

総 合

有機色素膜を用いた位相共役光学

藤原 裕文・中川 一夫

室蘭工業大学応用物性学科 〒050 室蘭市水元町 27-1

(1988年11月7日受理)

Phase Conjugate Optics Using Dye-Doped Films

Hirofumi FUJIWARA and Kazuo NAKAGAWA

Department of Applied Materials Science, Muroran Institute of Technology,
27-1, Mizumoto, Muroran 050

1. はじめに

レーザーの発明以後、非線形光学に関する実験が可能になり、線形光学の範ちゅうでは想像することもできなかったような現象が次々に見いだされたばかりでなく、新しい概念も生れてきた¹⁾。たとえば屈折率や吸収係数などは各物質に固有な定数であると見なされていたが、レーザー光のような強い入射光に対してそれらの値は光の強さに依存することがわかってきた。位相共役光学はこのような物質の非線形応答を利用する実時間ホログラフィである。位相共役波の発生は Zel'dovich らの高圧メタンガスによる誘導ブリュアン散乱の実験²⁾において見いだされたのが最初である。誘導散乱、3波混合、4波混合などを利用する方法³⁾があるが、それらのなかでも Hellwarth らの提案した縮退4波混合(縮退とは4光波の周波数が等しいという意味である)⁴⁾が一般的であり、また応用上最も重要と考えられる。本報告では、縮退4波混合に基づいて有機色素含有膜により位相共役波を発生させる方法、その発生機構、位相共役波の応用、位相共役波に関連のある self-diffraction などについて述べる。

図1に示すように、非線形光学物質に対向する強いポンプ光 E_1 と E_2 をさらにそれらとは異なる方向から弱いプローブ光 E_p を入射させると、第4の光波つまり位相共役波 E_c を生ずる。ポンプ光の波数ベクトルは $k_1 = -k_2$ であれば、プローブ光の方向 (k_p の向きと同じ) がどうであれ位相共役光の方向 (k_c の向きと同じ) は $k_c = -k_p$ となる。さらに位相共役波が弱いときには、

位相共役光の複素振幅 A_c は

$$A_c \propto A_1 A_2 A_p^* \quad (1)$$

となり、プローブ光の複素振幅 A_p の複素共役に比例する。 A_1, A_2 はポンプ光の複素振幅である。

体積型ホログラフィとの類似⁵⁾について述べておく。 E_p, E_1 (または E_2) をそれぞれ物体光、参照光とみなすと、この干渉縞を写真フィルムに記録すると空間変調された吸収あるいは屈折率型の格子が形成される。これに E_2 (または E_1) を照射すれば2組の格子によりブラッグ反射され物体のあった位置に位相共役像が再生される。位相共役光学が実時間あるいは dynamic ホログラフィと呼ばれるゆえんは2組の回折格子が現像の必要もなく実時間で形成されるからである。縮退4波混合による位相共役波の発生においては、これら2組の格子のほかに、ホログラフィモデルでは説明できないようなパラメトリックな現象が関与する場合もあるが、これから述べるような有機色素含有膜を用いた位相共役波の発生には2組の格子だけが関係すると考えてよい。

2. 飽和吸収と位相共役波の発生

2.1 飽和吸収

色素分子による位相共役波の発生には色素による飽和吸収が重要な働きをするので、まずこれについて述べる。図2に示すように色素のエネルギー準位を3準位で近似する。一般に色素は S_0S_1 に相当するエネルギー $\hbar\omega$ の光を強く吸収して S_1 状態に移移するので大きい値の吸収断面積 σ をもつ。 $S_1 \rightarrow T_1$ の遷移は無放射過程であり、励起された色素は T_1 状態へ移行するが、その一部

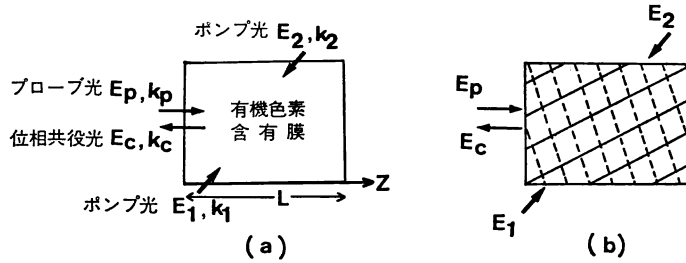


図 1 (a)縮退 4 波混合の説明. L : 相互作用長. (b) 2 組の格子による位相共役波の発生. E_p と E_1 の作る格子 (—) と E_p と E_2 の作る格子 (---)

は蛍光を放出して $S_1 \rightarrow S_0$ へもどる. T_1 状態の寿命 T が長いほど, より多くの色素は T の間 T_1 状態に留まりやがて燐光を發して S_0 状態にもどる. S_1 からの遷移のうち T_1 へ遷移する割合を三重項収率といい Q で表わす. 一定の強さの光を照射し続けるならば, 色素分子が定常状態に達するには約 T の時間を要するし, また Q が 1 に近い場合には S_0 状態にある色素分子数 (ポピュレーション) は T_1 状態に留まっている色素分子数だけ減少する. したがって入射光が強くなると色素分子による光の吸収は相対的に減少する. これを飽和吸収という⁶⁾.

