

新しい非線形光学材料としての有機薄膜の構造と物性

Structures and electronic properties of organic films as novel nonlinear optical materials

代表研究者	東京大学工学部教授 Prof. Faculty of Enging., Univ. of Tokyo Takao KODA	国府田 隆 夫
協同研究者	東京大学工学部教授 Prof. Faculty of Enging., Univ. of Tokyo Kenjiro MIYANO	宮 野 健次郎
	東京大学工学部講師 Lecturer, Faculty of Enging., Univ. of Tokyo Yoshihiro IWASA	岩 佐 義 宏
	東京工業大学工学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Enging., Tokyo Inst. of Tech. Ken ISHIKAWA	石 川 謙
	東京大学工学部助手 Res. Assoc., Faculty of Enging., Univ. of Tokyo Tatsuo HASEGAWA	長谷川 達 生
	東京大学工学部助手 Res. Assoc., Faculty of Enging., Univ. of Tokyo Akihiro TOMIOKA	富 岡 明 宏
	日本合成ゴム(株)筑波研究所主任研究員 Senior Res., Tsukuba Inst. of Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. Kenji TAKEDA	竹 田 研 爾

A key technology in the next century will be supported by the ultrafast and very high-density information processing systems. Extensive efforts are now being made to explore various nonlinear optical (NLO) materials which are required for such a new opto-electronic technology.

The goal of this research plan is to provide fundamental knowledge on the yet unknown structures and electronic properties of novel NLO organic substances in the form of thin films suitable for the future device fabrication. Of many kinds of organic materials, we focussed our efforts on two kinds of conjugated polymers, the one being π -conjugated carbone polymers, polydiacetylenes (PDAs) and the other σ -conjugated silicon polymers, polysilanes (PAs). Both polymers are known to exhibit remarkable NLO properties due to the delocalized electrons extended over the conjugated polymer backbone chains. However, the underlying NLO processes in both polymers have been little known as yet.

For PDAs, we developed a specific polymers which contain an alkyl-urethane-based side-group. By using this polymer, we were able to fabricate highly oriented PDA films by means of a simple vacuum evaporation technique. The third-order electric susceptibility spectra have been extensively measured by means of the third-harmonic generation method. A remarkable multi-photon resonance effect in the spectra has been interpreted in terms of the quasi-one-dimensional (1D) excitons in the conjugated polymers.

In the case of σ -conjugated polysilane (PA), the exciton resonance effect has been found to appear even more conspicuously. A quantitative interpretation of these results has been successfully made on the basis of the 1D exciton model, for the first time for the quasi-1D semiconducting polymers.

Besides, NLO properties have been also investigated on some of other kinds of organic films, such as halogen-bridged organo-platinum complexes and naphthalocyanines, in order to clarify the contribution of low-dimensional electron systems in these molecular assemblies to the third-order NLO responses.

As a whole, we were able to establish a sound foundation for the basic understanding of structures and third-order NLO properties of several representative organic NLO films which are thought to play a key role in the future opto-electronic technology.

研究目的

21世紀での情報化社会において、中心的な役割を期待されている基本的要素技術の一つとして、電気的信号処理を介さずに直接に光信号処理が可能な、超高速・超高密度の光演算・記憶処理技術が考えられている。その中核をなすのが、種々な新しい非線形光学材料である。このような技術的要請に応えるために、多様な無機・有機物質を利用した2次、3次非線形光学材料の開発が、内外で盛んに進められている。その中で、ある種の有機材料には、従来の無機非線形光学材料に対して、以下のような特徴が備わっていることが認識され、広く関心が高まってきた。すなわち、(1) 共役系分子には、大きな非線形分極率を有するものがあり、これを用いて適当な構造の分子集合体を作ることにより、体積あたりの非線形光学定数のきわめて大きな材料が実現できる。(2) 無機材料での非線形光学過程ではイオン分極や自由電子の蓄積効果により応答速度が限られているのに対して、純粋な電子過程だけによる応答が原理的に可能である有機材料では、サブピコ秒台の超高速応答が期待できる。(3) 高度集積素子の作製に必要な薄膜作製が、簡単なプロセス技術により実行できる。(4) 分子構造を化学的に修飾することによって、要求される特性を備えた材料の物質設計が自由にできる。

このように期待に基づいて、おびただしい種類の有機非線形光学材料が設計・合成されて、溶液、微結晶、単結晶、あるいは薄膜状態の特性評価が行われてきた。さらに、その結果が整理され

て幾つかの経験的な指針が提案され、それによって新しい材料の開拓や実用化のための素子化技術の開発が続けられている。

しかしながら、その研究の進展に伴って、将来の発展のために解決を迫られている幾つかの課題や問題点が明らかになってきた。その一つは、有機物質の非線形光学過程を支配している微視的な電子状態や光電子過程の理解が、無機材料に比べて不十分な段階に止まっていることである。半導体を主体とする主要な無機材料に関しては、固体電子論的な研究が理論・実験両面について精密に行われて、高度の素子設計に必要とされる基盤が十分に整備されている。これに対して、複雑な構造の分子が含まれる有機材料に関しては、その非線形光学過程を支配している電子状態のモデルが、いまだに確立されるに至っていない。このことが、将来の発展を図る上で、基礎研究面での障害になっている。

