわち、PDHSの場合、発光帯のエネルギー準位は約3.25eVであり、その二分の一約1.6eVよりも低い光子エネルギーの光では、この発光帯に二光子励起する事が出来ないからである。

しかし、絶対値スペクトルの第二ピークが多光子共鳴構造であることは、この光子エネルギー付近で位相が急激な変化を示していることから明らかである。この第二ピークの起源としては次の二つの可能性が考えられる。まず第一は、4.5eV付近の一光子許容・二光子禁制準位への三光子共鳴構造という可能性であり、もう一つは、3.0eV付近の一光子禁制・二光子許容準位への二光子共鳴構造という可能性である(図3-5)。これら二つの可能性のどちらであるのかを確かめるためには、他の実験的な証拠や、この様な系の励起状態のエネルギー準位構造に対する理論的な予測が必要である。特に、前者、4.5eV付近に存在する一光子許容・二光子禁制の準位への三光子共鳴構造という可能性を考える場合には、一光子吸収スペクトルにそれに対応した一光子吸収構造が見られないため、何故、三次非線形感受率スペクトルでは共鳴構造として観測されるのに、一光子吸収スペクトルでは観測されないのか、という疑問に答える必要がある。

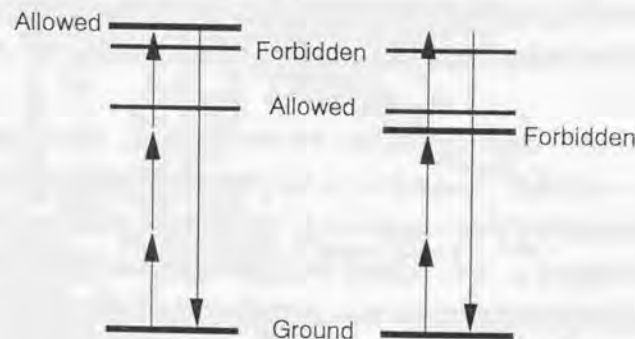


図3-5 第二ピークの起源の二つの可能性

結論から言うと、この第二ピークは次に挙げる二つの理由により、前述した二つの可能性のうちの前者、すなわち4.5eV付近に存在する一光子許容・二光子禁制の準位への三光子共鳴構造であると同定した。その理由とは次の様なものである。

1. 擬一次元半導体におけるワニヤ励起子系列をもとにした推測
2. もう一つの広義の非線形光学スペクトルである、電場変調スペクトルとの整合性

以下、ここに掲げた二つの理由について詳しく議論していくことにするが、その前に、この様な同定に関して関連の深い、 π -共役系高分子に対する研究の現状に言及しておく。

ここで観測された第二ピークに非常に類似した構造は、 π -共役系高分子であるポリジアセチレンやポリチオフェン(図2-4 (p39))においても観測されている[62,64-67]。この事実は、この様な共鳴構造が、同じ高分子の示す固有の性質として同様に解釈出来るという可能性を示唆している。Chollet等は、ポリジアセチレンにみられる類似の構造に対して後者の可能性、すなわち、一光子許容の励起子準位よりも低エネルギー側に位置する一光子禁制準位への二光子共鳴構造と解釈した[62]。この解釈は本論文での解釈と対立するので、彼らがこの様な解釈に至った経緯とその後の研究の現状について述べる。

Chollet等による解釈は、有限な長さのポリエン($R-(CH=CH)_n-R$)の励起状態について、主に量子化学の分野でなされて来た議論をもとにしたものである。有限な長さのポリエン、ジフェニルオクタテトラエン($n=4$, $R=-C_6H_5$)に対して、HudsonとKohlerは、高分解能吸収、発光スペクトルを測定し、その結果、一光子許容の 1B_u の対称性を持つ吸収端の低エネルギー側に、弱い吸収、及び発光構造が見られる事を示し、この構造が、発光寿命、及びその振動構造の解析から一光子禁制の 1A_g の対称性を持つ状態であると同定した[69-71]。この様な実験結果は、通常のヒュッケル法による分子軌道計算や、第一原理からの量子化学計算による結果に反するものである。

そこでSchultenとKarplusは、励起状態に対して二電子励起配置までも含めた配置間相互作用(CI: Configuration Interaction)を取り入れた計算を行なった。その結果、 1A_g の対称性を持つ励起状態は配置間相互作用によって大幅に低エネルギー化し、 1B_u の対称性を持つ励起状態よりもエネルギー的に低い最低励起状態となる事を示した[72]。この一光子禁制の最低一重項励起状態は、三重項励起が二つ重なった二電子励起の性格を色濃くもつ状態であり、有限な長さのポリエンでは、強い電子相関のために、この様な一光子禁制状態が最低励起状態になるものと考えられている[72-74]。

Chollet等は、上記の有限の長さのポリエンに対する議論を無限に長いポリマーにも拡張し、ポリジアセチレンの三次非線形感受率スペクトルを前述した立場で解釈した。しかし、有限な長さのポリエンに対する議論を、無限に長いポリマーにそのまま適用するにはやや無理があり[75]、またこの事を認めたとしても、二つの電子のスピンの反転した励起状態が、ポリマーの線形・非線形光学応答に重要な役割を演じるかどうかは議論の分かれる所である。実際ポリジアセチレンの電場変調スペクトルには、一光子許容の励起状態よりも低エネルギー側には、これと強い遷移双極子モーメントを持つ一光子禁制の励起状態は見られない[61]。また最近Dixit等は、拡張ハバードモデルによる理論計算を行なって多電子励起状態をも含めて励起状態の計算を行ったが、これによると、一光子許容の励起状態の低エネルギー側に一光子禁制の励起状態が多数現われるものの、この様な状態は、非線形感受率にほとんど寄与しないという結果を得た[76-77]。これらは、 π -共役系高分子に対する議論であるが、1-2で述べた様に、電子構造を取り扱う上での類似性から、 σ -共役系とも呼ばれるポリシランについても同様な議論が成立する(図1-6 (p13)) [34]。

さて、以下では、先に掲げた二つの理由について詳述し、ポリシランの複素三次非線形感受率にみられた第二ピークが、最低励起状態よりもエネルギー的に高い一光子許容の励起状態に対する三光子共鳴構造との同定が妥当であることを示す。ここで述べる議論は、 π -共役系高分子についても同様に成り立つと考えられる。

一次元ワニヤ励起子モデルによる考察

1-2で述べた様に、第一原理からの一電子バンド計算によると、ポリシランの最高占有価電子帯(HOVB)及び最低非占有伝導帯(LUCB)は、それぞれ、 σ -結合、及び σ^* -反結合軌道から形成され、 σ -結合が配列した主鎖方向に沿った波数ベクトルのみによるバンド分散のある一次元的なバンドである(p14)。ポリシランの最低光励起状態は、これらバンド間の電子励起に対応したものであり、電子状態の一次元性を反映して、光励起によって生じたLUCBの電子とHOVBの正孔が、一次元系における強いクーロン相互作用によって束縛された励起子状態であると考えられる。ここではLUCB、及びHOVBのバンド幅が十分に広がっているものとし、この様な場合の励起子状態を取り扱うモデルの第一歩として、励起子を有効質量近似の範囲内(ワニヤ励起子近似)で定性的に考えてみる。この時、電子と正孔の相対運動は、1-3で述べたLoudonによる一次元水素原子の問題に帰着される(p24)。

Loudonによる一次元水素原子の解から、ポリシランにおける一次元ワニヤ励起子の励起子包絡関数、すなわち、電子-正孔間の相対運動を表す波動関数は、図1-15 (p25)の様になると考えることが出来る。ここで、電子-正孔間に働くクーロンポテンシャルとしては、原点近傍でポテンシャルの大きさが適当にカットオフされた修正クーロンポテンシャルを考えている。これはポリシランとの対応では、電子-正孔が同一サイトにある励起に対しては電子-正孔間の束縛は三次元的であり、原点で特異点を持つ様な一次元クーロンポテンシャルによる連続体近似が適用出来ないということに対応している。この様な場合、最低励起状態の励起子包絡関数は、真のクーロンポテンシャル下で δ -関数であったものが、カットオフにより主鎖方向にある程度の広がりを持つ状態になる。さらに、真のクーロンポテンシャル下では縮退していた第二励起子と第三励起子状態は、修正クーロンポテンシャルのもとではその縮退が解け、エネルギー的に分裂する(図3-6)。図下は、修正クーロンポテンシャルとしてカスプ型の(1-5)式(p25)を考えた場合の、第二励起子、及び第三励起子の励起子包絡関数である[50]。この様に、第二励起子は原点に関して反対称、第三励起子は原点に関して対称的な励起子包絡関数を持つ。

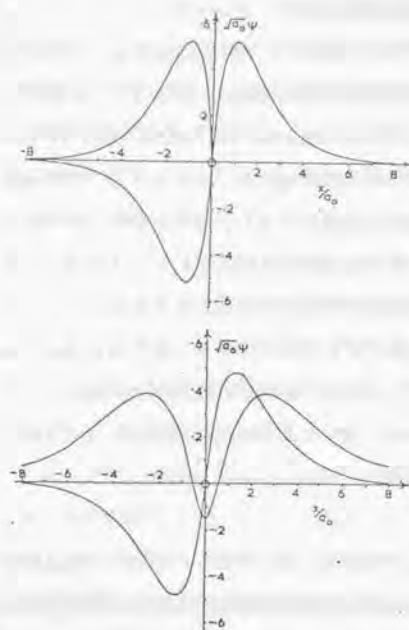


図3-6 一次元ワニヤ励起子モデルにおける第二励起子、及び第三励起子の励起子包絡関数。真のクーロンポテンシャル下では縮退していた(図上)これらの状態は、適当なカットオフにより縮退が解ける(図下) [50]。

以下の議論では、ここに述べた三つの励起子状態、原点に関して対称的な最低励起子(エネルギー E_1)、第二励起子(エネルギー E_2)、及び第三励起子(エネルギー E_3)の三つの励起子状態をポリシランの光励起状態と考えて、これら励起子系の線形・非線形光学応答について定性的に考察する。実際には、第三励起子よりも高エネルギー側に、より高次の励起子状態、及び、自由な電子-正孔対を生成する様な連続的な励起状態が存在すると考えられるが、ここでの議論では考えないことにする。

まず、一光子吸収に対応した線形光学応答について考えよう。基底状態から励起子状態への遷移強度は、励起子包絡関数の原点での振幅の二乗に比例する[48]。これにより、励起子包絡関数が真のクーロンポテンシャル下では δ -関数である様な最低励起子への遷移強度は非常に強くなることがわかる。また図3-6から、第二励起子

へは遷移が禁止されており、第三励起子への遷移は許容であるが、その遷移強度は最低励起子への遷移強度に比べて非常に弱くなることが分かる。すなわち、基底状態(0)から各励起子状態への遷移双極子モーメントをそれぞれ、 $\mu_{01} = \langle 0 | \mu | 1 \rangle$ (最低励起子: 1)、 μ_{02} (第二励起子: 2)、及び μ_{03} (第三励起子: 3)とすると、各励起子状態の励起子包絡関数における原点での振幅から、

$$\mu_{01}^2 \gg \mu_{03}^2, \quad \mu_{02}^2 = 0 \quad (3-2).$$

の関係が成立する。

(3-2)式をもとに、これら励起子系の示す一光子吸収スペクトルについて考えよう。(3-2)式によると、ここで考えている三つの励起子状態に限って言えば、一光子吸収スペクトルには、最低励起子の構造のみが顕著な吸収構造として現われることになる(p3)。 μ_{01} に対する(3-2)式のような関係は、一次元水素原子の波動関数を考えると、 μ_{03} だけではなく高次の励起子状態への遷移双極子モーメント $\mu_{0(2n+1)}$ についても同様に成り立つ。これによって、この最低励起子による支配的な一光子吸収構造が、ポリジヘキシルシランでみられた、図3-1の3.30eV付近のみに単調な構造を持つ一光子吸収スペクトルに対応していると考えることが出来る。

以上の定性的な議論から、擬一元半導体では、最低励起子への遷移強度が他の励起子への遷移強度に比べて桁違いに大きくなることが分かる。1-3で述べた理論によると、 μ_{01} に対する(3-2)式の関係は、自由な電子-正孔対を生成する励起状態への遷移双極子モーメントについても同様に成立する[51,54]。1-1でポリシランの吸収スペクトルに対して呈した疑問は、擬一元半導体におけるこの様な最低励起子の特異性に由来したものである。

次に非線形光学応答について考察する。非線形光学過程は多光子遷移の光学過程であり、ここでは一光子遷移禁制・二光子遷移許容の励起状態が本質的に重要である。特に、二光子吸収スペクトルでは、この様な励起状態による二光子吸収構造を検出する(図2-5 (p40))。今考えている三準位の励起子系で一光子遷移禁制・二光子遷移許容な励起状態となり得るのは、一光子許容な最低励起子、第三励起子とは原点に関する対称性が反対称的で、これらとの間に遷移双極子モーメントを持つ第二励起

子状態のみである。ポリジヘキシルシランでみられた、図3-1の4.19eV付近の二光子吸収構造はこの第二励起子による構造であると考えられる。

次に、第三高調波発生に関する三次非線形感受率スペクトルについて考えよう。そこでまず、今考えている三準位の励起子系において、第三高調波発生の四光子遷移(図2-1 (p37))の各遷移で、仮想的に経る励起状態((2-7)式(p36)の励起状態 n, m)について考えると、その励起状態の組み合わせとしては、

$$\begin{aligned} (a) & 0 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 1 \rightarrow 0, & (b) & 0 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 0, \\ (c) & 0 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1 \rightarrow 0, & (d) & 0 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 0 \end{aligned}$$

の四つの組み合わせが考えられる。次に(2-7)式をもとに、入射光子エネルギー E に対する測定可能な条件: $0 < E < E_1$ の範囲内での三次非線形感受率スペクトルを考える。上記の四つの可能な遷移の組み合わせに対して、(2-7)式のエネルギー分母が極小となるのは、

(1) 最低励起子に対する三光子共鳴: $E = E_1/3$ の時

(遷移の組み合わせとしては、三光子目に最低励起子を経る(a)及び(c))

(2) 第三励起子に対する三光子共鳴: $E = E_3/3$ の時

(遷移の組み合わせとしては、三光子目に第三励起子を経る(b)及び(d))、

(3) 第二励起子に対する二光子共鳴: $E = E_2/2$ の時

(遷移の組み合わせは、二光子目に第二励起子を経る(a)、(b)、(c)、(d))

の三つの場合のみである。今考えている三準位の励起子系では、三次非線形感受率スペクトルにはこれら三つの構造のみが共鳴構造として現われると考えられ、これ以外の共鳴構造は考えられない。実際PDHSに対する実験結果では、三次非線形感受率スペクトルには丁度三つの共鳴構造が確認されており、前述した様に、そのうち1.1eV付近の第一ピークは、一光子吸収に寄与する3.30eV付近の励起状態への三光子共鳴構造で、(1)の最低励起子に対する三光子共鳴構造に相当し、また2.1eV付近の第三ピークは、二光子吸収に寄与する4.19eV付近の励起状態への二光子共鳴構造で、(3)の第二励起子に対する二光子共鳴構造に相当する。

さて、問題の、PDHSの三次非線形感受率スペクトルに現われた、1.5eV付近の不思議な第二ピークの起源について考えよう。今考えている、一次元ワニヤ励起子モデルによる三つの励起状態をもとにした議論からは、この第二ピークが、(2)の第三励起子に対する三光子共鳴、すなわち4.5eV付近に存在する一光子許容・二光子禁制の第三励起子に対する三光子共鳴構造であると考えるのが、エネルギー位置等の点からも非常にもっともらしいと言える(図3-5 (p78))。しかし、一光子吸収スペクトルには、4.5eV付近にこの一光子許容の第三励起子による構造はなんら見られておらず、何故、一光子吸収スペクトルには見られずに、三次非線形感受率スペクトルでは観測されるのかという疑問は残る。実は、この様に、一光子許容の励起状態であるにも関わらず、一光子吸収スペクトルには見られずに三次非線形感受率スペクトルには三光子共鳴構造として姿を現すという事実こそが、擬一次元半導体における第三励起子の特性を表したものであるとして理解する事が出来るのである。以下この点について議論を進めていく。

まず、三次非線形感受率スペクトルにおいて、最低励起子、及び第三励起子に対する三光子共鳴構造の強度の比がどのようになるのかを考えよう。(1)の最低励起子に対する三光子共鳴構造では、多光子遷移の組み合わせ(a)、(c)のうち、(a) ($0 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 1 \rightarrow 0$) が支配的となり(後の議論から(c)の過程は無視出来ることわかる)、三次非線形感受率の共鳴ピークの強度は、この多光子遷移を反映した遷移双極子モーメントの積 $\mu_{01}\mu_{12}\mu_{23}\mu_{30}$ に比例する。これに対し、(3)の第三励起子に対する三光子共鳴構造では、(b)、(d)のうち(b) ($0 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 0$) が支配的となり(後の議論から(d)の過程は無視出来ることわかる)、三次非線形感受率の共鳴ピークの強度は $\mu_{01}\mu_{12}\mu_{23}\mu_{30}$ に比例する。これをもとに、両共鳴ピークの強度比を考えると、最低励起子によるピーク強度を基準にした第三励起子による共鳴ピーク強度は、エネルギー分母の違いを無視すると、

$$\frac{\mu_{01}\mu_{12}\mu_{23}\mu_{30}}{\mu_{01}\mu_{12}\mu_{21}\mu_{10}} = \frac{\mu_{23}\mu_{30}}{\mu_{21}\mu_{10}} = (\mu_{23}/\mu_{12}) \cdot (\mu_{03}/\mu_{01}) \quad (3-3)$$

となる。これに対し、一光子吸収スペクトルでの第三励起子によるピークの強度は、

これも最低励起子によるピークの強度を基準にとると、

$$\frac{\mu_{03}\mu_{30}}{\mu_{01}\mu_{10}} = (\mu_{03}/\mu_{01})^2 \quad (3-4).$$

である。

(3-3)式、及び(3-4)式から、一光子吸収スペクトルと三次非線形感受率スペクトルでは、第三励起子による共鳴構造の大きさは、第一励起子による共鳴構造との比で考えると、 $(\mu_{23}/\mu_{12}) / (\mu_{03}/\mu_{01})$ 倍だけ大きさの違いが生じることが分かる。この様に、一光子吸収スペクトルと三次非線形感受率スペクトルでは、その光学過程の違いを反映して、第三励起子による共鳴構造の現われ方が異なってくる。以下では、各励起子状態の励起子包絡関数を考慮して、この大きさの違い $(\mu_{23}/\mu_{12}) / (\mu_{03}/\mu_{01})$ を定性的に考えてみよう。

まず、 μ_{03}/μ_{01} は、前述した様に第三励起子と最低励起子の励起子包絡関数の原点での振幅からその大きさを見積る事が出来、(3-2)式、あるいは図3-6 (p82)から分かる様に非常に小さい。次に、 μ_{23}/μ_{12} の大きさについて考えよう。 μ_{12} は最低励起子と第二励起子との間の遷移双極子モーメント、 μ_{23} は第二励起子と第三励起子との間の遷移双極子モーメントである。これらの値は、各励起子の励起子包絡関数 $f_m(x)$ を用いて、

$$\mu_{mn} \propto \int_{-\infty}^{\infty} x f_m(x) f_n(x) dx \quad (3-5).$$

と書ける。この式から直観的に考えても、第二励起子との遷移双極子モーメントが大きいのは、最低励起子との間ではなく、電子-正孔の相対運動がより広がった第三励起子との間の遷移双極子モーメントである。特に、電子-正孔間の束縛として、仮想的に真のクーロンポテンシャルを考えた場合の各状態の波動関数(各励起子状態の励起子包絡関数)を見ると、このことがより明らかとなる。すなわち、真のクーロンポテンシャル下では、最低励起子は δ -関数、第二励起子と第三励起子は原点に関する対称性のみが異なるエネルギー的に縮退した状態である(図3-6)。この時、 μ_{12} は0であり、また μ_{23} は非常に大きな値を取り得る。原点近傍に適当なカットオフを導入した修正クーロンポテンシャル下での振舞も、これから容易に推察されるであろう。

この様な定性的な考察から、 μ_{23}/μ_{12} は大きく、 μ_{03}/μ_{01} は小さな値をとること

が分かるから、前者を後者で割った $(\mu_{23}/\mu_{12}) / (\mu_{03}/\mu_{01})$ は、非常に大きな値をとると考えられる。この様に、一次元ワニヤ励起子の特徴を反映して、第三励起子による構造は、一光子吸収スペクトルには観測にかけられないくらい小さい場合でも、三次非線形感受率スペクトルには大きな構造として観測可能になると考えられるのである。

以上、一次元ワニヤ励起子モデルによる定性的な考察から、三次非線形感受率に現われた第二ピークが、最低励起子状態よりもエネルギー的に高い一光子許容の励起状態である、第三励起子に対する三光子共鳴構造と同定するのが妥当であることが示された。特に、擬一次元半導体におけるワニヤ励起子の各励起子状態の特性を反映して、最低励起子、第二励起子、及び第三励起子は、それぞれ、一光子吸収スペクトル、二光子吸収スペクトル、及び三次非線形感受率スペクトルに、特徴的にその姿を現すことが明らかとなった。

電場変調スペクトルとの比較

上述した様に、一次元ワニヤ励起子モデルの立場から考察すると、第三高調波発生法によって得られた三次非線形感受率スペクトルにみられる第二ピークは、第三励起子に対する三光子共鳴構造であるとするのが妥当である。この様な解釈は、以下に述べる様に、実験的にも電場変調吸収スペクトルのスペクトル形状から支持されることが分かる。以下、この電場変調スペクトルのスペクトル形状について議論する。

図1-12 (p18)に示した、PDHSの電場変調吸収スペクトルの測定結果について考察しよう。電場変調吸収スペクトルの測定では、2-1で述べた様に、電場印加による透過光強度(T)の微小変化(ΔT)を測定する。図1-12は、電場印加による吸収係数の変化分($\Delta\alpha = -\Delta T/T$)スペクトルに相当する。図から分かる様に、最低励起子による一光子吸収領域、約3.3eV付近には、その低エネルギー化に伴う吸収の一次微分的な構造がみられ、また、これよりも高エネルギー側約4.2eV付近には、正の吸収変化の構造がみられる。この正の吸収変化の構造は、一光子禁制・二光子許容の第二励

起子が、電場印加による系の反転対称性の破れによって、光学的に活性化されることにより現れたものである。実際この構造は、二光子吸収スペクトルに見られる第二励起子による二光子吸収構造とエネルギー的に良く一致している。

さて、これよりも高エネルギー側約4.5eV付近には、これに続く振動的な構造が観測されている。このような振動的な構造は、一光子禁制・二光子許容の第二励起子の高エネルギー側に、一光子許容・二光子禁制の励起状態、すなわち第三励起子の存在を仮定する事によって解釈が可能となる。このことを、以下、電場変調スペクトルを広義の非線形光学スペクトルとする立場から考えていくことにする。

2-1で述べた様に、電場変調吸収の光学過程は、広義の非線形光学効果、すなわち印加交流電場を周波数0の光子と見なした三次非線形感受率・ $\text{Im}\chi^{(3)}(-\omega;0,0,\omega)$ によって表す事が出来る(p41)。実際には、吸収係数の変化分・ $\Delta\alpha$ スペクトルは、クラマース・クローニヒの関係式によって誘電率の虚部の変化・ $\Delta\epsilon_2$ スペクトルに関係づけられ、これが(2-2)式(p33)、及び(2-9)式(p41)から、

$$\Delta\epsilon_2/\epsilon_0 = 3\text{Im}\chi^{(3)}(-\omega;0,0,\omega)E(0)^2 \quad (3-6).$$

によって $\text{Im}\chi^{(3)}(-\omega;0,0,\omega)$ スペクトルに対応づけられる。電場変調吸収・ $-\Delta T/T$ スペクトルのスペクトル形状は、 $\text{Im}\chi^{(3)}(-\omega;0,0,\omega)$ のスペクトル形状と本質的には変わらないから[61,65]、以下では、 $\text{Im}\chi^{(3)}(-\omega;0,0,\omega)$ によって電場変調吸収スペクトルを考えて行くことにする。

$\text{Im}\chi^{(3)}(-\omega;0,0,\omega)$ は、2-1で述べた様に、光電場、及び印加電場を電子系に対する摂動として取り扱うことにより計算される。その最も支配的な項は(2-10)式(p41)から、

$$\text{Im}\chi^{(3)}(-\omega;0,0,\omega) \propto \sum_{n,m,n'} \text{Im} \frac{\mu_{0n}\mu_{n'm}\mu_{mn'}\mu_{n'0}}{(\omega_n - \omega - i\gamma_n)(\omega_m - \omega - i\gamma_m)(\omega_{n'} - \omega - i\gamma_{n'})} \quad (3-7).$$

で与えられる。ここで、 n, n' は一光子許容・二光子禁制の励起状態、 m は一光子禁制・二光子許容の励起状態を表す。ここでは、まず、励起状態は一光子許容・二光子禁制の最低励起子と、一光子禁制・二光子許容の第二励起子のみによって構成されて

いるとして、三次非線形感受率・ $\text{Im}\chi^{(3)}(-\omega;0,0,\omega)$ をもとに電場変調吸収スペクトルのスペクトル形状について議論する。

上述した最低励起子と第二励起子による二準位の励起状態を持つ系を考えた場合、まず、最低励起子エネルギー近傍では、 $\text{Im}\chi^{(3)}(-\omega;0,0,\omega)$ の表式は、(3-7)式から近似的に、

$$\begin{aligned} \text{Im}\chi^{(3)}(-\omega;0,0,\omega)_{\omega=\omega_1} &\propto \text{Im} \left[\frac{1}{(\omega_2 - \omega_1)} \cdot \frac{1}{(\omega_1 - \omega - i\gamma_1)^2} \right] \\ &\propto \frac{d}{d\omega} \left(\text{Im} \frac{1}{\omega_1 - \omega - i\gamma_1} \right) \end{aligned} \quad (3-8).$$

と表される。ここで、最低励起子、及び第二励起子の寿命幅 γ_1, γ_2 は、最低励起子と第二励起子のエネルギー差、すなわち、 $\omega_2 - \omega_1$ に比べて十分小さいものと仮定する。この(3-8)式から、実験結果、図1-12 (p18)の3.3eV付近にみられる吸収スペクトルの一次微分形状が与えられることが分かる。次に、第二励起子エネルギー近傍では、 $\text{Im}\chi^{(3)}(-\omega;0,0,\omega)$ の表式は、近似的に、

$$\begin{aligned} \text{Im}\chi^{(3)}(-\omega;0,0,\omega)_{\omega=\omega_2} &\propto \text{Im} \left[\frac{1}{(\omega_2 - \omega_1)^2} \cdot \frac{1}{(\omega_2 - \omega - i\gamma_2)} \right] \\ &\propto \text{Im} \frac{1}{\omega_2 - \omega - i\gamma_2} \end{aligned} \quad (3-9).$$

と表される。これは、一光子禁制・二光子許容の第二励起子が、電場印加による反転対称性の破れによって光学的に活性化され、吸収が誘起された事に対応しており、実験結果、図1-12の4.2eV付近にみられる正の吸収変化の構造に対応している。

実際に、このような一光子許容準位と一光子禁制準位の存在を仮定して、(3-7)式をもとに三次非線形感受率・ $\text{Im}\chi^{(3)}(-\omega;0,0,\omega)$ を計算して示したものが図3-7.(a)である。この図と図1-12を比較すると、このような極めて簡単なモデルにより、実験結果がかなりよく再現されている事が分かる。しかし、図1-12には、第二励起子の高エネルギー側に、前述した振動的な構造が現われており、このモデルによる計算と顕著な違いを見せている。

