

解説

分光学における非線形現象の利用

塚越 幹郎

理化学研究所マイクロ波物理研究室 〒351-01 和光市広沢 2-1

(1988年11月18日受理)

Spectroscopic Application of Nonlinear Optical Effects

Motowo TSUKAKOSHI

Microwave Physics Laboratory, The Institute of Physical and Chemical Research,

2-1, Hirosawa, Wako 351-01

1. はじめに

非線形光学現象は強い光電場において光分極が電場に対する比例性からずれることにより発生する現象¹⁾で、レーザーを用いた分光学では広く用いられている。そのなかには多単位系の遷移のように、その過程が高次過程のために非線形性になるものと、飽和現象のように同一遷移において光強度の増加により高次過程が含まれてくるため非線形性が生じてくるものがある。前者には多光子吸収、高調波発生、周波数混合、誘導ラマン遷移等があり、後者にはパワーによる線の広がり、周波数シフト、スペクトルピークの分裂、飽和による吸収の減少等がある。

これらの現象の分光学的な利用としては、物質の電子状態や振動状態のエネルギースペクトルの測定をもとにして、その高精度化、高分解能化がある。また、光源の改良、たとえば、レーザー周波数の安定化や新しいコヒーレント光の発生にも用いられる。その内容はレーザーの種類と対象となる非線形媒質の種類と状態によって多様である。

そこで、本解説では理解しやすいように、気体を媒質とした最も基本的な非線形現象を取り扱う。また時間的には定常状態での現象、つまり物質の応答速度が光強度の時間変化に追従する場合にかぎる。具体的には、飽和吸収分光、4波混合による超高分解能分光、高い光電場におけるコヒーレント現象、真空紫外光の発生を紹介する。

2. 飽和分光

吸収の飽和現象を用いる超高分解能分光と強い共鳴光のスペクトル形に対する影響について述べる。

2.1 飽和吸収分光

レーザーを用いた独特な超高分解能分光法として、最初に開発されたものである。赤外・可視光を用いた原子や分子気体の吸収スペクトルの測定では、スペクトル線の幅(線幅)は熱運動をしている粒子の速度分布で決まるドプラー幅が最も大きい。このドプラー幅を取り除いて、その中に埋もれた細かいスペクトル構造を求めるために、この分光法は用いられる。計測原理は共鳴するレーザー光を気体試料に入射すると、レーザー周波数で決まる特定した速度成分をもつ粒子群だけが相互作用し、その吸収が飽和することを利用している。別の弱いレーザー光でこの気体の吸収を測ると、「吸収が飽和している」つまり強い光と相互作用している粒子群のところだけ吸収量が異なっている。この吸収率の変化を光電場の2次に関して理論計算すると、ドプラー幅のないときの粒子の吸収スペクトルになっていることがわかる²⁾。

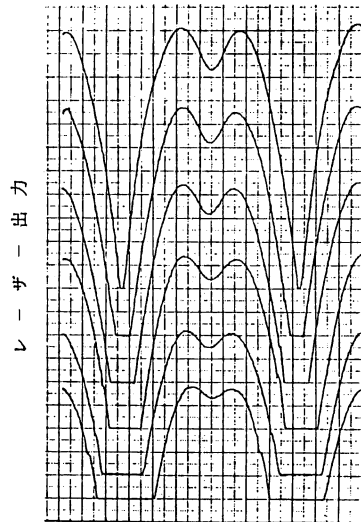
飽和吸収現象の最も簡単な例は単一モードで発振している気体レーザーで見られる。レーザー共振器内では、光は進行方向が反対の二つの光線で合成される定在波となっている。この光線の中にある原子は、ドプラー効果のため、光の周波数と粒子速度によって相互作用の強さが違う。速度がゼロの原子は原子の中心周波数と一致する周波数の光と結合するので、両進行方向の光線と相互作用する。しかし、発振周波数が中心周波数からずれ

