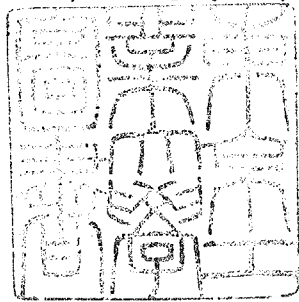


論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	強誘導体における光学非線形性の研究
Title(English)	
著者(和文)	飯尾勝矩
Author(English)	KATSUNORI IIO
出典(和文)	学位:理学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第422号, 授与年月日:1971年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Science, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第422号, Conferred date:1971/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

強誘電体における光学非線形性の研究



飯尾 勝 矩

東京工業 大 学	297510
-------------	--------

## 目 次

## オ1章 序 論

オ1節	本研究の主眼	1
オ2節	従来の研究の概観	6
オ3節	本研究の範囲, 構成	10
オ4節	非線形感受率に関する諸法則	12
オ5節	非線形振動子模形と摂動論的記述	14
オ6節	Kleinmanの対称性	17
オ7節	濃縮媒質での局所場の補正	19
オ8節	位相整合	21

## オ2章 本研究における実験方法

オ1節	緒 言	24
オ2節	単結晶の作成	24
オ3節	結晶の切斷と研磨および単分域化	26
オ4節	装置の概要と結晶の回転	27
オ5節	レーザー光源	27
オ6節	光学系	33
オ7節	光源の集光	35
オ8節	結晶の冷却と加熱	40
オ9節	同期整流検出器	40

## オ3章 非線形結晶中での二次高調波発生の電磁波論的考察

オ1節	緒 言	42
オ2節	タイプIの整合における二次高調波発生の記述	44
オ3節	タイプIIの整合での問題点の検討	49

オ4節	タイプIIの整合における二次高調波発生の記述	55
-----	------------------------	----

### オ4章 実験結果I, 室温における二次高調波発生

オ1節	緒言	63
オ2節	位相整合と有効非線形感受率	64
オ3節	結晶の整形	71
オ4節	二次高調波信号	74
オ5節	二次高調波入力強度依存性と焦点効果	77
オ6節	二次高調波の結晶の厚さ依存性	80
オ7節	室温における二次高調波非線形感受率	83
オ8節	非整合での二次高調波発生	87
オ9節	$\text{NaN}_2$ の非線形感受率の考察	89

### オ5章 実験結果II, 非線形感受率の温度依存性

オ1節	緒言	95
オ2節	KDP	96
オ3節	TGS	102
オ4節	GASH	108
オ5節	$\text{NaN}_2$	112

### オ6章 議論

オ1節	緒言	129
オ2節	光学的性質の非調和振動子による記述	130
オ3節	$\text{NaN}_2$ における非線形分極の局所場効果 と微視的非線形分極に関する考察	139
オ4節	$\text{NaN}_2$ における光学的性質の電子構造による考察	145
オ5節	$\text{NaN}_2$ の $\text{NO}_2$ 基の分極率の温度依存性に関する一考察	151

オ6節  $\text{NaNO}_2$ の非線形感受率の符号に関する考察

157

オ7章 結論

160

後記

163

補編

164

参考文献

167

## 第1章 序論

### 第1節 本研究の主眼

物質の強誘電性(または反強誘電性)は、何らかの形で巨視的体積中の電気双極子の上に長距離的な相関があることにより生じる。電気双極子は、個々の物質に固有であって複雑な様相を呈するが、本質的には正負イオンの位置の相対的な変位によって生じる。

強誘電体の電気分極を担う微視的な原子、分子またはイオン間の相互作用は極めて多様であるため、強誘電性の本質的な起源を抽出するためには、物性研究におけるあらゆる手段が駆使されねばならぬという困難さを背負わされている。しかし、従来の強誘電体の理論的研究は、現象的にある熱力学的ポテンシャルを仮定し、それに基づいて巨視的な物理量の間に関係を説明したり、温度変化を求めて相転移点での物理量の変化の様子を知ったりすることに重点が置かれていた。それら諸量のもつ性質を微視的な量<sup>\*</sup>から導くという、本来の立場からの研究はまだ十分確立された基盤を持っていない。このようななかで、光と物質の相互作用を通じて物質の性質を知るという分光学および光物性の研究は、古くから、強誘電体の微視的変数を知るうえにユニークなものとして行われていた。たとえば、固体中の結合性と関連した電子状態の情報に関しては、屈折率やその異方性を測定して固体中の原子、分子の分極率を知ったり、相転移における複屈折の温度変化を測定することにより、自発誘起効果としての電子-格子相互作用の解析を実施したり、さらに、紫外吸収を測定して電子構造の微細構造を求めることなどの研究がその例である。しかし、これらは強誘電性の起源と直結した形では十分な成果を挙げるに到らなかった。また、強誘電性を格子の不安定性から考える格子力学的研究には、遠赤外吸収や、ラマン散乱などの研究が行われ、前者は電子計算機の発達とともに非常にすぐれた成果があげられたが、格子振動の微細構造を知るうえに是非必要な情報を与えるラマン散乱の実験は、光源に難点があ

\*たとえば、原子の分極や原子間の結合性など。

って遠赤外吸収と比較するとかなりすしと十分な貢献があるとは言えない。

しかしながら、レーザーの出現はこのような状況に対してかなり根本的な変革をもたらしつつある。レーザー光は単色性、指向性、強度などについて従来の自然光、熱輻射光源とは格段に優れた特性を持っており、これを光源として用いると、いままで衆知の光学現象においてもその効果が著しく強められ、測定精度や感度が飛躍的に増大する。さらにこのような量的変革に加えて、従来の光では得ることができなかった新現象が次々と出現し、新しい学問領域が開拓されつつある。この新現象の機構がある程度わかれば、物性研究の新しい手段として実用的な意味をも持つことになる。

いままで述べた背景のなかから、強誘電体の起源を解明するために、レーザーを手段とした分光学および光物性の研究が近年急激に活発になって、数々の成果を収めるようになって来ている。従来の水銀燈光源ではほとんど考えられなかった桁違いの精度の定量的研究が、レーザーを光源として用いることにより可能になり、格子振動の光学分枝の固有振動数、緩和時間などが精密に測定されている。たとえば  $\text{BaTiO}_3$  のような変位形強誘電体においては、いわゆる soft-mode の振動数の温度変化をレーザーを用いて調べた大きな成果を収め得ている<sup>1)</sup>。一方、秩序-無秩序形強誘電体に特徴的な相転移点近傍の臨界揺動現象の解明には、レーリ-散乱<sup>\*</sup>のように相転移の微視的相手である分子あるいはイオン基の相関と直接結びついた散乱現象の研究が最適であるが、気体、液体、液晶などの相転移の研究<sup>2)</sup>には成功しているにもかかわらず、強誘電体ではまだほとんど研究は行われておらず、今後の研究が待たれる。また同じ範疇に属するが、ブリルアン散乱から音響分枝のマイクロ波フォノンの速度を知り、これから臨界揺動を研究しようとする試み<sup>3)</sup>もある。いままで述べた分光学的研究は、かなり古くからその萌芽があり、レーザーを用いることにより測定精度に格段の進歩をもたらされた分野である。

レーザーの出現によって質的な変革をもたらされた分野として、最近

\* 臨界点はいく光現象を含む。

次に確立されつつある非線形光学的研究<sup>4)</sup>がある。レーザーはその強電磁場のため媒質中に、

$$P = \chi_1 E + \chi_2 EE + \chi_3 EEE + \dots \\ + \chi_a E \times H + \chi_b E \nabla E + \dots \quad (1-1-1)$$

で与えられる線形および非線形電気分極を発生する。ここで、 $\chi$ は電気分極、 $E$ は電場、 $H$ は磁場、 $\chi_1$ は線形感受率、 $\chi_2, \dots, \chi_b, \dots$ は非線形感受率である。2項以下は従来の光学では考えなかった種々の光学的非線形効果<sup>\*</sup>の源となるもので、これらの分極項から光学的非線形な電磁波が輻射され観測される。この非線形応答は、マイクロ波電磁波の領域では古くから知られていた現象であるが、光の領域ではレーザー光により測定が可能となったもので、光学領域の非線形分極(または非調和分極)を観測することにより、その物質の非線形分極あるいは、非線形効果を誘起する機構を知るという新しい形の研究が可能となった。

強誘電体の相転移においては、分極の非調和項(あるいは非線形項)が重要な役割を果たすことが知られており、非線形光学的研究は光学領域でのこのような分極のふるまいを直接知ることができるという点で、他に類がたなく強誘電性解明のうえに重要な情報を与えるものと期待される。非線形光学現象の一つである直流あるいは低周波電場下における電気光学効果や、自発電気光学効果などは、以前から、強誘電体の研究において、結晶内のイオン間の結合性の問題<sup>5)</sup>に関して貴重な情報を与えている。

本研究は、これら非線形効果の中で、最も低次でかつ基本的現象である二次高調波発生(Second Harmonic Generation 略して SHG)によって強誘電性の機構を明らかにすることを目的としている。

二次高調波発生の研究は、実験的には周波数 $\omega$ のレーザー光を基本波として結晶に当て、二倍周波数 $2\omega$ の高調波を観測することにあるが、少くともつぎの三つの観点で、強誘電体の物性研究に新しい手段となりうる

\*たとえば誘導散乱、高調波発生、多光子吸収など。



のと考えられる。まずホ一に、3階の非線形感度率テンソル<sup>6)</sup>は、分子あるいは結晶が中心対称性を欠くピエゾ結晶のような場合のみ存在することである。強誘電体はまさにその条件を満足している結晶であり、常誘電相でピエゾ結晶でない強誘電体では、強誘電相でSHGが観測されるが常誘電相で観測されないから、SHGの温度依存性は相転移で大きく変化することになり興味深い。無論、常誘電相でピエゾ結晶である強誘電体もあり、この場合は両相でSHGが観測され、両相での本質的相互作用の違いに基づく温度依存性が期待される。また、常誘電相が中心対称性を持っていても、構成分子あるいはイオンが中心対称性を欠いているような結晶<sup>\*</sup>では、その分子自身から雑音的に非干渉性の二次高調波が発生するが、結晶全体にわたってのそれらの相関が無いときは、二次高調波は雑音的に観測されることになり、その強度は非常に弱く問題にならない。しかし、温度が下がって相転移点に近づくにつれて、転移点の近傍でそれらの分子間に局所的な長距離相関があらわれると、次に可干渉性の二次高調波が観測にせまるようになるから、相転移点近傍における分子相関の相関長を知ることができ、分子配列の規則性に全く新しい情報を提供<sup>7)</sup>する。このような観点からの二次高調波発生を、3階のテンソルの相関関数から定式化<sup>8)</sup>し二次高調波散乱(Second harmonic scattering略してSHS)と解釈することもある。

ホ二は、本研究で使用するレーザー基本波と二次高調波(Second harmonic wave略してSH波)の両周波数は、結晶のReststrahl周波数よりも十分高く、電子状態の励起準位が始まる基礎吸収端周波数よりも十分低いので、分極に寄与する要素は原子分子あるいはイオンの基底状態の電子が支配的で、結晶の規則度と関連した電子構造に対する新しい知見を求めることが可能である。

ホ三には、SHGが3階のテンソル量と関係していることから、強誘電体の分域の存在が、SHGに影響を与えるために<sup>\*\*</sup>、SHGの測定から分域の解明に新しい手段を与えることになる。以上、主な三点を挙げたが、超短

\*  $\text{NaN}_2$  の  $\text{NO}_2^-$  イオンや、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  の  $\text{NH}_4^+$  イオンなど。

\*\* これは結晶の対称性と分域のつき方に依存する。

パルス<sup>9)</sup>や物質の原子準位の位相<sup>10)</sup>の情報を利用することによって、新しくかつ本質的な手段と理論的研究が、つきつぎと開拓されると思われる。

本研究の主眼は、SHGによる強誘電体の研究という極めて新しい手段を用い、求められた情報が如何に強誘電性の解明に寄与するかを研究し、さらに実験手段を改善するというところにある。本研究でとり挙げた物質は、亜硝酸ナトリウム； $\text{NaNO}_2$ ，オトリリン酸カリウム； $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP)，硫酸グリシン (TGS)； $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ， Guanidinium Aluminum Sulfate Hexahydrate (GASH)； $(\text{CN}_3\text{H}_6)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ で、これらの物質において、SHGの非線形感受率テンソルを室温において測定しその異方性を解釈し、また温度依存性を測定してテンソルと自発分極との関連性を調べ、比較的構造が簡単な $\text{NaNO}_2$ に関して非線形性を電子状態干渉結合性の観点から吟味した。

本研究における実験方法論的特長は、SHGの研究にCWガスレーザー (continuous wave oscillation Gas Laser)を用いた点にある。SHGのような非線形現象は、基本波となるレーザーの出力が大きければ大きいほど効果が大きく現われるので、これまでは、大出力の固体レーザーのパルス光源で測定が行われている。この場合は、基本波電場が極端に大きいため、純粋な双極子放射によるSHGに、それ以外のSHGや、一時的温度上昇に伴う他の誘起効果が含まれる可能性があり、またパルス出力電場は空間的に非常にランダムな電場モードで発振しやすいことや、パルス測定上の技術的困難さから、物性研究のように精密さを必用とする場合には好ましくない。本研究においては、この点を避けるために、出力は前者に較べ数桁弱いが、非常に安定した単一モードの電磁波基本波を発生するガスレーザーを光源としてSHGを行うことにした。この場合のSHGは微弱光となるため微弱光の検出にはやや面倒な技術が必要となる。さらにSHGの効率を上げるために、後に述べる位相整合を行う必要がある。位相整合が実施できる物質は限定されているため、整合の取れる強誘電体のなかからすでに挙げた四つの結

\* 固体レーザーの出力は単位面積あたり  $10^6 \sim 10^3 \text{ W}$  であるのに対して、ガスレーザーの場合は  $10^2 \sim 10^3 \text{ W}$  である。

晶が選択された。また整合状態での SHG の研究のうち、本研究で積極的に行なった方法は他に十分な理論的背景がないため、量子エレクトロニクス<sup>(1)</sup>のこの分野に貢献するよう成果を挙げることをも目的の一つとした。

## 第2節 従来の研究の概観

レーザー光学の発展の歴史を見ると、レーザーはその初期の段階から強誘電体との関連が非常に深い。これはレーザー通信などの実用的な目的から、オプトエレクトロニクスの素子として強誘電体の重要性が認識されていたからである。そのような目的のために、光周波数変換、光変調などの素子として、非線形性の大きい透明な強誘電体が注目を集めるようになり、また非線形結晶の育成が精力的に行われる中から、新しい強誘電体<sup>\*</sup>が次々と発見されてきている。線形電気光学効果は静電的誘電率と関連している<sup>(2)</sup>ので、その大きい定数を持つものはほとんど強誘電体である。そこで強誘電体の光物性とくに光学非線形性と強誘電性の起源との関係を明らかにすることは非常に興味深い<sup>(3)</sup>が、そのような主旨にのっとった研究はほんの僅かであり、実用的な目的で行われている強誘電体の研究に較べかなり遅れている。この節においては、現在まで行われている強誘電体に関する SHG の実験的研究について概観することが目的である。

非線形材料として始めに注目された KDP は、Van der Zier<sup>(4)</sup>・Tr. によって Curie 点を含む広い温度範囲にわたって SHG が測定された。KDP の室温の常誘電相は点群  $D_{2d}$  でピエゾ結晶であって、3 階の非線形感受率は 0 とはならない。また低温の強誘電相は点群  $C_{2v}$  である。彼らは、常誘電相の感受率が相転移に際して、強誘電相の感受率とどのように繋がるかに着目した。彼らの測定によると、転移点近傍を除く両相において非線形感受率は温度変化なく一定で、強誘電相では常誘電相の非線形性に自発分極が発生して誘起された部分<sup>(5)</sup>がつけ加わると解釈される。強誘電相においては、多分域構造の場合は実験に再現性がないことを指適している。転移点近傍での SH

\*たとえば、タンゲステン・ブロンズ形の強誘電体の数々。

Gの様子、整合を取る実験で行いたため正確なデータが求められない。

BaTiO<sub>3</sub> に対する実験は、R.C. Miller<sup>(12)</sup> によって行われた。彼は、これまでかなり漠然と認識されていた分極構造のSHGに与える効果について調べたもので、光源としてNd-doped CaWO<sub>4</sub>レーザーを用いた。彼は、180°分極が存在するとき、SHGが増大する条件を求めた。また斜方晶系で点群C<sub>2v</sub>に属する強誘電相での個々のテンソルが自発分極に比例していることを測定した。さらに、BaTiO<sub>3</sub>の吸収端の温度依存性とSHGの関係についての吟味も行っている。室温において4000Å近傍にあった吸収端は、温度が上昇するにつれて次第に長波長側に移動するが、一方、非線形感受率は、SH波周波数が吸収端に近づくにつれて増大することが理論的に求まるので、温度の上昇と共にSHGが増大する可能性がある。彼の測定によると温度上昇と共にSHGが増大するよりも、自発分極の温度依存性と共に減少する方が効果大きいと結論している。彼の試みは、電子構造との関連でSHGを執えようとした点で意義がある。

その後のBaTiO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>などのABO<sub>3</sub>型の物質に関するM. DiDomenico, Jr. とS.H. Wempleの研究<sup>(13)</sup>は、非線形定数の解釈がバンド理論的立場<sup>(14)</sup>から実施されている。多くの場合、非線形定数の起源に非調和振動子モデルが採用され、現象的に実験事実を見事に説明しているが、この非調和項をアフォリに導入しなければならぬ欠点がある。<sup>(14)</sup> 彼らは、O<sup>2-</sup>の2p軌道とTi<sup>4+</sup>で代表されるBカチオンの3d軌道を取り上げ、線形電気光学効果や二次高調波発生の起源をpdπの重なり積分のT: (Bカチオン)-O間距離\*による依存性から合理的に説明している点で注目に値するが、この重なり積分の距離による変調が、静的なイオン分極でも、電子分極でも同様であるとして議論している点に不備な所があり改善の余地があると思われる。

秩序-無秩序形強誘電体に対するこの方面の研究について回顧してみると、結晶構造が複雑で構成分子が多くのTGSは、従来、典型的な二次転移<sup>(15)</sup>を行う物質として知られているが、V.S. SuvorovとA.S. Soninは、ル\*この距離はイオン分極に比例する。

レーザーを用いて、転移点  $49^\circ\text{C}$  をはさんで室温から  $90^\circ\text{C}$  までの温度範囲にわたって SHG を測定した。それによると強誘電相では、自発分極に比例した温度変化を示し、常誘電相では電気四重極子輻射による SHG が観測されるとしている。彼らの実験では、レーザーの出力が大きいため、強誘電相において、双極子輻射と四重極子輻射が重なっているので転移点近傍では必ずしも自発分極に比例していない。G. Dolino<sup>16)</sup> は、TGS の分域構造に対する分域散乱の実験を行い、分域構造の研究に対する新しい手段の開発を行っている。

$\text{NaNNO}_2$  に関しては、ほぼ同時に、三つのグループ<sup>17,18,19)</sup> によって行われた。我々のグループは、He-Ne ガスレーザーを用いた CW 法であり、他のグループは、Nd-doped ガスレーザーを用いたパルス法である。 $\text{NaNNO}_2$  はイオン基を含む強誘電体で、その強誘電性は  $\text{NO}_2$  基の回転をトリガーとして、 $\text{Na}^+$  および  $\text{NO}_2$  の相対的な位置のずれから起るものと考えられている。理論的には、 $\text{NO}_2$  基を固有値  $\pm 1$  を持つ  $\rho_{\text{sing}}$  変数と見て統計論的に扱うことができる。 $\text{NaNNO}_2$  は  $\text{Na}^+$  と  $\text{NO}_2$  のイオン結晶的色彩が強いため、電子雲は各イオンに局在して、 $\text{Na}$  と  $\text{NO}_2$  の共有結合性は無視してよい。したがって、 $\text{Na}^+$  は球対称な電子分布を持つので対称中心を持って、SHG の源とはならず、対称中心を欠く  $\text{NO}_2$  基が SHG の源になると考えられる。SHG の温度依存性は、 $\text{NO}_2$  基の運動を反映するものとして表現でき、強誘電性相転移の主役である  $\rho_{\text{sing}}$  変数の空間的な相関を知り情報を与える。このような観点から考えると、強誘電相の SHG は単に自発分極に比例するほど簡単ではないと予想される。常誘電相側では転移点に近づくにつれて  $\rho_{\text{sing}}$  変数の長距離相互作用の高まりから可干渉性の SHG が期待でき、転移点近傍の相互作用長が測定できる可能性がある。実験結果を見ると、SHG の温度依存性は、三つの実験とも自発分極のそれとは必ずしも比例しておらず、 $\text{NaNNO}_2$  においては、これまで挙げた物質と多少違った機構を考えなければならぬことを実験結果は示唆している。SHS については、著者の行った実験では光源の

出力が弱いため観測できず、他のグループでは観測されているが定量的な議論はなされていない。

これまでに、強誘電体の物性研究に寄与してきたSHGの実験について概観してみたが、現在のところ、まだ十分な実験が蓄積されていないので、非線形光学的研究の有益性を統一적인見解でまとめるには到らず、かつ急速に発達しつつある分野であるがために、断定的な見方ができない。

SHGの機構が少なくとも光に対する電子雲の非線形応答であるから、理論的には、非線形感受率が分子軌道論的に調べられる可能性はある。強誘電体の場合、結晶構造が複雑で構成分子が沢山あるものが多く、その中からSHGに支配的に関与している電子状態や結合状態を抽出することは、ほとんど不可能に近いが、 $\text{BaTiO}_3$ などの酸素八面体形強誘電体でかなり成功しており、構造の簡単な強誘電体ではそのような解決が期待される。しかし、イオン結合性、共有結合性などの分離の難問が入りこんで大変な問題であることは間違いない。数少ない例として、III-V半導体において共有結合している結合電子に着目して、分子軌道論的方法<sup>20)</sup>が成功している例が挙げられるが、この結晶構造が、立方晶系であるという簡単さからくる例外的な点のと言えそうである。

### オ3節 本研究の範囲, 構成

本研究は, 初めに述べたように, 強誘電体の物性研究にレーザーという布石的な実験手段を使うため, 現在の実験装置で可能な範囲と限界を持っていく。この節においては, そのような研究範囲と, 本論文の構成について言及するものである。

本研究で使ったHe-Neレーザー光源は, 出力電磁場の特性が固体レーザーに比べ格段にすぐれているが, 出力が低いことから位相整合を取る必要があった。強誘電体のなかで, 整合が取れる条件から測定可能な結晶が選択されたが, このようなものとして,  $\text{NaNO}_2$ , TGS, KDP, GASHが選ばれた。これらの物質のうち,  $\text{NaNO}_2$ , TGS, KDPは, 秩序-無秩序形強誘電体に属しており, GASHについては, 現在その相転移の様子は明確でない。 $\text{NaNO}_2$ , TGS, KDPは, 他の物性について十分な実験的, 理論的研究があるので, それらとの対応を知ることも興味深い。本研究において, 以上の理由により変位形の強誘電体については取り扱わなかった。

本章の残りの各節で, 非線形感受率テンソルの微視的な起源について考察し, この感受率に固有な法則についてふれる。また, SHGの電磁波と非線形媒質の相互作用の取扱いから, 位相整合の概念を説明する。

オ2章においては, 本研究に用いた実験方法, 技術について詳述する。二次高調波の出力測光は, 現時点では, 絶対測定が困難であるため, 室温におけるKDPの出力に対して相対測定を行った。SHGに寄与する非線形感受率は, 結晶軸に規定された絶対符号を持つが, 本実験からは絶対値が求まるだけで, 絶対的な符号の決定はできない。これを決定するためには干渉実験<sup>21)</sup>が必要となるが, これは結晶整形および研磨に非常な労力を必要とし, 位相整合を取って行う実験では符号決定の方法は, 未だ確立されていないので今後の問題として残されている。

オ3章においては, SHGを物質中での電磁波伝播の立場から考察するもので, 光の集光効果, 結晶の複屈折効果, および吸収が, SHGに与え

る影響について述べ、とくに本研究において積極的に行われた、結晶中で直交した基本波から生じるSH波の物質中での増幅過程について、理論的に計算した結果を示す。

オ4章においては、室温におけるSHGの特性を求める実験結果を示したもので、とくに、KDP,  $\text{NaNO}_2$  を中心として、整合の幾何学的条件や、SHGの入力電場依存性、厚さ依存性について吟味し、オ3章での計算結果の妥当性について吟味するのが目的である。

オ5章においては、オ4章の結果に基づいて、KDP, TGS, GA-SH,  $\text{NaNO}_2$  に対するSHGの温度依存性を測定して、非線形感受率の温度変化を求めた結果を示す。これに関連して、この章に必要と考えられる従来の研究について概観し、またSHGの研究の要点がどこにあるかについても言及している。

オ6章においては、実験結果の議論を行う。まず個々の物質の非線形感受率と長距離秩序度あるいは自発分極との関連について分析し、非調和振動子モデルによる現象論的な考察を行う。つぎに、とくに $\text{NaNO}_2$  については、個々の感受率テンソルの異方性と、電子構造との関連について述べる。

オ7章においては、本研究で得られた結論と今後の問題について言及する。



#### 第4節 非線形感受率に関する諸法則

非線形感受率の微視的起源は、物質を構成する原子、分子にひそんでいるのであるが、特定の物質や、特定の非線形現象では、これらのなかの特殊な要因が支配的起源となる。たとえば、誘電体のような絶縁性結晶における非線形源は束縛電子、イオン殻(格子)およびその相互作用であるが、半導体や金属ではさらに伝導電子の寄与が加わる。しかし、一般的には、それは複雑な組合せによって生みだされるから、微視的立場からの考察は難問であり、非線形分極における局所場の効果のような新しい形の多体効果を、どう見積るかなどの問題も起ってくる。この節では立場を変えて、非線形感受率の巨視的な性質について列挙してみる。

非線形感受率  $\chi_{NL}$  に関しては、一般法則、ある条件やモデルの下に成立する法則、経験法則など色々あるが、これらは、ある未知の  $\chi_{NL}$  値を推定したり、実験結果とつき合わせて非線形機構を探るのに有益である。本研究においても、これから示す実験結果が、これらの諸法則によって説明あるいは処理できる部分と、できない部分とに分離して検討することは解析方法として重要であると考える。以下主なものを挙げる、

- 1) Permutation Symmetry<sup>\*\*</sup>;  $\chi_{ijk}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) = \chi_{kij}(\omega_2 = \omega_3 - \omega_1)$   
 ここで、 $\chi_{ijk}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2)$  は3階の非線形感受率で、誘電主軸  $j$  に  $\omega_1$  誘電主軸  $k$  に  $\omega_2$  の二種類の光電場があり、それにより誘電主軸  $i$  に、 $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  の周波数の分極が誘起される。したがって、Permutation Symmetry は、異なる非線形現象の  $\chi_{NL}$  の関係を与える。
- 2) Kleinmanの対称性<sup>\*\*</sup>;  $\chi_{ijk}(2\omega) = \chi_{jik}(2\omega)$ 。
- 3) 一般化された Kramers - Kronig の関係。  
 これは  $\chi_{NL}$  の実数部と虚数部の関係を与える。
- 4) Miller の法則およびその一般化された関係。 }  
 5)  $\chi_{NL}$  のなかの局所場効果に基づく因子。 }

この二つは、屈折率(あるいは非線形感受率)が  $\chi_{NL}$  の大きさを大きく支配

\*この分類<sup>22)</sup>は、東大物生研、夫島達夫教授に従ったものである。

\*\*理論的には分散、損失のない領域で成り立つ。

することを示すものである。

6) 共鳴効果に基づく周波数依存性, エネルギー構造依存性。

これらのうち, 1) および 6) は, つぎのオ5節で, 古典的な非調和振動子モデルと物質と光の相互作用の量子論から概説し, 2) および 5) はオ6節オ7節で個別に議論し, 4) はオ4章の実験結果のなかで言及する。

3) の内容について, ここで与えると, 線形応答の理論から, 線形感受率の実数部分と虚数部分は, Kramers-Kronig の関係で結ばれているが, 非線形応答の場合にも, 非線形感受率の実数部分と虚数部分に, 拡張された Kramers-Kronig の関係<sup>23)</sup>がある。SHG の非線形感受率  $\chi_{ijk}(2\omega)$  は厳密には複素量で,  $\chi_{ijk}(2\omega) = \chi'_{ijk}(2\omega) + i\chi''_{ijk}(2\omega) = |\chi_{ijk}(2\omega)|e^{i\phi}$  であるが, 特殊な場合として  $\chi_{ijk}(2\omega)$  においては, 線形の場合と同じ Kramers-Kronig の関係

$$\begin{aligned}\chi'_{ijk}(2\omega) &= \frac{1}{\pi} \text{Pr} \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\chi''_{ijk}(2\omega')}{\omega' - \omega} \\ \chi''_{ijk}(2\omega) &= -\frac{1}{\pi} \text{Pr} \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\chi'_{ijk}(2\omega')}{\omega' - \omega}\end{aligned}\quad (1-4-1)$$

が成立する。 $\chi''_{ijk}(2\omega)$  は, 線形感受率の  $\chi''_{ij}(\omega)$  のような吸収を与えるようなものでなく, 光源の電場の位相を  $\varphi_1$  とすれば, 二次高調波分極の位相が  $2\varphi_1 + \pi/2$  となって, 単に位相が  $\pi/2$  進む効果を与えるだけで, 虚数部分の情報<sup>4)</sup>はあまり意味がない。しかしあるモデルから出発して, 虚数部分だけが, 物性量を支配するある量と結ばれている場合があれば, 分極波の位相のずれを測定することにより虚数部を求めることができるが, 本研究のように強度測定の場合は, そのような情報を得ることができず, 干渉実験を待たねばならない。本研究に使用する光源および高調波の光周波数領域で透明であり, 分散が無視できるような結晶媒質においては, 虚数部分は問題にならず, 非線形感受率は実数部分のみから成立するとみなして十分である。

### オ5節 非線形振動子模形と摂動論的記述

非線形媒質にたいする最も簡単な近似は、古典的な非線形振動子模形である。電子系のハミルトニアンを

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2} \sum_{i=1}^3 \omega_i^2 r_i^2 + m \sum_{i,j,k=1}^3 \beta_{ijk} r_i r_j r_k - e \mathbf{r} \cdot \mathbf{E} \quad (1-5-1)$$

とする。ここで  $r_i$  ( $i=1,2,3$ ) は  $x, y, z$  を表わす。最初の三項は、非線形振動子であり、最後の項は電場との相互作用の項である。正準方程式から、

$$\ddot{r}_i + \Gamma_i \dot{r}_i + \omega_i^2 r_i = - \sum_{j,k} U_{ijk} r_j r_k + \frac{e}{m} E_i \quad (1-5-2)$$

が得られる。異方性を持つ減衰項  $\Gamma_i$  ( $\Gamma_x \neq \Gamma_y \neq \Gamma_z$ ) は現象論的に入れたものである。また、

$$U_{ijk} = \beta_{ijk} + \beta_{ikj} + \beta_{kij} \quad (1-5-3)$$

とする。

異方性振動子の線形応答は、 $U_{ijk}$  を無視することによって得られ、 $E_i(t) = 2 \operatorname{Re} E_i(\omega_\alpha) \exp(i\omega_\alpha t)$  ,  $r_i(t) = 2 \operatorname{Re} r_i(\omega_\alpha) \exp(i\omega_\alpha t)$  とすれば、

$$r_i(\omega_\alpha) = \frac{e E_i(\omega_\alpha)}{m \Delta_i(\omega_\alpha)} \quad (1-5-4)$$

$$\Delta_i(\omega_\alpha) = \omega_i^2 - \omega_\alpha^2 + i \Gamma_i \omega_\alpha \quad (1-5-5)$$

が導かれる。

周波数  $\omega_\alpha, \omega_\beta$  の二つの電場が、媒質中で非線形相互作用すれば、 $\omega_\alpha \pm \omega_\beta$  の周波数の変位を発生することができる。単位体積当り  $N$  個の振動子があるとするれば、非線形分極は  $\mathcal{P}^{NLS}(\omega) = Ne \gamma(\omega)$  であるから

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_i^{NLS}(\omega_\alpha + \omega_\beta) &= \sum_{j,k} \chi_{ijk}(\omega_\alpha + \omega_\beta, \omega_\alpha, \omega_\beta) E_j(\omega_\alpha) E_k(\omega_\beta) \\ &\quad + \sum_{j,k} \chi_{ijk}(\omega_\alpha + \omega_\beta, \omega_\beta, \omega_\alpha) E_j(\omega_\beta) E_k(\omega_\alpha) \end{aligned} \quad (1-5-6)$$

で、 $\gamma^{NL}(\omega_\alpha + \omega_\beta)$  を式 (1-5-2) において非線形項を考慮して計算し、式

\*  $\mathcal{P}^{NLS}$  の NLS は nonlinear source の略である。

(1-5-6)を代入すると,

$$\chi_{ijk}(\omega_\alpha + \omega_\beta, \omega_\alpha, \omega_\beta) = - \frac{N e^3 U_{ijk}}{m^2 \Delta_i(\omega_\alpha + \omega_\beta) \Delta_j(\omega_\alpha) \Delta_k(\omega_\beta)} \quad (1-5-7)$$

である。式(1-5-7)から

$$\chi_{ijk}(\omega_\alpha + \omega_\beta, \omega_\alpha, \omega_\beta) = - \frac{m U_{ijk}}{N^2 e^3} \chi_{ii}(\omega_\alpha + \omega_\beta) \chi_{jj}(\omega_\alpha) \chi_{kk}(\omega_\beta) \quad (1-5-8)$$

となり, ここで,  $\chi_{ii}, \dots$  は線形感受率である。同様にして,  $\omega_\alpha - \omega_\beta$  の非線形分極は

$$P_i^{NLS}(\omega_\alpha - \omega_\beta) = \sum_k \chi_{ijk}(\omega_\alpha - \omega_\beta, \omega_\alpha, \omega_\beta) E_j(\omega_\alpha) E_k^*(\omega_\beta) + \sum_k \chi_{ijk}(\omega_\alpha - \omega_\beta, \omega_\beta, \omega_\alpha) E_j^*(\omega_\beta) E_k(\omega_\alpha) \quad (1-5-9)$$

で,

$$\chi_{ijk}(\omega_\alpha - \omega_\beta, \omega_\alpha, \omega_\beta) = - \frac{N e^3 U_{ijk}}{m^2 \Delta_i(\omega_\alpha - \omega_\beta) \Delta_j(\omega_\alpha) \Delta_k^*(\omega_\beta)} \quad (1-5-10)$$

もしも  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  で,  $\Gamma = 0$  ならば  $\Delta = \Delta^*$  であるから

$$\chi_{ijk}(\omega_3, \omega_2, \omega_1) = \chi_{jik}(\omega_2, \omega_3, \omega_1) \quad (1-5-11)$$

が得られる。これが1)の Permutation Symmetry で, 損失があるような媒質では同等にはならぬ。損失のない媒質( $\Gamma = 0$ )では式(1-5-11)は, 和周波( $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$ )と差周波( $\omega_3 - \omega_1 = \omega_2$ )の非線形感受率が等しいことを意味している。この対称性に関する特殊な例として, 線形電気光学効果( $\omega_2 = 0, \omega_1 = \omega_3$ )の感受率  $\chi(\omega_3, 0, \omega_1)$  と, 光整流感受率  $\chi(0, \omega_3, -\omega_1)$  の間の同値性を挙げる事ができる。ここで光整流とは, 光の強度に比例する直流分極の発生である。結局, 損失のない媒質では非線形感受率は実数であり

$$\left. \begin{aligned} \chi_{ijk}(\omega_3, \omega_2, \omega_1) &= \chi_{ikj}(\omega_3, \omega_1, \omega_2) \\ &= \chi_{jki}(\omega_2, \omega_3, \omega_1) = \chi_{jki}(\omega_2, \omega_1, \omega_3) \\ &= \chi_{kji}(\omega_1, \omega_3, \omega_2) = \chi_{kji}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) \end{aligned} \right\} \quad (1-5-12)$$

である。

原子系の非線形応答に対する量子力学的記述は、形式的には擾動論を使って簡単に計算できる。これは多くの研究者<sup>24)</sup>によって計算されているが、ここで結果だけについてふれる。媒質と電磁波の相互作用の一般的なハミルトニアンは、

$$H = H_0 + \sum_{\text{電子}} \left\{ \frac{e}{2mc} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{e\hbar}{mc} \mathbf{S} \cdot \nabla \times \mathbf{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A} \cdot \mathbf{A} \right\} \quad (1-5-13)$$

で、 $H_0$ は電磁場がないときのハミルトニアン、 $\mathbf{S}$ は電子スピン変数である。

Armstrong らが行った計算は、非線形分極 $\chi^{NLS}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2)$ を双極子近似で計算して、

$$\chi_{ijk}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) = \sum_{n, n'} N \left[ \frac{4e^3}{\hbar^2} \right] \left[ (r_i)_{on'} (r_j)_{n'n} (r_k)_{no} A_{nn'} + (r_j)_{on'} (r_k)_{n'n} (r_i)_{no} B_{nn'} + (r_k)_{on'} (r_i)_{n'n} (r_j)_{no} C_{nn'} \right] \quad (1-5-14)$$

を得た。ここで、 $r_i$ は $x, y, z$ に対応する空間座標である。 $A_{nn'}$ ,  $B_{nn'}$ ,  $C_{nn'}$ は

$$\begin{aligned} A_{nn'} &= [(\omega_{no} + \omega_2)(\omega_{n'o} + \omega_3)]^{-1} + [(\omega_{no} - \omega_2)(\omega_{n'o} - \omega_3)]^{-1}, \\ B_{nn'} &= [(\omega_{no} + \omega_1)(\omega_{n'o} + \omega_3)]^{-1} + [(\omega_{no} - \omega_1)(\omega_{n'o} - \omega_3)]^{-1}, \\ C_{nn'} &= [(\omega_{no} + \omega_1)(\omega_{n'o} - \omega_2)]^{-1} + [(\omega_{no} - \omega_1)(\omega_{n'o} + \omega_2)]^{-1} \end{aligned} \quad (1-5-15)$$

である。ここで、 $\omega_{no}$ は共振周波数である。Armstrong らは、同様な方法で  $\chi_{jki}(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$  と  $\chi_{kij}(\omega_2, \omega_3, \omega_1)$  について求めて式(1-5-12)が成立することを得ている。

すでに述べたように、電場の2次に比例する分極は、中心対称性がある媒質においては消失することになるが、式(1-5-14)から明らかのように、三つのマトリックス要素の積、 $(r_j)_{on'} (r_k)_{n'n} (r_i)_{no}$  は反転対称操作に対して不変な原子系においては存在する。

