



光と物質の相互作用—VIII

レーザーと非線形光学

花村 榮一

東京大学工学部物理工学科 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

(1988年4月27日受理)

Interaction of Light with Matter—VIII

Laser and Optical Nonlinearity

Eiichi HANAMURA

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, University of Tokyo,
7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

1. はじめに

現在は、きわめて多種多様なレーザーが開発され、いろいろな分野で利用されている。レーザーの発振現象自体が非線形光学現象であると同時に、このレーザー光を光源とする非線形光学現象も広範囲に及んでいる。この講義では、レーザーの基本原則とポピュラーな非線形光学現象に限り、最近の話題については文献を参照されたい。

レーザー (laser) という言葉は、light amplification by stimulated emission of radiation の頭文字をあつめたものである。レーザーは電磁波の発振器あるいは増幅器であって、可視光ばかりでなく、赤外線から紫外線までに及ぶ良質な光源を提供するものである。これは、指向性、単色性に優れ、輝度の高い光源を意味する。さらに、Qスイッチ、モード同期、パルス圧縮などを併用することにより、ナノ秒、ピコ秒、さらにはヘムト秒 (10^{-15} s) の超短パルス光として取り出すことも可能になる。これらについては、2.章と3.章で論じる。

多彩な非線形光学現象を、上述のような良質な光源としてレーザー光を用いて、観測できるようになった。そのうち、最もポピュラーな高調波・和波の発生を4.章で紹介する。色素レーザーをはじめとする周波数可変レーザー光源が開発されて、複数個のレーザー光を光源として、入射光の光子エネルギーそれ自身と、またそれらの光子エネルギーの和または差とが、物質系の励起エ

ネルギーと何段にも共鳴した高次の非線形光学応答が研究されるようになった。なかでも4光波混合が目され、レーザー分光として威力を発揮するばかりでなく、電子系やその他の素励起の緩和過程の情報まで提供できるようになった。これについては、5.章でCARS (coherent antistokes Raman scattering) に焦点を絞って紹介する。また、線形の光吸収スペクトルとは相補的な電子構造についての情報をもたらす、2光子吸収スペクトルについて6.章で論じた。

2. レーザー

電子準位系と電磁波との相互作用には、図1に示す三つの素過程が挙げられることは講義Iで学んだとおりである¹⁾。第1が図1(a)の自然放射で、励起準位 b にある電子が基底準位 a に落ちながら光子 $\hbar\omega = \hbar(\omega_b - \omega_a) \equiv \hbar\omega_{ba}$ を放出する。第2は図1(b)の光吸収であり、電磁波が基底状態にある電子を励起し、電磁波は減衰していく過程である。図1(c)は光吸収の逆過程で、電磁波が励起準位 b から基底状態にひきずりおろしながら光子 $\hbar\omega = \hbar\omega_{ba}$ を放出する誘導放出の過程である。これは光の増幅をもたらす、この過程を有効に利用するのがレーザーである^{2,3)}。

レーザーの基本構成は、図2に示すように2枚の平行な反射鏡 M_1 と M_2 でファブリ・ペロー共振器を作り、その中に増幅媒質を挿入し、その媒質中のある電子準位間に反転分布を作るよう励起を外部から加えたものであ

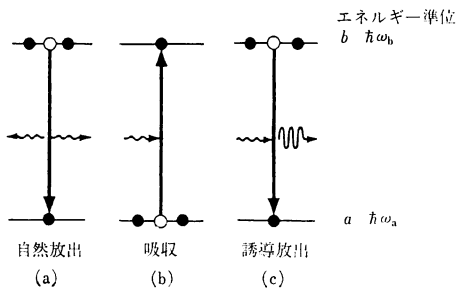


図 1 エネルギー準位とその間の電子遷移に伴う電磁波の自然放出(a), 光吸収(b)と誘導放出(c)

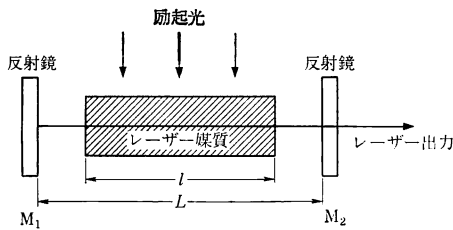


図 2 レーザーの基本構成の概念図

る。増幅媒質としては、気体、液体、固体の多様な物質が選ばれ、おのおの特徴をもったレーザーが開発されている。(1) He-Ne レーザー, アルゴンレーザー, あるいは金属蒸気ガスレーザーなどは、気体原子レーザーの代表である。(2) N₂ レーザー, CO₂ レーザー, エクシマーレーザーは気体分子レーザー。(3) 多種な色素レーザーがあるが、これは有機色素をエタノール, シクロヘキサン, トルエンなどの溶媒に溶かした液体レーザーである。(4) 固体レーザーには、メイマンが初めてレーザー発振に成功したルビーレーザーがある。YAG レーザーは Y₃Al₅O₁₂ 結晶中の Nd³⁺ の電子準位を使うものである。高出力のレーザー増幅器に用いられるガラスレーザー, 工業的に最も利用されている半導体レーザーも固体レーザーである。

物質系が熱平衡にある限りは、基底状態 *a* の分布 N_a は励起状態 *b* の分布 $N_b = N_a \exp(-\hbar\omega_{ba}/k_B T)$ より大きく、光の吸収過程が誘導放出に打ち勝ち、電磁波の増幅作用は示せない。注目する二つの準位 *a, b* の間で、 $N_b > N_a$ の反転分布をもつときはじめて、増幅作用が働く。このときには、 $N_b/N_a = \exp(-\hbar\omega_{ba}/k_B T) > 1$ の関係より、 $T < 0$ すなわち負温度が実現されている。この反転分布を実現するためには、放電, 光照射, 電流注入などが行なわれる:

