非線形光学効果の基礎

吉村 徹三

Tetsuzo Yoshimura, (株)富士通研究所

最近、有機非線形光学材料への関心が高まっている^{1)~4)}。本稿では、非線形光学現象の直観的イメージ、微視的オリジン、材料設計指針を概説する。

1. 直観的イメージ

非線形光学現象は、図1のようにバネと対比できる。バネでは、変位 x は力 F に線形に比例する（フックの法則）が、これを強く引っ張ると急激に伸び、 F と x は非線形な関係となる。非線形光学現象は、力 F を電場 E に、変位 x を分極 P に対応させて考えることができる。 E が小さいとき P は E に比例する（領域 (I)）。 E の増加とともに、 E^2 （領域 (II)）、 E^3 （領域 (III)）に比例する成分を含むようになる。これらの項が2次の非線形光学効果〔SHG（光第2高調波発生）、ポッケルス効果^{*)}など〕、3次の非線形光学効果〔THG（光第3高調波発生）、光カー効果^{**)}など〕を誘発する^{1)~6)}。単一分子の非線形性の大きさは、2次、3次非線形分子分極率 β , γ で表わされる。分子が集合した物質の巨視的な非線形性は、2次、3次の非線形電気感受率 $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ で表わされ、分子間相互作用が小さい場合、それぞれ β , γ のベクトル和になる（Oriented Gas Model⁷⁾）。

分極 P と電場 E との関係は、図1のように電子のポテンシャルエネルギーと分極 P との関係におきなおせる。 P と E が線形関係にある場合、ポテンシャルエネルギーは P^2 に比例し（これは、バネにおいて位置エネルギー $\propto x^2$ であることに対応する）ポテンシャルカーブは放物線になる。非線形項がきいてくると電子のポテンシャルカーブは放物線からずれる。

1-1. 2次の非線形光学現象

図1において、2次の非線形項のみを考えると、ポ

テンシャルカーブは P の正側では放物線の下側、負側では放物線の上側にずれる（図2(a)）。これは、分極が E の正方向で容易に伸び、負方向で伸びにくいという状況を意味する。

【SHG】上記のような系に周波数 ω の光（基本波）が入射すると分極 P が誘起される。ポテンシャルカーブが放物線であれば、 P は基本波と同じ周波数 ω のサイン波で振動し ω の光を発する。ポテンシャルカーブが左右非対称である場合、 P の振幅はプラス側で P_1 、マイナス側で P_2 とアンバランスになる。このため、 P の振動はサイン波からずれてひずみ、周波数 2ω の成分を含むようになる。その結果、周波数 2ω の光、すなわち第2高調波（SH光）が発生する。

SH光を物質中から効率良く取り出すためには、各場所で発生したSH光が基本波の位相と同期して伝播する、すなわち、位相整合がとれている必要がある。これは、SH光、基本波に対する屈折率 n^ω , $n^{2\omega}$ を等しくすることと等価であり、種々の工夫がなされている⁸⁾。

【ポッケルス効果】物質の屈折率は、光の交流電場に誘起される分極の振幅 ΔP 、すなわち分極のしやすさとともに大きくなる。線形の場合（すなわち放物線の場合）、屈折率は常に一定である。一方、非線形の場合、屈折率は印加電場に依存する。電圧印加によりプラスの静電場 E_{DC} を加えると、 P の平衡位置は右側にバイアスされ、放物線の場合に比して ΔP は増加

吉村徹三 (株)富士通研究所
部品研究部 (243-01 厚木市森の
里若宮 10-1) 主任研究員、理博
1974年東北大理学部物理学科
卒、1976年京大大学院理学研
究科物理学修士課程修了。1976
年富士通研究所入所、光機能材
料デバイスの研究を経て、現
在、有機非線形光学材料デバイ
スの研究に従事。

^{*)} 電圧に比例して屈折率が変化する現象

^{**)} 照射光強度に比例して屈折率が変化する現象

p, P は分子および集合体の分極,
 E は電場.

図 1 非線形光学効果のバネとのアナロジー

$$\begin{array}{lcl} \text{集合体} & P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 + \dots \\ \text{分子} & p & \alpha \quad \beta \quad \gamma \end{array}$$

する (ポテンシャルカーブの傾きが放物線に比べて緩かであるため). E_{dc} を減少させていくと ΔP の増加量は減少し, $E_{dc}=0$ で放物線の ΔP と一致する. さらに, E_{dc} を負側にバイアスすると, ΔP は放物線の場合に比べて減少する (ポテンシャルカーブの傾きが放物線に比べて急であるため). したがって, 屈折率は静電場 E_{dc} ($\propto$ 印加電圧) に対し, $E_{dc}=0$ を境として正負逆方向に変化することになる.

