第 1 章　序論

1.1　非線形光学概論

レーザの誕生によって強い電場強度が得られるようになり，それまで見られなかった物理現象が観測されるようになった。入力した電場強度に比例した線形光学応答の他に，入射電場強度の２乗，３乗…に比例して現れる非線形光学応答がそれである。

外部電場により物質中の分極が強制振動させられることで生じる電気分極ベクトル$\boldsymbol{P}$は以下のように書き表される。

$$\begin{aligned} \boldsymbol{P} &= \boldsymbol{P}_L + \boldsymbol{P}_{NL} \\ &= \chi^{(1)}\boldsymbol{E} + \chi^{(2)}\boldsymbol{EE} + \chi^{(3)}\boldsymbol{EEE} + \cdots \end{aligned} \tag{1.1.1}$$

外部電場が強くなるに従い，分極にひずみが現れる。このひずみの部分を表すのが第２項以下の高次の項であり，これらをまとめて非線形分極（nonlinear polarization），各項の係数を非線形感受率（nonlinear susceptibility）という。χはテンソルであり，たとえば$\chi^{(2)}$の項を成分で表すと，

$$P_i = \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \tag{1.1.2}$$

となる。

電場$\boldsymbol{E}$として振動数ω_1の単色光を与えれば，$\chi^{(2)}$の項，２次の非線形分極からは$\omega_2 = 2\omega_1$および$\omega_2 = \omega_1 - \omega_1 = 0$の分極が生じる。前者が２次高調波発生（second-harmonic generation：SHG），後者が光整流に対応する。

通常，高次の非線形項は線形項に比べ極めて小さい。そのため，これらの現象を応用するために，大きな非線形性を有する材料が探索，開発されてきた。２次の非線形性は工学的にも実用化されている。本論文で取り扱う２次高調波発生は２次の非線形性であるので，

ここでは２次の非線形光学効果を主に取り扱うことにする。

1.1.1　対称性

(1.1.1)式が物質の対称操作によって変わらないという要請から，非線形光学定数テンソルには様々な制約が生じる。(1.1.1)式で，座標軸を反転させると，$\boldsymbol{P}$，$\boldsymbol{E}$ の各成分は符合が変わる。反転対称性の物質ではこの新座標に対しても $\boldsymbol{P}$ と $\boldsymbol{E}$ の関係は旧座標系の場合と同じ形になる必要がある。n 次の非線形性に関する項では $\chi^{(n)} = (-1)^{n-1}\chi^{(n)}$ となり，したがって，偶数次の項では χ は0 となる。すなわち偶数次の非線形分極は反転対称性のない物質にだけ存在する。

(1.1.2)式より，２次の非線形分極は i と j の交換に関して変わらないはずである。したがって２次の非線形感受率は $\chi_{ijk} = \chi_{ikj}$ を満たす。そこで ijk は縮約表現され im で表される。

$jk =$　11，22，33，23，31，12

(xx)　(yy)　(zz)　(yz)　(zx)　(xy)

↓

$m =$　1，2，3，4，5，6

また，関与する振動数領域の全部にわたって媒質の吸収や分散が少ないとき，$\chi_{ijk} = \chi_{kij} = \chi_{jki}$ が成り立つ。これをクライマンの対称条件[1]という。高調波発生では実験誤差の範囲内でこの関係が実験的によく成り立つ場合が多い。

1.1.2　位相整合

入射光（基本波）が物質中で２次高調波を発生させながらともに伝搬するとき，この二つの光波は一般に位相が合わない。なぜなら，通常物質中では，屈折率分散があるため，振動数によってその光波の位相速度が異なるからである。そのため基本波が伝搬しながら異なる点で発生させる２次高調波は，位相が異なるため，重ね合わせたときに伝搬距離によって強めあったり弱めあったりする。このような場合を位相不整合と呼ぶ。逆に，なんらかの方法で，基本波と２次高調波の屈折率を等しくすることができる場合を位相整合と呼ぶ。この場合，光波が進む距離にしたがって，発生する２次高調波の強度は大きくなって

いく。このように，位相整合は高調波発生において非常に重要な問題である。この位相整合・不整合を以下に説明する。

非線形媒質中での光波の振る舞いは，非線形マックスウェル方程式で書き表される。ここではSHGに限って話を進める。

$$\nabla^2 \boldsymbol{E} - \mu_0 \varepsilon(2\omega)\frac{\partial^2 \boldsymbol{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \boldsymbol{P}_{NL}(2\omega)}{\partial t^2} \tag{1.1.3}$$

簡単のため電場 $\boldsymbol{E}$，非線形分極波 $\boldsymbol{P}_{NL}$ は z 方向に伝搬するとして次式のように置く。

$$\boldsymbol{P}_{NL}(2\omega) = P_{NL}\exp\left[i\left(2\omega t - 2k_\omega z\right)\right] \tag{1.1.4}$$

$$\boldsymbol{E} = E(z)\exp\left[i\left(2\omega t - k(2\omega)z\right)\right] \tag{1.1.5}$$

(1.1.4)，(1.1.5)を(1.1.3)に代入して $E(z)$ を求める。$[k(2\omega)]^2 = (2\omega)^2\mu_0\varepsilon(2\omega)$を用いると，

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} - 2ik(2\omega)\cdot\frac{\partial E}{\partial z} = \mu_0(2\omega)^2 P_{NL}\exp\left[i\left(k(2\omega) - 2k_\omega\right)z\right] \tag{1.1.6}$$

ここで，波長のオーダーの伝搬長では，振幅の増加分の変化がない，すなわち，

$$\frac{\partial E}{\partial z} >> \lambda(2\omega)\cdot\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} \quad \Leftrightarrow \quad k(2\omega)\cdot\frac{\partial E}{\partial z} >> \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} \tag{1.1.7}$$

