

有機色素分散薄膜の作成とその飽和吸収特性

宮 永 滋 己

近年、有機色素を高分子中にランダムに分散させた薄膜における飽和吸収特性や光異性化による光誘起異方性などの、共鳴領域における非線形光学効果を利用した縮退四光波混合による位相共役波発生の研究が行われている¹⁾。これらの現象では、位相整合条件が自動的に満たされる²⁾ことに加え、大面積の試料が作成でき、低い光強度で位相共役波を発生させることができるなど、応用上すぐれた特性をもつことから、実時間光情報処理への応用が検討されている³⁻⁵⁾。また、有機色素薄膜などの異方性分子のランダム分散系⁶⁾による位相共役波の発生においては、ポンプ光とプローブ光の偏光を互いに直交させた場合でも位相共役波を発生させることができる⁷⁾、このような位相共役波の偏光特性を利用した実時間画像処理などの応用も検討されている^{4,5)}。

本稿では、以上のような共鳴領域での非線形光学特性を議論の対象とするが、この場合の非線形性は媒質中にランダムに分散された色素分子における実励起をともなう遷移を通して発現している。色素分子の分散媒質としては、溶液や固体マトリクスなど種々のものが使用できるが、一般に溶液系では並進・回転拡散などの影響により、位相共役波の発生に寄与する実時間回折格子は寿命の短い励起1重項状態を介して形成されるため、パルス光源などの高強度の励起光源を必要とする。それに対して、固体マトリクスを分散媒質とした場合には、寿命の長い励起3重項状態を利用できるため、低強度のCWレーザーを用いることができるという利点がある⁸⁾。固体マトリクスとしては、ホウ酸ガラスや各種の高分子が用いられ、また高分子を用いた場合でも、色素分子を高分子の主鎖や側鎖に結合させた

ものや高分子の間にランダムに分散させたものが用いられるが、成膜の簡単さなど取り扱いの簡便さという点から、ランダム分散系がよく用いられる。

本稿では、固体マトリクスとして高分子を用いた色素分散高分子薄膜の作成法として従来から用いられているキャスト法を中心に、その作成法を概説するとともに、作成した薄膜の非線形光学特性として色素分散薄膜における飽和吸収特性の評価について述べる。

1. 色素分散高分子薄膜の作成

高分子を固体マトリクスとした色素分散薄膜は、適当な溶媒を用いて作成した高分子と色素分子の希釈混合溶液をガラス基板などの上に塗布した後、溶媒を揮発させることにより作成される。ガラス基板に希釈混合溶液を塗布する方法としては、基板を溶液に浸けた後引き上げるディップ法、基板上に溶液を滴下した後基板を高速回転させて余分な溶液を除去するスピコート法、基板に溶液を適量滴下するキャスト法などが用いられる。ディップ法とスピコート法は比較的膜厚の薄い(数 μm 程度)薄膜を作成するのに適しており、一方キャスト法は100 μm 程度の膜厚をもつ膜を作成するのに用いられる。位相共役波発生への応用など、非線形光学効果を通して薄膜中に形成される実時間体積格子を利用する用途にはキャスト法が適しているため、本稿ではキャスト法について述べる。

高分子、色素材料にはさまざまなものがあるが、筆者らの研究室では高分子としてはポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリビニルアルコール(PVA)などを、色素としては飽和吸収効果を示すキサンテン系色素⁹⁾や光異性化を示すアゾ系色素⁹⁾などを用いている。高分子と色素の組み合わせにより作成条件が異なるので、ここでは成膜の容易さなどからよく用いられるPVA^{10,11)}を例にその作成

室蘭工業大学工学部電気電子工学科(〒050-8585 室蘭市水元町27-1)