他方、実験的な面についても、解決を迫られているいくつかの課題がある。まず、実際に合成される有機物質では、その形態や品質がまちまちであり、その評価方法も便宜的なものに止まっているため、得られている実験結果の再現性が乏しく、それが理論的解析を極めて困難にしている。この難点を克服するには、まず、品質の高い試料作製の技術を確立し、実験データの再現性を高めることと、有機材料の特性評価に適した有効な測定技術を確立することが必要である。とくに、実験技術に関しては、この種の研究が従来主として有機化学の分野で行われてきたために、新材料

の開発に研究の重点が置かれ、精度の高い光物性物理の観点からの精密測定が十分に行われてはなかった。また、試料の品質に関しても、容易に単結晶試料が得られる無機材料と異なって、分子集合体である有機材料では、種々の構造不完全が免れがたく、それが、観測される非線形光学特性に無視できない影響を及ぼしている。したがって、測定技術の精密化を図ることと同時に、精密測定に耐えうる高品質の試料を作製する技術を確立することが、有機非線形光学材料の研究の進展のための、もっとも重要な課題となっているといえる。

本研究では、上記のような研究現況の認識に基づいて、3年間の研究目標を以下のように設定した。まず、多くの有機非線形光学材料の中から、将来の非線形光学素子開発で中心的な役割を果たすと考えられるいくつかの高分子物質を、主要な研究対象に選んだ。これらの高分子材料は、中心対称性を有し、したがってその非線形光学過程は3次効果として現れる。種々な理由から、非線形光学材料としての有機物質の特徴がもっとも効果的に利用されるのは、3次非線形効果であるという判断から、代表的な2種類の高分子材料として、岸素高分子半導体の一種であるポリジアセチレンと、シリコン高分子半導体ポリシランを、本研究の主目標として選んだ。この2種類の高分子について、まず有機合成化学の研究者の協力のもとに、その非線形光学特性を精密に評価するために必要とされる、高品質の構造と形態をもった薄膜を作製する。ついで、このようにして得られた試料を用いて、現在の技術的条件下で可能な限りの精度で、その非線形光学特性の評価を行う。その結果を理論的に解析して、これらの擬一次元系物質の物性を支配している電子状態の理論的モデルを確立するとともに、それに基づいて、さらにその特性を改善するための物質設計の指針を求め、それを合成化学研究者にフィードバックすることによって、より高度の研究の発展を図る。

ここで、上に述べた本研究の特徴を挙げるとすれば、有機化学と物性物理との密接な学際的研究の性格をもっている有機非線形光学材料の研究に

関して、従来欠けていた物性物理的側面での基礎研究を集中的に行い、この分野の研究の活性化をめざしている点であるといえる。このような視点は、従来からの有機化学研究者主体のこの分野の研究に新しい刺激を与えるばかりでなく、物性物理の分野においても将来の新しい研究の方向を示すものとして、少なからぬ貢献を果たすことが期待された。

実際、後に詳述するように、上記の研究目的の大部分については、3年間の研究期間の間に、予想以上の成果を収めることができた。これらの成果は、多くの国際会議、国内学会、研究会などで口頭発表されるとともに、多くの英文論文に公表されている。これらの論文の末尾には、添付の別刷に見るように、本財団の助成援助に対する謝辞が記されている。

研究経過

以下の研究経過では、主要な研究対象である2種の共役系高分子、ポリジアセチレンおよびポリシランと、その他の有機物質について、各物質ごとの研究経過を述べる。

1. π 共役系高分子：ポリジアセチレン

本研究代表者を含むグループがかねて研究を進めてきた有機高分子半導体であり、その研究成果の蓄積に基づいて、本研究の計画が立てられた。以下では、ポリジアセチレンをPDAと略記することにする。

PDAは2重、3重の共役結合を含む主鎖構造によって炭素原子が一次元的に繋がった高分子物質の総称であり、模式的に $[\text{RC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CR}]_n$ で表される繰り返し単位を持つことが知られている。ここでRは側鎖置換基で、その種類によって高分子としての諸物性が大幅に変化する。したがって、適切な指針に基づいて、この側鎖置換基の分子構造を設計すれば、その修飾効果によって望みの特性をもった高分子材料を作製することができる。ただし、その半導体としての電子物性は、この研究の主題である非線形光学特性も含めて、主鎖の共役電子系によって決まり、側鎖置換基の種類による影響は極めて少ない。いいかえれば、電子材料としての機能を決めている共役主鎖部分