ここで、第二励起子のやや高エネルギー側に、一光子許容・二光子禁制の励起状態である第三励起子の存在を仮定しよう。この時、第二励起子、及び第三励起子エネルギーの近傍では、 $\text{Im}\chi^{(3)}(-\omega;0,0,\omega)$ は近似的に、

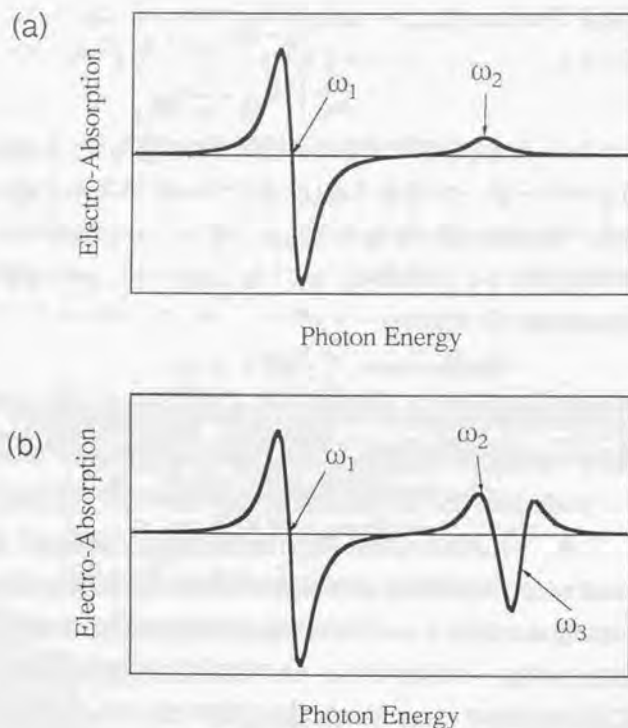


図3-7 電場変調吸収スペクトル $\text{Im}\chi^{(3)}(-\omega;0,0,\omega)$ のシュミレーション結果。

- (a) 励起状態として、最低励起子、及び第二励起子考えたもの。
 (b) 励起状態として、最低励起子、第二励起子、及び第三励起子考えたもの。

$$\begin{aligned} \text{Im}\chi^{(3)}(-\omega;0,0,\omega)_{\omega=\omega_2,\omega_3} &\propto \text{Im}\left[\frac{1}{(\omega_3-\omega-i\gamma_3)^2} \cdot \frac{1}{(\omega_2-\omega-i\gamma_2)}\right] \\ &\propto \frac{d^2}{d\omega^2} \left(\text{Im}\frac{1}{\omega_{2,3}-\omega-i\gamma_{2,3}} \right) \quad (3-10). \end{aligned}$$

と表される。この様に第三励起子の存在を仮定すると、この付近に吸収の二次微分的な形状が見られることが分かる。ここで、第二励起子と第三励起子との間のエネルギー差 $\omega_3-\omega_2$ はそれぞれの寿命幅 γ_2, γ_3 に比べ十分小さいと仮定した。

さて、先に問題としていた実験結果、図1-12 (p18)の4.5eV付近にみられる振動的な構造であるが、これは、上記(3-10)式の吸収の二次微分的な形状により再現することが出来る。実際、新たにこの様な準位の存在を仮定して、(3-7)式をもとに三次非線形感受率 $\cdot \text{Im}\chi^{(3)}(-\omega;0,0,\omega)$ を計算した結果を図3-7.(b)に示す。図に示す様に、第二、第三励起子の励起子エネルギー近傍には、(3-10)式の吸収の二次微分による振動的な構造が現われ、これによって、図1-12の実験結果が定性的にほぼ再現されていることがわかる。

以上見てきた様に、電場変調吸収スペクトルの解釈を考える上でも、第二励起子の高エネルギー側に、一光子許容・二光子禁制の第三励起子の存在を仮定することが必要である。ここでも、一光子吸収スペクトルには見られない様な一光子許容の励起状態の存在を仮定したわけであるが、その様な準位が電場変調吸収スペクトルで構造として観測され得るのかという疑問についても、第三高調波発生による三次非線形感受率スペクトルの解釈の場合と全く同様に、各励起子状態間の遷移双極子モーメントの大きさの違いから定性的に説明する事が出来る。

最後に、本研究を行う過程で第三励起子の存在を仮定するに至ったのは、この様な電場変調吸収スペクトルにみられる振動的な構造を解釈する上でのものであったという経緯を付記しておく。

一次元励起子モデルによる非線形光学スペクトルの計算との比較

図3-2 (p74)、及び図3-3 (p76)に示したPDHSの線形・非線形光学スペクトルの測定結果に対して、Abe等は、Sandorfy Cモデルに相当した一電子タイトバインディングハミルトニアンに、電子間の長距離クーロン相互作用を取り入れた全ハミルトニアンを、全価電子系の基底状態から作られる全ての一電子励起で張られる部分空間内で数値的に対角化することによって励起子状態を取り扱い、これをもとに線形・非線形光学スペクトルを計算して、上記の実験結果を見事に再現した[34,78-79]。これによって、擬一次元高分子半導体ポリシランの光励起状態が一次元ワニヤ的な励起子描像によって理解されたとする、上述の議論がより確かなものとなり、さらに、このような描像に基づく定量的な議論が可能となった。ここでは、まず、Abe等による一次元励起子モデルの計算方法の概略を簡単に述べ、次にこれによる計算結果と実験結果との比較を行う。計算方法の詳細は補遺2に記した。また、次章、第4章では、種々の主鎖構造を持つポリシランに対する実験結果を解釈し定量的な議論を行なうために、この一次元励起子モデルによる計算を実際に行なった。補遺2にはそこで用いた数値計算プログラムも併せ収録してある。

まず、電子間相互作用をあらわに考慮しない一電子ハミルトニアンとして、1-2で述べたSandorfy Cモデルを用いる。すなわち、各Si原子の主鎖内の二つの sp^3 混成軌道をポリシランの一電子状態を表す基底(サイト)にとり、 σ 結合をなす二つの sp^3 混成軌道間のトランスファーエネルギー(重なり積分)を t_v (1-2では β_{vic} (p12))、同一のSi原子の主鎖を構成する二つの sp^3 混成軌道間のトランスファーエネルギー(重なり積分)を t_g (1-2では β_{gem})とする(図A2-1 (p152))。これによる一電子ハミルトニアンを、周期的境界条件のもとで対角化する事によって、一電子状態、一電子バンドが得られる(図A2-2 (p154))。得られた一電子状態は価電子帯と伝導帯に分類され、全価電子系の基底状態、及び励起状態はこれら一電子状態の積(スレーター行列式)として記述される。

次に、励起子状態を計算するために、電子間の長距離クーロン相互作用(励起子効果)を取り入れる。全価電子系の基底状態から、光励起によって生成される一電

子励起状態、すなわち電子-正孔対励起のみを基底にとり(図A2-3 (p155))、電子間の長距離クーロン相互作用($e^2/\epsilon R_{ij} = V/|i-j|$; i, j はサイトの指数)を取り入れた全ハミルトニアンを一電子励起の部分空間内で行列表示し、これを対角化する事によって励起子状態が得られる。同一サイト内でのクーロン反発エネルギーは U とする。実際の計算は、高分子の長さを有限(Si原子の数500、サイト数1000)なものとして、数値的な対角化を行なう。

上述の計算方法は、フレンケル励起子とワニヤ励起子の中間的な性格を持つ励起子を取り扱う上での標準的な理論である、いわゆる中間励起子理論に相当した計算手法であり[80]、擬一次元高分子半導体の様に電子-正孔間の束縛が強く、相対運動の軌道半径とサイト間距離が同程度の励起子状態を取り扱う上で極めて有効である。また一次元系であるため数値的な計算が容易であり、かなり大きな系を取り扱う事が可能で、得られた計算の信頼性はその分だけ高い。有効質量近似による励起子状態の解析的な計算が、三次元系や二次元系の場合と比べてはるかに困難な一次元系で、逆に中間励起子理論による計算は、はるかに容易なものとなるのである。これによって、サイト間のトランスファーエネルギーが倍周期で異なるためエネルギーギャップの生じた系、擬一次元高分子半導体の、一次元的な励起子状態が得られる。

線形、及び非線形光学スペクトルは、基底状態と励起子状態、及び励起子状態間の遷移双極子モーメントを計算し、これを標準的な表式に代入する事によって得られる。

次に、Abe等による計算結果を示す。図3-8は、複素三次非線形感受率の絶対値スペクトルと位相スペクトルを示した、図3-2 (p74)に対してフィッティングを行なった結果、また、図3-9は一光子吸収スペクトル、二光子吸収スペクトル、及び複素三次非線形感受率の絶対値スペクトルを示した、図3-3 (p76)に対してフィッティングを行なった結果である。フィッティングパラメータとして、 t_v 、 t_g 、 U 、 V が用いられ、これらスペクトルの計算では、全て同一のパラメータ $t_v=2.463\text{eV}$ 、 $t_g=1.237\text{eV}$ 、 $U=5.18\text{eV}$ 、 $V=2.59\text{eV}$ が用いられている。

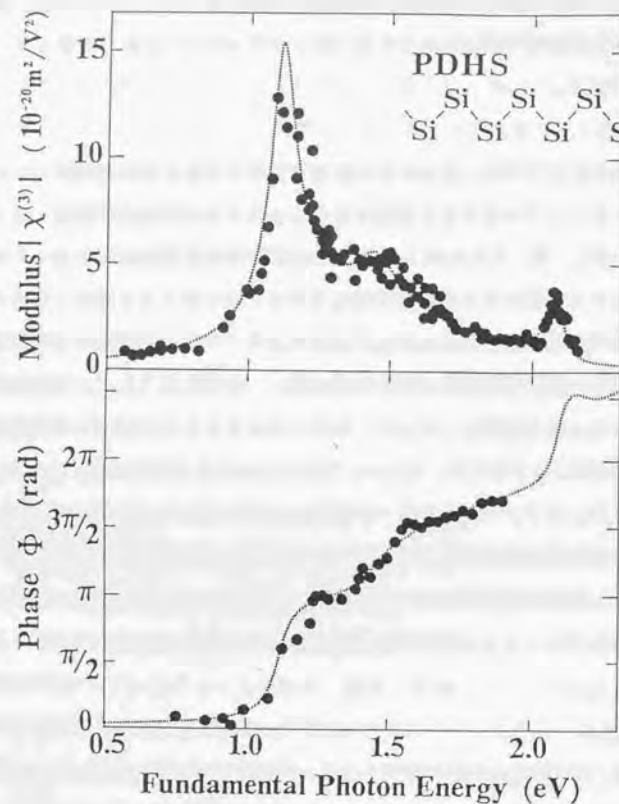


図3-8 図3-2の、複素三次非線形感受率の絶対値・ $|\chi^{(3)}|$ スペクトル(図上)、及び、位相・ ϕ スペクトル(図下)の測定結果と、一次元励起子モデルの計算による各スペクトルのフィッティング結果(破線)を比較したもの。

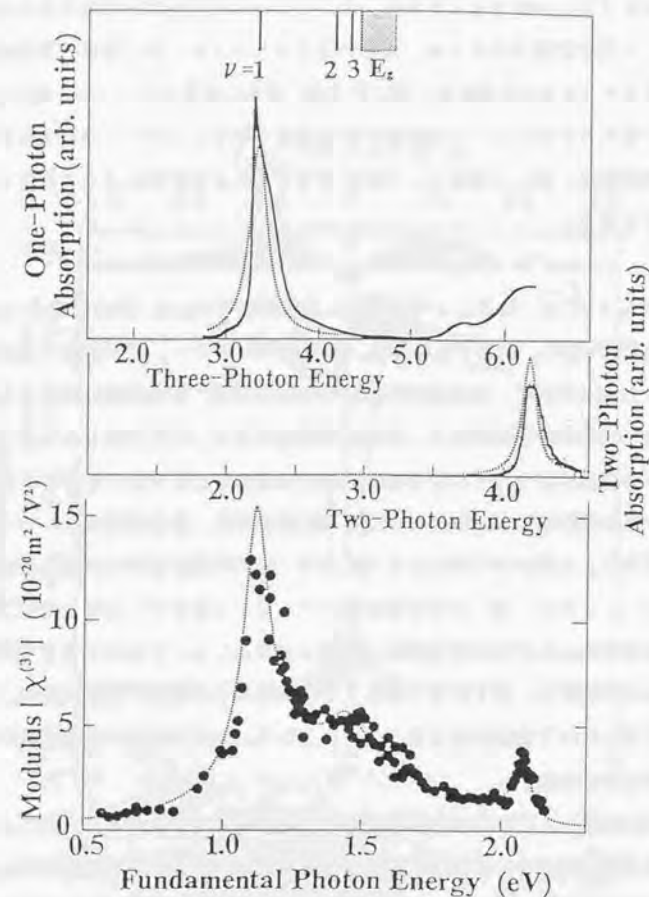


図3-9 図3-3の、一光子吸収スペクトル(図上)、二光子吸収スペクトル(図中央)、及び複素三次非線形感受率の絶対値・ $|\chi^{(3)}|$ スペクトル(図下)の測定結果と、一次元励起子モデルの計算による各スペクトルのフィッティング結果(破線)を比較したもの。

図3-8、及び図3-9を見て分かる様に、全てのスペクトルで、計算結果と実験結果は極めて良い一致を示しており、このモデルによる計算が妥当である事が分かる。特に、一光子吸収スペクトル、二光子吸収スペクトル、及び複素三次非線形感受率の絶対値スペクトルの各構造が、図に示す様に見事に再現されている。図3-9上に、計算により得られたポリシランの励起子準位構造を示す。これらスペクトルに現われた各構造の起源は、先に一次元ワニヤ励起子モデルによる考察によって同定したものと全く同じである。

図3-10には、計算により得られた最低励起子($v=1$)、第二励起子($v=2$)、及び第三励起子($v=3$)の、励起子包絡関数、励起子エネルギー、及び励起子束縛エネルギーを示した。この様に、各励起子の励起子包絡関数は、有効質量近似による一次元ワニヤ励起子の励起子包絡関数と、ほぼ同じ振舞を示す。計算で得られた各スペクトルに見られる構造は、それぞれがこれら励起子状態に対応したものである。

一光子吸収スペクトルでは、図3-9に示す様に、計算結果においても、 $v=1$ の最低励起子による吸収が支配的となっており、他の励起状態からの寄与は無視出来るほど小さい。これは、擬一次元半導体におけるワニヤ励起子の特異な性質、すなわち、最低励起子の励起子包絡関数(図3-10)のみが原点において非常に大きな振幅を持ち、他の高次の励起子、例えば第二励起子や第三励起子の励起子包絡関数の、原点での振幅はこれに比べて無視出来るほど小さいという、一次元励起子状態の特異な性質を反映したものである。

それに対し、複素三次非線形感受率の絶対値スペクトルには、第二ピークとして、一光子吸収スペクトルには構造のみとめられない一光子許容状態である、第三励起子、及びこれに続く高次の励起子、及び励起子効果を受けた自由な電子-正孔対の励起状態に対する三光子共鳴構造が見られている。これもまた先に考察したように、一次元系におけるワニヤ励起子の特徴を反映したものであり、最低励起子、第二励起子、及び第三励起子の各励起子状態の特徴が直接的に反映されたものとして理解することが出来る。すなわち、基底状態と励起子状態、及びこれら励起子状態間の遷移双極子モーメントの積 $(\mu_{23}/\mu_{12}) / (\mu_{03}/\mu_{01})$ が、一光子吸収スペクトルと複素三次非線形

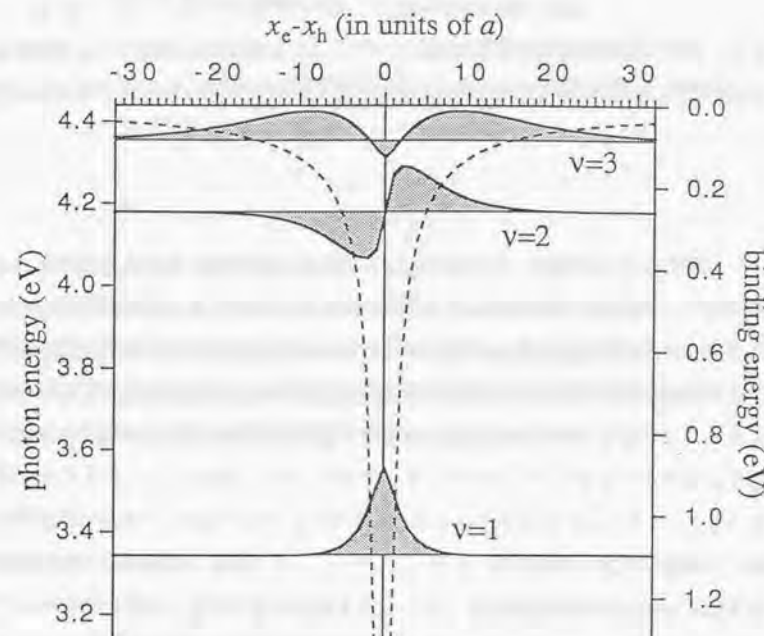


図3-10 一次元励起子モデルの計算によって得られた、最低励起子、第二励起子、及び第三励起子の、励起子包絡関数、励起子エネルギー(縦軸左)、及び励起子束縛エネルギー(縦軸右)。横軸は電子-正孔間の距離。

感受率の絶対値スペクトルにおける、第三励起子の構造の大きさの違いを決定する因子となる((3-4)式 (p86))が、一次元系におけるワニヤ励起子の励起子状態の特徴、特にその励起子包絡関数(図3-10)の形状を反映して、この値が非常に大きなものとなるのである。計算によると、用いたパラメータでは、

$$(\mu_{23}/\mu_{12})/(\mu_{03}/\mu_{01}) = 2.8 / 0.08 = 35 \quad (3-11).$$

となり、複素三次非線形感受率の絶対値スペクトルにおける第三励起子による構造は、一光子吸収スペクトルの第三励起子による構造に比べて35倍も見え易くなる事が分かる。

以上見てきた様に、オールトランス構造の主鎖を有する最も典型的なシリコンポリマー・ポリジヘキシルシラン(PDHS)の複素三次非線形感受率・ $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ の絶対値、及び位相スペクトルの測定結果は、一次元励起子モデルによる有限系での数値計算によって定量的にも再現されることが明らかとなった。これによって、ポリシランにおけるワニヤ的な一次元励起子準位構造が確立された。

第4章 種々の主鎖構造を有するポリシランの非線形光学スペクトル

一フレンケル励起子からワニヤ励起子へのクロスオーバー

直鎖高分子半導体ポリシランにおける一次元的な励起子状態が、主鎖構造に依存してどのような変化を示すかについて調べることを目的として、オールトランス構造のポリジヘキシルシランに加えて、種々の主鎖構造を有する四種類のポリシランについて、複素三次非線形感受率・ $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ の絶対値・ $|\chi^{(3)}|$ スペクトルを広い光子エネルギー領域にわたって測定した。得られた測定結果から各励起子状態の比較を行うために、励起子状態を反映すると考えられる特徴的なパラメータとして、光非線形性の性能指数に相当する $|\chi^{(3)}|/\alpha$ 、及び、最低励起子と第二励起子の間のエネルギー差を求め、これによる比較を行なった。主鎖構造の変化に伴って引き起こされるこれら励起子パラメータの変化の様子は、励起子に対する有効質量近似(ワニヤ励起子モデル)から期待される振舞からははずれたものとなった。3-3で述べた、フレンケル励起子とワニヤ励起子の中間的な励起子の記述が可能な中間励起子理論の手法による一次元励起子モデルを用いて、これら励起子パラメータの計算を行った結果、この様な振舞を理解するためには、同一サイトにおける電子間相関が重要であることがわかった。この事実から、ポリシランにおける励起子状態が、一次元性に由来する強い励起子効果を反映して、ワニヤ励起子的な励起子からフレンケル励起子的な励起子への移行領域における励起子の性格を持つとの議論を行なう。

4-1. 実験方法

試料としては、第3章で用いたオールトランス構造の主鎖を有するポリジヘキシルシラン(PDHS)に加えて、側鎖としてテトラデシル基($-C_{14}H_{29}$)を持ち交互トランス-ゴーシュ構造の主鎖を有するポリジテトラデシルシラン(PDTDS)、側鎖としてブチル基($-C_4H_9$)を持ち7/3ヘリックス構造を有するポリジブチルシラン(PDBS)、さらに、側鎖としてメチル基($-CH_3$)と4-メチルペンチル基($-(CH_2)_3-CH-(CH_3)_2$)を持ち乱れた主鎖状態にあるポリメチル-4-メチルペンチルシラン(PMMPs)という典型的な四つの主鎖構造を示す、四種類のポリシランを用いた(図1-5(p10))。これら主鎖構造の安定化に果たす側鎖基の役割については1-2で述べた(p7~12)。

試料として用いたPDHS以外の、PDTDS、PDBS、PMMPs等のポリシランの合成法は、PDHSの場合と同様である。すなわち、ポリシラン前駆体として、それぞれその側鎖に対応したアルキル基をもつ市販のジクロロアルキルシランを用い、これを、金属ナトリウム中でWurtz型縮合重合反応を起こさせることによって得られる。さらに、これらポリシランの薄膜についても、PDHS薄膜と同様なスピンコーティング、及び、アニール処理を行うことによって得られる。アニール処理としては、全ての薄膜について同一条件、すなわち330Kの乾燥器中で15分間の加熱と、その後処理として遮光したデシケータ中で一晩放置する。

以上用いた試料のうち、PDBS、PMMPsの合成は工業技術院・物質工学研究所の橋浩昭博士により、また、PDTDSの合成はIBMアルマデン研究所のR.D.Miller氏によって行われた。また、これらポリシランの薄膜化は全て橋博士が行なった。

一光子吸収、及び二光子吸収スペクトルの測定方法は、PDHSの場合と全く同様である。また、第三高調波発生法による複素三次非線形感受率・ $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ の測定は、PDTDS、PDBS、PMMPsについては、その絶対値・ $|\chi^{(3)}|$ スペクトルのみの測定を行った。ここでも、PDHSの場合と同様、膜厚の測

定誤差が与える $|\chi^{(3)}|$ 値の評価誤差を避けるために、これら薄膜は同一の溶液からスピンコーティングして得られたものを用い、広い光子エネルギー領域にわたる全ての測定が、それぞれ同一の膜厚を持った試料に対して行われるように注意を払った。測定は、高エネルギー側は、2.15eV(波長0.576 μ m)の光子エネルギーの領域に至るまでを行った。これより高エネルギー側の測定を行わなかったのは、測定上の理由による。すなわち、これより高エネルギー側では空気による第三高調波の吸収が始まり測定が困難になるためと、また、この領域では基本波光カット用の適当な紫外バンドパスフィルターが市販されていないからである。二光子吸収スペクトルの測定結果によると、PDTDS、PDBS、PMMPsでは、一光子禁制・二光子許容の第二励起子に対する二光子共鳴は、今回測定を行った領域よりもさらに高エネルギー側で観測されるはずであるが、上記の様な理由により、これらの試料では、第二励起子に対する二光子共鳴構造の測定には成功していない。なお、測定は全て室温で行った。

絶対値評価の際に必要な薄膜の膜厚の値は、PDHSの場合と同様、触針式の膜厚計、タリステップを用いて行った。しかし、PMMPsについては、これでは膜厚を測定することが出来なかった。実際、PMMPs薄膜の膜厚を測定しようとしても、触針式の膜厚計には、膜と基板との間の段差を測ることが出来なかった。これは、PMMPsが、他のポリシランと比べて膜の質が柔らかいことによるものと考えられる。確かに、合成後のポリシランの試料の状態について考えてみると、PDHS、PDTDS、PDBSの試料の状態は粉末状であるが、これに対し、PMMPsの試料は油状である。そのため、固体のPDHS、PDTDS、PDBSと比べて、PMMPsは膜質が柔らかく、触針式の膜厚計では、針が膜を押し込む様な状況になって、測定が困難になることによるものと考えられる。この様に、PMMPsでは、膜厚を測定することが出来なかったため、複素三次非線形感受率の絶対値は、PMMPsについてのみ任意単位としている。

4-2. 測定結果とその考察

測定結果

図4-1に、PDHS、PDTDS、PDBS、及びPMMPsの四種類のポリシランについて、室温で行った一光子吸収、及び二光子吸収スペクトルの測定結果を示す。図右には、各ポリシランの主鎖構造の模式図を併せ示してある。PDHS以外のポリシランについても、PDHSと同様に、一光子吸収スペクトルには一光子許容の最低励起子による一光子吸収構造が見られ、また、二光子吸収スペクトルには一光子禁制・二光子許容の第二励起子による二光子吸収構造が見られている。しかし、これら四種類のポリシランの一光子・二光子吸収スペクトルの比較から分かる様に、各ポリシランでは、励起子エネルギーがかなり大きく異なる値をとる事が分かる。すなわち、オールトランス構造のPDHSから、交互トランス-ゴーシュ構造のPDTDS、7/3ヘリックス構造のPDBS、さらには乱れた主鎖状態のPMMPsへと、ポリシランの主鎖構造が変化するに伴って、励起子エネルギーは高エネルギー側へ約0.6eV程度もシフトしている。これは1-2で詳しく述べた様に、主鎖構造の変化による主鎖の電子状態の変化、主として、主鎖を構成する α 結合間のトランスファーエネルギー t_g (共鳴積分 β_{gem})の違いに由来した、主鎖の電子状態の違いによるものである(p15~16)。

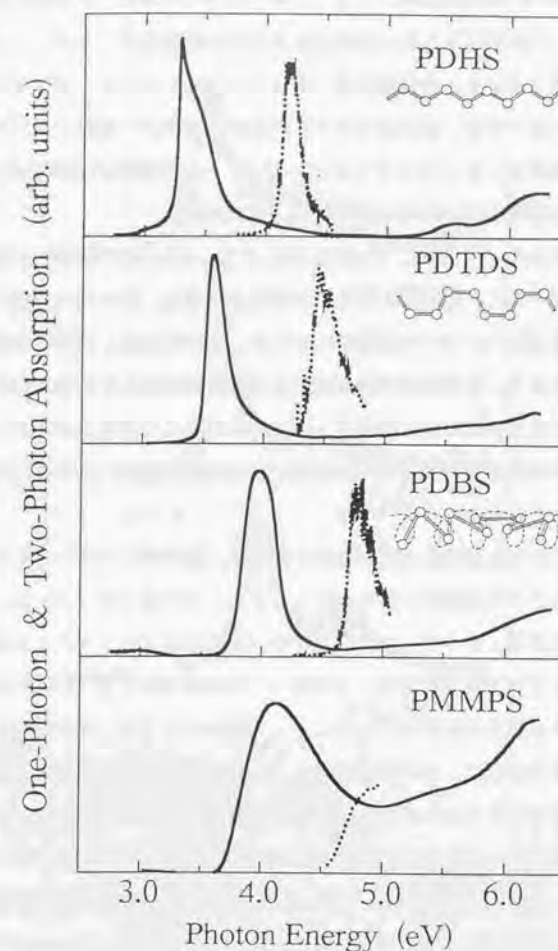


図4-1 PDHS、PDTDS、PDBS、及びPMMPsの、四種類のポリシランの一光子吸収スペクトル(実線)、及び二光子吸収スペクトル(破線)の測定結果。測定は全て室温。図右は各ポリシランの主鎖構造の模式図

次に、図4-2に、これら四種類のポリシランについて複素三次非線形感受率・ $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ の絶対値・ $|\chi^{(3)}|$ スペクトルを測定した結果を示す。図から明らかな様に、PDHSにみられた特徴的な多光子共鳴構造が、各ポリシランにおいても同様に観測されていることが分かる。各ポリシランにおいて、最も低エネルギー側に見られる第一ピークは、基本波長の三倍の光子エネルギー領域における一光子吸収スペクトルの吸収ピークとそれぞれほぼ一致し、一光子許容の最低励起子($v=1$)に対する三光子共鳴構造と同定出来る(図4-4 (p110) 参照)。

