

有機非線形光学の物理

雀部博之

光の性質には波動性と粒子性の両面があるが、電磁波としての波動性に着目して物質との相互作用を考え、光の操作を行うことを光波マニピュレーションと呼ぶことにする（これは、巻頭言に宮田清蔵教授がすでに提案している）。この光波マニピュレーションにおいては、光の電場が式(1)で記述されるように、

$$E = E_0(r) \cos[\omega t + \delta(r, t)] \quad (1)$$

波長 λ (角振動数 ω)、位相 δ ・振幅 E_0 および波面の3つを制御（操作）することが基本である。一方、光が物質に照射されたときにはこの光電場の影響で物質には式(2)に示すような分極が生じる。

$$P = \epsilon_0 [\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots] \quad (2)$$

光が平面波 $E = E_0 \cos(\omega t - kz)$ で表されるとき、式(2)は

$$\begin{aligned} P/\epsilon_0 = & \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) \\ & + \chi^{(2)} E_0^2 (1/2) [1 + \cos(2\omega t - 2kz)] \\ & \quad \text{(第1項は光整流, 第2項はSHG)} \\ & + \chi^{(3)} E_0^3 [(3/4) \cos(\omega t - kz) + (1/4) \cos(3\omega t - 3kz)] \\ & \quad \text{(第1項はカー効果, 第2項はTHG)} \\ & + \dots \quad (3) \end{aligned}$$

と書き換えられる。ただし、 $\chi^{(i)}$ は i 次の非線形電気感受率で $(i+1)$ 次のテンソル量、SHG、THG はそれぞれ第2高調波発生、第3高調波発生である。 $i \geq 2$ の項が非線形性を表し、レーザー光のようなきわめて強い電場強度を有する光を照射したときにはこれらの非線形項の寄与を無視できなくなる。角周波数 ω で振動する分極をみると、

$$P(\omega)/\epsilon_0 = [\chi^{(1)} + (3/4)\chi^{(3)} E_0^2] E_0 \cos(\omega t - kz) \quad (4)$$

であり、実効的な電気感受率 χ_{eff} は式(4)の [] で与えられる。物質の屈折率 n は

$$n^2 = \epsilon = 1 + \chi_{\text{eff}} \quad (5)$$

であるから、光照射前の値 $\chi^{(1)} = n_0^2 - 1$ を考慮すると

$$n^2 = n_0^2 + (3/4)\chi^{(3)} E_0^2 \quad (6)$$

となる。非線形光学効果が大きいとはいえ $n \approx n_0$ であるから、式(6)は近似的に

$$n = n_0 + (3/8n_0)\chi^{(3)} E_0^2 = n_0 + n_2 I \quad (7)$$

と表される。光強度 I は $I = (1/2)\epsilon_0 c n_0 E_0^2$ であることを考慮すると (c は真空中の光の速度)、

$$n_2 [\text{m}^2/\text{W}] = (5.26 \times 10^{-6} / n_0^2) \chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) [\text{esu}] \quad (8)$$

となり、光強度に依存して屈折率変化が生じ、かつその変化量は3次の非線形電気感受率に比例することになる。したがって、3次の非線形性としてはTHGと並んでこの光カー効果 (optical Kerr effect: OKE) が光導波路等の重要な応用に結びついている。

共鳴波長近傍では、光誘起屈折率変化 $\Delta n (= n - n_0 = n_2 I)$ に対して、(1)四光波パラメトリック混合にみられる純粋な電子励起に起因するコヒーレントな寄与、(2)励起状態にある電子数増大に伴う基底状態と励起状態での線形感受率 $\chi^{(1)}(-\omega; \omega)$ の差 $\Delta \chi^{(1)} (= \chi^{(1)}_e - \chi^{(1)}_g)$ が示すインコヒーレントな寄与を考慮しなければならない。

(1)は仮想的な励起過程を経た超高速応答であり、一方(2)は時間遅れを伴う応答である。したがって、超高速光デバイスを目指す際には励起波長を適当に選択することによって(2)の寄与を最小にすることがポイントとなる。

3次非線形光学材料としては、(1)多重量子井戸 (multiple quantum well: MQW) 構造、(2)半導体ドー

表1 3次非線形光学材料.