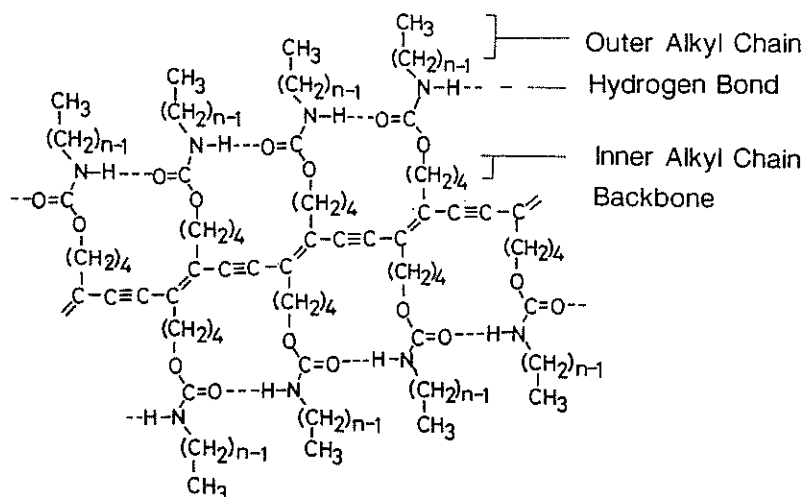


図1. 本研究に用いたポリジアセチレンの構造 (模式図).

と、その他の素材の性質を決めている側鎖置換基とが、機能的には分離された構造となっている。そのような特徴を最大限に利用することにより、薄膜化の方法についても、溶液キャスト法、ラングミュア・プロジェクト法、真空蒸着法など、多様な技術が試みられてきた。

本研究では、従来より重点的に開発してきた真空蒸着法をさらに発展させ、高分子合成化学の専門家である竹田 (研究協力者) が物性測定・評価グループと緊密な連絡を取りながら、高品質の薄膜を作製するために最も適した PDA 原料の開発を進めてきた。その結果、後述の非線形光学効果の精密測定を可能とする良質の薄膜作製技術を確立することに成功した。そこで用いられた PDA は、一定の長さのアルキル鎖 CH₂ がウレタン基 U=OCONH を挟んで連なった構造の側鎖置換基をもっている。アルキル基の長さを適当にとることにより、モノマーの蒸着条件とモノマー膜の重合化条件の最適化を行うことができた。一方、隣り合ったウレタン基は水素結合によって連結され、平面的な構造を作ることによって、一次元的な主鎖構造を安定化させる。結晶構造解析によって明らかにされた高分子構造の模式図を図1に示す。

このようにして得られた蒸着薄膜は、微細な PDA 結晶のランダムな集合より成っている。

個々の微結晶の中では高分子主鎖の方向が揃っているが、全体としては無秩序な方位分布をしているため、高分子本来の一次元的な異方性が失われている。したがって、その光学的な異方性を直接検出するためには、高分子の主鎖方向が揃った配向膜を作製しなければならない。この目的でさまざまな試みを行い、最終的に蒸着基板の表面に簡単な処理を施すことにより、きわめて高い配向性をもった薄膜を作製することに成功した。(この成果は早くも国際的な注目を集め、米国物理学会誌 Physics Today で、1990年の分野別主要研究成果の高分子分野の記事で紹介されている。)

このようにして得られた配向性蒸着膜を用いて、まずその3次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の値を、可能な限り広い波長範囲にわたって、従来にない高い精度で測定する努力を行った。通常の光学特性の測定では、連続波長の光を放出する適当な光源を用いて、連続スペクトルの測定が容易に実行できる。これに対して、非線形光学の測定では、非線形効果の発現に必要な強力な光源としてレーザーが用いられるが、その波長は極めて限られた範囲でしか、変化させることができない。そのため、本研究者グループの所有するレーザー設備以外に、それ以外の研究機関 (理化学研究所, NTT 光エレクトロニクス研究所) の協力を求め、それらのレーザー施設を利用することによって、0.5~

