

非線形光学現象の原理，応用と将来の問題点

東京大学理学部 小林 孝嘉

Nonlinear optics —principle, applications and future problems

Takayoshi Kobayashi
Department of Physics
Faculty of Science
University of Tokyo

1. 非線形光学物質の探索の重要性

我々が文化的な生活を送るために、如何にエレクトロニクスの恩恵をこうむっているかは今更いうまでもない。そのエレクトロニクスは高機能化のために素子の高速化，集積化，高感度化の方向に向って進んできた。即ちデバイスを構成する一個一個の素子の動作時間，空間的サイズ，動作エネルギーの極微化を目指してきた。このために現在のエレクトロニクス（電子工学）の時代の後，光エレクトロニクス，さらにはフォトニクス（光子工学）の時代が到来するだろうと考えられている。エレクトロニクスにおいて半導体などの入出力（電圧・電流）の非線形応答に対して，非線形光学物質の入出射光間の非線形応答特性が，フォトニクスにおける基本的な過程である。半導体レーザー出力程度の強さの光で非線形光学効果を効率良く引き起こすことが可能な物質を見出すことができれば，実用化への次のステップとしてデバイス化の研究に急速に発展していくものと考えられる。

これまでの非線形光学材料として用いられてきたのは，主に無機化合物，特に誘電体であった。これは誘電体について非線形光学と密接な関係のある電気光学効果や，圧電効果などが詳しく研究されていたためである。このような基礎的研究はもちろん，良質の結晶などの試料を作製する技術が進歩していたことも実用化への道を早めたに違いない。それに比べ，種々の非線形分光，たとえば二光子吸収，コヒーレントラマン分光，多光

子イオン化等の基礎的な研究の対象として多くの有機化合物が対象とされているのにもかかわらず，現時点において実用化されているといえる例はほとんど無い。最近無機化合物よりも大きい（場合によっては桁違いに大きい）非線形感受率を持っている有機化合物が報告されるようになった。そのため有機化合物の非線形光学が急に多くの研究者の興味をひくようになった。例えば Fig. 1 に非線形光学効果（第二高調波発生）の性能指数について，有機・無機化合物を比較したものを示す。第二高調波発生の性能指数 F はその過程の非線形感受率（に真空の誘電率 ϵ_0 をかけたもの）を d ，屈折率を n とすると $F=d^2/n^3$ で表わされる。Fig. 1 で見られるようにいくつかの結晶で既に実用化されている LiNbO_3 や KDP, ADP 等の誘電体よりも大きい性能指数をもつことがわかるであろう。

さらに最近では，色ガラスフィルターなどに使われている半導体 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 微粒子が，非常に大きな三次の非線形感受率を持っているという報告がなされている。理論的にも，このような半導体微粒子が量子サイズ効果による非線形性を持った系であるという観点からの研究がなされるようになった。

本特集では，前述の様な半導体微粒子をドープしたガラスやファイバー用ガラスなどの非線形光学材料としてのガラスと，その競合材料である有機化合物，高分子化合物などが取上げられている。またファイバー中の非線形現象として興味深