さらに、PDTDS、PDBSに関しては、第一ピークよりも約0.3 ~ 0.4eV程度高エネルギー側に、PDHSに見られた構造と同様な、第一ピークのすその、肩のような共鳴構造(第二ピーク)が観測されている。この構造は、PDHSの第二ピークに対する同定と同じく、最低励起子準位よりも約1eV程度高エネルギー側に位置する、一光子許容・二光子禁制の第三励起子、あるいはこれよりも高エネルギー側の高次励起子や、励起子効果を受けた自由な電子-正孔対の励起状態に対する、三光子共鳴構造と同定出来るだろう。

乱れた主鎖構造を持つPMMPsでは、他のポリシランで見られた、はっきりとした第二ピークは観測されていない。また、その第一ピークにおいても、共鳴構造が、三倍の光子エネルギー領域における一光子吸収スペクトルと比較してやや低エネルギー側にずれた位置にある。この様に、PMMPsの $|\chi^{(3)}|$ スペクトルが、他の三種類のポリシランと異なったものになった理由としては、PMMPsでは、主鎖が乱れた状態にあるために、その形状効果によって励起子状態も鎖ごとに均一ではなく、一光子吸収スペクトルが大きな不均一幅を持つことによるものと考えられる。確かに、一光子吸収スペクトルの吸収構造は、他のポリシランと比べブロードである。PMMPsの $|\chi^{(3)}|$ スペクトルでは、各ユニットの、最低励起子状態に対する三光子共鳴の共鳴条件が異なり、このために、ピークの位置が、三倍の光子エネルギー領域における一光子吸収スペクトルのピーク位置とはずれた所に来たものと考えられる。この様に、PMMPsの線形・非線形光学スペクトルでは、主鎖の乱れによる励起子状態の不均一性を考慮する必要がある、その解釈は他のポリシランとは若干異なる。このため、以後各ポリシランの励起子状態の比較にはPMMPsを含めないことにする。

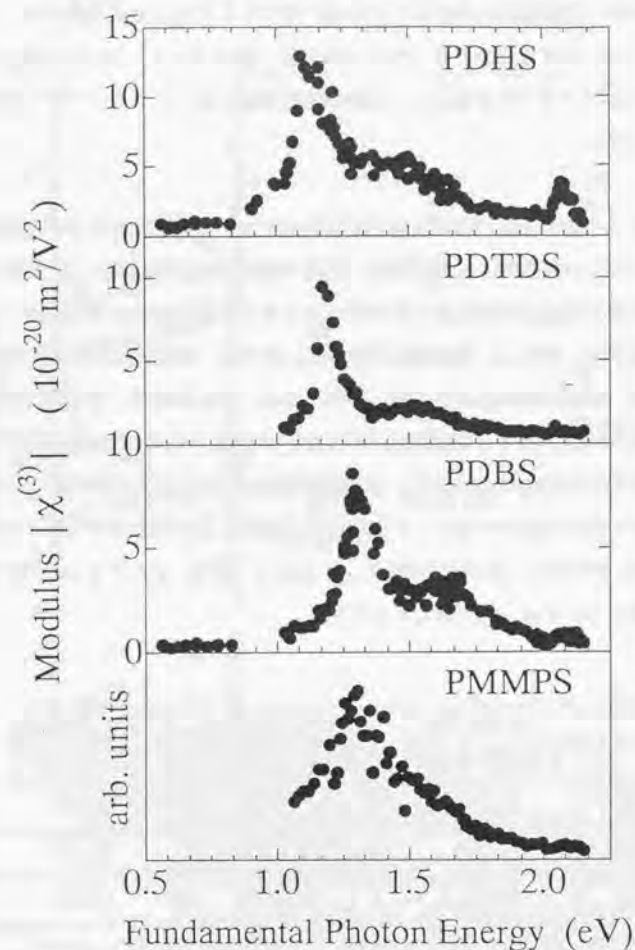


図4-2 PDHS、PDTDS、PDBS、及びPMMPsの四種類のポリシランの、複素三次非線形感受率・ $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ の絶対値・ $|\chi^{(3)}|$ スペクトルの測定結果(黒丸)。測定は全て室温。

励起子状態を表すための特徴的なパラメータ

得られた線形・非線形光学スペクトルをもとにして、ポリシランの一次元的な励起子状態が、主鎖構造に依存してどのように変化して行くのかを考察する。そのために、ここでは、まずこれらの各スペクトルから、各ポリシランの励起子状態を表すための特徴的なパラメータを抽出し、主鎖構造の変化に伴うこれらのパラメータの振舞について調べる。

まず、一光子吸収、及び二光子吸収スペクトルの測定結果について考える。これらのスペクトルからは、一光子許容・二光子禁制の最低励起子と、一光子禁制・二光子許容の第二励起子の励起子エネルギーをそれぞれ見積ることが出来る。これらをまとめたものが、表4-1、及び図4-3である。表では、最低励起子と第二励起子の間のエネルギー間隔も併せ示してある。これらから、最低励起子、及び第二励起子の励起子エネルギーは、どちらもPDHS、PDTDS、PDBS、PMMPsの順に高エネルギー化していることがわかる。さらに、この様な約0.6eVにもわたる励起子エネルギーの高エネルギー化にもかかわらず、これら最低励起子と第二励起子の間のエネルギー間隔はPDHS、PDTDS、及びPDBSについてはほぼ一定値、約0.8-0.9eVのままである。この事実については、後で詳しく検討する。

	1st Exciton Energy E_1 (eV)	2nd Exciton Energy E_2 (eV)	Diff. Energy $E_2 - E_1$ (eV)
PDHS	3.32	4.19	0.87
PDTDS	3.58	4.45	0.87
PDBS	3.95	4.76	0.81
PMMPs	4.12		

表4-1 一光子吸収スペクトル、及び二光子吸収スペクトルから得られた、各ポリシランの励起子エネルギー。

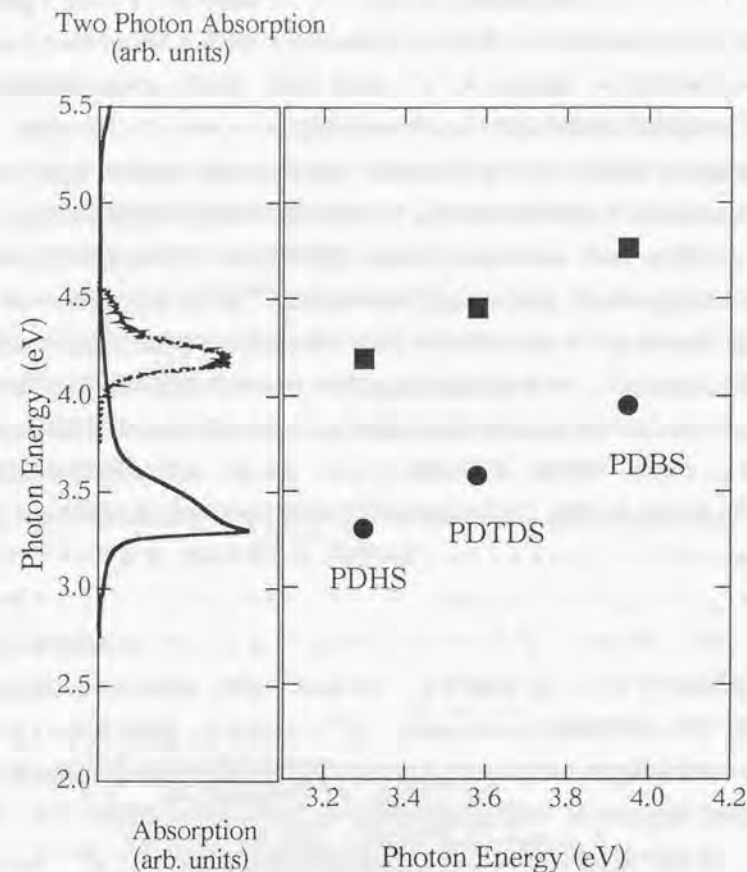


図4-3 PDHS、PDTDS、及びPDBSの最低励起子と第二励起子の励起子エネルギーの変化。図左は、PDHSの一光子吸収スペクトル、及び二光子吸収スペクトル。

次に、第三高調波発生法によって得られた、複素三次非線形感受率の絶対値・ $|\chi^{(3)}|$ スペクトルの測定結果(図4-2 (p105))について検討する。まず、各 $|\chi^{(3)}|$ スペクトルにおける第一ピークと第二ピークの大きさの比が、各ポリシランでどの様な値をとるのかについて調べた。ここで、前述した様に、第一ピークは一光子吸収ピークに寄与する最低励起子に対する三光子共鳴構造であり、また、第二ピークは、一光子許容の第三励起子、あるいはより高次の一光子許容の励起子状態や、励起子効果を受けた自由な電子-正孔対の励起状態(バンド端)に対する三光子共鳴構造である。

比較は、まず、三倍の光子エネルギー領域における一光子吸収スペクトルを参考にしながら、各ポリシランの $|\chi^{(3)}|$ スペクトルを、第一ピークによるスペクトルと第二ピークによるスペクトルにスペクトル分解し、これらの積分強度をそれぞれ見積ることによって、その比を計算した。ここで、PMMPsに関しては、 $|\chi^{(3)}|$ スペクトルに第二ピークに対応する構造が観測されていないため、このような比較を行っていない。PDHS、PDTDS、及びPDBSについて、(第二ピーク/第一ピーク)の比をそれぞれ見つめた結果、この比は各ポリシランでほぼ一定で、約0.5程度であった(表4-2)。

次に、得られた $|\chi^{(3)}|$ スペクトルをもとに、各ポリシランの励起子系の示す光非線形性の大きさについて検討する。そのために、通常、物質の光非線形性の評価に用いられる性能指数(Figure of merit)、 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ を考え、この値を用いて各ポリシランの光非線形性の比較を行う。ここで、 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ という値を、このような比較のために用いたのは以下の様な理由による。

まず第一に、各ポリシランの光非線形性の大きさの比較を、 $|\chi^{(3)}|$ の大きさそのもので行おうとすると、 $|\chi^{(3)}|$ という量が単位体積当たりの高分子の密度、あるいは単位胞の密度に比例する量であるために((2-7)式 (p36)参照)、側鎖の大きさの違いに起因する高分子密度の大きさの違いから、これでは高分子当たりの光非線形性の大きさを比較することにはならなくなってしまうからである。そこで $|\chi^{(3)}|$ と同様その大きさが高分子密度に比例する吸収係数 α を用い、これによって $|\chi^{(3)}|$ を規格化した $|\chi^{(3)}|/\alpha$ を比較のために用いたのである。これによって、高分子の密

度(あるいは単位胞密度)には依存しない、Si原子一個当たりの光非線形性の大きさの議論が可能となる(表4-2参照)。

さらに第二の理由としては、得られた $|\chi^{(3)}|$ スペクトルそのものから比較を行おうとすると、各ポリシランでの $|\chi^{(3)}|$ スペクトルの、スペクトル形状の違いが問題となり、スペクトルのどの部分で比較を行うべきなのかという問題が生じてくる。そこで比較では、最も顕著なピーク構造を示す第一ピーク、すなわち最低励起子への三光子共鳴構造を考えて、この付近の $|\chi^{(3)}|$ スペクトルを、その三倍の光子エネルギー領域における一光子吸収係数 α スペクトルでフィッティングし、そのフィッティング結果を用いて $|\chi^{(3)}|/\alpha$ 値の計算を行った。実際、PMMPs以外の各ポリシランの $|\chi^{(3)}|$ スペクトルの第一ピークは、それぞれ三倍の光子エネルギー領域における一光子吸収スペクトルとかなり似通った構造を示しており、これによって、最低励起子に關与した光非線形性の大きさの、スペクトル幅やスペクトル形状にはよらない比較が可能となる。

図4-4に、上述したフィッティング結果を示す。図をよく見ると、 $|\chi^{(3)}|$ スペクトルの方が、破線で示した一光子吸収スペクトルよりも、ピークの半値幅がやや広がっていることがわかる。これは、一光子吸収スペクトルでは、 $\omega=\omega_1$ 近傍で、

$$\text{Im } \chi^{(1)}|_{\omega=\omega_1} \propto \frac{1}{(\omega_1 - \omega)^2 + \gamma_1^2} \quad (4-1).$$

となる((2-3)式 (p34))から、その半値幅が $2\gamma_1$ となるのに対し、 $|\chi^{(3)}|$ スペクトルでは、三光子共鳴の $\omega=\omega_1/3$ 近傍で、

$$|\chi^{(3)}|_{\omega=\omega_1/3} \propto \frac{1}{\sqrt{(\omega_1 - 3\omega)^2 + \gamma_1^2}} \quad (4-2).$$

であり((2-7)式 (p36))、その半値幅は $2 \cdot 3^{1/2} \gamma_1$ と、一光子吸収スペクトルの半値幅 $2\gamma_1$ よりも若干大きくなるからである。実際のフィッティングは、このことも考慮して行った。

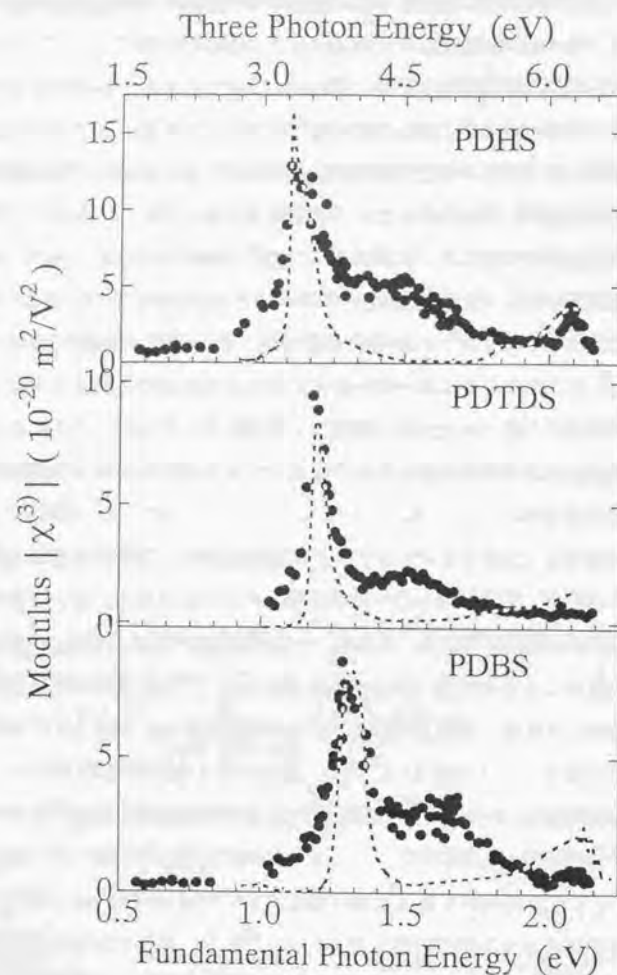


図4-4 PDHS、PDTDS、及びPDBSの複素三次非線形感受率・ $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ の絶対値・ $|\chi^{(3)}|$ スペクトルの第一ピークを、三倍の光子エネルギー領域における一光子吸収スペクトルでフィッティングした結果。

さらに、第三には測定上の理由によるが、各光学測定で直接求められる量は、各値、 $|\chi^{(3)}|$ 及び α と、ポリシランの膜厚値 d_f との積、 $|\chi^{(3)}|d_f$ 及び αd_f である。このため、 $|\chi^{(3)}|d_f/\alpha d_f$ を求める際には、膜厚 d_f の情報は必要ではなくなり、これによって、膜厚測定に起因する誤差によらない比較が可能となる。

PDHS、PDTDS、及びPDBSの三種類のポリシランに対して、上述したフィッティング結果から求めた $|\chi^{(3)}|/\alpha$ の値を、表4-2に示す。この様に、PDHSから、PDTDS、PDBSへと、最低励起子の励起子エネルギーが高エネルギー化するのに伴って、 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ の値は減少して行くという系統的な傾向がみられる。

以上で得られた励起子状態を表す特徴的なパラメータを、図4-5、及び図4-6に図示する。図4-5は、最低励起子と第二励起子との間の励起子間エネルギー差、 $E_2 - E_1$ を、最低励起子の励起子エネルギー E_1 に対して図示したものであり、また、図4-6は、 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ の値を、図4-5と同様、最低励起子の励起子エネルギーに対し

	$ \chi^{(3)} $ at peak ($10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$)	α at peak (10^7 1/m)	$ \chi^{(3)} /\alpha$ by fitting ($10^{-27} \text{ m}^3/\text{V}^2$)	1st/2nd peak of $ \chi^{(3)} $ spectrum
PDHS	12.9 (1.09 eV)	1.9 (3.29 eV)	8.5	~0.5
PDTDS	9.45 (1.18 eV)	1.5 (3.58 eV)	5.7	~0.5
PDBS	8.6 (1.31 eV)	2.5 (3.96 eV)	3.3	~0.5

表4-2 第三高調波発生法による複素三次非線形感受率の絶対値スペクトルから得られた、各ポリシランの励起子状態を表す特徴的なパラメータ。

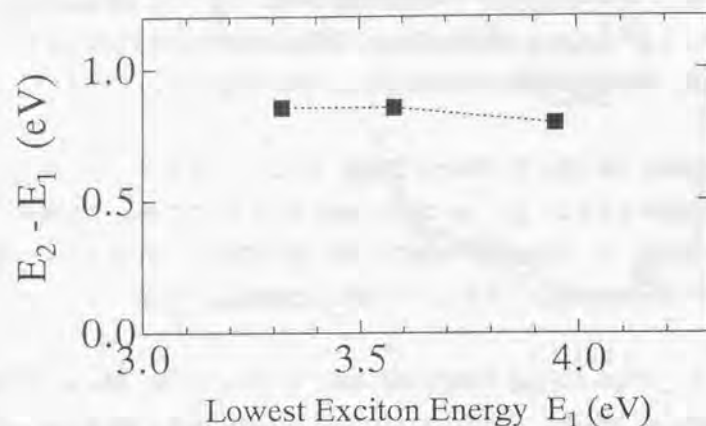


図4-5 最低励起子と第二励起子との間のエネルギー差 $E_2 - E_1$ を、最低励起子の励起子エネルギー E_1 に対して示したもの。

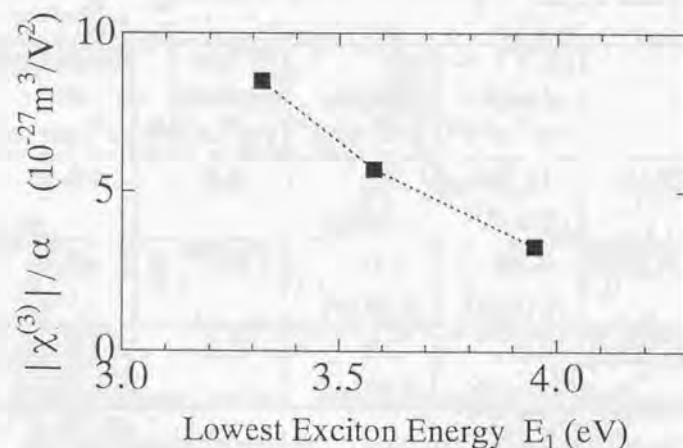


図4-6 励起子光非線形性の性能指数(Figure of merit) $|\chi^{(3)}|/\alpha$ を、最低励起子の励起子エネルギーに対して示したもの。

て図示したものである。これら、線形・非線形光学スペクトルの励起子共鳴構造から求めた各パラメータの振舞は、主鎖構造の変化に伴って起こる一次元励起子状態の変化を直接反映していると考えられる。以下では、これら励起子パラメータの実験結果をもとに、ポリシランの一次元励起子状態の変化について考察を行う。

ワニヤ励起子描像からのアプローチ

ここでは、図4-5、及び図4-6の結果に対して、有効質量近似によるワニヤ励起子描像からの定性的な議論を行う。第3章で述べた様に、オールトランス構造の主鎖を有するPDHSの線形・非線形光学スペクトルは、PDHSの光励起状態を、一次元的なワニヤ励起子状態と考えることによって定性的に理解することが出来た (p81 ~ p87)。しかし、ここに示す様に、このワニヤ励起子描像では、主鎖構造の変化に伴う励起子パラメータの振舞を説明することが出来なくなる。ここでは、これら励起子パラメータの振舞を、有効質量近似による一次元ワニヤ励起子モデルによって理解しようとするとは何処に問題が生じるのか、その問題点を指摘する。

ポリシランの様な擬一次元半導体の励起子状態では、電子-正孔間の束縛が極めて強くその相対運動はサイト間距離と同程度になるため、励起子状態を取り扱うには、フレンケル励起子とワニヤ励起子の中間的な性格を持つ励起子を取り扱うことが可能な、一次元励起子モデル (p92) を用いた記述がより正確であり、これによってこれら励起子パラメータの振舞の定量的な議論も可能となる。次項では、これによる詳細な解析を行うが、その前に、ここで、一次元ワニヤ励起子モデルによる定性的な議論を行っておき、次に行う一次元励起子モデルによる議論の土台とする。

まず、図4-5、及び図4-6の横軸として用いた最低励起子の励起子エネルギーの、主鎖構造の変化に伴う振舞について言及しておく。これらの図から分かる様に、最低励起子の励起子エネルギーは、オールトランス構造のPDHSから、トランス-ゴーシュ構造のPDTDs、さらには7/3ヘリックス構造のPDBSへと主鎖構造が変化して

いくのに伴って、大きく高エネルギー側へとシフトしていく。これは主鎖の電子状態の違いを反映したことによるものであり、以下に示す様に、この最低励起子の励起子エネルギーは、一電子バンドのバンド幅、あるいは有効質量を直接反映した量として、主鎖の電子状態の変化を表す上での非常に良いパラメータとなり得るのである。

1-2 (p12~p16)で述べた様に、ポリシランの最高占有価電子帯(HOVB)と最低非占有伝導帯(LUCB)は、それぞれ、主としてSi原子の sp^3 混成軌道による σ 結合軌道と、 σ^* -反結合軌道によって形成されたものである。これらHOVBとLUCBの一電子バンド構造、特にそのバンド幅は、高分子の主鎖構造に敏感であり、第一原理からの一電子バンド構造計算によると、平面トランス構造のポリシランのHOVBとLUCBのバンド幅は、ゴーシュ・ヘリックス構造のポリシランのバンド幅よりかなり広くなるという結果が得られている(図1-8 (p14))。これは、バンド幅に大きく影響する σ 結合間の相互作用の大きさが主鎖構造に大きく依存するためであり、特に、主鎖内の σ -結合間のトランスファーエネルギー t_g が、 σ 結合同士の共平面性(あるいは二面角・図1-9 (p15))に依存して、大きく変化することによるものである。すなわち、共平面的な平面トランス構造における σ 結合同士のトランスファーエネルギー t_g は、ゴーシュ・ヘリックス構造のそれよりも大きく、結果としてその一電子バンド幅はゴーシュ・ヘリックス構造のものより大きくなる。

四種類のポリシランの最低励起子の励起子エネルギーの変化の様子は、上述した描像に良く一致する。実験では、PDHS、PDTDS、PDBS、PMMPSの順に励起子エネルギーが高エネルギー化しているが、これは、これらの主鎖構造を考えたとき、この順に σ 結合同士の共平面性が低下していることから定性的に納得され得る。図4-7に模式的に示す様に、 σ 結合軌道と σ^* -反結合軌道によって形成されたHOVBとLUCBのバンド幅は、上述の順にトランスファーエネルギー t_g が減少するのに伴って減少して行き、結果的にこの順にバンドギャップエネルギーが増大する。

実際に実験で観測されるのは最低励起子の励起子エネルギーであるが、一電子バンド状態から再構成された最低励起子についても、バンドギャップエネルギーにつられて、励起子エネルギーがこの順に増大したものと考えられる。逆に言えば、最

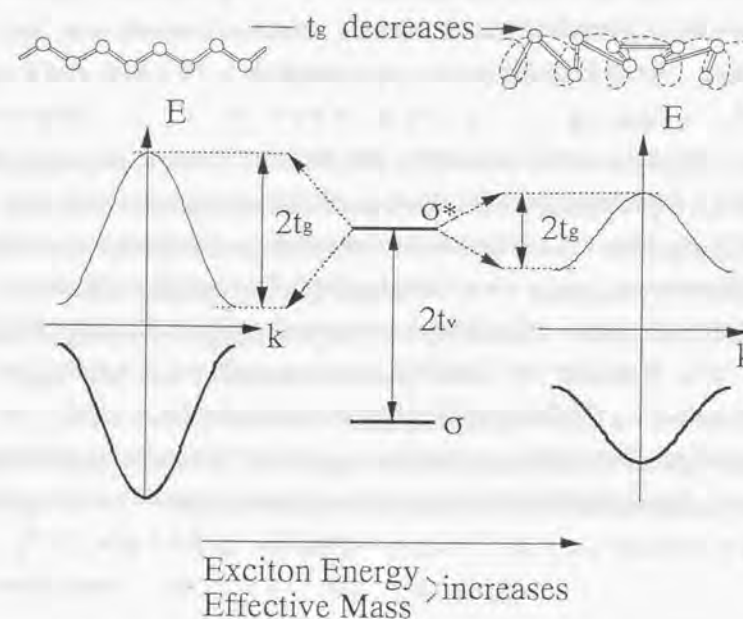


図4-7 主鎖構造変化による一電子バンド構造変化の模式図。

低励起子の励起子エネルギーは、一電子バンドのバンド幅、あるいは有効質量を反映していると考えてよい。すなわち、図4-5、及び図4-6の横軸である最低励起子の励起子エネルギーが小さくなるほど有効質量は軽く、励起子エネルギーが大きくなるほど有効質量は重くなるはずである。

次に、最低励起子の励起子エネルギーが、電子、及び正孔の有効質量を反映したものであるということを念頭において、図4-5、及び図4-6で得られた結果を、励起子に対する有効質量近似(ワニヤ励起子描像)に基づいて考察する。まず、図4-6

の結果を。励起子に対する有効質量近似の範囲内で、電子-正孔対の相対運動の広がり(励起子ボーア半径)の点から定性的に考える。ワニヤ励起子描像では、励起子ボーア半径は電子-正孔の有効質量に反比例するが、三次光非線形性の大きさは、特にここで考えている励起子光非線形性の場合、この励起子ボーア半径に依存して大きく変化する。

図4-8は、一次元ワニヤ励起子の励起子包絡関数を模式的に表したものである。図では、最低励起子と第二励起子の電子-正孔対の相対運動の広がりを、励起子ボーア半径 a_B によってまとめて表してある。基底状態(0)から最低励起子(1)への遷移双極子モーメント $\mu_{01} = \langle 0 | \mu | 1 \rangle$ は、励起子包絡関数の原点での振幅に比例するから、図から分かる様に、擬一次元半導体の場合、その大きさは大まかには $(1/a_B)^{1/2}$ に比例する。また、最低励起子と第二励起子(2)との間の遷移双極子モーメント μ_{12} は、(3-5)式(p86)より、それぞれの励起子包絡関数の広がり a_B の積に比例し、これによって、大まかには励起子ボーア半径 a_B に比例することが分かる。(これらは、励起子包絡関数として、例えばガウス型の関数を考えることから分かる。)