を仮定すると(1.1.6)は，

$$\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{\mu_0(2\omega)^2}{2k(2\omega)}P_{NL}\exp(i\Delta kz) \tag{1.1.8}$$

に帰着する。変換効率が低く，新たな光波の発生に伴う基本波の振幅の減り分が無視できる場合には P_{NL} の z 依存性がなく，式(1.1.8)は容易に積分できる。媒質長を L とすると，

$$E(L)=\exp\left(\frac{i\Delta kL}{2}\right)\frac{\mu_0(2\omega)^2}{2k(2\omega)}P_{NL}L\frac{\sin(\Delta kL/2)}{\Delta kL/2} \tag{1.1.9}$$

ここで$\Delta k=2k_\omega-k(2\omega)$は非線形分極波とそれから生じたSH波の位相速度の不一致（位相不整合）を表す。この位相速度が一致すると伝搬する非線形分極から生じ続けるSH波が可干渉に重ね合わされ，効率のよい波長変換が達せられる。（位相整合）

生じた光波の強度は

$$I\propto L^2\frac{\sin^2(\Delta kL/2)}{(\Delta kL/2)^2} \tag{1.1.10}$$

であるから，Δkが0の場合はsinc函数は1になるため，IはL^2に比例して増大する。一方Δkが0でない場合，$\Delta kL/2=\pi/2$のときIは最大値をとる。この値を与える媒質長をコヒーレンス長と呼び，$L_c=\pi/\Delta k$である。コヒーレンス長まではIは単調に増加していく。すなわち，この長さの範囲内では2つの波の位相は揃っていると見なすことができる。

具体的な位相整合の取り方としては，結晶の場合，温度による屈折率変化を利用するほか，複屈折を利用した角度位相整合がある。Δkの式を屈折率で書くと，位相整合がとれるためには$n_\omega-n_{2\omega}=0$である。ただしここで，n_ω，$n_{2\omega}$はそれぞれ振動数ω，2ωの光に対する屈折率である。光学的に等方的な物質で屈折率が正常波長分散を持つ場合，この関係は決して成り立たない。しかし結晶が異常分散を持つか複屈折性であるときに実現される場合がある。図1.1.1で負の1軸結晶における角度位相整合を屈折率曲面を用いて説明する。基本波（振動数ω）に対する常光線屈折率を実線の円で，異常光線屈折率は点線の楕円で示し，SH波（振動数2ω）に対する常光線屈折率は点線の円，異常光線屈折率は実線の楕円で示してある。屈折率の波長分散のため，SH波に対する屈折率が大きく，円同士，楕円同士は交わらない。そこで基本波を円（常光線），SH波を楕円（異常光線）とすれば交点を持つ。この方向を位相整合角θ_mと呼び，この方向に基本波が伝搬すれば位相整合のとれた

SHGが得られる。常光線と異常光線の偏光方向は直交しているので，角度位相整合がとれるためには基本波とSH波の偏光方向が直交するような配置がとれる非線形光学定数が必要となる。

そのほか，導波路のモード分散を利用する[2]，導波路の構造を用いてチェレンコフ放射させる[3]，コヒーレンス長の倍の周期で分極の向きが反転するような構造を用いて位相を合わせたり[4]など準位相整合と呼ばれる方法もある。