E-mail: smiya@elec.muroran-it.ac.jp

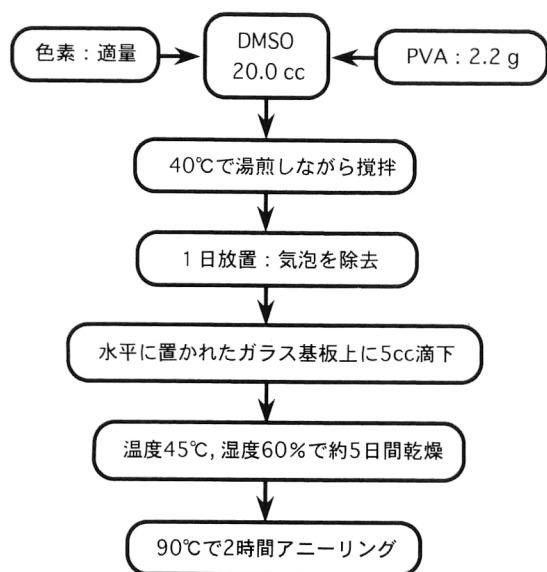


図1 色素分散 PVA 薄膜の作成法。

法を述べる。

図1に厚さ80 μm 程度の色素分散PVA薄膜の作成法の概要を示す。PVAは重合度、けん化度により数種のものがあるが、成膜の安定性などから、重合度500、けん化度86.5~89%のものを用い、また、溶媒としてはPVAと色素の両者を溶解するジメチルスルホキシド(DMSO)を用いている。まず、有機溶媒DMSO 20.0 ccにPVA粉末2.2 gと適量の色素を溶解させ、40°Cで湯煎しながら完全に溶けるまで攪拌する。その後攪拌時に混入した気泡を除去するため1日ほど放置する。つぎに、あらかじめよく洗浄したガラス基板(100×45×1.6 mm)を恒温恒湿庫内に水平に置き、その上に色素混合PVA溶液5 ccを注射器を用いて一様に滴下する。温度45°C、湿度60%の条件の下で約5日間乾燥すると、厚さ80~100 μm の色素分散薄膜ができあがる。乾燥した薄膜は90°Cに保ったオーブンで約2時間アニーリングした後室温付近まで徐々に温度を下げ、湿度約40%に保たれた除湿庫に保管する。

混合する色素量は、PVA密度を1.3 g/cm³として¹²⁾乾燥した薄膜における色素分子のモル濃度の目標値を目安に決定し、それによって色素分散薄膜の小信号吸収係数(低い入射光強度における線形吸収係数)を調整する。小信号吸収係数は薄膜の非線形光学特性に対して重要なパラメータとなる。薄膜の膜厚は溶液の粘性(DMSOとPVAの混合比を調整)やガラス基板上への滴下量によって調整することができるが、 $\pm 10\%$ 程度のばらつきは生じる。飽和吸収特性や位相共役波の特性などは、色素分子同士の相互作用が無視できる場合には、薄膜の小信号吸収係数 α_0