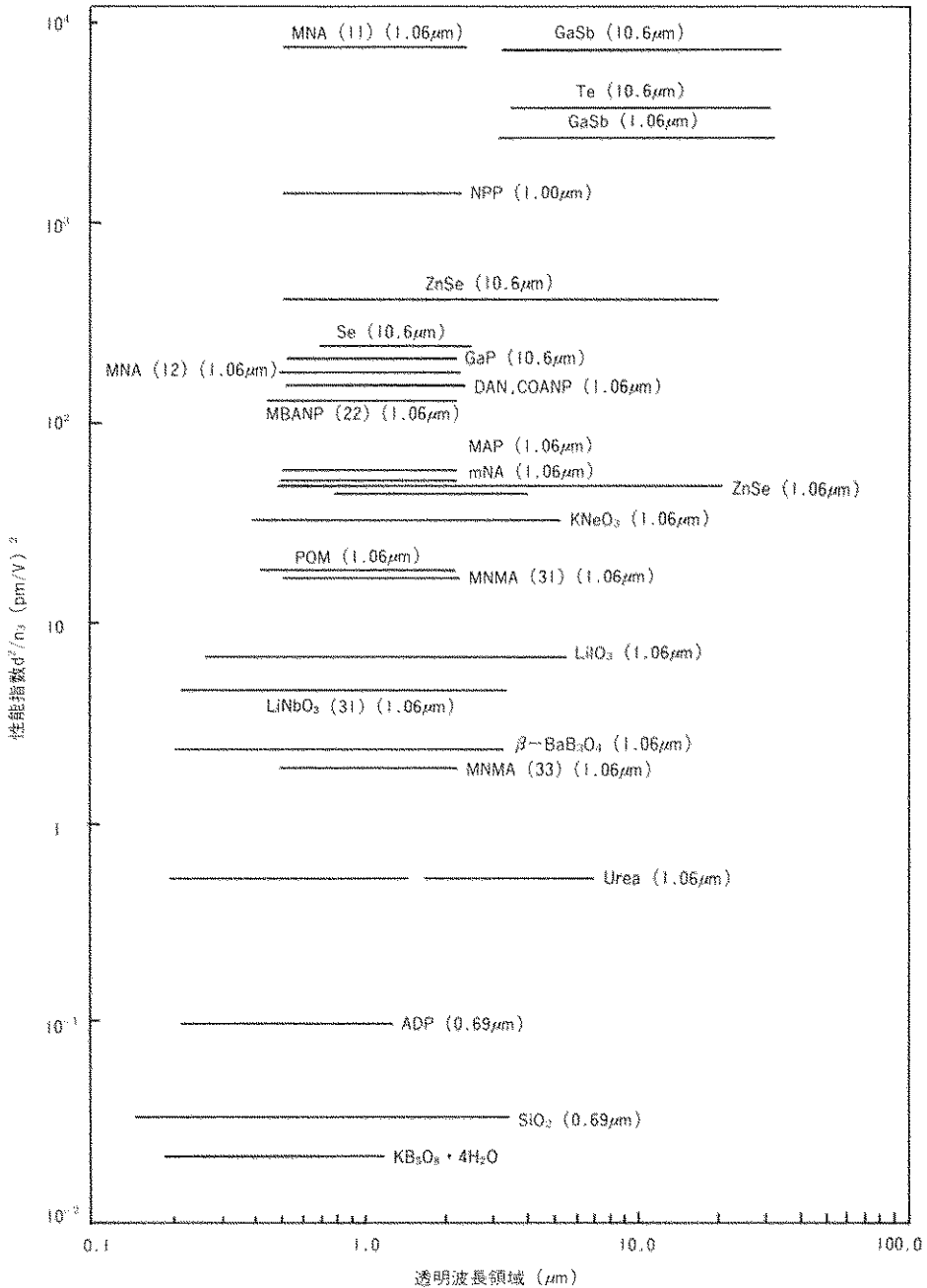


Fig. 1 非線形光学効果の性能指数

(繊維学会誌第 45 巻 2 号 67~76 ページ
小林孝嘉「非線形光学」より改変)

いソリトン等についても解説されている。

2. 非線形光学係数の大小を決める要因

非線形光学材料は大きく分けて有機化合物、半導体、イオン結晶と分類される。この分類はある

意味で不自然である。有機は無機と、半導体は絶縁体あるいは導体とイオン結晶は分子性結晶などと対比されるべきである。そこでそれらをまとめて Fig. 2 に示したような分子構造物質、バンド構造物質とボンド構造物質に分けてみた。勿論両