	MQW	半導体・ガラス	有機材料
利点	<ul style="list-style-type: none"> • $\chi^{(3)}$大 ($\sim 10^{-4}$ esu) • 励起子共鳴近傍 • ピコ秒の応答 	<ul style="list-style-type: none"> • $\chi^{(3)}$大 ($\sim 10^{-4}$ esu) • 励起子共鳴近傍 • 易加工性 • 組成・クラスターサイズより励起波長を合わせられる • 高品質 	<ul style="list-style-type: none"> • $\chi^{(3)}$大 ($\sim 10^{-9}$ esu) • 非共鳴の電子遷移 • フェムト秒の応答 • 易加工性 • 機械的強度大 • 光損傷に強い
問題点	<ul style="list-style-type: none"> • 作製困難 • 利用波長域が励起子共鳴近傍に限定 • 高強度励起で2光子吸収に伴う自由キャリアー生成・減衰時間が長い • 吸収に伴う局所的発熱 • 光損傷閾値が低い 	<ul style="list-style-type: none"> • Δnの飽和値小 • 応答時間が遅い • 応答時間が光強度に依存する 	<ul style="list-style-type: none"> • $\chi^{(3)}$値がデバイス要請値よりまだ小さい • 光学的品質がガラスより劣る • 高強度励起で2光子吸収が生ずる

ブガラス, (3) π 電子共役系材料があり, それぞれの特徴をまとめると表1となる¹⁾. (1)および(2)では, Δn に対してインコヒーレントな $\chi^{(1)}$ の寄与が支配的であり, 非共鳴領域での Δn は小さい. 一方, (3)では種々の分子設計を介して $\Delta\chi^{(1)}$ の寄与をほぼ無視できる波長領域に大きな Δn をもたらすことが可能であり, デバイス応用の面からも有機材料への期待は大きい.

本稿では有機材料の示す非線形光学特性が無機材料や半導体材料に比べて優れている点を強調しながら, 分子構造と非線形光学物性との関連について考察する.

1. 非線形性の発現

LiNbO₃, KNbO₃, KTiPO₄等の無機強誘電体結晶ではイオン原子周りの電子の変位が非線形性をもたらすのに対し, 有機材料では分子に緩やかに拘束された π 電子の変位が非線形性の根源である. したがって, 無機材料では非線形性が小さく, 応答速度も遅い. また, 結晶を用いるのでそのサイズもあまり大きなものは作成が困難である. 一方, 有機材料の場合は分子設計にかなりの自由度があり, 非線形性を大きくする, 応答速度を速くする, 大面積のフィルムを得ることができる等の特徴を有する.

1分子に対して光が入射された場合, 分子の分極 p は式(2)ではなく次式で表される.

$$p = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (9)$$

ただし, α は線形分子分極率, β , γ はそれぞれ非線形超分子分極率である. 2次の非線形光学定数の大きな分子を設計する上で, β の大きなものを得る必要がある.

電子供与性のドナー基(D)と電子受容性のアクセプター基(A)を π 電子系で繋いだような分子内電荷移動可能な分子の場合, 分子軌道のうち基底状態と最も寄与の

大きい励起状態の2準位のみを考えると(2準位モデル), 電荷移動軸(z)に沿った超分子分極率 β_{zz} テンソルだけが重要になる.

$$\begin{aligned} \beta_{zz}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) \\ = \frac{1}{2\epsilon_0 h^2} \frac{\omega_{eg}^2(3\omega_{eg}^2 + \omega_1\omega_2 - \omega_3^2)}{(\omega_{eg}^2 - \omega_1^2)(\omega_{eg}^2 - \omega_2^2)(\omega_{eg}^2 - \omega_3^2)} \Delta\mu\mu_{eg}^2 \end{aligned} \quad (10)$$