量子力学的記述から次の三つの定性的な性質が導かれる。まず第一に、分母にあたる式(1-5-15)があることから、光周波数のどれか一つが、原子

エネルギーの励起準位と共鳴すれば、非線形効果の増大が生ずること。オ2に、中心対称性を欠く必要があること。オ3に量子論的にも、Permutation Symmetryが求まることである。

量子論的記述は、定量的な情報を得るためにはあまり実用的ではない。まず、これらの表現は希薄媒質には有益であるが、我々が対象とする固体のような濃縮な媒質においては、原子間の相互作用の補正が大切である。つぎに、マトリックス要素  $r_{0n}, r_{nm}$  などを十分に知ることが不可能であり、それと同様に、エネルギー分母を計算することも困難である。

Armstrongらの計算は、共鳴効果による非線形効果の増大を導くけれども残念ながら、光周波数が共鳴領域に入ると、彼らの計算は正しくなくなり減衰項を導入しなければならぬ。古典的にはこれらを簡単に式(1-5-2)において、線形な減衰項として取扱った。Bloembergenと Shen<sup>25)</sup> は、式(1-5-13)のハミルトニアンに、インコヒーレントな摂動を加えることによって減衰を量子論的に扱い、密度行列の方法を用いて非線形感受率を計算している。

### オ6節 Kleinmanの対称性

SHGの非線形感受率テンソル  $\chi_{ijk}$  は、式(1-5-6)において、 $\omega_\alpha = \omega_\beta = \omega$  とすれば

$$P_i^{NLS}(2\omega) = \chi_{ijk}(2\omega, \omega, \omega) E_j(\omega) E_k(\omega)$$

となるため、 $j, k$  の交換に対して  $\chi_{ijk}$  は対称であるから、 $\chi_{ijk} = \chi_{ikj}$  である。

つぎに、SHGのテンソルに対しては、

$$d_{il}(2\omega) = \frac{1}{2} \chi_{ijk}(2\omega) \quad * \quad (1-6-1)$$

$$l = 1 \sim 6,$$

とした、ピエゾ定数と同様な縮約した  $d_{il}$  の表現が使われる。

さらに、非線形現象を担う光周波数が、Reststrahl 周波数より十分

\*  $\chi_{ijk}(2\omega)$  は電磁場変数の振幅を  $2\text{Re} E(\omega)e^{i\omega t}$  とした表示であり、  
 $d_{il}(2\omega) = d_{ijk}(2\omega)$  は電磁場変数の振幅を  $\text{Re} E(\omega)e^{i\omega t}$  とした表示である。

高く電子の基礎吸収端よりも十分低い場合、光学非線形性の主役は基底状態の電子であり、電子雲の歪みがその分極を作るが、このような領域の電子過程<sup>26)</sup>に対しては、新しい対称性が $\chi_{ijk}$ に加わる。この条件は最初 Kleinman<sup>26)</sup>によって導かれたもので、Kleinmanの対称性と言われている。

このような周波数領域では、媒質は透明であり、分極の電場依存性に履歴がないことを意味し、分極は電場の一価関数である。さらに分極の分散は無視できるため $\chi_{ijk}$ には周波数依存性がない。損失がないことから保存場に対するフリーエネルギー $U = -\sum_k P_i(\omega_k) E_i(\omega_k)$ を考えると、 $P_i(\omega_k) = \sum_{jkl} \chi_{ijk}(\omega_k, \omega_j, \omega_l) E_j(\omega_j) E_l(\omega_l)$ であるから

$$U = -\sum_{ijk} \chi_{ijk}(\omega_k, \omega_j, \omega_l) E_i(\omega_k) E_j(\omega_j) E_l(\omega_l)$$

が得られる。二次の分極は、このエネルギーを電場で微分することによって<sup>(1-6-2)</sup>

$$P = -\nabla_E \cdot U \quad (1-6-3)$$

で与えられることになる。この式から、 $\chi_{ijk}$ に分散がないと、SHGに対して $\chi_{ijk}$ は $i, j, k$ のすべての入れ替えに対して等しい。これが

Kleinmanの対称性である。実験的にも、ほとんどの物質でKleinmanの対称性が実験誤差内で成立することが認められている。この条件はArmstrong<sup>24)</sup>らやFrankenら<sup>24)</sup>によって調べられており、式(1-5-14)、(1-5-15)において、 $\omega_0 \gg \omega_2, \omega_1, \omega_3$  および  $\omega_0 \gg \omega_2, \omega_1, \omega_3$  ならば、明らかにすべての $i, j, k$ の入れ替えに対して $\chi_{ijk}$ は不変である。

## 第7節 濃縮媒質での局所場の補正

いままでの議論は希薄な媒質での非線形分極に対して、本来成り立つものである。本研究では固体のような相互作用の強い濃縮媒質を扱うので、この場合に適当な理論と考えられる Armstrongら<sup>24)</sup>の考えを紹介する。

電子が局在しているイオン結晶や、分子性結晶では、半導体や金属のような電子が結晶全体にわたってブロッホ関数的に分布している物質に較べ、局所場の効果に大きな違いがある。ここでは立方晶系の媒質を考えることにすると、局所場  $E^l$  は

$$E^l = E + \frac{4\pi}{3} P \quad (1-7-1)$$

であり、 $P$ は単位体積当りの分極で線形部分と非線形部分を含む。もちろんこの関係は、静電場に対して考えられたものであるが、光電場に対しても成立するとする。式(1-7-1)を書き直すと、

$$E^l = E + \frac{4\pi}{3} (P^L + P^{NL}) \quad (1-7-2)$$

で、 $P^L$ は線形分極率 $\alpha$ から、 $P^{NL}$ は非線形分極率 $\beta$ から導かれるものである。 $P^L = N\alpha E^l$ であるから式(1-7-2)へ代入すると

$$P^L = \left( \frac{N\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3} N\alpha} \right) (E + \frac{4\pi}{3} P^{NL}) \quad (1-7-3)$$

が得られる。

$$D = E + 4\pi (P^L + P^{NL}) \quad (1-7-4)$$

であるから

$$\begin{aligned} D &= \varepsilon E + 4\pi \left[ \frac{1}{3} (\varepsilon + 2) \right] P^{NL} \\ &= \varepsilon E + 4\pi P^{NLS} \end{aligned} \quad (1-7-5)$$

となる。ここで $\varepsilon$ は線形な誘電率で、 $P^{NLS}$ は局所場の補正を行った見かけの分極源を意味する。式(1-7-5)から高調波を発生する分極源は、原子系の非線形分極に $(\varepsilon + 2)/3$ 倍したものとなることがわかる。

微視的に考えると、



$$P_i^{NL}(\omega_3) = N \beta_{ijk}^{atom}(\omega_3, \omega_1, \omega_2) E_j^l(\omega_1) E_k^l(\omega_2) \quad (1-7-6)$$

であり、ここで  $\beta_{ijk}^{atom}$  は格子点の原子系の非線形分極率を表わす。さらに線形局所場の一般式  $E^l(\omega) = (\epsilon + 2)/3 \cdot E(\omega)$  を使うと

$$P_i^{NL}(\omega_3) = N \beta_{ijk}^{atom}(\omega_3, \omega_1, \omega_2) \left[ \frac{\epsilon(\omega_1) + 2}{3} \right] \left[ \frac{\epsilon(\omega_2) + 2}{3} \right] E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \quad (1-7-7)$$

となり、ここで式(1-7-5)における  $P^{NL}$  と  $P^{NLS}$  との関係を使うと、有効非線形分極源  $P_i^{NLS}(\omega_3)$  は

$$P_i^{NLS}(\omega_3) = N \beta_{ijk}^{atom}(\omega_3, \omega_1, \omega_2) \left[ \frac{\epsilon(\omega_1) + 2}{3} \right] \left[ \frac{\epsilon(\omega_2) + 2}{3} \right] \left[ \frac{\epsilon(\omega_3) + 2}{3} \right] E_j(\omega_1) E_k(\omega_2)$$

となり、巨視的分極率すなわち非線形感受率は

$$\chi_{ijk}(\omega_3, \omega_1, \omega_2) = N \beta_{ijk}^{atom} \left[ \frac{\epsilon(\omega_1) + 2}{3} \right] \left[ \frac{\epsilon(\omega_2) + 2}{3} \right] \left[ \frac{\epsilon(\omega_3) + 2}{3} \right] \quad (1-7-8)$$

となる。式(1-7-8)の結果より  $\epsilon$  が大きい媒質では補正が大きくなる、つまり、 $\epsilon = n^2$  であるから屈折率が1より大きい濃縮媒質では補正が大きくなる。

## オ8節 位相整合

非線形媒質中での電磁波と物質の相互作用の過程は、電磁場によって生じる非線形分極と、その非線形分極を駆動力とした非斉次の Maxwell 方程式を解いて媒質中での電磁場を知るといふ、self-consistent 解として得られる。この節では Maxwell 方程式から出発して、SHG の場合について解を求め、位相整合を取ったとき SHG の効率が增加することを示そう。

巨視的な媒質中での Maxwell 方程式は、

$$\left. \begin{aligned} \nabla \times \mathcal{B} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathcal{J}, \\ \nabla \times \mathcal{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{B}}{\partial t} \end{aligned} \right\} \quad (1-8-1)$$

$$\mathcal{J} = \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} + c \nabla \times \mathcal{M} - \frac{\partial (\nabla \cdot \mathcal{Q})}{\partial t} \quad (1-8-2)$$

である。ここで、 $\mathcal{P}$  は分極、 $\mathcal{M}$  は磁化、 $\mathcal{Q}$  は四重極である。いま各電磁場の要素は、単色場の重畳であるとし、位相と振幅を含む部分をイタリック体で書くと、高調波  $\omega$  の場に対して、式(1-8-1)、(1-8-2)から

$$\nabla \times \mathcal{B} = \left(\frac{i\omega}{c}\right) [\mathcal{E}(\omega) + 4\pi \mathcal{P}(\omega) - 4\pi \nabla \cdot \mathcal{E}(\omega)] + 4\pi \nabla \times \mathcal{M}(\omega) \quad (1-8-3)$$

$$\nabla \times \mathcal{E}(\omega) = -\left(\frac{i\omega}{c}\right) \mathcal{B}$$

と書ける。

ここで、 $\mathcal{P}(\omega)$ 、 $\mathcal{M}(\omega)$ 、 $\mathcal{E}(\omega)$  を場の線形応答の部分と、非線形応答の部分に分けて考察し、<sup>線形性および</sup>非線形性は、電気双極子の項  $\mathcal{P}(\omega)$  についてだけ存在すると考えると、

$$\mathcal{P}(\omega) = \mathcal{P}^L(\omega) + \mathcal{P}^{NLS}(\omega) \quad (1-8-4)$$

となる。 $\mathcal{B}(\omega) = \mathcal{M}(\omega)$  であるから、式(1-8-3)、(1-8-4)から

$$\left. \begin{aligned} \nabla \times \mathcal{M}(\omega) &= \left(\frac{i\omega}{c}\right) [\mathcal{E}(\omega) \mathcal{E}(\omega) + 4\pi \mathcal{P}^{NLS}(\omega)] \\ \nabla \times \mathcal{E}(\omega) &= -\left(\frac{i\omega}{c}\right) \mathcal{M}(\omega) \end{aligned} \right\} \quad (1-8-5)$$

が得られる。

ここでは電磁場源として電気双極子による  $\mathcal{P}(\omega)$  項のみを考えて、 $\mathcal{M}(\omega)$ 、 $\mathcal{Q}(\omega)$  の各項は考えない。

非線形相互作用は、 $P(\omega)^{NLS}$ の表現を知ることと、式(1-8-5)を解くことに帰着する。そこでSHGについて式(1-8-5)を解き、位相整合について考えよう。簡単のために $P(\omega)^{NLS}$ はスカラー電場 $E(\omega/2)$ によって誘起されるものとする。すなわち

$$P(\omega)^{NLS} = \chi E(\frac{\omega}{2})^2 = \chi A(\frac{\omega}{2})^2 \exp[-2ik(\frac{\omega}{2})Z], \quad (1-8-6)$$

ここで、 $k(\omega/2) = (\omega/2c) [\epsilon(\omega/2)]^{\frac{1}{2}}$ の伝播定数で、 $A$ は基本電場の振幅部分である。Z方向に媒質中を伝播する電磁波は、相互作用の結果、電磁波の振幅部分が僅かに変化するとすれば、式(1-8-5)、(1-8-6)より

$$\frac{\partial^2}{\partial Z^2} E(\omega) = -(\frac{\omega}{c})^2 E(\omega) \epsilon(\omega) - 4\pi (\frac{\omega}{c})^2 \chi A(\frac{\omega}{2})^2 \exp[-2ik(\frac{\omega}{2})Z] \quad (1-8-7)$$

とする。もしも、 $Z=0$ で $E(\omega)=0$ で、 $k(\omega) = (\omega/c) [\epsilon(\omega)]^{\frac{1}{2}}$ であることに注意すると、

$$E(\omega) = -\frac{4\pi \chi A(\frac{\omega}{2})^2}{\epsilon(\omega) - \epsilon(\frac{\omega}{2})} [\exp[-2ik(\frac{\omega}{2})Z] - \exp\{-ik(\omega)Z\}] \quad (1-8-8)$$

または、

$$E(\omega) = -\frac{i4\pi \chi A(\frac{\omega}{2})^2}{\epsilon(\omega)^{\frac{1}{2}} + \epsilon(\frac{\omega}{2})^{\frac{1}{2}}} \times \frac{\omega Z}{c} \times \frac{\sin \frac{1}{2} [2k(\frac{\omega}{2}) - k(\omega)] Z}{\frac{1}{2} [2k(\frac{\omega}{2}) - k(\omega)] Z} \times \exp[-i \{k(\frac{\omega}{2}) + \frac{k(\omega)}{2}\} Z], \quad (1-8-9)$$

が得られることに注意する。

SH波電場 $E(\omega)$ は、関数 $\sin \frac{1}{2} [2k(\frac{\omega}{2}) - k(\omega)] Z / \frac{1}{2} [2k(\frac{\omega}{2}) - k(\omega)] Z$ の含むため、 $2k(\frac{\omega}{2}) = k(\omega)$ のとき最大値を与える。この極限では、 $E(\omega)$ はZと共に直線的に増大し、出力強度はZ<sup>2</sup>に比例して増大する。この極限の $2k(\frac{\omega}{2}) = k(\omega)$ の条件を位相整合といい、基本電場 $E(\frac{\omega}{2})$ から生じた高調波合極 $P^{NLS}(\omega)$ と、それから輻射される高調波電場 $E(\omega)$ が、距離Zの間隔にわたって位相をそろえて相互作用するため、距離Zの空間全体がコヒーレントな双極子輻射体となるため、SHGの効率が上がり、基本電場のエネルギー

が距離 $z$ 全体にわたって、相互作用を通して高調波電場に導入される。

$k(\omega/2) = \varepsilon^{1/2}(\omega/2) \times \omega/2c = n(\omega/2) \times \omega/2c$  であるから、 $k(\omega/2) = k(\omega)$

$$\text{は} \quad n\left(\frac{\omega}{2}\right) = n(\omega) \quad (1-8-10)$$

と屈折率の形で書くことができる。この場合この条件を屈折率整合とも言う。

位相整合の問題は、始め Franken<sup>27)</sup> によって論じられた。一般に、屈折率は分散があるためこの関係は満足されない、したがってSHGの効率は非常に低いものとなる。しかし複屈折がある結晶においては、基本波の偏光と入射方向を適当に選ぶことによって位相整合を取ることができる<sup>28)</sup>。もちろん複屈折があるからといって整合は必ず可能わけではない。

## 第2章 本研究における実験方法

### 第1節 緒言

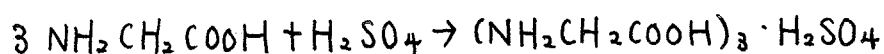
CWガスレーザーによる極端に微弱なSHGを、十分測光可能なものとするために、位相整合を取ることで、レンズによる光源の集光を行って、SHGを最適出力にすること、同期整流検出<sup>29)</sup>を行うなどの、主に三つの技術が本研究には必要である。位相整合を取るためには、レーザー光の伝播方向と垂直な方向を軸として結晶を回転させることが必要となる。次に、結晶の非線形感受率テンソルを求めるため、適当な方位の結晶切断およびその表面の研磨など様々な総合的実験技術に注意を払わなければならない。この章においては、よく知られている技術的なことは省略し、本研究の遂行上特に重点を置いた点について述べる。

### 第2節 単結晶の作成

我々は、KDP, TGS, GASH, NaNO<sub>2</sub>の良質な単結晶を得るために、従来おこなわれている作成法に従った。すなわち、前三者は、水溶液冷却法で、NaNO<sub>2</sub>に関しては、熔融法を用いて作成した。

(1) KDP単結晶, 始めりん酸二水素カリウムの過飽和溶液を作り自然空冷し、それから析出した小結晶のうちで、形態が良好でかつ透明なものを種子結晶として選定する。この方法でZ軸方向の長さが5~7 mm程度の種子結晶が得られる。これをガラス板上に接着し結晶棚を作り、50℃程度の飽和溶液の母液中に入れて育成開始を行い、育成日数約20日で40℃まで冷却して、2×2×3 cm<sup>3</sup>程度の単結晶を得ることができた。

(2) TGS単結晶, グリシン(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)と硫酸をモル比3:1の割合で蒸留水に溶かし約70℃に30分から1時間加熱すると



の反応によってTGSの溶液を得る。これを約20時間室温放冷して析出した

結晶を採取して乾燥する，このようにして得た結晶を再び蒸留水に溶かして母液を作る。完全に透明な小形結晶を種子として選定し，ナイロン糸で母液中につるし，1日約 $0.2^{\circ}\text{C}$ の割合で冷却し，30日～40日て $3\times 4\times 2\text{cm}$ 程度の単結晶を得た。

(3) GASH単結晶，硫酸グアニジン<sup>\*</sup>と硫酸アルミニウム<sup>\*\*</sup>とをモル比1:1に混和合成してGASHが得られる。これを蒸留水に溶かして過飽和溶液を作り室温放冷すると，表面から六角形をした板状のGASHの単結晶が析出する。そのなかで厚さ2～3mmの良質なものを選定して種子結晶とし，平行ガラス板の間に接着して母液中に入れる。50～60 $^{\circ}\text{C}$ に母液温度を調整し，育成開始温度から40 $^{\circ}\text{C}$ までは冷却法で育成を行ない，その後蒸発法にきりかえて育成を続行した。育成法を40 $^{\circ}\text{C}$ で冷却法から蒸発法にきりかえる理由は，GASHの溶解度曲線の勾配が40 $^{\circ}\text{C}$ 付近以下の温度で，ほぼフラットになり，冷却法が適用できなからである。この冷却法，蒸発法の併用方式により透明な単結晶を育成することができた。その大きさは，六角形の板状で厚さ1cm，一辺の長さ2cm程度である。

(4) NaNO<sub>2</sub>単結晶，溶融法でかなり大きい単結晶を作ることができた。我々の作成した単結晶を使って，相転移点近傍で核四重極共鳴の実験を行った北大グループの研究<sup>30)</sup>によると，反強誘電相でのサテライトの分離のS/Nが非常によくなったことが報告されているので，微視的にも非常に良質な単結晶であることが確認されている。

\* 分子式  $(\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2))_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$   
 \*\* 分子式  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\sim 18\text{H}_2\text{O}$

### 第3節 結晶の切断と研磨および単分域化

結晶の切断と研磨は、光学的測定には非常に重要な意味を持っている。結晶それぞれによって性質が違い、個々の結晶に適した方法を採用しなければならぬ。切断の方位については、位相整合の問題と関連しているので、第4章、第5章に詳細をゆずることとする。結晶表面の研磨は、結晶の堅さとの相関で研磨材が選択されなければならないが、KDP, TGS, GASHはかなり堅い結晶で、最初水で整形したものを、ベンガラをアルコールに溶かし放置してできた上澄を研磨材として使って、ピッチ板で研磨した。NaNO<sub>2</sub>は上の方法でもかなりきれいに磨けるが、どうしてもベンガラの僅かな付着物が表面に残り表面が曇るので好ましくなかった。この状況は、Axe<sup>31)</sup>の遠赤外反射実験の結晶研磨の所でも論じられている。我々は、上の方法より多少面精度が落ちるが、水とアセトンの溶液を研磨材とし、堅い濾紙<sup>\*</sup>の上で研磨した。この方法で、NaNO<sub>2</sub>を非常に誘明な表面を持つ試料に磨くことができた。なおこの方法は、遠赤外反射の研究を実施したBallantyne<sup>32)</sup>も採用している。

結晶の内部歪みや、多分域状態は、強誘電体のSHGに重大な影響を与えるので、これを取り除くために熱処理および電場処理が必用となる。TGS, NaNO<sub>2</sub>はそれぞれ、Curie点以上の高温で数時間放置して、1KV/cm以上の直流電場を印加しながら室温まで、6~12時間かけて徐冷して単分域化および焼結しを行なった。GASHは、高温で結晶水を失うので、Curie温度が決まらないめずらしい強誘電体であるので、転移点以上の高温で電場処理を行なえぬ。我々は100°C付近に数時間1KV/cm程度の電場を印加し、徐冷して単分域化した。

\* 製品名 ; The Togo filter paper No.131.

#### オ4節 装置の概要と結晶の回転.

本研究で用いた実験技術で注意すべき諸点について以下で述べるが、オ2・1回に装置全体の概要を示す。

SHGを位相整合で測定する場合、整合角の近傍で結晶を回転させなければならぬ。結晶の回転は、X線回折カメラ用のホルダーと、ゴニオメーターを使った。回転速度は、同期整流検出器の時定数との相関で決めなければならぬが、本研究では、1分間に53' ( $\pm 6'$ ) の速度で回転するよう小形同期モーターと回転ドラムを組合わせた。回転の駆動は、回転時の振動を緩和させるために、ベルト駆動とした。ベルトのすべりが回転速度の誤差を与える原因になるので注意が必要であった。

#### オ5節 レーザー光源

レーザーの光共振器に立つ電磁波モードの理論的研究は、Fox や Boyd<sup>33)</sup>らによって研究されている。それらによると電磁波モードはTEM<sub>mn</sub>モードが安定に立ち、共振器のZ軸方向に伝播する電場はガウス分布をしており、伝播方向と直角な方向に偏光している、この方向をX軸とすれば、

$$E_{mn}^{(x)}(z) = E_0 \frac{w_0}{w} H_m\left(\sqrt{2} \frac{x}{w}\right) H_n\left(\sqrt{2} \frac{y}{w}\right) \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{w^2}\right), \quad (2-5-1)$$

で記述される。E<sub>0</sub>は定数で、2w<sub>0</sub>は最小口径、2wは伝播方向での口径であり、H<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>は次数m, nのエリミット関数である。レーザー共振器の反射鏡の間の距離をdとすれば、共振器を光が往復する周波数は $\Delta\nu = c/2d$ で与えられるが、これを縦モードと呼び、光スペクトル中にある縦モードの数がnで指定される。

光源は、直流励起 He-Ne ガスレーザーで、日本電気製 GLG108, GLG105 の放電管を使った。レーザー管は両端でブリュースター窓を持つもので、直線偏光の出力を与える。GLG108 は、1.153 $\mu$ m の発振で TEM<sub>00</sub>モード出力約 20mW を与える。GLG105 は 6328Å の発振で



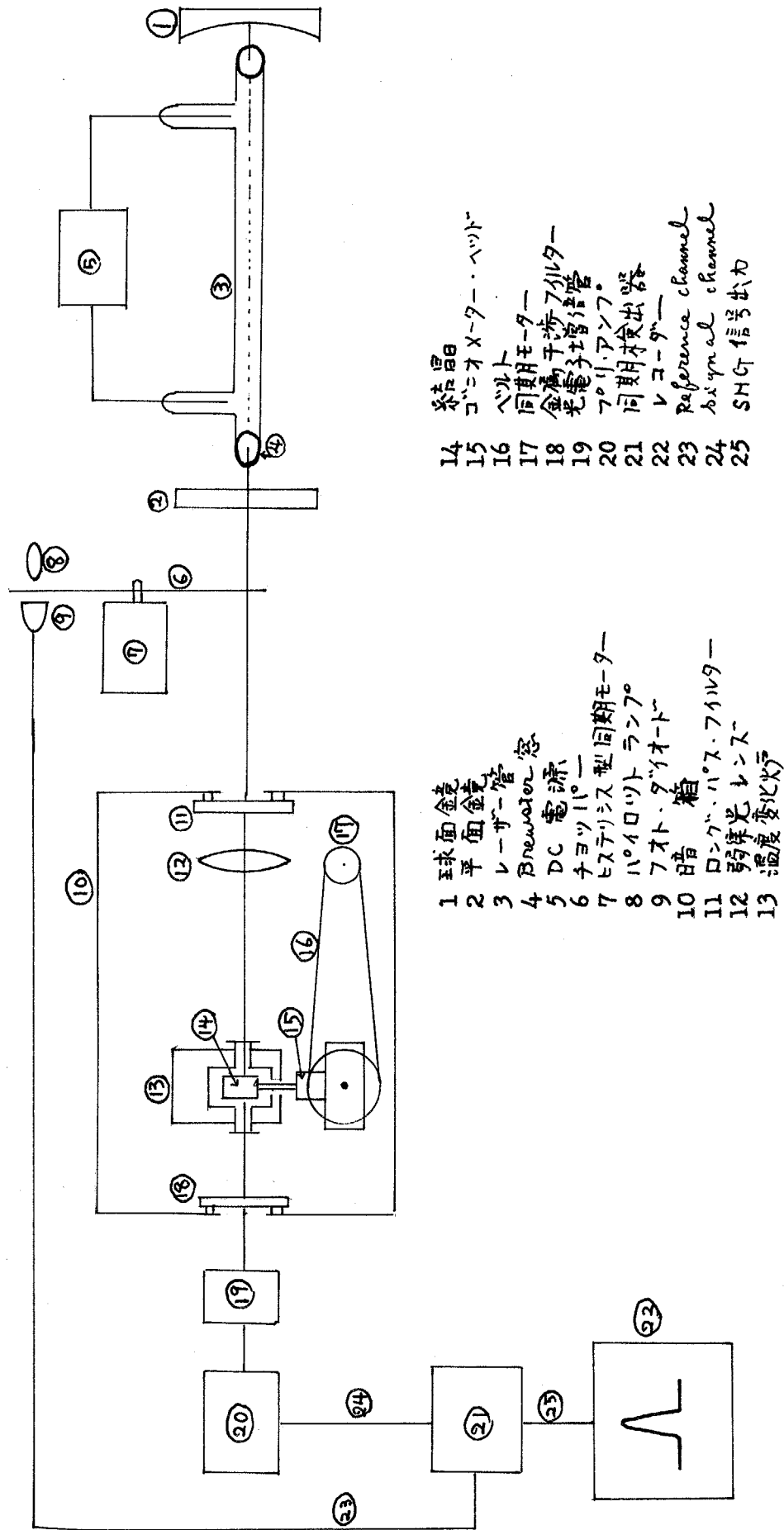


図 2.1 実馬食装置の概略

約8 mWのTEM<sub>00</sub>モードを与える。後者は前者に較べ共振器長が短いこともあって、最大出力で取り出すと多重モードで発振するので、鏡を調整して出力を押えて単一モードを選択して取り出した。また、実験に用いた波長は1.153 μ, 6328 Åの両方である。

レーザー放電管は、7.5 mの曲率半径を持つ100%反射の鏡と、98~95%の反射率を持つ平面鏡で作られた半非共焦点形共振器に固定されたもので、出力は、平面鏡側から取り出される。出力光の特性は、共振器の幾何学的条件で決まるが、曲率を持つ鏡の曲率半径を $b$ とし、二つの反射鏡の距離を半非共焦点形の場合 $d/2$ とすれば、いま $b$ を共焦点パラメータとすると、

$$b = (2b'd - d^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2-5-2)$$

で与えられる共焦点パラメータ<sup>\*</sup>が共振器の特性を表わす。

口径 $w$ <sub>半径</sub>は、平面鏡からの距離 $z$ の関数として

$$w = w_0 (1 + \xi^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2-5-3)$$

で与えられ、 $\xi = 2z/b$ 、最小口径 $w_0$ <sub>半径</sub>は $w_0 = (b/R_1)^{\frac{1}{2}}$ で与えられる。ここで $R_1$ は、レーザー媒質中での光の伝播定数である。

光線の広がり角 $\Delta$ は、動径方向を $r$ とすれば、 $\Delta = (dw/dz)_{r=w}$ で定義され

$$\Delta = \frac{\xi_0 \xi}{(1 + \xi^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (2-5-4)$$

である。ここで、

$$\xi_0 = \frac{2w_0}{b} = \frac{2}{R_1 w_0} \quad (2-5-5)$$

であり、far-field diffraction half-angle といい、共振器から遠くはなれた点でのビームの広がりを表わす。 $\xi \ll 1$ を near field,  $\xi \gg 1$ を far-field の領域といい、near field では $\Delta \approx 0$ でビームはほとんど平行である。far-field では $\Delta = \xi_0$ なるビームの広がりがある。本実験においては、GLG 105, 108 とともに平面鏡と7.5 mの曲率半径をもつ鏡で構

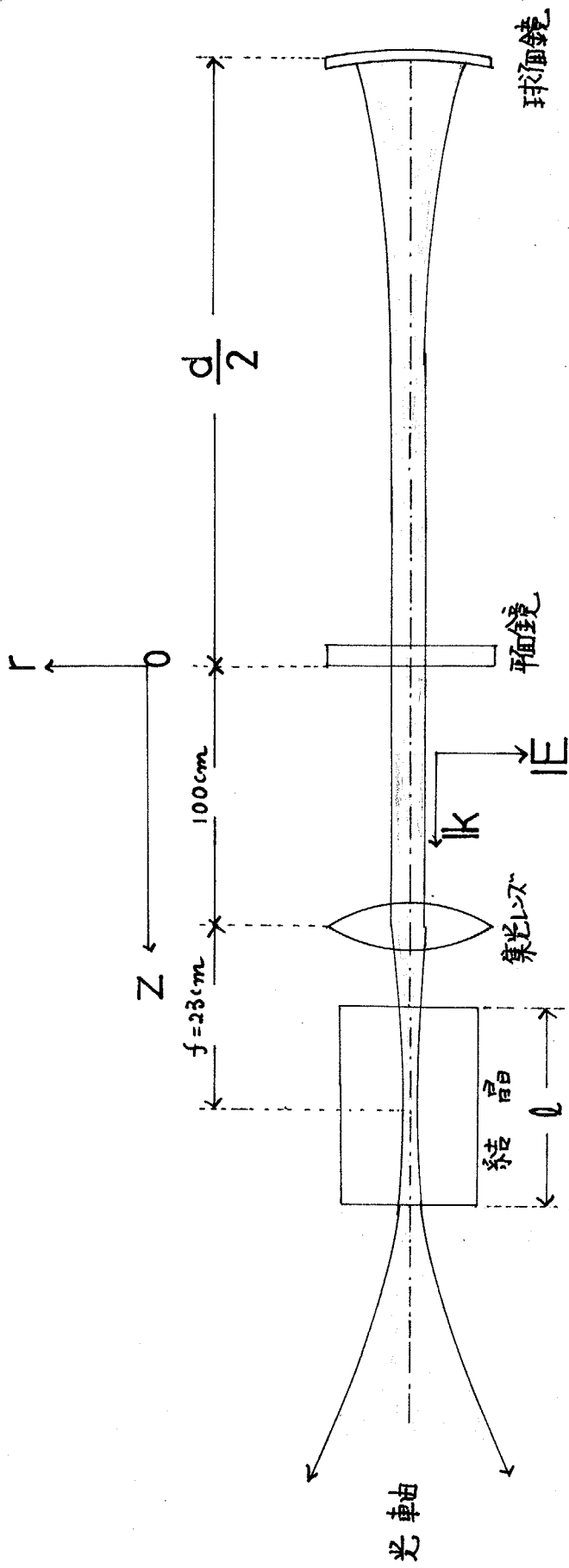
\*共焦点パラメータとは、実際共振器を仮想的共焦点形共振器と考へその距離<sub>焦点間</sub>にあたる。

成され、それぞれ120 cm, 182 cm の反射鏡間距離を持ち、平面鏡から150 cm 以内に光学系が設置されている。したがってよく1\* であるから、光源は near field 領域とすることが許されるので、ビームの広がりはないものとする。この様子をオ2.2 図に示す。

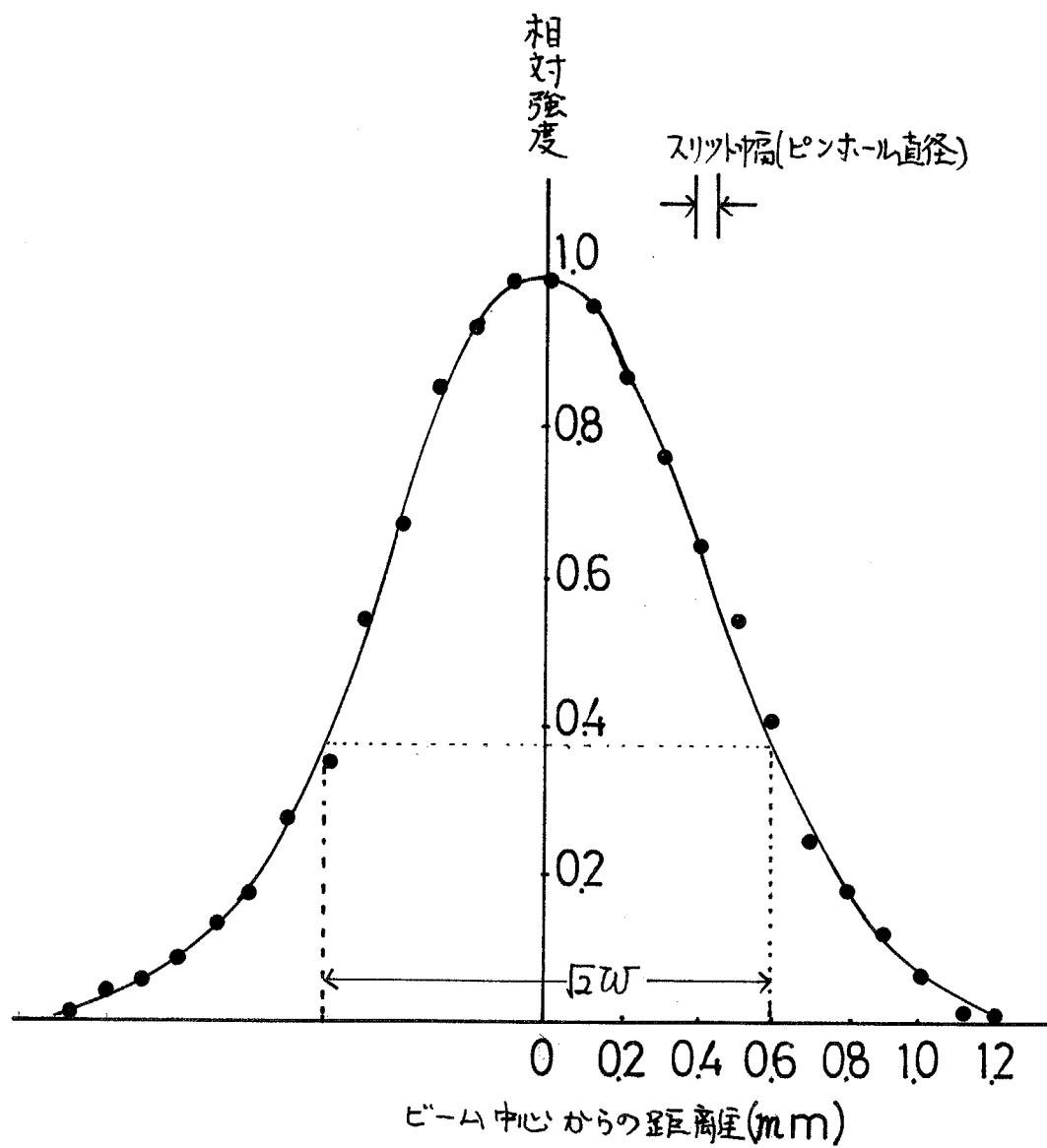
電場モードの次数が増すと、SHGの効率が低下するので、電場モードの次数を検討するために、動径方向の強度分布の測定を行った。ホト・ダイオードの前に、ピンホールを置き、これをビームの動径方向である $x$ ,  $y$  方向に微動する装置を組み立て、 $x$ 軸および $y$ 軸上を動かして出力が最大となる点を原点に選び、 $x$ または $y$ の一方を、光源の断面を横切るようにして測定した。平面鏡から120 cm 後方での光の強度分布は、オ2.3 図に示され  $W = 0.85$  mm であることがわかった。

レーザー出力の絶対測定は、較正されたサーモパイルが手近になつたため、ホト・ダイオードや、太陽電池を用いて相対値で出力強度を見積った。ホト・ダイオードや太陽電池は、本実験で用いたレーザー強度の領域(20 mW ~ 1 mW) では線形性が非常によい。1.153  $\mu$  の発振に対しては、1 ~ 1.5  $\mu$  の光に感度のピークがある日本電気製ホト・ダイオードPD3Lを用いた。レーザーの出力強度は励起電流を制御することによって調整した。また、温度変化の実験を行うような長時間の動作中は、たえず出力の変動がないように吟味した。6328  $\text{\AA}$  の発振に対しては、日本電気製太陽電池SS201, SS301 を用いて出力の測定を行った。

\* 反射鏡間距離  $d/2 = 120$  cm のとき  $b = 450$  cm  
 反射鏡間距離  $d/2 = 182$  cm のとき  $b = 640$  cm  
 である。



