第 2 章　SHEW法

2.1　SHEW法の原理

1.3 節にあげたように，材料の非線形光学特性の最終的な評価法としては，メーカーフリンジ法が用いられる。この方法は厳密な評価法として広く認知されているが，試料となる単結晶に対する要求が厳しいため，実際にはなかなか適用できない。このような最終段階の試料としての単結晶を作る努力をかける試料の選別のために，これまで材料開発の場では，主に粉末法が用いられてきた。この方法ならば粉末の状態で測定ができるので，試料調整の手間が省かれる。しかしながら，その定量性については疑問視する声も出ていた[1]。材料の位相整合がとれる，とれないによって，得られる結果の桁が違うこともあるからである。評価法が不十分であることが問題になりつつも，非線形光学の分野ではむしろ新しい材料を開発することに興味が集中しており，粉末法・メーカーフリンジ法が提案されてから四半世紀もの間，評価法には目立った進歩はなかった。

1992年に木口らによって，位相整合の制約を受けない評価法，second-harmonic generation with the evanescent wave (SHEW) 法が提案された[2]。この方法は粉末試料を用いるにもかかわらず，実際の性能指数をよく反映した結果を与え，材料のスクリーニングとしてその効力を発揮した。この論文では，この評価法を材料探索の一手法として用いることにとどまらず，この方法を用いて d テンソル成分まで求める，あるいは結晶内の分子の配向に関する知見を得ることができるを示す。そこでまず，このSHEW法についてその原理を詳しく説明をする。

2.1.1　SHEW法の原理

SHEW法は基本波として全反射によるエバネセント波を用いたものである。全反射は反射の特別な場合であるので，反射光の 2 次高調波発生の取扱を適用できる。これについては，

Bloembergen らによって詳しくなされている[3]。これは，発生する高調波について非線形マクスウェルの方程式をたて，線形媒質と非線形媒質との界面において，電場と磁場が連続であるという境界条件を加えて解いたものである。以下にこの方法を我々の実験系の一例に適用し，発生する２次高調波強度を求めてみる。

座標軸は図2.1.1のようにとる。２次高調波の振動数を2ω としたとき，非線形マクスウェルの方程式は

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mu \boldsymbol{H}}{\partial t} \tag{2.1.1}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{H} = \frac{1}{c}\frac{\partial(\varepsilon \boldsymbol{E})}{\partial t} + \frac{4\pi}{c}\frac{\partial \boldsymbol{P}^{NL}}{\partial t} \tag{2.1.2}$$

である。ここで $\boldsymbol{P}^{NL}$ は誘起された非線形分極を表す。この式の解はプリズム中では，

$$\boldsymbol{E}^{\boldsymbol{R}} = \hat{e}^R \mathcal{E}^R \exp \imath\left(\boldsymbol{k}^{\boldsymbol{R}} \cdot \boldsymbol{r} - 2\omega t\right) \tag{2.1.3}$$

$$\boldsymbol{H}^{\boldsymbol{R}} = \frac{c}{2\omega}\left(\boldsymbol{k}^{\boldsymbol{R}} \times \hat{e}^R\right)\mathcal{E}^R \exp \imath\left(\boldsymbol{k}^{\boldsymbol{R}} \cdot \boldsymbol{r} - 2\omega t\right) \tag{2.1.4}$$

となり，試料中では非線形分極による強制振動の項が加わり，

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}^{\boldsymbol{T}} = {} & \hat{e}^T \mathcal{E}^T \exp \imath\left(\boldsymbol{k}^{\boldsymbol{T}} \cdot \boldsymbol{r} - 2\omega t\right) \\ & - \frac{4\pi P^{NL}\left(4\omega^2/c^2\right)}{\left(k^T\right)^2 - \left(k^S\right)^2} \times \left[\hat{p} - \frac{\boldsymbol{k}^s(\boldsymbol{k}^s \cdot \hat{p})}{\left(k^T\right)^2}\right] \exp \imath(\boldsymbol{k}^s \cdot \boldsymbol{r} - 2\omega t)\end{aligned} \tag{2.1.5}$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{H}^{\boldsymbol{T}} = {} & \frac{c}{2\omega}\left(\boldsymbol{k}^{\boldsymbol{T}} \times \hat{e}^T\right)\mathcal{E}^T \exp \imath\left(\boldsymbol{k}^{\boldsymbol{T}} \cdot \boldsymbol{r} - 2\omega t\right) \\ & - \frac{4\pi P^{NL}\left(4\omega^2/c^2\right)}{\left(k^T\right)^2 - \left(k^S\right)^2}\frac{c}{2\omega}\left(\boldsymbol{k}^S \times \hat{p}\right) \exp \imath(\boldsymbol{k}^s \cdot \boldsymbol{r} - 2\omega t)\end{aligned} \tag{2.1.6}$$

となる。ここで $\hat{p}$ は非線形分極の偏光方向に平行な単位ベクトル，$\hat{e}^T$，$\hat{e}^R$ はそれぞれ透過光，反射光の偏光方向に平行な単位ベクトルである。

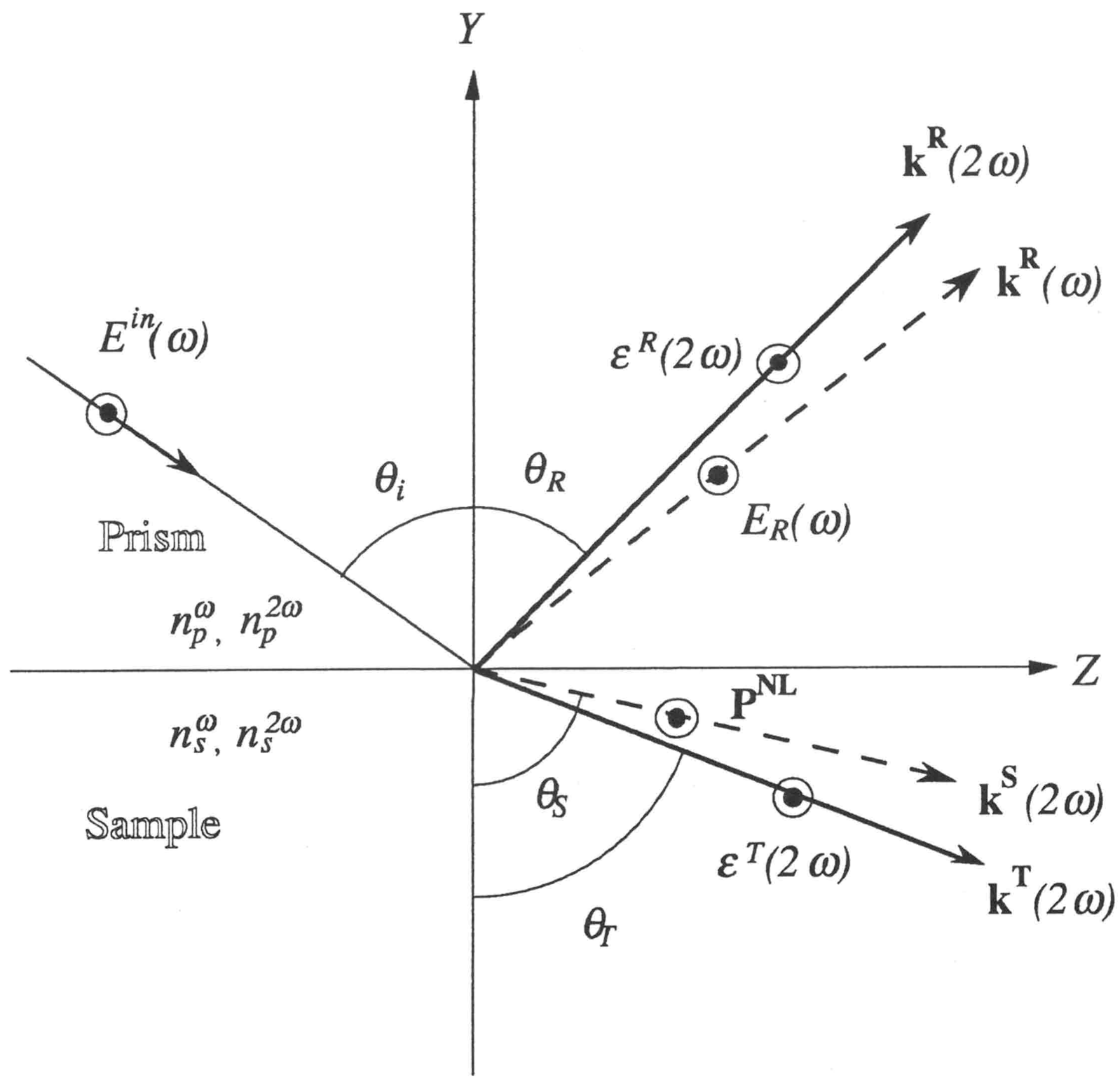


図2.1.1　界面における２次高調波発生（基本波・SH波がｓ波の場合）。θ_i は入射角，θ_S，θ_T，θ_R はそれぞれωの光が試料中を進む方向（2ωの非線形分極が試料中を進む方向），2ωの光が試料中を進む方向，2ω の光がプリズム中を進む方向を示す。n_p^{ω}，$n_p^{2\omega}$はプリズムのω，2ωに対する屈折率，n_s^{ω}，$n_s^{2\omega}$は試料のω，2ωに対する屈折率。