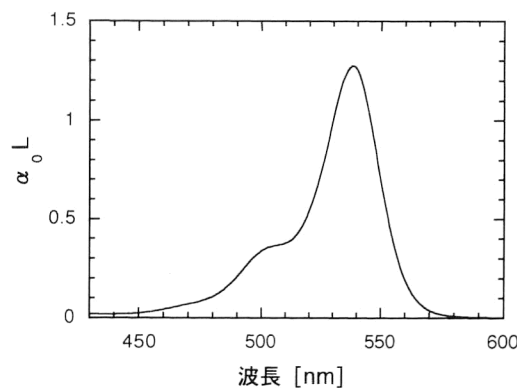


図2 EB/PVA 薄膜の吸光度スペクトルの測定例。

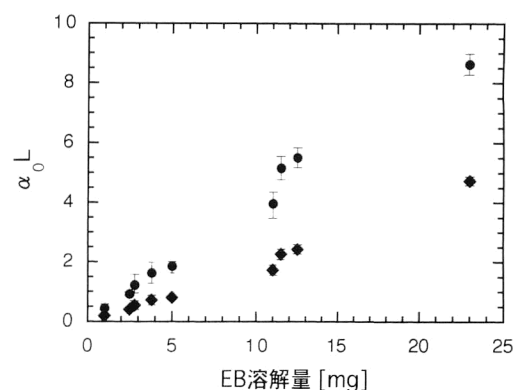


図3 波長514.5 nm (●)と488.0 nm (◆)におけるエリスロシンB (EB) 溶解量に対する $\alpha_0 L$ の変化。

と膜厚 L の積(以下 $\alpha_0 L$ と書く)に依存すると考えてよいので、膜厚そのものの測定精度はそれほど要求されない。薄膜の乾燥後、PVAのガラス転移温度付近の温度でアニーリングを行っている。薄膜物性的にアニーリングによって内部で何が起きているか筆者らは確認はしていないが、アニーリングを行わなかった場合と比較して、特に後に述べる非線形光学特性の周囲環境に対する安定性は良好となる。ガラス転移温度以下でキャスト法により作成された高分子薄膜は、キャスト時の温度に依存した高分子鎖の配置の分布が残るといわれており¹³⁾、アニーリングによりこの影響が緩和されていることも考えられる。

図2にキサンテン系色素エリスロシンB (EB)をPVAに分散させた薄膜(以下EB/PVA薄膜と略記)の吸光度($\alpha_0 L$)スペクトルの測定例を示す。図のようにEB/PVA薄膜はArイオンレーザーの発振波長域で強い吸収を示し、比較的低い光強度で非線形性を観測することができる。図3は、EBの溶解量に対する波長514.5 nmと488.0 nmにおける $\alpha_0 L$ の依存性を示すが、実験の範囲内ではBeer則¹³⁾からの大きなずれはみられず、2量体などの生成¹⁴⁾は無視できるものと考えられる。

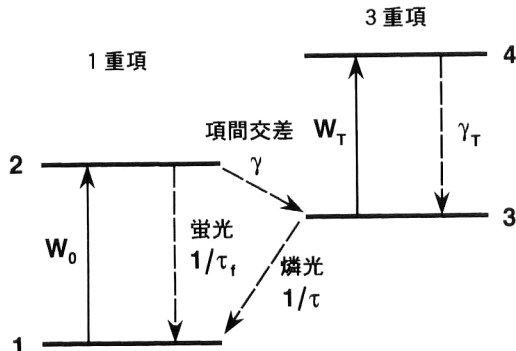


図4 色素のエネルギー準位モデル.

PMMA 薄膜については、アゾ系色素を分散した薄膜はジオキサンを溶剤として作成することができる。PVA 薄膜と同様に適量の PMMA と色素の混合溶液をガラス基板の上に滴下し、ゆっくり乾燥させるために蓋をしたシャーレの中に入れ室温で自然乾燥する。1日に数度蓋を開けて気化したジオキサンを除去することにより4, 5日で乾燥する。キサンテン系色素はジオキサンには溶解しないため PMMA にはあまり適していない。DMSO で溶解した色素溶液との混合溶液により膜厚 100 μm 程度の薄膜は作成できるが、乾燥後数日でひび割れが発生した。膜厚数 μm の薄膜は2メトキシエタノールを溶剤としてスピコート法により作成することができる。また、エタノールで溶解した色素溶液とシクロヘキサノールで溶解した PMMA の混合溶液からスピコート法により作成した薄膜も用いられている¹⁴⁾。

2. キサンテン系色素薄膜の飽和吸収特性の評価

ここでは、色素分散薄膜における非線形光学特性として、キサンテン系色素の飽和吸収特性に注目し、位相共役波の発生などへの応用を念頭に、把握すべきパラメーターとその評価法などについて述べる。

2.1 飽和吸収

比較的長い燐光寿命をもつ有機色素分散薄膜においては、吸収中心近傍の波長をもつレーザー光の照射に対して比較的低い光強度で飽和吸収と呼ばれる非線形光学現象が観測される。飽和吸収とは、光の吸収に関与する基底状態の占有確率が入射光強度の増加とともに減少することにより、媒質の吸収係数（したがって一般には屈折率も）が変化する現象であり¹⁵⁾、その特性は色素のエネルギー準位を図4に示す4準位系で近似することにより求められる。図において、準位1, 2は1重項基底状態と励起状態、準位3, 4は励起3重項状態を表す。 $W_0 = \sigma_0 I / h\nu$, $W_T = \sigma_T I / h\nu$ は基底状態吸収および励起状態吸収にともなう電気双