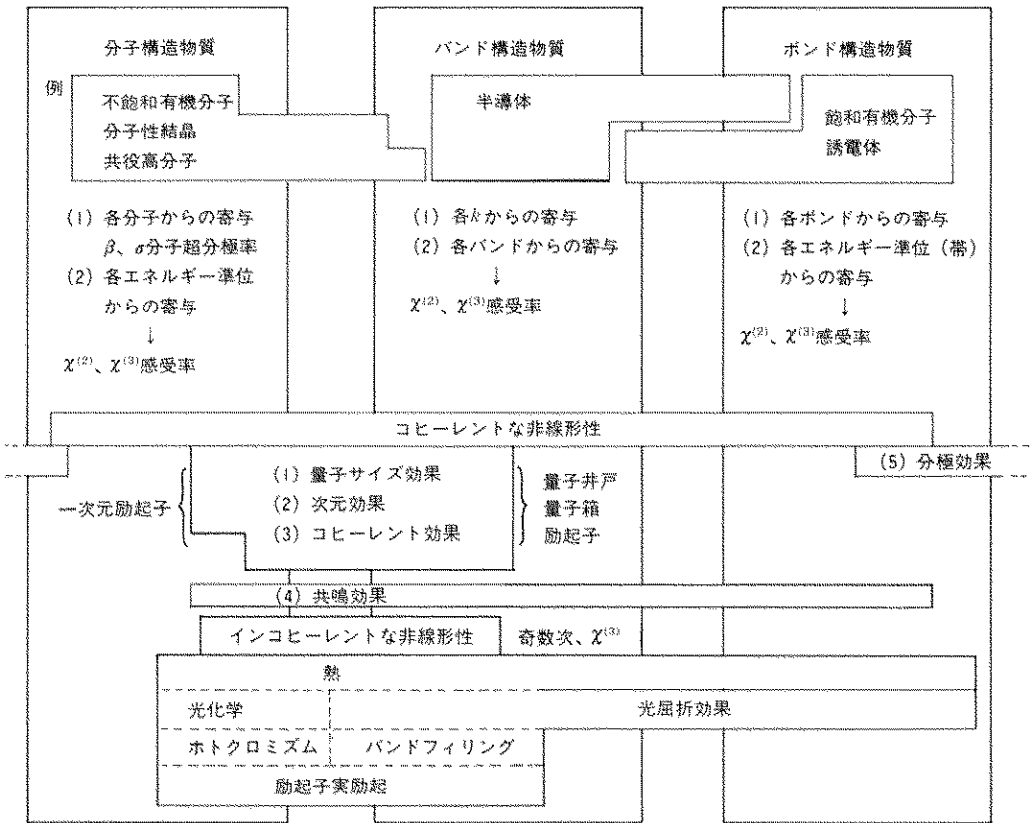


Fig. 2 非線形光学材料とその非線形性の起源の分類

者は完全に3つに分類される物ではなく、両者にまたがるものも沢山ある。

さて非線形光学効果はコヒーレントな効果とインコヒーレントな過程も含む効果の二つに分けられる。後者は奇数次の非線形効果としてのみ発現する可能性がある。従って二次の非線形光学効果にはない。コヒーレントな非線形性を大きくする効果には3つある。(1)次元効果、(2)量子サイズ効果、(3)コヒーレント効果である。コヒーレントな非線形とインコヒーレントな非線形性の両方を大きくする効果に共鳴効果がある。共鳴効果については自明であると思われるので以下に分子構造物質の場合について、以上の内(1)–(3)の効果について極く簡単に説明したい。

光の電場とこの微視的な分極 $\mathbf{p} = e\mathbf{x}$ との相互作用 $H^{(1)} = -e\mathbf{x}\mathbf{E}$ を摂動とする摂動論により、 α 、 β 、 γ の各々のテンソル成分の一つは、非共鳴条件

の場合に、Unsöld 近似と Thomas-Kuhn の総則を用いると、以下の式で与えられる。ここで N は系の電子数、 m は電子質量、 $\langle x^2 \rangle = \langle 0|x^2|0 \rangle$ は x^2 の基底状態の期待値、 a_0 は Bohr 半径である。

$$\alpha_{xx} \cong \frac{2 \cdot 2^2 e m \langle x^2 \rangle^2}{h^2 N} = \frac{4 \langle x^2 \rangle^2}{a_0 N} \quad (1)$$

$$\beta_{xxx} \cong \frac{3 \cdot 2^2 e^3 m^2 \langle x^2 \rangle^2 \langle x^3 \rangle}{h^4 N^2} = \frac{12 \langle x^2 \rangle^2 \langle x^3 \rangle}{e a_0^2 N^2} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{xxxx} &= \frac{4 \cdot 2^3 e^4 m^3 (\langle x^4 \rangle - 2 \langle x^2 \rangle^2) \langle x^2 \rangle^3}{h^6 N^3} \\ &= \frac{2^5 e^4 m^3 (\langle x^4 \rangle - 2 \langle x^2 \rangle^2) \langle x^2 \rangle^3}{e^2 a_0^3 N^3} \end{aligned} \quad (3)$$

これより分子系の特性的なサイズを L とすると $\alpha \propto L^4/N$ 、 $\beta \propto L^7/N^2$ 、 $\gamma \propto L^{10}/N^3$ がえられる。一次元量子井戸 (1-dim. quantum well; 量子細線 quantum wire) の場合には $\alpha \propto L^3$ 、 $\beta \propto L^5$ 、 $\gamma \propto L^7$ となり三次元的な量子井戸 (3-dim. quantum

well) の $\alpha \propto L, \beta \propto L, \gamma \propto L$ に比べてより大きい L 依存性を持った非線形が現われることが期待される, さらにある程度以上の長さの L を持った系では一次元量子井戸系では非常に大きい β, γ をもつことが期待される, これが次元効果である, この N はコヒーレントに励起される π 電子数に相当するので全ての次元の場合に β, γ が N の増加にともなって増加する, このコヒーレント効果は, 有機電子論の言葉で云えばメソメリック効果に相当する, 量子サイズ効果は電子間相関により例えば γ_{xxxx} の中の $\langle x^4 \rangle - 2\langle x^2 \rangle^2$ がゼロから大きく外れる効果に対応する,

