解 説 (2)

非線形光学の表面への応用

小 谷 正 博

学習院大学理学部 〒171 東京都豊島区目白 1-5-1

(1989年8月17日 受理)

Application of Nonlinear Optics to the Surface Study

Masahiro KOTANI

Faculty of Science, Gakushuin University
1-5-1, Mejiro, Toshima-ku, Tokyo 171

(Received August 17, 1989)

固体、液体の表面で起こる光学的非線形現象（第2高調波発生 SHG, 和周波数発生 SFG）を利用して表面をしらべる可能性について概説する。表面はバルクの構造が途切れているということのために対称性がおちて、反転対称が失われている。このためバルクでは SHG が禁制であるような系でも表面ではこの禁制は解けている。

ここ数年さかんになりはじめた表面の非線形光学の研究について現状を紹介し、あわせてわれわれのグループでみつけた強い面内配向を示す色素薄膜についての研究経過をのべる。表面でおこる非線形光学現象は金属、半導体、イオン結晶、分子性結晶、さらには液体表面などの研究にも使われはじめている。

1. 非線形光学と表面

真空中を伝わる光はすぐれて線形である。真空中の光は波長によらずみな同じ速度 c をもち、異なる方向に進行する光は途中で交差しても全く独立に振舞う。“重ねあわせの原理”が最も厳密に成立つのが真空中の光である。

水やガラスのような物質中ではこの事情は変わってくる。光が伝わるのは物質の中に生ずる分極を介してである。入射した光の電場（振動数 ω ）は物質中に同じ振動数の分極を生ずる。この振動する分極は再び電波（光）を放射する。物質中の異なる位置にある分極が一定の位相関係を保って振動すると考えることによって光の透過、屈折、反射などは理解することができる。

分極 P は電場 E の関数である。小さい電場に対しては $P = \chi E$ とかいたとき分極率 χ は物質の定数であるが、電場が大きくなるにつれて P と E の比例関係（線形の関係）は次第に崩れてくる。図1はこうした非線形分極の例である。このような歪んだ波形をもつ分極からは同様に歪んだ波形をもつ電波（光）が放射される。この光を分光してみると ω 以外の成分が“波長の異なる光”

として見えるであろう。図に示した例は 2ω , 3ω などの高調波が発生する場合であるが、このほかに ω_1 , ω_2 という2種類の光が入射したとき $\omega_1 \pm \omega_2$ という和、差周波数をもつ光が発生する現象も起こりうる。

図1 歪んだ波形をもつ分極とそのスペクトル。非対称に歪んだ波形は偶数次の高調波 (2ω , 4ω , ...) を含んでいる (b)。反転中心をもたない系ではこのような歪んだ分極が生じうる。対称的な歪みをもった波形には偶数次の高調波は含まれない (c)。気体や液体のように高い対称性をもった媒質中でも十分に強い光に対しては奇数次の高調波 (3ω , 5ω , ...) は発生しうる。

1.1 第 2 高調波発生 (SHG) はどう起こるか

図 1 からわかるように 2ω の周波数をもつ光——第 2 高調波 second harmonics: 以下 SH と略す——が発生するのは非対称な分極が起こる場合である。これは物質の分極率が低い対称性をもっている場合に限ってあらわれる。

分極 P を電場 E のべき級数に展開することがよく行われる¹⁾。

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

ここで $\chi^{(1)}$ は (線形) 分極率, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, ... は 2 次, 3 次, ... の非線形分極率である。 $\chi^{(2)}$ は具体的には 2 次の分極 $P^{(2)}$ と $E \cdot E$ をつなぐ 3 階のテンソルである:

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \dots & \chi_{16} \\ & \dots & & \\ \chi_{31} & \dots & \dots & \chi_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} \quad (2)$$