(1) He-Ne レーザーでは、放電によって生成した

準安定状態の He 原子と基底状態の Ne 原子が衝突して、He の電子励起が Ne に移され、Ne の 2*s* と 3*s* 準位の原子分布が大きくなる。これらの準位と Ne の 2*p* または 3*p* の間に反転分布が実現し、0.63 μm (3*s*→2*p*), 1.15 μm (2*s*→2*p*) と 3.39 μm (3*s*→3*p*) の波長のレーザー発振が得られている。

(2) 色素は幅広い発光スペクトルを示すので、回折格子やプリズムを併用して、発振波長を広範囲で変えられる。そのうえ多種類の色素があるので、10 種類の色素を用いて、波長 370 nm (0.37 μm) から 750 nm (0.75 μm) の可視領域をカバーできる。この色素は、フラッシュランプ, N₂ レーザー, Cu レーザーの光照射によっ

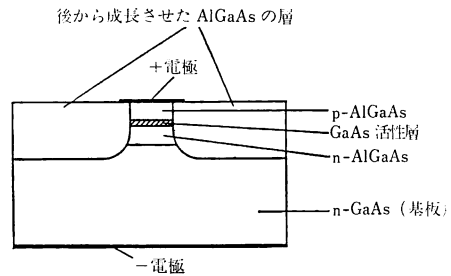


図 3 ダブルヘテロ構造の半導体レーザー

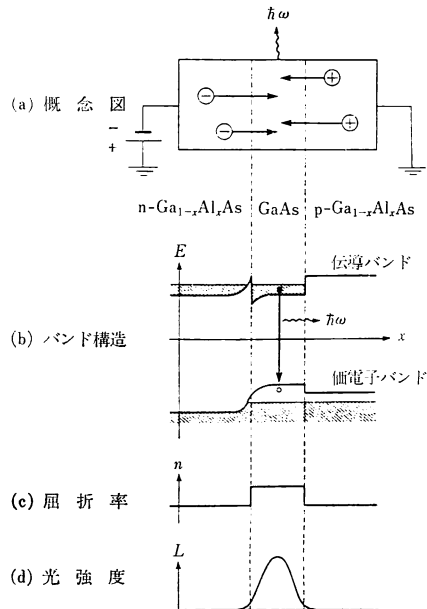


図 4 半導体レーザーにおけるレーザー発振の概念図 (a) 活性層 GaAs とクラッド層 p-, n-GaAl-As の概念図, (b) バンド構造, (c) 屈折率と (d) 光強度の空間依存性

て、電子励起を通して反転分布を実現している⁴⁾。

(3) 半導体レーザーは⁵⁾、pn 接合への電流注入によって反転分布を作り出している。多種多様な半導体レーザーが開発されているが、代表的なものとして、ダブルヘテロ (DH) 構造の半導体レーザーを紹介しよう。これは、図3のように、GaAs の活性層を p 型の p-AlGaAs と n 型の n-AlGaAs でサンドイッチした構造をもつ。n 型と p 型の AlGaAs の両端の電極から電子と正孔を電流として注入する。そのとき、図4に示すように、n-AlGaAs からは GaAs の活性層の伝導帯に電子が注入され、p-AlGaAs からは正孔 (価電子帯の電子が欠けた状態) が価電子帯に注入される。その結果、活性層 GaAs の部分に反転分布が実現し、しかもその部分の屈折率が大きいので電磁波はその部分に局在する傾向をもち、容易にレーザー発振する。その光出力は、注入電流、すなわち、反転分布の関数として図5に示すような閾値をもつ。閾値をこえて電流注入を増やすとより強い光出力とともにスペクトル幅の狭い、指向性のよりよいレーザー光となる。

次にレーザー発振の原理を考え、レーザー発振のための注入電流や反転分布の閾値について考察しよう。講義Ⅲ「光吸収」で論じられたように⁶⁾、光吸収係数 $\alpha(\omega)$ は分極率 $\chi(\omega)$ の虚部 $\chi''(\omega)$ に比例する。単位体積中の励起準位 b と基底準位 a にいる原子の数を N_b と N_a とすると、 $\chi(\omega)$ は

$$\chi(\omega) \equiv \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) \\ = (N_a - N_b) \{ |e \cdot \mu_{ab}|^2 / \epsilon_0 (\omega_{ba} - \omega - i\gamma) \} \quad (1)$$

ここで、 μ_{ab} は遷移の双極子モーメント、 γ は電子励起の緩和定数、 e は光の分極方向を向く単位ベクトルである。熱平衡状態では $N_a > N_b$ 、 $\chi''(\omega) > 0$ であるので、電磁波の振幅は長さ l の媒質中を伝播すると $\exp[-\alpha(\omega)l]$ だけ減少する。ところで、反転分布の媒質中では $N_b > N_a$ 、 $\chi''(\omega) < 0$ であるので、電磁波のパワー (振幅の2乗に比例) は $\exp[-2\alpha(\omega)l] = \exp(Gl) > 1$ だけ増幅する。 G を利得定数と呼ぶ。レーザー媒質の長さを l 、反