通常SHEW法ではｓ波の基本波を入射し，ｓ波のSHGを観測しているので，その場合での例を示す。すなわち，Ｘ方向にのみ電場が存在するとする。

界面での電場と磁場の連続条件

$$E_x^R = E_x^T \tag{2.1.7}$$
$$H_z^R = H_z^T \tag{2.1.8}$$

に(2.1.3) から(2.1.6) を代入すると，

$$\mathcal{E}^R = \mathcal{E}^T - \frac{4\pi P^{NL}}{\left(n_s^{2\omega}\right)^2 - \left(n_s^{\omega}\right)^2}$$
$$n_p^{2\omega}\mathcal{E}^R \cos\theta_R = -n_s^{\omega}\mathcal{E}^T \cos\theta_T + \frac{4\pi P^{NL}}{\left(n_s^{2\omega}\right)^2 - \left(n_s^{\omega}\right)^2} n_s^{\omega} \cos\theta_S$$

となる。ここで n_p^{ω}，$n_p^{2\omega}$ はプリズムの ω，2ω に対する屈折率，n_s^{ω}，$n_s^{2\omega}$ は試料の ω，2ω に対する屈折率である。これから $\mathcal{E}^T$ を消去すると，

$$\mathcal{E}^R = -\frac{4\pi P^{NL}}{\left(n_s^{2\omega}\cos\theta_T + n_p^{2\omega}\cos\theta_R\right)\left(n_s^{2\omega}\cos\theta_T + n_s^{\omega}\cos\theta_S\right)} \tag{2.1.9}$$

となる。ただし θ_S，θ_T，θ_R は各々図2.1.1に示した角である。

$$n_p^{\omega}\sin\theta_{in} = n_s^{\omega}\sin\theta_s = n_s^{2\omega}\sin\theta_T \tag{2.1.10}$$

を用いた。

観測されるSH強度は，

$$P^{2\omega} = \frac{c n_p^{2\omega} T^{2\omega}}{8\pi}\left|\frac{4\pi P^{NL}}{\left(n_s^{2\omega}\cos\theta_T + n_p^{2\omega}\cos\theta_R\right)\left(n_s^{2\omega}\cos\theta_T + n_s^{\omega}\cos\theta_S\right)}\right|^2 \frac{\cos\theta_R}{\cos\theta_i} A \tag{2.1.11}$$

と表される。ここで $T^{2\omega}$ はSH波のプリズム表面での透過率である。半円柱プリズムを用いる

とSH波は常にプリズム表面に垂直入射し，この$T^{2\omega}$は入射角度に依存しない。Aは入射光の断面積であり，入射角度によって実際に試料に当たる面積が変化するため，$\cos\theta_R/\cos\theta_i$の項で補正してある。

ここでP^{NL}は，入射光がｓ波の場合（すなわち$E_y^{in}(\omega)=E_z^{in}(\omega)=0$）は，界面での電場$E^e(\omega)$もＸ方向のみで，

$$P^{NL}=dE_x^e(\omega)E_x^e(\omega) \tag{2.1.12}$$

となり，$E^e{}_x(\omega)$はフレネルの式から，

$$E_x^e(\omega)=\frac{2\cos\theta_i}{\cos\theta_i+\frac{n_s^\omega}{n_p^\omega}\cos\theta_S}E^{in}(\omega) \tag{2.1.13}$$

と書き表すことができる[4]。この$E^{in}(\omega)$はSHEW法の場合，全反射プリズム内部を伝搬する基本波である。プリズムに基本波が入射する際，プリズム表面で反射されるので，透過率T^ω，プリズムに入射する基本波を$E_f(\omega)$とすると，$E_{in}(\omega)=T^\omega E_f(\omega)$となる。この$T^\omega$も$T^{2\omega}$同様入射角度に依存しない。

SHEW強度は(2.1.11)に(2.1.12)，(2.1.13)を代入して得られる。しかし，SHEW法をはじめ多くのd定数測定法は相対測定を行っており，同じ条件下でリファレンス試料を測るので，T^ω，$T^{2\omega}$，A，$E_f(\omega)$を具体的に知る必要はない。

具体的な測定系は図2.1.2に示すとおりである。波長1064 nmのNd:YAGレーザを基本波とし，それを二つに分ける。一方は試料に，もう一方は水晶の単結晶に照射し，発生するSH波の強度をモニターしてレーザのふらつきを補正している。試料側の基本波は，偏光子と半波長板によってｓ偏光にさせられ，半円柱型をした全反射プリズムに垂直に入射する。プリズムをのせたステージが回転して入射角度θ_{in}を走査する。ディテクターはプリズムと同軸で回転する別のステージにのっており，(2.1.10)で表される角度θ_Rの方向に出射してくるSH波の強度を観測する。実験は自動測定で行なわれ，フィッティングの際に各点に重み

を付けるのに必要となる測定点の分散を同時に測定できるようになっている。ディテクターの前には赤外カットフィルターと532 nmのバンドパスフィルターをとりつけ，SH波だけ観測するようにしている。有機物の粉末試料の場合，屈折率はおおよそ1.5から2.2なので，全反射プリズムには，それより高い屈折率を持つルチル（TiO_2）の単結晶を主に用いる。ルチルの屈折率は基本波，SH波でそれぞれ $n_p^{\omega} = 2.74$，$n_p^{2\omega} = 2.98$ である。ルチルは1軸性の結晶なので，結晶のc軸が円柱軸の方向と並行になるよう作製してある。