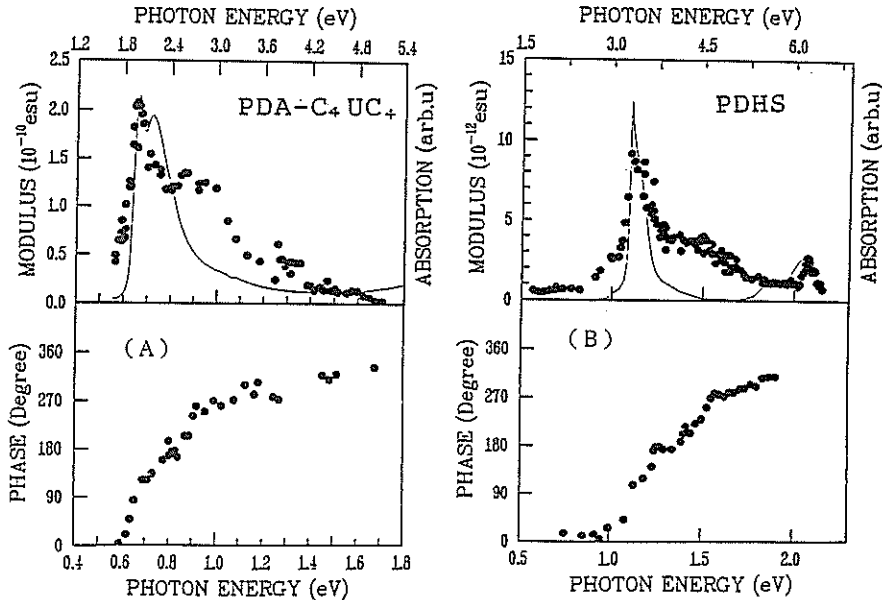


図2. 共役系高分子の3次非線形電気感受率の絶対値(上)と位相角(下)のスペクトル。通常の吸収スペクトルを3光子エネルギー(上端の横軸)に対して実線で示してある。(A)はポリジアセチレン(PDA-C₄UC₄), (B)はポリシラン(PDHS)についての測定結果(いずれも室温)。

1.7 eV (2.5~0.7 μm)の範囲に渡る非線形光学定数の測定を行うことができた。このような広範囲のχ⁽³⁾スペクトルの測定は、世界的にも初めての例である。

この測定では、レーザー光によって試料内部に発生する3次高調波光の強度を基準物質(石英)と比較測定する方法を用いた。この方法の原理は既に知られているが、実際にこの種の測定を実行する際には、多くの実験的問題を解決する必要がある。たとえば、高い精度で非線形光学定数の値を決定するには、空気非線形性が問題となるので、測定部を真空に保つ必要がある。また、多光子共鳴効果により非線形光学応答が著しく増大される共鳴領域では、試料内で3次高調波光が反射・吸収される効果を適切に考慮した解析が必要になる。この他にも多くの実験技術上の問題解決を計り、この種の非線形光学材料の特性評価の技術を確認することが本研究の主要な目的の一つであったが、この点についてはきわめて満足できる状態に到達することができたと考えている。

通常の線形光学定数と同じように、3次非線形定数χ⁽³⁾も、実数部と虚数部を持つ複素量として

表される。測定技術の便宜上、直接その実数、虚数部を求める代わりに、その絶対値|χ⁽³⁾|と、位相角φ(χ⁽³⁾=|χ⁽³⁾|exp[iφ]と書いたときのφ)を、それぞれ独立に測定する方法が取られる。この方法についても、原理的には知られていて、少数の測定例が報告されていたが、さらに精度の高い結果を簡便に得る方法を工夫し、多くの試料について効果的に上記の測定を行うことができる方法を確立した。このようにして得られた代表的な実験結果を、図2(A)に示す。

3次非線形光学過程についての知見を得るためには、3次高調波光発生(THG)だけでなく、それと相補的な関係にある他の非線形光学効果の測定を行うことが必要である。PDAについては、我々は以前よりその2次電気光学効果(カー効果)に基づく電場変調スペクトルの重要性に注目して、単結晶での電場変調反射スペクトルと、薄膜での電場変調吸収スペクトルの測定を行ってきた。これらの測定では、試料に低周波電場E(10⁴~10⁹ V/cm)を印加し、その2乗に比例して生じる反射率あるいは透過率の変化分を同期検出する。その信号を波長の関数として測定することによ

て、THG 過程に関係しているものと共通の電子状態に由来する、別種の 3 次非線形過程についての定量的な情報を得ることができる。このような観点から、THG 測定に用いられたのと同じ 2 種の PDA 薄膜試料 (青色相と赤色相) について、電場変調吸収スペクトルの精密な測定を行った。

以上の測定結果を解析して、独自の電子状態のモデルを提案したが、この詳細については次の項目でまとめて述べることにする。

2. σ 共役系高分子: ポリシラン

前述のポリジアセチレンを含む多くの π 共役系高分子の研究と平行して、最近、 σ 結合で繋がったシリコン原子鎖からなる高分子 (ポリシラン) が、種々の応用 (リソグラフィ、光伝導、光非線形性など) の可能性から関心を引くようになった。この種のシリコン高分子は模式的に、 $[\text{SiR}_2]$ で表される繰り返す構造単位をもち、シリコン結晶の一次元版とみなすこともできる半導体であるが、PDA の場合と同じように種々の有機分子を側鎖基 R として持つので、無機-有機複合材料としての特徴的な性質を備えている。PDA と同様に、その光電子機能は主鎖によって決まり、試料作製に重要な諸物性は側鎖基によって決まる。その特徴を最大限に利用することによって、非線形光学特性の精密な測定に適した良質の薄膜を作製することができる。

我々は前記の PDA 薄膜の研究で、その特性がポリジアセチレンという特定の物質の性質としてより、1 次元半導体としての基本的モデルによって理解されるべきものであるという観点の重要性を明らかにした。この観点に従えば、 π 共役と σ 共役の違いはあっても、これらの高分子の非線形光学特性には共通な特徴が現れるはずである。この予想に基づいて、PDA 薄膜について確立された測定技術を、ポリシラン薄膜についても組織的に行う計画を立てた。