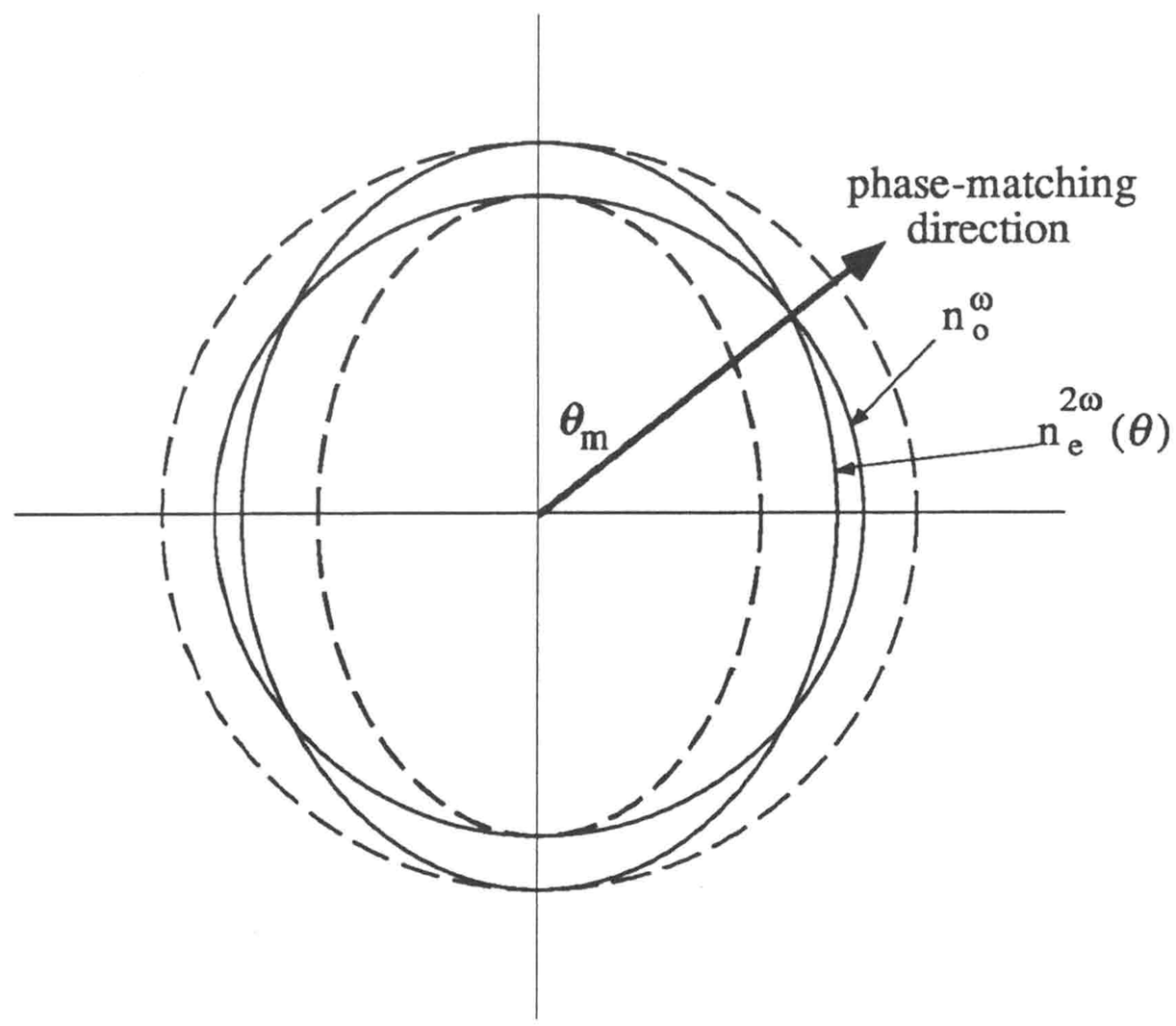

図1.1.1　負の１軸結晶における角度位相整合。θ_m の方向に基本波が伝搬すれば位相整合のとれたSHGが得られる。

1.1.3　非線形光学の応用

非線形光学効果の中で実用化されているのは主に２次の非線形性である。具体的には，波長変換，電気光学効果（EO効果）である。前者は（$\omega_1 + \omega_2 \rightarrow \omega_3$），とりわけ$\omega_1 = \omega_2$の２次高調波発生で，既存のレーザにはない波長のコヒーレント光を作りだすために用いられる。後者は（$\omega + 0 \rightarrow \omega$）で，静電場によって屈折率の変化を引き起こし，光変調などに使われる。

また，２次の非線形光学効果を利用した測定として，表面SHGがある[5]。これは，表面では反転対称性がないことから，表面の原子配列や[6]，吸着した分子に関する情報[7]，膜の特性[8]を調べるために，感度よい測定法として用いられている。

参考文献

1) D. A. Kleinman, *Phys. Rev.* **126,** 1977 (1962).

2) S. Umegagi, Y. Anabuki, K. Ohata, K. Inoue and S. Tanaka, *Opt. Commun.* **45**, 80 (1983).

3) P. K. Tien, R. Ulrich and R. J. Martin, *Appl. Phys. Lett.* **17**, 447 (1970); K. Chikuma and S. Umegaki, *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, 768 (1990).

4) N. Bloembergen and A. J.Sievers, *Appl. Phys. Lett.* **17**, 11 (1970); B. F. Levine, C. G. Bethea and R. A. Logan, *Appl. Phys. Lett.* **26**, 375 (1976); J. D. Bierlein, D. B. Laubacher, J. B. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1725 (1990).

5) Y. R. Shen, *Nature* **337**, 519 (1989).

6) T. Suzuki and Y. Hirabayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L610 (1993).

7) T. F. Heinz, H. W. K. Tom and Y. R. Shen, *Phys. Rev. A* **28**, 1883 (1983).

8) T. F. Heintz, C. K. Chen, D. Ricard and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 478 (1982). ; K. Kajikawa, T. Anzai, H. Takezoe, A. Fukuda, S. Okada, H. Matsuda, H. Nakanishi, T. Abe and H. Ito, *Chem. Phys. Lett.* **192**, 113 (1992).

本節の内容に関する全般的な参考文献として，

レーザーハンドブック　朝倉書店　(1984).

結晶光学ハンドブック　共立出版　(1985).

梅垣真祐，“有機非線形光学材料”，ぶんしん出版　(1990).

Y. R. Shen, *The principles of Nonlinear Optics* (John Wiley & Sons, New York, 1984).

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

1.2　有機物の非線形光学材料

有機物の非線形光学応答が着目されたのは1964年のことである[1]。それ以後非線形性および応答の高速性の起源・機構の解明に関する膨大な量の研究が為されてきた。1970年，無機物で最大級の $LiNbO_3$ の４５倍の性能指数[※1]を持つ2-methyl-4-nitroaniline (MNA) の出現により[2]，有機物はにわかに熱い視線を注がれるようになった。また有機物は合成による新材料の作製の自由度が極めて高いこともあって，実用化に向けた材料開発も活発に行われてきた。有機物の非線形性を議論する際，有機物が一般に結合の弱い分子性結晶をなすことを考慮すると，バルクの材料の非線形性は，各非線形分子の集合体としての性質を示すと考えることができる。まずはこの分子一個あたりの非線形性の起源から説明する。

1.2.1　分子の非線形性

分子一個あたりの２次の非線形性は超分極率（hyperpolarizability）β で表される。有機物分子の２次の非線形性の起源はすでに研究され明らかになっている[3]。非線形分極に寄与するのは主に，外場の影響を受けやすい π 電子である。ベンゼン環，共役鎖などの π 電子供給源の両端に電子吸引性置換基（アクセプター）と電子供与性置換基（ドナー）をつけると，ドナーからアクセプターへ分子内で電荷移動（Charge Transfer）が起こり，電子の偏りを引き起こす。そのために大きな非線形双極子が誘起される。ドナーアクセプターの付与は，これらがないときに比べて π 電子の偏りをより広範囲で引き起こし，より β を増大させる[4]。

ドナーアクセプターを付与した分子の場合，二準位モデルによって β の増大を理解できる。電荷移動の β の成分 β_{CT} は

$$\beta_{CT} = \frac{3e^2\hbar^2 W f \Delta\mu}{2m\left[W^2-(2\hbar\omega)^2\right]\left[W^2-(\hbar\omega)^2\right]} \tag{1.2.1}$$