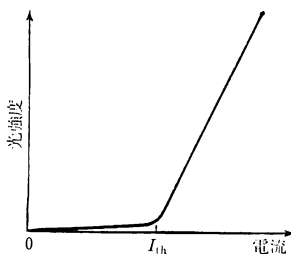


図5 半導体レーザーの光出力の注入電流 I 依存性

射鏡 M_1 と M_2 のパワー反射率を R_1, R_2 とする。そのとき、電磁波が媒質中を一往復すると誘導放射によって $\exp(2Gl)$ の増幅をうけ、増幅出力の $R_1 R_2 (< 1)$ 倍がフィードバックし、 $(1 - R_1 R_2)$ 倍が両端から漏洩していく。また、考えている電子準位 (a, b) 以外の電子遷移等によって、角周波数 ω の電磁波は吸収され、減衰していく。この吸収係数を $K(\omega)$ とすると、

$$2G(\omega)l > (1 - R_1 R_2) + 2K(\omega)l \quad (2)$$

の条件が満たされるとき、注目する電磁波の増幅効果が打ち勝ってレーザー発振する。 $G(\omega)$ は(1)式の $\chi''(\omega)$ 、すなわち反転分布 $\Delta N \equiv N_b - N_a$ に比例するので、(2)式の等号を与える ($\Delta N)_{th}$ が、レーザー発振の閾値を与える。半導体レーザーをはじめ、色素レーザーの電子準位は、電子準位の分散や不均一場などのため、かなり広いエネルギースペクトルにわたって分布する。そのときには、 $G(\omega) - K(\omega)$ が最大になるような角周波数、すなわち $(\Delta N)_{th}$ が最小になるような角周波数で、レーザー光は発振する。半導体レーザーでは、反転分布は流入電流に比例するので、図5のレーザー出力の注入電流に対する特性で、注入電流に閾値 I_{th} があり、注入電流 I を I_{th} を越して増大させるとレーザー出力も、ほぼ $I - I_{th}$ に比例して増加することが理解できる。

3. 超短パルスレーザーの発生

前章では定常的なレーザー発振について述べた。定常発振 (CW, continuous wave) レーザーは、線形および非線形の分光学には威力を発揮する。ところで、非線形光学現象のダイナミクスや素励起の緩和現象の観測のためにも、また尖頭値の大きい光パルスを得るためにも超短パルスレーザーが必要になる。いろいろの方法が工夫されているが、ここでは Q スイッチとモード同期によるレーザーパルスの方法を概観したい^{7,8)}。

図2のレーザー系で、鏡面 M_1 の反射率 $R_1 = 1$ とし、鏡面 M_2 の透過率 $T = 1 - R_2$ でレーザー出力を取り出すとする。この出力結合による振幅減衰率 κ_T は

$$\kappa_T = (c/4L)T \equiv \omega/2Q$$

ここで、共振器の Q 値を定義する。 Q 値は共振器の損失の度合の逆数である。媒質による光吸収など、出力結合以外の振幅減衰率 κ_0 は、 $\kappa_0 = Kl$ と書ける。レーザー発振に関与する励起準位 b の寿命が比較的に長い場合には、Q スイッチによって瞬間的に出力の大きな光パルスを発振できる。この Q スイッチ発振では、はじめレーザー共振器の Q 値を低くしておくと、すなわち透過率 T または減衰率 κ_T を大きくしておく、レーザー発振

せずに分布反転 $\Delta N \equiv N_b - N_a$ を十分大きくできる。急に共振器の Q 値を高くすると、励起準位に貯められていたエネルギーを短時間にレーザー出力として取り出せる。そのときのパルス幅は $\Delta t \sim 1/(2\kappa)$ のオーダーで、 $2\kappa \equiv 2(\kappa_T + \kappa_0)$ は電磁場エネルギーの減衰率である。この Q スイッチで 10 ns 程度の短パルスレーザーが実現されている。

モード同期による超短パルス発生の原理を調べよう。2枚の平行な平面反射鏡で挟まれた空間は、ファブリ・ペロー共振器を形成する。反射面が完全導体であると両鏡面での電磁波の振幅は 0 となり、

$$k_n = n\pi/L, \quad \omega_n = \pi nc/L \quad (n=1, 2, \dots)$$

の波数と角周波数をもつ電磁波のみが許される。励起準位からの発生スペクトルの幅が固有モードの間隔 $\pi c/L$ より大きいときには、多モードが競合しながら発振する。共振器の固有周波数は等間隔ではあるが、発振周波数はレーザー媒質の非線形分散効果などのため、固有周波数とはいくらか異なり、発振モード間の周波数は一般には等しくない。したがって、この出力を検波すると少しずつ異なるいくつものビート周波数が観測される。このレーザー共振器の中に、変調素子を入れて、それにビート周波数、すなわち固有周波数間隔に近い高周波を加えて損失や屈折率を変調すると、多モード発振の周波数間隔が等しくなる。これは基本調と結合調の発振が相互に引き込まれることによって起こるもので、モード同期と呼ぶ。とくに、外部から高周波を加えて同期させる場合を強制モード同期と呼ぶ。

レーザー共振器の内部に入れた変調器で、レーザー光が変調度 M 、角周波数 ω_{mod} で振幅変調をうける場合を考える。そのときモード n のレーザー光 $E_n \cos \omega_n t$ は

$$\begin{aligned} & E_n (1 + M \cos \omega_{\text{mod}} t) \cos \omega_n t \\ &= (M/2) E_n \cos (\omega_n - \omega_{\text{mod}}) t + E_n \cos \omega_n t \\ &+ (M/2) E_n \cos (\omega_n + \omega_{\text{mod}}) t \end{aligned}$$