必要な試料は、科学技術庁・化学技術研究所のグループから提供された高分子粉末を原料として作製した。モノマーを原料とした蒸着法が利用できる PDA の場合と違って、ポリシランの原料は、分子量の大きな粉末状高分子の形で得られるの

で、薄膜作製はその溶液のスピン・キャスト法に頼らねばならない。しかし、溶液の濃度を変えることによって、かなり自由に膜厚の制御ができ、その品質も十分に良いことが確かめられた。

PDA 薄膜で行われたのと同じ THG 測定によって求められた 3 次非線形感受率の絶対値と位相角の測定結果を、PDA についての結果と並べて図 2 (B) に示した。一見して分かるように、両者のスペクトル形状には多くの共通点が見いだされる。この事実は、両者の非線形光学過程に関係している電子状態の性質が、予想通りの類似性をもっていることを示している。このことは、後に述べるさらに詳しい実験データの解析によっても、確かめることができた。

PDA で測定された電場変調吸収スペクトルの他に、ポリシランでは第三の重要な非線形効果である 2 光子吸収の測定が可能である。2 光子吸収では、中心対称性をもつ系では電気双極子遷移が禁制されている電子状態が、コヒーレントな 2 光子吸収遷移によって観測にかかる。ただし、その吸収は強力なレーザー光を用いても極めて弱いため、直接の吸収測定によって検出することは困難であるが、ポリシランでは、2 光子吸収によって生じた電子-正孔対 (励起子) が高い発光効率で輻射再結合するので、その発光の強度を目安として 2 光子吸収スペクトルを容易に測定することが可能となる。実際に、同時に作製した薄膜試料を用いて、THG 過程に関係する 3 次非線形電気感受率 $\chi^{(3)}$ 、電場変調吸収、2 光子吸収の 3 種類のスペクトルを精密に測定することに成功した。これらの 3 種の非線形光学特性は、前述のように共通の電子状態をその基盤としているものであるから、この電子状態に関して、それぞれ独立の実験的情報を与えている。したがって、それらを総合することにより、電子状態についての確定的なモデルを立てることが可能となる。実際に、我々の実験結果に基づき、電子技術総合研究所、阿部修治氏らが理論解析を行い、この種の高分子半導体で初めて明確な電子状態の理論的モデルを確立することに成功した。その概要については、次の項に述べる。

3. 共役系高分子以外の有機薄膜：ハロゲン架

橋白金錯体とフタロシアニン系有機色素

前述の共役系高分子の非線形光学特性は、 π 共役系のポリジアセチレンと σ 共役系のポリシランのいずれについても、高分子主鎖に沿って拡がった一次元的な電子状態に由来することが明らかになった。この結果に基づいて、共役系高分子以外の有機物質で、やはり非局在的な電子状態をもつ代表的な物質について、その非線形光学特性を実験的に調べ、有機非線形材料一般に適用できる理論的なモデルを構築するための補助的な知見を求めることを試みた。

そのような目的で取り上げた物質の一つは、ハロゲン架橋白金錯体として知られる擬一次元結晶である。この物質は、ハロゲン・イオンを介して2価と4価の白金イオンが交互に直線的に並んだ構造を持っていて、一次元電子系の特性を基礎的に解明する目的で広く研究がなされてきた。しかし、その非線形光学特性に関してはまだ測定例がなかった。それは、THG測定に必要とされる薄片状の試料を得ることが困難であったことによる。

種々の試みの結果、溶液から結晶を成長させる際に、その溶液を狭い間隔で平行に置いた石英板の間に浸透させることにより、数 μm の厚さの薄い平板状の単結晶を得ることに成功した。この方法により作製した単結晶を用いて、ハロゲン架橋白金錯体結晶の3次非線形光学特性を初めて定量的に評価することができた。さらに、この試料についても電場変調スペクトルの測定を行い、禁制電子状態の存在を確認した。そのエネルギー位置は、THG測定から求めたこの結晶の非線形感受率スペクトルの共鳴構造の極大位置に正しく一致する。このことから、この結晶の擬一次元電子系についても、共役系高分子の場合と共通した一次元励起子のモデルが適用できることが実験的に確かめられた。この物質は薄膜化が困難であるため、実用的な非線形光学材料としての利用価値は低いですが、基礎的な観点から一次元電子系の性質がかなり精密に研究されているので、今後も基礎研究の対象としてさらに詳しい研究を進める必要が

あろう。

実用的な観点からは、高分子材料と並んで安定な薄膜が容易に得られるフタロシアニン系の有機色素が、将来の有機非線形材料として有望である。これらの色素は熱的に安定であるため蒸着法により容易に薄膜が作製でき、その3次非線形光学定数もかなり大きい値をもつ。ただし、この非線形光学特性に関係している電子状態の性質は、まだほとんど分かっていない。そこで、本研究計画の一環として、代表的なフタロシアニンと、その誘導体であるナフタロシアニン薄膜のTHG特性と電気光学効果の測定をおこなった。ナフタロシアニンは、フタロシアニン分子での π 共役構造を拡張した構造を持つ環状分子で、その非局在性の増大により非線形分極率が増強されることが予想される。実際、この予想が成り立っていることが予備的実験により、確かめられた。