ると、原子は一方方向に進む光線とのみ相互作用する。

したがって、レーザーの発振周波数が原子の中心周波数に近いほど飽和の度合いが強くなる。このことから、レーザー発振周波数を変えながら、出力特性をしらべると、出力スペクトルは中心周波数付近でくぼみをもつ。ラムのくぼみ (Lamb dip) と呼ばれ、静止している原子と同じ吸収スペクトルを表わしている。図1は He-Ne レーザーの出力特性で、6通りの放電電流に対するデータである³⁾。中心周波数にラムのくぼみが見られ、励起強度が増すとその深さが増大している。

色素レーザーを用いると測定対象が広がり種々の原子・分子についての測定ができる⁴⁾。図2はナトリウム原子について、ドプラー幅内にある超微細構造を飽和吸収法で測定した実験装置を示している。レーザーから出た光を鏡で飽和光にする強い光と弱いプローブ光に分け、ナトリウム・セル内で再び重ね合わせる。セルから出てきたプローブ光の強度を測る。図3は得られた飽和吸収スペクトルで、ドプラー幅 (~800 MHz) 内に含まれている $2P_{1/2}$ の超微細構造 (192 MHz 分離している) が測定されている。図3のなかで(a)は二つのレーザーパルスに遅延がない、(b)はプローブパルスが飽和パルスから 56 ns 遅くした場合で、(c)は D_1 の超微細構造の強度と位置を示している。

現在、飽和分光法には多種の方法が用いられている。その一つは2台のレーザーによる方法、この方法は3準位系、つまり光-光2重共鳴に適用できる⁵⁾。レーザー周波数を固定して、測定対象の分子の遷移準位を掃引するシュタルク分光法⁶⁾、飽和効果による屈折率や偏光の変化を測定する方法⁷⁾等が用いられ、測定対象の拡張や測



レーザー発振周波数
図1 単一モードで発振している He-Ne レーザーの同調曲線

定周波数の高精度化が進められている。

2.2 光シュタルク効果

原子と相互作用している光の強度が高くなると、光電場は遷移過程に直接影響を与える。代表的な例としては、光シュタルク効果 (ac シュタルク効果) と呼ばれる吸収ピークの分裂を起こす効果がある⁸⁾。原因は強いコヒーレント光と相互作用している原子が光の場とエネルギーのやりとりをするためである。エネルギーのやりとりは光の吸収あるいは誘導放出を通して行なわれ、それに伴い原子準位の分布数は時間変動する。

共鳴光で励起するときは、原子は上準位と下準位の間

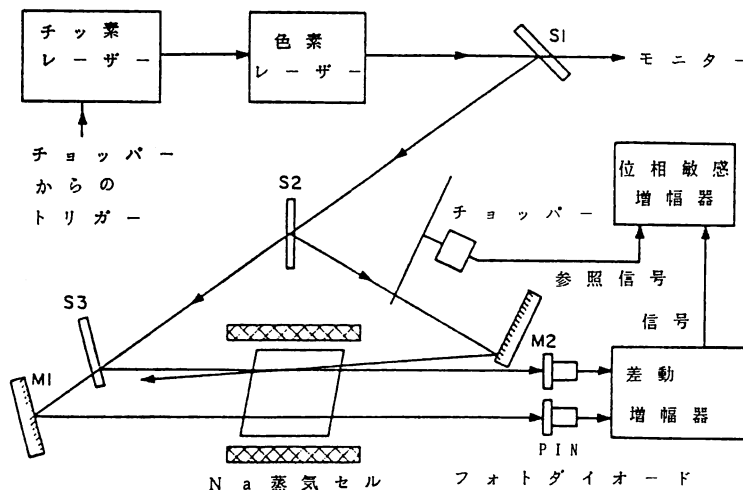


図2 飽和吸収分光に用いた実験装置

を振動的に往き来する。定常光に対しては、その振動数を量的に示すと、ラビ周波数 $\Omega = \mu E / 2\hbar$ (μ : 遷移双極子モーメント, E : 光電場) で表される。分布数は正弦波的な時間変動を受ける。この振動のため、上下準位間に生ずる分極はラビ周波数で振幅変調される。振幅変調された分極により生じた光は入射光を搬送波とし、それから周波数が $\pm\Omega$ だけずれた側帯波をもつ光として観測される。