テンソルの要素は本来 χ_{xyz} などのように 3 つの添字がつくべきものであるが通常このような書き方が縮約形としてよく使われている。2 次の分極 $P^{(2)}$ があらわれるためには $\chi^{(2)}$ が 0 であってはならない。いろいろな対称性をもつ系の $\chi^{(2)}$ のテンソルの特徴的な形を図 2 に示す。以下の話で重要なのは反転中心をもつ系では $\chi^{(2)}$ が 0 であることである。(第 3 高調波 3ω の発生は反転中心のある系でもおこる。図 1c を参照。)

(1) 式は外場によって誘起された電気双極子による SH の発生をあらわしている。これが普通には一番支配的な項であるが, このほかに電気 4 重極に起因する項, 磁気双極子による項がある。電気双極子による SHG が対称性から禁じられている場合にはこれらの寄与も気に

$$\begin{array}{l} 1 \quad \begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \\ m \quad \begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \\ mm \quad \begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \\ 3m \quad \begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \begin{array}{l} x_{32} = x_{31} \\ -x_{21} = x_{22} \\ -2x_{21} = x_{16} \\ x_{24} = x_{15} \end{array} \\ 4mm \quad \begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \begin{array}{l} x_{24} = x_{15} \\ x_{32} = x_{31} \end{array} \\ 6mm \quad \begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \end{array}$$

図 2 いくつかの対称性に対する $\chi^{(2)}$ のテンソルの特徴。黒丸はその要素が一般には 0 でないことを, 小さい点はその要素が対称性によって 0 であることをあらわす。

する必要が出てくる。

効率よく周波数の変換を行う結晶を見いだすことはレーザー技術の重要な課題のひとつである。半導体レーザーの第 2 高調波発生に使える結晶さがしが現在産官学あげてさかんである。近年有機化合物のなかに極めて大きな光学的非線形性をもつものがあることが認識され, これらの分子を単結晶にして SHG 用の素子にしようという研究がさかんに行われている²⁾。これらの興味ある有機化合物では多くの場合その大きな非線形性は非局在化した π 電子系に起因しており, 特に分子間, あるいは分子内の電荷移動遷移との共鳴 (ω あるいは 2ω が電荷移動吸収の周波数に近い) を利用して $\chi^{(2)}$ を大きくしようとする試みが多い。しかし分子の段階で極めて有望な物質をみつけても大抵の場合はこれを結晶にすると反転中心をもつ結晶構造をとってしまう。こうなると各分子の上に生じた強い非線形分極は結晶の対称性のために打消しあってしまい, SHG は起こらない。なんとか反転中心をもたない, 対称性の低い結晶構造をもたせようと光学活性な置換基をつけたり, LB 膜の形にして分子の向きを揃えたり, あるいはポリマーの中に分散した分子を電場で配向させるなど, いろいろの試みがなされている²⁾。クリスタル・エンジニアリングという名前が“結晶構造を制御する”という意味で使われるようになってきているが, 意中の分子を好みの構造に結晶化させることはまだなかなかできないようである。

1.2 表面での SHG

反転中心をもつ結晶では SH は発生しないといったが, それはバルク (内部) についてはなしである。仮に自分が光の波長程度に小さくなって結晶表面に立ったことを考えよう。内をみれば分子がぎっしり詰まった結晶, 外をみれば虚空, というわけでバルクの対称性がどうであっても表面には反転対称はない。Bloembergen と Pershan は 1962 年にすでにこのことに目をつけて表面での SHG を論じている³⁾。

しかし表面での SHG は弱い。バルクとちがって位相整合がなく, 長さによる増巾の効果が期待できない。

このため比較的早くに気づかれていたにもかかわらず, SHG に対する表面の寄与はごく近年まであまり注目されずに捨て置かれてきた感がある。一般に波長の短い波を使わなければ小さいものは見えない。光学顕微鏡よりも電子顕微鏡が分解能に優れる所以である。この論理をおし進めると可視光の波長は数千 Å あるから光を用いて原子程度の大きさのものを見ることはできない, というのが普通の結論であるが, 表面での SHG を使えば数千 Å の光を使いながら表面からの情報を得ることが期待できる。