入射光強度 I が低いときの吸収係数を α_0 とすると, 定常状態において飽和を考慮したときの吸収係数は

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s} \quad (2)$$

で表わされる. ここで I_s は飽和強度と呼ばれ,

$$I_s = \frac{\hbar\omega}{\sigma T Q} \quad (3)$$

で与えられる. $\sigma T Q$ の値が大きいほど, 低い入射光強度でも吸収の飽和は起きやすくなる. 光の吸収を利用して位相共役波を発生させる場合では, I_s はどれだけ低い光入力パワーで位相共役波を発生させることができるか

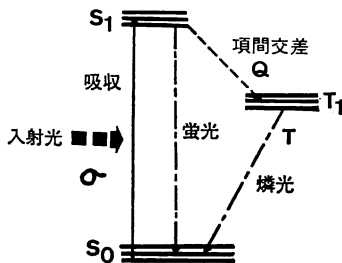


図 2 有機色素の 3 エネルギー準位モデル. S_0 : 一重項基底状態, S_1 : 一重項第一励起状態, T_1 : 三重項基底励起状態, σ : 吸収断面積, Q : 三重項収率, T : T_1 状態の寿命

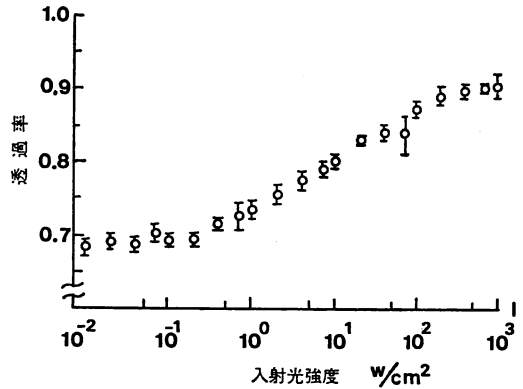


図 3 エオシン含有ゼラチン膜における波長 515 nm の透過率の入射光強度依存. $I_s = 0.6 \text{ W/cm}^2$

という目安⁷⁾を与える. 図 3 にエオシン Y 含有ゼラチン膜に 515 nm のアルゴンレーザー光を照射したときのその波長での透過率の入射光強度依存性を示す^{8,9)}. 入射光強度が低いときには透過率は一定であるが, 高くなるにつれて透過率は増加しやがて飽和する. フルオレセインやエリトリン B などの色素もエオシン Y と似た傾向を示す.

2.2 飽和吸収による位相共役波の発生

図 1 と 2 を参照して有機色素による飽和吸収に基づいた位相共役波の発生を考えてみる. 色素含有膜中では光強度分布は周期的であるので, 光強度の高い場所では光強度の低い場所に比べて S_0 状態にある色素分子のポピュレーションは相対的に少ない. すなわち空間周期の異なる 2 組のポピュレーション格子が形成されるので, それぞれの格子により E_1, E_2 光はブラッグ反射されて位相共役波を生じる. E_1, E_2 光はまたこのように読出し光として働くので, E_1 と E_2 光を遮断すると即時に位相共役波は消滅するが, E_p 光を遮断すればポンプ光強度に依存するが約 T の時定数をもって減衰する⁹⁻¹¹⁾.

飽和吸収を示す等方的非線形物質中におけるプローブ

光と位相共役光との結合方程式⁷⁾は次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial A_c}{\partial z} &= \alpha A_c - \kappa A_p^* \\ \frac{\partial A_p^*}{\partial z} &= -\alpha A_p^* + \kappa A_c \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

ここで、 α や κ はそれぞれ強い光が存在するときの弱い光に対する吸収係数とポンプ光を介してのプロープ光と位相共役光の結合係数である。対向する二つのポンプ光強度が等しく (I_p とする) また定常状態においては、

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \alpha_0 \frac{1+2I_p/I_s}{(1+4I_p/I_s)^{3/2}} \\ \kappa &= \alpha_0 \frac{2I_p/I_s}{(1+4I_p/I_s)^{3/2}} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

である⁷⁾。 α や κ が時間変化する場合については 3.2.1 項で述べる。 $z=0$ におけるプロープ光に対する位相共役光の強度比 R (これを反射率または発生効率という) は

$$R = \frac{|A_c^*(0)|^2}{|A_p(0)|^2} = \left| \frac{\kappa \sinh(\omega L)}{\omega \cosh(\omega L) + \alpha \sinh(\omega L)} \right|^2 \quad (6)$$

であり、 $\omega = (\alpha^2 - \kappa^2)^{1/2}$ である。任意の $\alpha_0 L$ に対し最大の R を与えるポンプ光強度が存在する。 $\alpha_0 L = 1 \sim 2$ では $I_p \approx I_s$ において R は最大となる。また $\alpha_0 L$ とともに R の最大値は増大し 1 に近づく。とくに $\alpha_0 L \ll 1$ で $I_p \ll I_s$ のときには反射率 R は

$$R = 4(\alpha_0 L)^2 (I_p/I_s)^2 \quad (7)$$

となり、色素濃度やポンプ光強度などの 2 乗に比例する。

(4) 式の導出において、ポンプ光の色素分子による吸収やポンプ光のプロープ光と位相共役光へのエネルギーの流れを無視している。われわれの用いた試料では前者に比べて後者の影響は少ない。Gruneisen ら¹²⁾ はポン

プ光の吸収を考慮して定常状態での R とポンプ光強度の関係の数値計算で求め、低ポンプ光強度側 ($I_p < I_s$) では $\alpha_0 L$ が大きくなるにつれてポンプ光の吸収により反射率は大きく減少することを示した。

エオシン含有ゼラチン膜についての反射率 R とポンプ光強度や色素濃度との関係を図 4(a) と (b) に示す^{8,13,14)}。 R は $I_p \approx I_s (= 0.6 \text{ W/cm}^2)$ で最大となり I_s の両側で減少している (図 4(a))。この理由は、図 3 において説明したように、 I_s の両側では単位ポンプ光強度当りの吸収係数の変化率が小さいため位相共役波の発生効率が減少するからである。反射率は色素濃度とともに増大しやがて減少する (図 4(b))。色素濃度が高くなりすぎると、位相共役光やポンプ光の吸収のほかに二つのポンプ光強度が色素膜中で等しくないことなどが原因で R は逆に減少する。位相共役波を効率よく発生させるには最適な色素濃度があることを意味する。これらの実験結果と計算結果¹²⁾ は同じ傾向を示している。色素濃度が低い場合には (7) 式から予想されたように R は実験的にも色素濃度の 2 乗に比例することがわかる。