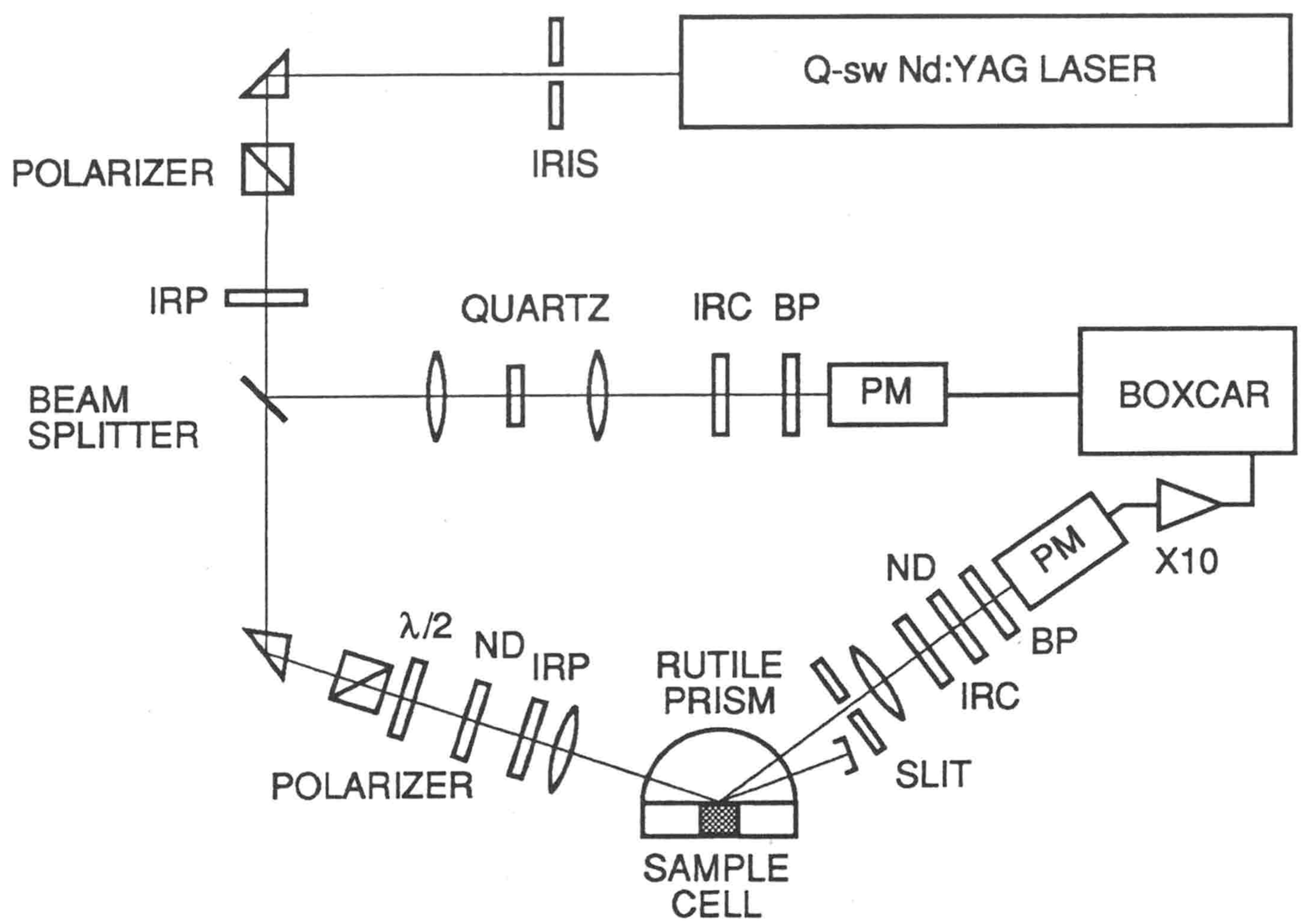


図2.1.2　SHEW法の実験系。IRP，IRC，BP，NDはそれぞれIR（infra-red）透過，IRカット，band-pass，NDフィルター。試料ホルダーは図2.1.3に示す。

図2.1.3に粉末用の試料ホルダーを示す。粉末試料の場合，試料のパッキングの具合でSH強度が変わってくる可能性がある。そのため，試料をプリズムにねじで押し付け，そのねじの締めつけトルクを一定することでこの問題を回避した。有機物の場合，結晶が柔らかいので，ある程度以上の力で押し付けると，つぶれて界面に密着する[5]。粉末試料の測定の場合，トルクにして $1.8g \times 10^{-2}$ Nm の力で押し付ける。これは我々の試料ホルダーでは 1.8×10^{7} Pa の圧力にあたる。ここで g は重力加速度である。粉末試料はめのう乳鉢で細かくすりつぶして用いるが，測定結果は粒径によらないので[5]粒径は特に揃えない。

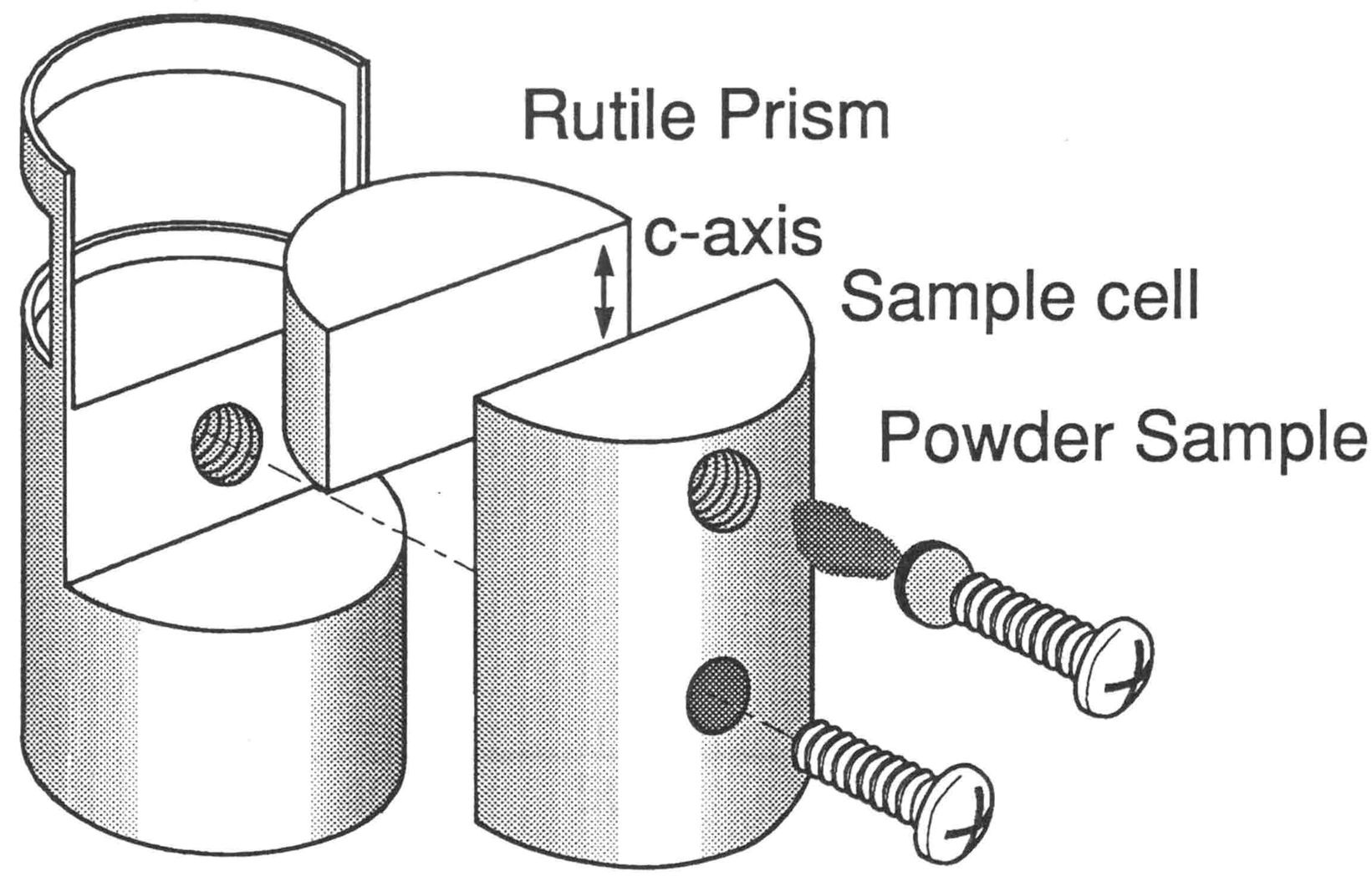


図2.1.3　SHEW法の粉末用試料ホルダー。粉末試料はルチル製の半円柱プリズムと密着させるためにねじで押し付けられている。（文献5）より引用）

図2.1.4に典型的なSHEW法の結果を示す。試料は *meta*-nitroaniline (m-NA) という有機物で，古くから研究されているものである。試料はめのう乳鉢ですりつぶしたものを用いた。

m-NAの場合，入射角度が４０度付近で全反射となるので，この角度から測定をしている。試料ホルダーの形状の都合上，また，強度も極めて小さくなるので，７０度以上も測定していない。