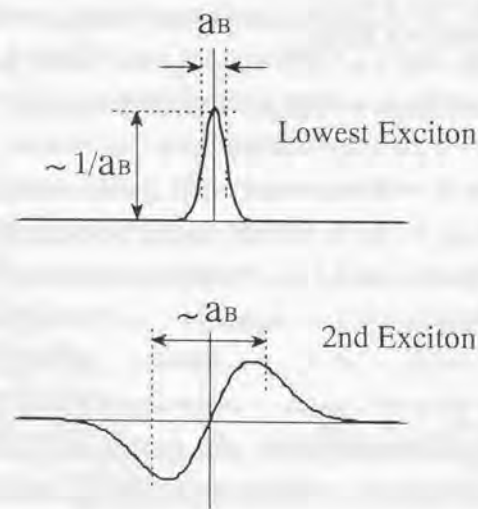


図4-8 擬一次元半導体における最低励起子と第二励起子の励起子包絡関数の模式図。

さて、上記の考察をふまえた上で、これら励起子系の示す三次非線形光学応答について考察しよう。各ポリシランの光非線形性を比較するために用いた $|\chi^{(3)}|$ スペクトルの第一ピーク、すなわち最低励起子への三光子共鳴構造に関しては、3-2(p83~86)で述べた様に、非線形光学過程としては、 $0 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 1 \rightarrow 0$ の多光子過程が支配的となる。この時、三次非線形感受率 $|\chi^{(3)}|$ は、遷移双極子モーメントの積 $\mu_{01}\mu_{12}\mu_{21}\mu_{10}$ に比例し、上記の考察から、これは励起子ボーア半径 a_B に比例すると考えられる。またここでは比較のために、光非線形性の性能指数 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ を用いていたが、これに関しては、吸収係数 α が遷移双極子モーメントの積 μ_{01}^2 に比例するため、励起子ボーア半径の二乗に比例することが分かる。励起子ボーア半径は電子、正孔の有効質量に反比例するから、結局、 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ は、有効質量の二乗に反比例すると考えられる。

実際には、三次非線形感受率の表式には共鳴分母が含まれているためこれほど単純ではなくなるが((2-7)式(p36))、実験結果を示した図4-6では、最低励起子の励起子エネルギーの高エネルギー化、すなわち電子と正孔の有効質量の増大とともに、 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ が減少するという傾向が見られており、上記のワニヤ励起子モデルによる考察の結果と、傾向として良く一致していることが分かる。

次に、図4-5の、最低励起子と第二励起子の間のエネルギー差 $E_2 - E_1$ の、最低励起子エネルギー E_1 に対する振舞について、ワニヤ励起子モデルの立場から考察する。(1-1)~(1-4)式(p22~23)を見て分かる様に、有効質量近似によるワニヤ励起子モデルでは、一般に励起子束縛エネルギーは、電子と正孔の有効質量に比例する。このため、最低励起子と第二励起子の間のエネルギー差 $E_2 - E_1$ も、これらと同様に、有効質量に比例すると考えられる。

しかし、ここで用いた一次元半導体に対するワニヤ励起子の、励起子束縛エネルギーを表す(1-4)式は、真のクーロンポテンシャルに対するものである。実際の擬一次元半導体におけるワニヤ励起子を取り扱うには、クーロンポテンシャルに有限のカットオフを導入しなければならない。事情はこれほど単純ではなくなる。そこで、Loudonによって解かれた、カスプ型のカットオフ(1-5)式(p25)を導入した場合の励

起子束縛エネルギーについて、(1-6)~(1-10)式(p25)に従って考えておく。

これらの式を用いて、最低励起子と第二励起子の励起子束縛エネルギーをそれぞれ計算した結果を図4-9に、また、これら励起子間のエネルギー差を計算した結果を図4-10に示す。これら図で、横軸は電子の有効質量に比例する量 a/a_0 である。(aはカットオフ長、 a_0 は有効ボーア半径でありここではaは一定と考える。)図から分かる様に、有効質量の増大(ボーア半径の減少)に伴って最低励起子と第二励起子の励起子束縛エネルギーが増大し、また、これとともに、これら励起子間のエネルギー差も有効質量にほぼ比例して増大していく傾向が見られている。ただ、 a/a_0 の値が0.1となる付近から、最低励起子の励起子束縛エネルギーが減少に転じ、これに従って、励起子間エネルギー差も一定から減少へと転じている。

これは、この付近では、最低励起子の励起子包絡関数は最早、原点付近でカットオフ長に比して十分強く局在しているため、さらに有効質量が増大したとしても、これ以上励起子包絡関数は局在せず、励起子束縛エネルギーの増大には結びつかなくなるためと考えられる。すなわち、この付近では、クーロンポテンシャルのカットオフの影響が支配的となり、電子-正孔間の相互作用は「クーロンポテンシャルらしく」なくなる。実際、これらの図に矢印で示した様に、この付近から、最低励起子の励起子束縛エネルギーは、同じ有効質量での、二次元、三次元の場合の最低励起子の励起子束縛エネルギーよりも小さくなってしまふ。

さて、上述の議論を、図4-5の実験結果と対応させよう。実験結果によると、最低励起子の励起子エネルギーの高エネルギー化、すなわち有効質量の増大にも関わらず、励起子間のエネルギー差 $E_2 - E_1$ はほぼ一定のままという結果が得られていた。通常ワニヤ励起子描像では、有効質量の増大とともに励起子間エネルギー差は増大するはずで、これと実験結果は定性的に一致しない。図4-10によると、有効質量が十分大きい領域では、有効質量が増大しても励起子間のエネルギー差は変化しない、実験結果と定性的に一致する領域が存在する。しかし、上述した様に、この領域は、最低励起子の励起子包絡関数が強く局在し、電子-正孔間の相互作用が「クーロンポテンシャルらしく」ない領域であり、ここでは、励起子を取り扱う上で、連続体近似、

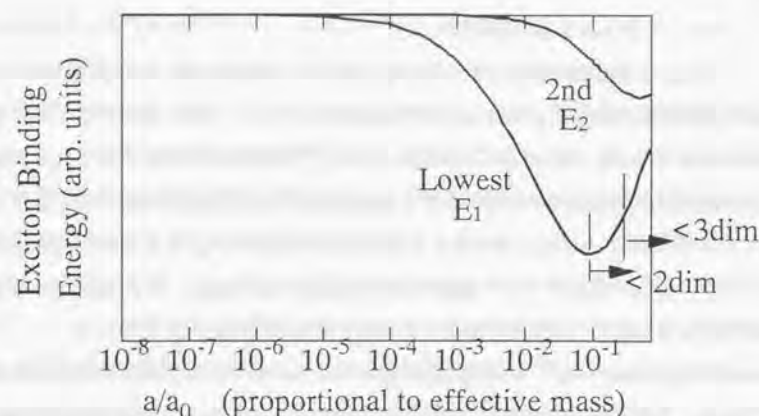


図4-9 カスプ型のカットオフを持つクーロンポテンシャルを仮定した場合の、一次元ワニヤ励起子の最低励起子及び第二励起子の励起子束縛エネルギー。

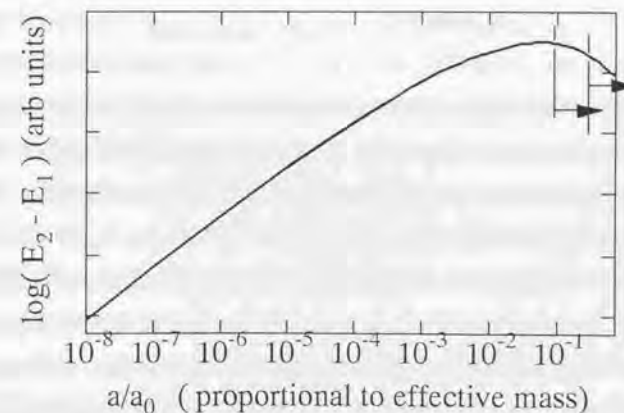


図4-10 カスプ型のカットオフを持つクーロンポテンシャルを仮定した場合の、一次元ワニヤ励起子の最低励起子と第二励起子の間のエネルギー差。

あるいは有効質量近似をそのまま適用するには無理がある。

以上、主鎖構造の変化に伴う励起子パラメータの振舞を、有効質量近似による一次元ワニヤ励起子モデルによって理解しようとする、何処に問題が生じてくるのかを明らかにした。ここで見てきた様に、 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ の振舞は一次元ワニヤ励起子モデルによる考察と傾向が一致するが、最低励起子と第二励起子の間のエネルギー差 $E_2 - E_1$ の振舞は、これによる考察とは定性的に一致しない。これは、現実には、ポリシランの励起子状態がワニヤ励起子描像で理解できるほど、電子-正孔対の相対運動が広がっておらず、強く局在しているためと考えられる。

このことは、 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ の絶対値の大きさによって、実験的にも示唆されることである。三次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ と線形感受率 $\chi^{(1)}$ の比は、(2-3)式 (p34)及び(2-7)式 (p36)から、最低励起子に対する三光子共鳴領域では、

$$\chi^{(3)}/\chi^{(1)} \equiv \frac{e^2}{2\hbar^2} \frac{\langle |x|2 \rangle^2}{(\omega_2 - 2\omega_1/3)(\omega_1 - \omega_1/3)} \quad (4-3).$$

となる。この式に対してポリシランの実験値、

$$\text{Im} \chi^{(1)} = \frac{n\lambda\alpha}{2\pi}, \quad \hbar\omega_1 = 3\text{eV}, \quad \hbar\omega_2 = 4\text{eV}$$

を考えると、電子-正孔対の相対運動の大きさに対応した $\langle |x|2 \rangle$ の大きさをおおまかに見積ることが出来る。実験では $|\chi^{(3)}|/\alpha \sim 10^{-26} \text{m}^3/\text{V}^2$ 程度となっていたから、(4-3)式により、 $\langle |x|2 \rangle \sim 10 \text{\AA}$ 程度と見積られる。これは、結合間距離 2.35\AA を考えると、数サイトのオーダーである。

第3章で、PDHSの線形・非線形光学スペクトルの解析に用いた一次元励起子モデル (p92)による励起子状態の計算によっても、PDHSの最低励起子状態の励起子ボア半径は数サイトのオーダーになるという結果が得られていた。次項では、この一次元励起子モデル、フレンケル励起子とワニヤ励起子の中間的性格を持つ励起子を取り扱うことが可能な一次元励起子モデルによって、これら励起子パラメータの振舞を考えていくことにする。

一次元励起子モデルによる励起子パラメータの数値計算

上述した様に、励起子状態を表すための特徴的なパラメータの振舞、特に最低励起子と第二励起子の間のエネルギー差は、有効質量近似によるワニヤ励起子モデルから期待される振舞からは外れたものである。そこで、この様な励起子パラメータの振舞を理解し、ポリシランの一次元励起子状態についてより進んだ議論を行なうために、PDHSの実験結果を解析するためにAbe等によって導入された一次元励起子モデルによって、上述した励起子パラメータの計算を行なった。計算方法の詳細、及び計算に用いたプログラムは補遺2に記した。

ここで行った一次元励起子モデルによる励起子状態の計算では、前述したワニヤ励起子モデルから一歩進んで、ワニヤ励起子描像とフレンケル励起子描像の間の中間的な励起子状態を包含した、一般的な励起子状態が取り扱われる。これは中間励起子理論[80]にもとづいた理論計算であり、励起子を、電子と正孔からなる複合粒子と考えてこれを有効質量近似によって近似的に取り扱うのではなく(ワニヤ励起子描像)、全電子間の長距離クーロン相互作用を考慮した全価電子系の、基底状態から作られる全ての電子励起で張られる部分空間内で、励起ハミルトニアンを対角化することによって計算する。これによって、ワニヤ励起子描像とフレンケル励起子描像の間の中間的な励起子状態を包含した、一般的な励起子状態を取り扱う事が可能となる。このモデルでは、電子-正孔間の束縛が弱い極限ではワニヤ型の励起子が得られ、また、電子-正孔間の束縛が強い極限ではフレンケル型の励起子、すなわち、サイト間のトランスファーエネルギーは無視出来るほど小さく、励起された電子はそれぞれのサイト内にとどまって、励起のエネルギーのみが双極子間相互作用によって形成された励起子バンドに従ってサイトからサイトへと伝わるとする、フレンケル型の励起子が得られる[80]。

この一次元励起子モデルによる計算の結果、実験で得られた励起子パラメータの振舞が再現されることがわかった。さらに、ここで行なう詳しい議論により、これら励起子パラメータの振舞が再現される一次元励起子モデルの変数領域は、ワニヤ励起子的とみなせる領域から、フレンケル励起子的とみなせる領域への丁度移行領域

に位置することが明らかとなった。ここでは、これらワニヤ励起子描像とフレンケル励起子描像の両描像における励起子パラメータの振舞について検討し、両者を区別する指針についても提案を行なう。

ポリシランの一次元励起子モデルでは、一電子ハミルトニアンとして Sandorfy Cモデルを用い、これに全電子間の長距離クーロン相互作用を取り入れて励起子状態を計算する。ここでは、一電子バンドを形成する変数として、 σ -結合を形成する sp^3 混成軌道間のトランスファーエネルギー t_v 、及び σ -結合間のトランスファーエネルギー t_g と、電子間の長距離クーロン相互作用を与える変数として U 、 V が用いられる。これら全部で四つの変数 t_v 、 t_g 、 U 、 V を適当に指定することによって、現実のポリシランの主鎖に対応した励起子状態を計算する。

さて、本論文では、ポリシランの主鎖構造変化に伴う主鎖の電子状態変化を担う変数として、一電子バンド構造計算の結果図1-8 (p14)、及び図4-7 (p115) に対応して、これら四つのパラメータのうち、 σ -結合間のトランスファーエネルギー t_g のみが本質的な変化をすると考え、このパラメータの変化のみを考えたモデルを採用した[81]。ここでは、 σ -結合を形成する sp^3 混成軌道間のトランスファーエネルギー t_v 、及び電子間のクーロン相互作用 U 、 V は主鎖構造に関わらず一定とする。高分子の形状としては、計算の都合上単純な円環状のものを仮定し、各サイトはこの円上に等間隔に配列し、また、サイト間距離も主鎖構造に関わらず一定とした。

実際には、主鎖構造の変化に伴って、サイト間距離が若干変化し、電子間の長距離クーロン相互作用を担う V がこれによって若干変化すると考えられるが、第一近似のモデルとしてはこれで十分であると考えられる。また、高分子の形状の変化が光学応答に及ぼす影響もここでは考えない事とした。色素分子が連なった高分子を念頭にいたフレンケル励起子系では、サイト間距離に比して大きなスケールでの高分子構造の変化が光学応答に反映されるとの議論があるが[82]、今考えているポリシランでは、図1-5 (p10) に示す様に、その主鎖構造変化はサイト間距離と同程度のスケールにおいてであり、大きなスケールではサイトがほぼ直線上に配列していると仮定して差し支えないと考えられるので、ここではこの形状効果については考慮しない。

現実の各ポリシランの励起子状態に対応させるための、一次元励起子モデルに現われる変数の最適化に際しては、上述のモデルのもとで t_g のみを変化させ、 t_g の変化に伴う励起子パラメータの計算結果が、実験結果である図4-5と図4-6 (p112) を最もよく再現する様に、変数 t_v 、 U 、及び V の組み合わせを適当に選ぶという方法を採用した。第3章では、一次元励起子モデルの変数の最適化は、PDHSの線形・非線形光学スペクトルに対して理論計算スペクトルをフィッティングさせることによって行なわれていた。この自然な延長としては、まず、第一に、各ポリシランの線形・非線形光学スペクトルへのフィッティングによって、変数の最適化をそれぞれのポリシランについて独立に行ない、その後、これら変数の主鎖構造変化に伴う変化の様子から、各ポリシランの励起子状態について何らかの議論を行なうという方法が考えられる。しかし、実際には、各線形・非線形光学スペクトルを再現する様な変数の組み合わせは一意的なものではなく、その組み合わせにはかなりの自由度があって、この様な方法にはあまり意味が無い。これは、線形・非線形光学スペクトルの理論計算では、これら t_v 、 t_g 、 U 、 V という数多い四つの変数に加えて、各励起子準位の寿命幅という変数も加わるからである。

そこで、上述したモデルのもとに、一次元励起子モデルに現われる変数を系統的に変化させ、これによる励起子パラメータの計算結果を、実験結果(図4-5、及び図4-6)にフィッティングさせることによって全ての変数の最適化を行った。この様なモデルのもとでは、現実のポリシランに対応する変数領域以外の領域における励起子パラメータの変化の様子から、励起子状態について、より進んだ議論を行なうことが可能である。また、一次元励起子モデルに現われる変数をこの様に最適化することによって、各線形・非線形光学スペクトルへのフィッティングによるものよりも、現実の主鎖の電子状態を反映した変数としてはより正確な値が得られると考えられる。また、この様にして指定したパラメータを用いて、線形・非線形光学スペクトルを計算した結果、適当な寿命幅を仮定すると、実験との一致も極めて良くなる事が分かった(図4-12 (p125)、及び図4-13 (p126))。

実際の計算結果について述べる。以下の計算は全て、サイト数400 (Si原子の数200)の系について行なったものである。まず、 $U=4.90\text{eV}$ 、 $V=2.45\text{eV}$ 、 $t_v=2.10\text{eV}$ の時の、 t_g の変化に対する最低励起子の励起子エネルギーの変化の様子を図4-11に実線で示す。一電子バンドギャップ $2(t_v-t_g)$ は、 σ 結合間のトランスファーエネルギー t_g の増加に伴って減少するが、これに対応して最低励起子の励起子エネルギーがほぼ線形的に低エネルギー化している様子が分かる。このことから、p113 ~ p114で述べた様に、最低励起子の励起子エネルギーは、一電子バンド幅、あるいは有効質量を直接反映した良い変数となり得ていることが分かる。

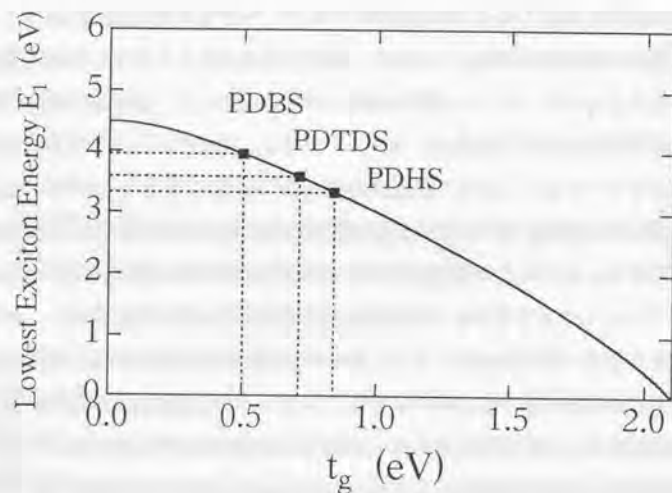


図4-11 $U=4.90\text{eV}$ 、 $V=2.45\text{eV}$ 、 $t_v=2.10\text{eV}$ において、 t_g を変化させた時の最低励起子の励起子エネルギーの計算結果を、 t_g に対して示したもの。
PDHS、PDTS、PDBSは、■で示した位置にそれぞれ対応する。

図4-11で、現実のポリシラン、PDHS、PDTS、及びPDBSは、■で示した位置にそれぞれ対応している。ここで用いた t_g 以外の変数の値は、上述した様に、適当な t_g の値のもとで、励起子パラメータ、すなわち、それぞれの最低励起子エネルギーに対する、最低励起子と第二励起子の間のエネルギー差(図4-5)、及び、光非線形性の性能指数 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ (図4-6)の傾向がそれぞれ実験と一致する様に選んだものである。また、これら変数を選ぶ際には、電子間相互作用を表す変数、 U と V の間の関係については、 $U=2V$ を妥当なものとして仮定した。これら変数の値を適当に変えても、 t_g の増加に伴って第一励起子エネルギーがほぼ線形的に低エネルギー化するという図4-11に示した傾向は、妥当な変数領域では変化しなかった。

さて、励起子パラメータについての計算結果を示す前に、前述したフィッティングによって最適化された変数 t_v 、 t_g 、 U 、 V のもとでの、各ポリシランの線形・非線形光学スペクトルの計算結果について示しておく。前述した様に、線形・非線形光学スペクトルを計算する際には、各励起子準位の寿命幅 Γ がフィッティング変数として新たに加わる。これら、励起子パラメータへのフィッティング、及び線形・非線形光学スペクトルへのフィッティングによって、最適化され、また計算に用いた全ての変数の値を表4-3に示す。

図4-12に、これら変数を用いて一光子吸収スペクトルと二光子吸収スペクトルを計算した結果を細実線で、また、図4-13に、複素三次非線形感受率の絶対値スペクトルを計算した結果を破線で、それぞれ、各ポリシランの測定結果(図4-1 (p103)、図4-2 (p105))に重ねて示す。図に示す様に、それぞれのスペクトルで、測定結果と計算結果は極めて良い一致を示していることが分かる。ここでPDHSの計算に用いた t_v 、 t_g 、 U 、 V の値は、第3章で用いられた値と若干異なるが(第3章では、 $t_v=2.463\text{eV}$ 、 $t_g=1.237\text{eV}$ 、 $U=5.18\text{eV}$ 、 $V=2.59\text{eV}$ 、各励起子準位の寿命幅 Γ の値は同じ)、それでも、図3-8 (p94)、及び図3-9 (p95)と同様、各線形・非線形光学スペクトルは実験と非常に良い一致を示している。

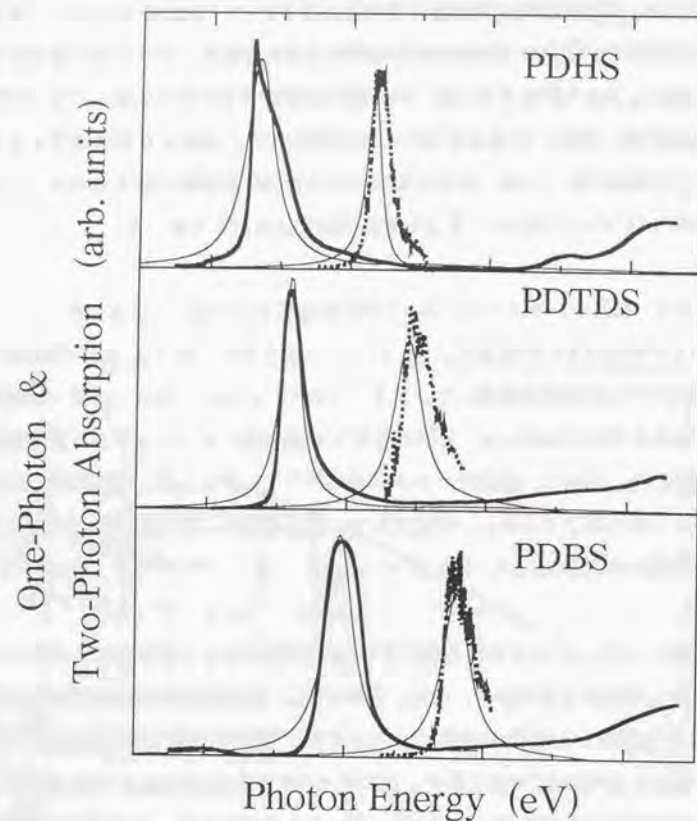


図4-12 表4-3に示した変数を用いて、一光子吸収、及び二光子吸収スペクトルを一次元励起子モデルを用いて計算した結果(細実線)を、PDHS、PDTDS、PDBSの測定結果と比較したもの。

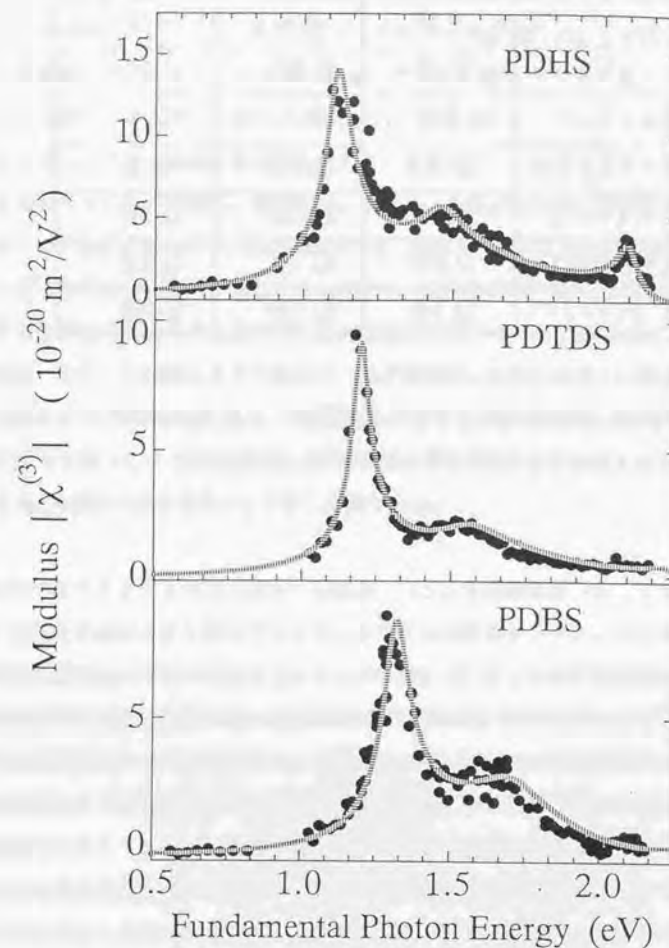


図4-13 表4-3に示した変数を用いて、複素三次非線形感受率の絶対値スペクトルを一次元励起子モデルによって計算した結果(破線)を、PDHS、PDTDS、PDBSの測定結果と比較したもの。

	PDHS	PDTDS	PDBS
U	4.9	4.9	4.9
V	2.45	2.45	2.45
T_v	2.1	2.1	2.1
T_g	0.84	0.71	0.5
$\Gamma(v=1)$	0.12	0.08	0.12
$\Gamma(v=2)$	0.06	0.12	0.12
$\Gamma(v>2)$	0.18	0.28	0.36

表4-3 励起子パラメータ、及び線形・非線形光学スペクトルの計算に用いた変数値。単位はeV。

さて、先に実験結果をもとに、各励起子状態の比較を行なうために求めた励起子パラメータについての計算結果を示し、ポリシランの一次元励起子状態についてより進んだ議論を行なう。まず、図4-14上に、 t_g の変化に伴う、光非線形性の性能指数 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ の計算結果を実線で示す(計算結果は任意単位)。図では、実験結果、図4-6 (p112)に直接対応づけるため、 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ を、 t_g の代わりに最低励起子エネルギーに対してプロットしてある。図から分かる様に、 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ は、最低励起子の高エネルギー化に伴って急激に減少していく傾向を示している。ここで、測定結果は図で■で示した位置に相当しており、この図から、計算結果と測定結果が傾向として良く一致していることが分かる。図4-14下は、これら計算結果と測定結果を比較するために拡大して示した図である。

次に、最低励起子と第二励起子の間のエネルギー差の計算結果について示そう。図4-15上に、 t_g の変化に伴う、最低励起子と第二励起子の間のエネルギー差、

E_2-E_1 の計算結果を実線で示す。ここでも、実験結果、図4-5 (p112)に直接対応づけるため、 E_2-E_1 を、 t_g の代わりに最低励起子エネルギーに対してプロットしてある。図から分かる様に、 E_2-E_1 は、最低励起子エネルギーの変化に対して単調な変化を示さず、最低励起子エネルギーが小さい領域(t_g が大きい領域)ではその高エネルギー化に伴って増加していくが、3.6eV ~ 3.9eV付近で極大を示し、これよりも高エネルギー側では減少していく傾向が見られる。これは、先にワニヤ励起子モデルで考察した振舞とは異なったものである。測定結果によると、主鎖構造変化に伴う最低励起子エネルギーの変化にも関わらず、最低励起子と第二励起子の間のエネルギー差 E_2-E_1 は、ほぼ一定になるという結果が得られていたから、測定結果は、この極大を示す領域に位置するものと考えられる。実際の一次元励起子モデルに現われる変数 t_v 、U、Vの最適化は、主に、この極大を示す領域が、図で■で示した測定結果と一致する様に行なった。ここで、他の変数 t_v 、U、Vを用いた計算でも、 $U=2V$ の場合には E_2-E_1 がこの様に極大を持つという傾向は変わらない。図4-15下は、測定結果と計算結果を比較するために図4-15上を拡大して示した図である。