1-2. 3 次の非線形光学現象

3 次の非線形項のみを考えると, ポテンシャルカーブは左右対称的に下側にずれる (図 2(b)). これは E が正負どちらに増大しても, 分極が急増することを意味している.

【THG】 THG は, SHG と同様, 分極 P の振動波形ひずみにより生じた周波数 3ω の成分に起因する. SHG との相違は, ポテンシャルカーブの放物線からのずれが左右対称になっているため 2ω の成分, すなわち SH 光を生じないことである. これが, 中心対称性のある物質が SHG を示さない理由である.

【光カー効果】 光カー効果では, ポッケルス効果における E_{dc} の代わりに光強度 I がバイアスの役割を果たす. 分極の振れ幅 ΔP は, 光電場の増大に伴ない急激に増加し, 放物線の ΔP との差が増加する. したがって, 光強度とともに屈折率が増大する ($\chi^{(3)}$ または γ の符号が逆であれば, ポテンシャルカーブは放物線の上側にずれ, 光強度とともに屈折率は減少する).

2. 微視的なオリジンと材料設計指針

非線形光学効果の大きさを決めている要因は, ポテンシャルカーブの放物線からのずれの大きさであることがわかった. このずれは基底状態に励起状態がミックスすることから生じる. 図 2 (a), (b) にその様子を示した. 以下, 2 次および 3 次非線形性の微視的なオリジンと材料設計指針について述べる.

2-1. 2 次の非線形光学現象

非対称分子を考える. 図 2 (a) は非摂動状態, すなわち光未照射時 (電場無印加時) の基底状態と励起状態の波動関数である. この例では電子分布は左側に偏ってい

図 2 微視的なオリジンと材料設計指針

DA, DAAD, DDAA はドナー・アクセプターの付加位置タイプ, β は単位長さ当たりの 2 次非線形分子分極率.

図 3 ポリジアセチレンへのドナー・アクセプター付加による 2 次非線形性の向上

る。光が入射すると（電圧を加えると）その電場が振動となり、基底状態に励起状態がミックスする。励起状態が右側に偏っているため、ミックスの量が増すにしたがって電子分布は右側にシフトし、図 2 (a) に示すような、ポテンシャルカーブのひずみを生じる。したがって、一定の振動に対し放物線からのずれを大きくするための指針として、**励起状態と基底状態のミックスをしやすいことがあげられる**。ミックスのしやすさを表わすのが振動子強度 f （励起状態と基底状態の間の遷移双極子モーメントの 2 乗に比例し、光吸収強度の目安となる量）である。 f は励起状態と基底状態の波動関数の重なりとともに増大する傾向にある。したがって、上記指針は①**励起状態と基底状態の波動関数の重なりを大きくする**と言い換えることができる。しかしながら、ミックスが大きいたけでは図 2 (a) のような変化は生じない。例えば、励起状態が基底状態と同じような分布の波動関数であった場合、いくらミックスしても電子分布の変化は起きない。したがって、放物線からのずれを大きくするためのもう一つの指針は、②**励起状態と基底状態の波動関数の偏りの差をできるだけ大きくする**ということになる。この偏りの差の大きさを表わすのが $P_e - P_g$ (P_e, P_g は励起状態と基底状態の双極子モーメント) である。したがって、 β およびそのベクトル和である $\chi^{(2)}$ は f と $P_e - P_g$ の積に比例することになる。2 単位モデルにおいて通常用いられている式

$$\beta \propto f \times (P_e - P_g) \quad (1)$$

は上記のような意味をもつ。

2-2. 3 次の非線形光学現象

図 2 (b) に示すような反転対称性のある波動関数を考える。基底状態に比べて励起状態の波動関数が広が

っている。この場合、非振動状態においては、電子分布は中心付近に偏っている。ここに光が入射すると、励起状態が基底状態にミックスし、電子分布の広がりが増大する。このことは、ポテンシャルカーブが図 2 (b) のように放物線の下側にずれることを意味する（励起状態の電子分布の広がりが基底状態のそれより小さいときは $\chi^{(3)}$ の符号が逆転し、ポテンシャル障壁は放物線の上側にずれる）。したがって、次のような 3 次非線形光学効果増大のための指針が得られる。

①**励起状態と基底状態の波動関数の重なりを大きくする**

②**励起状態と基底状態の波動関数の差をできるだけ大きくする**

すなわち γ およびそのベクトル和である $\chi^{(3)}$ は、振動子強度 f と $L_e - L_g$ ($L_e - L_g$ は基底状態と励起状態の間での波動関数の変化量の尺度) に比例することになる。

基底状態 g との間に大きな振動子強度をもつ励起状態を e とし、他の励起状態を n とし、さらにエネルギー分母を無視すると、 γ は次のようにかける。

$$\gamma \propto \sum_n r_{ge} r_{en} r_{ne} r_{eg} \propto r_{ge} (r^2)_{ee} r_{eg}$$