オ 2・2 回 レーザー・ビームの強度分布  
 黒い部分がビームの広がりを表わしている。

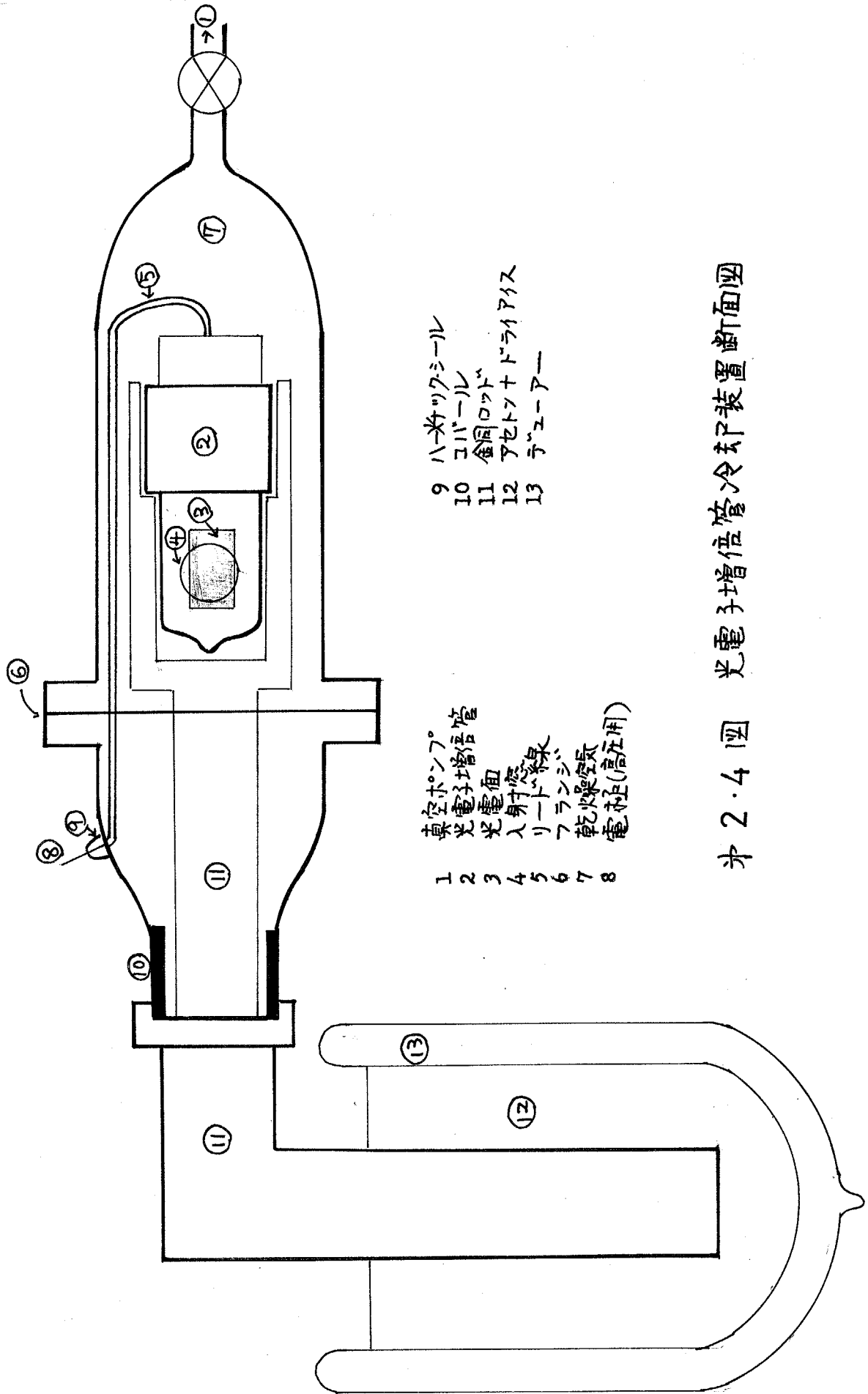


※ 2.3 図 レーザービーム強度の軸径方向の分布  
 $\sqrt{2}w$ は強度が  $e^{-1}$  となる距離。

## 第6節 光学系

レーザー共振器からの透過光は、発振の中心スペクトル  $1.153\mu$  または  $6328\text{ \AA}$  の光のほか、He-Ne プラズマによる蛍光が重畳している。これを取り除くために、 $6328\text{ \AA}$  の発振線に対しては、 $6328\text{ \AA}$  を  $83.5\%$  透過し、半値幅  $70\text{ \AA}$  の日本真空光学製の誘電体多層膜干渉フィルターを用いた。また高調波の測定には、基本波を除去しなければならぬので、受光器の前に3枚の Corning 7-54 色硝子フィルターを使用し十分な S/N がえられるようにした。 $1.153\mu$  の発振線に対しては、He-Ne の蛍光を取り除くために、Corning 7-56 色硝子フィルターを使い、基本波を除去するために、 $0.5765\mu$  の二次高調波を  $48\%$  透過し半値幅  $200\text{ \AA}$  の日本真空光学製金属多層膜干渉フィルターを用いた。

SHG 測定の受光器としては光電子増倍管を用い、 $3164\text{ \AA}$  の測光には、紫外領域の  $3000\text{ \AA}$  付近に感度のピークがある S5 の光電面を持つ東芝製 MS-9SY を用い、 $0.5765\mu$  の測光には、光電面 S-4 の感度を持つ東芝製 1P21 を用いた。光電子増倍管は、受光面の近くに結晶が置かれているために、結晶を高温にするような実験の場合は、温度上昇による熱雑音の増加を誘起することになる。この熱雑音をおさえるために光電子増倍管の冷却が必要となる。我々の用いた冷却装置の断面を第2.4図に示す。アセトンとドライアイスを混ぜて寒剤として使用した。



- 1 真空ポンプ
- 2 光電子増倍管
- 3 光電面
- 4 入射窓
- 5 リード線
- 6 フランジ
- 7 乾燥空気
- 8 電柱(高圧用)

- 9 ハーウィツミール
- 10 エパール
- 11 金銅ロッド
- 12 アセトン+ドライアイス
- 13 テンユアー

図 2.4 光電子増倍管冷却装置断面図

## 2.1.1 光源の集光

位相整合を取ってもまだ微弱なSHGは、レンズを用いてレーザー光を集光することにより、集光しない場合に較べ多くて100倍程度増加させることが可能である。しかし、レンズを用いるに際して、二つの重要な問題の競合が考慮されなければならない。まず一つは、集光によってエネルギーが局所的に集束され、その部分の非線形現象の効率が增加すること、すなわちこの効果はSHGの効率に有効的に寄与することである。二つは、集光することによって光線の伝ベクトルに広がりを生じさせることになり、位相整合の条件を悪化させることである。すなわちこの効果は、<sup>に寄与する基本波</sup>整合人のエネルギー密度を減少せしめ、SHGの効率に非有効的に寄与することである。この後者の様子は、負の1軸性結晶たとえばKDP, ADPなどの結晶中で、基本波が常光、SH波が異常光の位相整合の場合について2.5回に示してある。このとき、結晶の入射面法線は、位相整合の方向と一致するように結晶が切断されているものとし、集光による基本波ビームの広がりを誇張して書いてある。基本波の電場ベクトル $E^{\omega}$ はy軸方向に偏光し、SH波の電場ベクトル $E^{2\omega}$ はxz面内にある。近年SHGの集光効果については、かなり理論的仕事<sup>34,35)</sup>があるが、上に挙げた二つの相反する効果のなかで、後者のいわゆるコヒーレンス効果の方が支配的影響を与えるとされている。我々の実験では、ビームの平行性を保存するために、焦点距離の長い凸レンズ( $f=23\text{cm}$ )を使用した。ここで、我々の実験条件を吟味するために、レンズによって集光されたガウス分布ビーム(focused Gaussian beam)の計算についてふれておくことにする。

集光されたガウス分布ビームの記述は、ファブリー・ペロー形光共振器内の最低次単一モードTEM<sub>00</sub>モードの空間分布とまったく同様に表現で表わされる。ビームの電場ベクトル $E$ は、2.5回のようにy偏光し、結晶中では常光として伝播し、焦点が、 $x=y=0$ ,  $z=f$ にあるとする。ビームの最小口径半径を $w_0$ 、<sup>結晶内</sup>共焦点パラメータを $z_0$ 、回折角を $\theta_0$ 、結晶中の伝播定



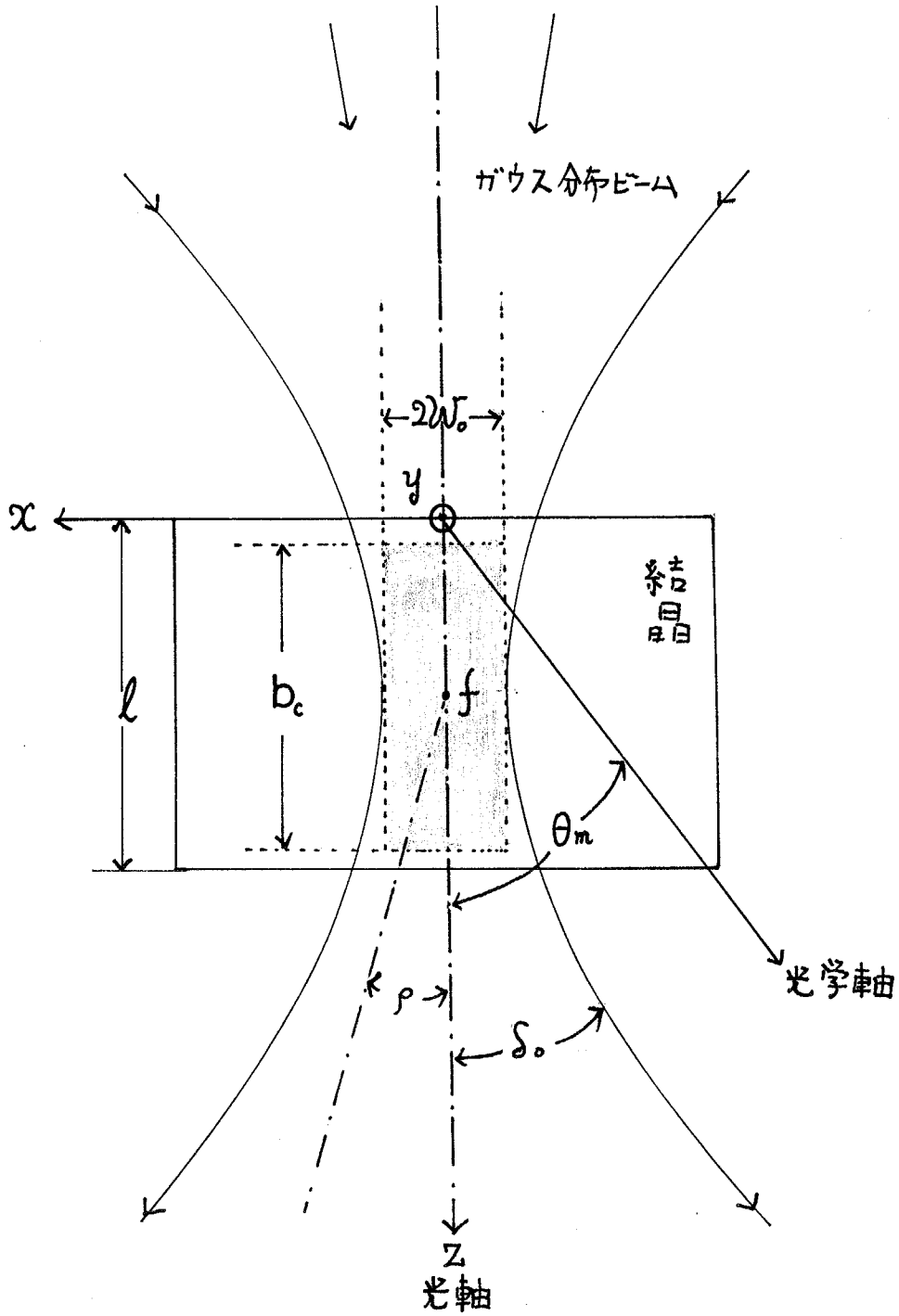


図 2.5

$x=y=0, z=f$  に焦点を持つ、集光ガウス分布レーザービームの電場分布。ビームは負の  $z$  軸性結晶の位相整合方向に伝播している。  
 $l$  は結晶長,  $b_c$  は結晶内共焦点パラメーター,  $2w_0$  は最小口径,  $\theta_m$  は光学軸からの整合角,  $\rho$  は複屈折角,  $\delta_0$  はビームの広がり角。黒くぬった部分は、集光ビームで様な電場と近似できる領域。ビームの矢印は長ベクトルの方向。

数を $k_1$ とすれば

$$\begin{aligned} \omega_0^2 k_1 &= b_c \\ \delta_0 &= \frac{2\omega_0}{b_c} = \frac{2}{\omega_0 k_1} = \frac{2}{(b_c k_1)^{\frac{1}{2}}} \end{aligned} \quad (2-7-1)$$

で与えられる。ここで、 $\delta_0$ 、 $b_c$ 、 $\omega_0$ は文中に示されている内容を持つ。もちろんこれらのパラメータは、結晶中での値であり、結晶を取り除いた場合には、結晶の屈折率を $n_1$ とすれば、結晶内共焦点パラメータは $b_c/n_1$ 、回折角は $n_1\delta_0$ 、伝播定数は $k_1/n_1$ 、最小口径半径は $\omega_0$ 、焦点は $f/n_1$ にかわる。時間依存性 $\exp(-i\omega_1 t)$ を持つ基本波電場は、吸収を考慮すれば、

$$E_1(x, y, z) = E_0 \left[ \frac{1}{1+i\eta} \right] \exp(i k_1 z) \exp\left[-\frac{x^2+y^2}{\omega_0^2(1+i\eta)}\right] \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha_1 z\right) \quad (2-7-2)$$

$$\eta = \frac{2(z-f)}{b_c} \quad (2-7-3)$$

で与えられる。ここで、 $\alpha_1$ は強度吸収係数である。

パラメータ $b_c/2$ の物理的意味は、光軸 $z$ にそって焦点 $z=f$ の前後での光強度が $z=f$ でのその $1/2$ となる位置を表わしているもので、点線で記入されている直径 $2\omega_0$ 、長さ $b_c$ の円筒状の領域は一樣な電場と近似できる体積要素となっている。そこで $b_c$ が現実の結晶の長さ $l$ に比較して長いのか短いのかは、レンズの効果をまず第1に考えなければならぬが否かの目安となる。

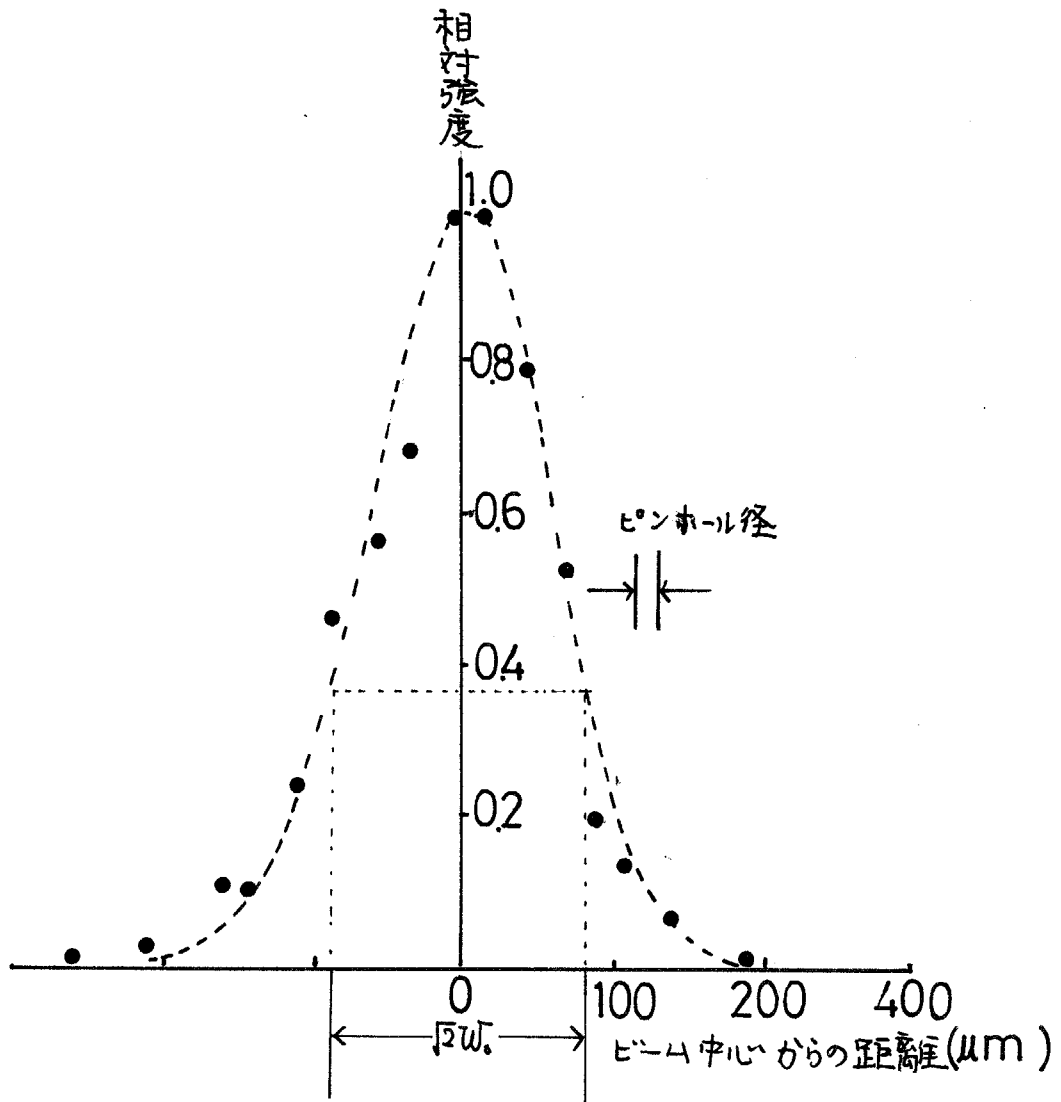
我々は、ここで、 $\xi_c = l/b_c$ なるパラメータを導入し、これを結晶内集光パラメータと呼ぶことにする。 $\xi_c \ll 1$ であればビームの広がりを無視してよく、基本波は結晶全体にわたって一樣な円筒状のガウス分布をしていると考えてよい。 $\xi_c \gg 1$ であれば、ビームの広がりが大きく、光電場の強度は、焦点の近傍で非常に強く、非線形現象はその近傍に局在して起こることになる。 $b_c$ は式(2-7-1)から、レーザーの発振波長と結晶の屈折率がわ

かれは、 $W_0$ だけで決まる。また、 $W_0$ は実験に使用する集光レンズで決まる。すなわち、レンズの焦点距離が、短かければ短いほど $W_0$ は小さくなる\*。

我々は実験に使用した  $f = 23 \text{ cm}$  の凸レンズの、焦点での最小口径半径を測定するために、光源のモード・パターンを確認したときと同じ吟味を行った。その結果を才 2.6 図に示す。この結果  $W_0 = 0.012 \text{ cm}$  となり、基本波波長を  $1.153 \mu$ 、結晶の屈折率を  $n_1 = 1.41$  とすれば、 $b_c = 11.1 \text{ cm}$  となる。実験で使用する結晶は、 $1 \text{ cm}$  以下であるから、 $k_c \ll 1$  の条件を十分満足しているため、レンズによるビームの広がりを見捨てることができ、結晶全体にわたって一様に電場が分布していると考えることが妥当であることを吟味したことになる。

\* 簡単な計算から、口径  $W$  の光が、焦点距離  $f$  の凸レンズで集光されたとき、焦点での口径  $W_0$  は

$$W_0 = \frac{W}{\left(1 + \frac{k_0^2 W^4}{4f^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \approx \frac{2f}{k_0 W} \quad \left(f \ll \frac{k_0 W^2}{2}\right) \text{ となる。}$$



※ 2.6 図 焦光レーザー・ビームの焦点での最小口径半径  $w_0$  の測定  
 $w_0 = 120 \mu\text{m}$  とする。  
 ● は実験値, …… は計算値を示す。

## オ8節 結晶の冷却と加熱

測定の対象となる強誘電体の転移点が、KDPの $-150^{\circ}\text{C}$ から $\text{NaNbO}_3$ の $164^{\circ}\text{C}$ まで、かなり広い温度領域にわたっている。そこで、液体窒素温度から、 $200^{\circ}\text{C}$ 程度までを通して測定できる結晶加熱炉が必要となるが、同じ構造のもつてこの温度領域で一樣に特性のよい炉を製作することは<sup>構造上かなり</sup>困難であるので、 $-150^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲と、室温から $200^{\circ}\text{C}$ の範囲で二種類の結晶炉を作った。低温用の炉はオ2・7回に実物大で示されている。この炉を用いて室温から液体窒素を少量づつ加えて冷却すると、最低到達温度が $-153^{\circ}\text{C}$ となりKDPを転移点直下まで冷却することが出来た。測定は加熱および冷却の両方の場合において実施されたが、温度変化速度や、観測されたSHGの温度依存性に関して質的な違いはなかった。温度測定はアルミレークロム熱電対を用いた。結晶内の温度分布は、 $0.025^{\circ}\text{C}$ 以下であった。

高温領域で用いた結晶<sup>加熱炉</sup>はオ2・7回に示された構造とほぼ同じであって、冷却ロッドとスチロールを取り除いてある。

## オ9節 同期整流検出器

同期整流検出器は、大きな背景雑音の中から微弱な信号を検出する装置で、ガスレーザーを用いたCW測定には欠かせないものとなっている。我々の使用したものは東京電機精機製で、光を $600\text{Hz}$ でチヨツプしたもので、狭帯域増幅器は中心周波数 $600\text{Hz}$ となるように製作されている。

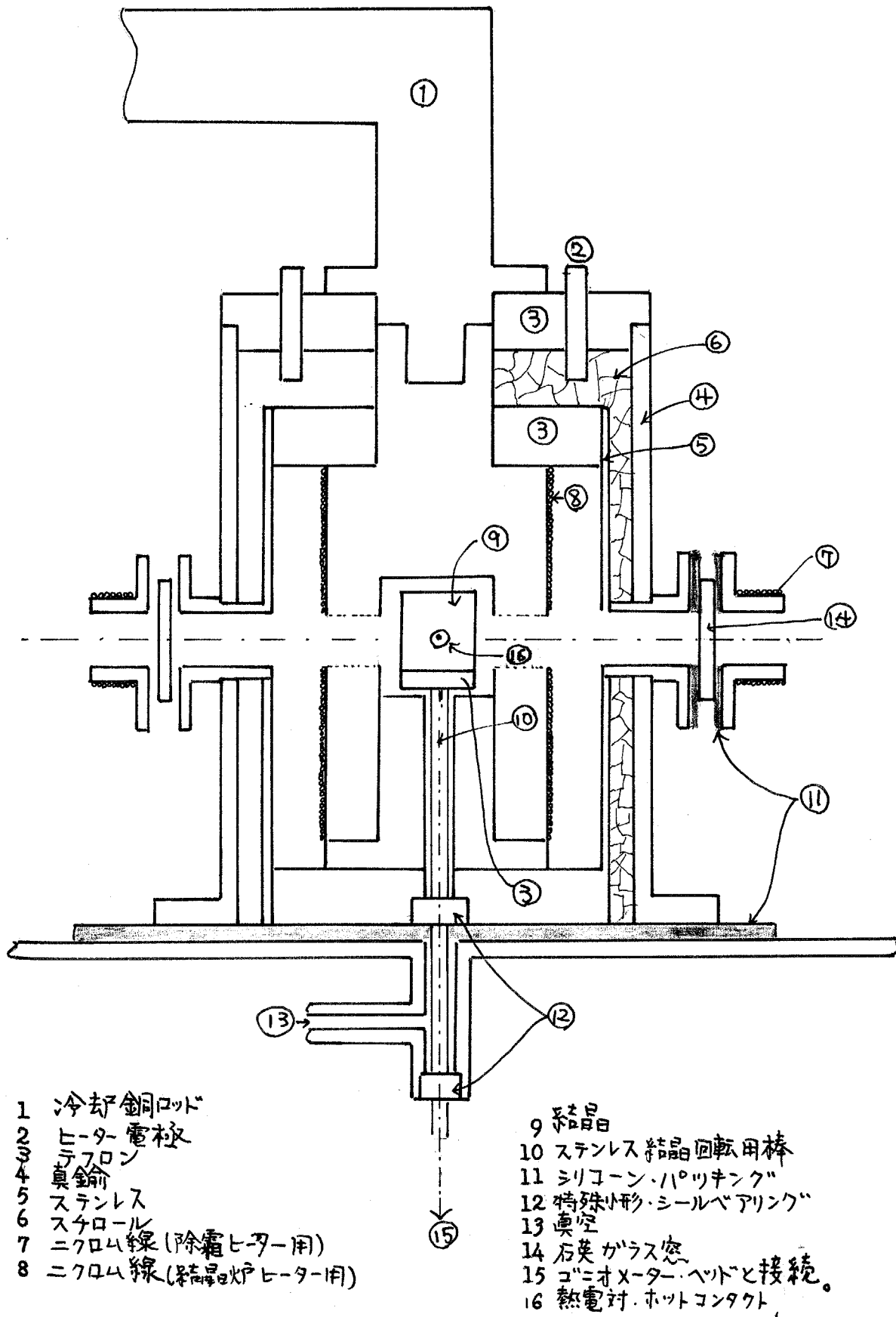


図2.7 冷却結晶炉 SHG測定用

## 第3章 非線形結晶中の二次高調波発生の 電磁波論的考察

### 第1節 緒言

これまで、SHGの効率を上げるために位相整合を取ることで、レンズによる基本波の集光の必要性を述べて来た。理想的には位相整合を取ったとき、入射光によって誘起された二次高調波分極と、それから発生する電磁波とが、位相を揃えて結晶全体にわたって相互作用し、SHGの出力光は結晶の厚さ $l$ の二乗に比例することになる。しかし、実際には結晶の複屈折のため、ビームが有限の口径を持っていることから、二次高調波分極波と、二次高調波電磁波との相互作用は、結晶全体にわたらない場合がある。この新しい問題点を複屈折効果という。さらに、基本波あるいはSH波を吸収するような媒質においては、吸収効果によって相互作用長が限定される。吸収効果は、半導体のようにバンドギャップの小さい媒質においては、近赤外から可視にかけての非線形光学現象に対して、相互作用を限定する本質的要因となるので、十分考慮されなければならぬが、我々が実験に用いる強誘電体は、エネルギーギャップが大きく基礎吸収端が真空紫外領域にあるものだけであるから、ほとんど問題にならぬ。いずれにしろ、現実のSHGは、位相整合状態で、集光効果や、複屈折効果および吸収効果の複雑な兼ね合いで起こることになる。したがって、我々が実際に観測したSHG強度から真に物質特有の性質<sup>\*</sup>を正しく取り出すことは、非線形相互作用の構造を正確に記述しないうがぎり不可能である。この章においては、電磁波論的に非線形相互作用を考察することが目的である。

第2章ですでに議論したように、レンズによって集光された基本波については、集光パラメータ $\xi_0 = l/b_0$ を定義し、本実験では $\xi_0 \ll 1$ であるため、ビームの広がりは無視してよく、完全に平行ビームとして扱うことを認めてきたが、この章においてもその事実を認め相互作用の構造を決める因

<sup>\*</sup>たとえば、結晶の非線形感受率など。

子の中から，ビームの広がり部分を取り除く。

議論の核心には入る前に，一軸性結晶や二軸性結晶での位相整合についてふれておく。整合条件は波動ベクトルについて  $\Delta k = k_i^{2\omega} - (k_j^\omega + k_k^\omega)^*$  <sup>\*</sup> = 0 であり， $j = k$  の場合は  $k_i^{2\omega} = 2k_j^\omega$  となり，屈折率について  $n_i^{2\omega} = n_j^\omega$  となる。この形の整合を *Holsten* <sup>36)</sup> に従って，タイプ I の整合と命名する。タイプ I の整合では非線形分極は， $P_i^{2\omega} = d_{eff}^{**} (E_j^\omega)^2$  のように同じ偏光を持つ基本波電場の二乗に比例し，それに直交する偏光を持つ非線形分極を生じる。 $j \neq k$  の場合は  $k_i^{2\omega} = k_j^\omega + k_k^\omega$  で， $n_i^{2\omega} = (n_j^\omega + n_k^\omega) / 2$  となり，一般的には，*Colinear* な整合だけでなく，*Non Colinear* な整合もとれる。この形の整合をタイプ II の整合と命名する。タイプ II の整合では基本波電場は直交しており，これはまた光混合による SHG とも解釈できる。

タイプ I の整合については，最も古くから理論的研究が Kleinman <sup>37)</sup>，Boyd <sup>38)</sup> を中心として行われており，ここではその重要な点を 2 節で簡単に概観する。タイプ II の整合は，Smith <sup>39)</sup> によって GASH などについて実験的に調べられているが，定量的な理論的考察は現在までに全然研究されていない。本研究においては，タイプ II の整合に該当する実験を行うので，3 節，4 節で，我々の理論的取扱いを詳しく説明する。

\*  $i$  は SH 波， $j, k$  は基本波の偏光方向。

\*\*  $d_{eff}$  は任意の整合方向での基本波電場と，SH 波分極の偏光を満足する有効的な非線形感受率を意味する。

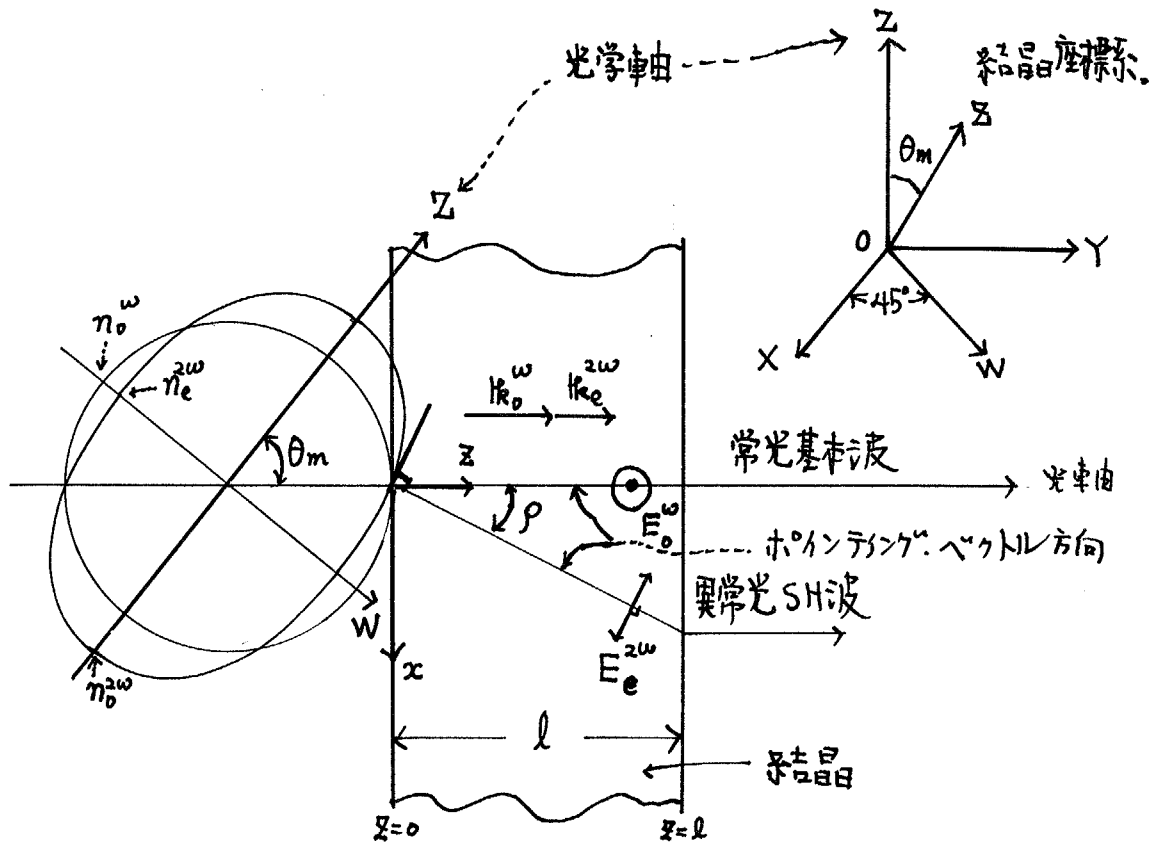


## 第2節 タイプIの整合における二次高調波発生の記述

タイプIの整合は、屈折率面で考えると  $n_i^{2\omega} = n_j^{\omega}$  であって、誘電主軸  $i$  の  $2\omega$  の屈折率と  $j$  の  $\omega$  の屈折率が等しくなる空間方向で整合が取れる。たとえば、負の一軸性結晶では、基本波が常光、SH波が異常光のとき整合が取れる可能性があり、正の一軸性結晶では、基本波が異常光、SH波が常光のときその可能性がある。一般的には、整合を取ったとき二つの波の伝播ベクトルの方向が等しいが、それぞれのポインティングベクトルの方向は等しくないので、エネルギーの伝播方向は違うことになり複屈折の効果を考えなければならぬ。しかし特定の場合、すなわち、伝播ベクトルが結晶の誘電主軸の方向で整合されるときは、基本波とSH波のポインティングベクトルも同じ方向であるから、複屈折の効果は生じない。

第3.1回に、負の一軸性結晶であるADP, KDPの位相整合状態での伝播ベクトルや、ポインティングベクトルの様子を整合方向に垂直に切り出した結晶に対して示してある。電磁波のポインティングベクトル<sup>40)</sup>は、波動ベクトル偏法線方向であるから、基本波の常光は伝播ベクトルとポインティングベクトルは同じ方向で、電場ベクトル  $E_0^{\omega}$  は、光学軸に垂直で、図では紙面に垂直である。他方、SH波である異常光は、伝播ベクトルは常光と同じ方向であるが、ポインティングベクトルは図のように  $\rho$  だけ方向が違ふ、また電場ベクトル  $E_e^{2\omega}$  は、光学軸を含む面内、すなわち図の紙面内であって、ポインティングベクトルと直交する方向である。実際にSHGを測定する場合、結晶の外から観測するつて、図のように発生するSH波の射影  $E_e^{2\omega} \cos \rho$  を見ることになるが、一般に  $\rho$  は小さいので  $\cos \rho$  の効果は無視できる。また  $\rho$  は、 $2\omega$  の常光の屈折率を  $n_o^{2\omega}$ 、 $2\omega$  の異常光の屈折率を  $n_e^{2\omega}$ 、整合角を光学軸から  $\theta_m$  とすれば、簡単な計算から、

$$\rho = \tan^{-1} \frac{\left(\frac{n_e^{2\omega}}{n_o^{2\omega}}\right)^2 - 1}{\cot \theta_m + \left(\frac{n_e^{2\omega}}{n_o^{2\omega}}\right)^2 \tan \theta_m} \quad (3-2-1)$$



例 3.1 図 負の一軸性結晶でのタイ7°Iの位相整合。

結晶面法線が整合方向の場合に関する屈折率面が左側にえがかれており、基本波は左側から結晶に入射する。

光学軸と光軸を含む、ZW面(伝播面)は、結晶軸、X、Yと45°の角度をなしている。この様子が右上の結晶座標系に示されている。

となる。

基本波のレーザービームが有限の口径  $2W_0$  を持っていることと、複屈折があることから、オ 3.2 図のように、結晶全体に基本波と結晶が相互作用しているので、 $\pi W_0^2 l$  なる体積要素で、非線形分極の源が生じるが、入射面  $z=0$  の近傍で生じた SH 波は点線で示す方向へエネルギーを伝える。したがって、 $\rho$  が大きい<sup>37)</sup>かまたは  $l$  が大きいと結晶の入射境界面で生じた SH 波と、基本波とは結晶全体で相互作用することはなくなり、整合状態であっても SHG 出力  $P_2$  が  $P_1^2 \propto \chi_{NL}^2 l^2$  という形にはならない。このように SHG の結晶の厚さ依存性を正確に知ることは  $\chi_{NL}$  を見積る上で重要な要素となる。負の一軸性結晶に対する SHG の正確な記述は、Kleinman<sup>37)</sup> と Boyd<sup>38)</sup> によって行われ、彼らの結果を下に示す。

複屈折角を  $\rho$ 、結晶の厚さを  $l$ 、ビームの口径を  $2W_0$  とすれば、複屈折効果のパラメータは、

$$t = \sqrt{2} \left( \frac{\rho l}{W_0} \right) \quad (3-2-2)$$

で与えられる。

また基本波の吸収係数を  $\alpha_1$ 、SH 波の吸収係数を  $\alpha_2$  とすれば、 $\alpha = \alpha_1 - \frac{1}{2}\alpha_2$  なる有効吸収係数を定義すると、吸収効果のパラメータは、

$$g = \frac{\alpha W_0}{2\sqrt{2}\rho} \quad (3-2-3)$$

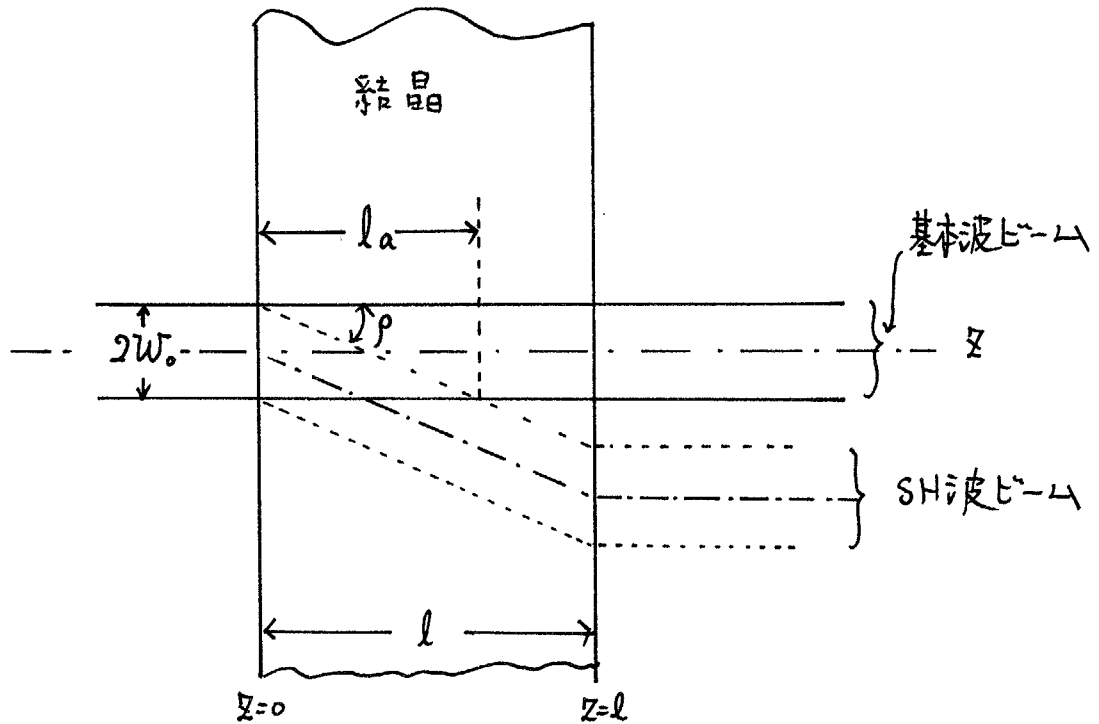
で与えられる。

整合時の有効非線形感受率テンソルを  $d_{\text{eff}}$  とすれば、全 SHG 出力  $P_2$  は、基本波出力  $P_1$  との間に、

$$P_2 = K P_1^2 l^2 e^{-\alpha_2 l} \left( \frac{1}{W_0^2} \right) G(t, g) \quad (3-2-4)$$

$$K = \frac{32\pi^2 \omega_2^2}{(n_1 c)^3} d_{\text{eff}}^2 \quad (3-2-5)$$

の関係がある。ここで、 $n_1$  は整合時の屈折率、 $c$  は光速、 $\omega_2$  は二次高調波周波数である。また  $G(t, g)$  は、