3. 有機色素含有膜による位相共役波の発生と発生機構

3.1 位相共役波の発生法

アルゴンイオンレーザー光に強い吸収を示す色素 (エオシン Y, エリトロシン B, フルオレセイン, メチルレッドなど) を透明な固溶体マトリックス (ゼラチン, PVA, PMMA など) にドープした薄膜を位相共役鏡として使い、位相共役波を発生させる方法について述べる^{8,15)}。試料の膜厚は $L = 50 \sim 100 \mu\text{m}$ で $\alpha_0 L = 1 \sim 2$ である。

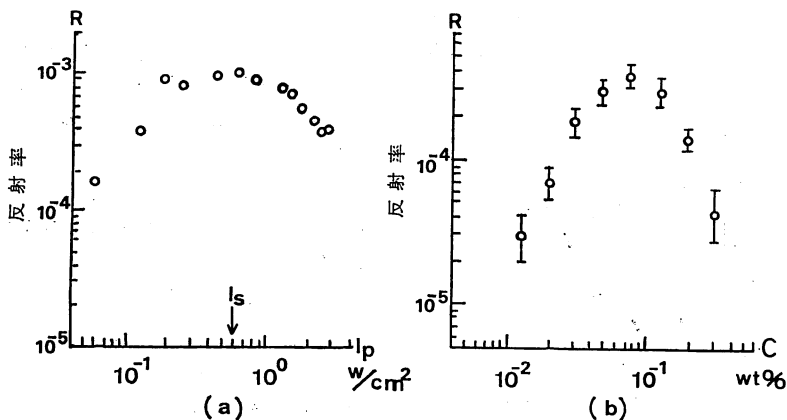


図 4 エオシン含有ゼラチン膜における反射率 R の (a) ポンプ光強度依存 ($\alpha_0 L = 0.25$) と (b) 色素濃度依存 ($I_p = 0.1 \text{ W/cm}^2$, $\alpha_0 L = 6.5 \text{ C [wt\%]}$)

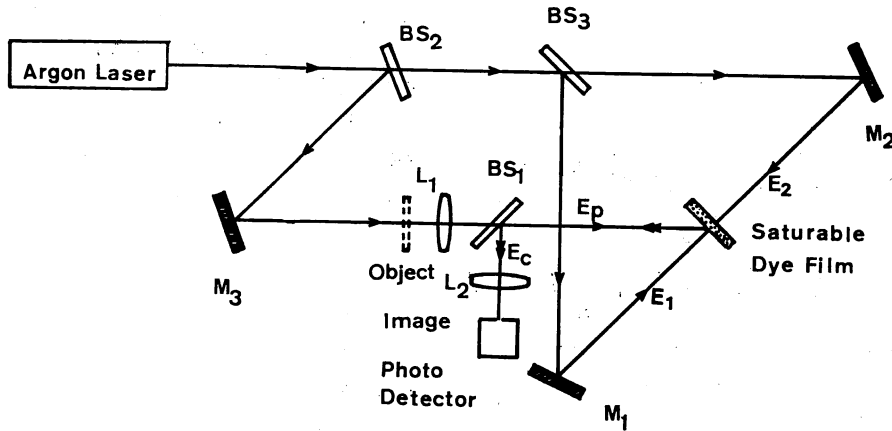


図 5 縮退 4 波混合による位相共役波発生の実験配置例. BS₁~BS₃: ビームスプリッター, M₁~M₃: 反射鏡, L₁, L₂: レンズ

位相共役波を発生させるための実験装置の例を図 5 に示す。レーザー光の出力は 1~2 W である。位相共役波の発生効率を高めるため、試料面上での対向する二つのポンプ光強度を等しくし、3 入力光束の試料面までの光路差を可干渉距離以内に保ち、さらにプローブ光がポンプ光の照射断面積内に入るようにレンズ L₁ を用いて少しデフォーカスするなどの対策を講じるのがよい。位相共役像を観察するためレンズ L₂ を BS₁ に関して L₁ とは対称の位置におく。また試料から発する蛍光や燐光を除去するため干渉フィルターを使う。

3.2 有機色素含有膜における位相共役波の発生機構

3.2.1 飽和吸収成分

簡単のため 3 入力光は紙面に垂直な直線偏光とする (図 5 参照)。膜内にはポンプ光とプローブ光の作る干渉縞と同じ空間周期をもつポピュレーション格子が形成される。これにより位相共役波が発生するとすれば、プローブ光を遮断すると T₁ 状態の寿命 T 程度の時間の経過後には位相共役波は消滅する。これを飽和吸収成分と呼ぶことにする。燐光寿命がほぼ一桁ずつ異なるキサンテン系色素含有ゼラチン膜 ($\alpha_0 L \approx 2.1$) について、位相共役波の最大反射率、燐光寿命、三重項収率¹⁶⁾、飽和強度等の比較を表 1 に示す。プローブ光を断続したときの各色素膜での位相共役波の過渡的時定数は各色素膜の燐光寿命にほぼ等しくなるが、ポンプ光強度を増すと時定数は減少することがわかった¹¹⁾。これらのことから飽和吸収成分は主にポピュレーション格子によるものと考えてよい。キサンテン系色素において発色団に近い置換原子は遠い置換原子に比べて三重項収率 Q への影響が大きく、また重原子で置換された色素分子ほど三重項収率は高くなる¹⁶⁾。エオシン Y やエリトロシン B の位相共役

表 1 キサンテン系色素含有ゼラチン膜における位相共役波発生に関するパラメーターの比較

	フルオレセイン	エオシン Y	エリトロシン B
最大吸収波長 (μm)	0.49	0.52	0.53
三重項収率 (エタプール)	0.02	0.33	0.83
燐光寿命 T (ms)	55	5.3	0.82
飽和強度 I _s (W/cm ²)	3.0	0.6	2.2
最大発生効率 R ($\times 10^{-3}$)	2.0	3.0	3.5