ここで, ω_{eg} は基底状態 g と励起状態 e とのエネルギー差, μ_{eg} は g - e 間の遷移双極子モーメント(すなわち, 基底状態と励起状態間の波動関数の重なり), $\Delta\mu(=\mu_e - \mu_g)$ は基底状態の双極子モーメント(μ_g)と励起状態のそれ(μ_e)との差を表している. 分散のない極限超分子分極率 β_0 を導入すると

$$\beta_0 = (3/2\epsilon_0 h^2)(\Delta\mu\mu_{eg}^2/\omega_{eg}^2) \quad (11)$$

であるから, SHGに関しては

$$\beta(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{\omega_{eg}^4}{(\omega_{eg}^2 - 4\omega^2)(\omega_{eg}^2 - \omega^2)} \beta_0 \quad (12)$$

となり, 共鳴状態ではきわめて大きな β が得られる. 式(12)より, 非共鳴状態で β を大きくするためには, (1)遷移双極子モーメント μ_{eg} を大きくする, (2) $\Delta\mu$ を大きくする, の2点を考慮した分子設計を行えばよい. したがって, 共役鎖を長くしたり, 強いドナーやアクセプターを導入することが早道である. しかし, 往々にしてこのような分子設計ではカットオフ波長が長波長化する傾向にあり, 短波長用 SHG 材料としては利用できなくなる欠点もある²⁾.

光学材料として有機分子を用いる際には, 当然のことながら分子集合体を対象となる. バルクレベルで分子配向が中心対称構造をとると2次の非線形性は消滅してしまう. したがって, いかに集合体の対称性をなくすかが材料設計上の大きな問題点となる. このような分子集合

構造の制御（高次構造制御）は有機材料に特徴的なもので、単結晶化、高分子化、高分子分散化、LB膜化などの手法を採りいれて最適構造を実現する努力がなされている。また、周囲の分子の影響を考慮した局所場の補正が必要となる。通常は Lorentz-Lorenz の局所場因子 f^ω (式(13)) を用い、バルクレベルでの 2 次非線形光学定数 d_{IJK} は式(14) で与えられる。

$$f^\omega = (n_\omega^2 + 2)/3 \quad (13)$$

$$d_{IJK} = N f_I^{2\omega} f_J^\omega f_K^\omega (1/N_0) \cdot \sum_{ijk} \sum_n (\cos \theta_{Ii} \cos \theta_{Jj} \cos \theta_{Kk}) \beta_{ijk} \quad (14)$$

ここで、 IJK は結晶の誘電主軸、 ijk は分子の分極方向、 θ_{Ii} は誘電主軸 I と分子の分極方向 i とのなす角、 N は単位体積中の分子数、 N_0 は単位格子中での対称等価位置数（例えば、COANP では $N_0=4$ ）である³⁾。

3 次非線形形の場合は、2 次非線形形とは異なり結晶などの高次構造に反転対称中心があっても構わないが、超分子分極率 γ テンソル (γ_{ijkl}) の対角成分 (diagonal 成分: $i=j=k=x, y, z$) ばかりでなく off-diagonal 成分 (i, j, k, l の異なる成分) を活用するように高次構造を制御することが肝要である。大きな γ を有する分子としては、共役二重結合のような π 電子を多く含んだ系、電荷移動錯体系等が挙げられる。特に π 電子共役系は有望な材料で、ポリアセチレン、ポリジアセチレン等の 1 次元的な π 電子共役系ポリマー、フタロシアニン、アヌレン等の 2 次元環状共役分子がある。

π 電子共役系においては、分子の集合が等方的なアンサンブルの場合、平均的な超分子分極率 $\langle \gamma \rangle$ ($-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3$) を用いて、 $\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ は次式で与えられる⁴⁾。

$$\langle \gamma \rangle = (1/5) [\sum_i \gamma_{iiii} + (1/3) \sum_{i \neq j} (\gamma_{ijij} + \gamma_{ijji})] \quad (15)$$

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = N f^{\omega_4} f^{\omega_1} f^{\omega_2} f^{\omega_3} \langle \gamma \rangle (-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \quad (16)$$

例えば、ポリエチレンのような直鎖状 (1 次元) π 電子共役系では $\langle \gamma \rangle = \gamma_{xxxx}$ であるが、分子集合体がアモルファスの場合は $\langle \gamma \rangle = (1/5) \gamma_{xxxx}$ となる。ただし、 x は分子鎖の方向を表す。一方、2 次元 π 電子共役系では

$$\langle \gamma \rangle = (1/5) [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + (1/3) (\gamma_{xxyy} + \gamma_{xyxy} + \gamma_{yyxx} + \gamma_{yyxx} + \gamma_{yxyx} + \gamma_{xyxy})] \quad (17)$$