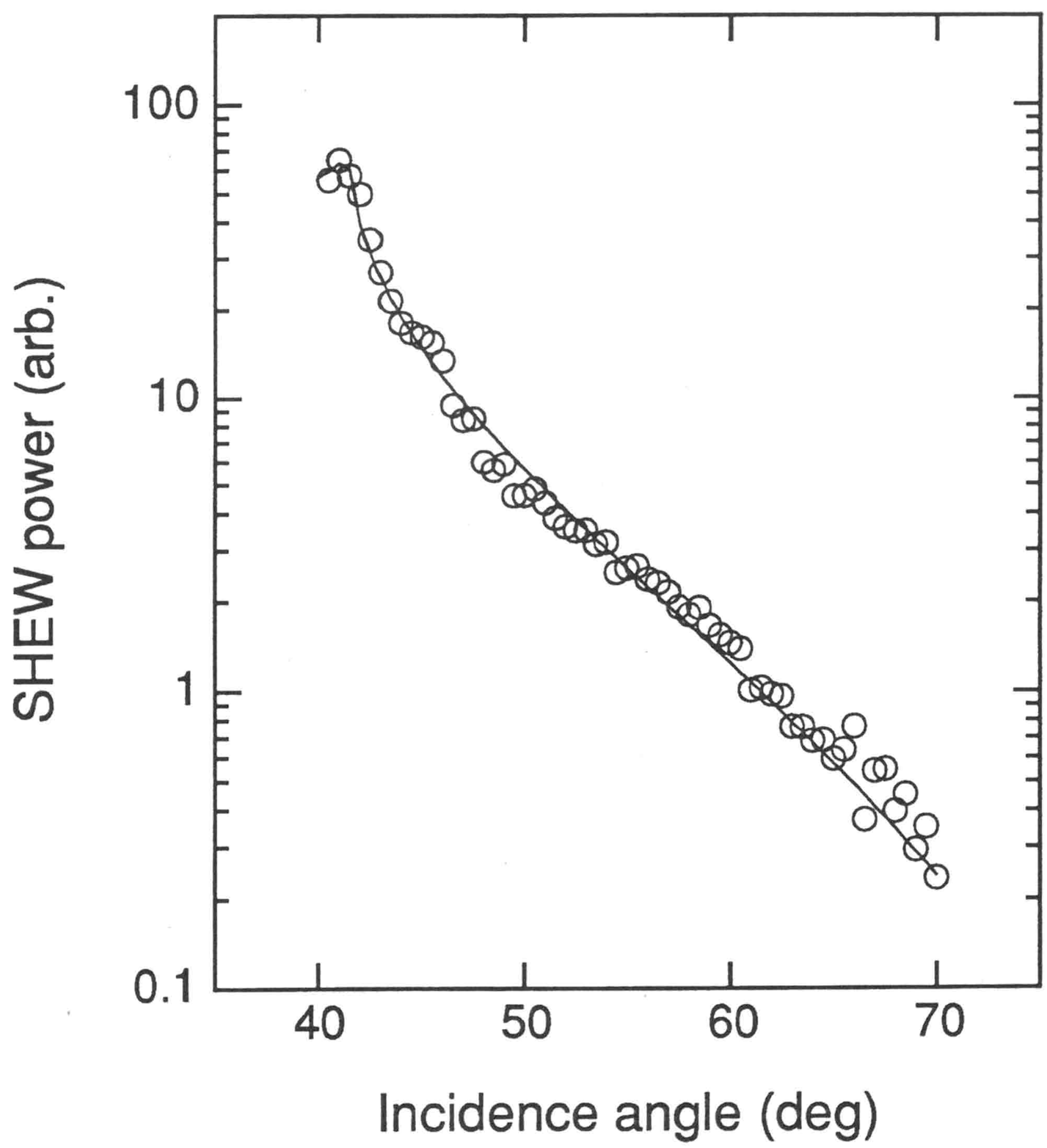


図2.1.4　m-NAのSHEW信号。丸は測定値，実線は(2.1.13)を用いたフィッティングカーブを示す。

2.1.2　SHEW法の従来法との比較

SHEW法は粉末試料を用いても位相整合条件に制約されることなく，実際に近い非線形光学定数 d を与える。通常の粉末法であると1.3節に述べたように，バルクで通常位相整合のとれない成分，すなわち d テンソルの対角成分については，実際の値とかけ離れた結果を示す。図2.1.5にSHEW法と従来の粉末法の比較を示した。横軸に単結晶を用いて測定された文献値から求めた性能指数，縦軸に粉末試料を用いてそれぞれの方法で測定して求めた性能指数をとってある。粉末を用いた測定では d テンソルのどの成分かはわからないので，比較する文献値は d テンソルの最大の成分をとってある。本来同じ物質に対する物質定数なので同じ値をとる，すなわち図中の直線に乗るはずであるが，粉末法では桁が異なる場合もある。その一方，SHEW法はよくあっていることが見て取れる。

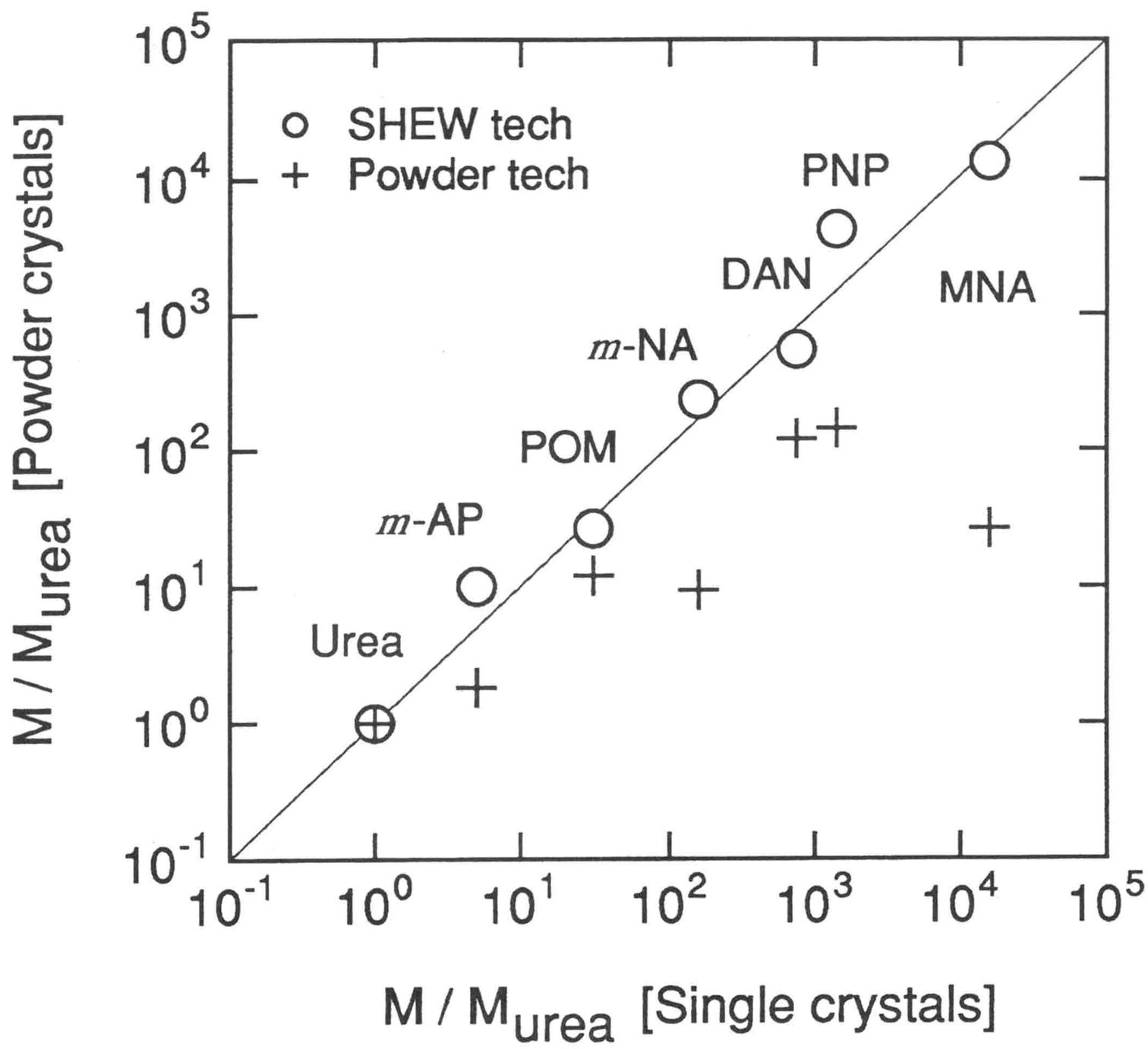


図2.1.5　SHEW法と粉末法で求められた実効的な性能指数の比較。図に示した材料はそれぞれ，m-AP = meta-aminophenol，POM = 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide，m-NA = meta-nitroaniline，DAN = 4-(N,N-dimethylamino)-3-acetamidonitrobenzene，PNP = 2-(N-prolinol)-s-nitro-pyridine，MNA = 2-methyl-4-nitroaniline である。それぞれの性能指数は尿素の値で規格化してある。（文献 5) より引用）

参考文献

1) 梅垣真祐，“有機非線形光学材料”，ぶんしん出版 (1990).

2) M. Kiguchi, M. Kato, M. Okunaka and Y. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1935 (1992).

3) N. Bloembergen and P. S. Pershan, *Phys. Rev.* **128**, 606 (1962).

4) M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon, Oxford, 1975), pp. 47.

5) M. Kiguchi, M. Kato, N. Kumegawa, and Y. Taniguchi, *J. Appl. Phys.* **75**, 4332 (1994).