ナトリウムの原子ビームを単一モードの強いレーザーで共鳴励起し蛍光スペクトルを観測すると、これらに対応する3本のピークが現われる⁹⁾。光シュタルク効果で分裂した側帯波が光強度の増加とともにその間隔が広がる様子がみられる。光シュタルク分裂は3準位系の飽和吸収分光でも観測できる¹⁰⁻¹²⁾。図4はネオン原子の3準位系 (1s-2p₁-2s₂) で得られた結果で、2p₄ 準位が二つに分裂していることを示している¹³⁾。

上の方法では分裂したピークの間隔からラビ周波数が求まるから、光電場の値が測定されれば、遷移双極子モーメントや遷移確率を算出することができる。

3. 4 波 混 合

高次の光散乱過程として、(1) 2個の光子を吸収し、2個の光子を放出する、(2) 3個の光子を吸収し、1個の光子を放出する過程がある。二つの過程に対応した過程で、レーザー光を非線形媒質に入射し、新たな光

を発生させる過程を4波混合と呼んでいる^{14,15)}。

気体に対しては4波混合の実験が多くなされているが、発生光のスペクトルで高分解能分光や、発生光をコヒーレントな分光用光源として用いている。これらについて以下に紹介する。

3.1 4波混合による分光

図5に分光測定に用いた代表的な実験装置を示す¹⁶⁾。強いレーザー1の光を二つのビーム E_1, E_2 に分け、進行方向を互いに正反対にして、吸収セル (ナトリウム原子気体を含む) 内で正確に重ね合わせる。レーザー2からの光 (E_3) をスペクトル計測用として、わずかに角度をつけて、吸収セルに入射する。このような配置において、レーザー光 (E_1, E_2) をポンプ光、レーザー光 E_3 をプローブ光と呼んでいる。また、二つの光の周波数が「同一」の場合を縮退4波混合といい、「わずかに異なる」場合を近縮退4波混合と呼んでいる。

図5の実験系では、4波混合によって発生する光の性質は素過程におけるエネルギーと運動量の保存則によって決まっている。つまり、 $\omega_{p1} + \omega_{p2} = \omega_{s3} + \omega_{s4}$, $k_{p1} + k_{p2} = k_{s1} + k_{s2}$ 。ここで $p1, p2$ はポンプ光, $s1, s2$ はプローブ光と発生光 (信号) を示し、 ω は周波数, k は波動ベクトルを意味している。したがって上図における発生光はプローブ光と同じ周波数で、逆向きの進行方向をもっている。波動関数で見ると、発生光の空間部分 (または時間部分) の位相はプローブ光の位相と符号が反転しているの、発生光をしばしば位相共役波と呼んでいる。