※ 3.2 図 タイプ I の整合における複屈折効果。

点線のビームは、結晶入射面近傍で生じた異常光SH波のエネルギー伝達方向であり、それと基本波との相互作用は相互作用長  $l_a$  で限られる。ここでは  $l_a$  を実効相互作用長と定義する。

$$G(t, \xi) = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{t^2} e^{-6\xi^2 - 2\xi t} [N(t, \xi) + N(t, -\xi)] \quad (3-2-6)$$

で与えられる, さらに

$$N(t, \xi) = e^{-2\xi t} \int_{C_1}^{C_2} e^{4\sqrt{2}\xi x} \operatorname{erf}(x) dx \quad (3-2-7)$$

$$C_1 = \frac{2\xi}{\sqrt{2}}, \quad C_2 = \frac{(t+2\xi)}{\sqrt{2}}$$

である。

式(3-2-6), (3-2-7)より,  $G(0, 0) = 1$  であるから, 吸収もなく複屈折もない場合には, SHGの全出力 $P_2$ は,  $P_2 = K P_1^2 l^2 / \omega^2$  となって結晶の厚さ $l$ の二乗に比例する。吸収があるときは $G(t, \xi)$  はかなり複雑になるが, 吸収が無視できる  $\xi = 0$  の場合は,

$$G(t, 0) = \frac{\sqrt{2\pi}}{t} \operatorname{erf}\left(\frac{t}{\sqrt{2}}\right) - \frac{2}{t^2} (1 - e^{-\frac{t^2}{2}}) \quad (3-2-8)$$

となって簡単である。 $G(t, 0)$ の様子を, 図3.8(4)に示している。

吸収がない結晶でその厚さが大きくなると,  $G(t, 0)$ は式(3-2-8)

より

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G(t, 0) = \frac{\sqrt{2\pi}}{t} = \sqrt{\pi} \frac{\omega_0}{\rho l} \quad (3-2-9)$$

となるので, 式(3-2-4)へ代入すると, 全SHG出力 $P_2$ は, 結晶の厚さ $l$ に比例することになる。図3.8(4)からも明らかになるように,  $P_2$ の $l$ 依存性が,  $l^2$ から $l$ へ移る特性点は  $\sqrt{\pi} \omega_0 / \rho l = 1$  であるから, 実効相互作用長

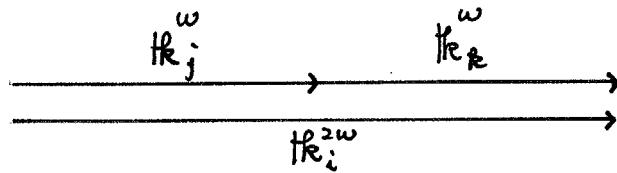
$$l_a = \frac{\sqrt{\pi} \omega_0}{\rho} \quad (3-2-10)$$

が定義される。つまり, 結晶が $l_a$ よりも短かければ,  $P_2$ は $l^2$ に比例し,  $l_a$ より長かければ $P_2$ は $l$ に比例する。正の一軸性結晶の場合は, 基本波が異常光, SH波が常光となるが式(3-2-4)の結果は全く同じである。

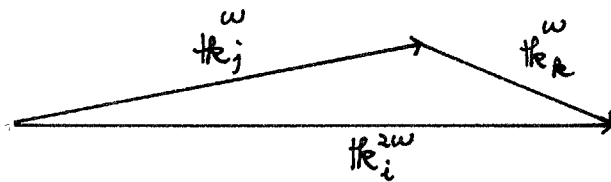
### 第3節 タイプIIの整合での問題点の検討

タイプIIの整合条件は、 $k_x^{\omega} = k_x^{\omega_1} + k_x^{\omega_2}$  が満足されることである。負の一軸性結晶にあっては、基本波は常光と異常光で、SH波が異常光であるとき、また正の一軸性結晶ではSH波が常光のとき整合の可能性がある。二軸性結晶の場合は、誘電主軸の面内では一軸性と同様であるが、主軸面外では多少複雑になる。タイプIIの整合で特徴的なことは、始めにふれたように、第3.3回に示されるような *colinear* な整合だけでなく、*non-colinear* な整合も可能であることにある。後者の意味するところは、基本波のビームが完全に平行でなく広がりがあっても整合が取れることである。別の考えからすれば、二つの波ベクトルの方向が違った光源から整合を取ることが可能であることを意味している。

我々の実験についてこのことを考えておこう。基本波は一つのレーザー光源から結晶内に直交した電場が立つように、誘電主軸に対して45°に偏光して入射させる。この様子を第3.4回aに示す、回中で入射光の波ベクトルは、紙面の表から裏へ向っている。基本波は結晶に入射した後、直交した電場つまり常光と異常光に分離する。ここで注意すべき点は、結晶においては一般に、光学軸方向をのぞき、常光と異常光の屈折率が異なることである。このことは第3.4回bに示されているように、結晶の入射面に一つの光源から光が入射して結晶内に常光と異常光を作るとき、屈折率の違いから、それぞれの伝播ベクトルは等しい方向を取らない。したがって我々の実験のように、一つの光源からタイプIIの整合を行なう場合は、本質的に、*non-colinear* な整合となることである。しかし、現実に本研究でとり挙げた物質の  $\text{NaNbO}_3$ , KDP, TGS におけるタイプIIの整合によるSHGを考えてみると、整合時における直交する基本波の伝播ベクトル  $k_x^{\omega_1}$ ,  $k_x^{\omega_2}$  の方向差は10°以下であって *colinear* 整合が行われていると考えて十分である。たとえば  $\text{NaNbO}_3$  の場合、第4章で詳しくふれるが、結晶軸  $a, c$  面内でタイプIIの整合が取れる。結晶の入射境界面を劈開面に垂直な面を取ったとき、入



a) colinear 整合

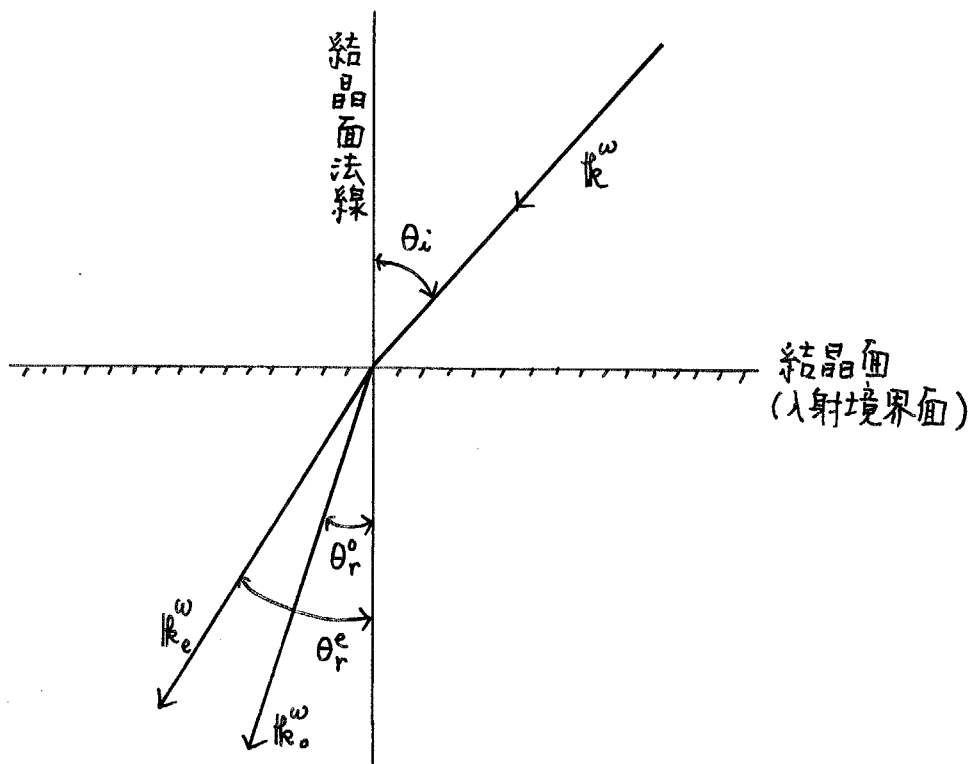
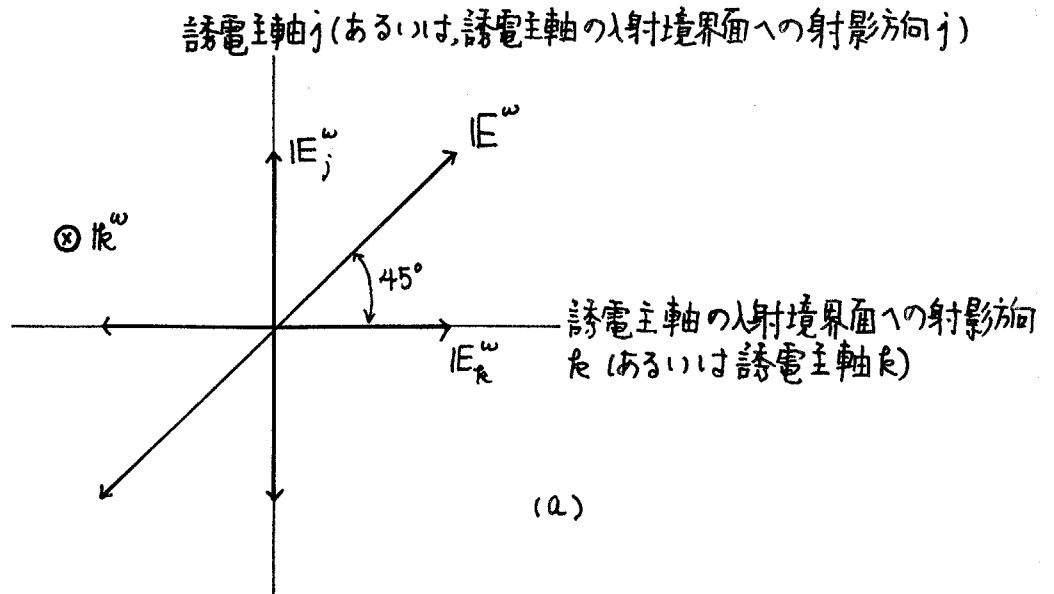


b) noncolinear 整合.

※3・3回

タイプIIの整合  $k_i^{2\omega} = k_j^\omega + k_R^\omega$

a) colinear 有場合と, b) noncolinear 有場合  
の二種類が可能となる。



才 3.4 図

(a)は、結晶表面(入射境界面)における誘電主軸(あるいは誘電主軸の入射境界面への射影方向)と入射光電場ベクトルの関係。

(b)は、屈折の様子が示されている。



射角  $\theta_i$  に対して、屈折光の一つ、 $ac$  面内に偏光しているものと、他の一つ、 $ac$  面に垂直つまり  $z$  軸方向に電場が偏光しているものとの二つの屈折角を計算すると、同じ入射角  $\theta_i$  に対して、それぞれの屈折角は  $\theta_r$  3.5 回に示されるようになる。測定される整合角は  $\theta_i = 9^\circ 34'$  で、結晶中の直交する電場の伝播ベクトルには約  $6'$  のひらきがあるだけである。この量は、複屈折角  $\rho$  に較べ十分に小さいので無視してよい。<sup>したがって</sup>我々は今後の取扱いは、タイプ II の場合も Colinear な整合が満足されているものとする。

これまでタイプ II について  $\omega_1$  に重要な点を議論して来た。 $\omega_2$  に重要な点で、タイプ I とは本質的に違う複屈折効果についてこれから議論する。タイプ II の整合では常光と異常光の基本波から非線形分極が生じるから、タイプ I で議論したように二つの伝播ベクトルが等しい方向を向いても、ポインティングベクトルは異なるため、複屈折効果によって、常光と異常光の混合が結晶全体にわたることがない。すなわち、非線形分極源は結晶の入射境界面の付近でしか作られないことになり、タイプ I のときは非線形分極が結晶全体に出来るのと事情が大幅に異なる。この様子を  $\omega_3 \cdot 6$  回に示す。回中の結晶は整合条件を満足する方向を法線に持つように切り出され、基本波の伝ベクトルはその法線方向と一致する。電場ベクトル  $E_e^{\omega}$  は紙面に垂直な方向にあり、 $E_e^{\omega}$  は紙面内において異常光のポインティングベクトルに垂直である。回から明らかのように、基本波が混合してできる非線形分極は、斜線の部分にかきられる。この斜線部領域が SHG の源となる。

$\omega_3$  の問題点は、この非線形分極から発生する SH 波は、負結晶の場合異常光であり、正結晶の場合は常光であるという点にある。SH 波が異常光のときは、電場ベクトルは  $E_e^{\omega}$  と同じ面内にある。厳密には  $\rho^{\omega}$  と  $\rho^{2\omega}$  とでは異なるので、 $E_e^{\omega}$  と  $E_e^{2\omega}$  は同じポインティングベクトル方向と、同じ偏光方向を持たないが、一般に屈折率の分散が小さいことから  $\rho^{\omega} = \rho^{2\omega}$  としてよく、異常光の基本波および SH 波は、同じエネルギー伝達方向と偏光方向を持つと近似してよい。次に、SH 波が常光の場合は、常光の基本波と同じポインテ

\* 複屈折角  $\rho$  は  $\omega_4 \cdot 2$  表に示されているが、 $\text{NaNbO}_3$  では  $8^\circ 15'$  である。

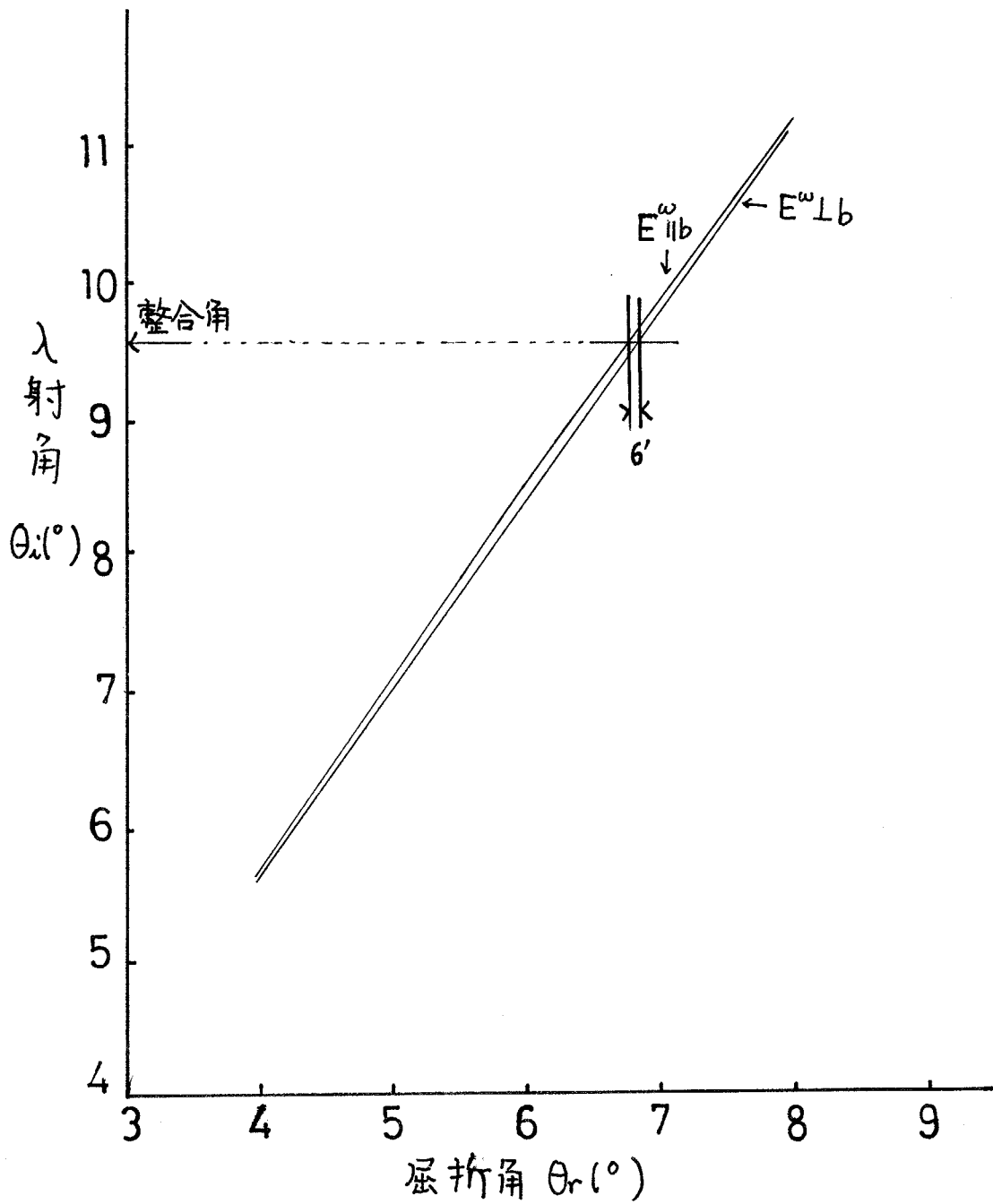
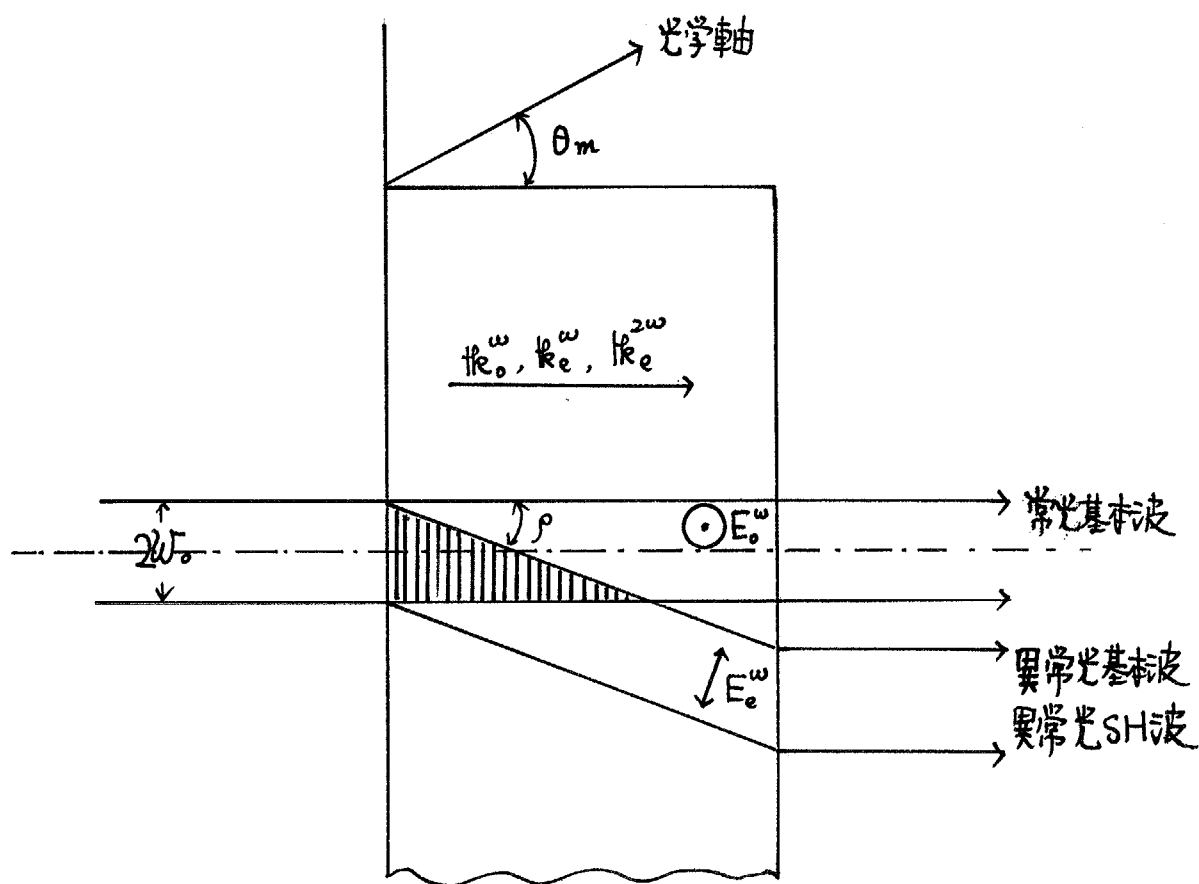


图 3·5 NaNO<sub>2</sub>における、 $7^{\circ}$  II の整合での境界条件。  
 $E^{\omega}_{||b}$  は  $b$  軸偏光した基本波に対するものであり、  
 $E^{\omega}_{\perp b}$  は  $ac$  面内に偏光した基本波に対する関係図。



才 3・6 團 タイⅡの整合における非線形分極源。(負結晶の場合)  
 斜線の部分のみが非線形分極源である。

ングベクトル方向を持つから、基本波とSH波の複屈折効果は全然ない。以上の吟味から、タイプIIの整合では、Colinear整合と、異常光の基本波とSH波は同じポインティングベクトル方向を持つという極めて妥当な近似をすれば、SHGの理論的解析は、正結晶でも負結晶でもまったく同じである。

#### オ4節 タイプIIの整合における二次高調波発生の記述

前節において、タイプIIの整合で重要な点を吟味したので、この節では、全SHG出力 $P_3^*$ と基本波出力 $P_1$ とを結ぶ関係式について定量的に計算する。なを考えている結晶は負結晶で、Colinear整合と、異常光のSH波および基本波は同じポインティングベクトルの方向を持つと仮定する。オ3.7回に示されているように、結晶面の法線は整合条件を満足し、レーザーの入射点を原点として座標系 $(x, y, z)$ を取る。y方向は常光の偏光方向であり、z方向はすべての波の伝播方向である。常光基本波電場を $E_1$ 、異常光基本波電場を $E_2$ とする。 $E_1$ のエネルギー伝達<sup>\*\*</sup>は原点0と点 $(x_1, y_1, z)$ を結ぶ方向におこり、 $E_2$ のエネルギー伝達は0と点 $(x_2, y_2, z)$ を結ぶ方向におこる。またSH波電場を $E_3$ とすれば、 $E_3$ のエネルギー伝達は0と点 $(x_2, y_2, z)$ を結ぶ方向におこる。これらの座標の取り方から、非線形分極源は点 $(x_2, y_2, z)$ 上にあることとなる。これらの幾何学的条件のもとでの有効非線形感受率を $d_{\text{eff}}$ とすれば、非線形分極 $B_x$ は

$$B_x = d_{\text{eff}} E_1 \cdot E_2 \quad (3-4-1)$$

となる。ここで $E_2$ は $E_2^{\omega}$ のx方向への射影で、 $\rho$ が小さいので $E_2 \approx E_2^{\omega}$ である。また、基本波の常光の物理量を1、異常光のものを2、SH波のものを3と番号付けする。非線形分極から発生するSH波は、z方向に伝播するとともに増加し、その増加の割合はArmstrongら<sup>24)</sup>によって導かれた式を利用すると、

$$\frac{dE_3}{dz} = \left(\frac{2\pi i \omega_3}{nc}\right) B_x e^{i(k_1 + k_2 - k_3)z} \quad (3-4-2)$$

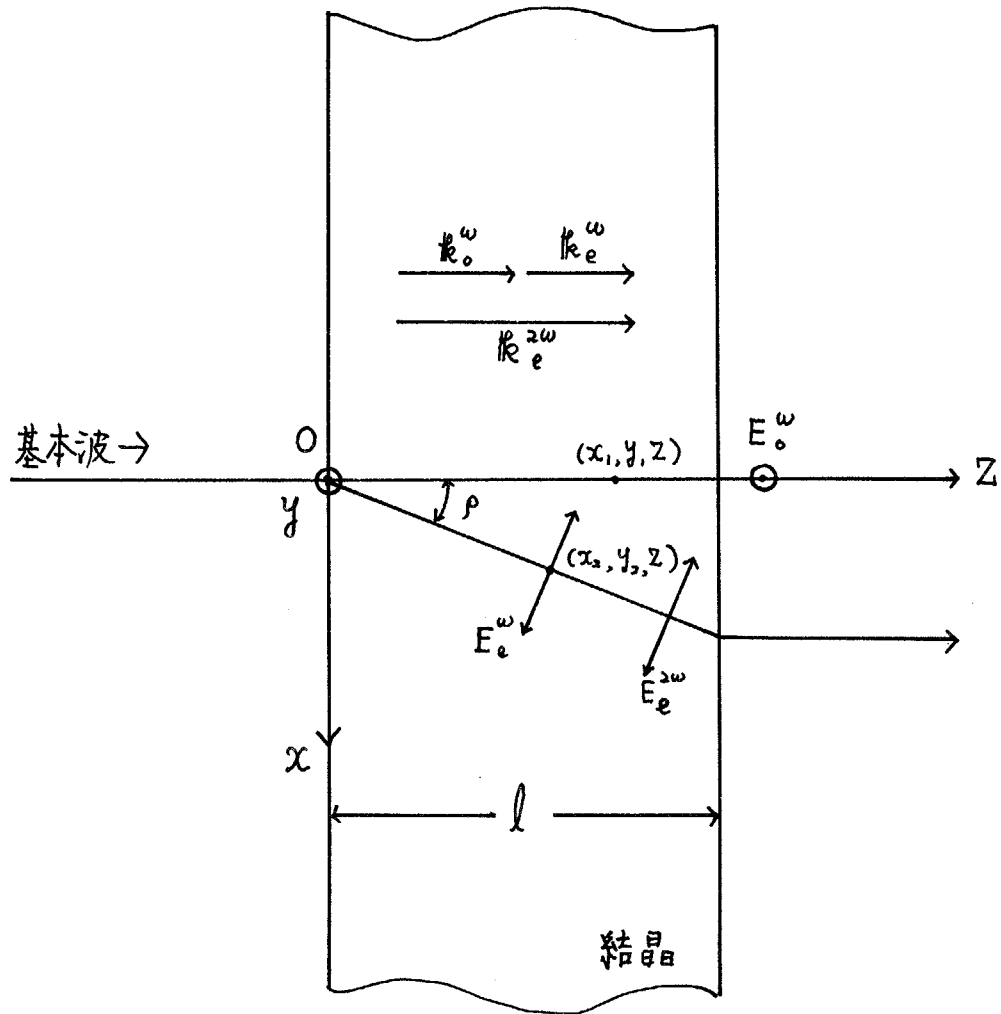
に従う。式(3-4-1)から

$$\frac{dE_3}{dz} = \left(\frac{2\pi i \omega_3}{nc}\right) d_{\text{eff}} E_1 E_2 e^{i(k_1 + k_2 - k_3)z}$$

\*  $P_3$ としないのは、これから記述の都合による。

\*\* ポインティングベクトルと同じ意味である。

\*\*\* 参考文献24中 Armstrongらの論文の式(4.6)のこと。



- 図 3.7 図 タイプIIの整合での座標の取り方  
 $(x_1, y_1, z_1)$  は常光のポインティングベクトル上の点,  
 $(x_2, y_2, z_2)$  は異常光のポインティングベクトル上の点。  
 異常光基本波電場  $E_e^\omega$  およびSH波電場  $E_e^{2\omega}$  は  
 $x$ - $z$  面内にあり,  
 常光基本波電場  $E_0^\omega$  は  $y$  軸方向に偏光している。

また  $J = (2\pi\omega_3 / nc) d_{\text{eff}}$  とすれば

$$E_3 = iJ \int_0^l E_1 E_2 e^{i(k_1 + k_2 - k_3)Z} dZ \quad (3-4-3)$$

となる。

位相整合を取っているから  $k_1 + k_2 = k_3$  で、SH波の吸収係数を  $\alpha_3$  とすれば、

$$E_3 = iJ \int_0^l E_1 E_2 e^{-\frac{\alpha_3}{2}(l-Z)} dZ \quad (3-4-4)$$

である。

$E_1, E_2$  は  $\sigma = \text{章}$  で言及したように、集光されたビームは式(2-7-2)で表現されることになるが、我々の場合  $\xi_0 \ll 1$  であるので、 $\eta \approx 0$  と考えてよいから、

$$|E_1(x_1, y_1, Z)| = E_{10} e^{-\frac{x_1^2 + y_1^2}{w_0^2}} \cdot e^{-\frac{1}{2}\alpha_1 Z} \quad (3-4-5)$$

$$|E_2(x_2, y_2, Z)| = E_{20} e^{-\frac{x_2^2 + y_2^2}{w_0^2}} \cdot e^{-\frac{1}{2}\alpha_2 Z}$$

で、 $\alpha_1, \alpha_2$  はそれぞれ吸収係数である。式(3-4-5)を式(3-4-4)に代入すると、

$$E_3(x_2, y_2) = iJ E_{10} E_{20} \int_0^l e^{-\frac{\alpha_3}{2}(l-Z)} e^{-\frac{x_1^2 + y_1^2}{w_0^2}} e^{-\frac{x_2^2 + y_2^2}{w_0^2}} \times e^{-\frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)Z} dZ \quad (3-4-6)$$

である。

次に、式(3-7)圖からも明らかのように

$$x_1 = x_2 + \rho Z, \quad x_2 = x - \rho Z, \quad y_1 = y_2 = y \quad (3-4-7)$$

であり、

$$K = JE_{10} E_{20}, \quad \alpha' = (\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3) \quad (3-4-8)$$

とおくと、式(3-4-7), (3-4-8), (3-4-6)から

$$E_3(x_2, y_2) = iK e^{-\frac{\alpha_3}{2}l} \int_0^l e^{-\frac{2(x_2 + \frac{\rho Z}{2})^2 + 2y_2^2}{w_0^2}} e^{-\frac{\rho^2 Z^2}{2w_0^2}} e^{-\frac{\alpha' Z}{2}} dZ \quad (3-4-9)$$

を得る。

今後の計算を明瞭にするために、つぎのような変数変換を行う。すな

わち 
$$u = \sqrt{2} \left( \frac{x_2}{w_0} \right), \quad v = \sqrt{2} \left( \frac{y_2}{w_0} \right), \quad \tau = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\rho z}{w_0} \right). \quad (3-4-10)$$

$$t = \sqrt{2} \left( \frac{\rho l}{w_0} \right), \quad a = \frac{\alpha'}{\sqrt{2}} \cdot \frac{w_0}{\rho} \quad (3-4-11)$$

で、ここで、 $t$ は複屈折の効果を表わすパラメータ、 $a$ は吸収のパラメータである。

座標変換の結果

$$E_3(u, v) = iK e^{-\frac{\alpha_0 l}{2}} \times 2l e^{-v^2} \frac{1}{t} \int_0^{\frac{t}{2}} e^{-(u+\tau)^2 - \tau^2 - \tau a} d\tau \quad (3-4-12)$$

となり、

$$F(u, t, a) = \frac{2}{t} \int_0^{\frac{t}{2}} e^{-(u+\tau)^2 - \tau^2 - \tau a} d\tau \quad (3-4-13)$$

とおくと、

$$E_3(u, v) = iK e^{-\frac{\alpha_0 l}{2}} l e^{-v^2} F(u, t, a) \quad (3-4-14)$$

となる。

$F(u, t, a)$ は形式的に積分すると

$$F(u, t, a) = e^{-u^2 + \frac{(2u+a)^2}{2}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{1}{t} \left\{ \operatorname{erf} \left( \frac{t+2u+a}{\sqrt{2}} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{2u+a}{\sqrt{2}} \right) \right\} \quad (3-4-15)$$

である。

時間平均したSH波強度は単位面積あたり、 $S_3 = (nc/8\pi) E_3 E_3^*$ であるから

$$S_3 = K^2 e^{-\alpha_0 l} l^2 e^{-2v^2} \cdot \frac{nc}{8\pi} \cdot F^2(u, t, a) \quad (3-4-16)$$

である。

全基本波出力は、同様の量 $S_0$ を口径全体に積分したものであるから

$$P_1 = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} S_0 \cdot r d\theta dr$$

で表わされる。また、 $S_0 = (nc/8\pi) |E_0|^2$ であるから、

$$P_1 = \frac{1}{2} \pi w_0^2 S_0 = \frac{nc}{16} w_0^2 |E_0|^2$$

となり,  $E_0 = E_{10} = E_{20}$  であることを考えると

$$E_{10}^2 = E_{20}^2 = \frac{16}{\pi c} \cdot \frac{P_1}{\omega_0^2} \quad (3-4-17)$$

である。

式(3-4-16)および式(3-4-17)から

$$S_3 = C P_1^2 l^2 e^{-\alpha_3 l} \left( \frac{4}{\omega_0^4 \pi} \right) e^{-2\nu^2} F^2(u, t, a) \quad (3-4-18)$$

を得る。ここで

$$C = \frac{32\pi^2 \omega_3^2}{n^3 c^3} d_{\text{off}}^2 \quad (3-4-19)$$

である。

全SH波出力  $P_3$  は  $S_3$  を輻射断面全体について積分して

$$P_3 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} S_3(u, \nu) dy_2 dx_2 \quad (3-4-20)$$

である。ここで式(3-4-10)の定義に従って,  $u, \nu$  で積分を行うと,  $\nu$  については簡単に積分でき,

$$P_3 = C P_1^2 l^2 e^{-\alpha_3 l} \frac{1}{\omega_0^2} \left( \frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} F^2(u, t, a) du \quad (3-4-21)$$

となる。また

$$g(t, a) = \left( \frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} F^2(u, t, a) du \quad (3-4-22)$$

でおきかえると

$$g(t, a) = 4 \left( \frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{t^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\frac{t}{2}} \int_0^{\frac{t}{2}} e^{-(u+\tau')^2 - \tau'^2 - \tau'a} \times e^{-(u+\tau)^2 - \tau^2 - \tau'a} d\tau' d\tau du. \quad (3-4-23)$$

したがって最終的には,

$$P_3 = C P_1^2 l^2 e^{-\alpha_3 l} \frac{1}{\omega_0^2} g(t, a) \quad (3-4-24)$$

となる。

結晶の吸収が無視できる場合は,  $a=0$  で,  $g(t, 0)$  は



$$\begin{aligned}
 Q(t, 0) &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(u, t, 0)^2 du \\
 &= \frac{4}{t^2} \int_0^{\frac{t}{2}} e^{-\frac{4}{3}\tau^2} \int_0^{\frac{t}{2} - \frac{\tau}{3}} e^{-\frac{3}{2}(\tau' - \frac{\tau}{3})^2} d\tau' d\tau \quad (3-4-25)
 \end{aligned}$$

となる。

$Q(t, 0)$  は数値積分によって関数の様子がわかるが、形式的にてについて積分してみると

$$Q(t, 0) = \sqrt{\frac{\pi}{6}} \cdot \frac{4}{t^2} \int_0^{\frac{t}{2}} e^{-\frac{4}{3}\tau^2} \left\{ \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{3}{8}}t - \frac{\tau}{\sqrt{6}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{\tau}{\sqrt{6}}\right) \right\} d\tau \quad (3-4-26)$$

で表現される。τについて数値積分した結果がオ3・8回に示されている。

$Q(t, 0)$  の極限でのふるまいを考えると、

$$\lim_{t \rightarrow 0} Q(t, 0) = 1 - \frac{3}{16} t^2 \quad (t \ll 1) \quad (3-4-27)$$

となり、 $t=0$  では  $Q(0, 0) = 1$  である。

$$\begin{aligned}
 \lim_{t \rightarrow \infty} Q(t, 0) &= \sqrt{\frac{\pi}{6}} \cdot \frac{4}{t^2} = \frac{2\sqrt{6}\pi}{3} \cdot \frac{1}{t^2} \\
 &= \frac{\sqrt{6}\pi W_0^2}{3\rho^2 l^2} \quad (3-4-28)
 \end{aligned}$$

となる。

式(3-4-28)を式(3-4-24)へ代入すると、結晶が十分長くなると、

SHG出力  $P_3$  は

$$P_3 = C P_1^2 \cdot \frac{1}{W_0^2} \cdot \frac{\sqrt{6}\pi W_0^2}{3\rho^2} \quad (3-4-29)$$

となって、結晶の厚さに関係なく一定の値になる。これは、オ3・6回に示したように複屈折があること、ビームの口径が有限であることから、非線形分極が有限の値にとどまるからである。そこで

$$l_s = \left(\frac{\sqrt{6}\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{W_0}{\rho} \quad (3-4-30)$$

なる有効相互作用長を定義すると、結晶の厚さが  $l_s$  より長ければ、SHG

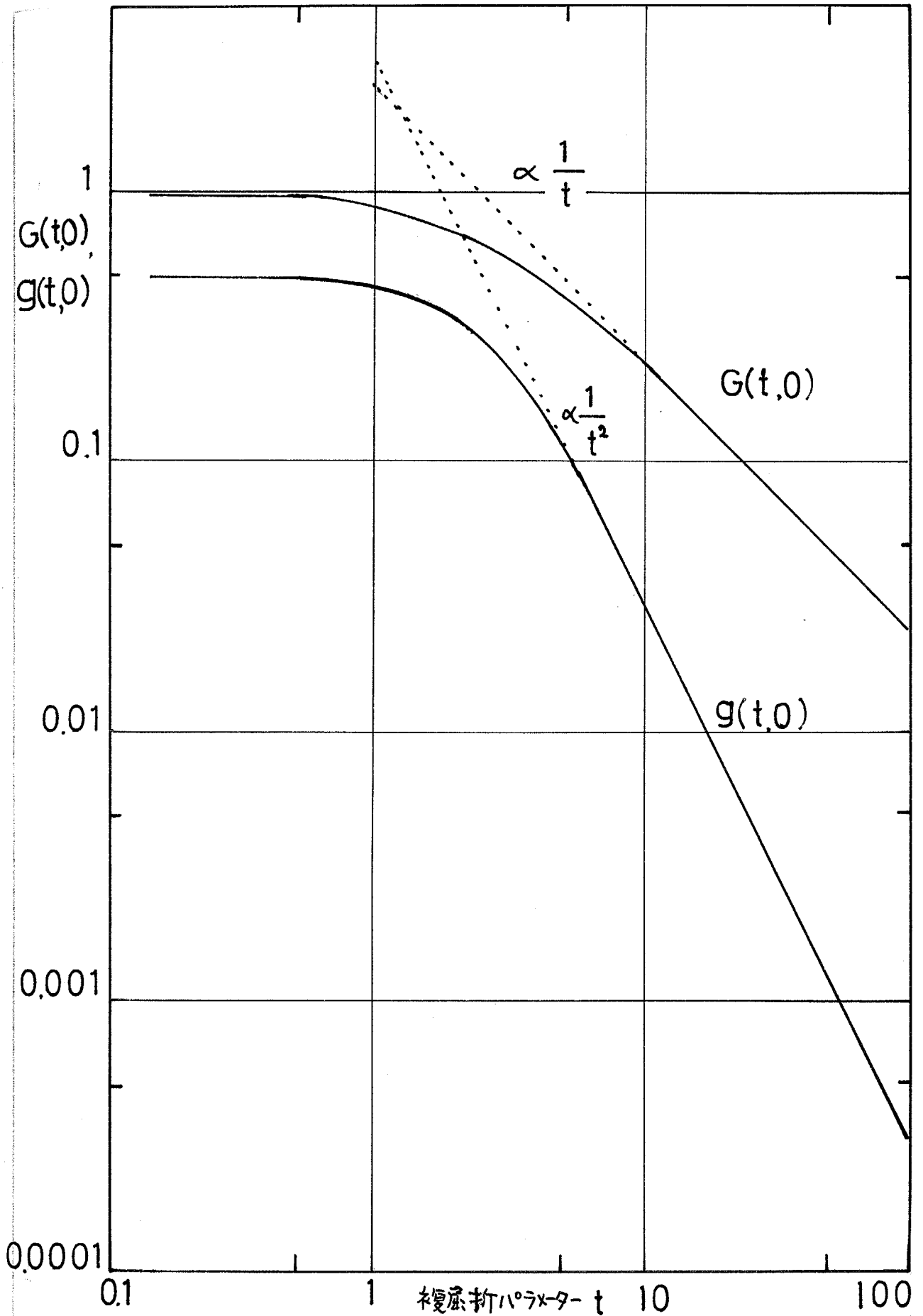


図 3.8 関数  $G(t,0)$ ,  $g(t,0)$  の様子。

出カは,

$$P_3 = C P_1^2 \cdot \frac{1}{\omega_0^2} \cdot l_s^2 \quad (3-4-31)$$

で与えられる。結晶の厚さが  $l_s$  より短かければ,

$$P_3 = C P_1^2 \cdot \frac{1}{\omega_0^2} g(t, \omega) \quad (3-4-32)$$

で与えられる。したがって、タイプIIの整合においては、非線形感受率は式(3-4-19), 式(3-4-24)または式(3-4-32)の正確な記述から求まる。

## 第4章 実験結果I, 室温における二次高調波発生

### 第1節 緒言

これまでに、非線形感受率の微視的起源、巨視的対称性や、SHGの位相整合での電磁波理論について議論してきた。この章においてはこれらの議論を基礎にして行った、室温におけるSHGの測定結果とその吟味について述べる。すなわち非線形感受率の基準として用いられるKDPの位相整合条件や、整合時の幾何学的条件によって決まる有効非線形感受率の導出方法、またSHGの厚さによる変化などについて述べる。また $\text{NaNbO}_3$ における測定結果についても述べる。