次に現在までに行われている研究をいくつか紹介しよう。

2. 非線形光学を使って表面をみる研究

2.1 表面 SHG

電極表面は電解質中に浸けられ、電位を制御することによって溶解、吸着、酸化還元などの反応が進行する場合である。この電極表面をその場観察する手段はあまり多くない。サイクリック・ボルタンメトリーはその場観察そのものであるが表面の構造や表面分子種の配向などはわからない。図3は Ag(111)面を電解清浄化して SHG でみた例である⁴⁾。対称性 3m をもつこの (111) 面に周波数 ω の光が p 偏光で入射するとき反射する第 2 高調波の強度は

$$p \text{ 偏光した SH: } [a + b \cos(3\phi)]^2$$

$$s \text{ 偏光した SH: } c \sin^2(3\phi)$$

のような方位角依存性をもつことが予想されるが図3の結果はまさしくこれを裏書きしている。

他の非線形現象と同じく SHG もまた物質のもっている振動、電子遷移などとの共鳴が起こると強くなる。図4は熔融石英板上に単分子層程度 ($5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) に吸着した 2 種類の色素 R6G および R110 による SHG を示している⁵⁾。色素レーザーを使って基本波の周波数 ω を変えながら 2ω の強度を記録したものである。この場合には 2ω が第 2 励起状態への遷移の周波数に一致すると SH 強度が大きくなっていることがわかる。共鳴を利用するとこのように特定の分子種からの信号を大きくする

図3 Ag(111)面での SHG。入射光は p 偏光。方位角依存性はこの面の対称性が 3m であることを示している⁴⁾。

図4 石英基板に吸着したローダミン 6G (R6G), ローダミン 110 (R110) による SHG。基本波 (ω) の周波数をかえながら SH (2ω) の強度を測定したもの。横軸は 2ω に対応する波長でかいてある。第 2 励起状態に 2ω が共鳴すると SH 強度が大きくなる。共鳴による強度のエンハンスメントを使えば単分子層以下の濃度でも表面分子が検出できる⁵⁾。

ことができ、単分子層程度の量でしか存在しない微量の化合物を検出することができる。使用したレーザーは Nd:YAG レーザーで励起した色素レーザーでパルス巾 10 ns, エネルギー約 1 mJ。これを試料面上で約 0.1 mm² に絞っている。このレーザー強度では試料のダメージ (損傷) や吸着分子の蒸発などは起こらない、とのべられている。石英基板、金属表面、水面上などにならんだ有機分子の SHG から分子の配向 (下地に対して立っているか寝ているか等) を論じた研究はいくつかある⁶⁻¹¹⁾。また水面での H₂O 分子の配向を論じた論文も

ある¹²⁾。

金属とならんで最も基本的な物質であるイオン結晶も SHG でしらべられた。BaF₂ (111), CaF₂ (111), NaCl (111) などの単結晶に 532 nm のパルスをあて、鏡面反射する光のなかの 266 nm 成分をしらべた¹³⁾。BaF₂ (111), NaCl (111) では面の対称性を反映した方位角依存性がみられた (図 5)。CaF₂ (111) では方位角依存性はごく弱いことがわかったが、これは SHG に対するバルクからの電気 4 重極の寄与が大きいと考えられる。この場合、試料であるイオン結晶は ω , 2ω のいずれに対しても共鳴する遷移をもたず、したがって表面に由来する信号は極めて弱い。高次の効果によるバルクか

図 5 BaF₂(111)面での SHG の方位角依存性。Ag (111)の場合 (図 3) と同様にこの面の対称性が 3m であることと矛盾しない結果が得られている¹⁰⁾。