この Scaling 則には, エネルギー分母のサイズ依存性を考慮していないので, over estimate になっている,

もう少し計算精度を上げた一次元量子井戸構造モデルによると, $\alpha \propto L^3, \gamma \propto L^5$ となる, 一方 Garito 等は trans-(CH)_n について一電子励起のみの SCFCI によると $\gamma \propto L^{3.9}$, 二電子励起を入れると $\gamma \propto L^{5.4}$ となった, 彼等はまた第三高調波発生の実験から trans-(CH)_n では $\gamma \propto L^{5.4}$ となり, cis (CH)_n では $\gamma \propto L^{4.7}$ であることを示した,

3. 非線形光学の応用例

光技術は情報に関する技術とエネルギーに関する技術とがある, ここでは前者のみについて考える, エレクトロニクスにおける情報技術と同様に光技術にも信号発生, 増幅, 発振, 変調, 復調, 通信, 混合, 演算, 再生, 検波, 合波, 分波, スイッチ, 偏向, 記録などが必要である, その中で特に変調, 偏向, 演算等の光制御は, 電気光学効果を利用した電気-光 (EO), 非線形光学を用いた全光学的な光-光 (OO), 光整流のような非線形効果が内部光電効果, 光伝導を用いた光-電気 (OE) 等によって行なわれる, これらの中で光スイッチ, 光記録等に関連する光双安定性と, 実時間ホログラフィーや光位相共役波発生について以下に簡単に述べる, これらは三次の非線形光学効果の応用例の中で最も重要なものである, 二次の非線形光学効果の応用例で最も重要なものは, 第二高調波発生と線形電気光学 (Pockels) 効果である, これについては紙数の都合で他の所で述べたい,

3.1 光双安定性

光双安定性は全光学的なデジタル論理光回路への応用の可能性の観点から最近特に興味を持たれるようになってきた, 最初の McCall や Gibbs らの Na を用いた実験の後, 非常に多くの物質と非線形材料として用いた研究が報告された, 更に光双安定性を用いた光スイッチの報告例も数多い, これからは如何に低いスイッチエネルギーで高速な並列スイッチが実現できるかが, 実用化されるか否かの分かれ目になるであろう, その意味で, 大きい非線形光学係数の物質の探索がキーポイントになる,

光双安定性は, 光多重安定性の一つであって, 安定な状態が二つある, 最も簡単な場合である, これが最近注目されているのは, 超高速スイッチや, 光通信におけるフリップフロップやリピーターなどの多くの応用例が考えられるためである, 光を直接処理し, また, 並列処理に向いているなどの従来のエレクトロニクスに対して優れた特徴を持つデバイスを目指した研究が進んでいる, この光双安定性は, 通常光学媒質の非線形性と, 何等かのフィードバックによって実現される, フィードバックを光のみによって起こす場合 (純光学的) と光を何等かの検出器で検出・増幅して共振器にもどす方法 (混合型) がある, また受動・能動光学過程のいずれかにより屈折型・吸収型双安定性と呼ぶ, 非線形性としては, 主に三次の非線形光学効果が用いられる,

3.2 位相共役波発生

まず位相共役波の特徴について理解するために, 角周波数 ω で $+z$ 方向に進んでいく単色光を考える, その光の電場 $E_r(x, y, z, t)$ をその振幅 $E(x, y)$ と位相 $[(\omega t - kz) + \phi(x, y)]$ とを用いて

$$E_r(x, y, z, t) = \text{Re}\{E(x, y)\exp(i(\omega t - kz + \phi(x, y)))\} \quad (1)$$