ここで、 $r_{ge} r_{eg} \propto f$ である。また励起状態および基底状態の電子の位置座標の 2 乗 r^2 の期待値を $(r^2)_e = L_e$, $(r^2)_g = L_g$ とみなすと、

$$\gamma \propto f (L_e - L_g) \quad (2)$$

が導かれる。

2-1, 2-2 において 2 次および 3 次非線形性向上の指針①②は独立ではなく、一方を増加させると他方が減少するというトレードオフの関係にある。したがって、いかに波動関数の形を最適化するかが根本的課題と言える。

図 4 量子井戸構造による 3 次非線形性の向上 (W は井戸幅)

3. 材料設計の具体例

波動関数の形の制御法として、ドナー・アクセプターの付加、量子井戸構造の形成などが考えられる。以下に 2 つの例を示す。

(1) ドナー・アクセプター付加位置調整による 2 次非線形性の向上

ポリジアセチレン構造の長鎖状分子を骨格に用い、電子を引っ張るアクセプター ($A: NO_2$) と押し出すドナー ($D: NH_2$) を種々の配置で付加し、波動関数の形の調整を試みた。分子軌道法を用いたシミュレーションの結果を図 3 に示す。DA, DAAD, DDAA の順に f は減少、 $P_e - P_g$ は増加し、両者のバランスが適性となる DAAD 分子で β が最大となる。この値は、代表的な 2 次非線形光学材料である $LiNbO_3$ の約 100 倍の性能に相当する^{9)~12)}。

(2) 量子井戸の形成による 3 次非線形性の向上

波動関数の重なりを大きくし、かつ、できるだけ励起状態と基底状態との差を大きくするために図 4 (a) のような 3 つの量子井戸からなる構造を考えた。図 4 (b) に波動関数を模式的に示した。式 (2) を用いて単位長さ当たりの γ (または $\chi^{(3)}$) を計算した結果が図 4 (c) である。井戸幅 W を決め、電子閉じ込めを行うに従って非線形性は増加し、井戸深さの調節により単純量子井戸の約 10 倍の性能向上が期待される。今後、量子井戸構造の工夫により、さらに特性の向上が可能と思われる。

量子井戸の形成は III-V 族半導体では比較的に行える。またポリジアセチレンにおいても上記

DAAD タイプのドナー・アクセプターの配置によりエネルギーギャップを変えることができ、量子井戸構造が形成できる可能性がある^{10)~12)}。今後、ポリジアセチレンのような 1 次元共役ポリマー上に量子井戸・超格子構造を配置するなど^{11), 12)}、波動関数のさらに高度な制御を行うことが重要であると考えられる。

また、本稿ではとりあげなかったが、光吸収帯のシャープ化というアプローチがある^{13)~15)}。これは、共鳴効果を有効に使い、大幅な特性向上を狙う場合不可欠となる。GaAs 系材料のエキシトン吸収帯幅が < 10

meV であるのに対し、有機材料の光吸収帯幅が > 100 meV であることを考えると、今後ポリジアセチレンなどの 1 次元共役ポリマー上に量子井戸、超格子構造を形成し 1 次元エキシトンの閉じ込め・束縛を行うなどの抜本的な対策により吸収帯のシャープ化を試みる必要があると思われる。

参考文献

- 1) オプトロニクス, No. 2 (1990)
- 2) 固体物理, No. 11 (1989)
- 3) Preprints of International Workshop on Crystal Growth of Organic Materials (CGOM), edited by S. Miyata (1989)
- 4) Springer Proceedings in Physics, Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors, edited by T. Kobayashi (Springer-Verlag Berlin, 1989)
- 5) 小林孝嘉: 応用物理, 57, 174 (1988)
- 6) Y.R. Shen: The Principle of Nonlinear Optics (John Wiley and Sons, 1984)
- 7) J. Zyss, J.L. Oudar: *Phys. Rev.*, **A26**, 2028 (1982)
- 8) 梅垣真祐, 他: 固体物理, No. 11, 139 (1989)
- 9) T. Yoshimura: *Phys. Rev.*, **B40**, 6292 (1989)
- 10) T. Yoshimura: *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 534 (1989)
- 11) 吉村徹三: オプトロニクス, No. 2, 140 (1990)
- 12) T. Yoshimura: PACIFICHEM '89, Photonics in Polymers, 07MACR-83
- 13) T. Yoshimura: *Opt. Commun.*, **70**, 535 (1989)
- 14) 吉村徹三: 新化学発展協会, 第 8 回革新領域セミナー, 1989 年 5 月 12 日
- 15) 吉村徹三: 第 5 回極限材料講座 (高分子学会), 1988 年 6 月 17 日