となり、分子配向性の向上や次元性の向上によって $\langle \gamma \rangle$ が大きくなると期待される。

3 次非線形光学材料に要請されるポイントとしてはこの他に、透明なフィルム化が可能であること (processability)、光による繰返し励起に対して安定なこと

(durability)、などが挙げられる。ポリアセチレン等の導電性ポリマーは高度に π 電子共役系を形成しているが有機溶媒に不溶なものも多い。したがって、置換基やアルキル鎖の導入によって溶解性を高めることも必要である。

2. 分子配向緩和現象

2 次の非線形光学特性を容易に発現する系として、図 1 に示すような、(1) 光学的に良質な高分子をマトリックスとし β の大きなクロモフォア (色素) 分子をその中に分散させる (ゲスト・ホスト型)、(2) ポリマー主鎖中にクロモフォアを導入する (主鎖型)、(3) ポリマー側鎖中にクロモフォアを導入する (側鎖型)、(4) (1) または (3) の高分子として液晶ポリマーを用いる (液晶型)、等が挙げられる。特に、(1)~(3) の場合はクロモフォアの配向が重要で、ガラス転移温度以上でのゴム状態 (液体状態) で高い電場を印加してクロモフォアを電場方向に配向させ、そのままガラス転移温度以下に冷却してクロモフォア配向を凍結した後に電場を取り去る、いわゆる「ポーリング処理」が必要となる。(4) の場合はポーリング以外にも延伸、基板との相互作用等の手法でクロモフォア配向をもたらすことが可能である。

このポーリング処理による分子配向を考えてみよう。クロモフォア (A- $\langle \pi \rangle$ -D 型の 1 次元分子) の分子軸方

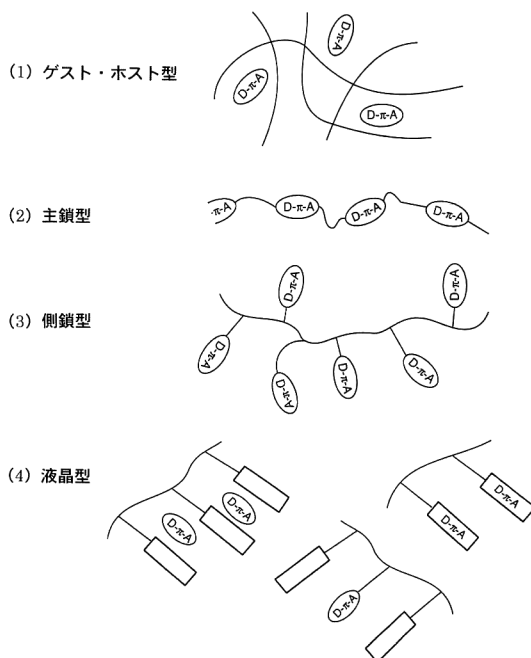


図 1 各種のクロモフォア導入系の例。

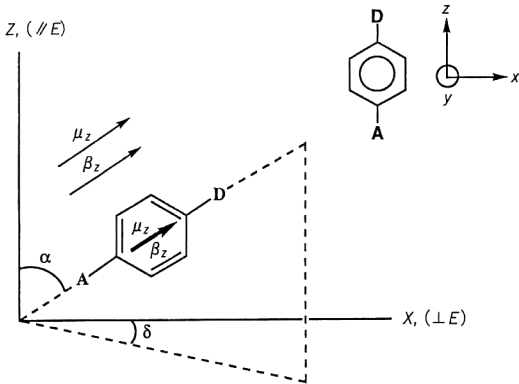


図2 D-(π)-A分子の電場配向の座標系.