と表わす, ここで振幅 $E(x, y)$ は実数とする, この電場 $E_r(x, y, z, t)$ で表わされる光の位相共役波の電場 E_c は E_r の空間部分, あるいは時間部分の一方のみを複素共役にした次の形で得られる,

$$E_c(x, y, z, t) = \text{Re}\{E(x, y)\exp(i(\omega t + kz$$

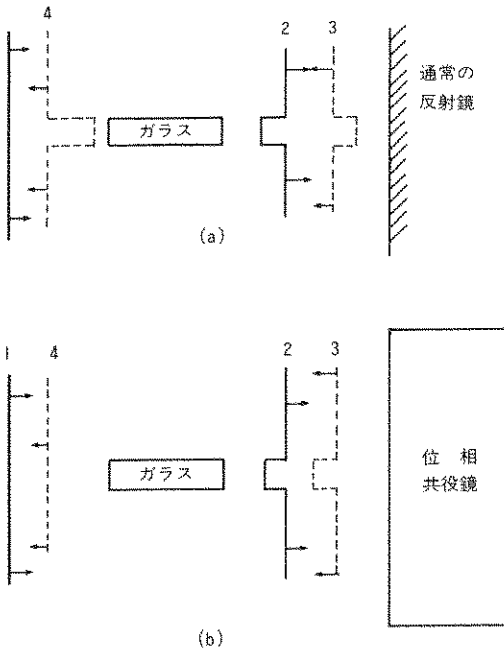


Fig. 3 平面波(1)が板ガラスを通過した後、(2)通常の反射鏡あるいは位相共役鏡によって反射され、(3)もう一度同じ板ガラスを通過(4)する際の波面の変化

$$\begin{aligned}
 & -\phi(x, y)] \\
 & = \text{Re}[E(x, y)\exp(i[-\omega t - kz \\
 & + \phi(x, y)]] \quad (2)
 \end{aligned}$$

位相共役波は $-z$ 方向に進む波であり、位相の逆転を伴った反射波と考えることもできる。従って非線形光学効果による位相共役波発生は、位相の逆転を伴った「反射」をひき起こすので、用いられた非線形媒質を位相共役鏡とよぶ場合もある。あるいは、空間部分のみの複素共役をとるということは $t \rightarrow -t$ とすることと同等であるので、時間反転した波とも考えられる。

次に、この共役鏡の特徴をはっきりさせるために、波面を乱す光学素子、例えば厚さに空間分布のある板ガラスを通過させた後、通常の反射鏡および共役鏡より反射した場合を考える。Fig. 3 に示すように、通常の反射鏡で反射したのち再びこの素子をもう一度通過すると、通常の反射鏡による位相の乱れは2倍になるが、共役鏡による反射の場合は、位相反転のために2回この光学素子を通過した後は、光学素子による位相の乱れは打ち

Table 1 位相共役波発生への応用

1. 適応光学系	自動収差補正 自動追尾 像歪曲補正
2. 光共振器	レーザー安定化
3. パワー伝送	宇宙発電所から地表への伝送
4. 画像伝播	光ファイバー 光リソグラフィ
5. 標的追尾制御	レーザー核融合
6. 情報処理	たたみ込み、相関

消し合っなくなる。実際に、位相共役波発生を応用すると、像のゆがみや収差の修正ができることが、実験的に示された。この実験は例えば次のようにして行われた。回折限界条件が満たされている光をスリガラスを通し、その位相を乱す。この光線を非線形媒質と二つのポンプ光からなる位相共役鏡で反射させた後、もう一回そのスリガラスを通すと、ほとんど完全にもとの回折限界条件を満たした光源と同程度のビーム径となっていることが実験的に観測される。この位相の乱れを修正する位相共役鏡の応用は Table 1 に示すように非常に沢山ある。

特にこの中で光演算(例えば相関(correlation)とたたみこみ(convolution))を可能にする物質を探索することが、特集で取扱っている研究テーマの主要部分である。

レンズを用いることにより光の空間周波数の Fourier 変換を実行することが可能であることは良く知られている。位相共役波をレンズを用いて Fourier 変換することによりポンプ光とプローブ光の相関(correlation)あるいはたたみこみ(convolution)になることがわかる。このような演算を組み合わせることにより、空間周波数分布をもつ情報の間のより複雑な演算を行うことも可能である。

4. これからの課題

非線形光学材料に関する研究はこれからますます進展してゆくものと思われる。この研究テーマは以下の5つに分類される(1)理論、(2)非線形物質の合成・作成、(3)構造の制御、(4)測定法・