まずSHGの判定方法についてここで多少議論しておこう。SHGは単色性のすぐれたレーザー基本周波数 $\omega$ の2倍の $2\omega$ の電磁波であるから、SHGの信号を分光器で調べれば簡便であるが、非常に高精度の分光器でないかぎりその分解能はかなり悪いから、フィルターを使用するのと大差はない。我々は第1に、フィルターを使ってSH波を選択した。つぎに位相整合を行っているため入射光、SH波の偏光が確定しているので、第2として、それぞれの偏光特性を検討した。第3に、整合角度からSH波の波長を吟味した。また、SH波出力 $P^{2\omega}$ と基本波出力 $P^\omega$ の間には、 $P^{2\omega} \propto (P^\omega)^2$ の関係があるので、第4に、SHG強度のレーザー出力依存性を測定して上の関係を確かめる。これら四つの方法によってSHGの信号を判定したが、これは極めて信頼できる方法である。

## カ2節 位相整合と有効非線形感受率

KDPの整合条件は, Zernicke, Jr.<sup>41)</sup>の屈折率の測定値

$$n_o^\omega = 1.49135, \quad n_o^{2\omega} = 1.50977$$

$$n_e^\omega = 1.45893, \quad n_e^{2\omega} = 1.46856$$

(基本波波長 = 1.153 $\mu$ , SH波波長 = 0.5765 $\mu$ )

を用いると, カ4.1図のようになる。図のように原点から二葉の内側方向に整合が取れる。光学軸から $\theta_{m1}$ の角度にある整合はタイプIであり,  $\theta_{m2}$ はタイプIIの整合である。

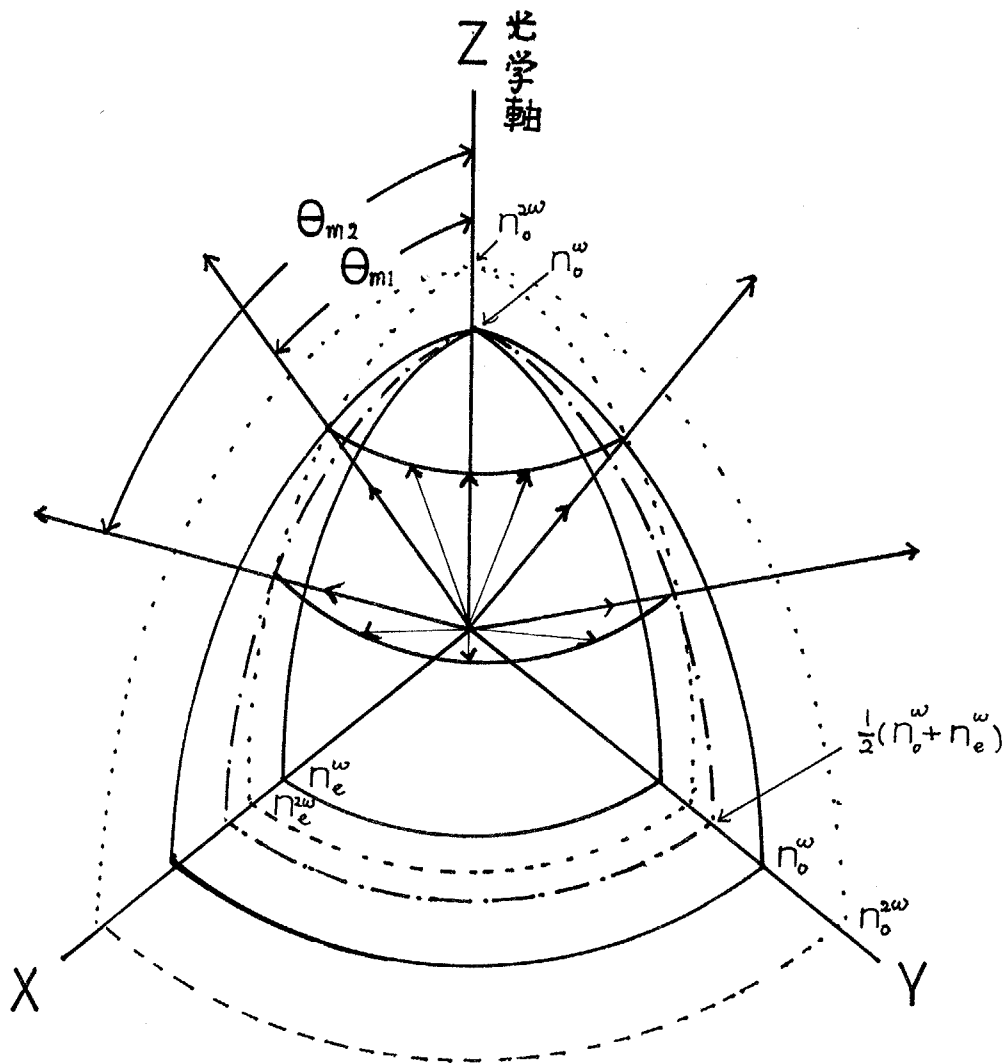
KDPの室温相は点群 $D_{2d}$ で, カ4.2図の座標に対して, 非線形分極成分は

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} \quad (4-2-1)$$

で与えられる。Kleinmanの対称性から $d_{14} = d_{36}$ である。タイプIの整合を取るためには, y軸(またはx軸)に偏光した基本波を(100)面(または, (010)面)に入射し, 結晶をy軸(またはx軸)の回りに回転すると有効非線形分極は現われる。しかし $[T, T, 0]$ 方向に基本波を偏光し,  $[T, T, 0]$ 軸の回りに結晶を回転すると, 有効非線形分極は現われる。今,  $[T, T, 0]$ 方向をy'軸として, y'軸の回りの回転する座標を $(x', y', z')$ とすれば, y'軸の回りに $\theta$ 回転して, z'方向に基本波 $E_y'$ が入射すると( $E_z' = 0$ )式(4-2-1)から座標変換後,

$$P_{x'} = d_{36} \sin\theta E_{y'}^2 \quad (4-2-2)$$

となり, x'方向に偏光したSH波が生じることになる。結晶光学的には, 常光の基本波から異常光のSH波を生じることを意味する。そのときの有効非線形感受率は $d_{36} \sin\theta_{m1}$ となる。 $\theta_{m1}$ は



#### ※ 4.1 回 KDPの屈折率面

- 基本波波長の屈折率面
- ..... SH波波長の屈折率面.
- .-.- 混合入射基本波波長の屈折率面.

矢印は整合方向で、KDPの場合、基本波が  $1.153\mu$  でも  $6328\text{\AA}$  でも整合の概要は同じである。

Z軸から  $\theta_{m1}$  の方位で  $\text{タイ}7^\circ\text{I}$  の整合、 $\theta_{m2}$  の方位で  $\text{タイ}7^\circ\text{II}$  の整合がとれる。

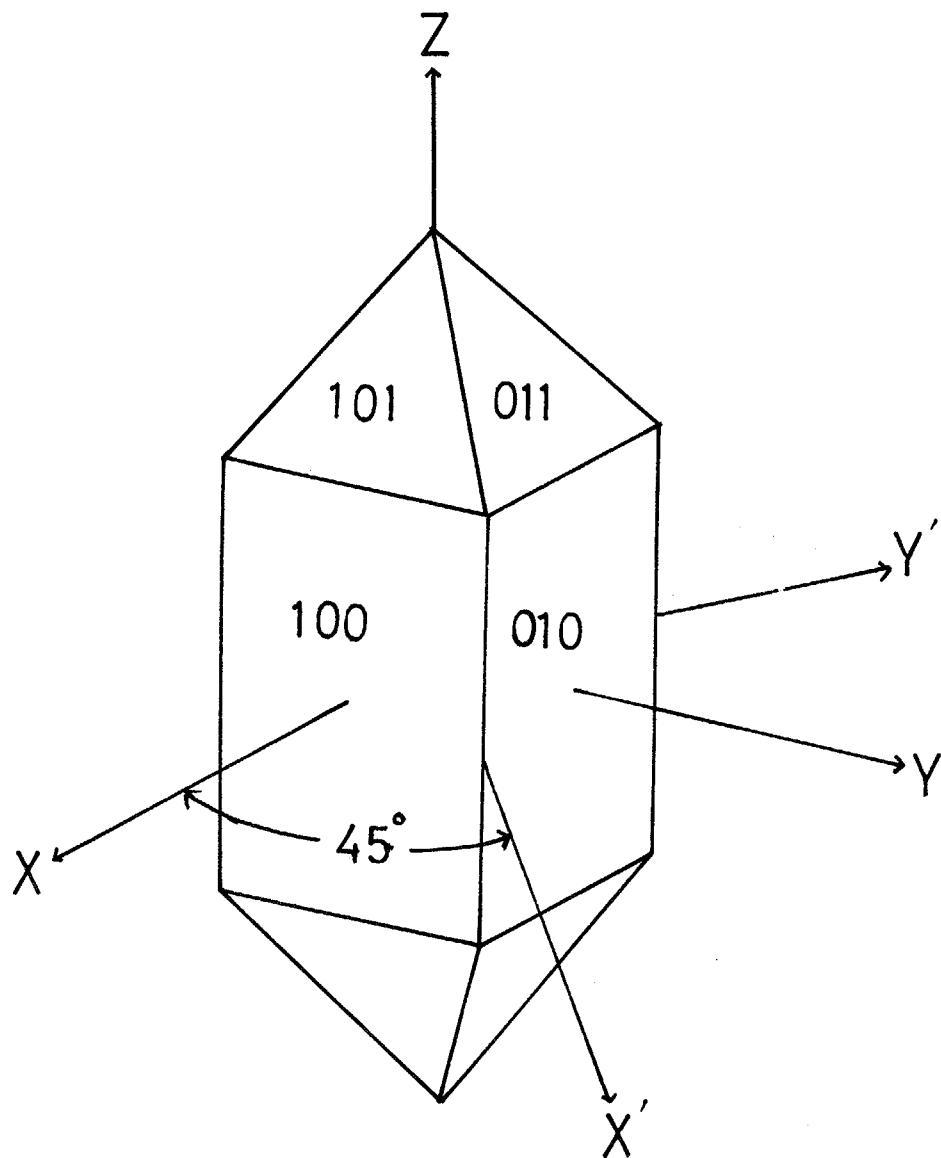


図 4・2 例

KDPの結晶外形と座標軸の取り方。  
 $(X, Y, Z)$ 系は正方晶系座標であり  
 $(X', Y', Z)$ 系は斜方晶系座標である。  
 ここでは正方晶系座標を用いる。

$$\frac{\cos^2 \theta_{m1}}{(n_o^{\omega})^2} + \frac{\sin^2 \theta_{m1}}{(n_e^{\omega})^2} = \left(\frac{1}{n_o^{\omega}}\right)^2 \quad (4-2-3)$$

を満足する。

タイプIIの整合の場合は、Y軸の回りの回転座標を(x, y, z')と取ると、y軸の回りにθ回転してz'方向に基本波を入射した場合(E<sub>z'</sub>=0), 式(4-2-1)から座標変換を行って、

$$P_x' = -2(d_{36} + d_{14}) \sin \theta \cos \theta E_x' E_y \quad (4-2-4)$$

がタイプIIの条件を満足するものである。これは常光E<sub>y</sub>と、異常光E<sub>x'</sub>から、分極P<sub>x'</sub>を生じるもので、この場合の有効非線形感受率は(d<sub>36</sub>+d<sub>14</sub>)sinθcosθである。このときθ<sub>m2</sub>は

$$\left\{ \frac{\cos^2 \theta_{m2}}{(n_o^{\omega})^2} + \frac{\sin^2 \theta_{m2}}{(n_e^{\omega})^2} \right\}^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \left[ n_o^{\omega} + \left\{ \frac{\cos^2 \theta_{m2}}{(n_o^{\omega})^2} + \frac{\sin^2 \theta_{m2}}{(n_e^{\omega})^2} \right\}^{-\frac{1}{2}} \right] \quad (4-2-5)$$

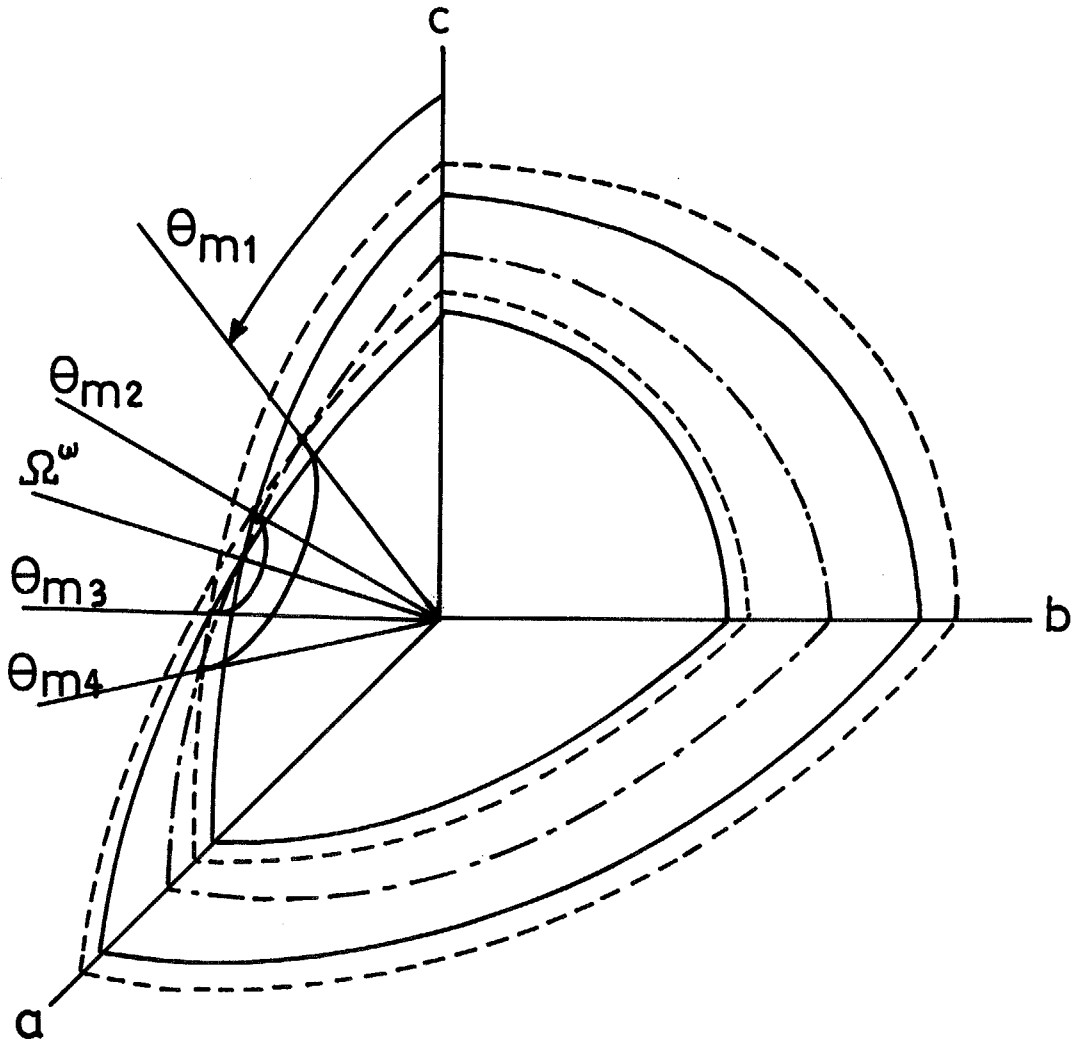
を満足する。

NaNO<sub>2</sub>の屈折率, 複屈折, および屈折率の分散は, Hirotsu<sup>42)</sup>, Nakamura<sup>43)</sup>によって詳しく測定されており, 彼らの測定値とCauchy分散式を用いて, 基本波波長の屈折率を外挿して求めると, 屈折率面がオ4.3図のようになる。タイプIとIIの整合が光学軸を中心として, 原点から二種類の円錐方向状に取られる。誘電主軸<sup>面</sup>外での整合は, 光の偏光が非常に複雑になるので, aC面内での整合とその有効非線形分極について考えてみる。オ4.4図はaC面における様子を示したものである。

結晶軸a, b, cをx, y, z座標系にとると, NaNO<sub>2</sub>の室温相は点群C<sub>2v</sub>に属し, 非線形分極は

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} \quad (4-2-6)$$





$$n_a^{\omega} = 1.3383$$

$$n_b^{\omega} = 1.4029$$

$$n_c^{\omega} = 1.6384$$

$$n_a^{2\omega} = 1.3455$$

$$n_b^{2\omega} = 1.4125$$

$$n_c^{2\omega} = 1.6547$$

$$\Omega^{\omega} = 31^{\circ} 20'$$

$$\Omega^{2\omega} = 31^{\circ} 31'$$

$$\theta_{m1} = 26^{\circ} 48'$$

$$\theta_{m2} = 29^{\circ} 06'$$

$$\theta_{m3} = 33^{\circ} 40'$$

$$\theta_{m4} = 35^{\circ} 53'$$

※4・3 図  $\text{NaNO}_2$  の屈折率面と整合方向。

- 基本波 (1.153 $\mu$ ) の屈折率面
- SH 波 (0.5765 $\mu$ ) の屈折率面
- · - · - 混合入射の屈折率面

Ω は光学軸の C 軸からの方位。

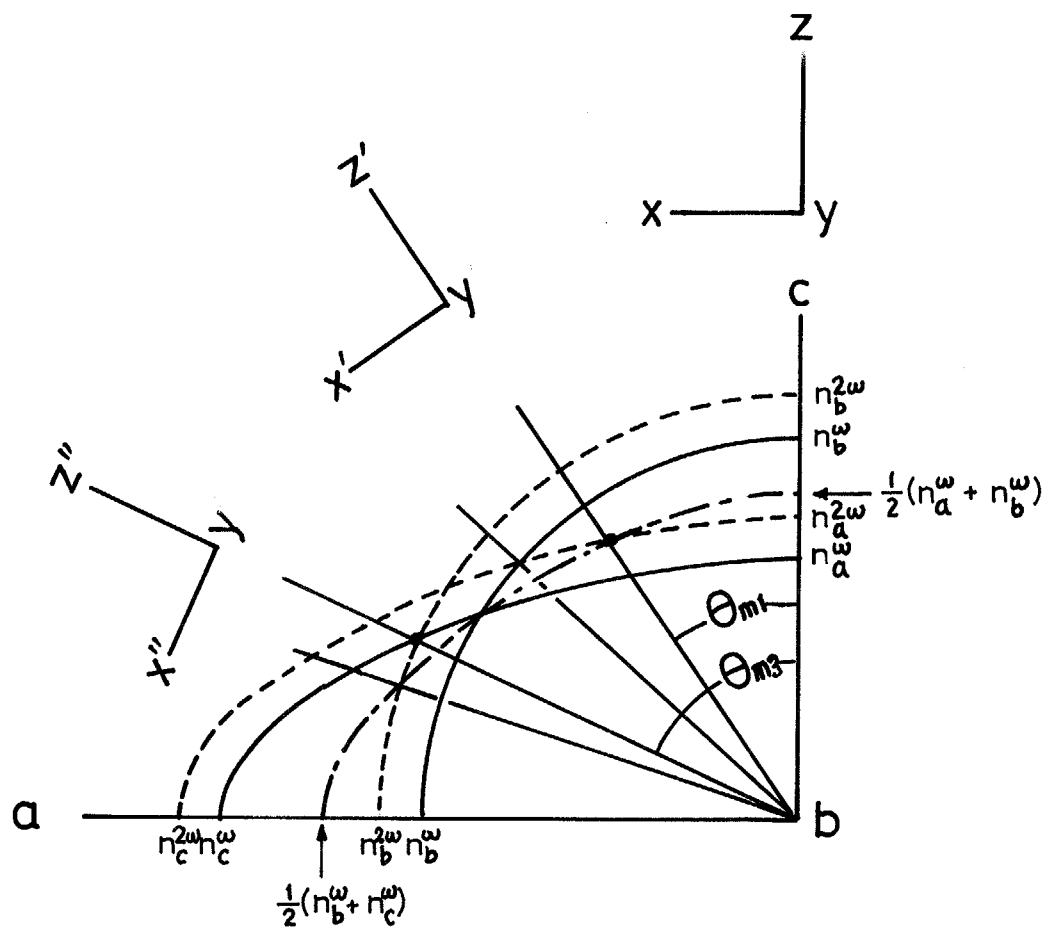


図4.4 NaNO<sub>2</sub>のac面内での位相整合条件。(模圖的)

で与えられる。Kleinmanの対称性から  $d_{21} = d_{16}$ ,  $d_{23} = d_{34}$  である。

整合方向での分極の横成分を知るために、 $y$ 軸の回りでの回転に関する座標系を  $(x', y, z')$  と取る。 $z'$  方向に基本波を入射した場合 ( $E_{z'} = 0$ ,  $k \parallel z'$ ) の非線形分極は、

$$P_{x'} = 2(d_{34} \sin^2 \theta + d_{16} \cos^2 \theta) E_{x'} E_y$$

$$P_y = (d_{23} \sin^2 \theta + d_{21} \cos^2 \theta) E_{x'}^2 + d_{22} E_y^2$$

$$P_{z'} = 2(d_{16} \cos^2 \theta - d_{34} \sin^2 \theta) E_{x'} E_y$$

となり、整合条件の偏光方向を満足する分極成分は

$$P_{x'} = 2(d_{34} \sin^2 \theta + d_{16} \cos^2 \theta) E_{x'} E_y \quad (4-2-7)$$

と

$$P_y = (d_{23} \sin^2 \theta + d_{21} \cos^2 \theta) E_{x'}^2 \quad (4-2-8)$$

である。式(4-2-5)で与えられる成分は、タイプIIの整合で、 $z$ 軸からの方位を  $\theta_{m1}$  とする。式(4-2-6)で与えられる成分は、タイプIの整合で、 $z$ 軸からの方位を  $\theta_{m3}$  とする。

### オ3節 結晶の整形

結晶の研磨については、すでにオ2章で論じたが、整形の問題についてはこの章まで延ばした。整形は位相整合の方位と直接に関係しているので、実際の結晶でのそれらの問題が論じられたのちの方が好ましかったからである。我々は結晶切断について、位相整合方位が結晶入射面の法線方向にあること、云いかえれば、結晶表面に入射光が垂直に入射するとき整合が取れるようにまず心がけた。しかし、すべてこの原則に従うようにすると、実際にはかえって切断の誤差を大きくする原因になるので、この原則には特に従わなかった。結晶から整合を満足する方位に結晶を整形する場合、個々の結晶の自然面や劈開面を利用して結晶軸を正確に決定して切断することが、切断の誤差を最小にする最も簡便な方法である。

KDPのタイプIの整合で用いた結晶は $(1\ 1\ 1+\delta)^*$ 面に平行に切断し、タイプIIのそれは、自然面 $(1\ 0\ 1)$ 面に平行に切断した板状のものを用いた。後者の場合、基本波の偏光は $(0\ 1\ 0)$ 面に対して $45^\circ$ に取り、 $[0\ 1\ 0]$ 軸の回りで結晶を回転した。ただし、偏光設定角度 $45^\circ$ には $\pm 1^\circ$ の誤差がある。この具体的な様子はオ3.4回図に示してある。図において、誘電主軸 $j$ が $[0\ 0\ 1]$ 方向であり、 $k$ が $[0\ 1\ 0]$ 方向である。結晶面は $(1\ 0\ 1)$ 面である。

偏光設定角度の誤差のSHGにおよぼす影響を見積ってみる。基本波の強度の二乗がSHG強度に依存するから、

$$E^{\omega} \cos \theta E^{\omega} \sin \theta = \frac{E^{\omega^2}}{2} \sin 2\theta \quad (4-3-1)$$

$E^{\omega^2} = I^{\omega}$  とすれば

$$P^{2\omega} \propto P^{\omega^2} = \frac{I^{\omega^2}}{4} \sin^2 2\theta \quad (4-3-2)$$

となる。したがって

$$\Delta P^{2\omega} \propto \frac{I^{\omega^2}}{2} \sin 4\theta \cdot \Delta\theta \quad (4-3-3)$$

となる。

$\theta = \pi/4$  のとき、 $\sin 4\theta = 0$  であるから、 $\Delta\theta = \pm 1^\circ$  ても  $\Delta P^{2\omega}$  はほとんど

\*  $\delta \ll 1$  である。

無視してよいと結論される。これにより、我々のタイプIIの整合における基本波偏光の設定誤差は無視する。

$\text{NaN}_2\text{O}_2$ は、Fig. 4.5に示すように、 $\sigma$ 面を底面に持ち、劈開面と、劈開面に垂直な面をかこまれる長方形に切断した。 $\text{NaN}_2\text{O}_2$ においては、タイプI, IIの両整合は、光学軸をはさんでその近傍で取れる。一方、<sup>その</sup>結晶の入射境界面の法線は、光学軸と僅か $1^\circ 55'$ の違いがあるだけなので、両整合とも、垂直入射に近い状態で行われるという特殊性を利用したものである。実験では、入射基本波の伝播方向に直交する $\sigma$ 軸の回りで結晶を回転して整合を取る。

KDPの場合、回転角の読みは、それぞれ入射境界面の法線から整合までの角度をゴニオメーターで読んだ。また法線の方は、入射光が完全に結晶表面と垂直になるようにオート・コリメーションして求めた。 $\text{NaN}_2\text{O}_2$ に対する結晶の設置と回転の読みは、He-Neプラズマの発光を利用していわゆる「内部全反射法」を利用して光学軸を求め、その角度から整合までの角度を讀んで整合角度を決定した。この方法では、ゴニオメーターの読みの精度 $0.1^\circ$ 以下で結晶を任意の方位で設置および回転ができる。

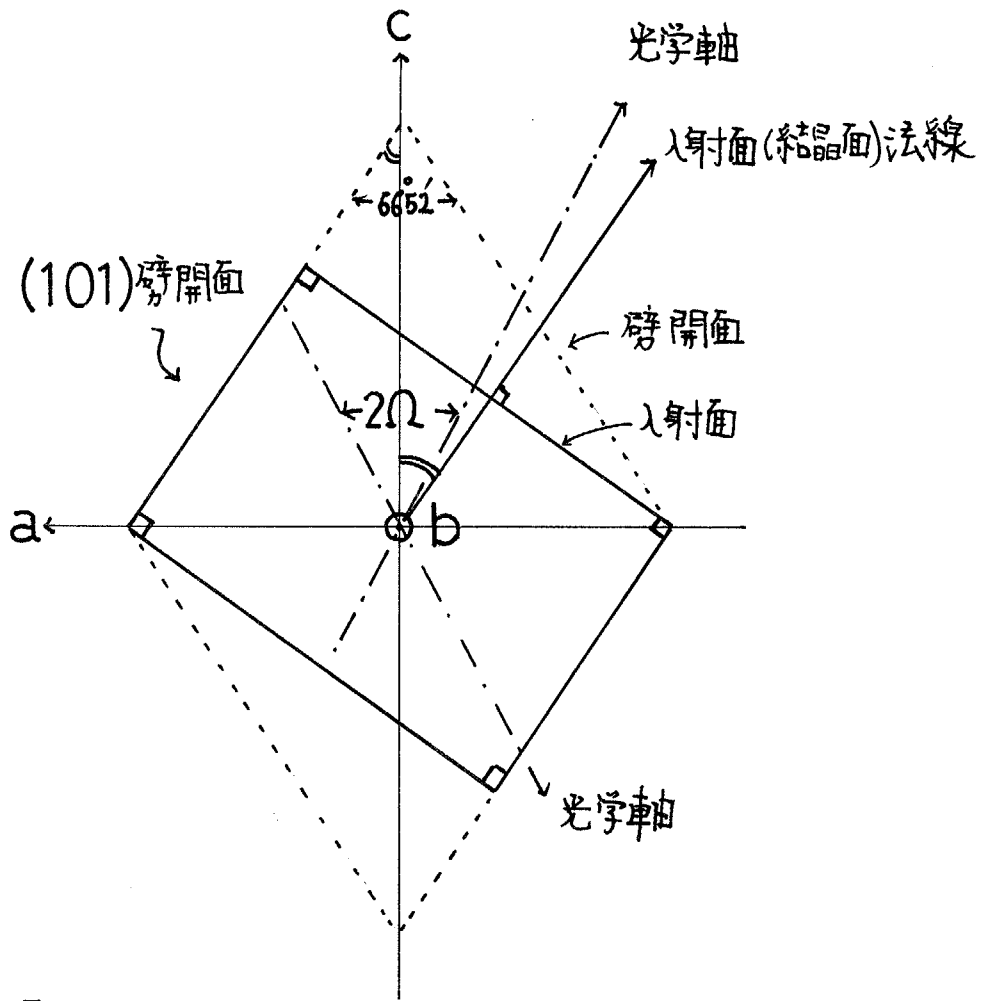


表4・5 図  $\text{NaNO}_2$  の試料の切断方法  
 b面を底面に持ち、実線で囲まれた  
 立方体に結晶を整形する。  
 $\Omega = 31^\circ 31'$ である。

#### オ4節 二次高調波信号

整合角度近くで結晶を回転させたときに観測されるSHGの信号パターンは、物質によってほとんど違いはない。KDPの場合についてオ4.6図にタイプIとタイプIIの信号を示す。SHGの最大値の半分の値の角度幅を整合の半値幅と定義すると、半値幅は物質によって多少の差はあるが、KDPの場合、タイプIの整合で $30'(\pm 6')$ 、タイプIIの整合で $55'(\pm 6')$ となる。タイプIIの整合の方が角度依存性が緩慢である。整合近傍でのSHG強度は $\Delta k$ に対して

$$\frac{\sin^2\left(\frac{\Delta k l}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta k l}{2}\right)^2} \quad (4-4-1)$$

の関数で表現される。ここで $\Delta k = k_z^{2\omega} - k_j^{\omega} - k_p^{\omega}$ であり、 $l$ は結晶の厚さである。この関数は $\Delta k = 0$ のとき最大値を持つが、この最大値の半分を与える $\Delta k$ は $\Delta k l / 2 = \pi / 2.25$ である。この $\Delta k$ と整合角の半値幅 $\Delta \theta_m$ との関係を負結晶について吟味する。タイプIの整合では、式(4-2-3)から

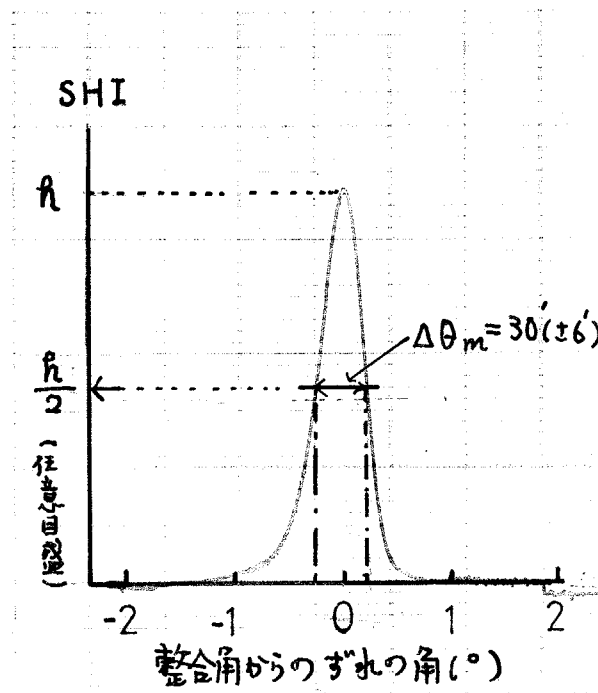
$$\Delta \theta_m = -\left(\frac{c}{\omega}\right) \cdot \frac{1}{(n_o^{\omega})^3} \cdot \frac{1}{[(n_e^{2\omega})^2 - (n_o^{2\omega})^2]} \cdot \frac{1}{\sin 2\theta_m} \cdot \Delta k \quad (4-4-2)$$

となり、タイプIIでは式(4-2-5)から導かれるが、 $\Delta \theta_m$ は上式の右辺の2倍となる。いま、複屈折や分散が小さいとすれば式(4-4-2)は

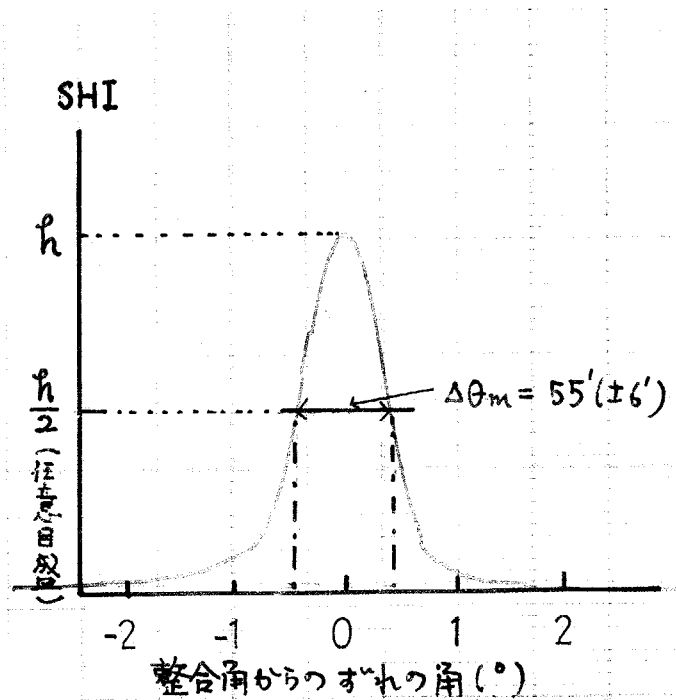
$$\Delta \theta_m \approx \frac{1}{\beta} \cdot \left(\frac{c}{2\omega}\right) \cdot \frac{1}{(n_o^{2\omega} - n_e^{2\omega})} \cdot \frac{\Delta k}{\sin 2\theta_m} \quad (4-4-3)$$

となる。ここでタイプIの場合 $\beta = 1$ 、タイプIIの場合 $\beta = 1/2$ である。これらの計算から、整合角近傍での角度の半値幅は、タイプIIの方がタイプIより2倍広いという結果が導かれる。実際に観測される半値幅は、上の計算で求めたものと同じ傾向を示すが、レーザービームの広がりがある分だけ多少大きくなっている。

図の信号パターンは、単分域化した強誘電体の $\text{NaNbO}_3$ , TGS, GA SHで観測される。結晶が多分域の場合は、SHGの頂点が整合角付近で分



(a) タイ I



(b) タイ II

表 4.6 図 KDP における SHG 信号パターン。

(a) タイ I の場合で  $\theta_{m1} = 41^{\circ} 7'$ 。

(b) タイ II の場合で  $\theta_{m2} = 58^{\circ} 27'$ 。



離していくつを観測せられたり、半値幅も広がるので、逆に信号パターンから合域の様子が伺えることになる。この線の研究は Masuhara<sup>44)</sup>により  $\text{LiIO}_3$  結晶で行われている。

KDPの整合角は、タイプIについては、 $\theta_{m1} = 41^\circ 7'$ <sup>\*</sup>である。タイプIIについては、(101)面の法線からZ軸より遠ざかる方向に $23.4^\circ$ で、表面での屈折を考慮して計算すると、 $\theta_{m2} = 58^\circ 27'$ となり、式(4-2-5)から計算した値 $58^\circ 32'$ と非常によく一致する。

$\text{NaN}_2$ のタイプIの整合は、 $\sigma$ 面内で光学軸から $4^\circ 22'$ 離れたC軸と反対の方向に現われる。これは結晶内の角度で $\theta_{m3} = 34^\circ 26'$ となり、計算値と約 $40'$ 違う、タイプIIの整合は、光学軸から $5^\circ 26'$ のところまでC軸に近い側にあつて、結晶内角で $\theta_{m1} = 27^\circ 20'$ であり、計算値 $26^\circ 48'$ と約 $32'$ 違うが、ほぼ屈折率のデータから予想される通りの角度で整合が取れた。 $\text{NaN}_2$ のac面外でのSHGも観測される<sup>45)</sup>が、偏光が複雑になるので本論文では取り上げなかった。

\* 角度の測定には $\pm 6'$ の誤差が付随するが、たえず注に加えることはわづらわしくなるので全てはぶくことにした。

### 第5節 二次高調波入力強度依存性と焦点効果

すでに述べたように、SHGの強度 $P^{2\omega}$ と基本波強度 $P^{\omega}$ の間には、 $P^{2\omega} \propto (P^{\omega})^2$ の関係が成立する。レーザーの直流励起電流を制御して入力の強度を変化させ、<sup>この関係を</sup>測定した結果の教例を $\text{Fig. 4.11}$ に示す。図は両対数目盛であり、勾配が正確に2であるから、得られた信号はSHGであることがわかる。もしレーザーが高次モードで発振しているときは、勾配は2より大きくなる<sup>46)</sup>ので、勾配が2であることは逆にレーザーが最低次モードで発振していることを確認したことになる。