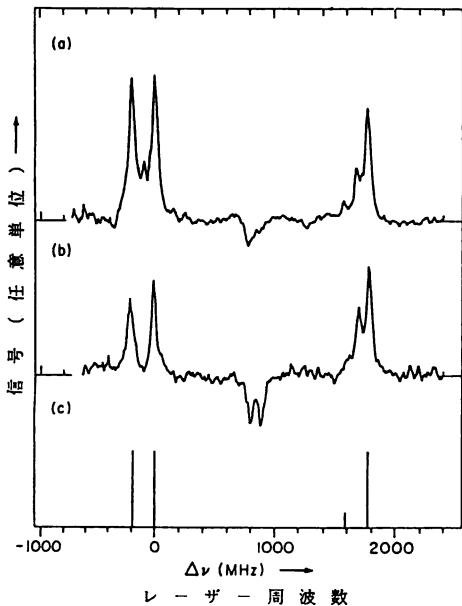


図3 測定された飽和吸収スペクトル

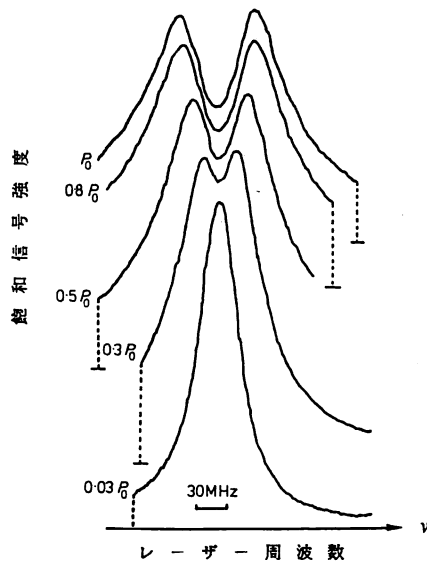


図4 ネオン原子の3準位系における飽和吸収スペクトル

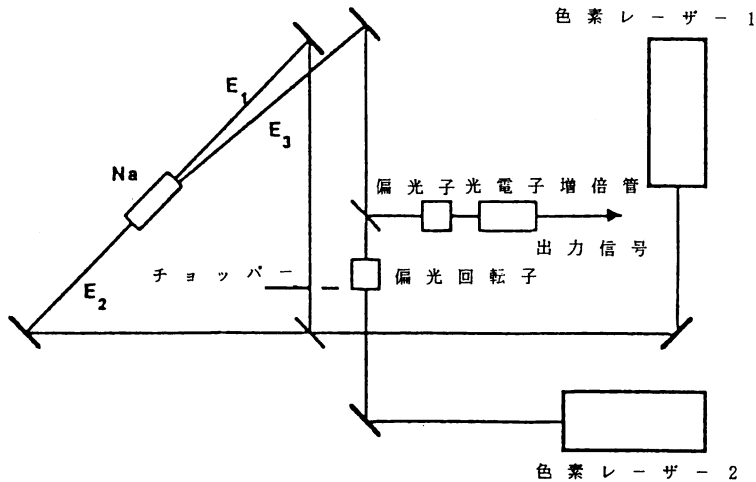


図5 4波混合の実験に用いた装置

位相共役波の検出はプローブ光の光路内に入れた鏡で取り出すことにより行なう。図6はプローブ光の周波数を掃引して得られた位相共役波のスペクトルである。波動ベクトルの保存則からドップラーシフトが相殺されるので、ドプラー幅(〜800 MHz)のないスペクトル線が測定される。図6(上)はポンプ光とプローブ光の偏光が垂直、図6(下)は平行の配置で測定した。ポンプ光は原子の中心周波数(ω_0)から51 MHz ($\omega_p - \omega_0$)ずらしてあるので、観測されるピークは周波数 $\omega_{s1} = \omega_p$ (プローブ光とポンプ光の周波数が一致する場合)と、 $\omega_{s1} = \omega_0$ (プローブ光が原子単位に共鳴)の2か所に現われる。

この共鳴スペクトルの線幅から、上・下単位の寿命と単位間の位相記憶時間が測定できる。なお、図6(上) $\omega = \omega_p$ のピークにみられるくぼみは基底状態の原子整列(原子の方位が整っていること)、と偏極(原子が特定の磁気量子単位にあること)していることが原因とされている。

3.2 4波混合における光シュタルク効果

ポンプ光強度を上げると、位相共役波のスペクトルは光シュタルク効果による変形をうける。ネオン原子について位相共役波のスペクトルを測定すると¹⁷⁾、光シュタルク効果による「周波数シフト」が観測できた。実験結果では0.5 W 色素レーザーを用いて、80 MHz 程度のシフトが見られた。

4波混合を用いた分光法は対象として3準位系に適用できて、理論的に調べられている¹⁸⁾。二つの遷移で構成されているから、一方の遷移にポンプ光、他の遷移にそれと異なる波長のプローブ光を共鳴させる。こうすると、ポンプ光に共鳴しない遷移単位についても精密な遷