2.2 単結晶による理論の確認

これまでSHEW法は，材料探索の際のスクリーニングという位置づけでその有効性が確認されてきた[1]。しかし，結晶中の分子の配向状態の知見などまで得ようと試みるならば，等方的な物質を前提にしたBloembergen らによる定式化を粉末試料に拡張するための厳密な解析が必要である。そこで，粉末試料を用いたときの定量測定のための基礎とするために，まず前節で述べた理論式を実験的に確かめる。厳密に行うために，試料としてはまず単純な系として単結晶を用いることにした。なぜなら粉末試料では，レーザ光の照射範囲内での粉末微結晶の配向方向が決定できないこと，全反射プリズムとの密着度が完全ではないこと，そのために，粉末結晶表面からの散乱が避けられないこと，などから，前節で述べた式を確認するには複雑であるためである。単結晶を用いれば，結晶の軸の方向から誘起される非線形分極の方向があらかじめわかっており，発生する２次高調波の偏光方向が予測できる。また，高い対称性を持つ結晶を用いれば，非線形光学定数テンソルの成分は大部分が０になり，解析も容易となる。その点水晶は，点群32 に属し，dテンソルの成分の数が少なく，しかもその大きさはすべて等しいため明快な結果を得られることが期待された。これらの結果を2.3節で述べる粉末試料を用いたときの定量測定のための基礎とする。

2.2.1 理論

Bloembergen らによって導かれた式は前節に述べたとおりである。これを１軸の結晶である水晶単結晶に適用することを考える。

一般的な式(2.1.11)を，実際の単結晶測定系の場合に合わせてみる。試料が単結晶水晶のＹ板で，入射光がｓ波の場合を考える。Ｘ，Ｚの方向は$E_y^{in}(\omega) = E_z^{in}(\omega) = 0$となるようにとる。付録のSHGテンソル表にあるとおり，水晶の場合２次非線形光学テンソルの０でない成分は３個だけで，$d_{xxx} = -d_{xyy} = -d_{yxy}$である。よって，このとき誘起される非線形分極は，Ｘ方向のみで，

$$P_x^{NL} = d_{xxx} E_x^{ev}(\omega) E_x^{ev}(\omega) \tag{2.2.1}$$

となる。したがって，発生する２次高調波の偏光もX方向のみである。

光が光学的に密な媒質から疎な媒質に向かう場合，入射角度がある角度を超えると全反射が起こる。この場合，$\sin\theta_T$，$\sin\theta_S$ が１より大きくなるので，$\cos\theta_T$，$\cos\theta_S$ を $i\sqrt{\sin^2\theta_T - 1}$，$i\sqrt{\sin^2\theta_S - 1}$ と，虚数として取り扱うことで 2.1 節の式を適用できる。また，ここで示した式は入射波，高調波ともにｓ波の場合で，水晶のような１軸性の試料においても，入射角度によらず試料の屈折率は一定である。ここで示した結晶の方向では，

$$\begin{aligned} n_s^{\omega} &= n_s^{o}(\omega) \\ n_s^{2\omega} &= n_s^{o}(2\omega) \end{aligned} \tag{2.2.2}$$

である。入射波あるいは高調波がｐ波となり，試料の屈折率が入射角度に依存する場合には，

$$n'' = n_e \sqrt{1 - b\sin^2\theta_i} \tag{2.2.3}$$

但し，

$$b = n_p^2 \left(\frac{1}{\left(n_s^o\right)^2} - \frac{1}{\left(n_s^e\right)^2} \right) \tag{2.2.4}$$

を屈折率として用いる[2]。ここで，n_s^o，n_s^e は各々水晶の常光，異常光に対する屈折率である。

2.2.2 実験

図2.2.1に実験配置図を示す。SHEW信号の偏光をわけて測定するため検光子を入れてある。

試料として用いた単結晶水晶は，メーカーフリンジ法で未知試料を測定する際の参照試料にも用いられる，代表的な非線形光学物質である。水晶は，2次非線形光学定数テンソルの0でない成分が3つしかなく，しかもその絶対値が全て等しく，解析が容易であることが，試料として選択した理由である。

試料として単結晶水晶を用いた場合，全反射プリズムとして高屈折率ガラス（LaSF010，振動数ωの光に対する屈折率$n_p^{\omega}=1.801$，2ωに対して$n_p^{2\omega}=1.845$）を半円柱型に加工したプリズムを用いた。ただし，水晶の屈折率はωの振動数の常光に対して$n_s^{\omega}=1.5341$，異常光に対して$n_s^{\omega}=1.5429$，2ωの振動数の常光に対して$n_s^{2\omega}=1.5468$，異常光に対して$n_s^{\omega}=1.5562$である。

結晶及びプリズムの配置の組み合わせは図2.2.2に示した通りである。入射光，出射する高調波の偏光方向の4通りの組み合わせに関して，図中に示すようなテンソル成分が観測されることになる。

円柱プリズムは水晶の結晶軸に円柱の軸が平行になるよう配置され，水晶と十分密着するように，接触面を各々λ/10以下の精度で研磨し，オプチカルコンタクトをとってある。

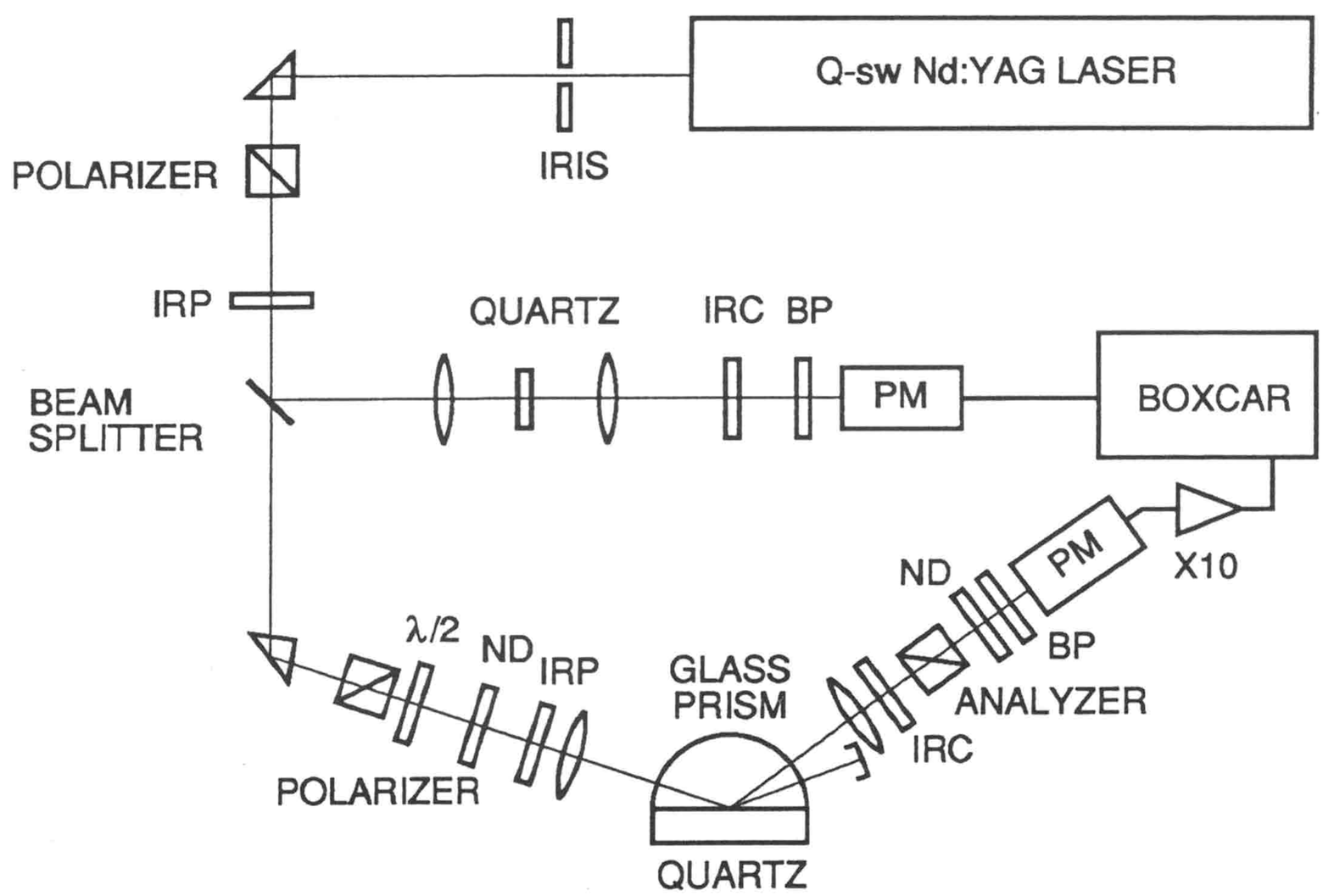
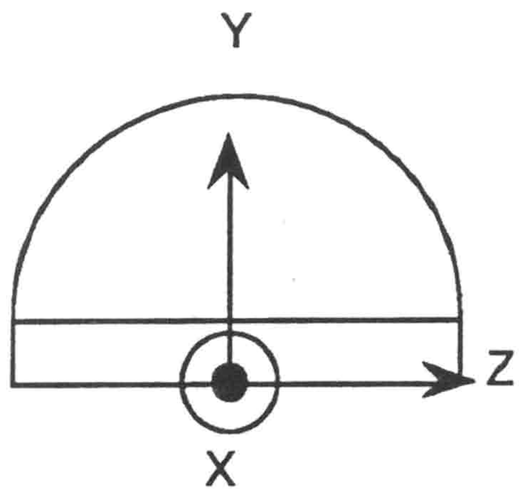