整合状態で、集光された基本波の焦点を移動させた場合、SHGの強度に変化が現われた。つまり焦点の位置に最適値があることになる。SHGの焦点位置の問題は、複屈折を考慮して一般的に、BoydとKleinman<sup>35)</sup>によって研究されているが、彼らの結果は、結晶の中心に焦点を結ぶとき、効率が最大となることを指適している。我々は数種類の結晶に対して、KDPとSHGを比較するため、仮りに焦点の効果は個々の結晶で異なると誤差の対象となるから、一応、焦点効果のオーダーを見積る実験を行った。 $f=23$  cmのレンズを、タイプIIの整合状態に固定されたKDPの前で連続的に移動させたときのSHGの変化を $\text{Fig. 4.8}$ に示す。図から焦点が結晶の中心に結ばれるとき最適効率を持つことが確かめられる。この結果は、我々の用いた全ての結晶で成立し、整合のタイプによらなかつた。また、結晶の全体のどの点に焦点を結んでもSHGの変化は全く一定であるを見積ってよいことがわかるので、レンズの設置の1 cm内外の誤差は無視できる。我々は焦点パラメーターが $\sim 1$ で実験を行っているので、これらの結果は<sup>当然</sup>予想されることによく一致している。

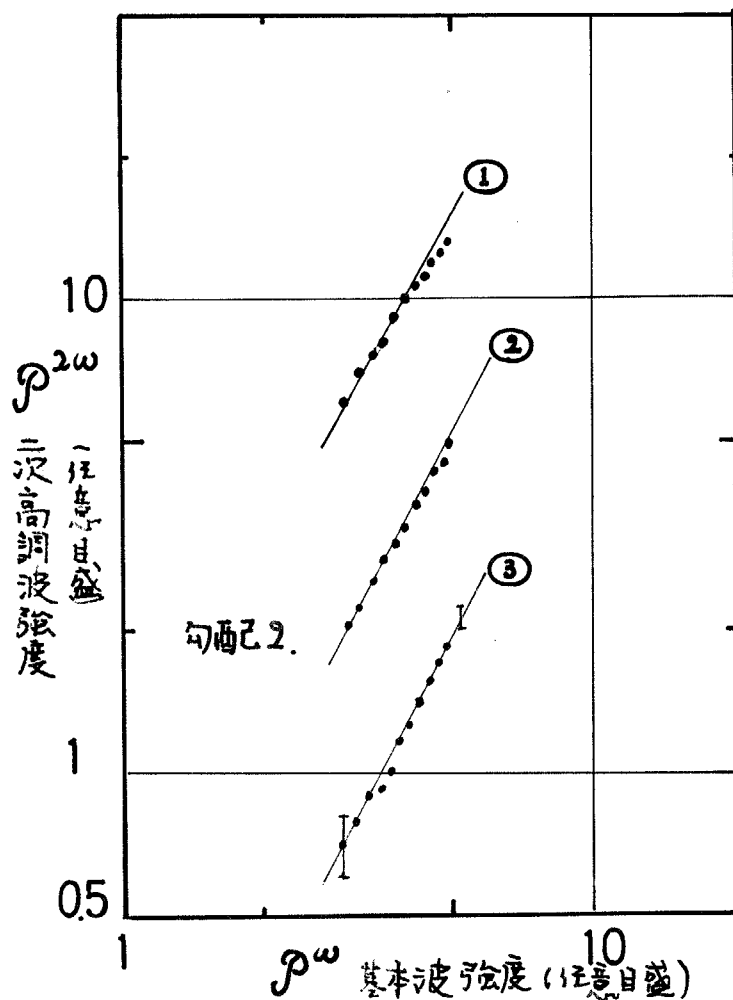


表4.7 四

SHGの基本波強度依存性

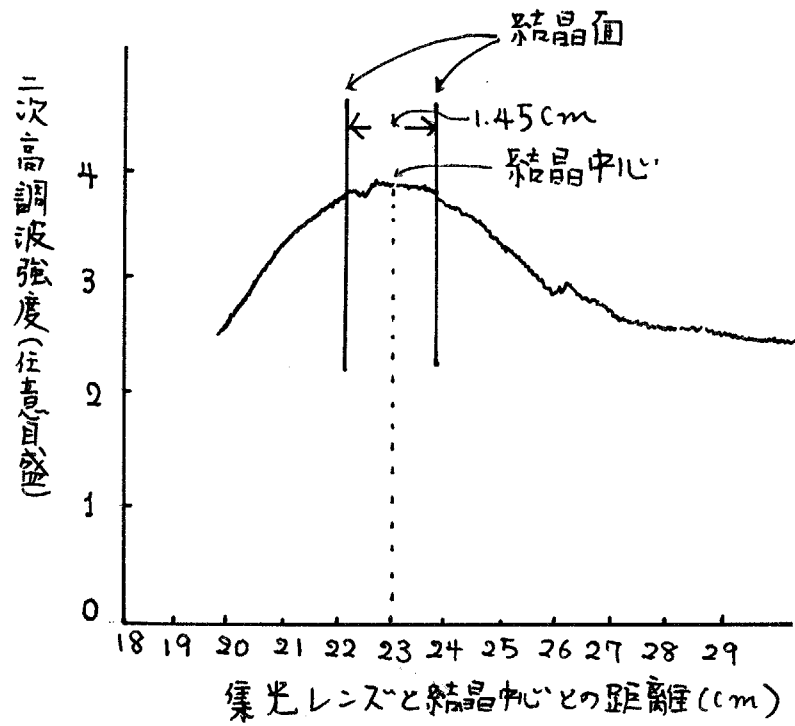
①,  $\text{NaNO}_2$ のタイプIIの整合

②,  $\text{KDP}$ のタイプIIの整合

③,  $\text{NaNO}_2$ の $d_{22}$ による非整合SHG

すべての場合その勾配は2である。

(①, ②, ③の同じ基本波強度に対するSHG強度は必ずしも図の通りではない。また誤差表示は③の場合のみにあてはまる。)



才4・8 図 SHG強度のレンズ( $f=23(\text{cm})$ )と結晶間距離依存性。

KDPのタイプIIの整合時に行われたもの。

### 第6節 二次高調波の結晶の厚さ依存性

SHGの結晶の厚さ依存性は、非線形感受率を正確に知るために必要不可欠な情報である。NaNO<sub>2</sub>におけるSHGの厚さ依存性の実験結果を、タイプI整合の場合について第4.9回、タイプIIのそれについて第4.10回に示す。横軸は結晶の厚さで、縦軸は、以下で定義する量、それぞれ、 $L^{(I)}(l)$ 、 $L^{(II)}(l)$ を取った。

タイプIに対するSHG出力は式(3-2-4)で与えられ、厚さに依存する項を取りだすと

$$P_2 \propto L^{(I)}(l) = l^2 e^{-\alpha_3 l} G(t, \delta) \quad (4-6-1)$$

$$t = \sqrt{2} \left( \frac{\rho}{\omega_0} \right) l, \quad \delta = \frac{\omega_0}{2\sqrt{2}\rho} (\alpha_1 - \frac{\alpha_2}{2}) \quad (4-6-2)$$

である。

タイプIIに対するSHG出力は式(3-4-24)で与えられ、厚さに依存する項を取りだすと、

$$P_3 \propto L^{(II)}(l) = l^2 e^{-\alpha_3 l} g(t, a) \quad (4-6-3)$$

$$t = \sqrt{2} \left( \frac{\rho}{\omega_0} \right) l, \quad a = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\omega_0}{\rho} (\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3) \quad (4-6-4)$$

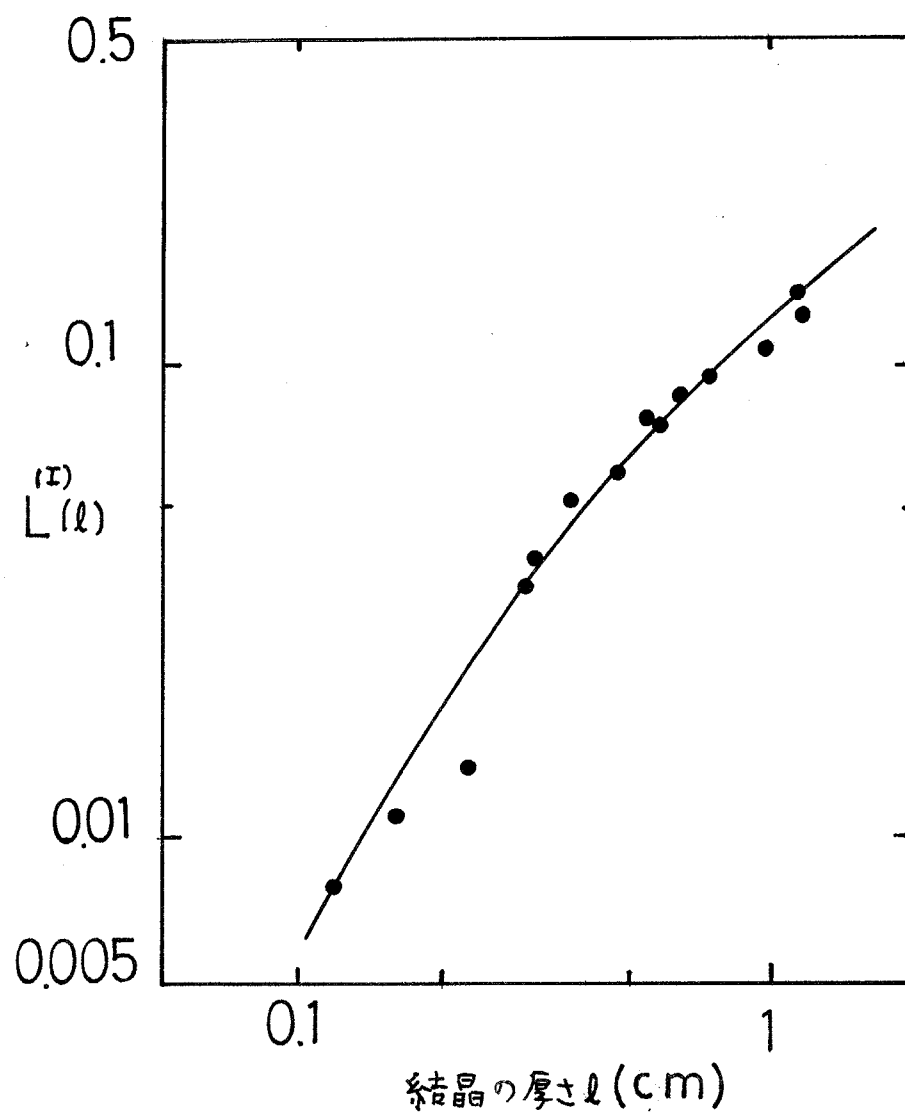
となる。実験結果と理論的な値を比較するために、回の実線は計算値を示し、実験値は比較しやすいように規格化してある。NaNO<sub>2</sub>は基本波、SH波で透明で吸収が無視できるから、式(4-6-1)、(4-6-3)で、 $\alpha_2 = \alpha_1 = \alpha_3 = 0$ 、 $a = \delta = 0$ として計算したものである。またNaNO<sub>2</sub>の複屈折パラメータとして

$$\rho = 0.172 \text{ radian} \quad (\text{タイプI})$$

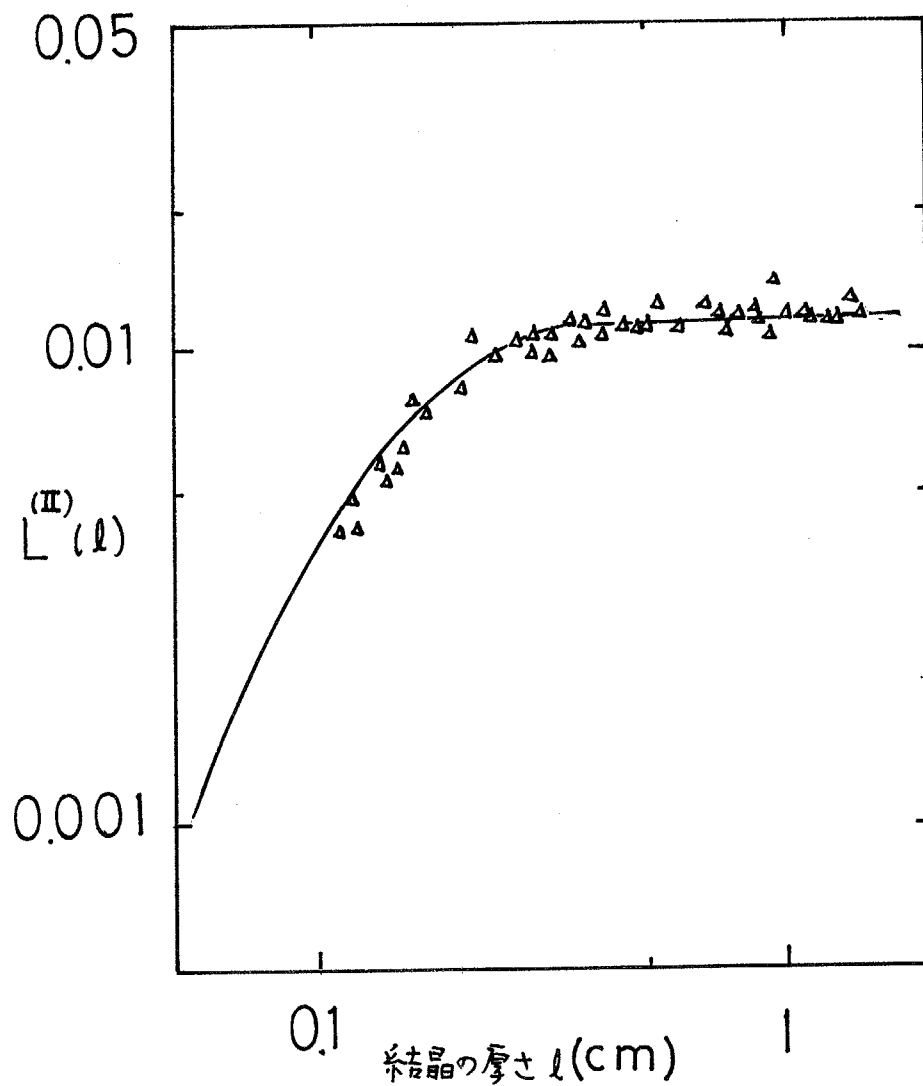
$$\rho = 0.143 \text{ radian} \quad (\text{タイプII})$$

を屈折率より計算して用いた。また $\omega_0 = 0.012 \text{ cm}$ である。

いずれの整合の場合も実験事実は理論的な予想とよく一致する。とくにタイプIIの場合、 $l_s \approx 0.2 \text{ cm}$ より結晶が厚くなると、非線形分極は結晶全本には誘起せらる、SHGが一定になることをよく示している。我々は第3章において、計算の際に、2, 3の近似を行ったが、それが十分妥当なものであることが確認された。



※4.9回  $\text{NaNO}_2$  のタイプI整合でのSHGの厚さ依存性。  
 実線は計算値，●は実験値。  
 実験値は比較の都合上規格化してある。



オ4・10図  $\text{NaNO}_2$  のタイプ II 整合での SHG の厚さ依存性  
 実線は計算値,  $\Delta$  は実験値。  
 実験値は比較の都合上規格化してある。

### 第7節 室温における二次高調波非線形感受率

ここでは、KDP,  $\text{NaNO}_2$  における室温の非線形感受率の値を求める。KDPはタイプIの整合から  $d_{36}$  が求まり、タイプIIの整合から  $d_{36} + d_{14}$  が求まる。Kleinmanの対称性から  $d_{36} = d_{14}$  であるから、二つの整合で得られた値が、同じであるか否かは興味がある。KDPの  $d_{36}$  の絶対測定は本研究では行わす; Ashkinら<sup>46)</sup> の測定値である、 $d_{36} = (3 \pm 1) \times 10^{-9} \text{ esu}$  を利用した。式(3-2-5), (3-4-19)から非線形感受率テンソルが算出される。すなわち

タイプIの整合に対しては

$$K = \frac{128\pi^2 \omega^2}{c^3 n^3} (\tau_0^\omega)^2 (\tau_e^{2\omega}) [d_{36} \sin(\theta_m + \rho)]^2 \quad (4-7-1)$$

タイプIIの整合に対しては

$$C = \frac{128\pi^2 \omega^2}{c^3 n^3} (\tau_0^\omega) (\tau_e^\omega) (\tau_e^{2\omega}) \left[ \frac{(d_{36} + d_{14})}{2} \sin 2(\theta_m + \rho) \right]^2 \quad (4-7-2)$$

によって算出される。ここで、 $\tau_0^\omega$  は結晶の入射境界面での常光基本波のエネルギー透過率で

$$\tau_0^\omega = \frac{4n_o^\omega \cos \theta_i \cos \theta_r}{(n_o^\omega \cos \theta_r + \cos \theta_i)} \quad (4-7-3)$$

で与えられる。ここで、 $\theta_i$  は入射角、 $\theta_r$  は屈折角である。 $\tau_e^{2\omega}$  は、結晶のSH波輻射面での異常光SH波のエネルギー透過率で

$$\tau_e^{2\omega} = \frac{4n_e^{2\omega} \cos \theta_i \cos \theta_r}{(\cos \theta_r + n_e^{2\omega} \cos \theta_i)} \quad (4-7-4)$$

で与えられる。ここで、 $\theta_r$  はSH波輻射面法線に対する、結晶内屈折角であり、 $\theta_i$  は結晶外角である。

整合角が  $\theta_m \rightarrow \theta_m + \rho$  となっているのは、約3.11度や約3.17度から明らかのように、複屈折による補正を考慮したからである。

$2d_{36} / (d_{36} + d_{14})$  を求めるために必要な測定値を表4.1表に示す。

これから



表 4 · 1  
KDPの諸量

諸量 \ 整合	タイプ I	タイプ II
SHG出力 $P_2$ (任意)	3.5	3.0
整合時の屈折率 $n$	1.4976	1.4795
整合角度 $\theta_m^\circ$	41° 7'	58° 27'
複屈折角 $\rho$ (ラジアン)	0.004	0.019
入射角 $\theta_i^\circ$	1° 15'	23° 4'
屈折角 $\theta_r^\circ$	50'	15° 27'
結晶長* $l$ (cm)	0.662	0.596

\* 結晶長は、屈折効果の補正を行い、結晶中で実際にビームが通過する距離。

$$\frac{4d_{36}^2}{(d_{36} + d_{14})^2} = 1.39$$

を得る。したがって、

$$\left| \frac{2d_{36}}{d_{36} + d_{14}} \right| = 1.15$$

となる。  $d_{36} = d_{14}$  とすれば、

$$d_{36} (\text{タイプ I から決定}) = 1.15 d_{36} (\text{タイプ II から決定})$$

となって両者約15%の差がみられた。これは結晶による差異が存在するためと考えられる。

$\text{NaNO}_2$  の非線形感受率は、KDP の  $d_{36}$  を基準として決める。タイプ I に対する有効非線形感受率は、複屈折の効果を補正して

$$d_{21} \cos^2(\theta_{m3} - \rho) + d_{23} \sin^2(\theta_{m3} - \rho) \quad (4-7-5)$$

によって解析できる。KDP との比較から

$$\begin{aligned} & |d_{21} \cos^2(\theta_{m3} - \rho) + d_{23} \sin^2(\theta_{m3} - \rho)| \\ &= \left( \frac{n^N}{n^K} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{\tau_w^K}{\tau_w^N} \right) \left( \frac{\tau_{2w}^K}{\tau_{2w}^N} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{[I^2 G(t, 0)]^N}{[I^2 G(t, 0)]^K} \right\}^{\frac{1}{2}} \times \left( \frac{P_2^N}{P_2^K} \right)^{\frac{1}{2}} \times d_{36}^{\text{KDP}} \sin(\theta_m + \rho)^K, \quad (4-7-6) \end{aligned}$$

となる。ここで右辺の添字の N は、 $\text{NaNO}_2$  の量であり、K は KDP の量である。表 4.2 のデータを用いて

$$|d_{21} \cos^2(\theta_{m3} - \rho) + d_{23} \sin^2(\theta_{m3} - \rho)| = 0.443 d_{36}^{\text{KDP}}$$

あるいは、

$$|0.828 d_{21} + 0.173 d_{23}| = 0.443 d_{36}^{\text{KDP}} \quad (4-7-7)$$

が求められた。

タイプ II の有効非線形感受率は、 $d_{16} \cos^2(\theta_{m1} - \rho) + d_{34} \sin^2(\theta_{m1} - \rho)$  であるから、同様な方法で、

表 4.2  
 $\text{NaNO}_2$  の諸量

諸量 \ 整合	タイプ I	タイプ II
SHG出力 $P_2^*$ (任意)	32.8	1
整合時の屈折率 $n$	1.4125	1.3944
整合角度 $\theta_m^\circ$	$34^\circ 36'$	$27^\circ 20'$
複屈折角 $\rho$ (ラジアン)	0.172	0.143
入射角 $\theta_i^\circ$	$1^\circ 39'$	$8^\circ 35'$
屈折角 $\theta_r^\circ$	$1^\circ 10'$	$6^\circ 6'$
結晶長 $l$ (cm)	0.607	0.611

\* タイプIIのSHG出力を1としたときの相対値を示してある。  
 表4.1のKDPのタイプIの値は $\text{NaNO}_2$ のタイプIの値の10.7倍となっている。

$$|d_{16} \cos^2(\theta_{m1} - \rho) + d_{34} \sin^2(\theta_{m1} - \rho)| = 0.193 d_{36}^{\text{KDP}}$$

あるいは,

$$|0.895 d_{16} + 0.107 d_{34}| = 0.193 d_{36}^{\text{KDP}} \quad (4-7-8)$$

を得る。

### オ8節 非整合での二次高調波発生

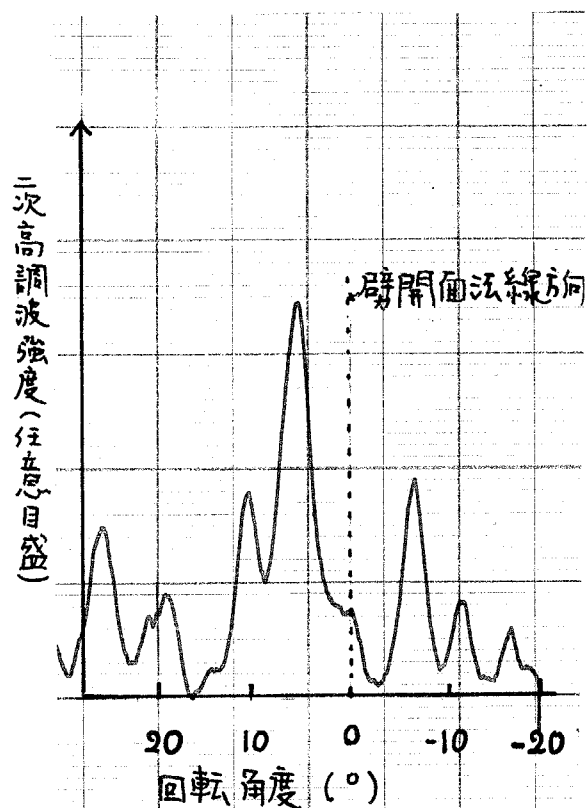
$\text{NaN}_2\text{O}_2$ の非線形感受率テンソル成分  $d_{22}$ は、位相整合で測定することはできない。非整合でのSHG出力と基本波出力を結ぶ関係は、

$$P_2 = \frac{512 \omega^2 P_1^2}{(n\omega)^2 (n^2\omega) c^3 \omega^3} d_{22}^2 (l_{\text{coh}})^2 \sin^2\left(\frac{\pi l}{2l_{\text{coh}}}\right) \quad (4-8-1)$$

で与えられる<sup>21)</sup>。ここで  $l_{\text{coh}} = \pi / \Delta k$ ,  $\Delta k = k^{2\omega} - 2k^\omega \neq 0$  である。

光が結晶を通過する際の相互作用長  $l$ が、 $l_{\text{coh}}$ の奇数倍のとき、 $\sin^2(\pi l / 2l_{\text{coh}}) = 1$  となって  $P_2$ の最大値を与える。このときの  $P_2$ の強度は主に  $P_1^2 (d_{22})^2 l_{\text{coh}}^2$ の項で定まる。しかし整合が取れる場合は、結晶の厚さを  $l$ とすれば  $P_2$ はほぼ  $P_1^2 (d_{22})^2 l^2$ で定まった。したがって、整合が取れない場合は  $l_{\text{coh}}$ と  $l$ の大きさの違いだけ強度が小さくなる。たとえば、 $\text{NaN}_2\text{O}_2$ では、 $d_{22}$ に関しては  $l_{\text{coh}} = 30 \mu$ であり、すでに紹介したような整合測定の試料の厚さを  $l = 3 \text{ mm}$ とすれば、 $(l_{\text{coh}} / l)^2 = 10^{-4}$ となり、非整合では、整合実験に比べ80 dB程度信号強度が小さい。一般に非整合の測定は、固体レーザーが用いられる。我々は  $f = 5 \text{ m}$ の凸レンズを用いて強集光を行って  $d_{22}$ によるSHGを測定することができた。この信号の入力強度依存性がオ4・7図に示されている。

実験の幾何学的条件はつき通りである。試料は  $b$ 軸に垂直な底面を持ち、<sup>板面が</sup>入射面に平行なもので、入射光は  $k^\omega \perp b$ ,  $E^\omega \parallel b$  であり、SH波も  $k^{2\omega} \perp b$ ,  $E^{2\omega} \parallel b$  である。試料を  $b$ 軸の回りに回転すると、式(4-8-1)の  $l$  を変えることになり、 $l = (2n+1)l_{\text{coh}}$  ( $n$ は整数)の時に  $P_2$ が極大となる振動模様



才4・11 図

$\text{NaNO}_2$  における,  $d_{221}$  による非整合 SHG の回転角度依存性。

結晶は  $b$  軸の回りに回転し, 基本波, SH 波ともに  $b$  軸に偏光している。

角度  $0^\circ$  は入射光が劈開面に垂直に入射する位置である。

結晶の厚さ  $l = 1.726 \text{ mm}$ 。

を示す。オ4・11図は、試料の厚さ  $l = 1.726 \text{ mm}$  のものを劈開面法線を中心として  $b$  軸の回りに回転したときの SHG 強度変化である。理論的には、頂点は同じ値、谷は 0 となるはずであり、 $0^\circ \sim 20^\circ$  と  $0^\circ \sim -20^\circ$  では対称となるべきであるが、光源は強集光されているため平行性がわるくなり、結晶を回転することにより集光効果が不均一となるために、図のような SHG 強度が得られたものと思われる。これらの事実から  $d_{22}$  の値を正確に求めることは困難であるが、温度変化の観測のみ行った結果を後に述べる。

### オ9節 $\text{NaNNO}_2$ の非線形感受率の考察

$\text{NaNNO}_2$  において、我々は室温で二種類の非線形感受率の線形結合の絶対値を測定した。 $\text{NaNNO}_2$  の物性を議論する上に、個々のテンソル成分の値を知ることが是非必要である。この目的のためには、 $\text{NaNNO}_2$  に関しては非整合で測定する必要がある。これは本研究のようなガスレーザーを光源としては不可能であり、固体レーザーを使わなければならない。この方法によって、個々のテンソルに寄与する SHG の測定が Vogt<sup>19)</sup> と、Imoue<sup>18)</sup> によって行われているので、彼らの実験は、テンソル<sup>成分</sup>の異方性を議論する上で一つの目安となる。

しかし、我々の実験結果に加えて、Kleinman の対称性を考慮すれば  $d_{21} = d_{16}$ ,  $d_{23} = d_{34}$  であるから、式(4-7-7)と式(4-7-8)とから、 $d_{21}$ ,  $d_{23}$  を求めることができる。もう一度式を書き下すと、

$$10.828 d_{21} + 0.173 d_{23} = 0.443 d_{36}^{\text{KDP}} \quad (4-9-1)$$

$$10.895 d_{21} + 0.107 d_{23} = 0.193 d_{36}^{\text{KDP}} \quad (4-9-2)$$

である。

ここで、絶対値の内部の正負を形式的に分類して方程式を解くと、

$$A: \begin{cases} 0.828 d_{21} + 0.173 d_{23} \geq 0 \\ 0.895 d_{21} + 0.107 d_{23} \geq 0 \end{cases} \quad \text{のとき}$$

$$\begin{aligned} d_{23} &= \pm 3.57 d_{36}^{\text{KDP}} \\ d_{21} &= \mp 0.21 d_{36}^{\text{KDP}} \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{(複号同順)} \\ \text{(4-9-3)} \end{array}$$

$$B: \begin{cases} 0.828 d_{21} + 0.173 d_{23} \geq 0 \\ 0.895 d_{21} + 0.107 d_{23} \leq 0 \end{cases} \quad \text{のとき}$$

$$\begin{aligned} d_{23} &= \pm 8.15 d_{36}^{\text{KDP}} \\ d_{21} &= \mp 1.23 d_{36}^{\text{KDP}} \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{(複号同順)} \\ \text{(4-9-4)} \end{array}$$

となり全部で4種類のテンソルの解が得られる。しかしすでに議論しているようにSHGの測定は強度測定であるから、結晶軸で定義される絶対的な符号を一義的に決めることができない。したがって、我々の測定結果から、数学的には、つぎの二組のテンソル値が導かれる。すなわち、

$$A \quad \begin{aligned} |d_{23}| &= 3.57 d_{36}^{\text{KDP}} \\ |d_{21}| &= 0.21 d_{36}^{\text{KDP}} \end{aligned}$$

または

$$B \quad \begin{aligned} |d_{23}| &= 8.15 d_{36}^{\text{KDP}} \\ |d_{21}| &= 1.23 d_{36}^{\text{KDP}} \end{aligned}$$

の値が求まる。

これらの結果で、 $d_{23}$  と  $d_{21}$  の相対的な符号が逆である事実が見出されるが、この重要な情報の考察は後章で行う。

求められた、A、Bの非線形感受率のうち一方だけが真の値であり、他方が数学的処理の結果形式的に求まった見かけのものである。我々はこ

で真の値を知るために、従来、種々の物質の非線形感受率テンソルの間に成立する。いわゆる「Miller の法則」<sup>(47)</sup> についてふれ、A, B どちらが真の値であるか吟味し、我々が計算の始めに仮定した、Kleinman の対称性の妥当性についても吟味する。

非線形媒質中での非線形分極源である  $P_i^\alpha$  は

$$P_i^\alpha = \sum_{j,k} d_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} E_j^\beta E_k^\gamma \quad (4-9-5)$$

で習慣的に与えられる。ここで  $d_{ijk} = \chi_{ijk} / 2$  であり、 $\alpha, \beta, \gamma$  は周波数を指定するものである。Miller は、もっと物理的に意味がある非線形輻射電場源  $e_i^\alpha$  を

$$e_i^\alpha = \sum_{j,k} \delta_{ijk} P_j^\beta P_k^\gamma \quad (4-9-6)$$

のように定義した。 $\delta_{ijk}$  は非線形定数で、実験的な整理から色々な結晶でほとんど一定であることが見出されている。この  $\delta$  テンソルは Garrett<sup>(44)</sup> の考察から、微視的なパラメーター、たとえば式(1-5-3)の  $v_{ijk}$  と直接に関係しており、電子の基底状態が非調和性の起源となるような、透明で分散のない系では周波数依存性がない。結晶中の周波数  $\omega^\alpha$  の電磁的自由エネルギー密度  $F$  を考えると、 $e_i^\alpha$  が存在することにより  $\Delta F = \sum_i P_i^\alpha e_i^\alpha$  と変化する。式(4-9-6)から

$$\Delta F = \sum_{i,j,k} \delta_{ijk} P_i^\alpha P_j^\beta P_k^\gamma \quad (4-9-7)$$

を得る。この式から  $\delta_{ijk}$  が周波数に無関係であるときは、 $i, j, k$  のいかなる組合せにも  $\delta_{ijk}$  は等しいことがわかる。

分極と電場は、線形感受率  $\chi_{ii}^\alpha$  を通して

$$P_i^\alpha = \chi_{ii}^\alpha e_i^\alpha \quad (4-9-8)$$

であり、ここで  $\chi_{ii}^\alpha = (n_i^{\alpha 2} - 1) / 4\pi$  である。 $n_i^\alpha$  は周波数  $\omega^\alpha$  の誘電主軸  $i$  にそった屈折率である。式(4-9-8)を式(4-9-6)へ代入すれば、式(4-9-5)との比較から

$$d_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} = \chi_{ii}^\alpha \chi_{jj}^\beta \chi_{kk}^\gamma \delta_{ijk} \quad (4-9-9)$$



となる。この関係式は始め Miller によって導かれたものである\*。線形感受率に分散があると  $d_{ijk}$  に対する Kleinman の対称性は近似的なものとなる。

$\text{NaNNO}_2$  については式(4-9-9)から

$$d_{21}^{2\omega} = \chi_2^{2\omega} \chi_1^{\omega} \chi_1^{\omega} \delta_{21}$$

$$d_{16}^{2\omega} = \chi_1^{2\omega} \chi_1^{\omega} \chi_2^{\omega} \delta_{16}$$

であるが、 $\delta_{16} = \delta_{21}$  であるから、屈折率を使って計算すると

$$\frac{d_{16}^{2\omega}}{d_{21}^{2\omega}} = \left( \frac{\chi_1^{2\omega}}{\chi_1^{\omega}} \right) \left( \frac{\chi_2^{\omega}}{\chi_2^{2\omega}} \right) = 1.007$$

となる。ここで基本波は  $1.153 \mu\text{m}$  である。この計算から、 $d_{16}^{2\omega} = d_{21}^{2\omega}$  は十分成立するものと考えられる。同様に  $d_{34}^{2\omega}/d_{33}^{\omega} = 1.015$  となるので、 $d_{34}^{2\omega} = d_{23}^{2\omega}$  であることも十分であると認められる。

SHG の場合について式(4-9-9)を屈折率を用いて書き直すと

$$d_{ijk}^{2\omega} = d_{ij\bar{k}}^{2\omega} = \frac{\chi_{ijk}^{2\omega}}{2} = \frac{[(n_i^{2\omega})^2 - 1][(n_j^{\omega})^2 - 1][(n_k^{\omega})^2 - 1]}{(4\pi)^3} \delta_{ij\bar{k}}^{2\omega} \quad (4-9-10)$$

となる。Bechman ら<sup>48)</sup> が実験データを整理したところによると、 $d_{ijk}$  は物質によってかなり違いがあるが、 $\delta_{ij\bar{k}}$  はほとんど一定であり、120個の個々のテンソルに対する  $\delta$  の平均値は  $1.46 \times 10^{-6} \text{ esu}$  で、標準偏差は、 $0.88 \times 10^{-6} \text{ esu}$  である。表 4.3 表に一例を示す。これらの結果、一般に屈折率の大きい結晶はその  $d_{ijk}$  が大きく、同じ結晶であっても、屈折率が大きい誘電主軸の添字を持つ非線形感受率テンソル成分は、大きいという重要な結論が導かれる。

$\text{NaNNO}_2$  の  $\delta_{ijk}$  を、A, B の組合せに関して考察してみる。結果を表 4.4 表に示す。表から明らかのように、A の値は妥当なものであるが、B の値は一般に大きく取り、Miller の法則を大幅に破っている。これから、B の値は無意味なものと結論される。また  $\text{NaNNO}_2$  においては、 $n_c$  が最大であるから  $d_{ijk}$  の中で、添字に  $c$  を含むテンソルが大きいはずで、 $d_{23} = d_{34}$  が大きいのは妥当である。

\*式(1-5-8)を参照すると、 $\delta_{ijk}$  の意味が理解される。

表 4.3 数種類の物質の非線形感受率の  
 $d_{ijk}$  テンソル と  $\delta_{ijk}$  テンソルの値

Crystal	$ d_{ijk}^{3\omega} $ ( $3 \cdot 10^{-9}$ ) esu	$ \delta_{ijk}^{3\omega}  / (4\pi)^3$ ( $3 \cdot 10^{-9}$ ) esu
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$d_{312} = 1.00$	0.55
	$d_{123} = 1.01 \pm 0.05$	0.55
$\text{KD}_2\text{PO}_4$	$d_{312} = 0.92 \pm 0.04$	0.51
	$d_{123} = 0.91 \pm 0.03$	0.50
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$d_{312} = 0.99 \pm 0.06$	0.50
	$d_{123} = 0.98 \pm 0.06$	0.51
$\text{KH}_2\text{AsO}_4$	$d_{312} = 1.06 \pm 0.06$	0.41
	$d_{123} = 1.12 \pm 0.05$	0.42
Quartz	$d_{111} = 0.82 \pm 0.04$	0.32
	$d_{123} < 0.02$	$< 0.01$
$\text{AlPO}_4$	$d_{111} = 0.84 \pm 0.07$	0.35
	$d_{123} < 0.02$	$< 0.01$
ZnO	$d_{333} = 14.3 \pm 0.4$	0.56
	$d_{311} = 4.3 \pm 0.4$	0.17
	$d_{113} = 4.7 \pm 0.4$	0.19
GaP	$d_{123} = 175 \pm 30$	0.21
GaAs	$d_{123} = 560 \pm 140$	0.24
$\text{BaTiO}_3$	$d_{333} = 14 \pm 1$	0.18
	$d_{311} = 37 \pm 3$	0.42
	$d_{112} = 35 \pm 3$	0.39
$\text{LiNbO}_3$	$d_{222} = 6.3 \pm 0.6$	0.19
	$d_{311} = 11.9 \pm 1.7$	0.09
	$d_{333} = 107 \pm 20$	2.1

表 4.4 NaNO<sub>2</sub> の非線形感受率の値

	$ d_{ijk}  \quad 3 \cdot 10^{-9} \text{ esu}$	$ \delta_{ijk}  / (4\pi)^3 \quad 3 \cdot 10^{-9} \text{ esu}$	$ \delta_{ijk}  10^{-6} \text{ esu}$
(A) 妥当な値	$ d_{23}  =  d_{34}  = 3.57$	1.35	8.00
	$ d_{21}  =  d_{16}  = 0.21$	0.37	2.50
(B) 妥当でない値	$ d_{23}  =  d_{34}  = 8.15$	3.12	18.60
	$ d_{21}  =  d_{16}  = 1.23$	2.08	12.40
	* $ d_{22}  = 0.38$	0.69	4.10

18)

\* by K. Inoue

## 第5章 実験結果Ⅱ, 非線形感受率の温度依存性

### 第1節 緒言

これまで、SHGを記述する理論的背景と、室温における実験的な要点を着実におさえてきた。この章では、これらを基礎にして行われた、SHGの温度依存性の実験結果を示す。温度測定をした物質は、KDP, TGS, GASH, NaNO<sub>2</sub>で始めに述べたようにKDP, TGS, NaNO<sub>2</sub>については、固体レーザーによる実験があり、我々のCWレーザーの結果との比較も興味あるところである。本章での議論の進め方は、個々の物質の簡単な紹介とその相転移に際して、SHGの着目すべき点について議論し結果を示す。