研究成果

上記の研究によって得られた研究成果については、既に発表した研究論文(発表論文リスト参照)に詳しく記述されているので、以下には、その主要な事項を簡条的に挙げることにする。

1. 化学修飾効果を最大限に利用した良質の有機薄膜作製技術を確立したこと

従来の有機非線形光学材料の研究では、新奇材料の開発に力点が置かれていたが、その精密な特性評価に必要とされる良質の薄膜を作製する努力が不足していた。本研究の第1の成果は、ポリジアセチレン、ポリシランについて、いずれもその側鎖基の化学修飾効果を最大限に利用することによって、従来に例のない高い品質の薄膜が作製できることを実際に示した点である。この成果は、物性物理と有機合成化学の研究者の間での緊密な共同研究によって得られたものである。その意味で、この種の研究が学際的な広がりをもった研究グループの活動を必要とすることを事例によって示したことも、本研究の成果の一つであろう。

2. 一次元電子系の非線形光学応答の精密な評価方法と基礎的なモデルを確立したこと

実験的な非線形光学特性の評価技術も従来はきわめて便宜的な半定量的方法に依存してきた。こ

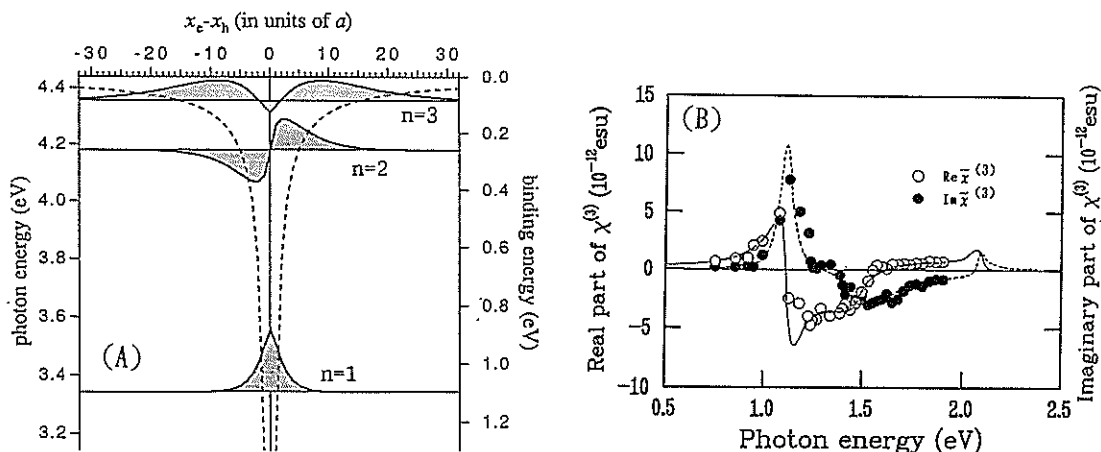


図3. (A) ポリシラン (PDHS) での一次元励起子モデル, (B) ポリシラン (PDHS) の3次非線形電気感受率の実数部(白丸)と虚数部(黒丸)の実験値. (A)の一次元励起子モデルによる計算値を実線, 破線で示してある.

れに対して, 前項に詳しく述べたように, 極めて広い波長範囲にわたる非線形光学特性の精密な測定技術を確立し, それによって, 精密な理論的解析に耐える高精度の実験データを提供したことが, 本研究での中心的成果といえる。さらに, 高次の光電子過程の詳細を解明するために, THG, 電気光学効果, 2光子吸収などの多様な非線形光学現象の精密な分光測定を同時に実行した。このような多角的な測定は, その基礎となっている電子状態の精密な解明に極めて有効な結果を与える。その実例を, ポリジアセチレン, ポリシランについての研究によって, 実際に示すことができた。そのような研究成果の代表例として, ポリシランの非線形光学特性を支配している一次元励起子状態の理論的モデルと, このモデルに基づいて理論的に計算された結果と実験データとの比較を図3(A, B)に示した。有機材料に関する限り, このような精密物理的な研究例は内外でまだ前例がなく, 将来の高度技術の基礎を築くための先駆的な役割を果たすべき成果と考えられている。

