

非線形感受率の絶対値スケール

近藤 高志・庄司 一郎・伊藤 良一

非線形感受率の値は通常、相対測定によって決定される。これはもちろん、その際に参照物質として用いられる物質の非線形感受率の信頼できる絶対値が確立していることを前提としている。ところが、現在でも新しく発表される論文で用いられている参照物質の非線形感受率の絶対値の大きさはまちまちで、多くの研究者の悩みの種となっている。本稿では、筆者らが行ってきた2次非線形光学定数の絶対値の評価の結果¹⁾をもとに、2次・3次の非線形感受率の正しい絶対値スケールと測定の際に注意すべき点についてまとめる。

1. 2次非線形光学定数の絶対値スケール

結晶材料やポールド・ポリマーなどの巨視的な2次非線形光学定数 (d 定数) の決定に際しては、もちろん参照物質の非線形光学定数の値が基準となる。また、分子レベルの超分極率 (2次・3次非線形分極率 $\beta \cdot \gamma$) も、もとをたどれば α -quartz の d_{11} の値をもとに決定されたスケールが用いられている。さらに、3次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の値も α -quartz の d_{11} との比較によってスケールアップされているのである。つまり、およそすべての非線形感受率の値の評価は、2次非線形光学定数の正確な絶対値スケールの確立なしには信頼できるものとはなりえないといえる。

2次非線形光学定数の測定はすでに30年もの間続けられてきているが、その絶対値スケールは常に議論の対象となってきた。例えば、しばしば引用される2つのハンドブックに記載されているデータの間の食い違いが信じ難いほど大きいことから、その混乱ぶりは明らかである。Singh によってまとめられたハンドブック²⁾では α -quartz の d_{11} は 0.3 pm/V とされているのに対し、Kurtz らのもの³⁾では 0.5 pm/V となっているのである。また、熔融石英の THG の $\chi^{(3)}$ の標準値が非線形屈折率測定などから導出されたものよりも3倍も大きいことも長い間未解決の問題として残されてきた。

こうした混乱の原因を探り、正確な絶対値スケールを

確立することを目的として、筆者らは多くの代表的な結晶の非線形光学定数の絶対測定を行ってきた。その結果の詳細は文献¹⁾に譲ることとして、ここでは従来の評価法やデータのまとめ方の問題点を指摘しておきたい。

- (1) 光第2高調波発生 (SHG) 法とパラメトリック蛍光 (PF) 法とで決定した d 定数は本質的には同じ値となる⁴⁾。しかしながら、PF 法では迷光の混入が排除しにくいために従来の PF 測定の多くは d 定数を過大評価していた。
- (2) SHG 法でも試料内での多重反射の効果を考慮しないと正しい値が得られない、この影響は屈折率が高い ($n > 2$) 物質でより深刻である。従来はこの効果を無視して評価が行われてきたため、高屈折率物質に関する既存のデータのほとんどは正しい値よりも大きい。
- (3) Miller の Δ が波長によらない定数であるとするのはあまり正しくない。したがって Miller 則を異なる波長での測定値を比較する際の絶対的な尺度として用いるのは危険である。

SHG 法と PF 法の差異は深刻で、上述の2つの文献間の大きな差異の原因の大部分はこの点にある。前者は SHG 法のデータをもとに、後者は PF 法のデータを基礎として編集されている。従来の PF 測定の誤りがいまだに尾を引いているのである。上述の $\chi^{(3)}$ の問題もこの点に帰着する。従来の測定では熔融石英の THG 出力を α -quartz の $\chi^{(2)}$ によるカスケード THG 出力と比較して $\chi^{(3)}$ を決定していたのだが、その際に PF 法で決定された d 値をもとにしていたのである。SHG 法による値を基準として熔融石英の $\chi^{(3)}$ を算出しておくと、他の方法で測定した値とよく一致する結果が得られる。

また、多重反射効果の影響も意外に大きく、特に屈折率の高い半導体材料などでは数十%の過大評価につながる可能性もあるので、注意が必要である。さらに、Miller 則からのずれも無視できない。材料によっては、Miller 則がよくなりつつと期待される透明領域ですら30%もの Δ 値の変化がみられるのである。

東京大学工学部物理工学科 (〒113 東京都文京区本郷 7-3-1)
E-mail: tkondo@coral.t.u-tokyo.ac.jp

表1 参照物質の非線形感受率の推奨値 (波長 1.064 μm).