極子遷移率、 τ_f , τ はそれぞれ蛍光寿命と燐光寿命、 γ , γ_T はそれぞれ項間交差と内部転換の遷移率であり、 γ , γ_T , $1/\tau_f$ は他の遷移率に比べて十分大きいと仮定する¹⁶⁾。ただし、 σ_0 , σ_T は周波数依存吸収断面積、 I , ν は入射光の強度と周波数、 h はプランク定数である。

いま、非線形吸収効果のみに注目し、 i 番目の準位の占有確率を ρ_i とすると、レート方程式解析¹⁵⁾ から定常状態における解として次式が得られる。

$$\rho_1 = \frac{1}{1+S}, \rho_3 = \frac{S}{1+S}, \rho_2 \approx \rho_4 \approx 0, S = I/I_s \quad (1)$$

ここで、 I_s は飽和強度と呼ばれ、飽和吸収が現れる入射光強度の目安を与えるパラメーターであり、

$$I_s = \frac{h\nu}{\sigma_0 q \tau}, q = \frac{\gamma}{\gamma + 1/\tau_f} \quad (2)$$

で定義される。ここで、 q は3重項収率と呼ばれる。したがって、 q が比較的大きく τ の長い色素薄膜では飽和強度が低く Ar イオンレーザーなどの CW 光で飽和吸収を観測することができる。これらより、入射光強度に依存する非線形吸収係数 α は

$$\alpha = \alpha_0 \rho_1 + \alpha_0 G \rho_3 = \alpha_0 \frac{1+GS}{1+S}, \alpha_0 = \sigma_0 N, G = \sigma_T / \sigma_0 \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 α_0 は周波数依存小信号吸収係数、 N は単位体積当たりの色素分子数、 G は基底状態と励起状態の吸収断面積の比を表す。

厚さ L のこのような飽和吸収媒質を入射光強度 I_0 をもつ光波が透過するとき、定常状態における非線形透過率 T は次式の解として求められる。

$$\ln(T_0/T) - \frac{1-G}{G} \ln\left(\frac{1+GS_0 T}{1+GS_0}\right) = 0, T_0 = \exp(-\alpha_0 L) \quad (4)$$

ここで、 T_0 は小信号透過率であり、 S_0 は入射光強度に対応する式(1)の S の値を表す。非線形吸収係数 α の過渡応答特性の時定数 t_r は

$$t_r = \frac{\tau}{1+S} \quad (5)$$

で与えられ¹⁵⁾、したがって入射光を遮断したとき ($S=0$) の吸収係数の回復時間は燐光寿命 τ で決定される。

飽和吸収媒質における縮退四光波混合による位相共役波の発生効率の光強度依存性やその偏光特性については、上のような4準位系において、色素分子のランダム配向の効果と薄膜内での光の吸収伝搬効果を考慮した解析結果と実験結果の比較が行われている。その結果、両者の結果は非常によく一致し、発生効率や過渡応答特性は主に媒質の $\alpha_0 L$ と飽和強度 I_s , 吸収断面積比 G および燐光寿命 τ によって決定されることが示されている^{17,18)}。したがって、