以上から、一次元励起子モデルにおいて、現実のポリシランの主鎖構造変化に伴う励起子パラメータの振舞、図4-5、及び図4-6の測定結果が再現される変数領域が存在することが明らかとなった。また、この変数領域では、各ポリシランの線形・非線形光学スペクトルの計算結果も、実験結果と極めて良い一致を示す。以下では、この変数領域における励起子状態の特性について、図4-14上と図4-15上をもとに議論を進めていく。

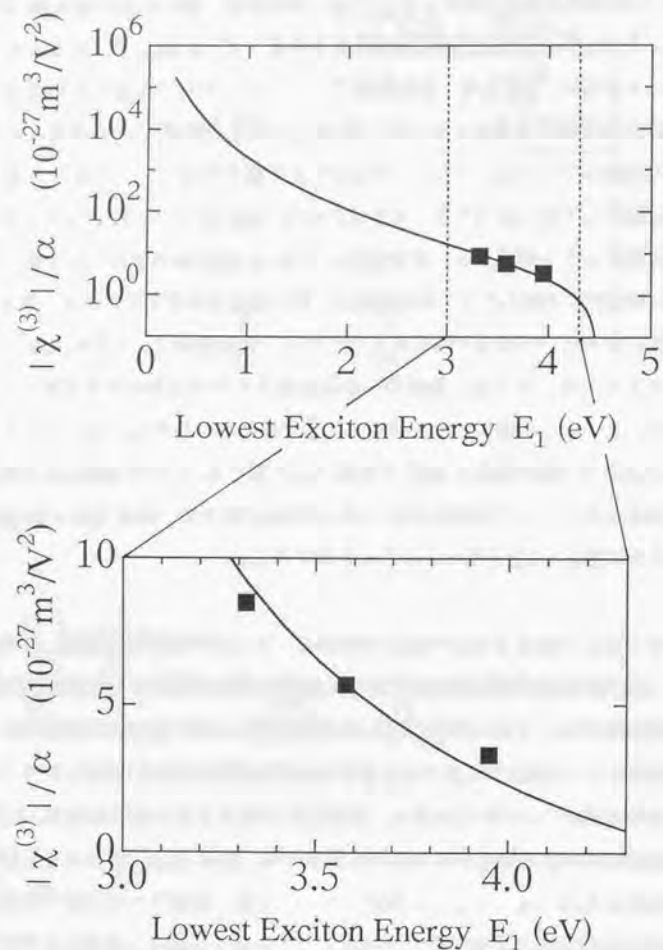


図4-14 $U=4.90\text{eV}$ 、 $V=2.45\text{eV}$ 、 $t_v=2.10\text{eV}$ において、 t_g を変化させた時の光非線形性の性能指数 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ の計算結果を、最低励起子の励起子エネルギーに対して図示したもの。■は、PDHS、PDTDS、及びPDBSに対する測定結果。図下はその拡大図。

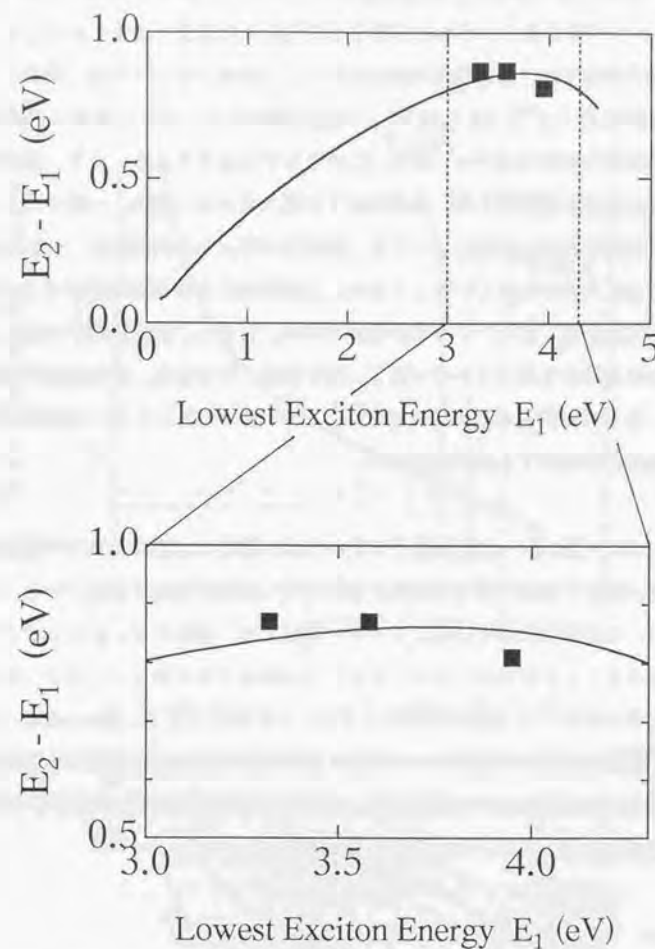


図4-15 $U=4.90\text{eV}$ 、 $V=2.45\text{eV}$ 、 $t_v=2.10\text{eV}$ において、 t_g を変化させた時の最低励起子と第二励起子の間のエネルギー差、 $E_2 - E_1$ の計算結果を、最低励起子の励起子エネルギーに対して図示したもの。■は、PDHS、PDTDS、及びPDBSに対する測定結果。図下はその拡大図。

前項で述べた様に、最低励起子エネルギーの高エネルギー化は、HOVBとLUCBのバンド幅の減少、すなわち電子と正孔の有効質量の増大に対応している。ワニヤ励起子描像では、有効質量の増大に伴って、励起子ボア半径に関連した光非線形性の性能指数 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ は減少し、励起子結合エネルギーに関連した最低励起子と第二励起子の間のエネルギー差 E_2-E_1 は増大するはずである。さて、励起子パラメータの計算結果を見てみると、最低励起子の低エネルギー領域、一電子バンド幅が十分広く有効質量が軽い領域においては、励起子パラメータの振舞は、ワニヤ励起子描像で期待される振舞と良く一致しており、この領域における励起子がワニヤ励起子のな励起子と見なして良いという事が理解される。しかし、最低励起子の高エネルギー領域における励起子間エネルギー差 E_2-E_1 の振舞、すなわち、最低励起子の高エネルギー化、及び有効質量の増大に伴って、 E_2-E_1 が減少していくという傾向は、ワニヤ励起子描像では理解する事が出来ない。

ここで用いた一次元励起子モデルでは、前述した様に、ワニヤ励起子描像とフレンケル励起子描像の間の中間的な性格を持つ励起子状態が記述される。以下に述べる様に、この最低励起子の高エネルギー領域では、励起子が、もはやワニヤ励起子的とは見なすことが出来なくなり、フレンケル励起子的な励起子と見なした方が、これら励起子パラメータの振舞を理解するには好都合となる。図4-16に、最低励起子エネルギーに対する励起子ボア半径の計算結果を示す。この図からも、実際この付近における励起子ボア半径はワニヤ励起子と呼ぶにはあまりに小さく、2~3サイト程度にしか広がっていないことが分かる。

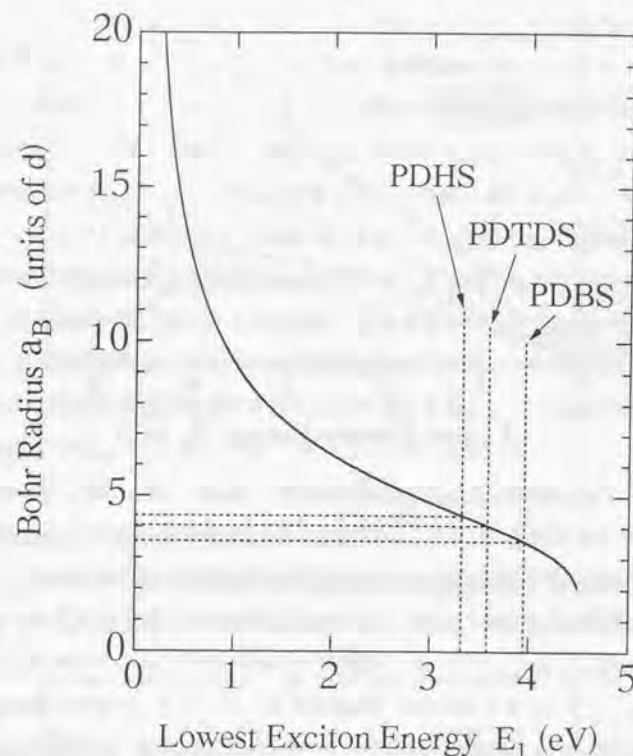


図4-16 $U=4.90\text{eV}$ 、 $V=2.45\text{eV}$ 、 $t_e=2.10\text{eV}$ において、 t_g を変化させた時の励起子ボア半径の計算結果を、最低励起子の励起子エネルギーに対して図示したもの。

図4-17に、 t_e 、 V はそのまま、同一サイトにおける電子間クーロン反発エネルギー U のみを変えて、図4-15と同様に励起子間エネルギー差 E_2-E_1 の計算を行った結果を示す。図を見て分かる様に、上述した E_2-E_1 のワニヤ励起子的でない振舞は、 U が大きい時のみ特に顕著になって現われていることが分かる。この図から、最低励起子エネルギーの高エネルギー化に伴って、 E_2-E_1 が減少するという上記の振舞に

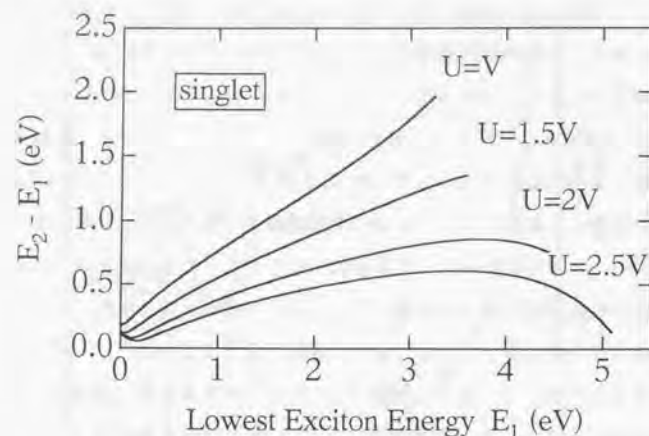


図4-17 $V=2.45\text{eV}$ 、 $t_g=2.10\text{eV}$ において、 $U=V$ 、 $U=1.5V$ 、 $U=2V$ 、 $U=2.5V$ のそれぞれについて、 t_g を変化させた時の最低励起子と第二励起子の間のエネルギー差 E_2-E_1 の計算結果を最低励起子エネルギーに対して図示したもの。図は、一重項励起子に対する計算結果。

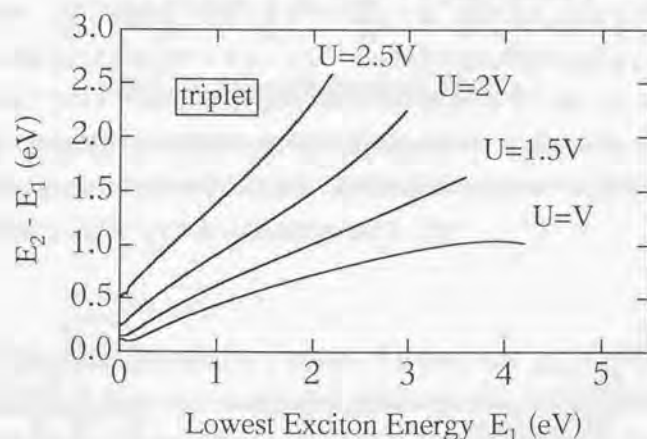


図4-18 図4-17と同様な計算を、三重項励起子に対して行なった計算結果。変数の値は、図4-17と同じ。

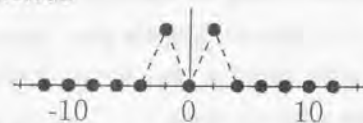
関しては、同一サイトでの電子間のクーロン反発エネルギー U が重要であるという事が理解される。さらに、これまでの計算は、光学遷移に関与するスピン一重項励起子に対する結果についてのみ示してきたが、図4-17と同様な計算を、今度はスピン三重項の励起子に対して行なった結果が図4-18である。図を見て分かる様に、スピン三重項の励起子については、 E_2-E_1 が極大をとった後に減少するという傾向は見られない。これらの計算結果から、上記の E_2-E_1 のワニヤ励起子的でない振舞に関して、電子間相互作用における交換相互作用エネルギーが重要である事が分かり、この事からも、この領域では、同一サイトに電子・正孔がある時の相互作用が本質的に重要であることが理解される。これは、この領域の励起子がフレンケル励起子、すなわち励起された電子はそれぞれのサイト内にとどまるとするフレンケル的な励起子であることを示している。

擬一次元半導体ポリシランにおけるフレンケル励起子的な励起子とは一体どのようなものであろうか。これを示すために、 $t_g=0$ における最低励起子、第二励起子、及び第三励起子の励起子包絡関数の計算結果について示したのが、図4-19である。ここで横軸の黒丸が、各サイトにおける励起子包絡関数を表す。図から最低励起子の励起子包絡関数は、電子と正孔が同一サイトにのみ存在するフレンケル励起子であり、また第二、第三励起子は、反対称的、及び対称的な電荷移動型の励起子になっていることが分かる($t_g=0$ ではこれらは縮退している)。

図4-19に示した励起子包絡関数は、図3-10 (p97)のワニヤ的な励起子と形が非常に似通っていることが分かる。これは、電子-正孔対の相対運動の方向が一方向のみに限定されており、電荷移動型励起子の双極子の方向について考えなくてよい擬一次元半導体の特徴と言える。さらに、この図から言える事は、このようなフレンケル的な励起子を仮定しても、ポリシランの線形・非線形光学スペクトルが、3-2 (p81~p87)での議論と同様に理解出来るということである。実際、この領域の変数を用いた線形・非線形光学スペクトルの形状は、図3-9 (p95)と同様である。

第3章では、線形・非線形光学スペクトルの解釈をもとにその励起子状態を

3rd Exciton



2nd Exciton



Lowest Exciton

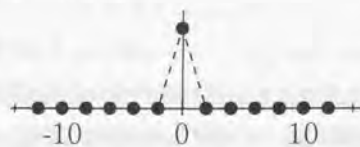


図4-19 $t_g = 0$ における
最低励起子、第二励起子、
及び第三励起子の励起子
包絡関数。 $U=2V$ に対し
てのもの。

ワニヤ的なものと解釈した。しかし、ここでの議論から、線形・非線形光学スペクトルの解釈からだけでは、ポリシランの励起子状態が一次元的だということは出来ても、それがワニヤ的なのかフレンケル的なのかを議論することは出来ないということが理解される。このような議論を行なうためには、ここで行なう様な励起子パラメータに関する議論が必須なものとなるのである。

さて、上図の様なフレンケル、及び電荷移動型の励起子を考えることにより、 t_g が十分小さい時(最低励起子エネルギーが十分高エネルギーである時)の励起子パラメータの振舞、特に、最低励起子と第二励起子の間の励起子間エネルギー差 $E_2 - E_1$ の振舞が、直観的にも理解されることを示そう。励起子間エネルギー差 $E_2 - E_1$ は、 t_g が十分小さい時(最低励起子エネルギーが十分高エネルギーである時)、 t_g の増大(最低励

起子エネルギーの減少)に伴って、増加していくという傾向が見られていた。このような変化については、図4-19に示した、フレンケル、及び電荷移動型の励起子に対して t_g を摂動として取り込むことによってその取り扱いが可能である。この場合、 σ 結合間のトランスファーエネルギー t_g は、対称的な摂動 T_g によって、

$$T_g = -t_g \sum_{i,\sigma} (C_{i,a,\sigma}^+ C_{i,b,\sigma} + h.c.) \quad (4-4)$$

と表される。この摂動によって、対称的な励起子包絡関数を持つ励起子状態どうし、あるいは反対称的な励起子包絡関数を持つ励起子状態どうしのみが混成する。

T_g を摂動として、これら励起子状態が混成していく様子を模式的に示したものが図4-20である。図では、簡単のために、まず最低励起子以外の励起子どうしが混ざり合い、その後に、最低励起子と他の対称的な励起子包絡関数を持つ励起子とが混ざり合う様子を模式的に示している。さて、最低励起子と第二励起子それぞれの励起子エネルギーの変化の様子について考えると、まず、最低励起子の励起子エネルギー

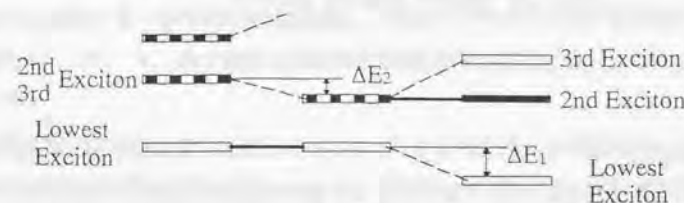


図4-20 図4-19に示したフレンケル、及び電荷移動型の励起子が、 T_g を摂動として混成していく様子を模式的に示したもの。図では、最低励起子以外の励起子どうしがまず混成し、その後に最低励起子が他の励起子と混成する様子を示す。

一を主に低エネルギー化させるのは、エネルギー的に最も近い第三励起子との混成によってであり、その低エネルギー化の大きさ ΔE_1 は、

$$\Delta E_1 = \frac{\langle 3rd \text{ exc.} | T_G | 1st \text{ exc.} \rangle^2}{E_3 - E_1} = \frac{2t_g^2}{E_3 - E_1} \quad (4-5).$$

と表される。

これに対して、第二励起子の励起子エネルギーを主に低エネルギー化させるのは、これと同じ対称性を持つ励起子状態で、最もエネルギー的に近い第四励起子との混成による。その低エネルギー化の大きさ ΔE_2 は、

$$\Delta E_2 = \frac{\langle 4th \text{ exc.} | T_G | 2nd \text{ exc.} \rangle^2}{E_4 - E_2} = \frac{t_g^2}{E_4 - E_2} \quad (4-6).$$

と表される。このことから、 t_g の増大に伴って励起子間エネルギー差 $E_2 - E_1$ が増加していくためには、

$$E_1 > E_3 - 2(E_4 - E_2) \quad (4-7).$$

の関係が成立すればよいことが分かる。この不等式は、同一サイトでの電子間反発、あるいは交換相互作用エネルギーのために、最低励起子エネルギーが十分低エネルギー化出来ない、フレンケル励起子的な励起子の場合に成立する。

以上の議論から、励起子パラメータ、特に、励起子間エネルギー差 $E_2 - E_1$ が最低励起子の高エネルギー化に伴って減少するという振舞が、フレンケル励起子の特性の現われとして理解出来ることが明らかになった。さて、このことから、図4-15上を見て分かる様に、現実の擬一次元半導体ポリシランは、ワニヤ励起子的な励起子と見なせる領域から、フレンケル励起子的な励起子と見なせる領域への丁度移行領域に位置していることが分かる。これは、もう一つの励起子パラメータである、光非線形性の性能指数 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ の振舞からも間接的に言えることである。

図4-21は、図4-14、及び図4-15の横軸、及び縦軸を対数表示して表したものである。図を見て分かる様に、現実のポリシランが位置する領域は、 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ が、最低励起子の励起子エネルギーの四乗分の $-(t_g$ の四乗)則に添う曲線から、丁度

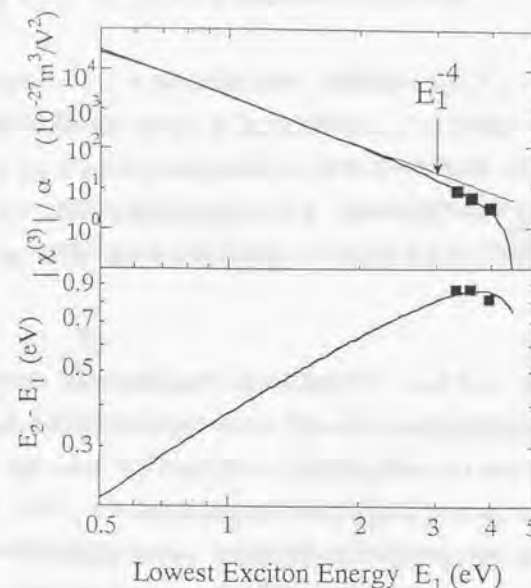


図4-21 図4-14、及び図4-15の横軸、及び縦軸を対数表示して表したもの。

ずれ始めた所に位置しており、このことから、現実のポリシランが、励起子の何らかの境界的な領域に位置していることが示唆される。ただ、最低励起子の励起子エネルギーの変化に対して $|\chi^{(3)}|/\alpha$ がどのように変化するかということについては、ワニヤ励起子描像から単純には言えることでもないもので、これ以上の言及は避ける。

以上、ポリシランの主鎖構造変化に伴う励起子パラメータの変化の様子を、一次元励起子モデルによる計算結果と比較することによって、擬一次元半導体ポリシランにおける励起子が、ワニヤ励起子的な励起子と見なせる領域から、フレンケル励起子的な励起子と見なせる領域への丁度移行領域に位置しているということを明らかにした。この様な事実は、現実の擬一次元半導体が、一次元性に由来する極めて強い

励起子効果によって、電子-正孔対の相対運動が強く局在することによるものである。

なお、ここで行なった議論は、励起子状態の特性について物理的な議論を行なうために、第一近似として、主鎖構造変化による主鎖の電子状態の変化を、 σ 結合間のトランスファーエネルギーの変化のみに帰着させたモデルをもとに行なった。主鎖構造変化による他の変数の変化、あるいは形状の変化が光学スペクトルに及ぼす影響等の効果を取り入れた実験結果のより詳細な解析は今後の課題である。

第5章 結論

本章では、本論文で得られた結果を要約する。本論文は、主鎖が硅素原子によって構成された高分子であるポリシランについて、その光励起状態、特に一次元的な励起子状態を明らかにするために行なった実験的研究をまとめたものである。第1章では、まず、ポリシランの光吸収スペクトルをもとに、ポリシランの光励起状態について基本的な問題提起を行ない、本論文の目的、すなわち、擬一次元半導体ポリシランの光励起状態の全体像と、その励起子状態の特質を明らかにするという本論文の目的について述べた。次に、ポリシランの研究の経緯とこれまでの研究成果について概観し、特に、これらの研究成果から、ポリシランの主鎖の電子状態が、主鎖上に一次元的な広がりを持ち、典型的な擬一次元半導体とみなすことが出来ることを示した。さらに、これに続いて、この様な擬一次元半導体の光励起状態に関するこれまでの理論的研究をまとめた。これにより、擬一次元半導体では、その光励起状態において、通常の三次元的な半導体と比較して励起子効果が特異なほど顕著で重要になり、光励起状態全般に非常に大きな影響を及ぼすことを示した。

本論文では、ポリシランの光励起状態を明らかにするために、非線形分光法による実験的研究を行なった。ポリシランの様な励起子効果の非常に強い擬一次元半導体では、その光励起状態の全体像を理解するためには、一個の光子のみが関与した一光子吸収スペクトルだけでは十分ではなく、多数の光子が関与し、励起状態間の遷

移を利用した非線形分光法が極めて有効となる。本研究では、非線形分光法として、高分子に適したものとして、第三高調波発生法による複素三次非線形感受率スペクトルの測定と、二光子吸収スペクトルの測定を行なった。第2章では、これら非線形分光法の考え方とその測定法の詳細について述べた。特に、第三高調波発生法に関しては、本研究において、従来にない非常に広い波長範囲にわたる複素三次非線形感受率の絶対値と位相のスペクトル測定法を確立し、これについて詳述した。

本論は、第3章と第4章に記した。まず、第3章では、オールトランス構造の主鎖を有する最も代表的なシリコン高分子、ポリジヘキシルシラン(PDHS)について、広い光子エネルギー領域にわたる複素三次非線形感受率の絶対値、及び位相スペクトルの測定結果を示し(図3-2 (p74))、これに対する考察について述べた。複素三次非線形感受率の測定結果には、三つの共鳴構造が確認され、これらが、それぞれPDHSの光励起状態に対する多光子共鳴構造であると同定した。これらのうち、1.1eV付近の共鳴構造は、一光子吸収スペクトルとの比較から、一光子吸収に寄与する最低励起子への三光子共鳴構造と同定し、また、2.1eV付近の共鳴構造は、二光子吸収スペクトルとの比較から、二光子吸収に寄与する一光子禁制・二光子許容の第二励起子に対する二光子共鳴構造と同定した(図3-3 (p76))。

得られた非線形光学スペクトルにおいて、PDHSの光励起状態に関する新しい知見を与えた最も重要な共鳴構造は、1.5eV付近の肩の様な共鳴構造である。この共鳴構造は、一光子吸収スペクトルや二光子吸収スペクトルとの比較からはその起源が明らかとはならない一見不思議な構造である。しかし、このエネルギー付近では、位相スペクトルにおいても位相が急激な変化を示しており、これが多光子共鳴構造であることは実験的に明らかである。この共鳴構造は、一次元ワニヤ励起子モデルによる考察、電場変調スペクトルとの比較、さらには、タイトバインディングモデルに電子間の長距離クーロン相互作用を考慮した一次元励起子モデルとの比較から、一光子許容・二光子禁制の第三励起子、あるいはより高次の励起子、及び励起子効果を受けた自由な電子-正孔対の励起状態に対する三光子共鳴構造と同定した。これら励起状態

は一光子許容の励起状態ではあるが、一次元系における強い励起子効果のために、一光子吸収スペクトルでは観測されず、励起状態間の強い遷移強度を利用した非線形光学スペクトルにのみ、特徴的にその姿を現す光励起状態である。さらに、非線形光学スペクトルの測定結果と、Abe等による一次元励起子モデルによる理論計算との比較から、PDHSの一次元ワニヤ的な励起子状態を明らかにした(図3-10 (p97))。

ポリシランは、側鎖の種類によって種々の主鎖構造をとり、また、この主鎖構造変化に伴って、主鎖の電子状態、特に、最低励起子の励起子エネルギーは大きく変化する。第4章では、PDHSに加えて、典型的な三種類的主鎖構造を持つポリシラン、トランスゴーシュ構造を持つポリジテトラデシルシラン(PDTDS)、7/3ヘリックス構造を持つポリジブチルシラン(PDBS)、及び、乱れた主鎖構造を持つポリメチル-4-メチルペンチルシラン(PMMPs)の、複素三次非線形感受率の絶対値スペクトルの測定結果を示し、その解析をもとに、主鎖構造の変化に伴った一次元的な励起子状態の変化について議論を行なった。

これら種々の主鎖構造を持つポリシランの非線形光学スペクトルには、PDHSと同様な、それぞれの一次元励起子状態に対する特徴的な多光子共鳴構造が観測された(図4-2 (p105))。測定結果から、主鎖構造の変化に伴う一次元的な励起子状態の変化について考察を行なうために、特徴的なパラメータとして、電子-正孔の相対運動の広がりに対応すると考えられ、光非線形性の性能指数に相当する $|\chi^{(3)}|/\alpha$ と、最低励起子と第二励起子との間のエネルギー差を考え、これらを最低励起子のエネルギーに対してプロットした(図4-5及び図4-6 (p112))。そして、これら励起子パラメータの振舞が、主鎖構造の変化に伴う電子バンド構造の変化を考えた、励起子に対する有効質量近似(ワニヤ励起子モデル)の範囲内では説明することが出来ないことを述べた。これは、電子-正孔対の相対運動が、一次元性に由来した強いクーロン相互作用のために強く局在し、交換相互作用が無視できなくなるためであり、すなわち、ポリシランにおける一次元的な励起子状態が、フレンケル励起子的な性格を色濃く持つからである。ワニヤ励起子描像とフレンケル励起子描像の中間的な励起子状態