らの寄与も考慮せねばならず、試料のダメージを考えるとレーザーの強度はむやみに上げるわけにはゆかないので辛い測定だったようである。

SHG を使って表面を見ることができるとなるといろいろな応用が考えられる。図 6 は Ni(111)面上での CO の拡散をしらべたものである¹⁴⁾。Nd:YAG レーザーの基本波 (1.064 μ m) を 2 本のビームにわけ、3° の傾きをつけて試料表面で交差させる。面上にできる干涉縞にしたがって CO が脱離し、面上には 20 μ m の周期で変調された CO 濃度の縞ができる。この周期的な濃度ムラを 532 nm の光による SHG (266 nm) で回折光として読み出す。近年いろいろな応用がなされているトランジエント・グレーティングの SH 版である。219 K から 273 K のあいだのいくつかの温度において SH 強度の減衰を測り、これから CO の表面拡散が、拡散係数を

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (3)$$

とかいたとき $D_0 = 1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E = 6.9 \pm 1.0 \text{ kcal/mol}$ であらわせることを導き出している。トランジエント・グレーティングは非常にフレキシブルな方法

図 6 Ni(111)面上での CO の拡散を SH のトランジエント・グレーティングの方法で測る。2 本の赤外線ビーム (ω) の干涉によって試料面上では縞模様になり CO の脱離が起こる。そののち可視光のビーム (2ω) がこの縞模様の CO の分布をモニターする。表面で発生した SH (4ω) はこの縞を反映して回折を起こす。この SH 回折ビームの強度は CO の濃度の縞が拡散によってならされてゆくにつれて減小してゆく¹⁴⁾。

であり、特に表面上での異方性をしらべることができるのが大きな特長である。

2.2 表面での和周波数の発生を使って分子振動をしらべる

SHG は光子像でかけば周波数 ω の光子を 2 つ使って周波数 2ω の光子を 1 つつくる過程：

$$\hbar\omega + \hbar\omega = \hbar(2\omega)$$

であるが、この左辺にある 2 つの光子は異なる周波数をもっているもよい。

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3$$

これは和周波数発生 (Sum-Frequency Generation, SFG) である。物質のもつ固有振動数と ω_1 あるいは ω_2 が一致すれば共鳴によって SFG は強くなることは、SHG の場合と同様である。強い良質のパルス光が得られる可視光を ω_1 にし、波長可変な赤外レーザーパルス ω_2 にして和周波数 ω_3 を観測し、表面分子の振動分光をしようという研究が発表されはじめている¹⁵⁻¹⁸⁾。SFG も 2 次の非線形効果で、対称性の要請からやはり表面だけをプローブすることができる。図 7 はガラス基板上に吸着したメタノールによる C-H 伸縮振動領域のスペクトルを SFG を使ってみた例である¹⁵⁾。

2.3 その他の研究

このほか内容を具体的に紹介する紙面がないが細く絞ったレーザービームを使って SHG 検出マイクロプロ

図 7 表面での和周波数の発生 (SFG) をつかって表面分子の振動スペクトルを測る。波長可変の赤外光 (ω_2) を走査して $\omega_1 + \omega_2$ の光の強度を記録すると振動スペクトルに対応する情報が得られる¹⁵⁾。

ブを志向した研究^{19,20)}、LB 膜の成膜条件との関連をしらべた研究²¹⁾、UHV 条件下での Rh 上へのアルカリ金属原子の吸着²²⁾、半導体表面^{23,24)}、表面 SHG を使って超短パルスレーザーのパルス巾を測った例^{25,26)}などいくつかの方向に発展しようとしている。

3. 私達の試み

3.1 分子集合体の表面

私達はこれまで有機化合物の光電効果、特に光電導を主な研究対象にしてきたので有機化合物の高純度単結晶をつくる経験をかなり蓄積してきた。光の吸収、電荷の分離や再結合のおこる場として結晶表面はこの分野でもしばしば重要であるが、本来絶縁体である有機結晶の表面がどうなっているのかはしらべる手段もあまり多くなく、大変おぼろげなことしかわかっていない。表面 SHG を使うことができないか？ まずその第一歩としてアモルファス（と思われる）有機薄膜を使って以下のような研究をはじめた²⁷⁾。有機化合物は分子内に強く方向をもった遷移モーメントをもち、分極率にも強い異方性があるのが普通である。この性質を使って