その他の個別的な研究成果については, 論文リストに掲げた発表論文にその詳細を譲る。

今後の課題と発展

本研究の中心的な課題として取り上げられた高分子半導体は, 有機化学の分野で機能性材料としての研究がこれまで行われてきたが, 物性物理的

な視点からの研究はポリアセチレンでのソリトン機構などの研究に限られ, 低次元半導体としての扱いがほとんどなされていなかった。これに対して, 前項にも述べたように, これらの一次元電子系の光学的特性が従来の半導体物理に基づく理論的モデル(一次元励起子モデル)によって, 定量的に理解できることが, 本研究によって明らかにされた。このような低次元半導体の特徴は, 2次元的な量子井戸から1次元的な量子細線と次元性が低下するに従って顕著になる。このことに注目して, 最近, 半導体での超微細加工技術と高度の結晶成長技術によって, このような量子細線構造を作製する試みが盛んに行われている。しかし, その横方向幅の狭窄化には限度があり, 現在可能な最高度の技術によっても, 数百Åが限度となっている。これに対して, 高分子半導体では分子サイズの狭窄化が自然に行われていて, 人工的量子細線素子のめざす極限構造を先取りしたものとなっている。本研究の意義は, そのような“合成的に得られた究極の量子細線”としての共役系高分子の電子構造の姿を, 非線形光学現象を通して克明に浮き彫りにした点にある。ここで端緒が得られた分子的量子細線の物理をさらに高い精度で掘り下げるとともに, そこで得られた知見に基づいて, さらに新しい分子材料を設計・開発することが, 今後の研究課題であろう。

このような基礎的研究と平行して、加工性に富んだ高分子材料の特徴を活用して、将来の光情報処理技術の基礎となる光非線形素子の設計・試作を行うことも、今後の重要な課題である。そのためには、素材としての有機非線形材料の研究だけでなく、光源、導波路構造、検出器などが一体になった素子構成技術の研究が必要となる。その意味でも、さらに広い分野にわたる国際的研究の進展が望まれる。

謝辞 本研究の実施に際しては、3年間にわたる研究助成をいただいた日産科学振興財団からのご援助がきわめて大きな役割を果たした。ここに同財団とその関係者に心よりの謝意を表したい。なお、関連の研究課題について、文部省科学研究費補助金・一般研究(A)(課題番号01420016)と新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)国際共同研究助成の援助があったことを付記する。

論文発表

- 1) 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", *Chem. Phys. Lett.*, **171** (1990) 239.
- 2) 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", *J. Luminescence*, **48-49** (1991) 321.
- 3) 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*, **41-43** (1991) 3151.
- 4) 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", *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 2219.
- 5) T. Hasegawa, Y. Iwasa, H. Kishida, T. Koda, Y. Tokura, H. Tachibana, and Y. Kawabata: "Two-photon resonant third-harmonic generation in polysilanes", *Phys. Rev.*, **B45** (1992)

6317.

- 6) 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** (1992) 123.
- 7) Y. Iwasa, T. Hasegawa, T. Koda, Y. Tokura, H. Tachibana, and Y. Kawabata: "Resonance enhancement in nonlinear optical susceptibility of polysilanes" *Synthetic Metals*, **49-50** (1992) 415.
- 8) K. Ishikawa, M. Kajita, and T. Koda: "Evidence of intermolecular interaction effect on nonlinear optical properties of copper phthalocyanine", *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, **218** (1992) 123.
- 9) 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** (1992) 25.
- 10) 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", *Phys. Rev. Lett.*, **69** (1992) 668.

学会発表

- 1) 長谷川達生, 金武達郎, 石川 謙, 国府田隆夫, 竹田研爾, 長谷川正木, 小林秀紀, 久保寺憲一: ポリジアセチレン配向膜の非線形光学特性, 1989年秋季, 第50回応用物理学会学術講演会.
- 2) 長谷川達生, 金武達郎, 石川 謙, 国府田隆夫, 竹田研爾: ポリジアセチレン薄膜(膏, 赤相)の三次非線形感受率: 励起子共鳴効果, 1989年, 日本物理学会秋の分科会.
- 3) 石川 謙, 梶田幹浩, 手操弘典, 国府田隆夫, 小林秀紀, 久保寺憲一: フタロシアニンの結晶多形と非線形光学特性, 1990年春季, 第37回応用物理関係連合講演会.
- 4) 長谷川達生, 石川 謙, 国府田隆夫, 竹田研爾: ポリジアセチレン薄膜の三次非線形感受率: 励起子共鳴効果, 1990年春季, 第37回応用物理関係連合講演会.
- 5) T. Hasegawa, K. Ishikawa, T. Koda, K. Takeda, H. Kobayashi, and K. Kubodera: "Analysis of excitonic resonant effect in the third-order nonlinear optical susceptibility of polydiacetylene films", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM' 90), Tübingen (FRG) September, 2-7, 1990.
- 6) 国府田隆夫, 石川 謙, 長谷川達生: ポリジアセチレン一次元励起子の線形・非線形光学特性,