向の双極子モーメントを μ_z , 超分子分極率を β_z とし, 分子軸と印加電場のなす角を α とすると (図2), 分子配向係数は

$$\langle \cos \alpha \rangle = \int_0^\pi F(\alpha) \cos \alpha \sin \alpha \, d\alpha / \int_0^\pi F(\alpha) \sin \alpha \, d\alpha \quad (18)$$

$$F(\alpha) = \exp[\mu E \cos \alpha / kT] \quad (19)$$

で与えられる. この解は Langevin 関数 $L_1(p)$ を用いて

$$\langle \cos \alpha \rangle = \coth[(p-1)/p] = L_1(p) \quad (20 a)$$

$$L_1(p) = (1/3)p - (1/45)p^3 + (2/945)p^5 - (2/9450)p^7 + \dots \quad (20 b)$$

$$p = \mu E / kT \quad (20 c)$$

と表される. 2次非線形感受率 $\chi_{ijk}^{(2)}$ は個々のクロモフォア分子の応答として

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N f_i^{\omega_3} f_j^{\omega_1} f_k^{\omega_2} \langle b_{ijk} \rangle \quad (21)$$

となる. SHG の場合は $\omega_1 = \omega_2 = \omega$, $\omega_3 = 2\omega$ であり,

$$\chi_{zzz}^{(2)} = N (f_z^\omega)^2 f_z^{2\omega} \langle b_{zzz} \rangle \quad (22 a)$$

$$\chi_{zxx}^{(2)} = N (f_x^\omega)^2 f_z^{2\omega} \langle b_{zxx} \rangle \quad (22 b)$$

ここで,

$$\langle b_{zzz} \rangle = \langle \cos^3 \alpha \rangle \beta_z = L_3(p) \beta_z \quad (23 a)$$

$$\langle b_{zxx} \rangle = \langle (\cos \alpha) (\sin^2 \alpha) (\cos^2 \alpha) \rangle \beta_z \quad (23 b)$$

であるから,

$$\chi_{zzz}^{(2)} = N (f_z^\omega)^2 f_z^{2\omega} \beta_z L_3(p) \quad (24 a)$$

$$\chi_{zxx}^{(2)} = N (f_x^\omega)^2 f_z^{2\omega} \beta_z [L_1(p) - L_3(p)] / 2 \quad (24 b)$$

等方媒質で電場が弱い場合は, $L_3(p) \cong (1 + 6/p^2)L_1(p)$ を考慮すると,

$$\chi_{zzz}^{(2)} = (1/5) N \beta_z \mu_z / kT \quad (25 a)$$

$$\chi_{zxx}^{(2)} \cong (1/3) \chi_{zzz}^{(2)} \quad (25 b)$$

となる.

ポーリングにより分子配向が達成され2次非線形光学効果を発現しても, 分子の熱運動のために配向は緩和

し, ランダム化される. これは高分子マトリックスあるいはクロモフォアを有するポリマー鎖自体の分子運動とも深くかかわっている. ここで, 分子運動に伴う配向緩和をみてみよう. それには高分子における自由体積理論を考察するのが一般的である.

まず, 高分子の熱力学的状態を記述しよう. 熱膨張率を α , 等温圧縮率を β , 等圧比熱を C_p とすると,

$$\alpha = (1/V)(\partial V / \partial T)_P \quad (26 a)$$

$$\beta = -(1/V)(\partial V / \partial P)_T \quad (26 b)$$

$$C_p = T(\partial S / \partial T)_P = (\partial H / \partial T)_P \quad (26 c)$$

となる. ただし, H はエンタルピー, S はエントロピーである. ガラス状態が一つの内部パラメーターの凍結過程で記述されるとすると,

$$\Delta \beta / \Delta \alpha = TV \delta \alpha / \Delta C_p \quad (27 a)$$

となる. ただし, Δ はガラス転移前後での物理量変化を表す⁵⁾. しかし, 2つ以上の内部パラメーターに依存する場合は

$$\Delta \beta / \Delta \alpha > TV \delta \alpha / \Delta C_p \quad (27 b)$$

となる.

自由体積は液体あるいは固体状態における構造の緩やかさの尺度であり, 分子の動きやすさに関係している. v , v_f をそれぞれ1グラム当りの比体積, 自由体積とすると, その比 $f (= v_f / v)$ は自由体積分率となる.