と変調をうけ、角周波数 $\omega_n - \omega_{\text{mod}}$ と $\omega_n + \omega_{\text{mod}}$ の側帯波ができる。この側帯波によって、となりのモード $n-1$ と $n+1$ が引き込まれるとモード同期がおこる。変調角周波数 ω_{mod} をモード間隔にほぼ等しくしてモード同期すると、各モードの位相がそろふ。このとき、モード同期レーザーの出力は、周期 $2\pi/\omega_{\text{mod}}$ のパルス列となることがわかる。発光のスペクトル幅 $\Delta\omega \sim (2N+1)\omega_{\text{mod}}$ のときには、 $2N+1$ 個のモードが同期して等しい位相で発振する。簡単のため各モードの振幅も等しいとおくと、レーザー出力の振幅は

$$\begin{aligned} E(t) &= \sum_{n=-N}^N E_0 \cos (\omega_0 + n\omega_{\text{mod}}) t \\ &= E_0 [\sin \{(N+1/2)\omega_{\text{mod}} t\} / \sin (\omega_{\text{mod}} t/2)] \cos \omega_0 t \end{aligned}$$

となるので、レーザー光強度の時間変化は、

$$I(t) = E_0^2 \sin^2 \{(N+1/2)\omega_{\text{mod}} t\} / \sin^2 (\omega_{\text{mod}} t/2)$$

その結果、 $T = 2\pi/\omega_{\text{mod}}$ の周期で、パルス幅が $T/(2N+1) \sim 2\pi/\Delta\omega$ で、最大値 $(2N+1)^2 E_0^2$ のパルス列の発振が得られる。緩和時間の短いレーザー媒質では、帯域幅 $\Delta\omega$ が広いので、きわめて時間幅の狭いレーザーパルスを得ることができる。色素レーザーを同期パンプすることによって、サブピコ秒の高速繰返しパルスが得られている。

4. 高調波の発生

レーザー光は指向性と単色性に優れている。とくに単一モードで発振する場合に顕著であり、それはレーザー光のもつ波数ベクトルと周波数がきわめて小さいゆらぎしかもたないことを意味する。すなわち、空間的・時間的可干渉性 (コヒーレンシー) に優れていることを意味する。しかも、その波数ベクトルと周波数をもつ電磁波の振幅がきわめて大きい。その結果として、非線形の光学現象を、レーザー光を用いることによって容易に実現でき、容易に観測できる。この章では、和周波・2倍高調波の発生機構とその特徴を解説する⁹⁾。

媒質に角周波数 ω_1 と ω_2 をもつ電磁波を照射する場合を考える。その電場成分を $\mathbf{E}(\omega_1) = \mathbf{E}_1 \exp(i\mathbf{k}_1 \mathbf{r} - i\omega_1 t)$ 、 $\mathbf{E}(\omega_2) = \mathbf{E}_2 \exp(i\mathbf{k}_2 \mathbf{r} - i\omega_2 t)$ とすると $\mathbf{P}^{(1)}(\omega_1) = \chi(\omega_1) \times \mathbf{E}(\omega_1)$ 、 $\mathbf{P}^{(1)}(\omega_2) = \chi(\omega_2) \mathbf{E}(\omega_2)$ の線形の電気分極のほか、2倍高調波 $2\omega_1, 2\omega_2$ 、和周波 $\omega = \omega_1 + \omega_2$ をもつ2次の電気分極が発生する。和周波の場合には次のように書ける。

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(2)}(\omega) &= \chi^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) : \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_2) \\ &= \chi^{(2)} : \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 \exp \{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \mathbf{r} \\ &- i(\omega_1 + \omega_2) t\} \end{aligned} \quad (3)$$

ここで χ と $\chi^{(2)}$ は線形と2次の分極率である。 \mathbf{E}_1 と \mathbf{E}_2 とともに z 方向に伝播するとする。(3)式の電気分極を種子として、角周波数 ω をもつ電磁波が発生する。 $\omega_1 = \omega_2$ のときには $\omega = 2\omega_1$ の倍高調波の発生である。これらの現象は次のマックスウェル方程式によって記述できる¹⁰⁾。

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\omega) + (\omega^2/c^2) \varepsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega) = - (4\pi\omega^2/c^2) \mathbf{P}^{(2)}(\omega)$$

ここで、 $\mathbf{E}(\omega) = \varepsilon(\mathbf{z}) \exp(i\mathbf{k}z - i\omega t)$ とおき、 z 方向に伝播するに従って、振幅 $\varepsilon(\mathbf{z})$ はゆっくりと成長すると仮定する。すなわち、 $d^2\varepsilon/dz^2$ を $k_z d\varepsilon/dz$ に比して無視で

きるとする。その結果,

$$2ik(d/dz)\varepsilon(z) = -(4\pi\omega^2/c^2)\chi^{(2)}E_1E_2 \cdot \exp(i\Delta kz) \quad (4)$$

ここで、 $k^2 = (\omega/c)^2\varepsilon(\omega)$ の分散関係を用い、 $\Delta k \equiv k_1 + k_2 - k$ 、 $\varepsilon(0) = 0$ として(4)式を積分すると、和周波の電磁波の発生強度 $I_\omega(z)$ は

$$I_\omega(z) = \{c\sqrt{\varepsilon(\omega)}/2\pi\} |\varepsilon(z)|^2 = \{ck^2/2\pi\varepsilon(\omega)^{3/2}\} |2\pi\chi^{(2)}E_1E_2|^2 \cdot \{4\sin^2(\Delta kz/2)/(\Delta k)^2\}$$

この式は、和周波の発生に関して二つのことを物語っている。大きな和周波の発生を得るには、第一に2次の分極率 $\chi^{(2)}$ が大きいことと、第二に $\Delta k \equiv k_1 + k_2 - k = 0$ の位相整合が満たされることである。

2次の分極率 $\chi^{(2)}$ を求める手順を示そう。

(1) 媒質の電気分解 \mathbf{P} と電磁波 ($\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2$) との相互作用は、双極子近似の下では次のように書ける。

$$H' = -\mathbf{P} \cdot (\mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2)$$