- 1990年, 日本物理学会秋の分科会.
- 7) 船津英一, 岩佐義宏, 国府田隆夫, 小林秀紀, 久保寺憲一, 山下正広, 和田芳樹: 一次元励起子による三次非線形光学効果: ハロゲン架橋錯体, 1990年秋季, 第51回応用物理学会学術講演会.
 - 8) 梶田幹浩, 石川 謙, 国府田隆夫: ナフトロシアニンの非線形光学特性, 1990年秋季, 第51回応用物理学会学術講演会.
 - 9) T. Koda: "Nonlinear electronic phenomena in low dimensional organic solids -An elemental aspect of molecular devices", 3rd International symposium on Bio-electronic and Molecular Electronic Devices, Kobe (JPN), December 18, 1992.
 - 10) 国府田隆夫: 有機半導体材料の新しい展開—次元電子状態を利用した非線形機能の発現, 1991年1月18日重点領域研究「機能性材料」平成2年度シンポジウム.
 - 11) 国府田隆夫, 長谷川達夫, 岸田英夫, 石川 謙, 竹田研爾: ポリジアセチレンの励起子発光, 1991年, 日本物理学会春の分科会.
 - 12) 長谷川達生, 岩佐義宏, 国府田隆夫: ポリジアセチレンにおける一次元ワニヤ励起子準位, 1991年, 日本物理学会春の分科会.
 - 13) 船津英一, 岩佐義宏, 国府田隆夫, 山下正広, 和田芳樹: ハロゲン架橋白金錯体の薄膜作製と非線形光学効果, 1991年, 日本物理学会春の分科会.
 - 14) 長谷川達生, 石川 謙, 国府田隆夫, 竹田研爾, 小林秀紀, 久保寺憲一: THG法によるポリジアセチレン超薄膜 $\chi^{(3)}$ の位相測定, 1991年春季, 第38回応用物理学関係連合講演会.
 - 15) 長谷川達生, 石川 謙, 国府田隆夫, 竹田研爾, 小林秀紀, 久保寺憲一: ポリジアセチレン 1A_g 励起子に対する二光子共鳴の観測, 1991年春季, 第38回応用物理学関係連合講演会.
 - 16) Y. Iwasa, T. Hasegawa, T. Koda, Y. Tokura, H. Tachibana, and Y. Kawabata: "Resonance enhancement in nonlinear optical susceptibility of polysilanes" International topical conference "Optical Probes of Conjugated Polymers", Snowbird, Utah (SA), August 19-22, 1991.
 - 17) T. Hasegawa, K. Ishikawa, T. Koda, K. Takeda, H. Kobayashi, and K. Kubodera: "Nonlinear spectroscopy on one-dimensional excitons in conjugated polymer polydiacetylenes", International topical conference "Optical Probes of Conjugated Polymers", Snowbird, Utah (USA), August 19-22, 1991.
 - 18) T. Koda: "Nonlinear electric phenomena in low dimensional organic solids" The 5th International Conference on Unconventional Photoactive Solids, Okazaki (JPN), October 13-17, 1991.
 - 19) Y. Iwasa, E. Funatsu, T. Koda, M. Yamashita, H. Kobayashi, and K. Kubodera: " $\chi^{(3)}$ of M-X chains", The 5th International Conference on Unconventional Photoactive Solids, Okazaki (JPN), October 13-17, 1991.
 - 20) K. Ishikawa, M. Kajita, and T. Koda: "Evidence of intermolecular interaction effect on nonlinear optical properties of copper phthalocyanine", The 5th International Conference on Unconventional Photoactive Solids, Okazaki (JPN), October 13-17, 1991.
 - 21) T. Hasegawa, Y. Iwasa, H. Kishida, Y. Tokura, H. Tachibana, and Y. Kawabata: "Nonlinear optical properties of polysilanes", The 5th International Conference on Unconventional Photoactive Solids, Okazaki (JPN), October 13-17, 1991.
 - 22) 岸田英夫, 長谷川達生, 岩佐義宏, 国府田隆夫, 十倉好紀, 橋 浩昭: ポリシランの $\chi^{(3)}$ スペクトル・I, 1991年, 日本物理学会第46回年会.
 - 23) 長谷川達生, 岩佐義宏, 国府田隆夫, 十倉好紀, 橋 浩昭: ポリシランの $\chi^{(3)}$ スペクトル・II, 1991年, 日本物理学会第46回年会.
 - 24) 長谷川達生, 岩佐義宏, 砂村 潤, 国府田隆夫, 十倉好紀, 橋 浩昭, 松本陸良: ポリシランの $\chi^{(3)}$ スペクトル・III, 1992年, 日本物理学会第47回年会.
 - 25) 岸田英夫, 長谷川達生, 岩佐義宏, 国府田隆夫, 十倉好紀, 橋 浩昭, 松本陸良, 和田智之, レーティティ, 田代英夫: ポリジアセチレンの $\chi^{(3)}$ スペクトルと一次元的な電子状態, 1992年春季, 第39回応用物理学関係連合講演会.
 - 26) 長谷川達生, 岩佐義宏, 岸田英夫, 砂村 潤, 国府田隆夫, 十倉好紀, 橋 浩昭, 松本陸良, 和田智之, レーティティ, 田代英夫: ポリシランの $\chi^{(3)}$ スペクトルと一次元的な電子状態, 1992年春季, 第39回応用物理学関係連合講演会.
 - 27) 岩佐義宏, 長谷川達生, 国府田隆夫: 一次元電子系の光非線形性, 1992年春季, 第39回応用物理学関係連合講演会.