$\alpha_0 L \approx 2.1$ の試料について測定、Q の値は文献 16) より転載

波の発生効率がフルオレセインより高いのはこの重原子置換効果によるものと考えている。

色素分子の横緩和時間や試料を光波が通過する時間等に比べて長い時間での光波の挙動に着目する限り、瞬間ごとに (4) 式は成り立つと考えてよいので、 α や κ は時間の関数となる。ポピュレーションに関する速度方程式から Fujiwara ら¹¹⁾ は強度一定のポンプ光とプローブ光を同時に試料に入射させたときの α や κ の時間変化を計算した。その結果を図 6 (a), (b) に示す。初期においては α はその定常値より大きく、また κ はポンプ光強度が高いときにはその定常値より大きくなる。しかし約 T 時間経過すると α や κ は (5) 式で与えられる定常値に達することがわかる。この場合の位相共役波の反射率は、高いポンプ光強度に対しては κ の影響を強く受け一般に定常値よりも高くなりまた立上りも速くなる。

図 7 にエオシン Y 含有ゼラチン膜での位相共役波の過渡的波形を示す¹¹⁾。適当な色素濃度では予想どおり過渡的ピークや速い立上りが現われる (プローブ光を遮断したときの位相共役波の減衰は 5 ms である)。色素濃度が大

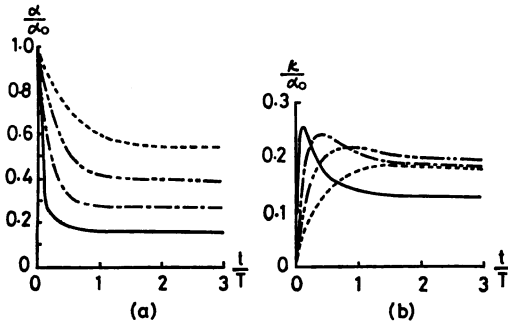


図6 強度一定のポンプ光とプローブ光を同時に入射させたときの(a) α と(b) κ の過渡特性. $I_p/I_s=3$ (—), 1 (---), 0.5 (----), 0.25 (-----)

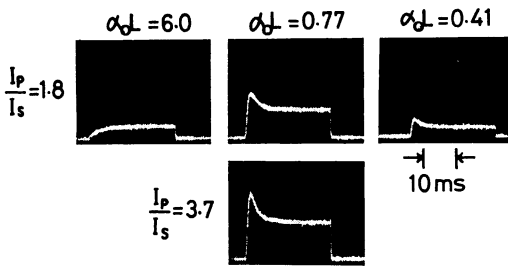


図7 強度一定のポンプ光とプローブ光を同時にエオシンY含有ゼラチン膜に入射させたときの位相共役光の過渡的波形

きすぎると、ポンプ光の吸収やポンプ光強度のアンバランスのため位相共役波形には過渡的ピークが現われなくなる。

3.2.2 ホログラフィ成分

3入力光を数秒間程度照射したのち、プローブ光あるいはどちらか一方のポンプ光を遮断する場合を取り上げる。このときは少なくとも他のポンプ光は読み出し光とし

て働くので、飽和吸収成分はミリ秒のオーダーで消滅することについてはすでに述べたが、位相共役波の一部はその後ゆっくり減衰する場合もある¹⁷⁾。その例を図8に示す¹⁸⁾。メチルレッド含有ゼラチン膜ではプローブ光を切るとミリ秒のオーダーで減衰する(図8(b))。しかし図8(a)に示すように、プローブ光を遮断しているにもかかわらずミリ秒の減衰の後にメチルレッド含有PMMA膜ではゆっくりと減衰する位相共役波を発生していることがわかる。これは二つのポンプ光とプローブ光の作る干渉縞の強度分布のために色素膜内に周期的に非可逆な光化学変化を生じた結果、吸収あるいは屈折率変化型の格子が形成されるからである。これをホログラフィ成分と呼ぶことにする。

ホログラフィ成分は蓄積効果があるので光照射とともに緩やかに成長するが、その成長速度は照射強度とともに増加した干渉縞のコントラストに依存する。この節の冒頭で「3入力光を数秒間程度照射したのち」と述べたのはこの理由からである。図8に示したように同種の色素でもマトリックスが異なれば位相共役波の発生の仕方に差異を生ずるが、この原因は明らかではない¹⁸⁾。

エリトリンBをPVA(溶媒はDMSO)にドーブした膜では、ともに1%以上の飽和吸収成分とホログラフィ成分の反射率を得ている¹⁹⁾。われわれの経験では、この組合せの試料は最も効率よく位相共役波を発生するし、耐光性にも優れている。

3.2.3 配向成分

有機色素分子の分極率は一般的に異方性をもつので、マトリックス中において分子が動くことができるならば、光電場により分子はその偏光方向に配向する。ポンプ光とプローブ光が互いに直交偏光している場合には、