媒質の密度行列 $\rho(t)$ を H' の2次摂動までとり入れて求め、これを $\rho^{(2)}(t)$ と書く。

(2) 媒質の電気分極の i 成分 P_i を $\rho^{(2)}$ を用いて、次のように計算する。

$$P_i^{(2)}(\omega) = \text{Tr} P_i \rho^{(2)}(\omega) \equiv \chi_i^{(2)}(\omega; \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2)$$

その結果から、反転対称性のある結晶や原子・分子の系では、 $\chi^{(2)} = 0$ となることがわかる。 $\chi^{(2)}$ の表式は、遷移の双極子モーメントの三つの積 $(er_i)_{jn}(er_j)_{nm'}(er_k)_{n'0}$ に比例し、光子エネルギーと電子励起エネルギーの和と差よりなる二つの項の積に反比例する八つの項よりなる。双極子モーメントの三つの積は、反転操作によって符号を変える。しかし、結晶は不変に保たれるので、 $\chi^{(2)}$ などの物理量は不変であるべきだ。したがって、 $\chi^{(2)} = 0$ と結論できる。ポリジアセチレン結晶は図6に示す構造をもつ。左右の側鎖 R と R' が等しいときには、結晶は反転対称性をもち倍高調波の発生は観測されない。しかし、図6の下段に示すように左右の側鎖 R と R' の種類が異なるポリジアセチレンにおいては、強い倍高調波が観測されたとの報告がある¹¹⁾。GaAs 半導体レーザーでは、発振波長は $1 \mu\text{m}$ 前後で、赤外光である。このレーザー光を非線形媒質を通して可視光の倍高調波に変換することが、工業的には強く求められている。また倍高調波を有効に取り出すためには、位相整合も重要な因子である。位相整合の条件式は次のように書き直せる。

$$c\Delta k \equiv c(k_1 + k_2 - k)$$

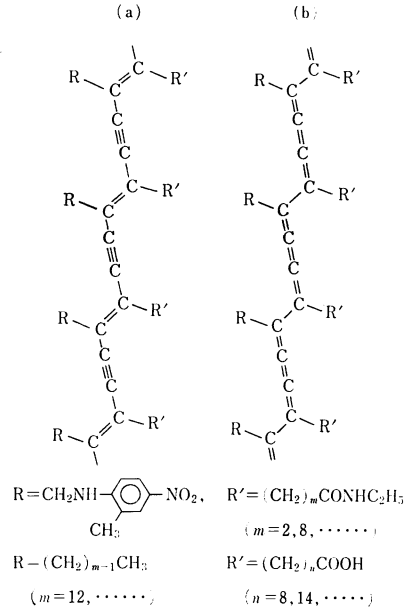


図6 ポリジアセチレン(a)アセチレン型と(b)ブタトリエン型
下段は反転対称性をもたぬポリジアセチレンの例

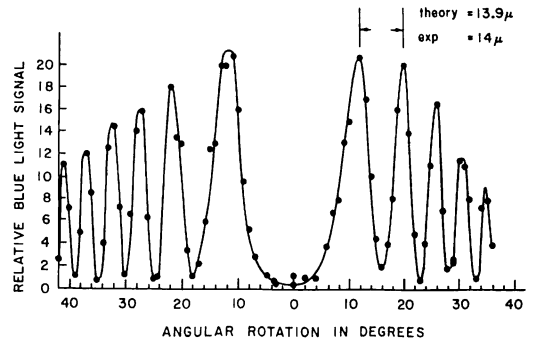


図7 0.0308インチの厚さの水晶における倍高調波の発生
結晶のz軸に平行で、入射ビームに垂直な回転軸のまわりに試料を回転させて、ビームが試料をよぎる距離を変え、Maker fringeを観測

$$= \omega_1 \{n(\omega_1) - n(\omega)\} + \omega_2 \{n(\omega_2) - n(\omega)\} = 0 \quad (5)$$

ここで、 $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$ は角周波数 ω での屈折率である。まず、等方的または立方対称な系を考えると、 $\omega = \omega_1 + \omega_2 > \omega_1, \omega_2$ であるので、正常分散 $n(\omega) > n(\omega_1), n(\omega_2)$ では(5)式の位相整合を満たせない。異常分散をもつ系なら、 $n(\omega_1) - n(\omega)$ と $n(\omega_2) - n(\omega)$ を異符号に選べば、(5)式の条件が成立する可能性がある。また、複屈折を示す結晶では、分極方向を ω と ω_1, ω_2 の光に対して適当

に選べば、 $n_e(\omega) < n_o(\omega)$ のときには $n_o(\omega_1) - n_e(\omega)$ と $n_o(\omega_2) - n_e(\omega)$ を異符号にさせ、位相整合がとれる可能性がある。光の行路長を l として、 $\Delta kl \ll 1$ のときには和周波をもつ電磁波の強度は l^2 に比例して増大する。一般には、その信号は $\sin^2 \Delta kl$ の l 依存性を持ち、これを Maker fringe と呼ぶ。角周波数 ω_1 と ω_2 とをもつ二つの入射光を並行に結晶に照射する。結晶表面と入射光のなす角を変えると、光の行路長 l が変化し図 7 のような Maker fringe が観測される¹²⁾。