図2.2.1　単結晶のSHEW法の測定系。（文献 3) より引用）

Quartz Y-plate

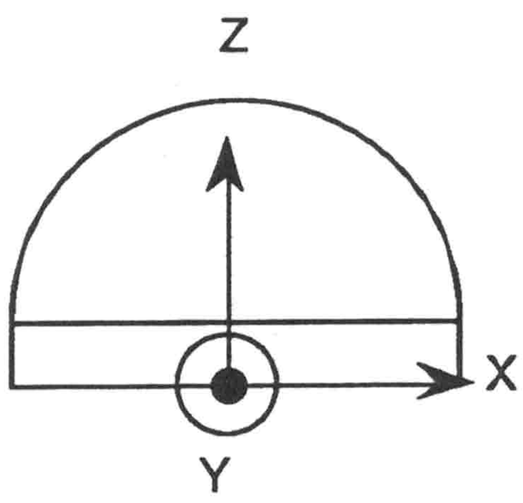
Quartz の X軸 // プリズムの軸 // s偏光



ω	2ω	観測される d の成分
s	s	xxx
s	p	0
p	s	-xyy
p	p	0

Quartz Z-plate

Quartz の Y軸 // プリズムの軸 // s偏光



ω	2ω	観測される d の成分
s	s	0
s	p	-xyy
p	s	0
p	p	xxx

図2.2.2　試料水晶結晶とプリズムと偏光の配置および観測される d テンソル成分

2.2.3　結果と解析

入射光及び発生する２次高調波パワーの入射角度依存性を示す。水晶／ガラスプリズムの系で，偏光方向は入射光がｓ，高調波がｓのもの（ｓ－ｓ）と（図2.2.3），入射光がｐ，高調波がｓ偏光（ｐ－ｓ）である（図2.2.4）。ドットで示したのが実験値である。実線で示したのは，(2.1.11)と，(2.2.2)から(2.2.4)を用いて，屈折率と非線形光学定数に比例する定数，入射角度の原点からのずれをパラメータとしたフィッティングを行なったものである。フィッティングにはMacintosh のソフト Igor を用いた。この場合測定値とフィッティング曲線が非常に良くあっており，式(2.1.11)で正確に書き表せることを示している。このとき得られたフィッティングパラメータＤは非線形光学定数に入射光強度を乗じたものである。測定において入射光強度を一定にし，これの相対値を求めることで基準に対する非線形光学定数を評価する。ｓ－ｓでは$D_{xxx} = 0.596 \pm 0.015$，ｐ－ｓに関しては$D_{xyy} = 0.578 \pm 0.019$，とこれら値がよく一致しており，$d_{xxx}$と$d_{xyy}$が等しいことを示している。