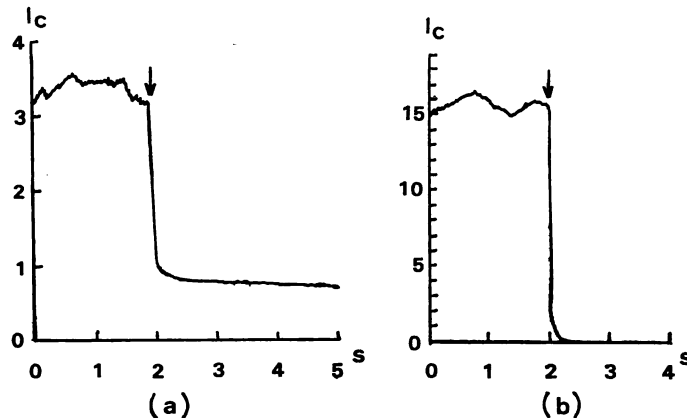


図8 プローブ光のみを遮断したときの位相共役光の過渡的波形。(a)メチルレッド含有PMMA膜と(b)メチルレッド含有ゼラチン膜

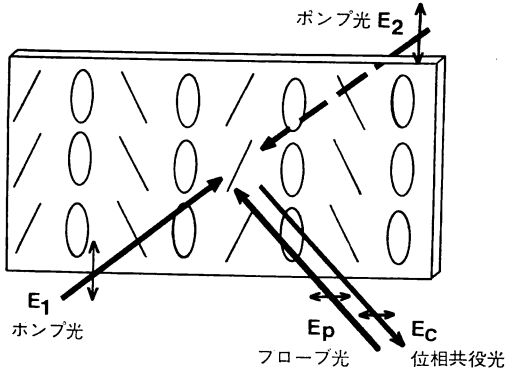


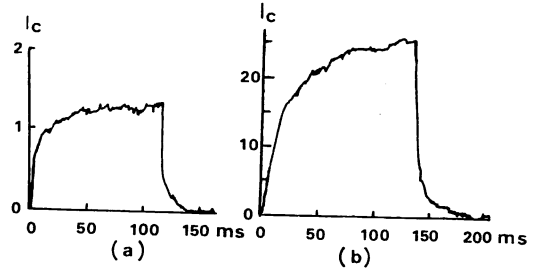
図9 互いに直交偏光したポンプ光とプローブ光の作る偏光状態の空間的周期変化と分子の周期的配向による位相共役波発生の説明

膜中では光強度分布は一定であるため干渉縞は形成されないが、偏光状態は干渉縞と同じ周期をもつ。たとえば、互いに直交偏光しているポンプ光 E_2 とプローブ光 E_p により、図9に示すような偏光分布を生じる。したがって直線偏光の場所では相対的に多くの色素分子が配向するが、だ円偏光の場所では配向する分子は少ない。色素含有膜中では光照射する前には巨視的に等方分布していたにもかかわらず、光照射後では周期的な異方性(複屈折または二色性)を示す格子が形成される。

これをポンプ光 E_1 で読み出すと、互いに平行な直線偏光が作る干渉縞の周期に比べて、図中の縦と横方向の分極成分はそれぞれ2倍の周期と同一の周期をもつので、横の分極成分による光のみがブラッグ反射される。こうして生ずる位相共役波を配向成分と呼ぶことにする。配向成分の偏光方向はポンプ光ではなくプローブ光の偏光方向と同じである。

ポンプ光とプローブ光の偏光方向が同じ場合には、光強度分布に対応して配向分子数が周期的となるので、これらの格子により他方のポンプ光はブラッグ反射をうける。発生する位相共役波の偏光方向はプローブ光と同じである。

メチルレッド含有 PMMA 膜を用いた場合の実験結果を図10(a), (b)に示す²⁰⁾。ポンプ光とプローブ光の偏光が平行と直交する場合の位相共役波はともに二つの立上りと立下りの時定数をもつ(図10(c)参照)。(a)の大きい時定数と(b)の小さい時定数の値はよく一致している。これらは分子配向に基づく時定数であり、立上りと立下りの時定数が異なるのは、おのおの場合に分子の配向と緩和の仕方が異なるからであろう。(a)の小さい時定数は飽和吸収成分であり、(b)の大きい時定数



		平行偏光		直交偏光	
時定数	立ち上がり ms	4.3	3.3	3.0	1.30
	立ち下がり ms	3.6	9.4	9.0	4.8
発生機構		吸収	配向	配向	

(c)

図10 プローブ光を断続したときのメチルレッド含有 PMMA 膜による位相共役波の過渡特性。(a)ポンプ光とプローブ光が平行偏光の場合、(b)ポンプ光とプローブ光が直交偏光の場合、(c)偏光状態の違いによる位相共役波の時定数の比較。直交偏光の場合の位相共役波の出力は平行偏光の場合のおよそ20倍である。

表2 ポンプ光とプローブ光の偏光方向が平行と直交する場合のいくつかの色素含有膜における反射率Rの測定値

偏光	マトリックス	メチルレッド	エオシンY	エリトロシンB
平行	PMMA	6.7×10 ⁻⁵ d 7.9×10 ⁻⁶ h	—	—
	PVA (DMSO)	3.9×10 ⁻⁴ d 無	1.0×10 ⁻² d 1.6×10 ⁻² h	1.1×10 ⁻² d 4.7×10 ⁻³ h
	ゼラチン	3.7×10 ⁻⁴ d 無	2.9×10 ⁻³ d 1.2×10 ⁻³ h	2.7×10 ⁻³ d 3.6×10 ⁻⁴ h
直交	PMMA	1.1×10 ⁻³ o 無	—	—
	PVA (DMSO)	8.2×10 ⁻⁵ o 無	2.0×10 ⁻⁴ o 2.7×10 ⁻⁴ h	2.2×10 ⁻⁴ o 1.4×10 ⁻⁴ h
	ゼラチン	6.4×10 ⁻⁴ o 3.5×10 ⁻⁵ h	5.6×10 ⁻⁵ o 7.7×10 ⁻⁶ h	1.7×10 ⁻⁴ o 3.1×10 ⁻⁵ h

d=飽和吸収成分, h=ホログラフィ成分(直交偏光の場合には時定数の大きい成分をhとした), o=配向成分。ただし $I_p=1 \text{ W/cm}^2$ とし、プローブ光のみを遮断してRを測定した。

は不明である。

表2にわれわれの作製した代表的試料についての位相

共役波の反射率 R の測定値を示す。ただし記載した数値は試料によっては必ずしも最適な αL ではない。メチルレッド含有 PMMA 膜では、直交偏光の場合にはホログラフィ成分 h はゼロであるが配向成分は平行偏光の位相共役波の約 20 倍の反射率をもつ。Rondelez ら²¹⁾ はメチルレッドについて分子配向の影響を避けるため低い強度の円偏光を用いた二光束ホログラフィの実験において光異性化に起因する回折光を観察した。われわれの実験結果にも光異性の効果が関与していると考えている。さらに Kramer ら²²⁾ はホウ酸ガラスにフルオレセインをドーパした試料を用いて、三重項-三重項遷移が位相共役波の発生に影響することを述べている。