※1 性能指数 (figure of merit)：　同じ大きさの結晶，基本波パワーに対してSH波パワーの比較ができる指数。性能指数 $M_{mn} = d_{mn}^2 / n_{2\omega} n_{\omega}^2$ と書き表される。

とかける[5]。ただし，$\Delta\mu=\mu_e-\mu_g$ である。ここで基本波のレーザのフォトンエネルギー $\hbar\omega$，電子の電荷 e，質量 m，エネルギーギャップ W，分子中の電荷移動の振動子の強さ f，遷移における双極子モーメントの変化 $\Delta\mu$ である。したがって，大きな β を得るためには振動子強度を強くする・基底状態と励起状態の双極子モーメントの差を大きくすることが必要である。同一分子内に強いドナー，アクセプターを離れた位置に配置すれば双極子モーメントの差を大きくできる。またその間を π 電子供給源でつなげば電荷移動量が増大して振動子を強くできる。

1.2.2 結晶の非線形性

このようにして，非線形性の大きい有機分子の設計が可能になった。次にこれらを実際に材料として用いるときには，結晶としての非線形性が問題になる。

分子一個あたりの非線形性 β とバルクの非線形光学定数 d は，配向ガスモデル（oriented gas model）と呼ばれる方法で結び付けることができる。これは，結晶を希薄な気体中の分子の配向を考慮した集合体と同様の扱いをする方法である。有機物の場合分子性結晶であるので，分子間の結合を支配するのは van der Waals 力や水素結合であり，分子内の結合である共有結合に比べ１桁か２桁小さい。したがって，結晶内の個々の分子はその性質を変えることなく，外部電場に対しても独立に応答すると考えてよい。よって，結晶での２次非線形光学定数 d は，分子の超分極率のベクトル的な和として現すことができる。それは以下のように表される[6]。

$$d_{IJK}=\frac{Nf_I^{2\omega}f_J^{\omega}f_K^{\omega}}{Z}\sum_{i,j,k}\sum_{s}\cos(I,i(s))\cos(J,j(s))\cos(K,k(s))\beta_{ijk}(s) \qquad (1.2.2)$$

ここで I,J,K は結晶の誘電主軸，i,j,k は分子座標軸，$(I,i(s))$ はそれらのなす角，N は単位体積あたりの分子数，Z は単位胞内の分子数で，その一つ一つの分子は s で表される。f_I は Lorentz 因子で，主屈折率 n_I を用いて $f_I=(n_I^2+2)/3$ と書ける。

分子が，先に述べたような分子内電荷移動軸にそった方向の強い遷移及び双極子モーメ

ントを有する疑似一次元分子の場合，結晶の非線形光学定数 d_{IJK} と β の関係は，ys を分子内電荷移動軸の向きとし，(I, ys) を電荷移動軸と誘電主軸のなす角として，(1.2.2)を以下のようにすればよい[7]。

$$d_{IJK} = \frac{N f_I^{2\omega} f_J^{\omega} f_K^{\omega}}{Z} \sum_{s}^{Z} \cos(I, ys)\cos(J, ys)\cos(K, ys)\beta_0(s) \tag{1.2.3}$$

このときの β_0 は，分子の電荷移動軸の方向に沿った β である。このような分子の場合は，大きな d の成分を得ようとするならば，すべての分子が平行に並ぶことが必要であるのは容易に理解できる。事実，有機，無機を通じて最大級の d 成分を持つ 2-methyl-4-nitroaniline (MNA) の構造はその β を活かすようX軸を挟んでそれぞれ 21° だけ傾いた構造になっている[2]。そのため際立って大きい d_{11} が実現されている。

以上は結晶について述べたが，有機物は光学的に質のよい単結晶を得にくく，また，もろい結晶のため，切削・研磨が難しい。このような結晶材料を作製する困難さから，高分子に機能性有機分子を混ぜたり，リンクさせたりしてポリマー膜としてデバイスを作製する手法が盛んになっている[8]。しかし，試料作成の簡便さの一方，ホストとなる高分子に対して，ドープする機能性分子の量が増やせず，全体としては小さな非線形性にとどまるというデメリットもある。

参考文献

1) P. M. Rentzepis and Y. H. Pao, *Appl. Phys. Lett.* **5**, 156 (1964); G. H. Heilmeier, N. Ockman, R. Braunstein and D. A. Kramer, *Appl. Phys. Lett.* **5**, 229 (1964).

2) B .F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch and J. L. Bernstein, *J. Appl. Phys.* **50**, 2523 (1979).

3) D. J. Williams ed., *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, (ACS synmposium ser **233**, American Chemical Society, Washington, DC, 1983) ; S. J. Lalama and A. F. Garito, *Phys. Rev. A* **20**, 1179 (1979) など.

4) B .F. Levine, *Chem. Phys. Lett.* **37**, 516 (1976); J. L. Oudar and D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **66**, 2664 (1977).

5) J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **67**, 446 (1977).

6) D. S. Chemla, J. L. Oudar and J. Jerphagnon, *Phys. Rev. B* **12**, 4534 (1975).

7) J. Zyss and J. L. Oudar, *Phys. Rev. A* **26**, 2028 (1982).

8) K. Chane-Ching, M. Lequan, R. M. Lequan and F. Kajzar, *Chem. Phys. Lett.* **242**, 598 (1995) ; S. R. Marder and J. W. Perry, *Science* **263**, 1706 (1994)., およびそのリファレンス.

本章の内容に関する全般的な参考文献として,

日本化学会編, 季刊化学総説No.15 “非線形光学のための有機材料” (1992).

D. S. Chemla and J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, (Academic Press, Inc., Orlando, Florida, 1987).

光・電子機能有機材料ハンドブック　朝倉書店　(1995).