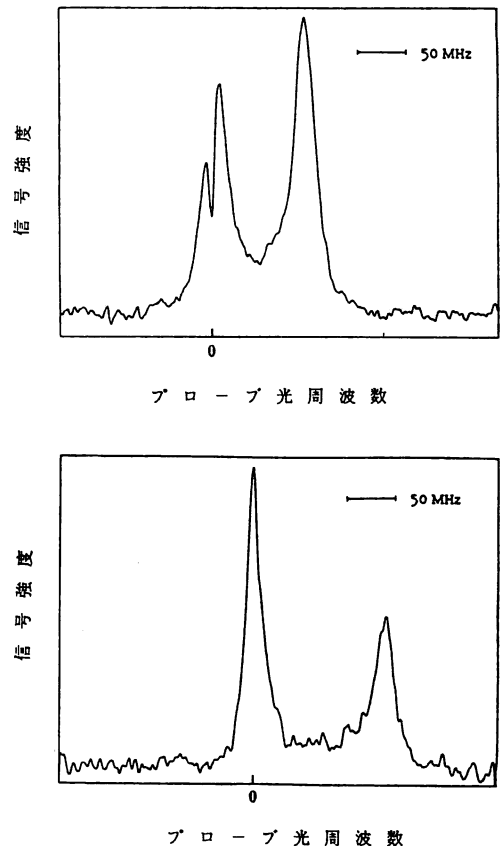


図6 位相共役波スペクトル
(上) ポンプ光とプローブ光の偏光方向が垂直のとき、(下) 二つの付光の偏光方向が平行のとき

移周波数や緩和定数を測定することができる。

以上のような超高分解能分光法を用いない場合でも、

光シュタルク効果を観測することができる。

パルス色素レーザーは連続発振レーザー光にくらべて 10^3 倍以上の強度をもつ。したがって、この光に対する原子のラビ周波数はドブラー幅より大きくなる。図7はナトリウム原子の D_2 線を窒素レーザー励起色素レーザー (ピーク値 6 kW) で励起したときの発光スペクトルである¹⁹⁾。中心は入射光、両側の光はラビ周波数 Ω' の分だけずれた側帯波である (ポンプ光が共鳴光でないため Ω から少しずれる)。4波混合の周波数に対する条件は2光子を吸収して、2光子を放出する条件、

$$\omega_p + \omega_p = (\omega_p + \Omega') + (\omega_p - \Omega')$$

となっている。

このような現象は4波混合パラメトリック増幅と呼ばれるものの一つであるが、入射光の強度によって放出光の周波数が変わるから、光強度で制御する周波数変換法に用いることができる。

3.3 多準位系の4波混合

非線形物質を多準位光に置き換え、入射光の種類を増すと4波混合の現象が多様化する^{20,21)}。このうち分光学上の技術として重要な応用は真空紫外光 (VUV, 波長 100~200 nm), と極紫外光 (XUV, 100 nm 以下) の発生である。

この場合、周波数に対する条件は $\omega_{p1} + \omega_{p2} \pm \omega_{s1} = \omega_{s2}$ ($\omega_p > \omega_s$) で、ポンプ光周波数の加算により高い光子エネルギーを得ることができる。

発生に用いられる非線形媒質は水銀、マグネシウム等

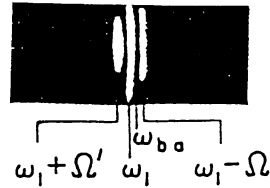


図7 4波パラメトリック増幅で発生した光のスペクトル

の金属蒸気、アルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスが主に用いられている²²⁾。

水銀蒸気を非線形媒質とした VUV 発生実験に用いた装置のブロック図を図8に示す。ポンプ光 ($\lambda_p = 280.3$ nm) で2光子励起して励起準位 6d に遷移し、そこに波長可変のプロープ光 ($\lambda = 420 \sim 670$ nm) を照射し、波長可変の VUV を発生させる。こうして、遷移 $\omega_p + \omega_p + \omega_s = \omega_{vuv}$ に対しては波長が 105~116 nm の VUV が得られ、 $\omega_p + \omega_p - \omega_s = \omega_{vuv}'$ に対しては 177~210 nm の VUV が得られる。またポンプ光に 312.8 nm の紫外光を用いて、7s 状態の2光子共鳴遷移により、114~127 nm の VUV 光を発生できた。

図8に示すように、ポンプ光とプロープ光は YAG レーザーで励起した2台の色素レーザーから得られる。ポンプ光は色素レーザー I の光を KDP で2倍に逓倍して紫外光としている。プロープ光は色素レーザー II からの光で、2色性反射鏡でポンプ光と重ね合わせる。二つの光線は無収差レンズで収束し、水銀蒸気の入った容器に