5. 4 光波混合—CARS

和周波の発生は 2 次の非線形光学過程であった。3 次の非線形光学過程はきわめて多彩な現象を含んでいる。角周波数 $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ の三つの入射光に対して、それらの和や差周波を発生するのが 4 光波混合で、3 次の非線形光学過程の一つである。色素レーザーをはじめとして周波数可変レーザーが開発され、入射光それ自身、その和または差が結晶中の素励起に何段にも共鳴させた多重共鳴光学現象が観測できるようになった。共鳴効果によって信号強度が増大するばかりでなく、非共鳴項との干渉効果によって、素励起の準位を感度よく決めることができ、さらに、遷移の行列要素などの情報もひき出すことができる。この章では、その一つとして CARS (coherent antistokes Raman scattering) の紹介をしよう¹³⁾。

$\omega_1 > \omega_2$ として、 $2\omega_1 - \omega_2$ の角周波数をもつ 3 次の非線形分極が発生、それを源として発生する $2\omega_1 - \omega_2$ の発光強度を $2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ の方向に観測することを考える。この CARS の概念図を図 8 に示す。入射光の角周波数 ω_1 または ω_2 、あるいはその両方を変えながら、 $2\omega_1 - \omega_2$ の発光強度を $\omega_1 - \omega_2$ の関数として観測すると、 $\omega_1 - \omega_2$ が結晶内素励起の角周波数に共鳴すると、信号強度がピークを示す¹⁴⁾。CARS は、固体ばかりでなく、液体・気体の振動・回転の素励起を観測する有力な武器になっている。

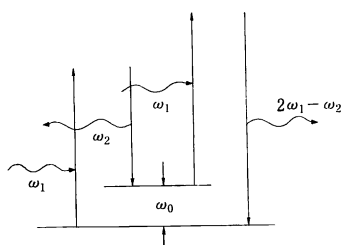


図 8 Coherent antistokes Raman scattering (CARS) の概念図

CARS を記述する 3 次の非線形分極率 $\chi^{(3)}$ は、共鳴部分 $\chi_R^{(3)}$ と非共鳴部分 $\chi_{NR}^{(3)}$ とに分けて考える： $\chi^{(3)} = \chi_{NR}^{(3)} + \chi_R^{(3)}$ 。 $\mathbf{E}_1 \exp(i\mathbf{k}_1 \mathbf{r} - i\omega_1 t)$ と $\mathbf{E}_2 \exp(i\mathbf{k}_2 \mathbf{r} - i\omega_2 t)$ の入射光の下で $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$ の角周波数をもつ 3 次の電気分極 $\mathbf{P}^{(3)}(\omega_a)$ は

$$\mathbf{P}^{(3)}(\omega_a) = \chi^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) : \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2^*$$

これをマックスウェルの方程式右辺に代入し、前章と同様の近似を行なって積分すると、

$$I_a(\omega_1, \omega_2) = (c/2\pi) |\mathbf{E}_a|^2 = \{2\pi\omega_a^2/c\epsilon(\omega_a)\} |\chi^{(3)}(\omega_a)|^2 |E_1|^4 |E_2|^2 \cdot [\sin^2(\Delta kl/2)/(\Delta kl/2)^2]$$

ここで、 $\Delta kl \equiv (\mathbf{k}_a - 2\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{l}$ 、 \mathbf{l} は光路の媒質中のベクトル。上式は $\mathbf{k}_a = 2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ の方向に $|\chi^{(3)}(\omega_a)|^2$ に比例する CARS の信号を得ることを意味する。一般に、非共鳴項 $\chi_{NR}^{(3)}$ は定数とし、共鳴項は次のように書ける。

$$\chi_R^{(3)} = a/(\omega_1 - \omega_2 - \omega_0 + i\Gamma)$$

ここで、 ω_0 は注目する素励起の角周波数、 Γ はその緩和定数である。CARS の信号は、

$$|\chi^{(3)}|^2 = \left\{ \chi_{NR}^{(3)} + \frac{a(\omega_1 - \omega_2 - \omega_0)}{(\omega_1 - \omega_2 - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \right\}^2 + \frac{a^2 \Gamma^2}{\{(\omega_1 - \omega_2 - \omega_0)^2 + \Gamma^2\}^2}$$

に比例する。 $|a/\chi_{NR}^{(3)}| \gg 2\Gamma$ で $a/\chi_{NR}^{(3)} < 0$ のときには図 9 に示すように、 $\omega_1 - \omega_2 = \omega_0$ で $|\chi^{(3)}|^2 \sim (a/\Gamma)^2 (\gg |\chi_{NR}^{(3)}|^2)$ のピークを示し、 $\omega_1 - \omega_2 = \omega_0 - a/\chi_{NR}^{(3)}$ で

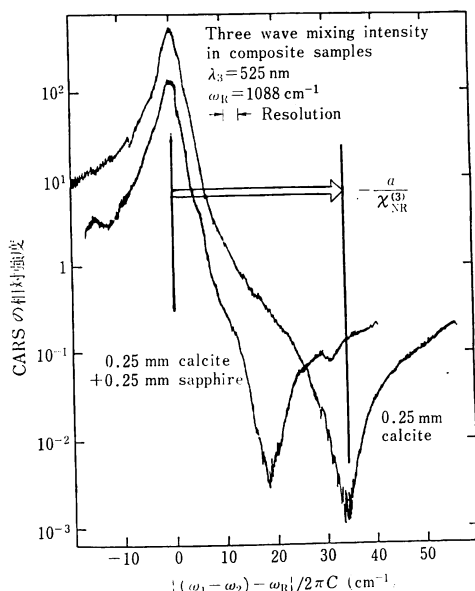


図 9 カルサイトの 1088 cm⁻¹ の振動モードによる CARS の観測

$|\chi^{(3)}|^2 \sim (a/\Gamma)^2 (\chi_{NR}^2/\Gamma/a)^4$ の dip を示す。 $a/\chi_{NR}^2 > 0$ では、ピークと dip の相対位置が逆になる。