J. Messier, F. Kajzar and P. Prasad, *Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics*, NATO ASI Series E : Applied Sciences -Vol.194, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1991).

1.3　非線形特性評価法

1.3.1　粉末法

この方法は，有機，無機を問わず大きな単結晶が得られない材料について，多結晶粉末試料を用いて材料の非線形性を見積もる方法である[1)]。測定が簡便なため，材料開発においてはこれまで多用され，多くの期待できる材料の発見に寄与し，非線形光学材料開発の分野の発展に多大な貢献をしてきた。

この方法の一般的な測定の概念図を図1.3.1に示す。粉末試料をガラス板などに挟み，レーザ光を当て発生する高調波をパラボラミラーなどで集め，検出器に導く。

この測定は簡便というメリットを持つ一方，定量性に欠けるという問題が指摘されている[2)]。それは，観測される高調波の強度が，粉末微結晶の粒径によって，また材料の位相整合がとれるかとれないかによって大きく変わってきてしまうからである。1.1節でに述べたように，位相整合がとれる場合には結晶の粒径が大きくなるに従い高調波の強度は加算されていき，強い高調波が観測される。一方，位相整合がとれない物質の場合は，各粒塊ごとに位相の異なる高調波が発生し，粒数が多ければ最終的には0に収束することになる。前節で述べたように，有機非線形材料の場合，分子の超分極率をもっとも有効に使えるのは，分子がそれぞれ平行に並んだ場合で，そのようなときはd_{11}やd_{22}などの非線形光学定数テンソルの対角成分が最大となる。しかしこのような成分は通常角度位相整合がとれない成分のため位相整合がとりにくい。したがって従来の粉末法では，このような有機物のもっとも有用な材料を過小評価してしまうことになる。図1.3.2に既知の材料の粉末法の結果と実際の性能指数の比較を示す。バルクで位相整合のとれる非対角成分についてはそれなりの相関があるが，位相整合のとれない対角成分については全く相関がない。

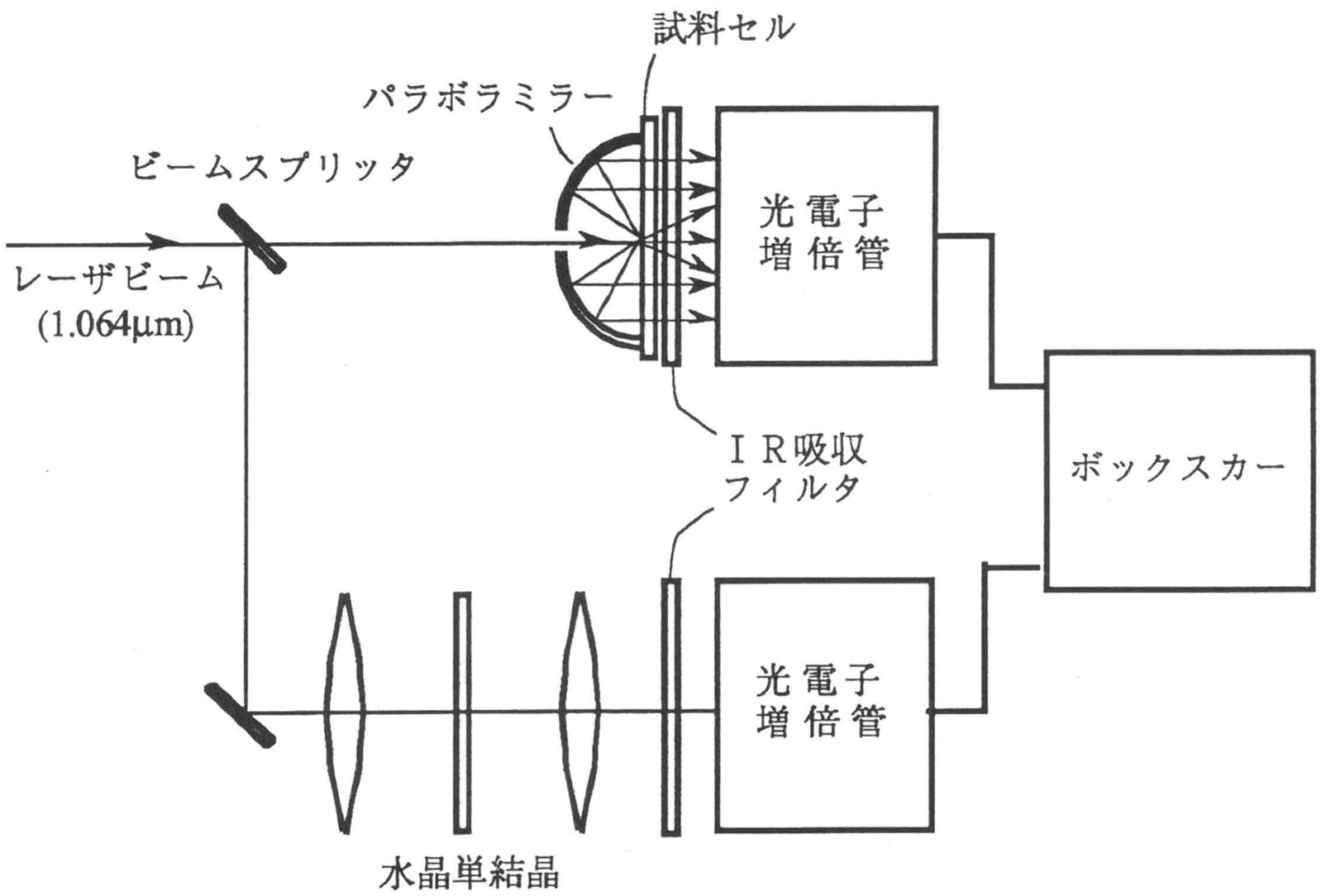

図1.3.1　粉末法の測定系概念図。レーザ光は粉末結晶に照射され，発生したSH光をパラボラミラーで集め，光電子増倍管で観測する。試料からの信号は水晶からのリファレンス信号と比較される。試料の後のＩＲ吸収フィルターは基本波をカットするためである。（文献 3) より引用）