Doolittle の液体粘性論によれば⁶⁾, 粘性係数 η は

$$\eta = A \exp(B/f) \quad (28)$$

で与えられる. A , B は定数である. 温度 T_1 , T_2 における粘性係数の比をとると

$$\ln \eta(T_1) / \eta(T_2) = B[(1/f_1) - (1/f_2)] \quad (29)$$

粘弾性緩和時間 τ は η に比例するから, 式(29)の左辺は $\eta(T_1) / \eta(T_2) = \tau(T_1) / \tau(T_2)$ で置き換えられる.

ガラス転移温度 T_g を基準にとると, f の温度・圧力依存性は

$$f = f_g + \alpha_f (T - T_g) - \beta_f P \quad (30)$$

と表される. f_g は T_g での自由体積分率, α_f , β_f はそれぞれ自由体積の熱膨張係数 ($= \alpha_1 - \alpha_0$), 等温圧縮率 ($= \beta_1 - \beta_0$) に等しい. ただし, 添字1は T_g 以上の液体状態 (ゴム状態), g はガラス状態を表す. 式(29)及び(30)より

$$\log \tau(T) / \tau(T_g) = -C_1 (T - T_g) / [C_2 + T - T_g] \quad (31 a)$$

$$C_1 = B / 2.303 \quad (31 b)$$

$$C_2 = f_g / \alpha_f \quad (31 c)$$

が得られる. これは経験的に導かれたWLF式 (Williams-Landel-Ferry Equation)⁷⁾ に相当する.

Doolittle 式(28)は Cohen-Turnbull 理論⁹⁾ から導くことができる。すなわち、自由体積の再分配により分子が拡散するに十分な大きさの空隙が生成されるという考え方から、van der Waals 液体における拡散定数 D は

$$D = A \exp(\gamma v^*/v_f) \quad (32)$$

と与えられる。ただし、 v^* は拡散に必要な最小空隙体積、 A 、 γ は定数である。分子の固有体積を v_m とすると、式(28)の B は

$$B = \gamma v^*/v_m \quad (33)$$

となる。

一方、分子運動の動力学の解析から Gibbs-DiMarzio 理論⁹⁾ が提案され、協同的な遷移確率 $W(T)$ は

$$W(T) = A \exp[-z^* \Delta\mu/kT] \quad (34)$$

と表される。 A は頻度因子、 $\Delta\mu$ はモノマー分子当りの協同的再配置に対するエネルギー障壁、 z^* は協同運動領域の臨界サイズで構造エントロピー S_c の逆数に比例する。したがって、

$$W(T) = A \exp[-C/S_c T]; C = s_c^* \Delta\mu/k \quad (35)$$

ただし、 s_c^* は臨界サイズ z^* での構造エントロピーである。分子の緩和時間は $W(T)$ に逆比例するから、ガラス転移温度を基準として

$$\log \tau(T)/\tau(T_0) = -a_1(T - T_0)/[a_2 + (T - T_0)] \quad (36)$$

となる。 S_c が 0 となる温度を T_2 とすると、

$$S_c(T) = \Delta C_p \ln(T/T_2) \quad (37)$$

であるから

$$a_1 = C/2.303 \Delta C_p T_0 \ln(T_0/T_2) \quad (38 a)$$

$$a_2 \cong T_0 \ln(T_0/T_2)/[1 + \ln(T_0/T_2)] \quad (38 b)$$

となる。式(36)は WLF 式(31)と同一形式となっている。ここで、 T_2 は熱力学的な相転移温度に対応し、 $T_2 \cong T_0 - 50$ 程度の温度である。

実際の高分子ガラスにおいては、自由体積分率 f のみを内部パラメーターとする自由体積論では式(27 a)は成り立たず、不等式(27 b)となる。一方、構造エントロピー S_c を用いると、ほぼ式(27 a)が成り立つ。したがって、ガラス転移現象を記述するには自由体積論よりは Gibbs-DiMarzio 理論に基づいた議論の方が妥当といえる。しかし、概念的にはガラス状態が非平衡な自由体積凍結状態とみなした現象論的な取扱いの方が理解しやすい。