実験で得られたSHGの強度から、非線形感受率の温度依存性を求めるに際して、注意を払った点について述べる。測定されたSHG強度の温度依存性から、非線形感受率の温度依存性を計算する場合、整合のタイプによって式(3-2-4)または式(3-4-24)を用いて行われる。この式の中で非線形感受率をのぞいて、温度変化する量は、屈折率 $n$ や、複屈折パラメータ $\epsilon = \sqrt{\rho l / \omega}$ 、吸収パラメータ $\alpha$ ,  $\beta$ が挙げられる。吸収係数は我々の実験においては無視できるので、前者について注意すると、ある温度で非線形感受率を求める場合、SHGの強度と併にその温度での屈折率や複屈折の値が必要である。屈折率の温度変化は、小数点三桁目が変わる程度の僅かなもので、SHG強度への寄与は非常に小さいから室温での値を用いれば十分である。 $\rho$ の値は、屈折率や整合角で決まるが式(4-4-3)<sup>(3-2-1)</sup>から、整合角の半値幅 $\Delta\theta_m$ と

$$\Delta\theta_m = \frac{\lambda_l}{2.25 n^2 \rho l \beta} \quad (5-1-1)$$

の関係で結ばれている。したがって <sup>$\Delta\theta_m$ を各温度で測定することから</sup>実験的に $\rho$ の温度依存性を見積ることができ、単分域結晶では温度変化の実験の際、SHG信号の半値幅を測定してゆくと、実験誤差内(±6%)で一定で温度変化がない。これから、 $\rho$ の

温度依存性を無視することができ、全温度領域で室温での値を用いることにした。求められた有効非線形感受率から個別テンソルを求めるためには、整合角の温度変化を正確に求めなければならぬが、この測定は極めて容易である。以上の検討をもとにして、本研究においては温度変化の測定に対して、SHGの強度、整合角の半値幅、整合角度を各温度で測定した。

## カ2節 KDP

KDPの強誘電性はBucら<sup>49)</sup>によって発見され、室温では点群 $D_{2d}$ に属し常誘電性で、123°K以下で点群 $C_{2v}$ で強誘電性を示す。自発分極の方向は斜方晶系相のC軸である。常誘電相、強誘電相で中心対称性を欠くので、両相でSHGが観測される。慣習として、常誘電相の非線形感受率は正方晶系の座標系で定義されている。しかし相転移点以下では、自発歪みがこの単位胞を歪ませるので、斜方晶系単位胞を用いると都合がよい。この座標系の $[100]$ と $[010]$ 座標軸は、正方晶系座標系をC軸の回りで45°回転したものである。強誘電相の点群 $C_{2v}$ に対して、二次高調波分極は、

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} \quad (5-2-1)$$

で与えられる。

一方常誘電相の正方晶系座標で示した式(4-2-1)のテンソルを、斜方晶系座標で書き直すと、

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14}^T & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -d_{14}^T & 0 & 0 \\ d_{36}^T & -d_{36}^T & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} \quad (5-2-2)$$

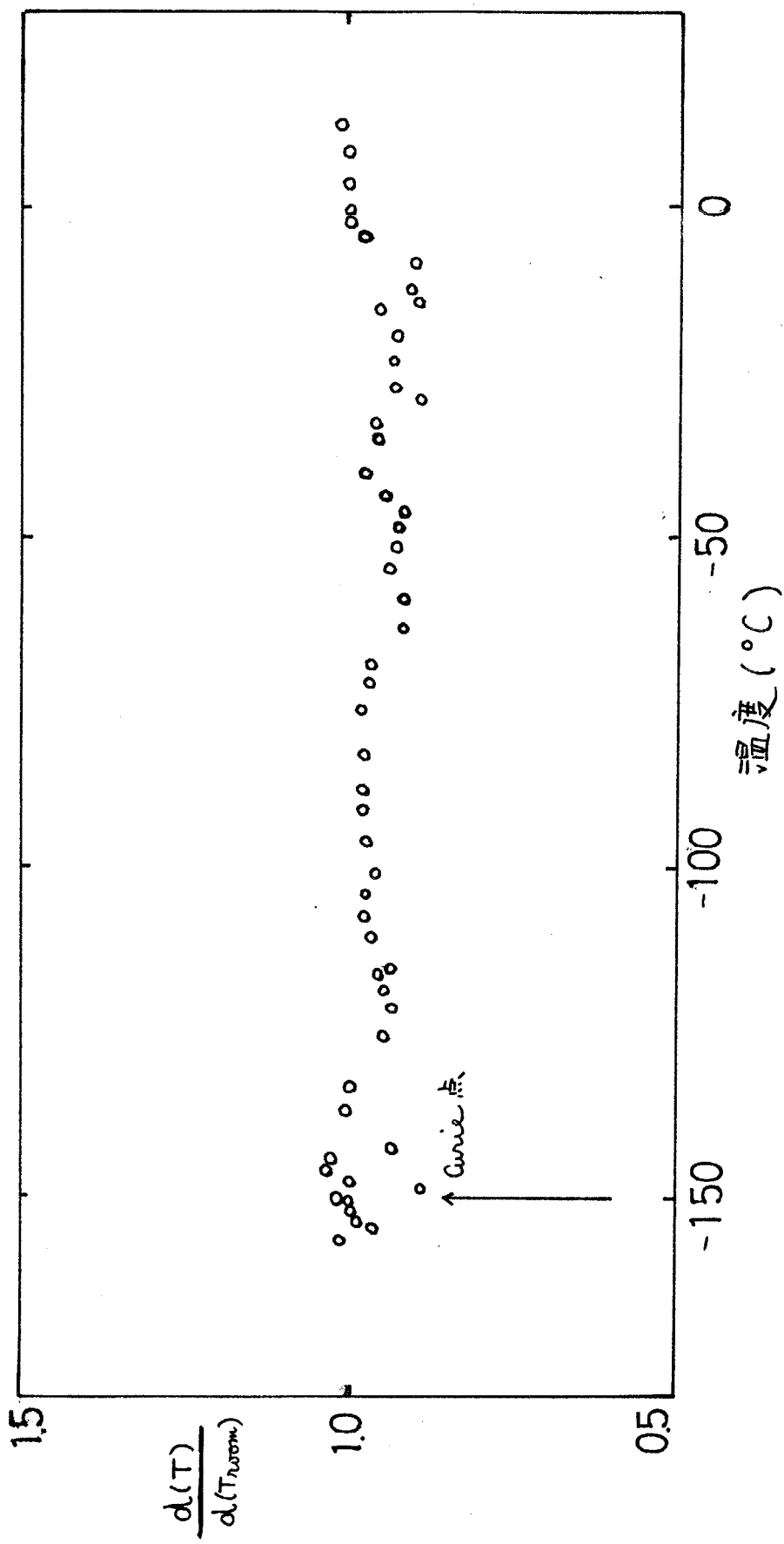
であり、テンソルは正方晶系座標のテンソル<sup>成分</sup>を用いて表現してある。

温度が低下して相転移点に達すると、 $d_{14}^T = d_{15}$ ,  $-d_{14}^T = d_{24}$ ,  $d_{36}^T = d_{31}$ ,  $-d_{36}^T = d_{32}$  となり、強誘電相と新しく  $d_{33}$  が出現して、常誘電相から繋がる他のテンソル<sup>成分</sup>と違った温度変化が期待される。

我々の測定では、タイプIの整合から、室温から結晶を冷却して行くと転移点を通過する際、 $d_{36}^T \rightarrow d_{31}$  または、 $-d_{36}^T \rightarrow d_{32}$  が測定されることになる。タイプIIの整合からは、 $d_{36}^T + d_{14}^T \rightarrow (d_{15} - d_{24}) + (d_{31} - d_{32})$  が測定されることになる。タイプIの整合から得られる非線形感受率  $d_{36}^T$  の温度変化をオ5.1図に示す。縦軸は  $d_{36}^T(T)/d_{36}^T(T_{\text{nom}})$  で、室温での値で規格化したものである。 $d_{36}^T$  は実験誤差の範囲で一定であり、転移点に到達しても顕著な変化が見られなかった。タイプIIの整合から得られる  $(d_{36}^T + d_{14}^T)$  の温度変化をオ5.3図に示す。この実験では、結晶を転移点以下まで冷却<sup>するこ</sup>ができて<sup>き</sup>なかつたので、転移点近傍のふるまいは明らかではない。

KDPは転移点直下で、ほぼ一次転移に近い状態で自発分極が発生することが知られている<sup>50)</sup>ので、転移点直下から自発分極が生じることによつてSHGに明瞭な変化が期待されるのであるが、冷却の際電場を印加しなければ、強誘電相と反平行180°分極が生じることによつてSHG効果が相殺されるものと思われる。例えば、オ5.2図から伺えるごとく、整合の半値幅が強誘電相に到達すると広くなる事実もこのことを示唆している。

\* 非線形感受率の温度変化は、測定されたSHG強度と、オ5.2図、およびオ5.4図の整合角の温度変化を利用して計算されたものである。



※ 5・1 図

KDP,  $d_{36}$  の温度依存性。  
 縦軸は室温での  $d_{36}$  の値で規格化されている。

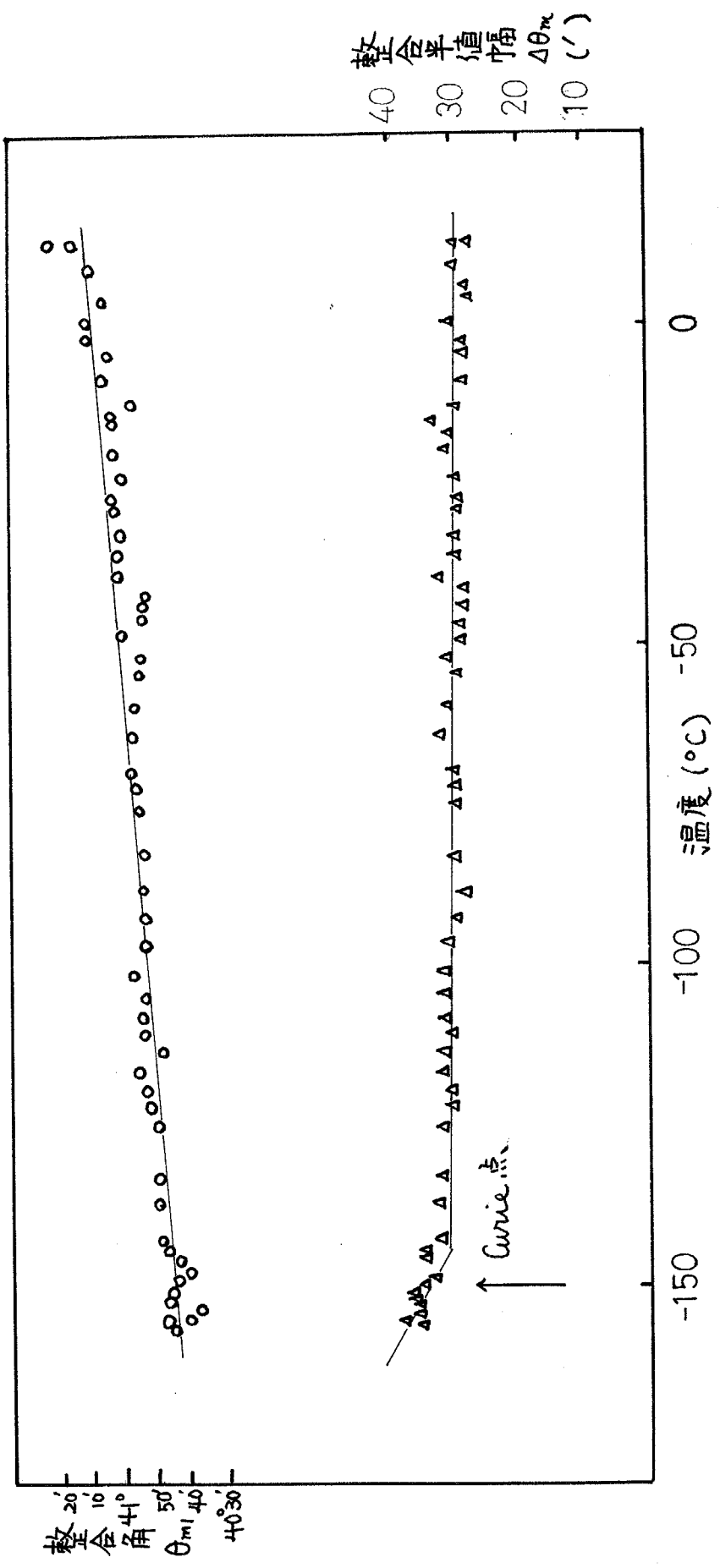


表5.2 四 KDPの $917^{\circ}\text{I}$ の整合角, 整合半値幅の温度変化.



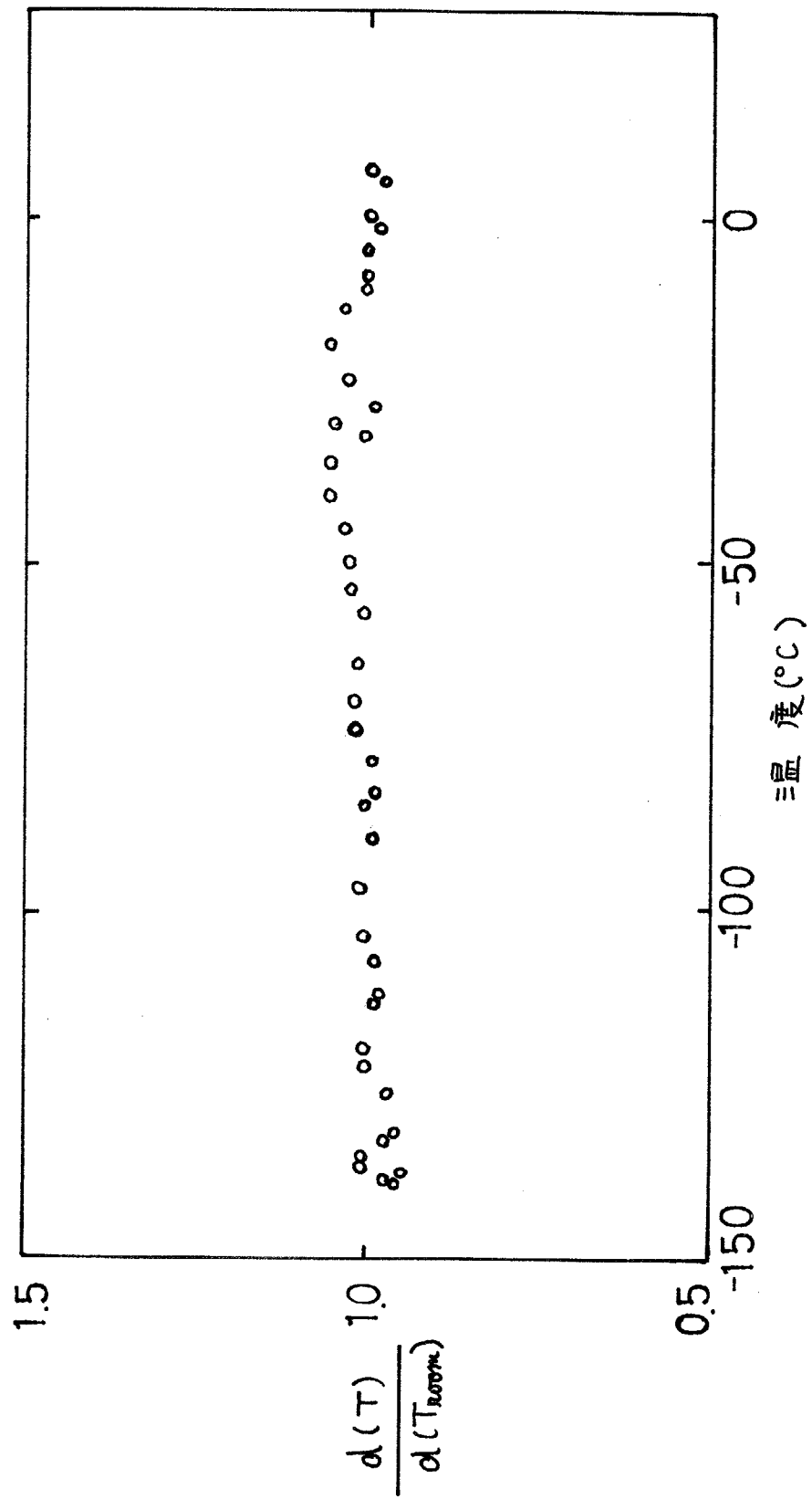
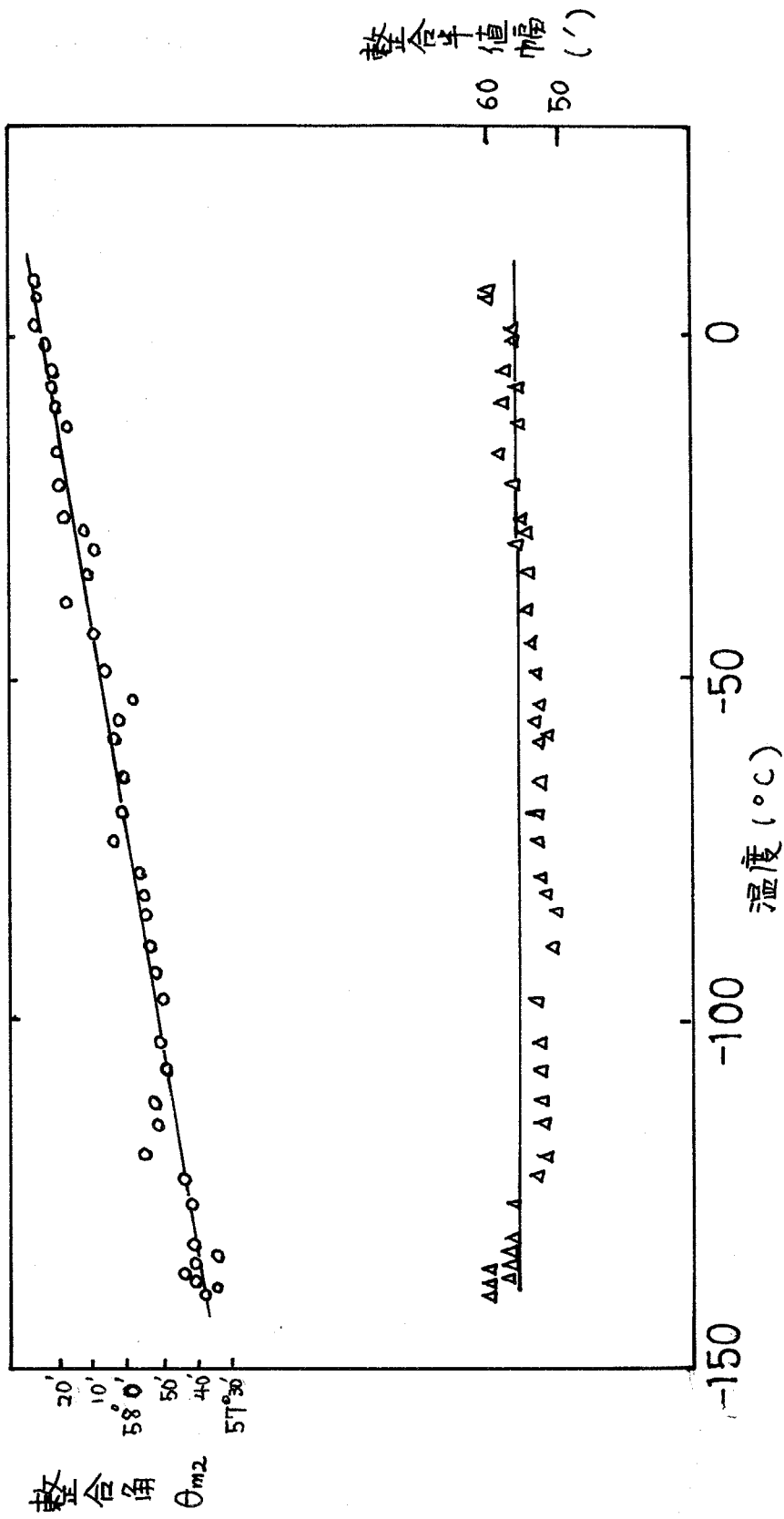


表 5・3 四 KDP,  $d_{36} + d_{14}$  の温度依存性  
縦軸は室温での  $d_{36} + d_{14}$  の値で規格化されている。



オ 5・4 四 KDPのタイプIIの整合角, 整合半値幅の温度変化。

### オ3節 TGS

TGSは室温で強誘電性を示し、その強誘電的相転移は典型的二次転移を示し、Curie点は $49^{\circ}\text{C}$ で、常誘電相では点群 $C_{2h}$ に属し、中心対称性を満足している。強誘電相ではb軸に平行に自発分極を生じ、鏡映面が失われて点群 $C_2$ となる。TGSは、 $T_c$ の上下いずれの温度領域でも単斜晶系に属しており結晶構造は複雑である。一般に単斜晶系の結晶では、誘電主軸のうち一つが結晶学的に固定され、その他の二つの主軸の方向は光の振動数に依存するが、TGSの場合、二つの光学軸を鋭角に二等分する誘電主軸は、結晶学的なb軸と一致する。これをY軸とおき、光学軸を含む面をX-Y面としその法線方向をZ軸とすれば、Z軸は結晶学的なC軸に対して約 $30^{\circ}$ 傾いている。これらの結晶軸と誘電主軸の関係をオ5.5図に示す。この座標系に対する点群 $C_2$ の非線形感受率テンソルは、

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \quad (5-3-1)$$

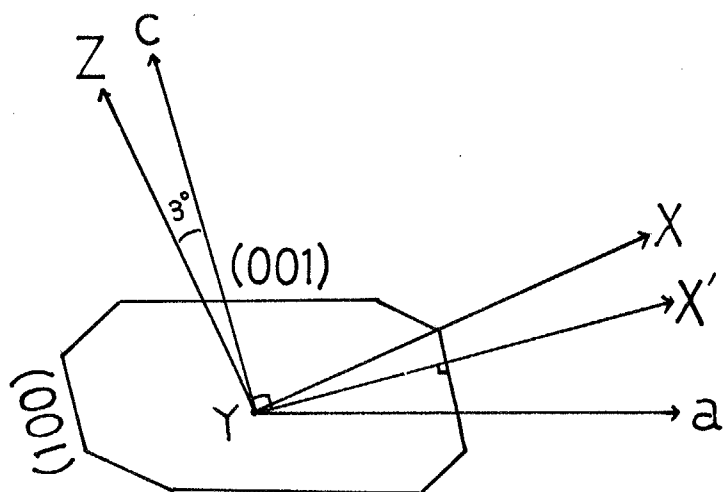
である。結晶学的には8個の成分があるが、Kleinmanの対称性から $d_{14} = d_{25} = d_{36}$ 、 $d_{16} = d_{21}$ 、 $d_{22}$ 、 $d_{23} = d_{34}$ の4個の独立な成分があることになる。

TGSにおける位相整合を考えると、基本波波長 $6328 \text{ \AA}$ に対する屈折率は、

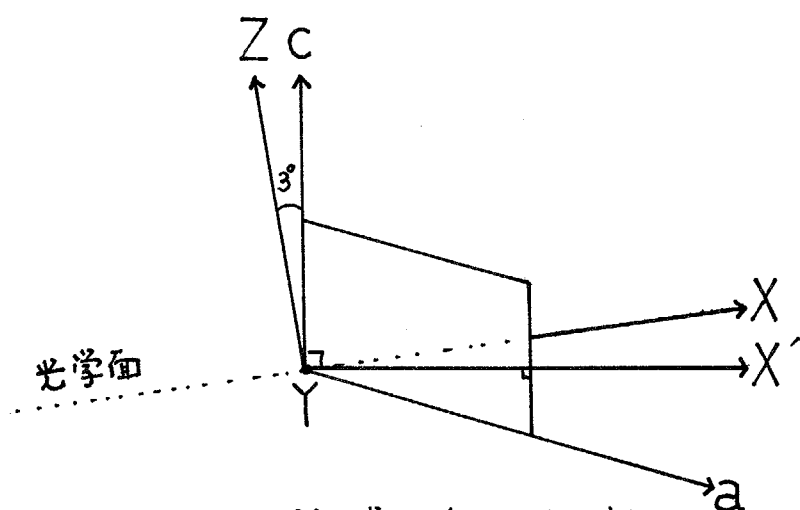
$$n_x^{\omega} = 1.5791, \quad n_y^{\omega} = 1.4825, \quad n_z^{\omega} = 1.5537 \quad (5-3-2)$$

であり、SH波波長 $3164 \text{ \AA}$ に対する屈折率を $n_x^{2\omega}$ 、 $n_y^{2\omega}$ 、 $n_z^{2\omega}$ で表わせば、屈折率の分散測定<sup>51)</sup>から、 $n_y^{2\omega} < n_y^{\omega} < n_z^{\omega} < n_x^{\omega} < n_z^{2\omega} < n_x^{2\omega}$ の関係が予想されるので、屈折率面はオ5.6図のようになる。図からcolinearな整合<sup>こがわかる。</sup>に対しては、A、B、C、Dの方向で整合条件を満足している。A、B、C、D方向に基本波が入射したときの有効非線形感受率成分は、それぞれの面内で、y軸からの角度を $\theta$ とすれば、

$$A: \quad d_{23} \sin \theta \quad (917^{\circ}\text{I})$$



(a) 結晶の外形と結晶軸  
(b面への射影図)



(b) 単位格子と結晶軸および光学面  
の関係を示す。(b面への射影図)

オ5・5 図 TG S結晶の外形と座標軸の取り方。

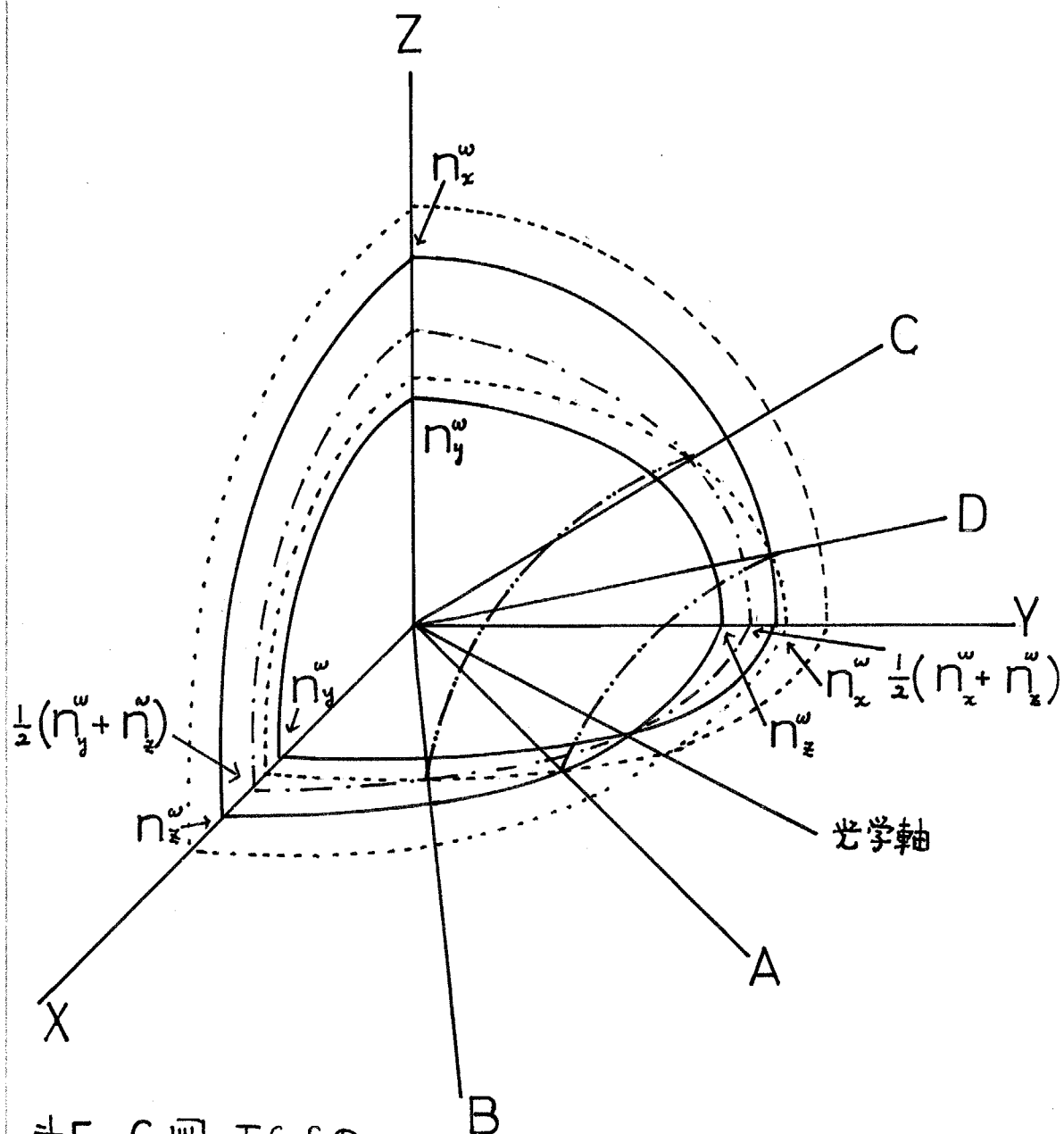


図5・6 四 TGSの  
屈折率面。

- 基本波波長(6328Å)の屈折率面
- ..... SH波波長(3164Å)の屈折率面
- 混合入射基本波屈折率面
- ..... 位相整合の軌跡。
- A, B, x-y面内での位相整合方向
- C, D, y-z面内での位相整合方向。

$$\begin{aligned}
 B &: 2(d_{14} + d_{25}) \cos\theta \sin\theta && (\text{タイ7}^\circ\text{II}) \\
 C &: 2(d_{25} + d_{36}) \cos\theta \sin\theta && (\text{タイ7}^\circ\text{II}) \\
 D &: d_{21} \sin\theta && (\text{タイ7}^\circ\text{I})
 \end{aligned}$$

である。

A, B方向の整合で実験する場合の試料は, (110)面を基本波の入射境界面とするように, (100)面と(110)面に垂直な底面を持つものに切断した。したがって, (110)面に平行な結晶板をC軸の回りで回転させて, A, Bの整合を取った。結晶の光学面は, X-Y面であるが, 実験に使った結晶はX-Y面とY軸を中心として3°傾いているX'-Y'面を光学面として近似した。C, D方向の整合の場合は, b軸に垂直な劈開面を利用しX軸の回りで回転させた。A方向の整合では(110)面の法線となす角は5°であり, 結晶内でA方向とb軸となす角は $\theta_{mA} = 52^\circ$ である。B方向の整合では(110)面の法線となす角は26.6°であり, 結晶内でb軸となす角は $\theta_{mB} = 72.3^\circ$ である。

A整合, B整合から得られた,  $d_{23}$ ,  $d_{14} = d_{25}$ の温度依存性をそれぞれ才5.7回, 才5.8回に示す。なお非線形感受率の温度変化はほぼ自発分極のそれと一致しているので, 自発分極と各テンソル成分を $-50^\circ\text{C}$ で1に規格化してそれらの温度変化を示した。室温における非線形感受率の値は,  $|d_{23}| = 0.14 d_{36}^{\text{KDP}}$ ,  $|d_{14}| = |d_{25}| = 0.075 d_{36}^{\text{KDP}}$ である。

我々は, C, D両整合について実験を行ったが, 測定にかからなかったのでここでは言及しないことにする。

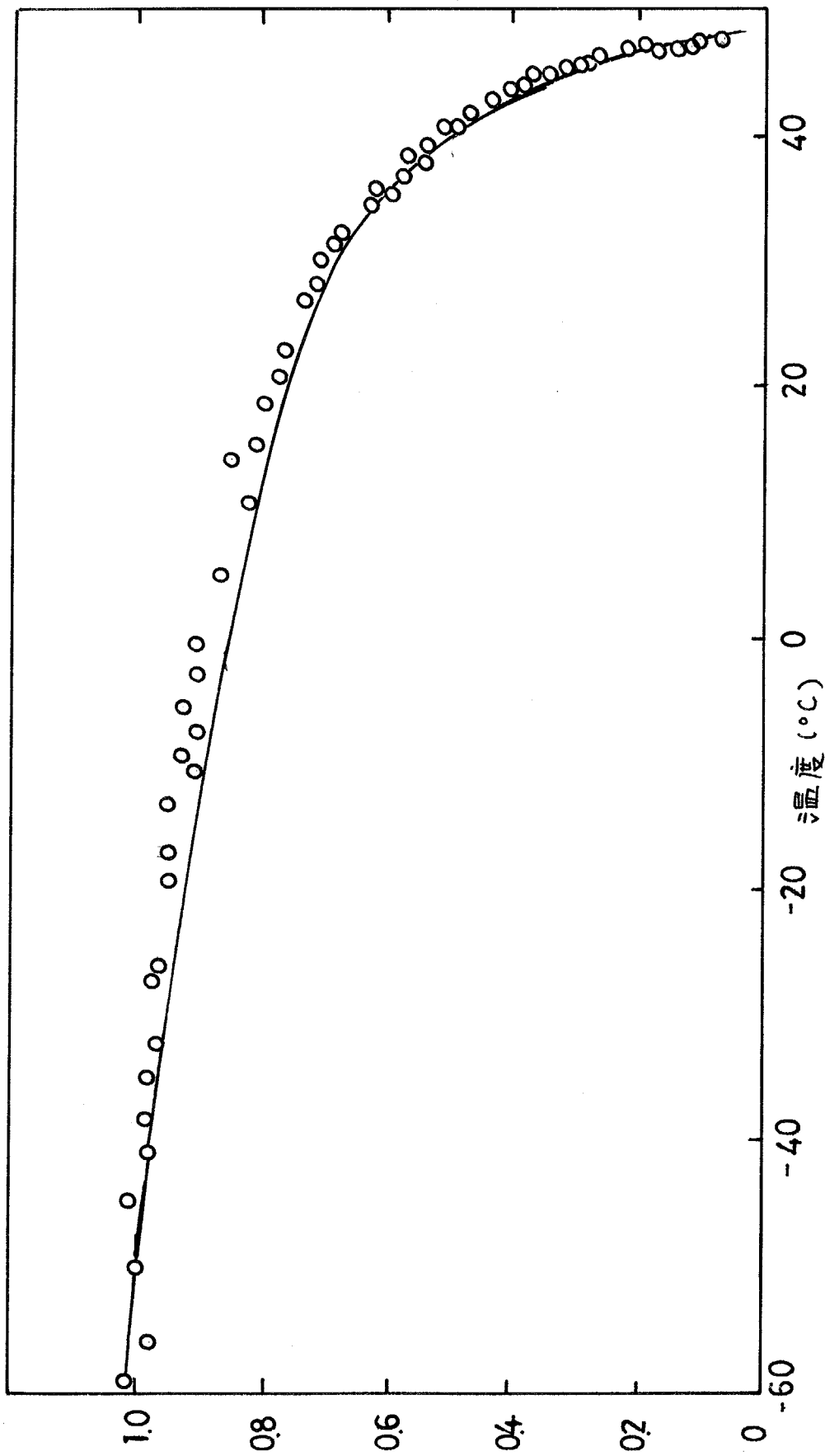
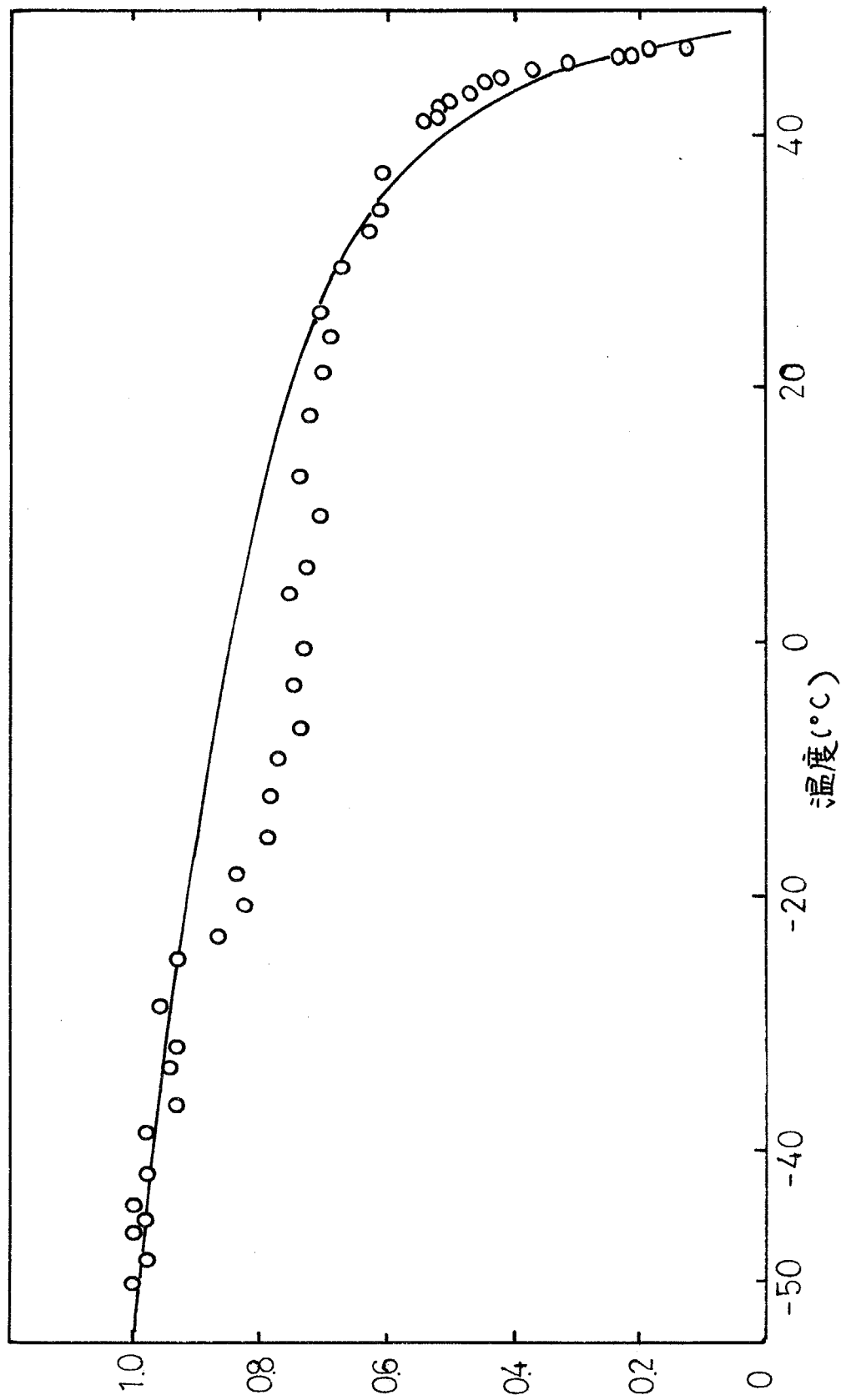