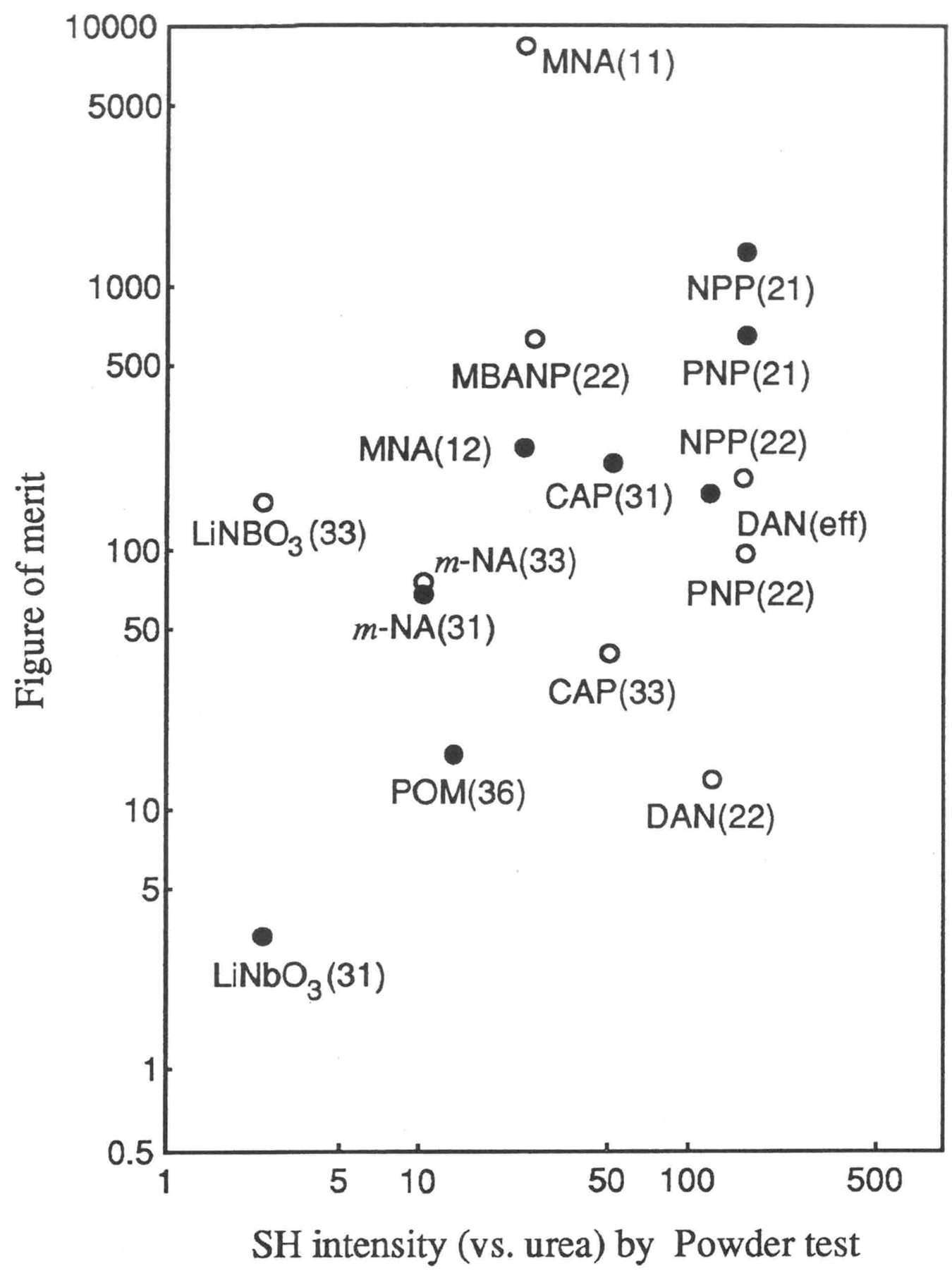

図1.3.2　既知の材料の粉末法の結果と実際の性能指数の比較。（）内に示したのは性能指数の成分。位相整合のとれる成分は●，とれない成分は○で示してある。図に示した材料はそれぞれ，CAP = 2-cyclooctyl-amino-5-nitropyridine, DAN = 4-(N,N-dimethylamino)-3-acetamidonitrobenzene, MBANP = 2-(a-metylbenzylamino)-s-nitropyridine, m-NA = meta-nitroaniline, MNA = 2-methyl-4-nitroaniline, NPP = N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol, PNP = 2-(N-prolinol)-s-nitro-pyridine, POM = 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxideである。（文献2）より引用）

1.3.2　メーカーフリンジ法

デバイスとして用いることを考えると，有効に材料の非線形性を使うため，dのテンソル成分を知ることが必要となる。そのためには，単結晶を用いた測定を行うことが必要となる。そのための一般的な測定法がメーカーフリンジ法[4]である。適当な結晶を用意してこの方法を用いればdテンソルの成分を求めることができる。この測定法は，1.1節に述べたように，位相不整合のため結晶中の光の伝搬距離によって2次高調波が強めあったり弱めあったりすることを利用して，dを求める方法である。これは，単結晶を回転させる，またはくさび型の単結晶を用いて伝搬距離を掃引し，位相不整合による干渉フリンジを観測する。図1.3.3に回転式のメーカーフリンジ法の測定系を示す。図1.3.4に，リファレンスとして用いた水晶のYカット単結晶のメーカーフリンジを示す。ドットは実験値で実線はフィッティングカーブである。フィッティングは以下の式にしたがい，非線形光学定数と結晶厚，屈折率をパラメータとして計算する。この式は非線形マクスウェルの方程式に境界条件を加えて解いたものである[5]。

$$S_{2\omega} = \frac{8}{\pi\varepsilon_0 c w_0^2} d^2 S_\omega^2 \left(\frac{1}{n_{2\omega}^2 - n_\omega^2} \right)^2 T_\omega^4(\theta) T_{2\omega}(\theta) p^2(\theta) \sin^2\psi \tag{1.3.1}$$