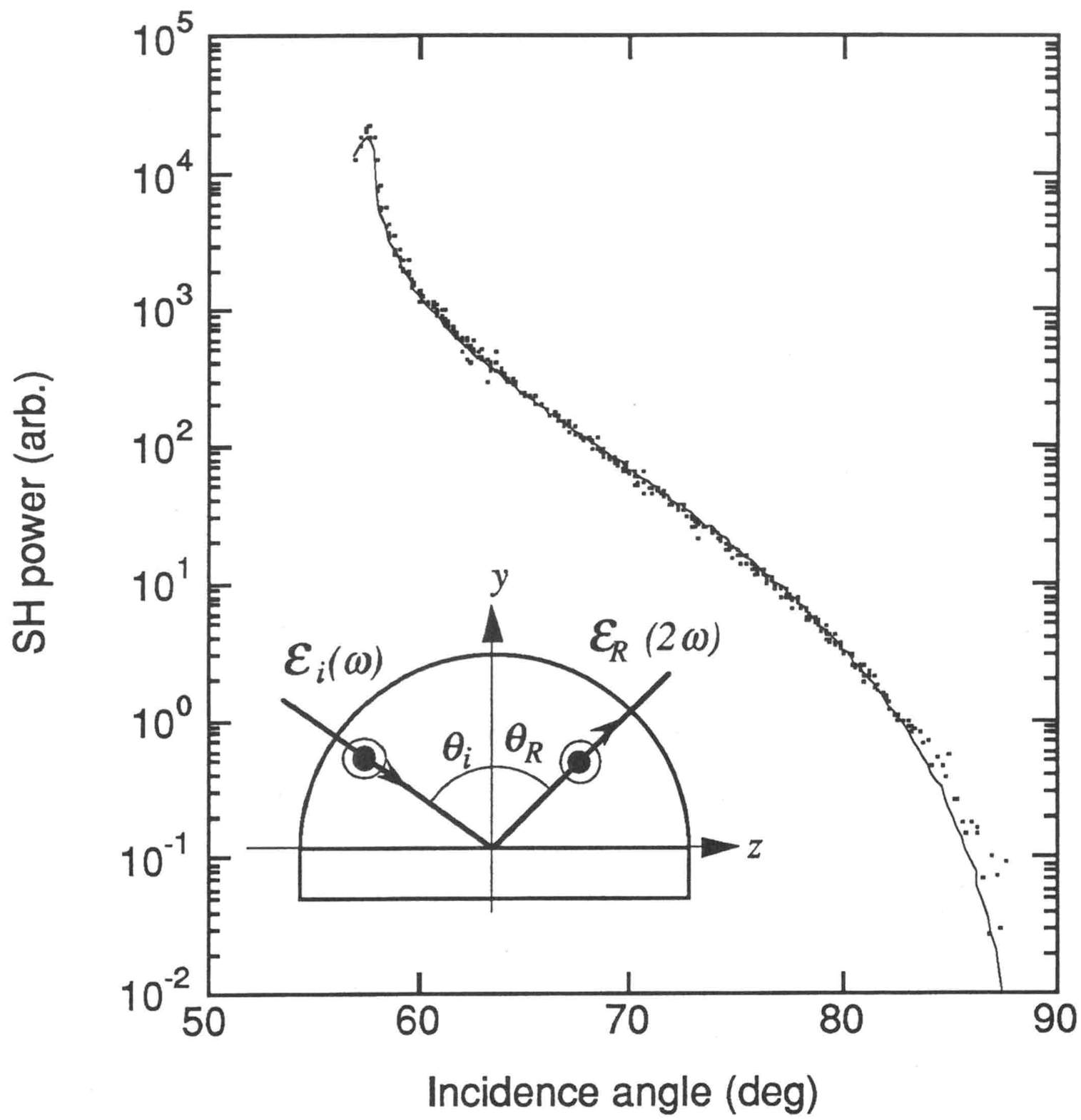


図2.2.3　入射光・SH光ともにｓ波の場合の水晶からのSHEW強度。（文献 3) より）

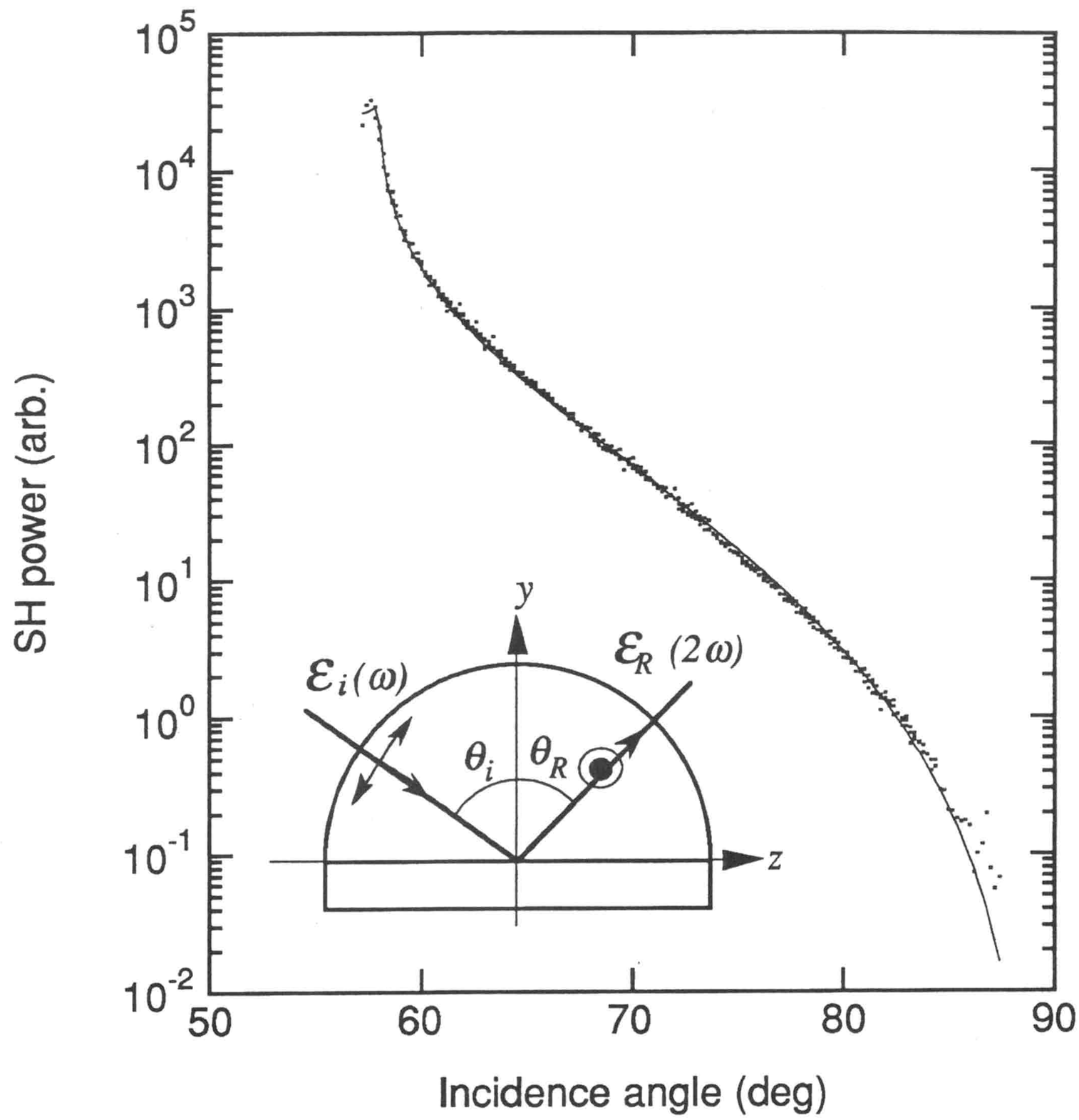


図2.2.4　入射光がｐ波，SH光がｓの場合の水晶からのSHEW強度。（文献 3) より）

同様に，水晶のＺ板に対し，結晶のＹ軸をプリズムの回転軸方向に一致させた場合を図2.2.5に示す。この試料では，Ｙ板では観測されないｓ－ｐとｐ－ｐの偏光の組み合わせについて，２次高調波が観測される。ｐ－ｐに関しては強度が小さすぎて精度がよくない。この場合も同様にフィッティングを行なった。全反射臨界角度（約59度）以下の入射角度では，背面からの反射によって計算値からずれるので，それ以上の角度範囲でカーブフィットさせた。その結果，$D_{xyy} = 0.516 \pm 0.015$，$D_{xxx} = 0.552 \pm 0.036$ となった。同じ試料を用いたときは，誤差の範囲内で非線形光学定数は同じ値を与えている一方，Ｙ板とＺ板とでは10％程の差がでてしまった。この原因は，プリズムと結晶とのコンタクトのとれ具合の違い，および，用いた結晶の出所が異なるため，結晶の質など試料による違いにあるものと思われる。

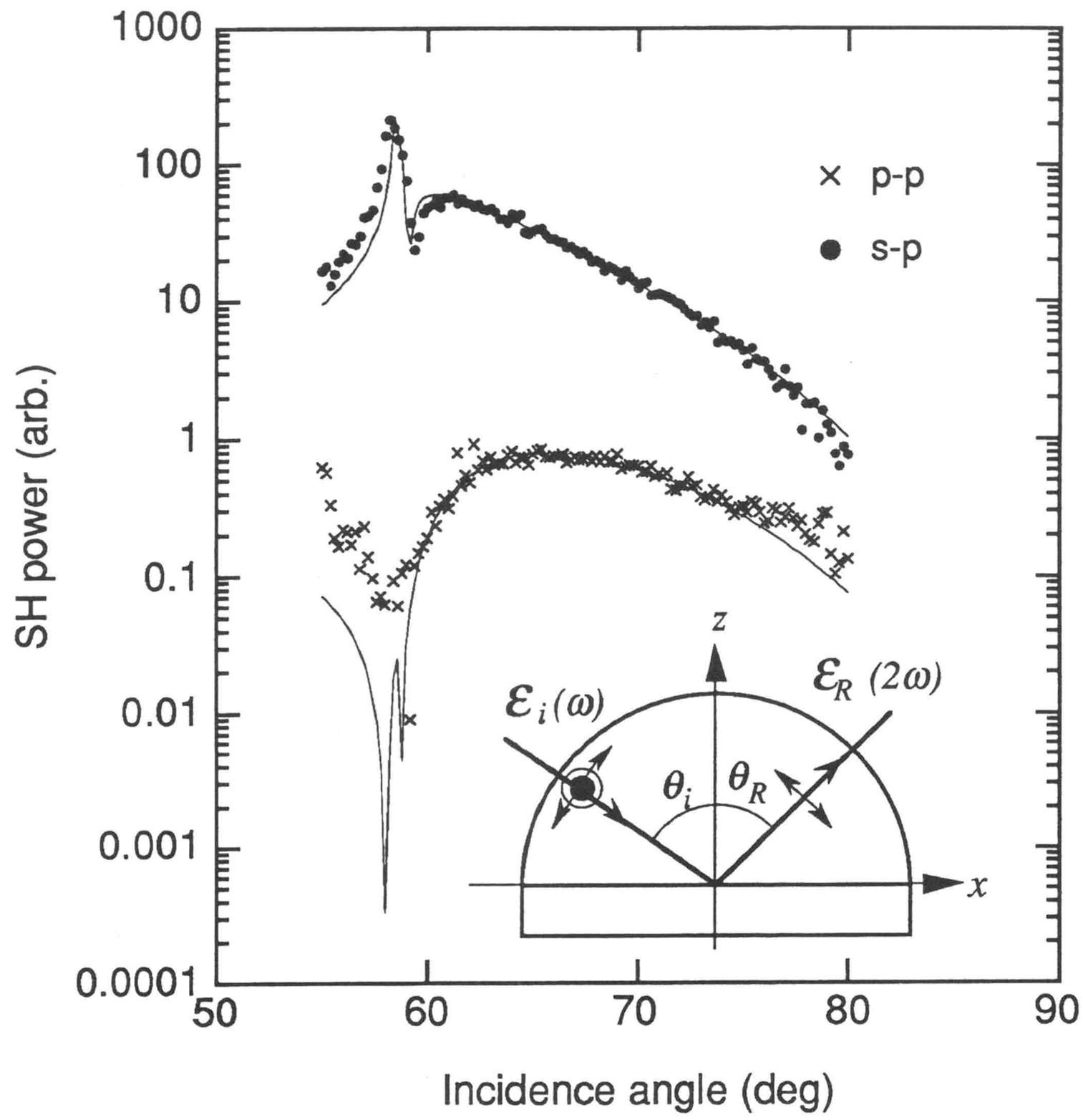


図2.2.5　Ｚ板水晶からのSHEW信号。（文献 3) より）

2.2.4 まとめ

エバネセント波を用いて粉末状試料の２次非線形光学定数を測定するSHEW法の理論的背景を固めるため，この方法を単結晶に適用した。水晶の単結晶板のＹ板とＺ板についてプリズムとオプチカルコンタクトをとって測定したところ，10％程度の範囲内で，２次非線形光学定数の相対値を求めることができた。この２種類の試料で，入射光，高調波の偏光方向の４つの組み合わせ（ｓ－ｓ，ｐ－ｓ，ｓ－ｐ，ｐ－ｐ）全てについて，発生する２次高調波強度の入射角度依存性を測定した。これらは，式(2.1.11)を１軸性結晶の場合に拡張することで良く表すことができた。

参考文献

1) M. Kiguchi, M. Kato, N. Kumegawa and Y. Taniguchi, *J. Appl. Phys.* **75**, 4332 (1994).

2) M. C. Simon and L. I. Perez, *Optik* **86**, 18 (1990).

3) M. Kato, M. Kiguchi and Y. Taniguchi, *Appl. Opt.* **33**, 4776 (1994).