4. 有機色素含有膜の位相共役光学への応用例

4.1 実時間位相共役干渉法

位相共役光学を干渉法に応用する試みの多くは干渉計の構成要素である反射鏡の代わりに位相共役鏡を用いるものである²³⁾。異なる時間における共役波面同士の干渉すなわち実時間干渉を行なうには、必ず波面を記録する素子を必要とする。すでに述べたように多くの有機色素含有膜は、写真乾板ほどの感度は得られないが記録機能をもちかつ位相共役鏡となりうる(表 2 参照)。ここでは Nakagawa ら¹⁹⁾ の行なった実時間位相共役干渉法について述べる。

物体 O_1 をプローブ光の光路に置く(図 5 参照)。第一段階では、 O_1 を通過したプローブ光 $E_p(\infty O_1)$ とポンプ光 E_1 を干渉させ、その干渉縞をホログラムとして位相共役鏡に記録する。次に O_1 が何らかの変化をして O_2 になるとしよう。位相共役鏡は動かさないようにし

ておく。第二段階では、プローブ光 (∞O_2) と対向する二つのポンプ光 E_1 と E_2 を同時に位相共役鏡に入射させる。こうすることにより飽和吸収成分 (∞O_2^*) と第一段階で記録したホログラフィ成分 (∞O_1^*) が同時に発生し、像面では $|O_1^* + O_2^*|^2$ の干渉縞を得る。2 種類の位相共役波の発生効率を等しくすることにより鮮明な干渉縞を得ることができる。

図 11 にエリトロシン B 含有 PVA 膜を用いて行なった位相共役干渉の実験例を示す。水の入ったガラスセルにヒーターを入れたものを位相物体とした。電流を流す前の物体をホログラムとして記録した。その再生像 (∞O_1^*) を (a) に示す。通電中および電流を遮断後の位相共役干渉を (b), (c) に示す。干渉縞はヒーターに通電する前の位相を基準としヒーターの熱により水中の屈折率が時間変化する様子を表わしている。エリトロシン B 含有 PVA 膜では第一段階のホログラフィ成分の記録時間の調整により容易にホログラフィ成分と飽和吸収成分の強度比を等しくすることができる。

4.2 導波構造による位相共役波の発生

光導波路は、導波層を屈折率の低い媒質で囲むことにより光波を全反射させながら導波層内に閉じ込めて伝播させるものである。光導波路においては、一般に(1)光閉じ込め効果により光強度が高くなる、(2)モード分散を利用して位相整合がとれる、(3)相互作用が長くとれる、など非線形光学現象を生じさせるのに有利である。

これまでに薄膜光導波路で位相共役波を発生させる若干の試みがあったが、メガワット/cm² オーダーの出力をもつパルスレーザーが使われている²⁴⁾。ここでは Miyanaga ら²⁵⁾ により行なわれた 1 W/cm² 程度の連続

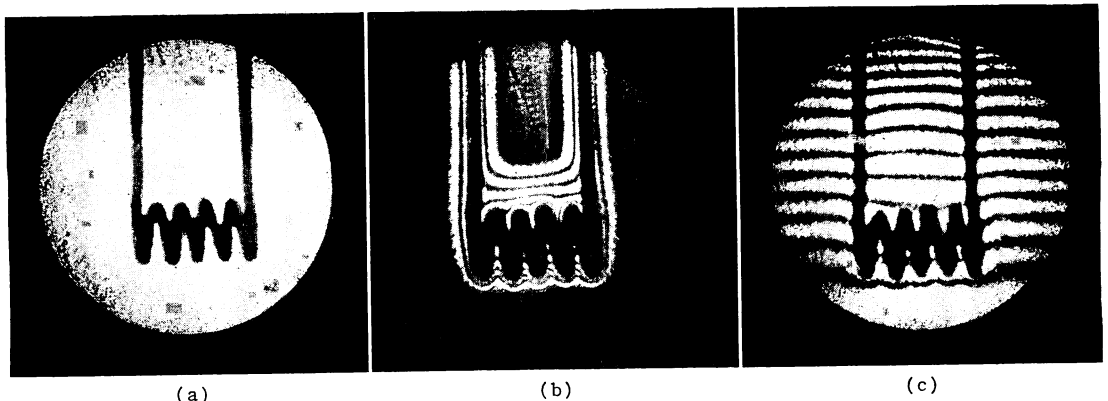


図 11 水の入ったガラスセル中のヒーターに通電したときの屈折率変化を位相共役干渉法により観察した例。(a)通電前の位相共役像、(b)通電後 2 秒経過したときの位相共役干渉像、(c)通電停止後 20 秒経過したときの位相共役干渉像。エリトロシン B 含有 PVA 膜を位相共役鏡として使用

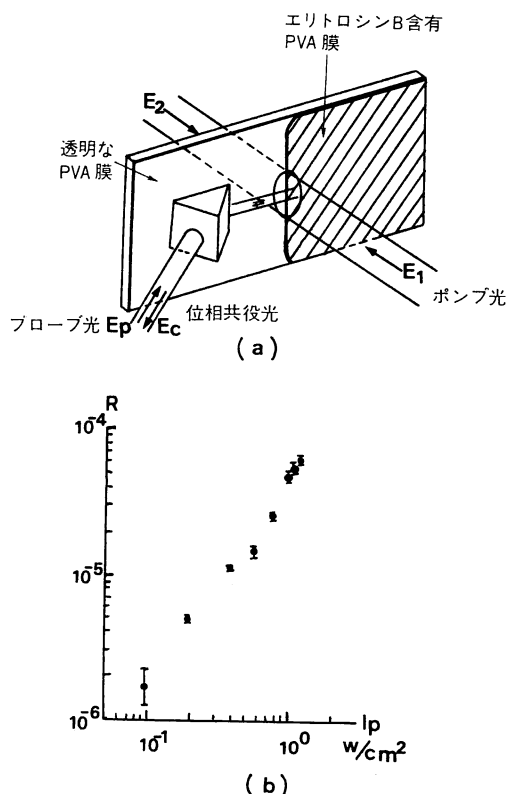


図 12 (a) エリトロシン B 含有 PVA 膜 ($\alpha=0.012 \mu\text{m}^{-1}$, 膜厚 $=80 \mu\text{m}$) と PVA 膜 (透明で膜厚 $=80 \mu\text{m}$) をガラス基板上に接合させた光導波路接合部は位相共役鏡として働く, (b) 位相共役導波光の反射率 R のポンプ光パワー I_p 依存. ただしポンプ光とプローブ光の強度比を 5 : 1 とした.