- 1) 分子を面内配向させることができないか？（これまでの研究の多くは下地面に対して分子がどれだけ傾いて立っているか、に関心がある）
- 2) 面内配向を偏光吸収（遷移モーメントの方向）でモニターしながら、
- 3) 表面が SHG を通してどのようにみえるかをしらべてみよう

という計画でスタートした。可視領域に吸収のある色素を試料にし、この吸収と 2ω との共鳴による SHG の増大を利用すれば、高次の効果は考慮なくてもよからうと予想した。基本波 (2ω でなく) との共鳴を利用してもよいのだが、その場合には強いレーザー光によって試料がダメージをうけたり蒸発したりする危険が大きいと考えて 2ω との共鳴を選ぶことにした。

3.2 こすると配向する膜の発見

コンゴーレッドという名前で知られる色素（図 8）をガラス板にスピンコートすると $10^0 \sim 10^2$ nm の範囲でいろいろな膜厚の非晶性の膜をつくることができる。

図 8 色素コンゴーレッドの分子構造。510 nm に吸収極大をもつ赤銅色の色素で、スピンコートによってアモルファスな膜がつくれる。吸収は分子の長軸に平行な遷移モーメントをもっている。

図9 一方向にこすったゴンゴレーレッド膜の偏光吸収特性(波長 510 nm)。膜厚 40 nm。こすった方向に長軸を平行にして分子が面内配向していることがわかる(a)。同じ膜をSHGでみるとさらに強い面内異方性が見える(b)。2次の非線形分極率もやはりこすった方向に大きい。

この膜は直交した偏光板の間に入れて観察すると光学的に等方的(複屈折がない)であり、結晶化している部分は認められない。また吸収スペクトル、吸収強度にも偏光依存性はない。この膜を脱脂綿などで一方向に数回かきこするとこすった方向に平行な偏光を強く吸収するようになる(図9a)。1回かきこすった膜を偏光顕微鏡で観察するとこまかい引っかき傷が平行についており、このかき傷の部分は強い光学的異方性を示している。数回こするとかき傷は全面をくまなく埋めるまでになる。図9aの例では吸収の2色比(こすった方向に平行なEベクトルに対する吸収と、これに垂直なEベクトルに対する吸収の比)は約5:1であるが、50:1以上のコントラストを示す膜もつくることができた。ゴンゴレーレッド分子の遷移モーメントは分子の長軸に平行であることがすでにわかっているので²⁸⁾、この観察は膜中の分子がこすった方向にその長軸をそろえて並んだことを示している。

機械的な“こす”という操作で大部分の分子がある方向に揃って並ぶ、というのはいかにも不思議なので、偏光顕微鏡、SEMなど使える手段をさがして考える材料を集めようとしたがなかなか配向のメカニズムに踏みこむのはむずかしい。分子を配向させることでは大先達である液晶の世界では“こす”(rubbingとよばれている)ことは日常的に行われている。ガラスなど、液晶の容器の壁を一方向にこすっておくと壁に接した部分の分

子はその方向に配向することを利用して、腕時計や電卓、最近ではラップトップパソコンの表示素子がつくられている。しかしなぜ分子がならぶのか、そのメカニズムは液晶でもよくわかっていない由である。

3.3 SHG でみると…

こすって面内配向した膜に入射角約 60°でNd:YAGレーザーの基本波(波長 1.06 μm, 数 mJ/ショット)をあて、鏡面反射してきた光をしらべるとその中に 2ωにあたる 532 nmの光が混っていることがわかる。この光の強度が入射光強度の2乗に比例していること、指向性が非常に鋭く、入射光のそれと同程度であることからこの光がSHであることがわかる。