を包含した一般的な励起子状態の記述が可能な、タイトバインディングモデルに電子間の長距離クーロン相互作用を考慮した一次元励起子モデルによって、これら励起子パラメータの計算を行い、これによる計算結果との比較、特に、最低励起子と第二励起子の間のエネルギー差の振舞についての計算結果に対する考察から、ポリシランにおける一次元励起子状態が、ワニヤ励起子的な励起子からフレンケル励起子的な励起子へと移り変わる丁度移行領域における励起子の性格を持つということを明らかにした。

以上、本論文で得られた結果を要約した。本研究により、擬一次元半導体における光励起状態、一次元的な励起子状態の全体像とその特質が、シリコン高分子ポリシランという現実の物質をその舞台として、初めて明かとなった。

補遺1 平面波近似による第三高調波発生を表式

非線形媒質中における第三高調波発生を表式を、平面波近似によって導出する。厚さ d の非線形媒質を考え、角振動数 ω のレーザー光が入射した時に発生する、角振動数 3ω の第三高調波光の電場強度を求める。ここでは、この様な表式の第一近似として、非線形媒質とその他の媒質との界面による効果を考えない事にする。

まず、非線形媒質中での波動方程式を求めておく。Maxwell方程式をSI単位系で表すと、

$$\operatorname{div} D = \rho \quad (\text{A1-1}).$$

$$\operatorname{div} B = 0 \quad (\text{A1-2}).$$

$$\operatorname{rot} E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (\text{A1-3}).$$

$$\operatorname{rot} H = \frac{\partial D}{\partial t} + i \quad (\text{A1-4}).$$

また、いま考えている非線形媒質中では、次の関係式が成り立つ。

$$P = \epsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(3)} E^3) = P^{(1)} + P^{(3)} \quad (\text{A1-5}).$$

$$\rho = 0, \quad i = 0 \quad (\text{A1-6}).$$

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon E + P^{(3)} \quad (\text{A1-7}).$$

$$B = \mu_0 H \quad (\text{A1-8}).$$

ここで、 E は電場、 H は磁場、 D は電束密度、 B は磁束密度、 P は電気分極、 $\chi^{(1)}$ 、及び $\chi^{(3)}$ は一次、及び三次の電気感受率、 i は電流密度、 ϵ_0 、 ϵ は真空、及び媒質の誘電率、 μ_0 は真空の透磁率である。(A1-3)式の両辺のローテーションをとると、(A1-1)、(A1-6)、及び(A1-7)式を用いる事により、その左辺は、

$$\text{rot}(\text{rot } E) = -\nabla^2 E \quad (\text{A1-9}).$$

となり、また右辺は、(A1-4)、(A1-5)、(A1-6)、(A1-7)、(A1-8)を用いる事により、

$$\text{rot}\left(-\frac{\partial B}{\partial t}\right) = -\mu_0 \epsilon \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial^2 P^{(3)}}{\partial t^2} \quad (\text{A1-10}).$$

となる。よって、波動方程式は、

$$\nabla^2 E - \mu_0 \epsilon \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P^{(3)}}{\partial t^2} \quad (\text{A1-11}).$$

と表される。

上記の波動方程式を用いて、角振動数が 3ω の非線形分極 $P^{(3)}$ によって生じる、入射光電場の角振動数とは異なる角振動数 3ω の第三高調波電場を求めよう。まず、角振動数 ω の入射レーザー光の電場 $E_\omega(z, t)$ を、

$$E_\omega(z, t) = E_\omega \exp\{i(k_\omega z - \omega t)\} \quad (\text{A1-12}).$$

とおくと、これによって生じる角振動数 3ω の非線形分極波 $P^{(3)}(z, t)$ は、(A1-5)式より、

$$P^{(3)}(z, t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} E_\omega^3 \exp\{i(3k_\omega z - 3\omega t)\} \quad (\text{A1-13}).$$

と表される。発生する第三高調波電場 $E_{3\omega}(z, t)$ の満たす波動方程式は、(A1-11)式より、

$$\nabla^2 E_{3\omega}(z, t) - \mu_0 \epsilon \frac{\partial^2 E_{3\omega}(z, t)}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P^{(3)}(z, t)}{\partial t^2} \quad (\text{A1-14}).$$

であるから、(A1-13)式を(A1-14)式に代入し、これを解くことによって $E_{3\omega}(z, t)$ を求めることが出来る。

まず、(A1-14)式の解として、

$$E_{3\omega}(z, t) = E_{3\omega}(z) \exp\{i(k_{3\omega} z - 3\omega t)\} \quad (\text{A1-15}).$$

の形の解を仮定すると、(A1-14)式の左辺は、

$$\left[\frac{\partial^2 E_{3\omega}(z)}{\partial z^2} + 2ik_{3\omega} \frac{\partial E_{3\omega}(z)}{\partial z} - k_{3\omega}^2 E_{3\omega}(z) + \mu_0 \epsilon (3\omega)^2 \right] \exp\{i(k_{3\omega} z - 3\omega t)\} \quad (\text{A1-16}).$$

となる。ここで、 $\partial E_{3\omega}(z)/\partial z$ の変化は十分ゆっくりで、その空間変化が波長程度の距離では無視出来るという事を考えると、

$$\left| \frac{\partial^2 E_{3\omega}(z)}{\partial z^2} \right| \ll \left| k_{3\omega} \frac{\partial E_{3\omega}(z)}{\partial z} \right| \quad (\text{A1-17}).$$

が成り立ち、(A1-16)の第一項は無視できる。一方、(A1-14)式の右辺は、(A1-13)式より、

$$-\mu_0 \epsilon_0 \chi^{(3)} E_\omega^3 (3\omega)^2 \exp\{i(3k_\omega z - 3\omega t)\} \quad (\text{A1-18}).$$

と書き表される。(A1-16)、及び(A1-18)から、

$$c^2 = \frac{1}{\mu_0 \epsilon_0} \quad (\text{A1-19}).$$

$$v^2 = \frac{1}{\mu_0 \epsilon} = \frac{c^2}{n^2} \quad (\text{A1-20}).$$

$$k_{3\omega} = \frac{3\omega}{v} \quad (\text{A1-21}).$$

を用いる事によって、(A1-14)式は、

$$\frac{\partial E_{3\omega}(z)}{\partial z} = \frac{i(3\omega)}{2n_{3\omega} c} \chi^{(3)} E_\omega^3 \exp\{i(3k_\omega - k_{3\omega})z\} \quad (\text{A1-22}).$$

となる。

さて、次に厚さ d の透明な非線形媒質全体から外部に出てくる第三高調波電場の振幅 $E_{3\omega}(d)$ を求めよう。 $E_{3\omega}(d)$ は、(A1-22)式を0から d まで積分する事によって得られ、

$$\begin{aligned} E_{3\omega}(d) &= \int_0^d \frac{\partial E_{3\omega}(z)}{\partial z} dz = \frac{i(3\omega)}{2n_{3\omega}c} \chi^{(3)} E_{\omega}^3 \int_0^d \exp[i(3k_{\omega} - k_{3\omega})z] dz \\ &= \frac{i(3\omega)}{2n_{3\omega}c} \chi^{(3)} E_{\omega}^3 \cdot \frac{1}{i\Delta k} \{1 - \exp(-i\Delta kd)\} \end{aligned} \quad (\text{A1-23}).$$

となる。ここで、 Δk は、第三高調波電場と非線形分極波の波数差

$$\Delta k = k_{3\omega} - 3k_{\omega} \quad (\text{A1-24}).$$

である。(A1-23)式から、非線形媒質から出てくる第三高調波の電場振幅 $E_{3\omega}(d)$ は、 $\Delta kd = (2m+1)\pi$ (m は整数)の時最大となり、また非線形媒質の厚さ d に依存して、周期的に変化することがわかる。そこで簡単のために、コヒーレント長 l_c を

$$l_c = \frac{\pi}{|\Delta k|} = \frac{\lambda}{6|n_{3\omega} - n_{\omega}|} \quad (\text{A1-25}).$$

で定義する。これを用いることによって、屈折率の正常分散の範囲($n_{3\omega} > n_{\omega}$)では、第三高調波の電場振幅 $E_{3\omega}(d)$ は、

$$E_{3\omega}(d) = \frac{3\omega}{2\pi n_{3\omega}c} \chi^{(3)} E_{\omega}^3 \cdot l_c \{1 - \exp(-i\pi d/l_c)\} \quad (\text{A1-26}).$$

と書き表される。さらに、媒質が十分に薄い場合($\Delta kd \ll 1$)には、指数を展開して、

$$E_{3\omega}(d) = \frac{3\omega}{2\pi n_{3\omega}c} \chi^{(3)} E_{\omega}^3 \cdot i\pi d \quad (\text{A1-27}).$$

となる。

次に、非線形媒質が、第三高調波の波長において大きな吸収係数 $\alpha_{3\omega}$ を持つ場合の、媒質全体から放出される第三高調波について考えよう。この時、(A1-14)式に現われる誘電率は複素量となり、波数 $k_{3\omega}$ は、吸収係数 $\alpha_{3\omega}$ を虚部を含む形に書き換

えられて、(A1-21)式、及び(A1-24)式は、

$$\tilde{k}_{3\omega} = k_{3\omega} + i \frac{\alpha_{3\omega}}{2} \quad (\text{A1-28}).$$

$$\Delta \tilde{k} = \Delta k + i \frac{\alpha_{3\omega}}{2} \quad (\text{A1-29}).$$

となる。この時、(A1-15)式は吸収による減衰を含む形、

$$E_{3\omega}(z, t) = E_{3\omega}(z) \exp\left(-\frac{\alpha_{3\omega}}{2} z\right) \cdot \exp[i(k_{3\omega} z - 3\omega t)] \quad (\text{A1-30}).$$

となり、また、(A1-23)式は、

$$E_{3\omega}(d) = \frac{i(3\omega)}{2\tilde{n}_{3\omega}c} \chi^{(3)} E_{\omega}^3 \cdot \frac{1}{i\Delta k - \alpha_{3\omega}/2} \left[1 - \exp\left[-(i\Delta k - \alpha_{3\omega}/2)d\right]\right] \quad (\text{A1-31}).$$

に書き換えられる。ここで、非線形媒質の厚さ d が十分に薄く($\Delta kd \ll 1$)、また、波数差 Δk に比べ吸収係数 $\alpha_{3\omega}$ が十分大きい場合について考えると、媒質全体から外部に放出される第三高調波の振幅は、

$$E_{3\omega}(d) \exp\left(-\frac{\alpha_{3\omega}}{2} d\right) = \frac{3\omega}{2\pi \tilde{n}_{3\omega}c} \chi^{(3)} E_{\omega}^3 \cdot \frac{1 - \exp(-\alpha_{3\omega}d/2)}{\alpha_{3\omega}d/2} \cdot i\pi d \quad (\text{A1-32}).$$

となる。

補遺 2 一次元励起子状態と非線形感受率 スペクトルの計算法

第4章で述べた、一次元励起子状態と非線形感受率スペクトルの計算法は、Abe等による理論計算に従って行った[34,78-79]。ここで言う励起子状態の計算は、Sandorfy Cモデルに対応したタイトバインディングハミルトニアンに、電子間の長距離クーロン相互作用を取り入れた全ハミルトニアンを、全価電子系の基底状態から作られる全ての一電子励起で張られる部分空間内で数値的に対角化することによって行う。励起子状態のこのような計算法は、フレンケル励起子とワニヤ励起子の中間的な性格を持つ励起子を取り扱う上での標準的な理論である、いわゆる中間励起子理論に相当した計算法であり[80]、擬一次元高分子半導体の様に電子-正孔間の束縛が強く、相対運動の軌道半径とサイト間距離が同程度の励起子状態を取り扱う上で極めて有効である。ここでは、その計算法について詳述する。また、A2-2には、計算の実行プログラムを収録した。

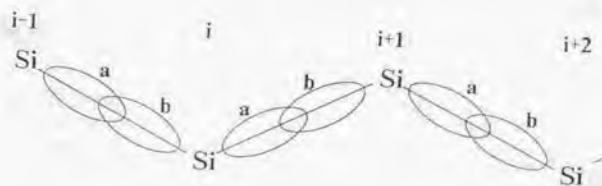
A2-1. 一次元励起子状態と非線形感受率スペクトルの計算法

一電子ハミルトニアン

まず、一電子ハミルトニアン H_0 として、ポリシランの一電子状態を与えるモデルとしては最も単純化された、Sandorfy Cモデルを用いる。これは、タイトバインディングモデルに相当するが、その基底(サイト)としては、各Si原子の主鎖内の二つの sp^3 混成軌道をとって(図A2-1)、 H_0 を

$$H_0 = -t_g \sum_{i,\mu,s} (C_{i,a,s}^+ C_{i,b,s} + h.c.) - t_v \sum_{i,\mu,s} (C_{i,a,s}^+ C_{i-1,b,s} + h.c.) \quad (A2-1).$$

と表す。ここで、 $C_{i,a,s}^+$ 、及び $C_{i,b,s}^+$ は、 i 番目のSi原子の、主鎖内の二つの sp^3 混成軌道におけるスピン s の電子の生成演算子で、それぞれ、 $(i-1)$ 番目の原子との σ 結合をなす sp^3 混成軌道における生成演算子、及び、 $(i+1)$ 番目の原子との σ 結合をなす sp^3 混成軌道における生成演算子である。 t_v は σ 結合をなす互いに向き合った二つの隣接原子の sp^3 混成軌道間のトランスファーエネルギー(1-2では β_{vic} とおいた)であり、また、 t_g は、同一原子の二つの sp^3 混成軌道間のトランスファーエネルギー(1-2では β_{gem} とおいた)である。ここで、 t_g は $t_v > t_g > 0$ で、 σ 結合間のトランスファーエネルギーに相当する。1-2で述べた様に、トランスファーエネルギー t_g は主鎖構造の変化に伴って大きく変化する。



図A2-1 一電子タイトバインディングハミルトニアン H_0
(Sandorfy Cモデル)の基底(サイト)。

実際の励起子状態の計算は、有限の長さの系に対して数値的に行う。ここでは、Si原子の数を M とし (sp^3 混成軌道の数(サイト数)は $N=2M$)、境界条件として周期的境界条件を用いる。周期的境界条件は、 H_0 の対角化を容易にし、さらに、これに対応した高分子の形態として円環状の高分子を仮定すると、後述する遷移双極子行列要素の計算は極めて簡単化される。

周期的境界条件のもとでの一電子ハミルトニアン H_0 は、各サイトの波動関数 $|m\mu\rangle = C_{m,\mu}^+ |0\rangle$ ($\mu=a,b$) を基底とした行列として表現することが出来る(すなわちタイトバインディングハミルトニアンであり)。

$$H_0 = \begin{pmatrix} 0 & -t_g & & & -t_v \\ -t_g & 0 & -t_v & & \\ & -t_v & 0 & -t_g & \\ & & -t_g & 0 & \ddots \\ & & & \ddots & \ddots & -t_v \\ & & & & -t_v & 0 & -t_g \\ -t_v & & & & & -t_g & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} 1a \\ 1b \\ 2a \\ 2b \\ \vdots \\ Ma \\ Mb \end{matrix} \quad (A2-2).$$

と書かれる。 H_0 は容易に対角化する事が出来て、

$$|k\mu\rangle = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_m \exp(2ikmd) |m\mu\rangle \quad (\mu=a,b) \quad (A2-3).$$

$$k = \frac{\pi}{Md} j \quad (j = \text{integers}, -M/2 \leq j < M/2) \quad (A2-4).$$

とにおいて、固有関数、及び固有エネルギーは、それぞれ

$$\begin{pmatrix} |kc\rangle \\ |kv\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \zeta_k^* & \zeta_k \\ -\zeta_k^* & \zeta_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |ka\rangle \\ |kb\rangle \end{pmatrix} \quad (A2-5).$$

$$\varepsilon_{kc} = -\varepsilon_{kv} = |z_k| = \sqrt{(t_v + t_g)^2 \cos^2(kd) + (t_v - t_g)^2 \sin^2(kd)} \quad (A2-6).$$

となる。ここで、

$$z_k = t_v + t_g \exp(2ikd) \quad (\text{A2-7})$$

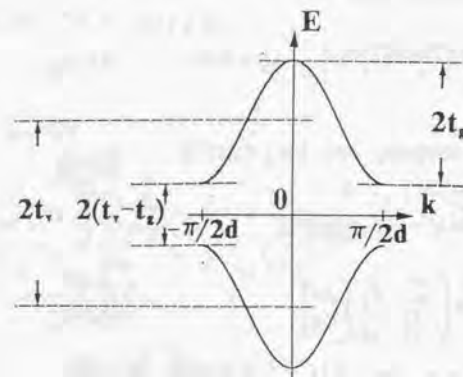
$$\zeta_k = (z_k/2|z_k|)^{1/2} \quad (\text{A2-8})$$

とおいた。

この様に、一電子状態は、波数 k によって指定された M 個ずつの $|kv\rangle$ 、 $|kc\rangle$ 、全体として N 個の正規直行系が固有関数となる。 $|kv\rangle$ 、及び $|kc\rangle$ はそれぞれ価電子帯、及び伝導帯に対応し、サイト表示の波動関数のフーリエ変換 (A2-3) 式からの、それぞれ結合的・反結合的な位相のずれ (A2-5) 式によって形成されたものである。また (A2-6) 式からわかる様に、この様にして得られた一電子バンドは、図 A2-2 に示す様なコサインバンドである。この様な各 k 表示の一電子状態において、電子が各サイトに見いだされる確率振幅はそれぞれ、

$$\begin{pmatrix} \langle ma|kc\rangle & \langle mb|kc\rangle \\ \langle ma|kv\rangle & \langle mb|kv\rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{M}} \exp(2ikmd) \begin{pmatrix} \zeta_k^* & \zeta_k \\ -\zeta_k^* & \zeta_k \end{pmatrix} \quad (\text{A2-9})$$

であり、その確率は全て一定値 $1/N$ となる。



図A2-2 一電子ハミルトニアン H_0 による一電子バンド。

H_0 における基底状態と一電子励起状態

一つの sp^3 混成軌道あたりに電子は一ケずつ存在するので、全価電子数は $N=2M$ である。 H_0 における N 電子系の基底状態 $|g\rangle$ は、エネルギー的に低い固有状態 $|kv\rangle$ に、スピンを考慮して電子を 2 個ずつ合計 N 個つめて行き (図 A2-3)、

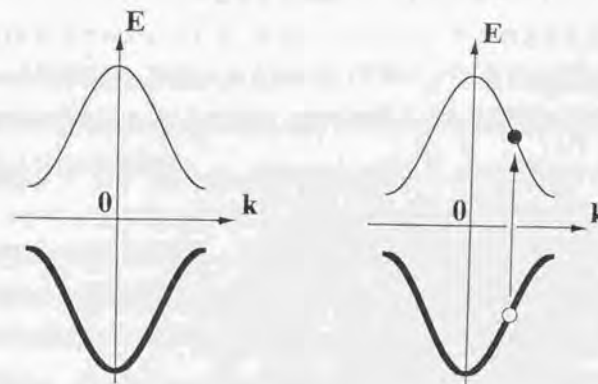
$$|g\rangle = \prod_k C_{kv\uparrow}^+ C_{kv\downarrow}^+ |0\rangle \quad (\text{A2-10})$$

と表される。ここで、多電子状態を表すために、第二量子化演算子を

$$\begin{aligned} C_{kv}^+ |0\rangle &= |kv\rangle \\ C_{kc}^+ |0\rangle &= |kc\rangle \end{aligned} \quad (\text{A2-11})$$

と定義する。

基底状態から、一ケの価電子帯正孔と、一ケの伝導体電子を生成することにより、一電子励起状態 $|k_c, k_v\rangle$ が得られる (図 A2-3)。伝導帯電子の生成演算子 C_{kc}^+ 、及び価電子帯正孔の生成演算子に相当する価電子帯電子の消滅演算子 C_{kv} によって、



図A2-3 H_0 における基底状態と一電子励起状態。

スピン三重項の一電子励起状態は、

$$|k_c, k_v\rangle_{\text{singlet}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (C_{kc\uparrow}^+ C_{kv\uparrow} + C_{kc\downarrow}^+ C_{kv\downarrow}) |g\rangle \quad (\text{A2-12}).$$

と表され、また、スピン三重項の一電子励起状態は、

$$|k_c, k_v\rangle_{\text{triplet}} = \begin{cases} C_{kc\uparrow}^+ C_{kv\downarrow} |g\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (C_{kc\uparrow}^+ C_{kv\uparrow} - C_{kc\downarrow}^+ C_{kv\downarrow}) |g\rangle \\ C_{kc\downarrow}^+ C_{kv\uparrow} |g\rangle \end{cases} \quad (\text{A2-13}).$$

と表される。電子-正孔の相対運動、及び重心運動の運動量 k, K をそれぞれ、

$$k = \frac{k_c + k_v}{2}, \quad K = \frac{k_c - k_v}{2} \quad (\text{A2-14}).$$

として、以降一電子励起状態 $|k_c, k_v\rangle$ を $|k, K\rangle$ と表し、これが次に示す全ハミルトニアン基底として用いられる。

電子相関

全ハミルトニアンを、一電子ハミルトニアン H_0 に、電子相関として電子間の長距離クーロン相互作用 H_{e-e} を取り入れた、次のハミルトニアン H で記述する。

$$H = H_0 + H_{e-e} \quad (\text{A2-15}).$$

$$H_{e-e} = U \sum_{i,\mu} \rho_{i,\mu,\uparrow} \rho_{i,\mu,\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{i,\mu,s} \sum_{j,\mu',s'} V_{i,\mu,j,\mu'} \rho_{i,\mu,s} \rho_{j,\mu',s'} \quad (\text{A2-16}).$$

ここで、 $\rho_{i,\mu,s}^+ = C_{i,\mu,s}^+ C_{i,\mu,s} - 1/2$ である。基底状態において、各 sp^3 混成軌道の、あるスピン状態に存在する電子数の期待値は、基底状態が、あるスピン s で指定した $C_{kv,s}^+$ の M 個の積であることから、 $1/2$ である。そこで、電子相関を考える際には、各

Si 原子が電氣的に中性である事を考慮して、Si 陽イオンの寄与として、各サイトの個数演算子からこの様に $1/2$ を引いておく。(A2-16) 式の第一項は、同一の sp^3 混成軌道内にある二電子間のオンサイトクーロン相互作用を表す。また第二項は、異なる sp^3 混成軌道にある電子間のクーロン相互作用であり、ここでは $V_{i,\mu,j,\mu'}$ を長距離クーロン相互作用

$$V_{i,\mu,j,\mu'} = \frac{e^2}{\epsilon r_{i,\mu;j,\mu'}} \quad (\text{A2-17}).$$

で表す。ここで、 e は電子の電荷、 ϵ は誘電率、 $r_{i,\mu;j,\mu'}$ はサイト (i,μ) と (j,μ') の間の距離を表す。高分子主鎖の形態としては円環状のものを仮定しているが、距離 $r_{i,\mu;j,\mu'}$ は主鎖上に沿って測り、また、簡単のため各サイトは円上に等間隔に配列しているものと仮定する。

全ハミルトニアンの対角化

次に、電子相関を考慮した全ハミルトニアン H の、 N 電子系の固有状態を求める。全ハミルトニアンを行列表現する基底としては、一電子ハミルトニアン H_0 の N 電子系の固有状態が用いられる。まず、全ハミルトニアンの基底状態としては、 H_0 における N 電子系の基底状態 $|g\rangle$ を用いる。ここでは、基底状態に対する配置間相互作用 (CI: Configuration Interaction) を考慮しない。基底状態における全エネルギーを $E_0 (= \langle g | H | g \rangle)$ で表す。

次にこの系の励起状態、すなわち励起子状態を計算する。励起子状態は、 H_0 の N 電子系の一電子励起状態 $|k, K\rangle$ を基底にとって全ハミルトニアン H を行列表現し、これを対角化する事によって得る。ここでは、近似として、多電子励起状態を考慮しない。

全ハミルトニアンの対角化は数値的に行うが、その前に、行列要素である、 $\langle k', K | H | k, K \rangle$ を手計算により求める。このために $\langle g | C_{kv}^+ C_{kc} H_{e-e} C_{kc}^+ C_{kv} | g \rangle$ の様な多数の生成・消滅演算子の積で表される式を展開する必要がある。そこで、ま

ず、 $H_{e,e}$ 中に現れるサイト表示の演算子を、(A2-3)式の逆フーリエ変換、及び(A2-5)式の逆行列を考えて、

$$\begin{pmatrix} C_{m,a}^+ \\ C_{m,b}^+ \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_k \exp(-2ikmd) \begin{pmatrix} \zeta_k & -\zeta_k^* \\ \zeta_k^* & \zeta_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{kc}^+ \\ C_{kv}^+ \end{pmatrix} \quad (\text{A2-18}).$$

により、 k 表示の演算子によって表しておく。次に、これによって得られた多くの演算子の積を、Fermi演算子の交換関係を用いて展開し、

$$\langle g | C_{kc} C_{kc}^+ | g \rangle = \delta_{k,k'} \quad (\text{A2-19}).$$

$$\langle g | C_{kv} C_{kv}^+ | g \rangle = \delta_{k,k'} \quad (\text{A2-20}).$$

$$C_{kc} | g \rangle = 0, \quad C_{kv} | g \rangle = 0 \quad (\text{A2-21}).$$

を用いて、 $\langle k', K | H | k, K \rangle$ の計算を行う。あるいは全く同じ事だが、もう一つの計算のやり方として、サイト表示の演算子を k 表示の演算子で展開する前に、これら演算子をまとめてWickの定理を用いて展開し、縮約 (例えば $\langle g | C_{kv} C_{kv}^+ | g \rangle$) の積として表す。次に、(A2-19) ~ (A2-21)式によって各縮約を計算し、その後これら縮約の積の計算を行なう。後者の計算の方がやや面倒だが、得られた結果に対して物理的な考察を加えやすい。

この様にして、全ハミルトニアンを全一電子励起部分空間内で表現した行列が得られる。さて、行列の対角化を行う前に、得られた行列を、お互いの間に行列要素の無い適当な部分空間毎の小行列に分けておく。まず、行列は、重心運動量 K が一定の一電子励起部分空間内での行列を考える。重心運動量の異なる一電子励起状態間の行列要素は0である。さらに、基底として用いる一電子励起状態を対称性によって二種類に分類しておき、各対称性ごとの行列を考える。今考えている系には、 σ -結合の中心で反転対称性があるため、得られる固有状態は、結合中心に対して対称的な固有状態と、反対称的な固有状態とに分類する事が出来る。そこで、行列の対角化を行う前に、一電子励起状態を、それらの適当な線形結合によって対称的(A_g)なものと、反対称的(B_u)なものに分けておく。

(A2-3)、(A2-5)、及び(A2-14)式により、例えば、原点($m=1$ と $m=M$ のSi原子の中心)に関して反転操作を行えば($m \leftrightarrow -m$, $a \leftrightarrow b$)、 $|k, K\rangle$ は、 $|-k, -K\rangle$ となる。重心運動量 K と $-K$ の状態は縮退しているから、重心運動量 K が一定の部分空間内で、 $|k, K\rangle$ と $|-k, K\rangle$ によって、次の様な反対称的(B_u)な一電子励起状態 $|k; +, K\rangle$ と、対称的(A_g)な一電子励起状態 $|k; -, K\rangle$ を作る事が出来る。

$$|k; +, K\rangle = (|k, K\rangle + |-k, K\rangle) / \sqrt{2} \quad (\text{A2-22}).$$

$$|k; -, K\rangle = (|k, K\rangle - |-k, K\rangle) / \sqrt{2} \quad (\text{A2-23}).$$