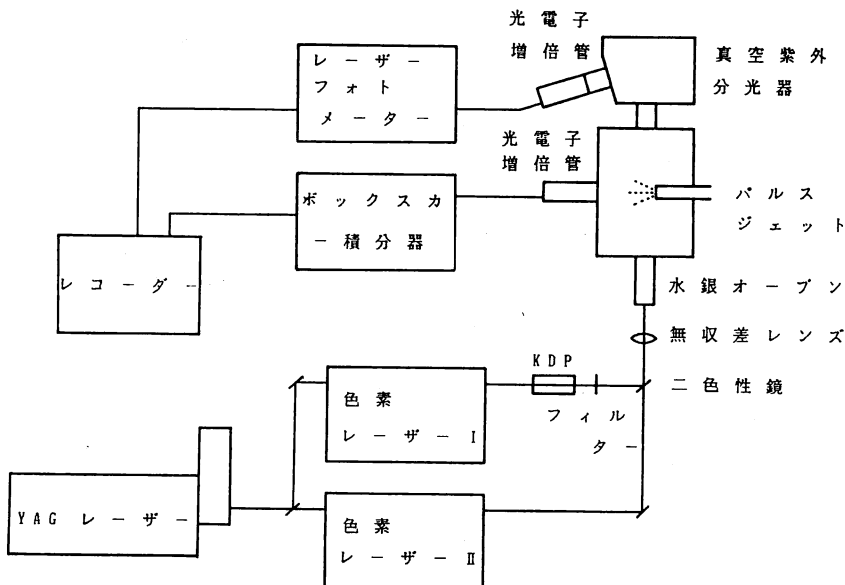


図8 VUV 発生および分光測定装置

入射する。4波混合で発生したVUV光は真空槽内の被測定物に照射したり、真空紫外用の分光器で波長測定する。図8では分子分光に用いた例で、分子(NO, CO等)をパルス・ジェットにして、その励起スペクトルを得た²³⁾。

発生光のスペクトルは非線形媒質のエネルギー準位と前に述べた波動ベクトルの合成条件に依存する。後者は位相整合つまり、入射光で誘起される分極の位相と伝播するVUV光の位相に関する条件である。二つの位相が一致していれば、発生光は強められるが、位相がずれると減少する。入射光と発生光の波長が大きく異なり、媒質の各波長における屈折率が違っているのだから限定される条件である。また、入射光をレンズで集束する場合焦点付近での光の空間位相は平面波のように一定でなく、焦点からの距離に依存して変動する。このような位相に対する条件から発生光は複雑なスペクトルをもっている^{24,25)}。

発生光の波長が104 nm以下になると発生に用いる気体を封入する容器がなくなる。VUV光を透過する素材のうち、最も短い波長の光を通すフッ化リチウム板が使用できないためである。したがって、100 nmより波長が短いXUVでは非線形媒質の気体をパルス・ジェットとして真空槽内に放出し、拡散する前にポンプ・プローブ光を入射し光を発生する。図9はクリプトン気体をジェットとし、20 kWの尖頭値をもつポンプ光で、92.3

nmのXUV光5.4 Wを得ている。このときの変換効率は 1.3×10^{-4} である²⁶⁾。

さらに短い波長のXUV光を得るには、その上の高次現象である6波混合を用いる。ネオン気体を非線形媒質とした実験で、波長60 nmのコヒーレントなXUVを発生している²⁶⁾。

以上のように2台の色素レーザーを励起光源にして、原子準位間の共鳴遷移による高い発生効率を得る方法の他に通倍による第3高調波発生等の方法がある²⁷⁾。入射光用光源として、レーザー1台ですむほかレンズによる集束に際してビームの形状を一致させるための工夫をする必要がない点に利点がある。分光用光源としては入射する基本波を色素レーザーから得て、希ガスで3倍波に通倍する。発生光スペクトルが異なるので、波長領域により有効な手段である。

4. おわりに

気体の高分解能分光の立場から、非線形光学現象の利用の基本的な例について紹介した。はじめに述べたように、気体の原子・分子の緩和時間がレーザー光との相互作用時間より短いときの「定常的」な現象である。つまり、物質の応答が光電場の振幅の時間変化に追従しているとき、周波数に関する応答関数に現われる現象が中心となっている。その中で、強い光が作用する現象では光誘起遷移に関する準位(上準位, 下準位)の波動関数