このようなポーリングによる 2 次非線形光学特性の付与は有機材料に特有なプロセスであり、容易に大面積の 2 次非線形フィルムを得ることができるが、配向緩和の問題が常に付きまとうので実際に利用する際には注意が必要である。

3. 導波路中の光伝搬

3 次非線形光学材料の典型的な応用例としてスラブ型光導波路をとりあげ、導波路中の光伝搬について考察してみよう。光強度に依存した屈折率変化は式(7)で与えられる。3 層型薄膜導波路を構築するために、ポリメチルメタクリレート (PMMA) にバナジルフタロシアン誘導体 (VOPc(*t*-bu)_{*n*}) を分子分散させた溶液 (VOPc(*t*-bu)_{*n*}/PMMA) を石英基板上にスピニング法で成膜する。プリズムカップリングあるいはグレーティングカップリングによりレーザービームを導入する。膜中を伝搬する光は多少散乱を受けながら進行する。散乱光を赤外線 CCD カメラでモニターすれば膜中の伝搬損失を求められ、VOPc(*t*-bu)₄/PMMA 膜の場合は 4 dB/cm 程度の値が得られている¹⁰⁾。

薄膜導波路に光を導入する方法としてはプリズムカップリング法が手軽でよく用いられる。固体基板 (屈折率 n_s) 上に形成された薄膜導波路 (n_f) とプリズム (n_p) とのカップリングはプリズム底面のギャップ層 (通常は空気層 (n_c)) を介して起こる。導波層に沿っての入射ビームのプリズム中の伝搬定数 β は

$$\beta = n_p k \sin \theta; k = 2\pi/\lambda \quad (39)$$

と与えられる。ただし、 θ はプリズム底面への入射角である。導波層での伝搬定数 β' は

$$\beta' = k n_{\text{eff}}; n_{\text{eff}} = n_f \sin \theta' \quad (40)$$

と与えられる。ただし、 θ' は全反射角である。 $\beta = \beta'$ のときに導波モードが励起される。TE 波に対する電場方程式から、 x 方向の波数 k_x は次の固有値方程式

$$k_x T = (m+1)\pi - \tan^{-1}(r_s/k_x) - \tan^{-1}(r_c/k_x) \quad (41)$$

$$k_x = k(n_f^2 - n_{\text{eff}}^2)^{1/2}; r_c = k(n_{\text{eff}}^2 - n_c^2)^{1/2};$$

$$r_s = k(n_{\text{eff}}^2 - n_s^2)^{1/2} \quad (42)$$

と与えられる。ただし、 T は導波層の厚さ、 $m(=0, 1, 2, \dots)$ はモード次数である。

図 3 の測定系でスラブ型導波路の光伝搬特性を評価する¹⁰⁾。TE 波をプリズムカップリングにより導波層中に導入するとプリズムからの出射ビームは何本かの輝線を示す。この輝線はモードラインと称され、式(41)に従って光が導波層中を伝搬していることの証拠となる。また、入射角を変える (プリズムを回転する) と出射ビームの強度は図 4 のように鋭い極小を示す。これは導波モードが励起されてビームがプリズムから導波層中に導かれたことを示し、モードラインと同様にモード次数に対応する。