こうして得られたそれぞれの部分空間内で、全ハミルトニアン H を行列表現すると、その行列要素は、

$$\langle k'; \pm, K | (H - E_0) | k; \pm, K \rangle$$

$$= \delta_{k,k'} [\bar{E}_c(k+K) - \bar{E}_v(k-K)] + 2\delta_s W_X(k', k; \pm, K) - W_C(k', k; \pm, K) \quad (\text{A2-24}).$$

と表す事が出来る。ここで、第一項の対角要素は、

$$\bar{E}_c(k+K) = |z_{k+K}| + \sum_q V_{1,q} \left\{ (\zeta_{k+K}^* \zeta_{k+K+q})^2 \exp(-iqa) + c.c. \right\} \quad (\text{A2-25}).$$

$$\bar{E}_v(k-K) = |z_{k-K}| + \sum_q V_{1,q} \left\{ (\zeta_{k-K}^* \zeta_{k-K+q})^2 \exp(-iqa) + c.c. \right\} \quad (\text{A2-26}).$$

である。また、第二項の非対角要素は、

$$W_C(k', k; +, K) = W_C(k', k; K) + W_C(k', -k; K) \quad (\text{A2-27}).$$

$$W_X(k', k; +, K) = 2W_X(k', k; K) \quad (\text{A2-28}).$$

$$W_C(k', k; -, K) = W_C(k', k; K) - W_C(k', -k; K) \quad (\text{A2-29}).$$

$$W_X(k', k; -, K) = 0 \quad (\text{A2-30}).$$

として、これらは、クーロンエネルギー $-W_C(k', k; K)$ 、及び、交換相互作用エネルギー

$-W_X(k', k; K)$ によって表される。それらの表式は、

$$W_C(k', k; K) = (\zeta_{k+K}^* \zeta_{k-K}^* \zeta_{k+K}^* \zeta_{k-K}^* + c.c.) V_{2, k-K} \\ + \left[\zeta_{k+K}^* \zeta_{k-K}^* \zeta_{k+K}^* \zeta_{k-K}^* \exp[-i(k-K)] + c.c. \right] V_{1, k-K} \quad (A2-31).$$

$$W_X(k', k; K) = (\zeta_{k+K}^* \zeta_{k-K}^* \zeta_{k+K}^* \zeta_{k-K}^* + c.c.) V_{2, 2K} \\ - [\zeta_{k+K}^* \zeta_{k-K}^* \zeta_{k+K}^* \zeta_{k-K}^* \exp(-2iK) + c.c.] V_{1, 2K} \quad (A2-32).$$

である。式中の $V_{\mu, q}$ は、クーロンポテンシャルのフーリエ変換

$$V_{1, q} = \frac{1}{M} \sum_j V_{2j-1} \exp[iq(2j-1)d] \quad (A2-33).$$

$$V_{2, q} = \frac{1}{M} \sum_j V_{2j} \exp[iq2jd] \quad (A2-34).$$

である。

こうして得られた、一電子励起部分空間内での全ハミルトニアン表現行列を対角化する事によって、励起子エネルギー、及び励起子状態が得られる。

励起子状態: 励起子包絡関数

得られた励起子状態を実空間表示し、励起子ボーア半径を計算するために、各励起子状態の励起子包絡関数を計算する。その前に、まず簡単のために、対称性によって二つに分けておいた基底をもととの基底 $|k, K\rangle$ に戻し、これによって反対称的 (B_u)、及び対称的 (A_g) な励起子状態を次の様に表す。

$$|{}^1B_u\rangle = \sum_{k, K} f_{Bu}(k, K) |k, K\rangle \quad (A2-35).$$

$$|{}^1A_g\rangle = \sum_{k, K} f_{Ag}(k, K) |k, K\rangle \quad (A2-36).$$

(A2-22)、(A2-23)式をみて分かる様に、反対称的 (B_u) な一電子励起状態を基底として得られた 1B_u 励起子状態を表す $f_{Bu}(k, K)$ は対称的な関数、また、対称的 (A_g) な一電子励起状態を基底として得られた 1A_g 励起子状態を表す $f_{Ag}(k, K)$ は反対称的な関数となる。

次に、励起子包絡関数を得るには、 $|k, K\rangle$ の伝導帯電子の生成演算子と、価電子帯正孔の生成演算子 (価電子帯電子の消滅演算子) を、(A2-3)、及び (A2-5) 式を用いて、サイト表示の演算子によって展開すればよい。この際、価電子帯正孔に対応した消滅演算子のサイト位置を固定し、これと伝導帯電子に対応した生成演算子とのサイト間距離 dl を変数にして、励起子状態を次式の様に表示する。

$$|{}^1B_u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2M}} \sum_K \sum_m \exp(4iKmd) \\ \times \sum_l f_{Bu}(k, K) \exp[2i(k+K)dl] \times \begin{cases} -\zeta_{k+K}^* \zeta_{k-K}^* C_{m+l, a}^+ C_{m, a} \\ \zeta_{k+K}^* \zeta_{k-K}^* C_{m+l, b}^+ C_{m, b} \\ \zeta_{k+K}^* \zeta_{k-K}^* C_{m+l, a}^+ C_{m, b} \\ -\zeta_{k+K}^* \zeta_{k-K}^* C_{m+l, b}^+ C_{m, a} \end{cases} \quad (A2-37).$$

実際には、(A2-37)式の様に、サイト表示の演算子は、 a サイトと b サイトに分類されることになる。(A2-38)式には、一例として、重心運動量 K が 0 で、電子、正孔がどちらも a サイトにある場合の励起子包絡関数 $F_{Bu}^{aa}(l)$ を示しておく。

$$F_{Bu}^{aa}(l) = -\frac{1}{\sqrt{2M}} \sum_k f_{Bu}(k, 0) |\zeta_k|^2 \exp(2ikdl) \quad (A2-38).$$

得られた励起子包絡関数を表示すると、これは周期が $4d$ の振動を繰り返すため、見やすいように $F_{Bu}^{aa}(l)(-1)^l$ を表示する。

遷移双極子モーメント

線形、及び非線形光学スペクトルの計算に用いる遷移双極子モーメントは、これを第二量子化演算子で表した、

$$\mu = -e \cdot \sum_{m, \mu, \sigma} x_{m, \mu} \rho_{m, \mu, \sigma} \quad (\text{A2-39}).$$

で仮定して、基底状態と励起子状態、及び励起子状態間の遷移双極子行列要素の計算をもとにして得られる。ここで、電場は x 方向にがっているとする。

光遷移可能な基底状態と 1B_u 励起子状態との間の遷移双極子行列要素の計算では、(A2-35)式を用い、また(A2-18)式を用いてサイト表示の演算子を k 表示の演算子で展開する事により、

$$\begin{aligned} \langle g | \mu | B_u \rangle &= -e \cdot \sum_{m, \mu, \sigma} x_{m, \mu} \sum_{k, K} f_{Bu}(k, K) \cdot \langle g | C_{m, \mu, \sigma}^+ C_{m, \mu, \sigma} | k, K \rangle \\ &= -e \cdot \frac{\sqrt{2}}{M} \sum_{k, K} f_{Bu}(k, K) \sum_m \exp(4iKmd) \cdot (-x_{m, a} \cdot \zeta_{k-K} \zeta_{k+K}^* + x_{m, b} \cdot \zeta_{k-K}^* \zeta_{k+K}) \end{aligned} \quad (\text{A2-40}).$$

と計算される。ここで用いたサイトの座標 $x_{m, \mu}$ は、高分子の形状によって定まる。高分子の形状として、図A2-4に示す様な円環状のものを仮定すると、(A2-40)式の重心運動量 K に対する和は極めて簡単化される。すなわち、 $x_{m, \mu}$ を、

$$x_{m, \mu} = (Md/\pi) \cos \left\{ \frac{2\pi}{M} \left(m \pm \frac{1}{4} \right) \right\} \quad \left(- \text{for } \mu = a, + \text{for } \mu = b \right) \quad (\text{A2-41}).$$

で仮定すると、(A2-40)式で残るのは、

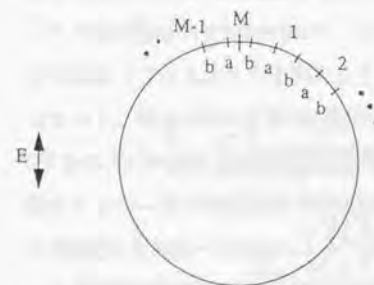
$$K = \pm \pi / 2Md \quad (\text{A2-42}).$$

の場合だけで、(A2-40)式は、

$$\langle g | \mu | B_u \rangle = -e \cdot \frac{i\sqrt{2}Md}{\pi} \sum_k f_{Bu}(k, K) \cdot \text{Im} \left[\exp(\mp i\pi/2M) \zeta_{k-K}^* \zeta_{k+K} \right] \quad (\text{A2-43}).$$

と簡単化される。

次に、励起子状態間の遷移双極子行列要素を計算する。光遷移可能な 1B_u 励起子と、 1A_g 励起子の間の遷移双極子行列要素は、(A2-35)式、及び(A2-36)式を用い



図A2-4 計算で仮定した高分子の形状

ることにより、

$$\begin{aligned} \langle B_u | \mu | A_g \rangle &= -e \cdot \sum_{i, \mu, \sigma} x_{i, \mu} \sum_{k, K} \sum_{k', K'} f_{Bu}(k, K) f_{Ag}(k', K') \langle k, K | C_{n, \sigma}^+ C_{n, \sigma} | k', K' \rangle \\ &= -e \cdot \frac{1}{M} \sum_{k, K} \sum_{k', K'} f_{Bu}(k, K) f_{Ag}(k', K') \sum_i \exp[4i(K' - K)md] \\ &\quad \times \left[x_{m, a} \cdot (\zeta_{k+K} \zeta_{k-K-2K'}^* - \zeta_{k-K}^* \zeta_{k+K-2K'}) + x_{m, b} \cdot (\zeta_{k+K}^* \zeta_{k-K-2K'} - \zeta_{k-K} \zeta_{k+K-2K'}^*) \right] \end{aligned} \quad (\text{A2-44}).$$

となる。ここでも、高分子の形状として円環状のものを仮定すると((A2-41)式)、(A2-44)式で残るのは、

$$K' - K = \pm \pi / 2Md \quad (\text{A2-45}).$$

の場合だけであり、(A2-44)式は、

$$\begin{aligned} \langle B_u | \mu | A_g \rangle &= -e \cdot \frac{Md}{\pi} \sum_{k, K} \sum_{k', K'} f_{Bu}(k, K) f_{Ag}(k', K') \\ &\quad \times \text{Re} \left[\exp(\mp i\pi/2M) \cdot (\zeta_{k+K}^* \zeta_{k-K-2K'} - \zeta_{k-K} \zeta_{k+K-2K'}^*) \right] \end{aligned} \quad (\text{A2-46}).$$

となる。

上述の計算により、円環状の高分子の、高分子全体での光学応答を記述する遷移双極子モーメントが求められる。ここでは、各 sp^3 混成軌道内における電子分極の遷移双極子モーメントへの寄与を全く考慮せずに、双極子近似での相互作用ハミルトニアン $H_{int} = -eE \cdot r$ を、サイト表示の第二量子化演算子のみによって、並進不変性を持たない(A2-39)式の形に仮定する。各 sp^3 混成軌道の電子分極を考慮していないため、電子-正孔対の重心運動量 K がずれない状態間の遷移双極子モーメントは必ず0となる。しかし、並進不変性を持たない(A2-39)式の形で遷移双極子モーメントを表すと、重心運動量 K が変化する状態間の遷移双極子モーメントは一般には0とはならず、これを計算することによって、高分子全体での分極を反映した遷移双極子モーメントが計算出来る。特に、円環状の高分子を仮定すれば、(A2-42)式、及び(A2-45)式に示した様に、高分子を一周してちょうど重心運動の位相が π ずれる様な遷移のみが可能となり、遷移双極子モーメントは(A2-40)式、及び(A2-46)式の様に簡単化される。このような簡単化は、次の線形・非線形光学スペクトルの計算量を計算可能な範囲にとどめるために重要である。

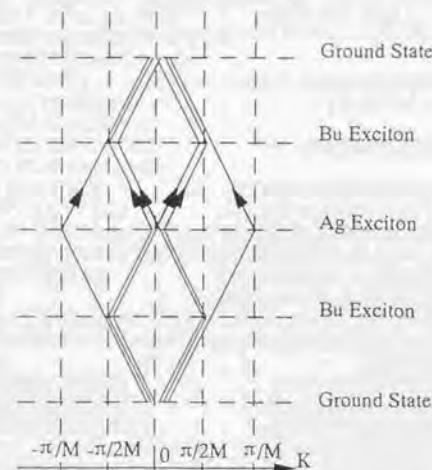
線形・非線形光学スペクトル

線形、非線形光学スペクトルは、以上により求められた各励起子のエネルギー準位、及び遷移双極子モーメントを、時間に依存した摂動論によって求められている標準的な表式(例えば、(2-3)式(p34)、(2-7)式(p36)、(2-10)式(p41))に代入する事により計算される。

一例として第三高調波発生に関する三次非線形感受率 $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ の計算法について述べておく。入射光の光子エネルギー $E = \hbar\omega$ に対する $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ の表式は、次式(A2-47)式で表される。この様に、三次非線形感受率は単位胞当たりの遷移双極子モーメントの四つの積によって表されるが、そのため、(A2-47)式に代入する前に、先に求めた遷移双極子モーメントを高分子の単位胞の数で割っておく。また、計算では、(A2-42)式、及び(A2-45)式を考慮して、遷移の始状

態、 1B_u 励起子と 1A_g 励起子の重心運動量 K の組み合わせを考える。この組み合わせは、図A2-5に示す様に全部で六通りある。

$$\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = \frac{N}{6\epsilon_0\hbar} \sum_{B_u, A_g} \left[\frac{\langle g | \mu^\dagger | B_u \rangle \langle {}^1B_u | \mu^\dagger | A_g \rangle \langle {}^1A_g | \mu^\dagger | B_u \rangle \langle {}^1B_u | \mu | g \rangle}{(E_{B_u} - 3E - i\Gamma_{B_u})(E_{A_g} - 2E - i\Gamma_{A_g})(E_{B_u} - E - i\Gamma_{B_u})} \right. \\ + \frac{\langle g | \mu^\dagger | B_u \rangle \langle {}^1B_u | \mu^\dagger | A_g \rangle \langle {}^1A_g | \mu^\dagger | B_u \rangle \langle {}^1B_u | \mu | g \rangle}{(E_{B_u} + E + i\Gamma_{B_u})(E_{A_g} + 2E + i\Gamma_{A_g})(E_{B_u} + 3E + i\Gamma_{B_u})} \\ + \frac{\langle g | \mu^\dagger | B_u \rangle \langle {}^1B_u | \mu^\dagger | A_g \rangle \langle {}^1A_g | \mu^\dagger | B_u \rangle \langle {}^1B_u | \mu | g \rangle}{(E_{B_u} + E + i\Gamma_{B_u})(E_{A_g} - 2E - i\Gamma_{A_g})(E_{B_u} - E - i\Gamma_{B_u})} \\ \left. + \frac{\langle g | \mu^\dagger | B_u \rangle \langle {}^1B_u | \mu^\dagger | A_g \rangle \langle {}^1A_g | \mu^\dagger | B_u \rangle \langle {}^1B_u | \mu | g \rangle}{(E_{B_u} + E + i\Gamma_{B_u})(E_{A_g} + 2E + i\Gamma_{A_g})(E_{B_u} - E - i\Gamma_{B_u})} \right] \quad (A2-47).$$



図A2-5 三次非線形感受率を計算する場合の、 1B_u 励起子と、 1A_g 励起子の重心運動量 K の組み合わせ

A2-2. 一次元励起子状態と非線形光学スペクトルの
数値計算プログラム

A2-1で述べた、一次元励起子状態と、線形・非線形光学スペクトルの数値計算について、実行のために作成したプログラムを掲載する。計算では、励起子エネルギー単位、励起子包絡関数、一光子吸収スペクトル、第三高調波発生法による非線形光学スペクトルについてそれぞれ求めた。プログラム言語はFORTRANで、計算は東京大学大型計算機センターのスーパーコンピュータを使用して行った。ここでは、プログラムの説明のために、[括弧]を加えている。

```

C *****
C ***** PROGRAM *****
C ***** One-Dimensional Excitons and Nonlinear Optical Spectra *****
C ***** of Polysilanes with Various Backbone Conformations *****
C ***** 1992 October by A.Makimoto and T.Hasegawa *****
C *****
C *****
C PROGRAM 1D EXCITONS
C
C ***** PARAMETER SETTING *****
C
C PARAMETER (Tv=2.500000000D00) [Tv, Tg, U, V の設定]
C PARAMETER (Tg=0.500000000D00)
C PARAMETER (U=5.250000000D00)
C PARAMETER (V=2.630000000D00)
C PARAMETER (EMIN=1.0000000D00) [入射光子エネルギー範囲]
C PARAMETER (EMAX=3.1000000D00)
C PARAMETER (N=400) [サイト数設定]
C PARAMETER (A=1.000D00)
C PARAMETER (M=N/2) [珪素原子の数]
C PARAMETER (NNNBU=M/2+1) [行列の次元数: B, 励起状態]
C PARAMETER (NNNAG=M/2-1) [行列の次元数: A, 励起状態]
C PARAMETER (NEBU=NNNBU) [求めたい固有エネルギーの数]
C PARAMETER (NEAG=NNNAG)
C PARAMETER (NVBU=NEBU) [求めたい固有状態の数]
C PARAMETER (NVAG=NEAG)
C PARAMETER (IOPT=2) [行列対角化の際の指示]
C PARAMETER (NVRBU=NNNBU) [固有ベクトルの次元]
C PARAMETER (NVRAG=NNNAG)
C
C

```

```

C *** DIMENSION SETTING ***
C
C INTEGER*4 I,J,K,L,U,IJL,L,CONT,N1,N2,N3,KPJ,KMJ
C INTEGER*4 KKC(-2:2),KKV(-2:2) [重心運動量]
C REAL*8 PI,AA [π, π/M]
C REAL*8 R [高分子の半径]
C REAL*8 GAMMA (NEBU) [励起状態の減衰幅]
C REAL*8 GAMMAOPA
C REAL*8 EPSBU,EPSAG [対角化の収束の条件]
C REAL*8 EPTN [入射光子エネルギー]
C COMPLEX*16 JA,KA [相対運動量]
C COMPLEX*16 F11(-M:M,NE), F22(-M:M,NE) [励起子包絡関数]
C COMPLEX*16 F12(-M-1:M-1,NE),F21(-M+1:M+1,NE)
C COMPLEX*16 THG [THGスペクトル]
C COMPLEX*16 THG1,THG2,THG3,THG4
C COMPLEX*16 DPAB,DPGB [双極子モーメント Bg AND G]
C COMPLEX*16 DP1(NEBU,-1:1),DP2(NEBU,NEAG,-1:1,-1:1) [Bg AND Ag]
C COMPLEX*16 DP4(NEBU,-1:1),DP3(NEAG,NEBU,-1:1,-1:1)
C COMPLEX*16 Vr1,Vr2
C COMPLEX*16 Z(-M:M),ZETA(-M:M) [(A2-7,8)式]
C COMPLEX*16 V1(-M:M),V2(-M:M) [(A2-33,34)式]
C COMPLEX*16 ZTF1,ZTF2 [(A2-31,32)式]
C COMPLEX*16 Wc(-M/2:M/2,-M/2:M/2),Wx(-M/2:M/2,-M/2:M/2)
C COMPLEX*16 ZTT
C COMPLEX*16 Ec(-M:M),Ev(-M:M) [(A2-25,26)式]
C REAL*8 DEc
C COMPLEX*16 MEBU(1:(M/2+1)*(M/2+2)/2) [Bg状態の行列要素]
C COMPLEX*16 MEAG(1:(M/2-1)*(M/2)/2) [Ag状態の行列要素]
C COMPLEX*16 ZI [虚数 i]
C COMPLEX*16 SBU(-M/2:M/2,NVBU,-1:1) [対角化後の固有ベクトル要素]
C COMPLEX*16 SAG(-M/2:M/2,NVAG,-2:2)
C REAL*8 EBU(NEBU),EAG(NEAG)
C REAL*8 EGYBU(NEBU,-1:1),EGYAG(NEAG,-2:2) [固有エネルギー]
C REAL*8 VRBU(NVRBU,NVBU) [固有ベクトル要素実部]
C REAL*8 VRAG(NVRAG,NVAG)
C REAL*8 VIBU(NVRBU,NVBU) [固有ベクトル要素虚部]
C REAL*8 VIAG(NVRAG,NVAG)
C INTEGER*4 IFLGBU(NVBU) [行列対角化の収束判定]
C INTEGER*4 IFLGAG(NVAG)
C REAL*8 WK1BU(NNNBU,6),WK1AG(NNNAG,6)[対角化の際の作業領域]
C REAL*8 WK2BU(8*NEBU),WK2AG(8*NEAG)
C REAL*8 AI1,AI2
C REAL*8 RI,RJ
C COMPLEX*16 WK3BU(NNNBU,2),WK3AG(NNNAG,2)
C INTEGER*4 IWKB(6*NEBU+NNNBU),IWKAG(6*NEAG+NNNAG)
C INTEGER*4 IER
C
C *** DATA SETTING ***
C
C ZI = (0.0D00,1.0D00)
C PI = 3.1415926535897932384626433832795028841971693D00
C AA = PI/M
C R = A*N/(2.0*PI)
C
C KKC(-2) = -1 [非線形光学スペクトルの計算で用いる重心運動量の定義]
C KKV(-2) = 1

```

```

      KKC(-1) = 0
      KKV(-1) = 1
      KKC(0) = 0
      KKV(0) = 0
      KKC(1) = 1
      KKV(1) = 0
      KKC(2) = 1
      KKV(2) = -1
C
C ***** ROOP OF TOTAL WAVE NUMBER *****
C [重心運動量を変化させるループ]
      DO 220 KK = -2,2
      EPSBU = -1.0D00
      EPSAG = -1.0D00
C
C *** CALCULATION OF ZETA *** [(A2-7,8)式の計算]
C
      DO 10 J = -M,M
      JA = AA * J * (1.0,0.0)
      Z(J) = Tv + Tg * CDEXP(2.0 * ZI * JA)
      ZETA(J) = CDSQRT(Z(J) / 2.0 / CDABS(Z(J)))
10 CONTINUE
C
C *** CALCULATION OF COULOMB ENERGY *** [(A2-33,34)式の計算]
C
      DO 20 K = -M,M
      KA = AA * K * (1.0,0.0)
      Vr1 = (0.0D00, 0.0D00)
      Vr2 = U * (1.0D00, 0.0D00) [サイト間距離0の時:U]
C
      DO 30 I = -M/2+1, M/2
      AI1 = 1.0D00 * IABS(2 * I - 1)
      IF (IABS(2 * I - 1).GT.M) THEN [異なる範囲で和をとる
      AI1 = 1.0D0 * (N - IABS(2 * I - 1)) 時、境界条件より]
      END IF
C
      Vr1 = Vr1 + V / AI1 * CDEXP(ZI * KA * (2 * I - 1))
C
      AI2 = 1.0D00 * IABS(2 * I)
      IF (IABS(2 * I).GT.M) THEN
      AI2 = 1.0D00 * (N - IABS(2 * I))
      END IF
      IF (LEQ.0) THEN
      Vr2 = Vr2
      ELSE
      Vr2 = Vr2 + V / AI2 * CDEXP(ZI * KA * 2.0 * I)
      END IF
30 CONTINUE
C
      V1(K) = Vr1 / M
      V2(K) = Vr2 / M

```

```

C
20 CONTINUE
C
C *** CALCULATION OF Wc(k',k;0) & Wx(k',k;0) *** [(A2-31,32)式の計算]
C
      DO 40 I = -M/2, M/2
      DO 50 J = -M/2, M/2
      ZTF1 = ZETA(I + KKC(KK)) * CONJG(ZETA(I + KKV(KK)))
      * CONJG(ZETA(J + KKC(KK))) * ZETA(J + KKV(KK))
      ZTF2 = CONJG(ZETA(I + KKC(KK))) * CONJG(ZETA(I + KKV(KK)))
      * ZETA(J + KKC(KK)) * ZETA(J + KKV(KK)) * CDEXP(-ZI * (J - I) * AA)
      ZTF3 = ZETA(I + KKC(KK)) * CONJG(ZETA(I + KKV(KK)))
      * ZETA(J + KKC(KK)) * CONJG(ZETA(J + KKV(KK)))
      * CDEXP(-ZI * KK * AA)
C
      Wc(I,J) = 2.0D00 * REAL(ZTF1) * V2(J - I)
      * + 2.0D00 * REAL(ZTF2) * V1(J - I)
      Wx(I,J) = 2.0D00 * REAL(ZTF1) * V2(KK)
      * - 2.0D00 * REAL(ZTF3) * V1(KK)
50 CONTINUE
40 CONTINUE
C
C *** CALCULATION OF Ec(k+K) & Ev(k-K) *** [(A2-33,34)式の計算]
C
      DO 60 K = -M,M
      dEc = (0.0D00, 0.0D00)
      DO 70 J = -M/2, M/2
      KJ = K + J
      IF (KJ.LT.-M) KJ = KJ + M
      IF (KJ.GT.M) KJ = KJ - M
      ZTT = (CONJG(ZETA(K)) * ZETA(KJ)) * 2.0 * CDEXP(-ZI * J * AA)
      dEc = dEc + V1(J) * 2.0D00 * REAL(ZTT)
70 CONTINUE
      Ec(K) = CDABS(Z(K)) + dEc
      Ev(K) = -Ec(K)
60 CONTINUE
C
      CONT = IABS(KK)
      CONT = MOD(CONT, 2)
      IF (CONT.EQ.0) GOTO 65
C
C *** CALCULATION OF MATRIX ELEMENTS FOR Bu *** [行列要素の計算:反対称波動関数Bu]
C [行列要素は圧縮型一次元配列]
      MEBU(1) = Ec(-M/2 + KKC(KK))
      * -Ev(-M/2 + KKV(KK))
      * + 2.0D00 * Wx(-M/2, -M/2) - Wc(-M/2, -M/2)
      K = 1
C
      DO 80 I = 2, M/2 + 1
      DO 90 J = 1, I - 1
      K = K + 1
      RI = 1.0D00
      RJ = 1.0D00