α -quartz	d_{11}	3.0×10^{-13} m/V	7.2×10^{-10} esu
KDP	d_{36}	3.9×10^{-13} m/V	9.4×10^{-10} esu
メタノール	β	1.7×10^{-40} m ⁴ /V	4.1×10^{-31} esu
クロロホルム	β	1.2×10^{-40} m ⁴ /V	2.9×10^{-31} esu
溶融石英	$\chi^{(3)}$ (1.91 μm)	1.3×10^{-22} m ² /V ²	9.5×10^{-15} esu

2. 非線形感受率の評価

2.1 巨視的な非線形光学定数

巨視的な2次非線形光学定数の評価は、通常、SHG 相対測定によって行われる。多くの有機材料は比較的屈折率が小さいので上述のような多重反射効果による過大評価の危険性は低い。しかしながら、参照試料に屈折率の高い材料を使ってしまうと、逆に測定試料の d 値を過小評価してしまうことになるので注意が必要である。相対測定の参照試料としては α -quartz か KDP を使用することが望ましい。その際、参照物質の非線形光学定数の絶対値スケールとしては SHG 法で決定されたもの ($d_{11}(\alpha\text{-quartz})=0.30$ pm/V, $d_{36}(\text{KDP})=0.39$ pm/V, 基本波波長 1.064 μm) を採用すべきである。

また、THG による3次の非線形光学定数の測定では参照値として $\chi^{(3)}$ (溶融石英) = 1.3×10^{-22} m²/V² (基本波波長 1.91 μm)⁵⁾ を推奨する。縮退四光波混合やカー効果を用いた実験で相対測定を行う場合には CS₂ を参照物質として用いることが多いようだが、光源のパルス長などの実験パラメーターによってかかわってくる物理過程が異なってくることに注意を払う必要がある。

2.2 微視的な非線形分極率

分子レベルでの β 値の評価には電場誘起 SHG (EFISH) 法かハイパーレーラー散乱 (HRS) 法が用いられる。いずれも溶媒分子や適当な参照物質との相対測定が通常行われているが、ほとんどの場合、PF 法による誤ったスケールを基準として絶対値を決定しているようである。正しい値の一例をあげると、パラニトロアニリン ($p\text{NA}$) の β 値はクロロホルム溶液中で 14×10^{-30} esu, メタノール溶液中で 21×10^{-30} esu である。また、溶液での測定では溶媒-溶質相互作用の影響が大きく、このことを考慮しないと材料ごとの比較は無意味

であることを強調しておきたい。

一方、3次の非線形分極率 γ の評価を孤立分子レベルで行おうとした例はあまり多くない。凝集状態での評価では分子間相互作用の影響がきわめて大きいことに注意が必要である。

無機非線形光学材料の分野では「SHG スケール」が定着しつつあるが、有機に関してはいまだに誤った「PF スケール」が幅を利かせているようである。いくつかの参照物質の非線形感受率の正しい絶対値を表1にまとめた。これらの値の利用を推奨する。また、結果の発表に際しては、使用した参照物質とその非線形感受率の値を常に併記することが望ましい。

文 献

- 1) I. Shoji, A. Kitamoto, M. Shirane, T. Kondo and R. Ito: "Absolute scale of the second-order nonlinear optical coefficients," *Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals, and Applications* (Opt. Soc. Am., 1996) pp. 126-128. Submitted to J. Opt. Soc. Am. B.
- 2) S. Singh: "Nonlinear optical materials," *Handbook of Laser Science and Technology*, ed. M. J. Weber (CRC, Boca Raton, 1986) Vol. III, Part 1.
- 3) S. K. Kurtz, J. Jerphagnon and M. M. Choy: "Nonlinear dielectric susceptibilities," *Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, ed. K. H. Hellwege (Springer-Verlag, Berlin, 1979) Group III, 11, Chap. 6.
- 4) A. Kitamoto, T. Kondo, I. Shoji and R. Ito: "Absolute measurement of second-order nonlinear optical coefficient of LiNbO₃ by parametric processes," *Opt. Rev.*, **2** (1995) 280-284.
- 5) A. Mito, K. Hagimoto and C. Takahashi: "Determination of the third-order optical nonlinear susceptibility of fused silica using optical harmonic generation methods," *Nonlinear Opt.*, **13** (1995) 3-18.

(1996年11月6日受理)