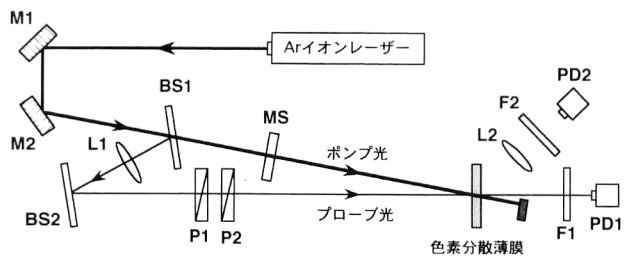


図5 ポンプ・プローブ法の光学系。M：鏡，BS：ビームスプリッター，L：レンズ，F：光学フィルター，P：偏光プリズム，MS：シャッター，PD：光検出器。

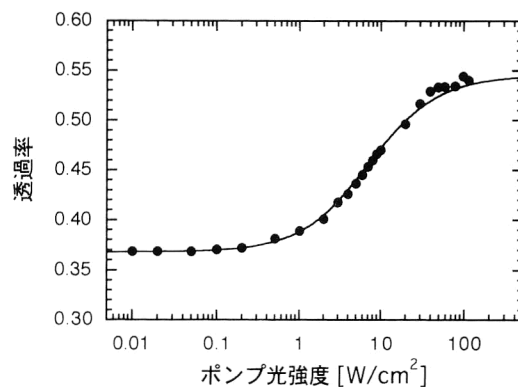


図6 EB/PVA 薄膜 ($\alpha_0 L=1.0$) の波長 488.0 nm における非線形透過率特性。実線は $I_s=4.0 \text{ W/cm}^2$ ， $G=0.61$ としたときの計算結果を示す。

材料評価，材料探査の観点からは飽和吸収パラメータの特性評価が重要となる。

2.2 飽和吸収パラメータの評価

飽和吸収にともなう非線形透過率はポンプ・プローブ法により測定される (図5)。Ar イオンレーザーからの光をポンプ光とプローブ光の2つのビームに分け，互いにインコヒーレントに試料上で重なるように調整する。ポンプ光のガウスビーム形状の飽和吸収効果への影響を避けるため，ポンプ光のビーム径はプローブ光の約5倍になるようにする。プローブ光の強度はそれ自身では飽和が起こらないように飽和強度に比べて十分小さくし，透過したプローブ光を干渉フィルターを通して光検出器で検出する。ポンプ光をシャッターで断続的に照射すると，式(5)の時定数に対応した過渡応答をとまってプローブ光出力は変化するので，その定常値におけるポンプ光照射前後での変化率から非線形透過率を測定することができる。非線形透過率のポンプ光強度依存性を測定し，式(4)から計算される特性とパラメーターフィッティングを行うことにより飽和強度 I_s と吸収断面積比 G を求める。

図6に $\alpha_0 L=1.0$ のEB/PVA 薄膜の波長 488.0 nm における測定結果の一例を示す。 $I_s=4.0 \text{ W/cm}^2$ ， $G=0.61$ と見積もられるが， $\alpha_0 L$ が 0.5~4.0 程度の範囲では I_s ， G の $\alpha_0 L$ 依存性はほとんどみられなかった。同様にして Ar イオンレーザーの発振波長において測定した結果を表1の1，2列目に示す。波長 476.5 nm では G がほぼ1 (基底状態と励起状態の吸収断面積が等しい) であり，基底状態の占有確率が変化しても全体の吸収係数が変化しないため I_s を求めることができない。また，波長 457.9 nm では $G>1$ であり，ポンプ光強度とともに透過率が減少する逆飽和吸収現象が現れている。これらの測定値を用いて位相共役波発生効率を計算した結果は種々の $\alpha_0 L$ に対して実験結果と比較的よく一致した¹⁹⁾。ポンプ・プローブ法では，十分高いポンプ光強度における非線形透過率の値が G によって決まるため， I_s に比べてかなり高いポン

表1 非線形透過率，二光波結合による飽和強度の測定結果。

波長 [nm]	514.5	488.0	476.5	457.9
I_s [W/cm^2] (非線形透過率)	1.9	4.0	—	20
G	0.44	0.61	1.0	1.4
I_s [W/cm^2] (二光波結合)	1.6	3.2	9.0	24
I_s の比	1.0	2.0	5.6	15
$(1/\sigma_0 \lambda)$ の比	1.0	2.4	5.0	12

プ光強度まで非線形透過率を測定する必要がある。その場合，高いポンプ光強度での測定においては，色素の光褪色 (強い照射により色素分子構造が不可逆的に変化し吸収波長が変化する) の影響により非線形透過率が高くなるという欠点がある。