面の法線のまわりにこの膜を回転させながらSH強度を測った結果が図9bである。非常に強い面内異方性があらわれている。かなりの数の膜をつくってしらべた結果は次のように要約することができる。

- 1) 配向させる前の膜についてしらべるとSH強度は膜厚とともに増大してゆくが膜厚が15 nm程度以上になると飽和する。
- 2) 入射光がp偏光である場合はSH強度は入射光のEベクトルがこすった方向(x)に平行である場合に大きく、E//yではSHはほとんど発生しない。
- 3) 図9bにもみられるようにE//xでのSH強度の2つの極大の大きさは有意のちがいがあ
- 4) 一旦配向した膜ははじめの数日をすぎると安定し、長期にわたってこの配向は保たれる。

こすって配向した膜の対称性は偏光吸収からはz軸(面の法線)を含む2枚の鏡面をもつmmかと思われたが、SHGはこれがmであることを示している。この結果は一方向にこす、という操作の対称性と矛盾していない。細かい解析は現在進めているところであるが、 $\chi^{(2)}$ のテンソルの成分のうち χ_{31} , χ_{15} , χ_{11} などが主な役割を演じているらしい。

4. 問題点と将来性

SHGを使って表面をみる方法はここに紹介したいいくつかの例からもわかるように可能性に富んでいる。問題もないわけではない。位相整合がないため、バルク結晶でみられるような強いSHGにくらべると遙かに弱い。強力なレーザーを使えばSHは強くなるが試料自身がレーザーで破壊される危険を考慮する必要が生じる。また反転対称をもつ物質の表面でSHが発生する場合、SHGに寄与している層は表面第1層のみなのか、どのくらいの深さまでが寄与しているのかについても現在のところあまりはっきりしたことはわかっていない。

この方法の大きな特徴は絶縁体、とりわけ有機化合物

——すぐれて異方的であり、可視から近紫外域に強い吸収をもつ物質が多い——に使えることである。はじめにものべたように有機物のなかには分子としては非常に大きな非線形分極率をもつものが数多くある。このような分子の集合体である固体、液体の表面を非線形光学でしらべ、いろいろ新しい情報を得ることができる。試料のダメージを避けるためにはパルスのピークにおける電場が大きいピコ秒パルスを用い、パルス1発あたりのエネルギーを下げるのが有効である。パルスレーザーのすぐれた時間分解能を生かした研究はまだほとんどないが²⁹⁾、表面で起こる速い現象をSHGで時間分解して観測することもできよう。表面SHGは表面の対称性を敏感に反映するから相転移や融解現象（最近注目されはじめた表面融解³⁰⁾なども）を研究する手段にもなりそうである。また反射で観測すれば物質が 2ω に対して透明でなければならないという制約（バルクの非線形材料ではこれが大きな制約になっている）からかなり自由になる。表面SHGを使って真空紫外光をつくることも新しい可能性のひとつである。

謝辞 ここに紹介したコンゴーレッド膜に関する研究は学習院大学大学院生の清水康史君と共に行なったものである。スピコートした膜をこすると分子が強く配向することをみつけたのは清水君の功績である。また（株）日星オプトからは古いYAGレーザーをゆずっていただいた。これを修理、改造して表面SHGの研究をはじめることができた。記してお礼の言葉としたい。