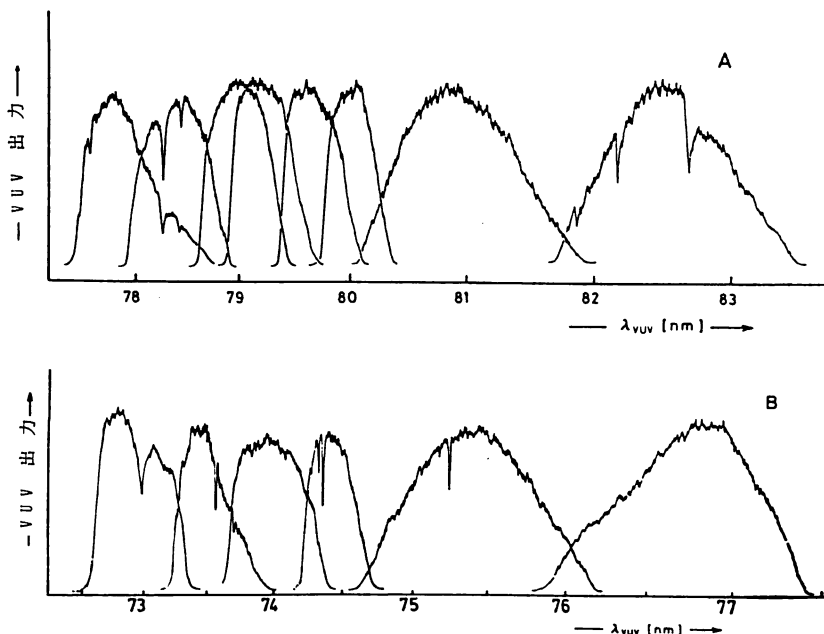


図9 クリプトン・ガスジェットにおいて発生したXUVのスペクトル

の間に一定の位相差が生じている。このことから、コヒーレント現象と呼ばれている。

分光学の分野では、このほか、定常的でない、過渡的なコヒーレント現象もよく知られている。誘起光パルス の時間幅が緩和時間より短い場合、原子・分子のコヒーレント状態の緩和に伴う興味深い現象がみられる。光章動、光エコー、自己誘導透過はその一例で、物質系の時間的応答を調べることができるが²⁸⁾、本稿では割愛させていただきます。

VUV, XUV の発生装置は、この領域の光源としては性能に比して、簡便な装置である。短波長光源を用いた原子・分子の高励起状態の研究は現状ではまだ少ないが、これらの装置の有用性が理解され利用されれば、今後分光研究の大きな発展が期待されている。