Levenson らは¹⁴⁾、 ω_1 と ω_2 の入射光源として周波数可変の色素レーザーを用い、カルサイトの結晶に照射し、 $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$ を一定にしながら $\omega_1 - \omega_2$ を変動させて CARS 信号を測定した。図 9 にその結果を示す。 $\omega_0 = 1088 \text{ cm}^{-1}$ 、 $-a = (8.5 \pm 1) \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{erg}\cdot\text{s}$ 、また $\chi_{NR}^2 = (1.4 \pm 0.2) \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{erg}$ を得ている。また、カルサイトの試料にサファイヤの試料をはりつけて、dip のシフトを図 9 のように測定し、同時にサファイヤの $\chi_{NR}^2 = (1.14 \pm 0.15) \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{erg}$ を得ている。

6. 2光子吸収スペクトル

2光子吸収スペクトルは、1光子吸収スペクトルと相補的な結晶の電子構造についての情報を与える点で重要である。前章までの高調波発生や4光波混合は、図 10 (b) に示すように光学現象が完了した後に素励起を結晶中に残さない dispersive な現象である。これに対して2光子吸収は、図 10 (a) に示すように角周波数 ω_1 と ω_2 の2光子吸収に伴って、電子は基底単位 a から励起単位 b に遷移して留まる電磁波の dissipative な過程である。

反転対称性をもつ結晶を考えると、1光子吸収の遷移はパリティの異なる状態間のみで許される。逆に、2光子吸収で遷移できるのは同一パリティの状態間のみである。このことから1光子と2光子吸収スペクトルは電子状態について相補的な情報を与えることがわかる。さらに興味ある点は、結晶軸に対する2光子の偏光方向を $e_1 = (l_1, m_1, n_1)$ と $e_2 = (l_2, m_2, n_2)$ とするとき、2光子吸収係数はそれらの偏光方向に敏感に依存する。その依存性から $\omega_1 + \omega_2$ での2光子吸収に関与するエネルギー単位の対称性を一義的に決めることができる。また励起子やバンド間遷移では、2光子吸収係数の角度依存性から、結晶の伝導帯や価電子帯の極小や極大がブリルアン領域のどこにあって、どのような対称性をもつ点であるかも知る事ができる¹⁵⁾。

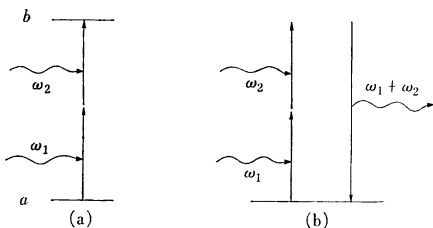


図 10 2光子吸収スペクトル(a)と倍高調波発生の概念図(b)

2光子吸収強度の偏光依存性から、関与するエネルギー単位を同定した実験例を示そう。二つの励起子間にはクーロン引力が働き束縛状態が形成される場合がある¹⁶⁾。これを励起子分子とよび、伝導帯の二つの電子と価電子帯の二つの正孔の励起子分子内の運動は水素分子になぞらえて理解される。励起子分子は二つの励起子よりできているので、2光子吸収で励起できる。その遷移確率を計算すると、

$$W^{(2)}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle \text{mol} \left| H' \sum_i \frac{|i\rangle \langle i|}{E_i - \hbar\omega} H' \right| g \right\rangle \right|^2 \times \delta(2\hbar\omega - E_{\text{mol}}) \quad (6)$$

弱いバンド間2光子吸収スペクトルのバックグラウンドの中に、励起子分子による2光子吸収線が $10^6 \sim 10^7$ 倍の強さで鋭く観測されることが期待できる¹⁷⁾。このように、励起子分子による2光子吸収係数が異常に大きくなる原因が二つある。(1)巨大振動子と(2)共鳴効果によるものである。

第一の光子を吸収して励起子が一つできた中間状態 $|i\rangle$ から、第二の光子を吸収して終状態 $|\text{mol}\rangle$ に遷移するとき、第一の励起子を中心とする大きな励起子分子の軌道内の任意の価電子を励起することによって、励起子分子をつくれる。この第二の価電子の選択の自由度が巨大振動子効果をもたらす。普通の2光子吸収では同一の電子が第一と第二の光子と2度相互作用するのは対照的である。また(6)式のエネルギー分母は、励起子分子の束縛エネルギーの半分、たとえば CuCl 結晶では 15 meV と小さくなる。これは、2光子バンド間遷移のときの eV のオーダーのエネルギー分母と比較して2桁ほど小さくなり、遷移確率を大きくする。しかも、励起子の1光子吸収ピークより 15 meV も低い、透明領域で2光子吸収スペクトルが観測される利点がある。CuCl 結晶の場合には $1 \text{ MW}/\text{cm}^2$ のレーザー光強度で、励起子分子の2光子吸収係数が励起子の1光子吸収係数と同程度になる。

この予測は、Gale らにより確認された¹⁸⁾。CuCl と CuBr はともに zinc-blende 構造であるが、CuCl では価電子帯 Γ_7 と伝導帯 Γ_6 の単純な励起子より構成された縮重のない Γ_1 励起子分子が観測された。これに比して CuBr では、4重縮退した価電子帯 Γ_8 と伝導帯 Γ_6 に属する励起子から、励起子分子が構成されるので、その電子準位はかなり複雑である。2光子吸収で励起できる励起子分子は $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_5$ の3準位である。図 11 に示すように、第一の入射光の偏光方向 e_1 を(a), (b), (c)図のように固定し、第二の入射光の偏光方向