文 献

- 1) 稲場文男, 塩谷繁雄, 島津備愛, 霜田光一, 田幸敏治, 竜岡静夫, 難波 進, 矢島達夫編: “レーザーハンドブック” (朝倉書店, 1973) 第7章.
- 2) D. S. Chemla and J. Zyss: “Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals” (Academic Press, New York, 1987).
- 3) N. Bloembergen and P. S. Pershan: Phys. Rev. **128**, 606 (1962).
- 4) V. L. Shannon, D. A. Koos and G. L. Richmond: Appl. Opt. **26**, 3579 (1987).
- 5) T. F. Heinz, C. K. Chen, D. Ricard and Y. R. Shen: Phys. Rev. Lett. **48**, 478 (1982).
- 6) T. F. Heinz, H. W. K. Tom and Y. R. Shen: Phys. Rev. A **28**, 1883 (1983).
- 7) B. Dick, A. Gierulski and G. Marowsky: Appl. Phys. **B 38**, 107 (1985).
- 8) J. M. Hicks, K. Kemnitz, K. B. Eisenthal and T. F. Heinz: J. Phys. Chem. **90**, 560 (1986).
- 9) K. Kemnitz, K. Bhattacharyya, J. M. Hicks, G. R. Pinto, K. B. Eisenthal and T. F. Heinz: Chem. Phys. Lett. **131**, 285 (1986).
- 10) I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinszky, R. J. Jones, I. R. Peterson, M. M. Ahmad, D. B. Neal, M. C. Petty, G. G. Roberts and W. J. Feast: J. Opt. Soc. Am. **B 4**, 950 (1987).
- 11) G. Berkovic, Y. R. Shen, G. Marowsky and R. Steinhoff: J. Opt. Soc. Am. **B 6**, 205 (1989).
- 12) M. C. Goh, J. M. Hicks, K. Kemnitz, G. R. Pinto, K. Bhattacharyya, K. B. Eisenthal and T. F. Heinz: J. Phys. Chem. **92**, 5074 (1988).
- 13) J. Reif, P. Tepper, E. Matthias, E. Westin and A. Rosen: Appl. Phys. **B 46**, 131 (1988).
- 14) X. D. Zhu, Th. Rasing and Y. R. Shen: Phys. Rev. Lett. **61**, 2883 (1988); X. D. Zhu and Y. R. Shen: Opt. Lett. **14**, 503 (1989).
- 15) J. H. Hunt, P. Guyot-Sionnest and Y. R. Shen: Chem. Phys. Lett. **133**, 189 (1987).
- 16) R. E. Muenchausen, R. A. Keller and N. S. Nogar: J. Opt. Soc. Am. **B 4**, 237 (1987).
- 17) P. Guyot-Sionnest, J. Hunt and Y. R. Shen: Phys. Rev. Lett. **59**, 1597 (1987).
- 18) P. Guyot-Sionnest, R. Superfine, J. Hunt and Y. R. Shen: Chem. Phys. Lett. **144**, 1 (1988).
- 19) G. T. Boyd, Y. R. Shen and T. W. Haensch: Opt. Lett. **11**, 97 (1986).
- 20) I. Freund and M. Deutsch: Opt. Lett. **11**, 94 (1986).
- 21) V. Mizrahi, G. I. Stegeman and W. Knoll: Chem. Phys. Lett. **156**, 392 (1989).
- 22) H. W. K. Tom, C. M. Mate, X. D. Zhu, J. E. Crowell, Y. R. Shen and G. A. Somorjai: Surf. Sci. **172**, 466 (1986).
- 23) T. A. Driscoll and D. Guidotti: Phys. Rev. **B 28**, 1171 (1983).
- 24) H. W. K. Tom, T. F. Heinz and Y. R. Shen: Phys. Rev. Lett. **51**, 1983 (1983).
- 25) A. Gierulski, G. Marowsky, B. Nikolaus and N. Vorob'ev: Appl. Phys. **B 36**, 133 (1985).
- 26) E. S. Kinzer and C. Rempel: Appl. Phys. **B 42**, 91 (1987).
- 27) Y. Shimizu and M. Kotani: Opt. Commun. (in press).
- 28) 谷崎義衛, 安藤 暹: 日本化学雑誌 **78**, 512 (1957).
- 29) E. V. Sitzman and K. B. Eisenthal: J. Phys. Chem. **92**, 4579 (1988).
- 30) C. V. Shank, R. Yen and C. Hirlmann: Phys. Rev. Lett. **51**, 900 (1983).
- 30) 黒田登志雄: 応用物理 **57**, 20 (1988).