ここでS_ω，$S_{2\omega}$は入射基本波，出射光（SH波）のパワー，n_ω，$n_{2\omega}$は基本波，SH波に対する屈折率，w_oは基本波のビーム径，T_ω，$T_{2\omega}$は基本波SH波に対する結晶端面での透過率，$p(\theta)$は実効的な非線形光学定数を与える射影因子，θは基本波の結晶への入射角度である。

振動部分ψは，平行平板結晶の厚さLとして，

$$\psi = \frac{L|\Delta k|}{2} = \pi \frac{L}{2L_c(\theta)} \tag{1.3.2}$$

と表される。ここで，1章で述べたとおり，Δkは位相不整合量，ここでL_cはコヒーレンス長であり，この周期でフリンジが描ける。結晶軸の向きと入射光・観測光の偏光の向きの組み合わせで複数のdテンソル成分の観測が可能である。

しかし，この測定法は上式に示したように，回転によって生じるコヒーレンス長程度の光路変化によってフリンジを描くことになる。よって，結晶に対する要求は厳しく，コヒーレンス長以下の表面の平坦さと厚みの均一さが必要となる。これは有機物のように柔らかい結晶には達成が非常に難しく，メーカーフリンジで正確に d テンソルの成分を測定した例は多くない。

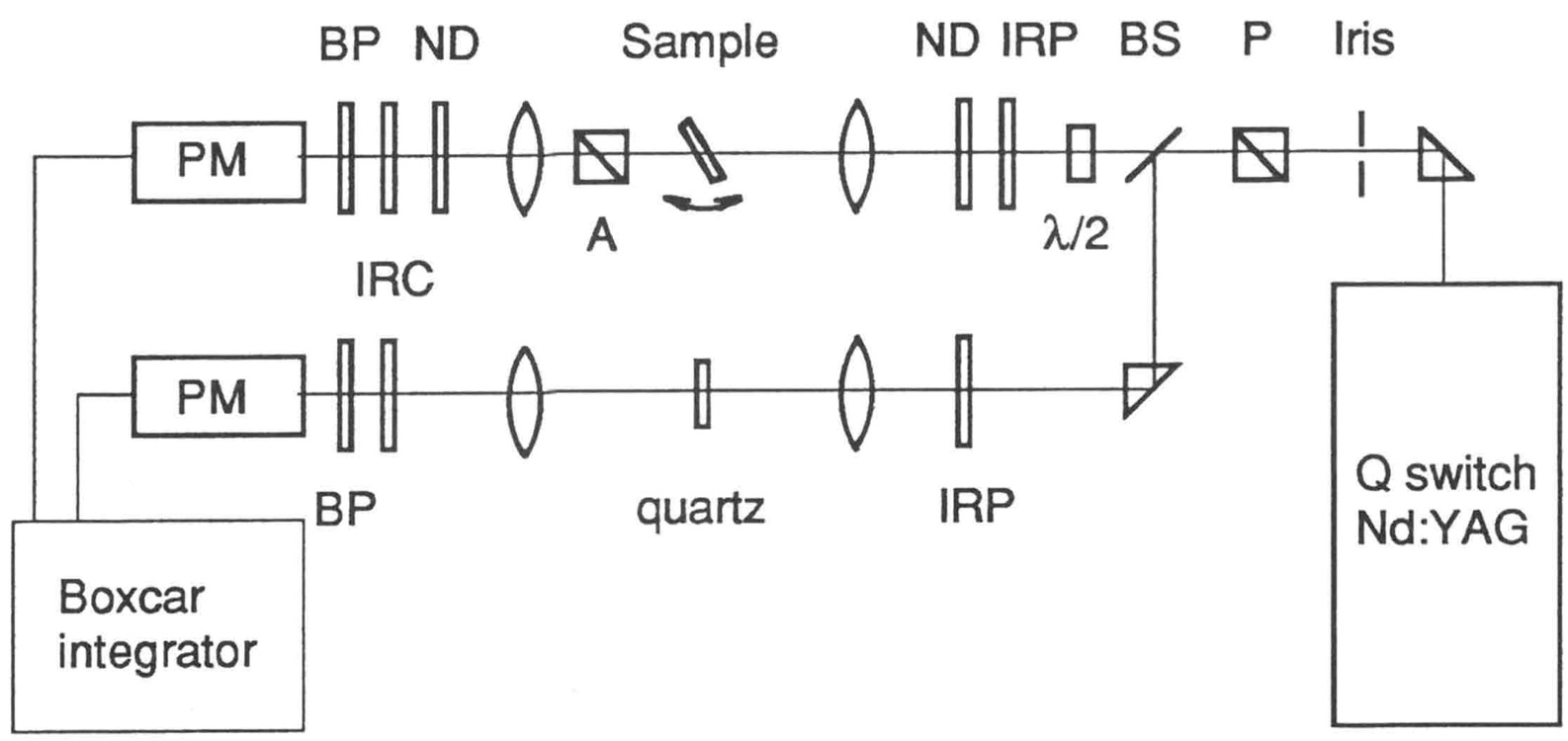

図1.3.3　回転式メーカーフリンジ法の測定系。平行平板試料は回転ステージ上によって回転する。発生するSHパワーを光電子増倍管 (PM) で測定し，ボックスカー積分器で積算する。レーザのパワーの較正のため水晶の単結晶からのSHパワーを同時に観測している。IRP，IRC，ND，BPはそれぞれIR透過，IRカット，ND，バンドパスフィルターである。Pは偏光子，Aは検光子である。