以上のようにポンプ・プローブ法では， $G=1$ のとき I_s が求められない， I_s よりかなり高いポンプ光強度での測定が必要なため色素の褪色の影響を受けやすいなどの欠点があるが，これらの欠点は二光波結合法²⁰⁾を用いると改善できる可能性がある。図5と同様の光学系においてポンプ光とプローブ光を互いにコヒーレントに作用させると2つの波の干渉縞に応じて実時間で回折格子が形成され，互いの透過光と回折光が干渉する。そこで，片方の波の周波数をわずかにずらすと干渉縞は走行するが，媒質の有限の応答時間のため飽和吸収格子は干渉縞に対して遅れて追従し，一定の位相差をもった走行格子が形成される。この位相差は2光波の干渉条件を変化させるためプローブ光の増幅・減衰が起こる。この増幅・減衰特性がポンプ光強度と飽和強度 I_s の比に依存して変化することを利用して I_s を求めることができる。二光波結合法を用いる方法では， I_s 近傍のポンプ光強度で測定できるため褪色の影響を受けにくいことに加え， $G=1$ で非線形透過率がポンプ光強度によらず一定になる場合でも，非線形屈折率の効果により

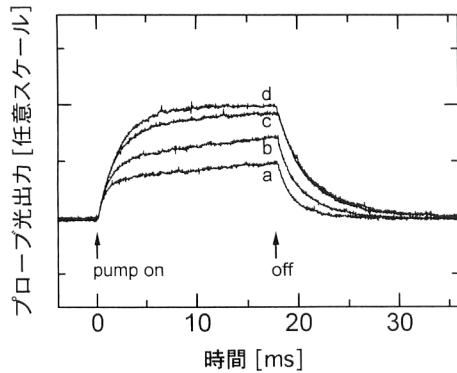


図7 高湿度環境下で保管されたエオシン Y/PVA 薄膜 ($\alpha_0 L=1.7$) のポンプ・プローブ法測定におけるプローブ光出力波形の測定例。各波形はそれぞれポンプ光の1回目 (a), 5回目 (b), 10回目 (c), 20回目 (d) の照射時の結果を表す。図中の矢印はポンプ光の照射, 遮断を示す。

I_s を決定できるという利点をもつ。二光波結合を用いて測定した I_s の結果を表1の3列目に示す。ポンプ・プローブ法では測定できなかった波長 476.5 nm を除くとほぼ同様の結果が得られている。式 (2) から I_s は光の波長を λ として $(\sigma_0 \lambda)^{-1}$ に比例することがわかるが、表1の4列目は二光波結合から測定された各波長での I_s を、5列目は図2から求めた各波長での $(\sigma_0 \lambda)^{-1}$ をそれぞれ 514.5 nm における値に対する比で表したものである。両者の比は比較的良好に一致している。

2.3 飽和吸収特性における湿度の影響

1章で述べたように、作成した試料は通常湿度約40%の除湿庫で保管されるが、湿度制御のない室温環境で数カ月間保管された試料をポンプ・プローブ法による非線形透過率測定に用いたとき、次のような現象が観測された。初めシャッターでポンプ光を照射したときプローブ光出力がほとんど変化しなかったものが、ポンプ光の照射を繰り返すごとに徐々に変化が現れ一定の特性に近づいていく。さらに、同様の試料を約 50°C に設定したオープンで乾燥させた場合には、最初のポンプ光の照射から安定なプローブ光出力特性を示すことがわかった。PVA は吸湿性があることが知られており、周囲環境の湿度の影響が考えられるため、高湿度環境下に保管した試料と湿度制御環境下に保管した試料での特性を比較することにより飽和吸収特性における湿度の影響を検討した²¹⁾。

図7は、通常のように作成した $\alpha_0 L=1.7$ のエオシン Y/PVA 薄膜の試料を温度約 30°C、湿度約 80% の環境に約 12 時間保管した後に測定したプローブ光の透過出力変化を示したものである。強度 1 W/cm² のポンプ光を各照射ごとにシャッターにより 16.7 ms 間照射した。図中の a, b, c, d はそれぞれ1回目, 5回目, 10回目, 20回目