発振するアルゴンイオンレーザーを用いて有機色素導波路内で位相共役波を発生させる方法について述べる.

導波路の構造を図 12(a) に示す. 透明な PVA 膜側は導波層であり, それとエリトロシン B 含有 PVA 膜との接合部は相互作用領域である. 対向するポンプ光 E_1 と E_2 を接合部に外部から垂直に照射し, プローブ光 E_p をプリズム結合により導波層へ導き, 接合部において位相共役波を発生させる. 発生した位相共役波は導波層を通りプリズム結合により外部へ取り出される. ただし 3 入力光は同じ偏光方向とし, プローブ光は TE 導波モードである.

この実験においても飽和吸収成分とホログラフィ成分の 2 種類の位相共役波が現われた. 3 入力光のいずれかを切ると, 前者は消滅するが後者は弱いけれども存続した. プローブ光に対応する導波モード条件からずらすことにより全ての位相共役波が消滅したことから, 観察さ

れた光波は蛍光や燐光ではないことを確認した. ポンプ光強度 I_p を変化させたときの導波位相共役波の反射率 R の測定結果を図 12(b) に示す. ここでプリズム結合素子から出射した飽和吸収成分のパワーとプリズム結合素子に入射させるプローブ光の全パワーの比で R を定義した. プリズム結合効率が 0.15 であることを考慮すると, 導波路内部での発生効率はさらに高くなる. エリトロシン B の飽和強度は $I_s \sim 2 \text{ W/cm}^2$ であるので, ポンプ光強度を高くするとさらに反射率は増すと考えられる. この実験は連続発振するレーザーを用いて光導波路内で位相共役波を発生させた最初の報告であり, 最適条件での実験ではないので位相共役波の発生効率の向上が期待される.

4.3 その他の応用

位相共役鏡の直接的応用として, 位相共役光はプローブ光に逆行することからコーナーキューブの代用が考えられる. 図 4(a) で説明したように, ポンプ光強度が飽和強度を越えると位相共役波の反射率が減少することを利用すれば, プローブ光中に置いた入力画像の輪郭を強調させることができる.

ここでは位相共役波と関連の深い別の応用例を述べる. BaTiO₃ 単結晶などの光誘起屈折率効果を示す物質では, 2 光束干渉による周期的強度分布に対して 1/4 周期ずれた屈折率変化型の格子が形成される. これを利用すれば, 位相共役波の反射率を高めることができるだけでなく, 2 光束照射の一方の光波を増幅させることもできる²⁶⁾. 後者は self-diffraction, self-oscillation, enhanced two-wave mixing などと呼ばれる.

光 Kerr 効果を示す物質においても, この self-diffraction の可能性が指摘された²⁷⁾. 一方の光束の周波数を非線形物質の応答時間の逆数だけずらしておくと, 物質中に形成される屈折率変化型格子は正弦波状の干渉縞とはずれるので, 2 光波結合の結果一方の光波が増幅される. この現象はまた以下のように解釈することもできる. 非線形物質中のある一点に着目すると, そこでの屈折率はその物質の応答時間の逆数の周波数で変化するので, そこに 2 光束が入射すれば一方の光波はドップラー効果を受けて他方の光波の方向に散乱される.

ホウ酸ガラスにフルオレセインをドープした試料²²⁾や鉛-ズズ-フルオロリン酸塩にアクリジン色素をドープした試料²⁸⁾において self-diffraction による光増幅が観測された. 3. 節で述べたように有機色素含有膜においても, 色素のピークの吸収波長から若干ずれたレーザー発振波長の選択により, 低い入力パワーのレーザー光を用

いて self-diffraction による光増幅の可能性が
思われる。増幅率は小さいが興味ある問題である。

5. おわりに

われわれの行ってきた研究を中心に、有機色素含有膜による位相共役波の発生法やその発生機構などの基礎的問題と位相共役干渉法、位相共役導波光の発生、self-diffraction などの応用例について述べてきた。位相共役波の発生機構については不明な点が多い。速い応答を示す飽和吸収成分は主にポピュレーション格子に起因するが、飽和吸収理論^{7,8,10,11)}との定量的一致が得られていない点も多々ある。三重項-三重項遷移^{6,22)}や光吸収に伴う熱格子の生成²⁹⁾等の影響を考慮する必要があるし、またホログラフィ成分の生成原因、配向成分は屈折率が吸収変化型格子のどちらによるものか、光異性化の関与する問題等興味は尽きない。さらに材料面からは、低入力光パワーで高い反射率、速い応答時間、優れた安定性などの改善が望まれる。

アルゴンイオンレーザー光に対して強い吸収を示す色素を対象に述べてきたが、長波長や短波長側への研究の広がりが期待される。幸いにも色素に関するデータ集³⁰⁾が出版されているので、適当な色素の探索の参考になる。

紙数の制限による説明不足や筆者らの勉強不足の箇所もあると思われるので、詳細は文献を参照していただきたい。これまでにわれわれの研究にご協力して下さった多くの方々に感謝する。また本研究の一部は文部省科学研究費(一般研究(c))により行なわれたことを付記する。