```



```

      IF (J.EQ.1.OR.IEQ.M/2+1) RJ=SQRT(2.0D00)
      MEBU(K)=4.0D00*Wx(I-1-M/2,J-1-M/2)/RJ
      *      -(Wc(I-1-M/2,J-1-M/2)+Wc(I-1-M/2,-J+1+M/2))/RJ
90  CONTINUE
      K=K+1
      IF (IEQ.M/2+1) RI=SQRT(2.0D00)
      MEBU(K)=Ec(I-1-M/2+KKC(KK))
      *      -Ev(I-1-M/2+KKV(KK))
      *      +4.0D00*Wx(I-1-M/2,I-1-M/2)/RI/RI
      *      -(Wc(I-1-M/2,I-1-M/2)+Wc(I-1-M/2,-I+1+M/2))/RI/RI
80  CONTINUE
C
C *** DIAGONALIZATION OF MATRIX OF Bu ***
C      [行列の対角化:反対称波動関数Bu]
C      CALL HZES1M (MEBU,NNNBU,NEBU,NVBU,EPsBU,IOPT,EBU,
      *      VRBU,NVRBU,VIBU,IFLGBU,WK1BU,WK2BU,WK3BU,IWKBU,IER)
C
C *** EIGEN VALUE & EIGEN VECTOR OF Bu ***
C      [固有値、固有ベクトルの表示:反対称波動関数Bu]
C
      DO 205 J = 1,NEBU
      A11 = 0.0D00
C
      DO 200 I = 1,M/2+1
      IF (IEQ.1.OR.IEQ.M/2+1) THEN
      SBU(-M/2-1+I,J,KK) = VRBU(I,J)+VIBU(I,J)*ZI
      SBU(M/2+1-I,J,KK) = SBU(-M/2-1+I,J,KK)
      A11 = A11+CDABS( SBU(-M/2-1+I,J,KK) )**2.0D00
      ELSE
      SBU(-M/2-1+I,J,KK) = ( VRBU(I,J)+VIBU(I,J)*ZI )/1.41421356D00
      SBU(M/2+1-I,J,KK) = SBU(-M/2-1+I,J,KK)
      A11 = A11+2.0*CDABS( SBU(-M/2-1+I,J,KK) )**2.0D00
      END IF
C
200  CONTINUE
      EGYBU(J,KK) = EBU(J)
C
      RI = REAL( SBU(0,J,KK) )
      A11 = SQRT(A11)
      A12 = 1.0D00
      IF (RILT.0) A12 = -1.0D00
      DO 202 L = -M/2,M/2
      SBU(L,J,KK) = A12*SBU(L,J,KK)/A11
202  CONTINUE
C
      IF (J.LE.10) THEN
      WRITE(16,*)'EBu('J,')='EBU(J)
      END IF
C
205  CONTINUE
C
C
65  CONTINUE
C
      IF (CONT.EQ.1) GOTO 217

```

```

C
C
C *** CALCULATION OF MATRIX ELEMENTS FOR Ag ***
C      [行列要素の計算:対称波動関数Ag]
      MEAG(1)=Ec(-M/2+1+KKC(KK))
      *      -Ev(-M/2+1+KKV(KK))
      *      -Wc(-M/2+1,M/2-1)
      L=1
C
      DO 180 I=3,M/2
      DO 190 J=2,I-1
      L=L+1
      MEAG(L)=-(Wc(I-1-M/2,J-1-M/2)-Wc(I-1-M/2,-J+1+M/2))
190  CONTINUE
      L=L+1
      MEAG(L)=Ec(I-1-M/2+KKC(KK))
      *      -Ev(I-1-M/2+KKV(KK))
      *      -(Wc(I-1-M/2,I-1-M/2)-Wc(I-1-M/2,-I+1+M/2))
180  CONTINUE
C
C *** DIAGONALIZATION OF MATRIX OF Ag ***
C      [行列の対角化:対称波動関数Ag]
C      CALL HZES1M (MEAG,NNNAG,NEAG,NVAG,EPsAG,IOPT,EAG,
      *      VRAG,NVRAG,VIAG,IFLGAG,WK1AG,WK2AG,WK3AG,IWKAG,IER)
C
C *** EIGEN VALUE & EIGEN VECTOR OF Ag ***
C      [固有値、固有ベクトルの表示:対称波動関数Ag]
      DO 215 J = 1,NEAG
      A11 = 0.0D00
C
      DO 210 I = 1,M/2-1
      SAG(-M/2+1+I,J,KK) = ( VRAG(I,J)+VIAG(I,J)*ZI )/1.41421356D00
      SAG(M/2-1-I,J,KK) = (-1.0D00,0.0D00)*SAG(-M/2+1+I,J,KK)
      A11 = A11+2.0*CDABS( SAG(-M/2+1+I,J,KK) )**2.0
210  CONTINUE
      SAG(0,J,KK) = 0.0D00
      SAG(-M/2,J,KK) = 0.0D00
      SAG(M/2,J,KK) = 0.0D00
      EGYAG(J,KK) = EAG(J)
C
      RI = REAL( SAG(I,J,KK) )
      A11 = SQRT(A11)
      A12 = 1.0D00
      IF (RILT.0) A12 = -1.0D00
      DO 212 L = -M/2,M/2
      SAG(L,J,KK) = A12*SAG(L,J,KK)/A11
212  CONTINUE
C
      IF (J.LE.10) THEN
      WRITE(16,*)'EAg('J,')='EAG(J)
      END IF
C
215  CONTINUE
217  CONTINUE
C

```

```

C
220 CONTINUE [重心運動量変化のループ終了]
C
C
C *** CALCULATION OF ENVELOPE FUNCTION ***
C [励起子包絡関数の計算]
NN=2
DO 140 L=-M,M,2
C
F11(L,NN)=(0.0D00,0.0D00)
F22(L,NN)=(0.0D00,0.0D00)
C
DO 150 K=-M/2,0
KA=AA*K*(1.0D00,0.0D00)
C
F11(L,NN)=F11(L,NN)
* +(VR(K+M/2+1,NN)+ZI*VI(K+M/2+1,NN))
* *(-CDABS(ZETA(+K))*2.0*CDEXP(+ZI*KA*L)
* -CDABS(ZETA(-K))*2.0*CDEXP(-ZI*KA*L))
F22(L,NN)=F22(L,NN)
* +(VR(K+M/2+1,NN)+ZI*VI(K+M/2+1,NN))
* *(+CDABS(ZETA(+K))*2.0*CDEXP(+ZI*KA*L)
* +CDABS(ZETA(-K))*2.0*CDEXP(-ZI*KA*L))
150 CONTINUE
C
F11(L,NN)=F11(L,NN)/M
F22(L,NN)=F22(L,NN)/M
C
140 CONTINUE
C
C [励起子包絡関数の出力]
RRF=1.0E00
DO 240 L=-M,M,2
F11(L,1)=F(L,1)*RRF
WRITE(17,*)REAL(F11(L,NN))
RRF=RRF*(-1.0E00)
240 CONTINUE
C
C
DO 160 L=-M-1,M+1,2
C
F12(L,NN)=(0.0D00,0.0D00)
F21(L,NN)=(0.0D00,0.0D00)
C
DO 170 K=-M/2,0
KA=AA*K*(1.0D00,0.0D00)
IF (L.EQ.M+1) GO TO 200
F12(L,NN)=F12(L,NN)
* +(VR(K+M/2+1,NN)+ZI*VI(K+M/2+1,NN))
* *(+CONJG(ZETA(+K))*2.0*CDEXP(+ZI*KA*(L+1))
* +CONJG(ZETA(-K))*2.0*CDEXP(-ZI*KA*(L+1)))
IF (L.EQ.-M-1) GO TO 170
F21(L,NN)=F21(L,NN)
* +(VR(K+M/2+1,NN)+ZI*VI(K+M/2+1,NN))
* *(-ZETA(+K))*2.0*CDEXP(+ZI*KA*(L-1))
* (-ZETA(-K))*2.0*CDEXP(-ZI*KA*(L-1))
170 CONTINUE

```

```

C
F12(L,NN)=F12(L,NN)/M
F21(L,NN)=F21(L,NN)/M
160 CONTINUE
C
C
C *** CALCULATION OF DIPOLE MOMENT BETWEEN Bu AND GND STATE ***
C [基底状態と励起子状態間の
双極子モーメントの計算]
DO 300 N1 = 1,NEBU
GAMMA(N1) = 0.15D00
IF (N1.EQ.1) GAMMA(N1) = 0.05D00
300 CONTINUE
C
DO 930 N1 = 1,NEBU
DO 910 I = -1,1,2
DP1(N1,I) = (0.0D00,0.0D00)
C
DO 970 K = -M/2,M/2-1
IF (I.EQ.-1) THEN
DP1(N1,-1) = DP1(N1,-1)+SBU(K,N1,-1)*IMAG( CDEXP(PI*ZI/N)
*CONJG( ZETA(K+1) ) *ZETA(K) )
END IF
C
IF (I.EQ.1) THEN
DP1(N1,1) = DP1(N1,1)+SBU(K,N1,1)*IMAG( CDEXP(-PI*ZI/N)
*CONJG( ZETA(K) ) *ZETA(K+1) )
END IF
970 CONTINUE
C
DP1(N1,I) = DP1(N1,I)*R*ZI
IF (N1.LE.10) THEN
IF (I.EQ.1) THEN
END IF
END IF
DP4(N1,I) = CONJG( DP1(N1,I) )
910 CONTINUE
930 CONTINUE
C
C
C ***** CALCULATION OF ONE-PHOTON ABSORPTION SPECTRUM *****
C [一光子吸収スペクトルの計算]
GAMMAOPA = 0.15D00
C
DO 932 EPTN = (3.0*EMIN),(3.0*EMAX),0.06
OPA = 0.0D00
C
DO 934 N1 = 1,NEBU
DO 936 I = -1,1,2
TEMPOPA = ( CDABS(DP1(N1,I)) )**2.0D00
TEMPOPA = IMAG( TEMPOPA/(EPTN-EGYBU(N1,I)-ZI*GAMMAOPA) )
OPA = OPA+TEMPOPA
936 CONTINUE
934 CONTINUE
WRITE(21,*)EPTN,OPA [一光子吸収スペクトルの出力]
932 CONTINUE
C

```



```

C
C ***** CALCULATION OF DIPOLE MOMENT BETWEEN Bu AND Ag *****
C [励起子状態間の双極子モーメントの計算]
DO 1130 N1 = 1, NEBU
DO 1140 N2 = 1, NEAG
DO 1110 I = -1, 1, 2
DO 1120 J = -1, 1, 2
C
C DP2(N1, N2, I, J) = (0.0D00, 0.0D00)
C DP3(N2, N1, J, I) = (0.0D00, 0.0D00)
C
C DO 1170 K = -M/2, M/2-1
C
C IF (I.EQ.-1) THEN
C KPJ = K+1+(I+J)/2
C IF (KPJ.GE.M/2) KPJ = -M+KPJ
C IF (KPJ.LT.-M/2) KPJ = M+KPJ
C KMJ = K-(I+J)/2
C IF (KMJ.GE.M/2) KMJ = -M+KMJ
C IF (KMJ.LT.-M/2) KMJ = M+KMJ
C END IF
C
C IF (I.EQ.1) THEN
C KPJ = K+(I+J)/2
C IF (KPJ.LT.-M/2) KPJ = M+KPJ
C IF (KPJ.GE.M/2) KPJ = -M+KPJ
C KMJ = K+1-(I+J)/2
C IF (KMJ.GE.M/2) KMJ = -M+KMJ
C IF (KMJ.LT.-M/2) KMJ = M+KMJ
C END IF
C
C IF (I.EQ.-1) THEN
C DP2(N1, N2, I, J) = DP2(N1, N2, I, J)
C * +CONJG( SBU(K, N1, I) ) * SAG(KPJ, N2, I+J) * REAL(
C * CDEXP(-ZI*PI/N) * CONJG( ZETA(K) )
C * *ZETA(K+1+I+J) )
C * -CONJG( SBU(K, N1, I) ) * SAG(KMJ, N2, I+J) * REAL(
C * CDEXP(-ZI*PI/N) * CONJG( ZETA(K-I-J) )
C * *ZETA(K+1) )
C END IF
C
C IF (I.EQ.1) THEN
C DP2(N1, N2, I, J) = DP2(N1, N2, I, J)
C * +CONJG( SBU(K, N1, I) ) * SAG(KPJ, N2, I+J) * REAL(
C * CDEXP(-ZI*PI/N) * CONJG( ZETA(K+1) )
C * *ZETA(K+I+J) )
C * -CONJG( SBU(K, N1, I) ) * SAG(KMJ, N2, I+J) * REAL(
C * CDEXP(-ZI*PI/N) * CONJG( ZETA(K+1-I-J) )
C * *ZETA(K) )
C END IF
C
C 1170 CONTINUE
C
C DP2(N1, N2, I, J) = DP2(N1, N2, I, J) * R
C DP3(N2, N1, J, I) = CONJG( DP2(N1, N2, I, J) )
C
C 1120 CONTINUE

```

```

1110 CONTINUE
C
1140 CONTINUE
1130 CONTINUE
C
C ***** CALCULATION OF NONLINEAR OPTICAL SPECTRUM *****
C [非線形光学スペクトル計算のルーチン]
C DO 1000 EPTN = EMIN, EMAX, 0.02
C
C THG = (0.0D00, 0.0D00)
C
C DO 1010 I = -1, 1, 2
C DO 1020 J = -1, 1, 2
C DO 1025 L = -1, 1, 2
C IJ = I+J
C IJL = I+J+L
C CONT = IABS(I+J+L)
C IF (CONT.NE.1) GOTO 1025
C
C DO 1030 N1 = 1, NEBU
C DO 1040 N2 = 1, NEAG
C DO 1050 N3 = 1, NEBU
C DPAB = DP1(N1, I) * DP2(N1, N2, I, J) * DP3(N2, N3, -L, IJL) * DP4(N3, IJL)
C DPGB = CDABS( DP1(N1, I) ) ** 2 * CDABS( DP4(N3, IJL) ) ** 2
C
C THG1 = DPAB / ( EGYBU(N1, I) - 3.0 * EPTN - ZI * GAMMA(N1) ) /
C * ( EGYAG(N2, IJ) - 2.0 * EPTN - ZI * GAMMA(N2) ) /
C * ( EGYBU(N3, IJL) - 1.0 * EPTN - ZI * GAMMA(N3) )
C THG2 = DPAB / ( EGYBU(N1, I) + 1.0 * EPTN + ZI * GAMMA(N1) ) /
C * ( EGYAG(N2, IJ) + 2.0 * EPTN + ZI * GAMMA(N2) ) /
C * ( EGYBU(N3, IJL) + 3.0 * EPTN + ZI * GAMMA(N3) )
C THG3 = DPAB / ( EGYBU(N1, I) + 1.0 * EPTN + ZI * GAMMA(N1) ) /
C * ( EGYAG(N2, IJ) - 2.0 * EPTN - ZI * GAMMA(N2) ) /
C * ( EGYBU(N3, IJL) - 1.0 * EPTN - ZI * GAMMA(N3) )
C THG4 = DPAB / ( EGYBU(N1, I) + 1.0 * EPTN + ZI * GAMMA(N1) ) /
C * ( EGYAG(N2, IJ) + 2.0 * EPTN + ZI * GAMMA(N2) ) /
C * ( EGYBU(N3, IJL) - 1.0 * EPTN - ZI * GAMMA(N3) )
C
C THG = THG + (THG1 + THG2 + THG3 + THG4)
1050 CONTINUE
1040 CONTINUE
1030 CONTINUE
C
1025 CONTINUE
1020 CONTINUE
1010 CONTINUE
C WRITE(22, *) EPTN, CDABS(THG) [非線形光学スペクトルの出力]
1000 CONTINUE
C
C END

```

参考文献

- [1] R.D.Miller and J.Michl, *Chem. Rev.* **89**, 1359 (1989).
- [2] R.West, *J. Organomet. Chem.* **300**, 327 (1986).
- [3] F.S.Kipping, *J. Chem. Soc.* **125**, 2291 (1924).
- [4] C.Burkhard, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 963 (1949).
- [5] S.Yajima, J.Hayashi, and M.Omori, *Chem. Lett.* 931 (1975).
- [6] J.P.Wesson and T.C.Williams, *J. Polm. Sci., Polym. Chem. Ed.* **18**, 959 (1980).
- [7] R.West, L.D.David, P.I.Djurovich, K.L.Stearley, K.S.V.Srinivasan, and H.J.Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7352 (1981).
- [8] R.E.Trujillo, *J. Organomet. Chem.* **198**, C27 (1980).
- [9] P.Trefonas, R.West, R.D.Miller, and D.Hofer, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **21**, 823 (1983).
- [10] K.A.Klingensmith, J.W.Downing, R.D.Miller, and J.Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7438 (1986).
- [11] 橘浩昭 博士論文、東京大学 (1992).
- [12] R.D.Miller, D.Hofer, J.Rabolt, G.N.Fickes, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2172 (1985).
- [13] J.F.Rabolt, D.Hofer, R.D.Miller, G.N.Fickes, *Macromolecules* **19**, 611 (1986).

- [14] H.Kuzmany, J.F.Rabolt, B.L.Farmer, and R.D.Miller, *J. Chem. Phys.* **85**, 7413 (1986).
- [15] V.R.McCrary, F.Sette, C.T.Chen, A.J.Lovinger, M.B.Robin, J.Stohr, and J.M.Zeigler, *J. Chem. Phys.* **88**, 5925 (1988).
- [16] A.J.Lovinger, F.C.Schilling, F.A.Bovey, and J.M.Zeigler, *Macromolecules* **19**, 2657 (1986).
- [17] G.C.Gobbi, E.E.Fleming, R.Sooriyakumaran, and R.D.Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5624 (1986).
- [18] F.C.Schilling, F.A.Bovey, A.J.Lovinger, and J.M.Zeigler, *Macromolecules* **19**, 2660 (1986).
- [19] R.D.Miller, B.L.Farmer, W.Fleming, R.Sooriyakumaran, and J.Rabolt, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 2509 (1987).
- [20] F.C.Schilling, F.A.Bovey, A.J.Lovinger, and J.M.Zeigler, *Bull. Am. Phys. Soc.* **33**(3), 657 (1988).
- [21] B.L.Farmer, J.F.Rabolt, and R.D.Miller, *Macromolecules* **20**, 1167 (1987).
- [22] H.Bock, W.Ensslin, F.Feher, R.Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 668 (1976).
- [23] A.Herman, B.Dreczewski, and W.Wojnowski, *Chem. Phys.* **98**, 475 (1985).
- [24] R.W.Bigelow, *Chem. Phys. Lett.* **126**, 63 (1986).
- [25] J.W.Mintmire, J.V.Ortiz, *Macromolecules* **21**, 1189 (1988).
- [26] J.T.Nelson, W.J.Pietro, *J. Phys. Chem.* **92**, 1365 (1988).
- [27] K.Takeda, K.Shiraishi, and N.Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5043 (1990).
- [28] C.Sandorfy, *Can. J. Chem.* **33**, 1337 (1955).
- [29] W.P.Su, J.R.Schrieffer, and A.J.Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1698 (1979).
- [30] K.Takeda, H.Teramae, and N.Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 8186 (1986).
- [31] K.Takeda and K.Shiraishi, *Phys. Rev.* **B39**, 11028 (1989).
- [32] H.Teramae and K.Takeda, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 1281 (1989).
- [33] J.W.Mintmire, *Phys. Rev.* **B39**, 13350, (1989).
- [34] S.Abe, M.Schreiber, and W.-P.Su, *Chem. Phys. Lett.* **192**, 425 (1992).
- [35] H.Tachibana, Y.Kawabata, S.Koshihara, T.Arima, Y.Moritomo, and Y.Tokura, *Phys. Rev.* **B44**, 5487 (1991).
- [36] J.R.G.Thorne, Y.Ohsako, J.M.Zeigler, and R.M.Hochstrasser, *Chem. Phys. Lett.* **162**, 455 (1989).
- [37] Z.G.Soos and R.G.Kepler, *Phys. Rev.* **B43**, 11908 (1991).
- [38] Y.Moritomo, Y.Tokura, H.Tachibana, Y.Kawabata, and R.D.Miller, *Phys. Rev.* **B43**, 14746 (1991).
- [39] R.G.Kepler and J.M.Zeigler, in MRS Symp., (1989).
- [40] H.Tachibana, Y.Kawabata, S.Koshihara, and Y.Tokura, *Solid State Commun.* **75**, 5 (1990).
- [41] F.Kajzar, J.Messier, and C.Rosilo, *J. Appl. Phys.* **60**, 3040 (1986).
- [42] J.-C.Baumert, G.C.Bjorklund, D.H.Jundt, M.C.Jurich, H.Looser, R.D.Miller, J.Rabolt, R.Sooriyakumaran, J.D.Swalen, and R.J.Twieg, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1147 (1988).
- [43] L.Sebastian and G.Weiser, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1156 (1981).
- [44] Y.Tokura, Y.Oowaki, T.Koda, and R.H.Baughman, *Chem. Phys.* **88**, 437 (1984).
- [45] Y.Tokura, T.Koda, A.Itsubo, M.Miyabayashi, K.Okuhara, and A.Ueda, *J. Chem. Phys.* **85**, 99 (1986).
- [46] Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, edited by D.S.Chemla and J.Zyss (Academic Press, New York, 1987).
- [47] Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers, edited by J.Messier, F.Kajzar, P.Prasad, and D.Ulrich (Kluwer Academic, Dordrecht, 1989).

- [48] M.Shinada and S.Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **21**, 1936 (1966).
- [49] 半導体超格子の物理と応用、日本物理学会編、倍風館 (1984).
- [50] R.Loudon, *Am. J. Phys.* **27**, 649 (1959).
- [51] T.Ogawa and T.Takagahara, *Phys. Rev.* **B43**, 14325 (1991).
- [52] R.J.Elliott and R.Loudon, *J. Phys. Chem. Solids* **8**, 382 (1959).
- [53] R.J.Elliott and R.Loudon, *J. Phys. Chem. Solids* **15**, 196 (1960).
- [54] S.Abe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 62 (1989).
- [55] T.Ogawa and T.Takagahara, *Phys. Rev.* **B44**, 8138 (1991).
- [56] R.Loudon, *The Quantum Theory of Light* (Oxford University Press, 1973).
- [57] M.Ueta, H.Kanzaki, K.Kobayashi, Y.Toyozawa, and E.Hanamura, *Excitonic Processes in Solids*, Springer Verlag (1986).
- [58] J.F.Ward, *Rev. Mod. Phys.* **37**, 1 (1965).
- [59] D.Neher, A.Wolf, C.Bubeck, and G.Wegner, *Chem. Phys. Lett.* **163**, 116 (1989).
- [60] K.Miyano, T.Nishiwaki, and A.Tomioka, *Opt. Comm.* **91**, 501 (1992).
- [61] T.Hasegawa, K.Ishikawa, T.Koda, K.Takeda, H.Kobayashi, and K.Kubodera, *Synth. Metals* **49**, 123 (1992).
- [62] P.-A.Chollet, F.Kajzar, and J.Messier, *Synth. Metals* **18**, 459 (1987).
- [63] W.S.Fann, S.Benson, J.M.J.Madey, S.Etemad, G.L.Baker, and F.Kajzar, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1492 (1989).
- [64] T.Kanetake, K.Ishikawa, T.Hasegawa, T.Koda, K.Takeda, M.Hasegawa, K.Kubodera, and H.Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 2289 (1989).
- [65] T.Hasegawa, K.Ishikawa, T.Kanetake, T.Koda, K.Takeda, H.Kobayashi, and K.Kubodera, *Chem. Phys. Lett.* **171**, 239 (1990).
- [66] T.Hasegawa, K.Ishikawa, T.Koda, K.Takeda, H.Kobayashi, and K.Kubodera, *Synth. Metals* **43**, 3151 (1991).
- [67] W.E.Torruellas, D.Neher, R.Zanoni, G.I.Stegeman, F.Kajzar, M.Leclerc, *Chem. Phys. Lett.* **175**, 11 (1990).
- [68] J.F.Ward and G.H.C.New, *Phys. Rev.* **185**, 57 (1969).
- [69] B.S.Hudson and B.E.Kohler, *Chem. Phys. Lett.* **14**, 299 (1972).
- [70] M.F.Granville, G.R.Holtom, and B.E.Kohler, *J. Chem. Phys.* **72**, 4671 (1980).
- [71] R.R.Chadwick, D.P.Gerrity, and B.S.Hudson, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 24 (1985).
- [72] K.Schulten and M.Karplus, *Chem. Phys. Lett.* **14**, 305 (1972).
- [73] S.Ramasesha and Z.G.Soos, *J. Chem. Phys.* **80**, 3278 (1984).
- [74] Z.G.Soos and S.Ramasesha, *J. Chem. Phys.* **90**, 1067 (1989).
- [75] U.Dinur and Karplus, *Chem. Phys. Lett.* **88**, 171 (1982).
- [76] S.N.Dixit, D.Guo, and S.Mazumdar, *Phys. Rev.* **B43**, 6781 (1991).
- [77] S.Mazumdar, D.Guo, and S.N.Dixit, *J. Chem. Phys.* **96**, 6862 (1992).
- [78] S.Abe, J.Yu, and W.P.Su, *Phys. Rev.* **B45**, 8264 (1992).
- [79] S.Abe, M.Schreiber, W.P.Su, and J.Yu, *Phys. Rev.* **B45**, 9432 (1992).
- [80] 物性 II - 素励起の物理、岩波講座 現代物理学の基礎 [第二版] 7、岩波書店 (1978).
- [81] H.Tachibana, M.Matsumoto, Y.Tokura, Y.Moritomo, A.Yamaguchi, S.Koshihara, R.D.Miller, and S.Abe, *Phys. Rev.* **B47**, 4363 (1993).
- [82] T.Tokihiro and E.Hanamura, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1423 (1993).

研究業績(論文)リスト

1. T.Kanetake, K.Ishikawa, T.Hasegawa, T.Koda, K.Takeda, M.Hasegawa, K.Kubodera, and H.Kobayashi
"Nonlinear optical properties of highly oriented polydiacetylene evaporated films"
Applied Physics Letters 54,2287 (1989).
2. T.Hasegawa, T.Kanetake, K.Ishikawa, T.Koda, K.Takeda, H.Kobayashi, and K.Kubodera
"Nonlinear optical properties of blue and red phase polydiacetylene films"
Molecular Crystals & Liquid Crystals 183,329 (1990).
3. T.Hasegawa, K.Ishikawa, T.Kanetake, T.Koda, K.Takeda, H.Kobayashi, and K.Kubodera
"Excitonic resonant effect in the third-order nonlinear optical properties of blue and red-form polydiacetylene films"
Chemical Physics Letters 171,239 (1990).
4. T.Koda, T.Hasegawa, K.Ishikawa, K.Takeda, H.Kobayashi, and K.Kubodera
"Linear and nonlinear optical properties of quasi one-dimensional excitons in conjugated polymer polydiacetylenes"
Journal of Luminescence 48 & 49,321 (1991).
5. T.Hasegawa, K.Ishikawa, T.Kanetake, T.Koda, K.Takeda, H.Kobayashi, and K.Kubodera
"Analysis of excitonic resonant effect in the third-order nonlinear optical properties of polydiacetylene films"
Synthetic Metals 43,3151 (1991).

6. K.Miyano and T.Hasegawa
"Stress anisotropy and orientational order of a polydiacetylene monolayer and its use as a template for vacuum deposition"
Thin Solid Films 205, 117 (1991).
7. Y.Iwasa, E.Funatsu, T.Hasegawa, T.Koda, and M.Yamashita
"Nonlinear optical study of quasi-one-dimensional platinum complexes: Two-photon excitonic resonance effect"
Applied Physics Letters 59, 2219 (1991).
8. T.Hasegawa, Y.Iwasa, H.Kishida, T.Koda, Y.Tokura, H.Tachibana, and Y.Kawabata
"Two-photon resonant third-harmonic generation in polysilanes"
Physical Review B45, 6317 (1992).
9. T.Hasegawa, K.Ishikawa, T.Koda, K.Takeda, H.Kobayashi, and K.Kubodera
"Nonlinear spectroscopy on one-dimensional excitons in conjugated polymer polydiacetylenes"
Synthetic Metals 49, 123 (1992).
10. Y.Iwasa, T.Hasegawa, T.Koda, Y.Tokura, H.Tachibana, and Y.Kawabata
"Resonance enhancement in nonlinear optical susceptibility of polysilanes"
Synthetic Metals 50, 415 (1992).
11. T.Hasegawa, Y.Iwasa, H.Kishida, T.Koda, Y.Tokura, H.Tachibana, and Y.Kawabata
"Nonlinear optical properties of polysilanes"
Molecular Crystals & Liquid Crystals 217, 25 (1992).
12. T.Hasegawa, Y.Iwasa, H.Sunamura, T.Koda, Y.Tokura, H.Tachibana, M.Matsumoto, S.Abe
"Nonlinear optical spectroscopy on one-dimensional excitons in silicon polymer, polysilane"
Physical Review Letters 69, 668 (1992).