2.3　SHEW法の空間平均化

SHEW法を単結晶に適用した場合，測定結果は理論式と非常に良くあうことが2.2節で示された。一方，これを粉末に適用する場合，粉末微結晶の結晶軸の方向は空間的にランダムであるから，それら各粒塊からの，様々な偏光と強度を持った2次高調波の積分であることを考慮しなければならない。したがって，dテンソルを空間的に平均したものがSHEWの測定から求められる非線形光学定数である。以下にその，dテンソルの空間平均のとり方を示す。これはCyvinらのβの空間平均の報告[1)]と同様に記述できる。

非線形光学定数dは結晶に固定された座標（x, y, z）で定義される3回のテンソルであり，その成分をd_{ijk}とおき，実験室系の座標（F, G, H）への変換を考える。今，SHEW測定はs波の基本波を入射し，発生するs波の2次高調波を検出しているので，これらの偏光の向きをF軸にとり，基本波，2次高調波の電場をE_F^{ω}，$E_F^{2\omega}$とすると，

$$E_F^{2\omega} = d_{FFF} E_F^{\omega} E_F^{\omega} f\left(\theta_{in}, n_p, n_s\right) \tag{2.3.1}$$

であらわされるd_{FFF}が観測にかかることになる。$f(\theta_{in}, n_p, n_s)$は基本波入射角θ_{in}，全反射プリズムと試料の屈折率n_p，n_sの関数であるが，ここではこれを結晶の方位によらないとして扱うため，特に明示しない。詳しい表記は式(2.1.9)を参照のこと。

F軸とi，j，k軸のなす角をそれぞれγ_{Fi}，γ_{Fj}，γ_{Fk}とおくと，方向余弦は，$\Phi_{Fi} = \cos\gamma_{Fi}$，$\Phi_{Fj} = \cos\gamma_{Fj}$，$\Phi_{Fk} = \cos\gamma_{Fk}$と定義され，これらを用いて座標系の変換をすることができる。今，一つの微結晶から発生する2次高調波を考えると，それぞれの成分d_{ijk}の寄与により発生する2次高調波はコヒーレントにたし合わされるので，

$$d_{FFF} = \sum_{i,j,k} \Phi_{Fi} \Phi_{Fj} \Phi_{Fk} d_{ijk} \tag{2.3.2}$$

となる。粉末試料を用いる場合は，各微結晶は任意の方向を向いているので，これを空間平均しなければならない。SHEW法の場合，全反射面に接しているいろいろな方向を向いた微結晶から指向性を持って放射される２次高調波が観測されるが，各微結晶は通常波長より十分大きいので，それぞれの微結晶から発生する２次高調波はインコヒーレントにたし合わされる。つまり，観測される２次高調波は，(2.3.1)の２乗の空間平均となるため，

$$\left\langle d_{FFF}^2 \right\rangle = \left\langle \left| \sum_{i,j,k} \Phi_{Fi}\Phi_{Fj}\Phi_{Fk} d_{ijk} \right|^2 \right\rangle \tag{2.3.3}$$

を求めればよいことになる。これが，SHEW法で測定される d 定数である。厳密には，SHEW強度は屈折率の関数でもあり，空間平均の際に屈折率の異方性（上記$f(\theta_{in}, n_p, n_s)$ も方向依存性）も考慮する必要があるが，その影響は小さいので，ここでは近似的に $\langle d_{FFF}^2 \rangle$ を考えることにする。

３回のテンソル（d_{ijk}）は，２７個の成分を有するので，(2.3.3)は，２７×２７＝７２９個の項を持つことになるが，対称条件を考慮することでこれを縮約できる。表記を簡単にするため，

$$(ijk) = \Phi_i \Phi_j \Phi_k d_{ijk} \tag{2.3.4}$$

と記すことにする。２つの基本波は順序を入れ替えても変わらないので，$d_{ijk} = d_{ikj}$ が常に成り立つため，d テンソルの２７個の成分のうち，独立な成分は１８個となる。更に，分散が無視できるとすると Kleinman の対称条件より，$d_{ijk} = d_{jki} = d_{kij}$ なる関係があるため，

$$\begin{aligned} d_{FFF}^2 = & \sum_i \underline{(iii)^2} + 9\sum_{i \neq j} \underline{(ijj)^2} + 36\underline{(ijk)^2} \\ & + 2\sum_{cycl} (iii)\left\{\underline{3(ijj)} + 3(jii) + 3(iij) + 3(jkk) + 3(jjk)\right\} + 12(ijk)\sum_i (iii) \\ & + 6\sum_{cycl} (iij)\left\{\underline{3(jkk)} + 3(jjk) + 3(jji) + 3(ikk) + 3(iik)\right\} + 12(ijk)\sum_{i \neq j} (iij) \end{aligned} \tag{2.3.5}$$

とまとめることができる。ここで$\sum_{cycl}$は，i，j，kについてサイクリックに足し合わせるものである。

次に(2.3.5)の空間平均を考える。方向余弦を極座標系で書き直すと，

$$\begin{aligned}\Phi_{Fi} &= \cos\theta \\ \Phi_{Fj} &= \sin\theta\cos\varphi \\ \Phi_{Fk} &= \sin\theta\sin\varphi\end{aligned} \tag{2.3.6}$$

となる。(2.3.5)を空間平均すると，奇関数はゼロになるため，以下の項を係数としてもつ項，すなわち(2.3.5)で下線を引いた項だけが残る。

$$\begin{aligned}\left\langle \Phi_{Fi}^6 \right\rangle &= \left\langle (\cos\theta)^6 \right\rangle \\ &= \int_0^{\pi} (\cos\theta)^6 \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \Big/ \left(\int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \right) \\ &= 1/7 \\ \left\langle \Phi_{Fi}^4 \Phi_{Fj}^2 \right\rangle &= \left\langle (\cos\theta)^4 (\sin\theta\cos\varphi)^2 \right\rangle \\ &= 1/35 \\ \left\langle \Phi_{Fi}^2 \Phi_{Fj}^2 \Phi_{Fk}^2 \right\rangle &= \left\langle (\cos\theta)^2 (\sin\theta\cos\varphi)^2 (\sin\theta\sin\varphi)^2 \right\rangle \\ &= 1/105\end{aligned} \tag{2.3.7}$$

よって，

$$\begin{aligned}\left\langle d_{FFF}^2 \right\rangle &= \sum_i \left\langle (iii)^2 \right\rangle + 6\sum_{i\neq j} \left\langle (iii)(ijj) \right\rangle + 9\sum_{i\neq j} \left\langle (ijj)^2 \right\rangle + 18\sum_{cycl} \left\langle (iij)(jkk) \right\rangle + 36\left\langle (ijk)^2 \right\rangle \\ &= \frac{1}{7}\sum_i d_{iii}^2 + \frac{6}{35}\sum_{i\neq j} d_{iii} d_{ijj} + \frac{9}{35}\sum_{i\neq j} d_{ijj}^2 + \frac{6}{35}\sum_{cycl} d_{iij} d_{jkk} + \frac{12}{35} d_{ijk}^2\end{aligned} \tag{2.3.8}$$

が導かれる。

SHEW法では絶対測定はできないので，既知の物質をリファレンスとして同じ条件下で測定している。通常我々は*meta*-nitroaniline（m-NA）を用いているので，ここで具体的にそ

の値を示しておく。

m-NA は点群 mm2 に属する。従って付録にあるとおり，0 でないテンソル成分は $d_{31} = d_{15}$，$d_{32} = d_{24}$，d_{33} の 5 個である。よって(2.3.8)は

$$\left\langle \left(d_{(m-NA)} \right)^2 \right\rangle = 1/7 d_{33}^2 + 9/35(d_{31}^2 + d_{32}^2) + 6/35(d_{33}d_{31} + d_{33}d_{32}) \qquad (2.3.9)$$

となる。この式に文献値 $d_{33} = 14.9 \pm 2.2$ pm/V，$d_{32} = 1.16 \pm 0.29$ pm/V，$d_{31} = 14.2 \pm 2.1$ pm/V[2] を入れると $\sqrt{\left\langle \left(d_{(m-NA)} \right)^2 \right\rangle} = 11 \pm 1$ pm/V となる。

参考文献

1) S. J. Cyvin, J. E. Rauch and J. C. Decius, *J. Chem. Phys.* **43**, 4083 (1965)

2) A. Carenco, J. Jerphagnon and A. Perigaud, *J. Chem. Phys.* **66**, 3806 (1977). なお水晶の値を，通常 $d_{11} = 0.5$ とすることが多いが，ここでは $d_{11} = 0.364 \pm 0.004$ pm/V（R. J. Pressley, ed., *Handbook of Lasers* (Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1971), p. 497）を用いている。そのため，一般に使われている値より小さい値が出ることをご注意願いたい。