文 献

- 1) たとえば, F. A. Hopf and G. I. Stegeman: *Applied Electrodynamics*, Vol. 2 (John-Wiley & Sons, New York, 1986).
- 2) B. Ya. Zel'dovich, N. F. Pilipetsky and V. V. Shkunov: *Principles of Phase Conjugation* (Springer-Verlag, Berlin, 1985) Chap. 4.
- 3) たとえば, Ref. 2) の Chaps. 4, 6, 8; R. A. Fisher, ed.: *Optical Phase Conjugation* (Academic Press, New York, 1983) Chaps. 2, 6, 7.
- 4) R. W. Hellwarth: "Generation of time-reversed wave fronts by nonlinear refraction," *J. Opt. Soc. Am.*, **67** (1977) 1-3.
- 5) A. Yariv: "Phase conjugate optics and real-time holography," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-14** (1978) 650-660.
- 6) M. Hercher: "An analysis of saturable absorbers," *Appl. Opt.*, **6** (1967) 947-954.
- 7) R. L. Abrams and R. C. Lind: "Degenerate four-wave mixing in saturable media," *Opt. Lett.*, **2** (1978) 94-96; **3** (1978) 205.
- 8) Y. Silberberg and I. Bar-Joseph: "Low power phase conjugation in thin films of saturable absorbers," *Opt. Commun.*, **39** (1981) 265-268.
- 9) 中川一夫, 藤原裕文: "可飽和色素による位相共役波の過渡特性(1), (2)", 第47回応物学術講演予稿集(1986) p. 84.
- 10) Y. Silberberg and I. Bar-Joseph: "Transient effects in degenerate four-wave mixing in saturable Absorbers," *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-17** (1981) 1967-1970.
- 11) H. Fujiwara and K. Nakagawa: "Transient phase conjugation by degenerate four-wave mixing in saturable dyes," *J. Opt. Soc. Am. B*, **4**(1987)121-128.
- 12) M. T. Gruneisen, A. L. Gaeta and P. W. Boyd: "Exact theory of pump-wave propagation and its effect on degenerate four-wave mixing in saturable-absorbing media," *J. Opt. Soc. Am. B*, **2** (1985) 1117-1121.
- 13) 中川一夫, 藤原裕文: "色素薄膜による位相共役波の強度反射率(2)", 第31回応物関係連合講演予稿集(1984) p. 54.
- 14) 中川一夫, 藤原裕文: "色素薄膜による位相共役波の強度反射率", 第44回応物学術講演予稿集(1983) p. 74.
- 15) 藤原裕文: "有機色素含有高分子膜による位相共役波", *高分子*, **36** (1987) 509. 藤原裕文: "色素ドープ膜を用いた非線形光学—特に位相共役波の発生について—", 第37回分析化学講演要旨集(1988) pp. 621-622.
- 16) H. E. Lessing and A. Von Jena: "Continuous picosecond spectroscopy of dyes," *Laser Handbook*, ed. M. L. Stitch, Vol. 3 (North-Holland Publ., Amsterdam, New York, Oxford, 1979) pp. 753-846.
- 17) H. Fujiwara and K. Nakagawa: "Phase conjugation in fluorescein film by degenerate four-wave mixing and holographic process," *Opt. Commun.*, **55** (1985) 386-390.
- 18) H. Fujiwara and K. Nakagawa: "Generation of phase-conjugate wave in methylred-doped PMMA and gelatin," *Opt. Commun.*, **66** (1988) 307-310.
- 19) K. Nakagawa and H. Fujiwara: "Real-time interferometry by degenerate four-wave mixing and holography in eosin film," *Proc. SPIE (14th ICO)*, (1987) 527-528; K. Nakagawa and H. Fujiwara: "Phase-conjugate interferometry using degenerate four-wave mixing and holography," *Proc. SPIE*, **954** (1989) to be published.
- 20) 中川一夫, 藤原裕文: "メチルレッド含有アクリル膜による位相共役波の発生", 第35回応物関係連合講演予稿集(1988) p. 760.
- 21) F. Rondelez, H. Hervet and W. Urbach: "A sensitive optical grating method for flash photolysis: Application to the cis-trans photochemical isomerization of azo dyes," *Chem. Phys. Lett.*, **53** (1978) 138-143.
- 22) M. A. Kramer, W. R. Tompkin and R. W. Boyd: "Non-linear-optical interactions in fluorescein-doped boric acid glass," *Phys. Rev. A*, **34** (1986) 2026-2031.
- 23) I. Bar-Joseph, A. Hardy, Y. Katzir and Y. Silberberg: "Low-power phase-conjugate interferometry," *Opt. Lett.*, **6** (1981) 414-416; J. Feinberg: "Interferometer with a self-pumped phase-conjugating mirror," *Opt. Lett.*, **8** (1983) 569-571.
- 24) C. Karaguleff, G. I. Stegeman, R. Fortenberry, R. Zanon and C. T. Seaton: "Degenerate four-wave mixing in planar CS₂ covered waveguides," *Appl. Phys. Lett.*, **46** (1985) 621-623.

- 25) S. Miyanaga, T. Yamabayashi and H. Fujiwara: "Generation of a phase-conjugate wave by degenerate four-wave mixing in an erythrosin-B-doped planar waveguide," *Opt. Lett.*, **13** (1988) 1044-1046.
- 26) R.A. Fisher, ed.: *Optical Phase Conjugation* (Academic press, New York, 1983) Chap. 11.
- 27) Y. Silberberg and I. Bar-Joseph: "Optical instabilities in a nonlinear medium," *J. Opt. Soc. Am.*, **B**, **1** (1984) 662-669.
- 28) W.R. Tompkin, R.W. Boyd, D.W. Hall and P.A. Tick: "Nonlinear-Optical properties of lead-tin fluorophosphate glass containing acridine dyes," *J. Opt. Soc. Am. B*, **4** (1987) 1030-1034.
- 29) H.J. Hoffman: "Thermally induced phase conjugation by transient real-time holography: A review," *J. Opt. Soc. Am. B*, **3** (1986) 253-272.
- 30) 大河原信, 北尾俤郎, 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, 1986).