このスラブ型光導波路をエッチング法などでパターン化すると、方向性結合器、マッハツェンダー干渉計、非

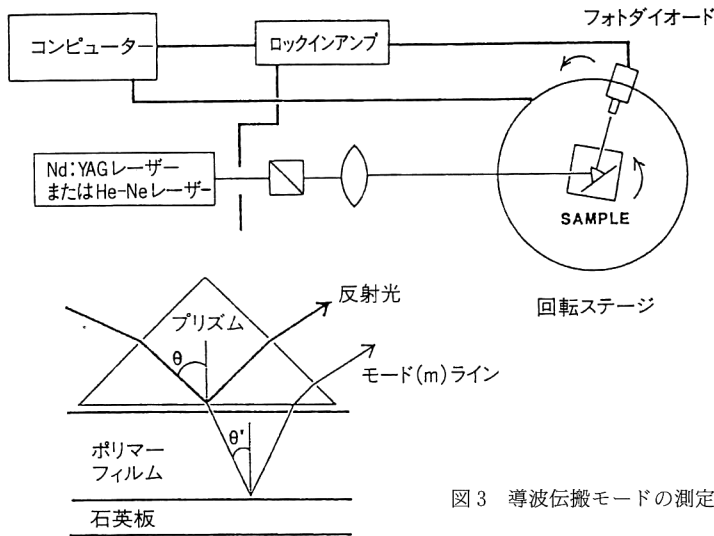


図3 導波伝搬モードの測定系 (m-ライン法)。

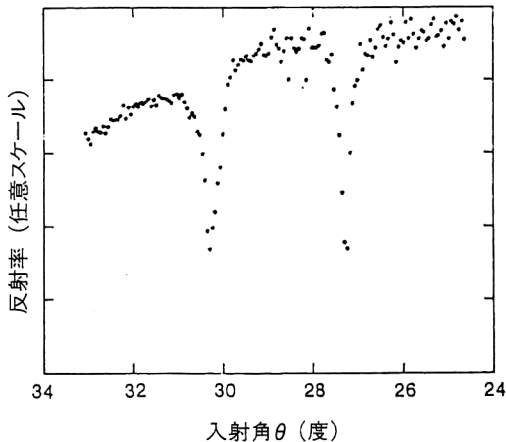


図4 反射光強度の入射角依存性の測定例。

線形ループミラーなどの導波路型光スイッチングデバイスを構築できる。有機材料は導波路損失が大きいという欠点はあるものの非共鳴での非線形光学定数が大きいという特徴をいかして、新しい光スイッチとしての応用が期待されている。

有機材料を非線形光学デバイス構築に利用する研究はここ数十年来続けられているが、なかなかガラス材料、無機強誘電体材料、半導体材料を凌駕するようなものは得られていない。デバイスの要求仕様にあった波長領域、性能指数、サイズ等は、有機材料の場合、適当な分子設計、材料プロセッシングにより適合させる。したがって、このメリットを活用して実際のデバイス応用を図ればよい。その際に留意すべき点は、ここで紹介した分

子レベルでの大きな非線形定数、分子の配向制御とその緩和抑制、光伝搬モードの制御にある。それぞれのキーポイントについて物理的側面からの理解を述べた。

紙面の制限から、他の重要な物理現象、例えばフォトリフラクティブ効果による位相共役、ホログラム形成、超高速非線形応答、方向性結合器などに言及できなかったことをご容赦願いたい。

文 献

- 1) P. N. Prasad: "Molecular and polymeric materials for third-order nonlinear optics," *Extended Abstract of International Symposium on Nonlinear Photonics Materials* (Japan High Polymer Center, Tokyo, 1994) pp. 27-45.
- 2) 雀部博之編著: 有機フォニクス (アグネ承風社, 東京, 1995).
- 3) Ch. Bosshard, K. Sutter, Ph. Pretre, J. Hulliger, M. Florsheimer, P. Kaatz and P. Gunter: *Organic Nonlinear Optical Materials* (Gordon and Breach Publishers, Singapore, 1995).
- 4) J. W. Wu, H. R. Heflin, R. A. Norwood, K. Y. Wong, O. Zamani-Khamiri, A. F. Garito, P. Kalyanaraman and J. Sounik: *J. Opt. Soc. Am., B*, **6** (1989) 707-720.
- 5) P. K. Gupta and C. T. Moynihan: *J. Chem. Phys.*, **65** (1976) 4136-4140.
- 6) A. K. Doolittle: *J. Appl. Phys.*, **22** (1951) 1471-1475.
- 7) M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry: *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955) 3701-3707.
- 8) M. H. Cohen and D. Turnbull: *J. Chem. Phys.*, **31** (1959) 1164-1169.
- 9) J. H. Gibbs and E. A. DiMarzio: *J. Chem. Phys.*, **28** (1958) 373-383.
- 10) H. Sasabe, T. Wada, M. Hosoda, H. Okawa, M. Sekiya, A. Yamada and A. F. Garito: "Nonlinear optically active polymers for waveguide application," *Progress in Pacific Polymer Sciences*, eds. B. C. Anderson and Y. Imanishi (Springer Verlag, Berlin, 1991) pp. 193-202.

(1997年1月6日受理)