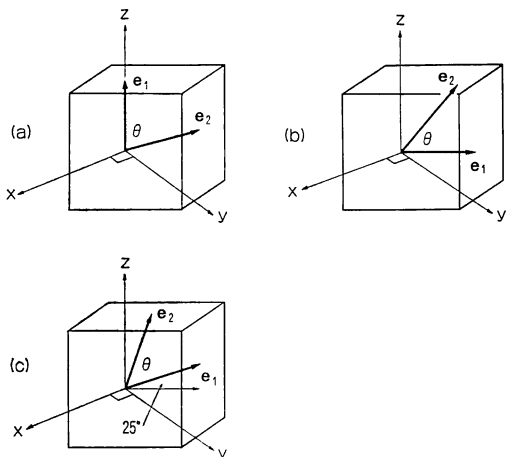


図 11 CuBr 結晶での 2 光子吸収測定における二つの光の偏極方向 e_1 と e_2
 (a) $e_1 = [0, 0, 1]$, $e_2 = [-\frac{\sin \theta}{\sqrt{2}}, (\sin \theta)/\sqrt{2}, \cos \theta]$, (b) $e_1 = [-1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0]$, $e_2 = [-\frac{\cos \theta}{\sqrt{2}}, (\cos \theta)/\sqrt{2}, \sin \theta]$,
 (c) $e_1 = [-\frac{\cos 25^\circ}{\sqrt{2}}, (\cos 25^\circ)/\sqrt{2}, \sin 25^\circ]$, $e_2 = [-\frac{\cos(\theta + 25^\circ)}{\sqrt{2}}, \frac{\cos(\theta + 25^\circ)}{\sqrt{2}}, \sin(\theta + 25^\circ)]$

e_2 の e_1 とのなす角 θ を変えていながら、三つの励起子分子による 2 光子吸収ピークの強度を観測する。その強度の θ 依存性は図 12 のように観測され、 $\hbar(\omega_1 + \omega_2) = 5.906 \text{ eV}$, 5.910 eV , 5.913 eV の 2 光子吸収ピークは、おのおの $\Gamma_1, \Gamma_5, \Gamma_3$ 励起子分子によるものであることが確定できた¹⁹⁾。

文 献

- 1) 尾中龍猛: 光学, 17 (1988) 26-34.
- 2) H. Haken: Laser Theory, *Handbuch der Physik*, Band XXV/2C, Light und Materie 1c (Springer-Verlag, Heidelberg, 1970).
- 3) 霜田光一: レーザー物理入門 (岩波書店, 東京, 1983).
- 4) 前田三男: レーザー研究, 8, (1980) 694, 803, 958; 9 (1981) 85, 190.
- 5) 末松安晴(編著): 半導体レーザーと光集積回路 (オーム社, 東京, 1984).
- 6) 尾中龍猛: 光学, 17 (1988) 133-141.
- 7) 霜田光一, 矢島達夫(編著): 量子エレクトロニクス上, (裳華房, 東京, 1972).
- 8) M. Sargent, III, M. O. Scully and W. E. Lamb, Jr.: *Laser Physics* (Addison-Wesley, Reading, 1974); 霜田光一, 岩沢 宏, 神谷武志(訳) レーザー物理(丸善, 東京, 1978).
- 9) Y. R. Shen: *The Principles of Nonlinear Optics* (John

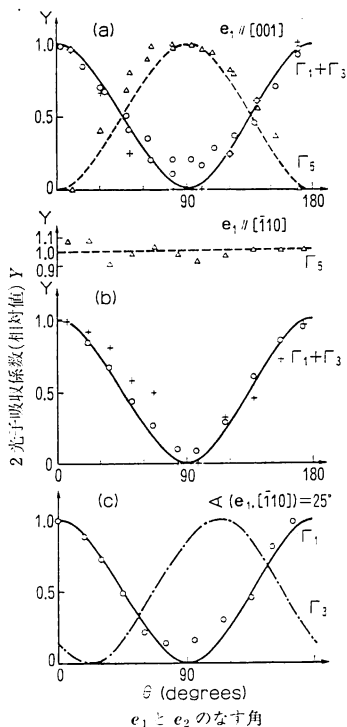


図 12 図 11 の (a), (b), (c) の配置での e_1 と e_2 のなす角 θ の関数としての三つの励起子分子 $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_5$ による 2 光子吸収度
 \circ : $\omega_1 + \omega_2 = 5.906 \text{ eV} (\Gamma_1)$, Δ : $\omega_1 + \omega_2 = 5.910 \text{ eV} (\Gamma_5)$, $+$: $\omega_1 + \omega_2 = 5.913 \text{ eV} (\Gamma_3)$

Wiley & Sons, New York, 1984) Chaps. 6, 7.

- 10) 宅間 宏: 量子エレクトロニクス入門 (培風館, 東京, 1972) Chap. 6.
- 11) A. F. Garito: 私信.
- 12) P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff and C. M. Savage: *Phys. Rev. Lett.*, 8 (1962) 21.
- 13) M. D. Levenson: *Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy* (Academic Press, New York, 1982) Chap. 4.
- 14) M. D. Levenson: *IEEE J. Quantum Electron*, **QE-10** (1974) 110.
- 15) M. Inoue and Y. Toyozawa: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **20** (1965) 363.
- 16) M. Ueta, H. Kanzaki, K. Kobayashi, Y. Toyozawa and E. Hanamura: *Excitonic Processes in Solids* (Springer-Verlag, Heidelberg, 1986).
- 17) E. Hanamura: *Solid State Commun.*, **12** (1973) 951.
- 18) G. M. Gale and A. Mysyrowicz: *Phys. Rev. Lett.*, **32** (1974) 727.
- 19) Vu Duy Phach and R. Levy: *Solid State Commun.*, **29** (1979) 247.