文 献

- 1) J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing and P. S. Pershan: "Interactions between light waves in a nonlinear dielectrics," *Phys. Rev.*, **127** (1962) 1918-1939.
- 2) W. E. Lamb, Jr.: "Theory of an optical maser," *Phys. Rev.*, **134** (1964) 1429-1450.
- 3) R. H. Cordover and P. A. Bonczyk: "Effects of collisions on the saturation behavior of the 6328 Å transition of Ne studied with a He-Ne laser," *Phys. Rev.*, **188** (1969) 696-700.
- 4) T. W. Hänsch, I. S. Shahin and A. L. Schawlow: "High-resolution saturation spectroscopy of the sodium D lines with a pulsed tunable dye laser," *Phys. Rev. Lett.*, **27** (1971) 707-710.
- 5) M. Tsukakoshi and K. Shimoda: "Observation of isotope shifts in three-level systems of atomic xenon," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17** (1978) 1433-1434.
- 6) K. Takagi, K. Itoh, E. Miura and S. Tanimura: "Laser Stark spectroscopy of phosphine," *J. Opt. Soc. Am. B*, **4** (1987) 1145-1157.
- 7) C. Wieman and T. W. Hänsch: "Doppler-free polarization spectroscopy," *Phys. Rev. Lett.*, **36** (1976) 1170-1173.
- 8) S. H. Autler and C. H. Townes: "Stark effect in rapidly varying fields," *Phys. Rev.*, **100** (1955) 703-722.
- 9) F. Y. Wu, R. E. Grove and S. Ezekiel: "Investigation of the spectrum of resonance fluorescence induced by a monochromatic field," *Phys. Rev. Lett.*, **35** (1975) 1426-1429.
- 10) S. Peneuille and M.-G. Schweighofer: "Conditions for the observation of the Autler-Townes effect in a two step resonance experiment," *J. Phys.*, **36** (1975) 781-786.
- 11) M. Tsukakoshi and K. Shimoda: "ac Stark effect on the saturated absorption lineshape in a partially Doppler-compensated system," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18** (1979) 419-420.
- 12) A. Schabert, R. Keil and P. E. Toschek: "Dependence of light amplitude of the dynamic Stark splitting of an optical line," *Appl. Phys.*, **6** (1975) 181-184.
- 13) C. Delsart and J.-C. Keller: "Observation of the Autler-Townes splitting in neon gas with a cascade level scheme," *J. Phys. B*, **9** (1976) 2769-2775.
- 14) R. W. Hellwarth: "Generation of time-reversed wave fronts by nonlinear refraction," *J. Opt. Soc. Am.*, **67** (1977) 1-3.
- 15) R. L. Carman, R. Y. Chiao and P. L. Kelley: "Observation of degenerate stimulated four-photon interaction and four-wave parametric amplification," *Phys. Rev. Lett.*, **17** (1966) 1281-1283.
- 16) P. R. Berman, D. G. Steel, G. Khitrova and J. Liu: "Effects of radiative decay in four-wave-mixing spectroscopy," *Phys. Rev. A*, **38** (1988) 252-262.
- 17) P. Verkerk, M. Pinard and G. Grynberg: "Backward saturation in four-wave mixing in neon," *Phys. Rev. A*, **34** (1986) 4008-4024.
- 18) M. Ducloy, F. A. M. de Olilveira and D. Bloch: "Theory of resonant Doppler-broadened backward four-wave mixing in the pump saturation regime," *Phys. Rev. A*, **32** (1985) 1614-1623.
- 19) D. J. Harter, P. Narum, M. G. Raymer and R. W. Boyd: "Four-wave parametric amplification of Rabi side bands in sodium," *Phys. Rev. Lett.*, **46** (1981) 1192-1195.
- 20) T. A. DeTemple, M. K. Gurnick and F. H. Julien: "Resonant four-wave parametric interactions," *Phys. Rev. A*, **37** (1988) 3358-3370.
- 21) M. Tsukakoshi: "Optical amplification due to parametric interaction of four waves with a four-level system," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (1982) L417-418.
- 22) C. R. Vidal: "Four-wave frequency mixing in gases," *Tunable Lasers*, ed. L. F. Mollenauer and J. G. White (Springer Verlag, Berlin, 1987) pp. 57-107.
- 23) K. Tsukiyama, T. Munakata, M. Tsukakoshi and T. Kasuya: "Fluorescence lifetimes of NO⁺Σ⁺, C⁺II and D⁺Σ⁺ studied by tunable VUV laser excitation," *Chem. Phys.*, **121** (1988) 55-62.
- 24) G. C. Bjorklund: "Effects of focusing on third-order nonlinear processes in isotropic media," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-11** (1975) 287-296.
- 25) K. Tsukiyama, M. Tsukakoshi and T. Kasuya: "Saturation and detuning effects of pump waves in VUV generation by resonant sum frequency mixing in Hg," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (1988) 1552-1553.
- 26) R. Hilbig, G. Hilber, A. Lago, B. Wolff and R. Wallenstein: "Tunable coherent VUV radiation generated by nonlinear optical frequency conversion in gases," *Comments At. Mol. Phys.*, **18** (1986) 157-180.
- 27) R. Hilbig and R. Wallenstein: "Enhanced production of tunable VUV radiation by phase-matched frequency tripling in krypton and xenon," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-17** (1981) 1566.
- 28) 松岡正浩, 塚越宏樹: "超高速非線形過渡分光と励起光コヒーレンス," *レーザー研究*, **15** (1987) 914-922.