のポンプ光の照射による特性を示しているが、ポンプ光の照射とともに、透過プローブ光出力の定常値は増加し、過渡応答の応答時間も長くなっていることがわかる。飽和吸収のみが起こっているとすると、応答時間の増加は燐光寿命 τ の増加の可能性を示している (式(5))。 τ が増加すると式 (2) から飽和強度 I_s は減少するので、ポンプ光強度が同じでも式 (4) から求まる非線形透過率の定常値は増加する。このように考えると図7の特性はよく説明することができる。ポンプ光照射前後でのプローブ光の出力は変化していないことから $\alpha_0 L$ は変化していないことがわかる。以上のことを確認するために、図5の測定系において非線形透過率と同時に光検出器 PD2 によって燐光寿命と燐光強度を測定した。その結果燐光寿命はポンプ光の照射とともに増加し、同時に燐光強度も増加することがわかった。このことから、燐光寿命の増加は燐光遷移の非放射成分がポンプ光の照射によって減少することから起きていることがわかった²¹⁾。この原因は確認はしていないが、薄膜への酸素などの不純物の拡散^{10,13,22)} が湿度の影響で変化し、3重項の消光を促進させていたものが、ポンプ光の照射によって除去されたものと考えられる。このように色素の非放射遷移率は周囲の環境によって大きく異なるので、色素と固体マトリクスとの組み合わせによっても飽和吸収特性はかなり異なることが予想される。

湿度の影響は位相共役波の過渡応答にも同様の影響を与える。位相共役波には飽和吸収によって実時間で発生する成分のほかに、色素の不可逆的な褪色などにより試料中に記録されるホログラフィー成分があり²³⁾、その記録特性を利用した実時間干渉計測への応用なども検討されている³⁻⁵⁾。湿度の影響は過渡応答に加え、そのようなホログラフィー成分の発達を早めることがわかった²⁴⁾。ホログラフィー成分は飽和吸収成分と干渉するため、その急速な発達には位相共役波の過渡応答に不安定な変動を引き起こす。非線形透過率、位相共役波に対するこのような湿度の影響は、試料を約 50°C で1時間程度再乾燥させることにより完全に除去することができ、また、その後湿度約40%で保管することにより問題は生じない。

ホログラフィー成分の発達は DMSO によっても影響を受けることがわかった²⁴⁾。作成した試料を DMSO 雰囲気中で保管してその影響を調べた結果、燐光特性には影響しないが、ホログラフィー成分の発達を促進し、さらに位相共役波の過渡応答にあまり再現性のみられない不安定な変動を与えることがわかった。このような残留溶媒によると思われる影響は、試料作成時に短期間で作成した乾燥時間が不十分な試料についてみられることがあるが、試料の乾

燥を十分行い、アニーリングを行うことによってほとんど取り除くことができる。

以上、色素分散高分子薄膜の作成と非線形光学特性として飽和吸収特性の評価について概説したが、位相共役波発生などへの応用に対して望ましい材料の特性は明らかになってきたので、新しい材料の評価、探索などに役立つものと考えられる。作成した試料では、湿度や残留溶媒の影響により飽和吸収特性や位相共役波の過渡応答が変化したり、ホログラフィー成分が発達しやすくなることがあったが、試料作成時の乾燥条件、アニーリング、作成した試料の保管条件に十分注意することによってこれらの影響は除去できる。本稿では色素分散薄膜の特性評価について述べたが、実時間光情報処理などへの応用については文献を参照されたい³⁻⁵⁾。本稿では固体マトリクスとしての高分子材料としては主にPVAについて述べたが、筆者らは色素分散高分子薄膜についてはもっぱら使う立場から関与しており、成膜そのものや高分子薄膜の物性については素人なので、記述の不十分なところをご容赦願いたい。初めてこの領域に取り組もうとされる方にとって参考になればと思う。