性能評価法の確立、(5)デバイス化、表2にそれらの課題をまとめてみた。

まず理論的な問題点について述べる。第一に、分子構造物質に関してその結晶構造の予測が現状では極めて不満足であるので、分子間相互作用を取入れた計算を信頼性の高いものにしていかなければならない。また β に関しては、 $\Delta\mu$ を大きくするという指導原理があるが、 γ に対しては明確なものはないのでこれを明らかにすることが望まれる。また、量子化学的計算についてどの程度の配置間相互作用を取入れることが必要かという点の研究が、いくつかの分子でなされているが、それで得られた結論がどのような分子に適用可能であるかという理論的な考察、検証がなされねばならない。次にバンド構造物質の理論については、例えば量子効果や次元効果の説明に見られている意見の食い違いを明らかにし、正しい理解に到達せねばならない。特に半導体微粒子の非線形光学特性の起源を明らかにしていかなければならない。理論全体の問題として、バンド計算に基づく方法と分子軌道法による計算の橋渡しが必要である。またインコヒーレント非線形効果の大きさはモデルに依存する所があるが、その定量化を更に進めねばならない。

次に合成に関してである。特に吸収スペクトルが先鋭で、即ち遷移能率がある光子エネルギーに集中しているような分子は出来ないものだろうか。これは近共鳴条件を達成するためにも、コヒーレント効果(別の言葉でいうとメソメリック効果)により分極能を大きくするためにも有効である。またその特性からいって、液晶高分子が重要になっていくであろう。

第三番目は分子配列制御あるいはバンド構造物質の構造制御について問題点を述べたい。コヒーレントな分極を発生するためJ-凝集体、H-凝集体の構造に関する知見や制御が必要である。また如何に大きい遷移能率をもった分子を空間的に高密度に集め、しかもそれらが破壊的ではなく、合成的に干渉して更に大きい遷移能率を持たせるかが重要である。また Poling による配向を行なった場合にはその緩和が問題となる。通産省次世代研究プロジェクトとして先行している、光化学ホ

ールバーニング(photochemical hole burning)などで研究された分子の構造安定化などが、役に立つかもしれない。さらにこれはデバイス化とも関係するが、低光学損失な薄膜の形態に制御された分子あるいはバンド構造物質がデバイス化のためにも基本となると思われる。次に粒径制御は有機微結晶の第二高調波発生における位相整合条件を満たすことが出来るかどうかについての検討のためにも、半導体微粒子の研究のためにも重要である。

第四番目には測定法に関してである。 β や γ あるいは $x^{(2)}$ 、 $x^{(3)}$ の正確な(accuracyもprecisionも高い)測定法の確立が望まれる。それと同時に粒末法、DCCSHG法や、Maker-fringe法等に代る新しい簡便で、かつ信頼性における計測法を期待したい。粉末法では、分布幅の狭い粒径の微結晶を得ることが重要である。さらに粒径をコヒーレント長以下から以上までの間に少しずつ変えて微粒子を作る技術も必要である。

最後にデバイス化への道を探る研究の問題点に関してである。デバイス化は、これまで述べた分野に比べると、まだある程度先の事である。しかしながら現在の技術で解決すべきで、かつ解決できるのではないかと推測される問題がいくつかある。その第一は、コアに非線形有機結晶を導入したファイバーの光損失を下げることである。また低損失のスラブ型、チャンネル型導波路も同様な問題である。こういうものが出来れば、高効率第二高調波発生や、Mach-Zehnder 干渉計型導波路による光双安定性や、光論理回路動作の実証はむしろ容易であろう。更には、有機化合物の様な分子構造物質(デバイス)と半導体の様なバンド構造物質(デバイス)さらには誘電体のようなバンド構造物質(デバイス)とのハイブリッド化が可能になればと願うものである。例えば有機物や高分子にドーピングされた半導体微粒子は、その端緒となるかもしれない。

いずれにしても、上記いずれのテーマも相互に関係があり、これらの問題は、各分野間で相互に連絡を密に取り、互いにフィードバックをしながら、連帯して研究していくことが重要であると考えられる。

[筆者紹介]



1967年 東京大学理学部物理学科
卒業
1972年 東京大学大学院理学系研
究科博士課程修了
1972年-1980年
理化学研究所研究員
この間 1977年-1979年
米国ニュージャージー州
ベル研究所招聘研究員
1980年-現在
東京大学理学部物理学科
助教授

1985年-1987年
分子科学研究所助教授兼
務
1986年-現在
理化学研究所国際フロン
ティア研究システム研究
員兼務
専門 量子エレクトロニクス,
超高速レーザー分光學,
光物性, 分子物理学
役職 日本分光学会理事, 日本
物理学会誌編集委員
趣味 水泳