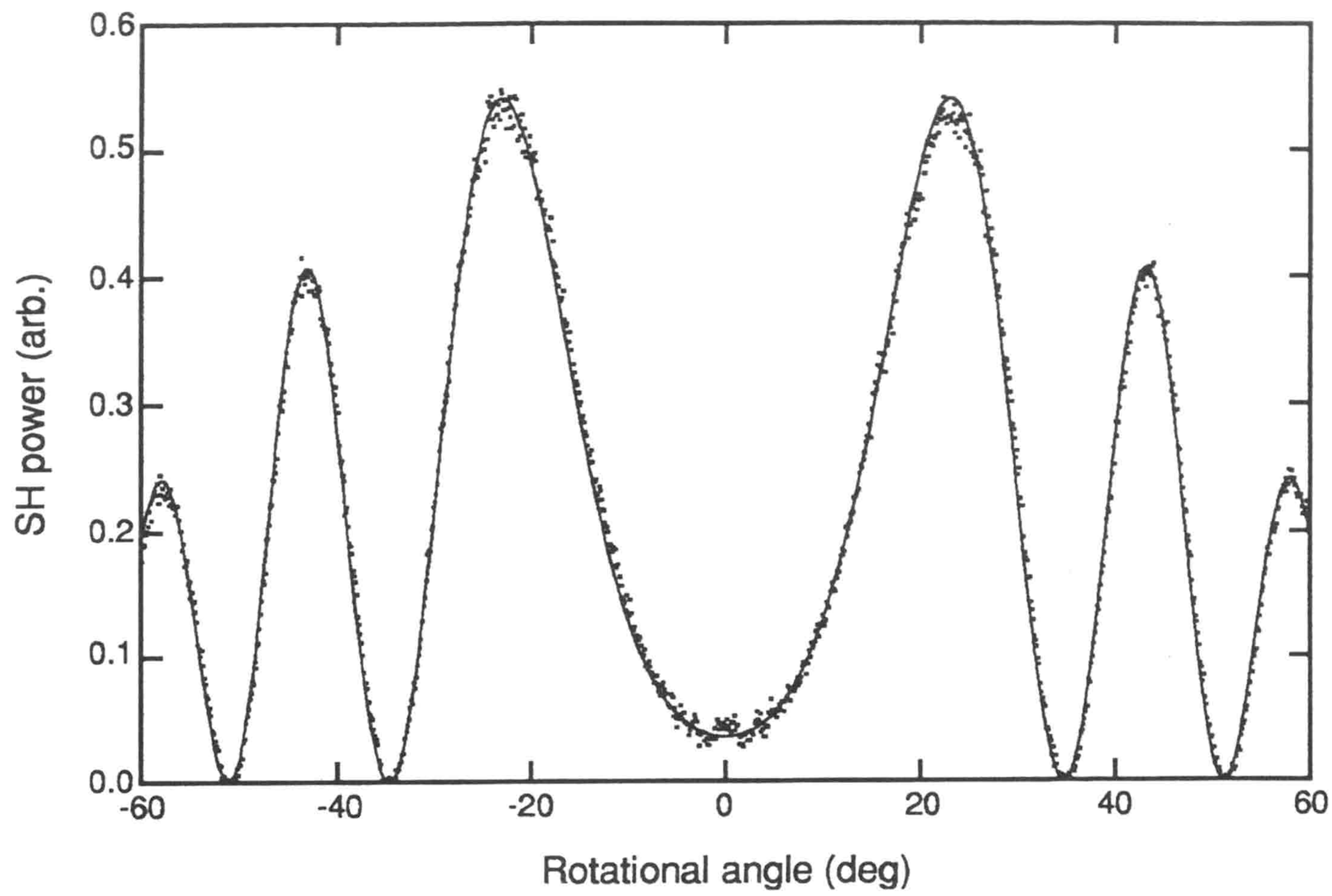

図1.3.4　水晶単結晶からのメーカーフリンジ。ドットは測定点，実線はモデル式からのフィッティングカーブである。コヒーレント長はフリンジの周期から，また振幅から d の大きさが求められる。

1.3.3　Second-harmonic generation with the evanescent wave (SHEW) 法

エバネセント波※1を基本波とすることを特徴とした測定法で，材料の位相整合の可否によらないSHが観測できるため，粉末試料を用いても定量性がある[9]。簡便で定量的なため，新材料開発のステージで単結晶作製のステップに進むための材料のスクリーニングとしては非常に有用であるが，粉末を用いるかぎり，d のテンソル成分を求めることは難しく，実効的な d を求めるにとどまっている。この測定法の詳しい原理等は次章に述べる。

※1 エバネセント波（evanescent wave）：　全反射界面や，波長以下の微小開口付近に局在する減衰波。その振幅は界面または開口からの距離に関して指数関数的に減少する。そのしみ込み長はだいたい波長程度である。

参考文献

1) S. K. Kurtz and T. T. Perry, *J. Appl. Phys.* **39**, 3798 (1968).

2) 梅垣真祐，“有機非線形光学材料”，ぶんしん出版（1990）.

3) 小林孝嘉編，日本分光学会測定法シリーズ 34 “非線形光学計測”，学会出版センター（1996）.

4) P. D. Maker, R. W. Terhume, M. Nisenoff and C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 21 (1962).

5) P. Jerphagnon and S. K. Kurtz, *J. Appl. Phys.* **41**, 1667 (1970).

6) M. Kiguchi, M. Kato, M. Okunaka and Y. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1935 (1992); M. Kiguchi, M. Kato, N. Kumegawa and Y. Taniguchi, *J. Appl. Phys.* **75**, 4332 (1994).