文 献

- 1) K. K. Sharma, K. Divakara Rao and G. Ravindra Kumar: "Nonlinear optical interactions in dye-doped solids," *Opt. Quantum Electron.*, **26** (1994) 1-23, とその引用文献を参照。
- 2) R. W. Hellwarth: "Generation of time-reversed wave fronts by nonlinear refraction," *J. Opt. Soc. Am.*, **67** (1977) 1-3.
- 3) 藤原裕文, 中川一夫: "有機色素膜を用いた位相共役光学", *光学*, **18** (1989) 122-131.
- 4) 藤原裕文: "有機色素膜を用いた位相共役光学と自己回折", *応用物理*, **59** (1990) 756-762.
- 5) 藤原裕文, 武田知明: "有機色素膜における光非線形性とその応用", *光学*, **23** (1994) 479-485.
- 6) M. A. Kramer, W. R. Tompkin and R. W. Boyd: "Nonlinear-optical interactions in fluorescein-doped boric acid glass," *Phys. Rev. A*, **34** (1986) 2026-2031.
- 7) W. R. Tompkin, M. S. Malcuit, R. W. Boyd and J. E. Sipe: "Polarization properties of phase conjugation by degenerate four-wave mixing in a medium of rigidly held dye molecules," *J. Opt. Soc. Am. B*, **6** (1989) 757-760.
- 8) Y. Silberberg and I. Bar-Joseph: "Low power phase conjugation in thin films of saturable absorbers," *Opt. Commun.*, **39** (1981) 265-268.
- 9) 大河原信, 北尾悌次郎, 平嶋恒亮, 松岡 賢 (編): *色素ハンドブック* (講談社サイエンティフィック, 東京, 1990).
- 10) A. V. Buettner: "Flash photolysis in thin films of gelatin and other polymers," *J. Phys. Chem.*, **68** (1964) 3253-3259.
- 11) T. D. Z. Atvars, C. A. Bortolato and D. Dibbern-Brunelli: "Electronic absorption and fluorescence spectra of xanthene dyes in polymers," *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **68** (1992) 41-50.
- 12) J. Bicerano: *Prediction of Polymer Properties*, 2nd ed. (Marcel Dekker, New York, 1996).
- 13) J. Guillet: *Polymer Photophysics and Photochemistry. An Introduction to the Study of Photoprocesses in Macromolecules* (Cambridge University Press, Cambridge, 1987).
- 14) S. Speiser, V. H. Houlding and J. T. Yardley: "Nonlinear optical properties of organic dye dimer-monomer systems," *Appl. Phys. B*, **45** (1988) 237-243.
- 15) M. Hercher: "An analysis of saturable absorbers," *Appl. Opt.*, **6** (1967) 947-954.
- 16) C. R. Giuliano and L. D. Hess: "Nonlinear absorption of light: optical saturation of electronic transitions in organic molecules with high intensity laser radiation," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-3** (1967) 358-367.
- 17) S. Miyanaga, H. Ohtateme, K. Kawano and H. Fujiwara: "Excited-state absorption and pump propagation effects on optical phase conjugation in a saturable absorber," *J. Opt. Soc. Am. B*, **10** (1993) 1069-1076.
- 18) T. Sato and S. Miyanaga: "Polarization dependence of phase-conjugate reflectivities in solid films containing randomly oriented saturable dyes," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-35** (1999) 179-186.
- 19) 上山 啓, 堀下雅和, 宮永滋己: "可飽和吸収媒質における位相共役波の発生効率—4 準位近似の妥当性", *光学連合シンポジウム '96 予稿集* (1996) pp. 173-174.
- 20) H. Fujiwara, K. Shio and S. Miyanaga: "Power transfer by nearly degenerate two-wave mixing in a saturable dye-doped film," *J. Opt. Soc. Am. B*, **8** (1991) 1740-1746.
- 21) E. Nitani and S. Miyanaga: "Irradiation-dependent saturable absorption properties in dye-doped polyvinyl alcohol films exposed to a highly humid atmosphere," *Opt. Rev.*, **5** (1998) 43-47.
- 22) J. Jortner, S. A. Rice and R. M. Hochstrasser: "Radiationless transitions in photochemistry," *Adv. Photochem.*, **7** (1969) 149-309.
- 23) H. Fujiwara and K. Nakagawa: "Phase conjugation in fluorescein film by degenerate four-wave mixing and holographic process," *Opt. Commun.*, **55** (1985) 386-390.
- 24) 佐藤 勉, 宮永滋己: "エオシン Y 分散薄膜における位相共役波の時間応答", 第 45 回応物関係連合講演予稿集 (1998) p. 1019.

(1999 年 11 月 9 日受理)