表5.7 四

TGS  $d_{23}$  の温度変化および自発分極の温度変化。

○は  $d_{23}$  の値で、実線は自発分極を示す。ともに  $-50^{\circ}\text{C}$  で  $1$  に規格化してある。



沖5・8 圖 TGS  $d_{14}=d_{25}$  の温度変化および自発分極の温度変化。  
 ○は $d_{14}=d_{25}$ の値で、実線は自発分極を示す。ともに $-50^{\circ}\text{C}$ で1に規格化してある。



#### 第4節 GASH

GASHは物性研究に好ましく無い物質と<sup>52)</sup>言われている。すなわち、結晶は水溶法で簡単に得られるが、得られる結晶の組成濃度が不均一で、結晶の上部と下部とでは性質が異なり、底面では対称な履歴曲線が観測されるが、結晶の成長した部分では非対称な履歴曲線が<sup>53)</sup>観測される。しかし、その強誘電性の様子はかなり他の物質とは違った点があり、<sup>53)</sup>できるだけ良質な結晶を育成して、物性を調べることは意味がある。その特徴的な性質をあげると、高温で結晶水を失うのでCurie点は決定できない。自発分極 $P_s$ が液体窒素温度より $80^\circ\text{C}$ 付近まで、ほとんど直線的に減少する。60Hzで測定した抗電場 $E_c$ が $-40^\circ\text{C}$ 付近で急激に大きくなること<sup>54)</sup>である。最後の $E_c$ の急増大はなんらの相転移によるものではなく、温度低下に伴って分極反転の緩和時間が急激に大きくなることに原因していると考えられている。この緩和の微視的議論はほとんど進んでいないが、仮りに電子過程が重大な影響を与えるとすれば、SHGの温度測定に特異な変化が期待できる。我々は、このようなかなり曖昧な根拠からはあるが、SHGの温度変化について、 $-60^\circ\text{C}$ から室温の範囲で行った。

GASHは、三方晶系で $\alpha$ 5・9図のような正六角形をした外形を持ち、点群 $C_{3v}$ に属する。図のような座標系の取り方に対して、非線形感受率テンソル成分は

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5-4-1)$$

で与えられる。 $C_{3v}$ の対称性から3階のテンソルに付加条件がつき、

$$d_{16} = -2d_{22}, \quad d_{21} = -d_{22}, \quad d_{15} = d_{24}, \quad d_{31} = d_{32} \quad (5-4-2)$$

となり、独立なものが4個となる。さらにKleinmanの対称性を考えることにより、簡単化される。GASHは負の一軸性結晶であるから、屈折率面の様子は $\alpha$ 4・1図と同じである。もし、 $xz$ 面で基本波が常光として $z$ 軸(

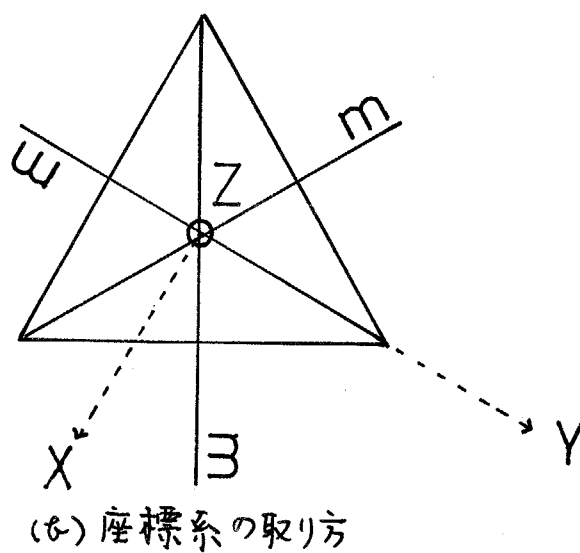
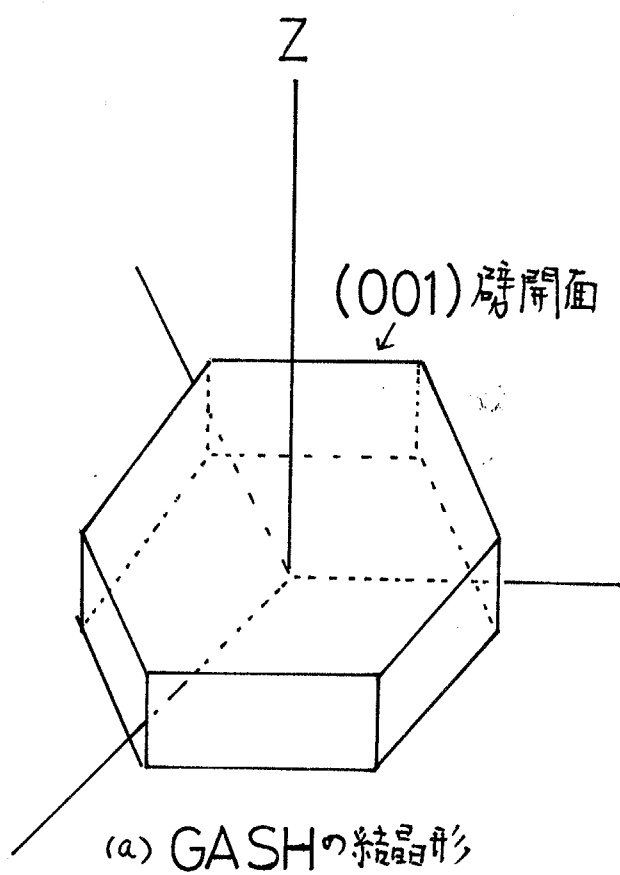


図5・9 図 GASHの結晶外形と座標系の取り方。

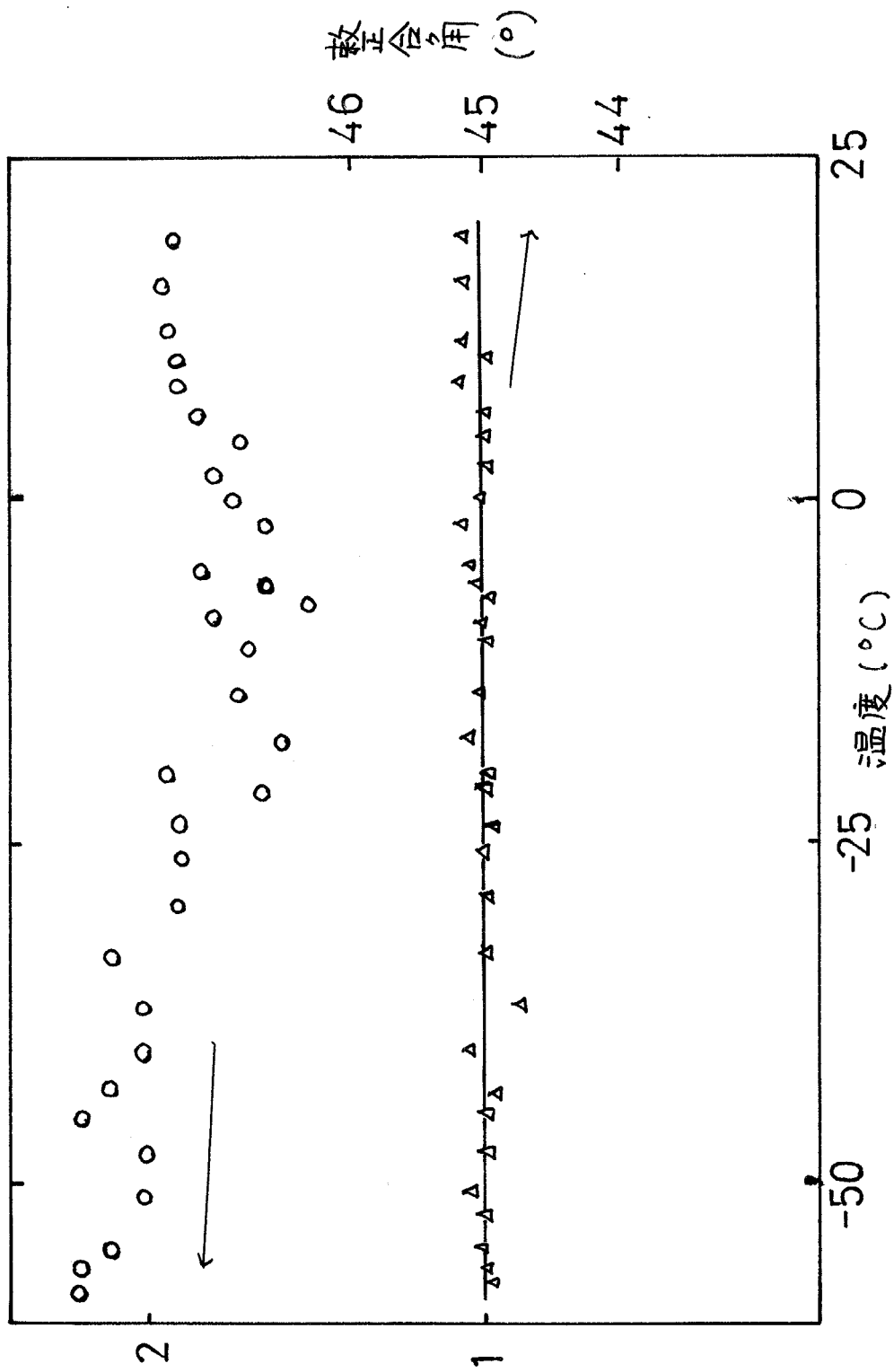
光学軸) から  $\theta_m$  の方向に伝播する場合, タイプ I の整合が取れて,  $d_{31}$  による異常光の SHG を観測できる。伝播方向における分極の横成分は,

$$P_e^{2\omega} = d_{31} (E_{oy}^\omega)^2 \sin \theta_m \quad (5-4-3)$$

となる。

この SHG の温度変化と,  $\theta_m$  の温度変化を Fig. 5.10 に示す。SHG は実験誤差内で, 温度上昇と共に単調に減少し, 低温の  $-40^\circ\text{C}$  付近で大きな変化はない。整合角は Z 軸から結晶外角で  $45^\circ$  で温度変化がない。この結果,  $d_{31} = d_{32}$  は自然分極に比例した温度変化をすると結論される。なお, Kleinman の対称性から,  $d_{31} = d_{32} = d_{15} = d_{24}$  である。他のテンソル成分<sup>成分</sup>を整合を行って測定できるが, 得られた結晶の光学的性質に, 十分な保証がないので, テンソルの全成分について定量的な測定は行わなかった。実験に用いた試料は (0 0 1) 面の劈開面を利用した平行板結晶である。

二次高調波強度(任意目盛)



整合角 (°)

46  
45  
44

沖5・10 四 GASH, d<sub>31</sub>のSHG強度温度変化と整合角の温度変化。

## オ5節 $\text{NaNO}_2$

$\text{NaNO}_2$ は、その強誘電性の発見以来<sup>54)</sup>、いろいろの手段を用いて、その強誘電性の解明に多くの研究者の努力がなされている。 $\text{NaNO}_2$ は構造が比較的簡単であり、回転双極子を持つ典型的な秩序-無秩序相転移を行う強誘電体である。レーザーによる非線形光学的研究は、いままでにない新しい物性情報を $\text{NaNO}_2$ の研究に付け加えることになるので、非常に興味がある。 $\text{NaNO}_2$ の物性に関する総合的解説<sup>55)</sup>は多くあり、非線形光学的視点からの問題点について、すでにオ1章で述べているので、ここでは実験結果を示すことにする。

$\text{NaNO}_2$ は、強誘電相は斜方晶系で点群 $C_{2v}$ に属し、常誘電相は斜方晶形で点群 $D_{2h}$ に属して対称中心を持つ。相転移の様子は、強誘電相から、正弦的反強誘電相へ $164^\circ\text{C}$  ( $T_c$ ) で一次転移でうつり、正弦的反強誘電相から常誘電相へ $165^\circ\text{C}$  ( $T_N$ ) で二次転移多する。強誘電相の温度が十分低いところでは、中心対称性がない二等辺三角形の $\text{NO}_2^-$ 基の配向が $+$ と $-$ 軸にそろっていて、 $\text{Na}^+$ イオンの位置および $\text{NO}_2^-$ 基の配向が無秩序になる常誘電相では、 $\text{NO}_2^-$ 基の配向が $+$ と $-$ 軸の方向とで等確率になっている。実験的には、十分低温の $\text{NO}_2^-$ 基が一方向に凍結された状態と、 $\text{NO}_2^-$ 基の無秩序化が遅む、高温とでは結晶内の電子状態に質的な違いが期待でき、SHGにそれが反映されると思われるので、十分低温の $-100^\circ\text{C}$ 付近から高温に向って温度変化の測定を行った。

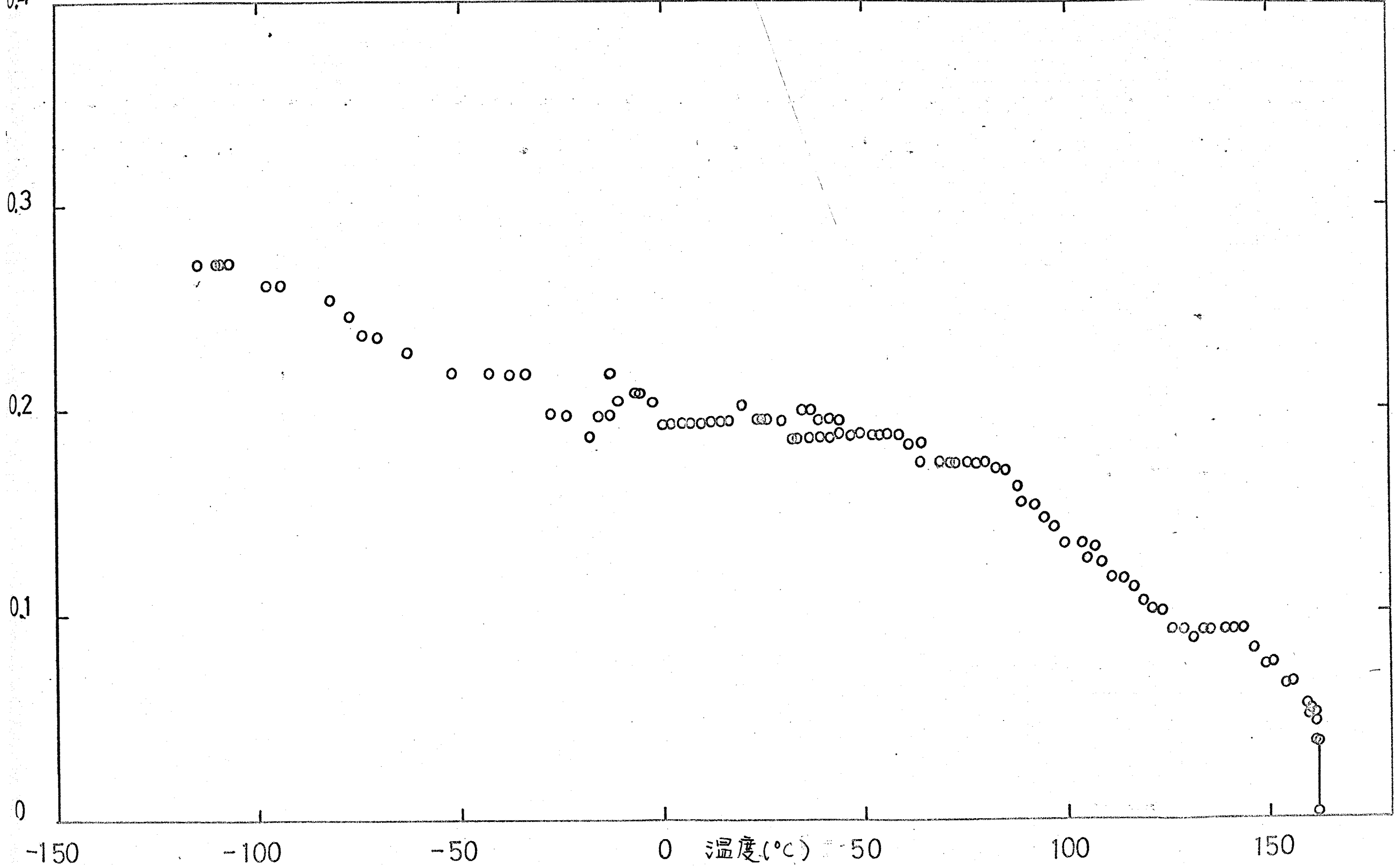
相転移点近傍の物理的情況はかなり複雑であるから温度制御の面や、相転移温度の決定などに細心の注意が必要となる。Curie温度 $T_c$ とその上約 $1^\circ\text{C}$ にある正弦的反強誘電相は、 $a$ 軸方向に約8格子の周期を持つ超格子構造を形成し、 $a$ 面内の長距離配位度は一定でなく $a$ 軸方向に沿って正弦関数的に変化している。このように結晶の巨視的対称性に関しては、中心対称性を満足しているが、格子点での対称性は中心対称性が満足されていない系のSHGが、結晶全体で検出されるか否かは重要な着眼点である。

反強誘電相は温度範囲が約 $1^{\circ}\text{C}$ という狭い範囲であるから、強誘電相側のSHGと見分けがつかない恐れがあるので、温度の測定にはとくに注意を払った。本研究においては、絶対温度の測定は $1^{\circ}\text{C}$ 程度の誤差はありうるが、相対温度は $0.025^{\circ}\text{C}$ 以内の精度を持つので、 $1^{\circ}\text{C}$ の温度差を検出することは十分可能である。しかし、Curie点( $T_c$ )、Neel点( $T_N$ )の絶対的決定は測定者によってかなり違いがあるので、既存の値を用いることはできない。我々は、転移点近傍のSHGに関しては、SHGと誘電率( $\epsilon$ 軸)を同時に測定して、 $T_c$ 、 $T_N$ の決定とともにSHGの温度変化を観測した。もちろん、1 KHzの低周波電場が印加されても、SHGの機構にはほとんど変化がないと推定した。

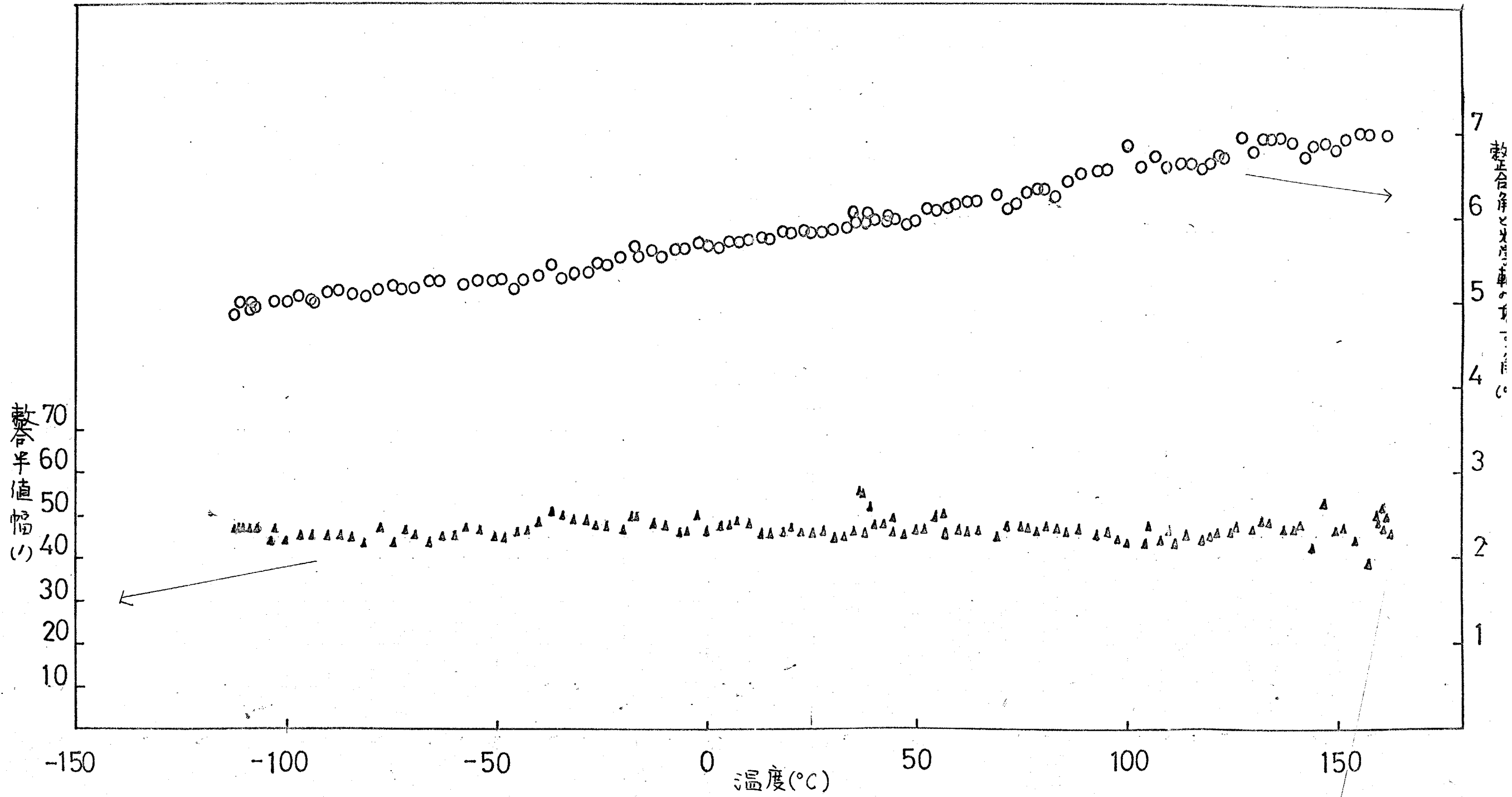
$\theta_{m1}$ 方向の有効非線形感受率の温度変化を $\pm 5.11$ 図に示す。整合角、整合半値幅の温度変化を $\pm 5.12$ 図に示す。整合角が直線的に変化することから、有効感受率の温度変化は、角度変化の影響を受けていると思われる。 $\theta_{m3}$ 方向の有効非線形感受率の温度変化を $\pm 5.13$ 図に示し、整合角、整合半値幅の温度変化を $\pm 5.14$ 図に示す。整合角は転移点を除いて一定であるから、有効感受率の温度変化は、個々のテンソル<sub>成分</sub>自身の変化の反映である。これらを基にして $d_{16} = d_{21}$ 、 $d_{33} = d_{34}$ の温度依存性を求めると、 $\pm 5.15$ 図のようになる。 $d_{33} = d_{34}$ は、 $100^{\circ}\text{C}$ 以下ではほぼ一定であるが、 $d_{16} = d_{21}$ は低温に向うにつれて僅かに減少するが実験誤差の範囲で一定と考えられる。 $100^{\circ}\text{C}$ 以上から $T_c$ までは点線で示されている長距離秩序度の温度変化と同じ傾向で減少し、1次転移でSHGが消失する。

$d_{22}$ の温度依存性を求める場合、式(4-8-1)で与えられるように、各温度で結晶を回転して相互作用長 $l$ をかえ、 $\sin^2(\pi l/2l_{coh})$ の周期性を利用して $d_{22}$ を求めることは、様々な点から好ましくない。従来、この場合ある特定の温度で結晶を固定して温度変化を与え、 $l_{coh} = \pi/\Delta k$ で与えられる $l_{coh}$ の温度変化を利用して非線形感受率が測定されている<sup>56)</sup>。 $\Delta k = (2\omega/c)(n^{2\omega} - n^{\omega})$ であり、 $\Delta n = n^{2\omega} - n^{\omega}$ とすると、温度が変化す

KDP  
d<sub>36</sub>  
0.4

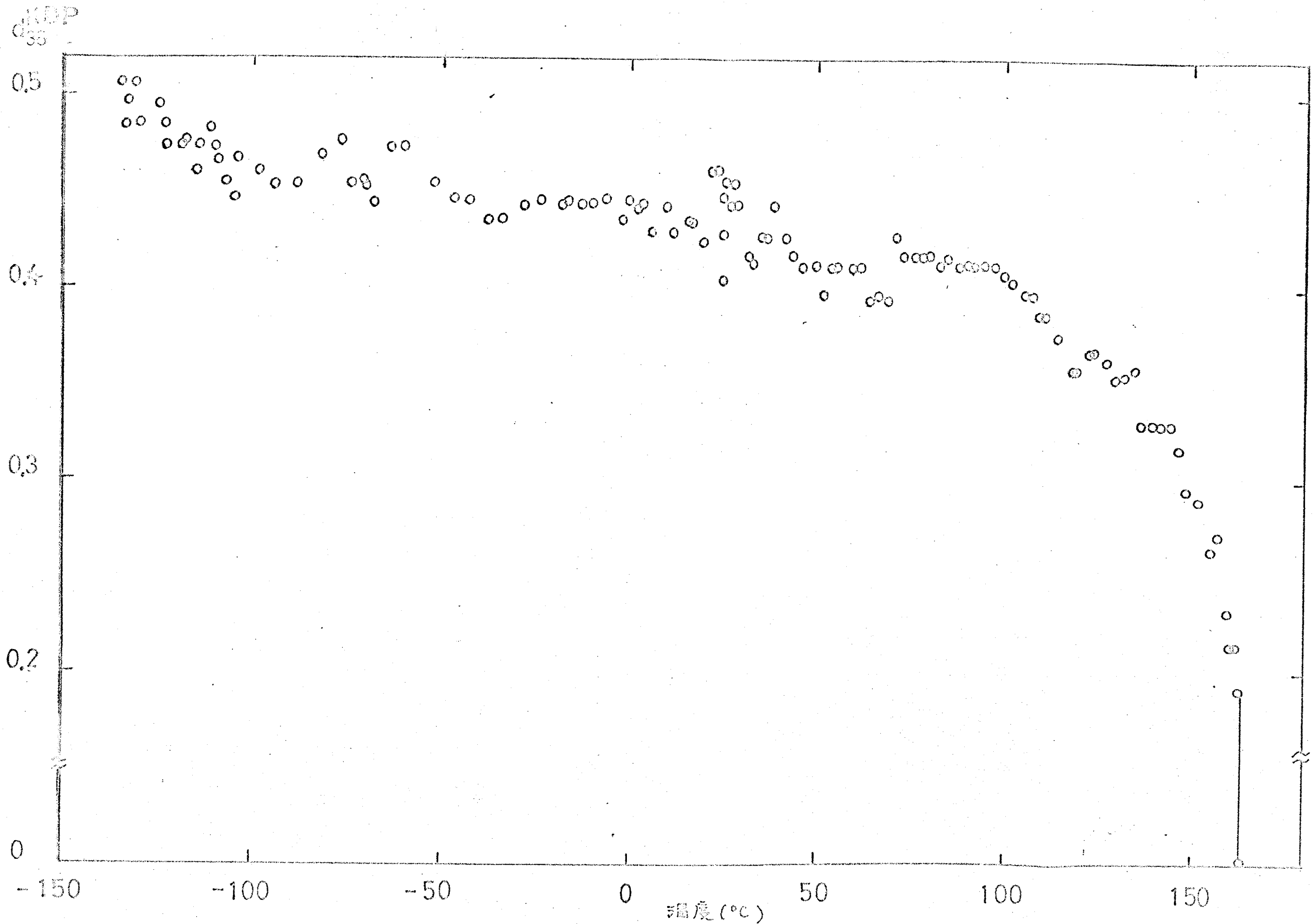


才5.11回  $\text{NaNO}_2$ , 有効非線形感受率  $|d_{16} \cos^2(\theta_{m1} - P) + d_{34} \sin^2(\theta_{m1} - P)|$   
 の温度変化。縦軸は  $d_{36}^{\text{KDP}}$  に対する相対値。



オ5・12四  $\theta_{m1}$  方向の 整合角および 整合半値幅の 温度変化。





※5.13図  $\text{NaNNO}_2$  の有効非線形感受率  $|d_{21} \cos^2(\theta_{m3} - P) + d_{23} \sin^2(\theta_{m3} - P)|$  の温度変化。縦軸由は  $d_{36}^{\text{KDP}}$  に対する相対値

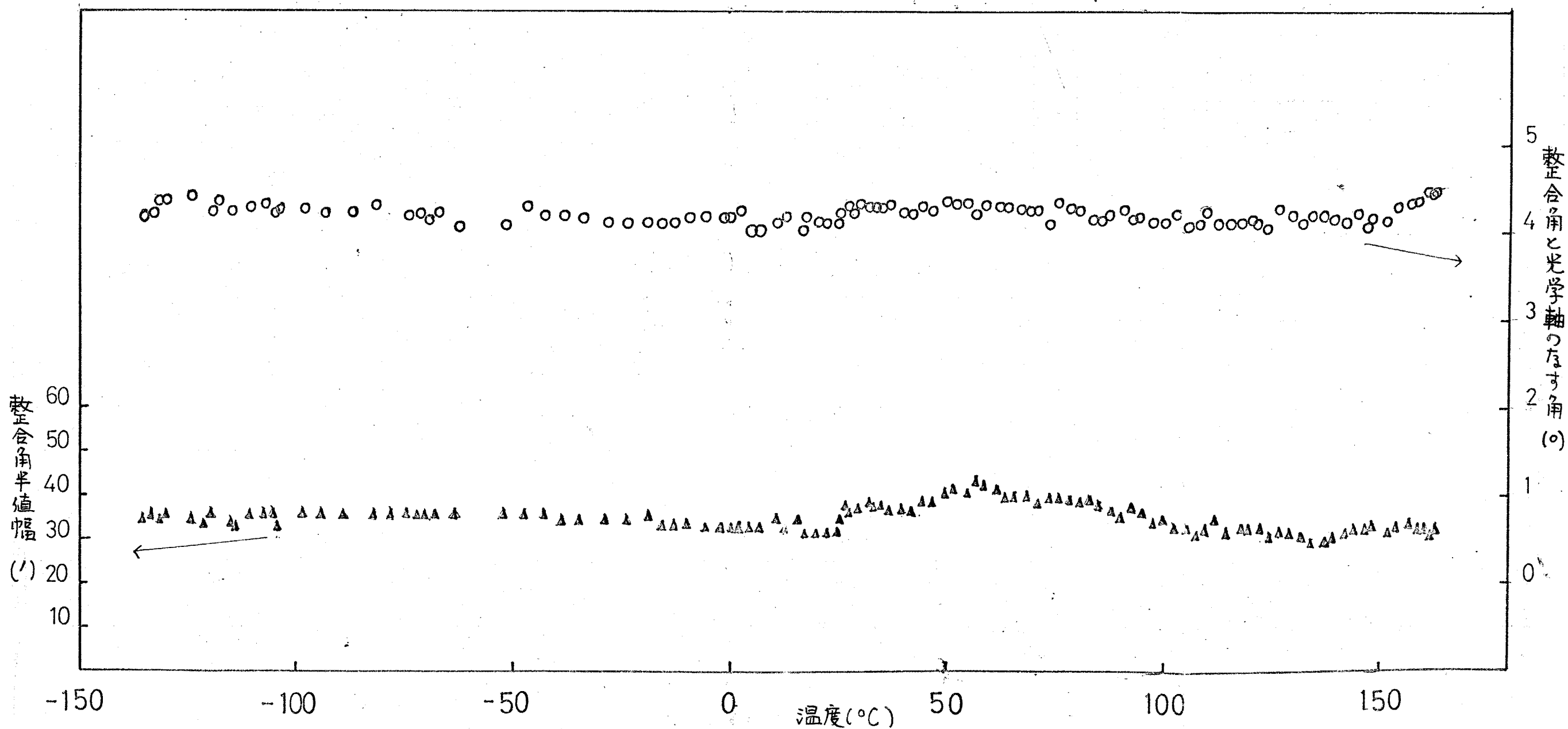
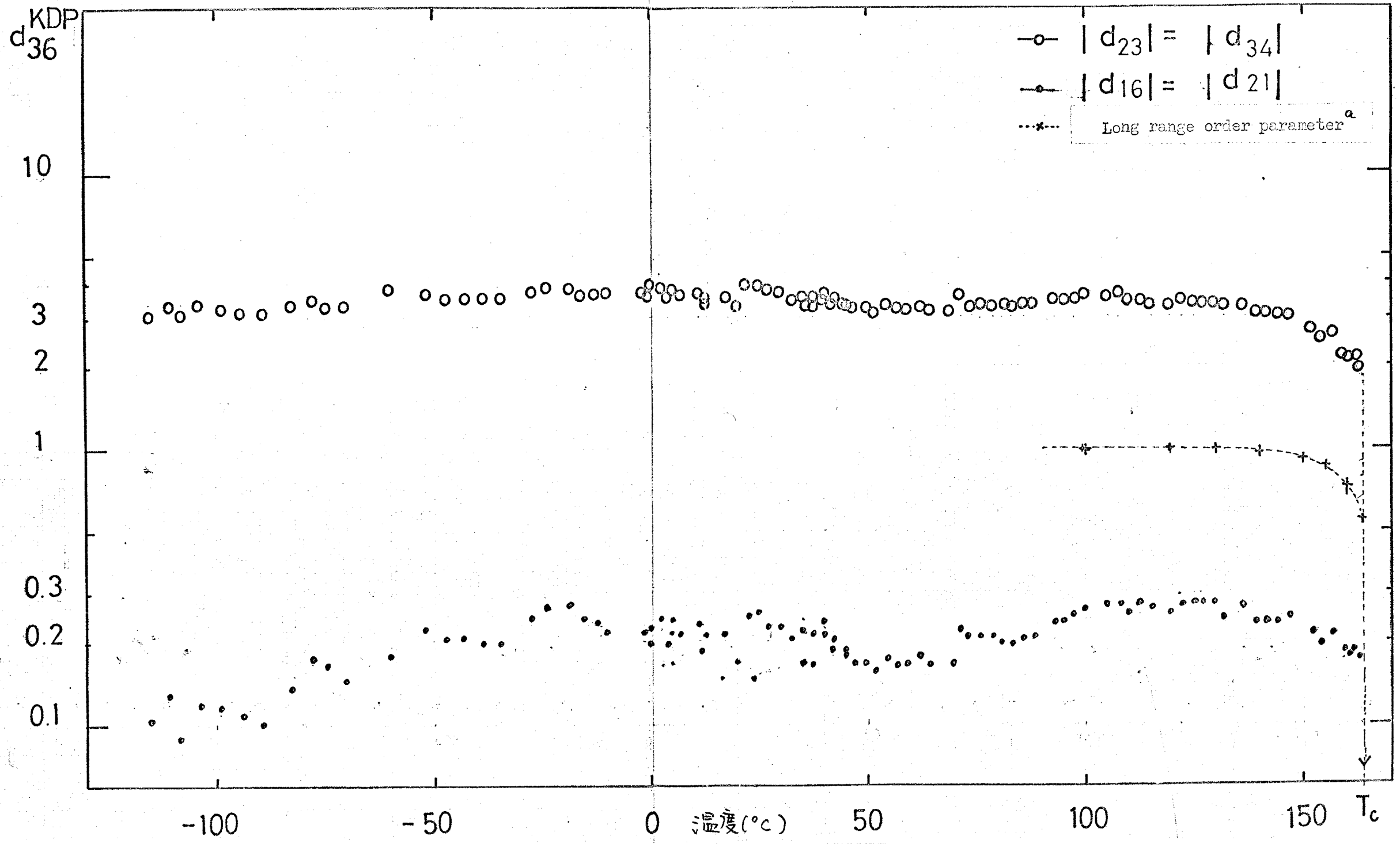


表 5.14 四  $\theta_{m3}$  方向の整合角および整合半値幅の温度変化。



※5.15 図  $\text{NaNO}_2$  の  $|d_{23}| = |d_{34}|$  および  $|d_{16}| = |d_{21}|$  の温度依存性。  
 縦軸は  $d_{36}^{KDP}$  に対する相対値を表わす。

<sup>a</sup> I. Shibusya: J. Phys. Soc. Japan 16(1961) 490.

るとき  $\sin^2(c l \Delta n / 4 \omega)$  の関数で SHG に振動模様が現われる。  $\Delta n$  が  $\sin^2(c l \Delta n / 4 \omega) = 1$  を与えるとき、  $P_2 \propto d_{22}^2 l_{coh}^2$  であるから、  $l_{coh}$  が知られれば  $d_{22}$  が求まることになる。また、二つの頂点（あるいは谷）の間で、  $d(\Delta n) = \lambda_2 / l$  だけ  $\Delta n$  に変化が生じている。温度  $T_0$  で  $P_2$  の頂点を与える相互作用長  $l$  に結晶を固定し、温度を変化させて  $m$  番の頂点を与える温度を  $T_m$  とすれば、

$$\Delta n_{T_m} = \Delta n_{T_0} \pm m \frac{\lambda_2}{l}$$

となる。

室温から転移点までの  $d_{22}$  による SHG の温度依存性が Fig. 5.16 図に示されている。試料は、劈開面に平行な厚さ  $0.1460 \text{ cm}$  の片面を底面に持つもので、入射光は  $b$  軸方向に偏光している。劈開面法線と  $3^\circ$  の入射角に基本波が入射したとき、室温で干渉模様の頂点の一つを得、その位置に結晶を固定して、温度変化を行って測定したものである。  $\Delta n_{T_0} = (n_e^{\omega} - n_o^{\omega}) = 0.0096 \approx 0.0017$ 、  $\lambda_2 = 0.5765 \mu$ 、  $l_{pach} = 0.1461 \text{ cm}$  を使うと、  $\lambda_2 / l_{pach} = 0.00025$  となる。したがって、室温から次の頂点を得るためには、すくなくとも  $\Delta n_T$  は、小数点以下四桁目が  $25\%$  変化する必要がある。しかし、屈折率の測定<sup>42)</sup> から、  $n_e^{\omega}$  は室温から転移点までの範囲で、小数点以下三桁が  $25\%$  程度変化するから、  $n_e^{\omega}$  の温度変化も同程度の<sup>ひがって</sup>変化であると思われる。したがって、  $\Delta n_T$  はこの温度領域で一定で、  $l_{coh}$  に温度変化がないと思われる。したがって、  $d_{22}$  の温度変化は、Fig. 5.16 図の SHG 強度の平方根であると結論される。  $-150^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$  での  $d_{22}$  による SHG の温度依存性は Fig. 5.17 図である。この測定では試料の厚さは  $0.2348 \text{ cm}$  で、劈開面法線と  $7.7^\circ$  に基本波が入射するように固定した。この温度範囲でも、温度変化による SHG の振動は顕著に現われず、  $\Delta n_T$  は非常に僅かしか変化しないことが分かる。

二つの温度依存性の測定から、次のことが結論できる。  $d_{22}$  は低温では飽和し、室温から転移点に向かってかなり急激に減少して、長距離秩序度あるいは自発分極の温度変化とは一致しない。また転移点近傍では、他のテンソ

\*  $c l / 2 \omega = 2 \pi l / \lambda_2$   
ここで  $d(\Delta n)$  は  $\Delta n$  の微小量を意味する。

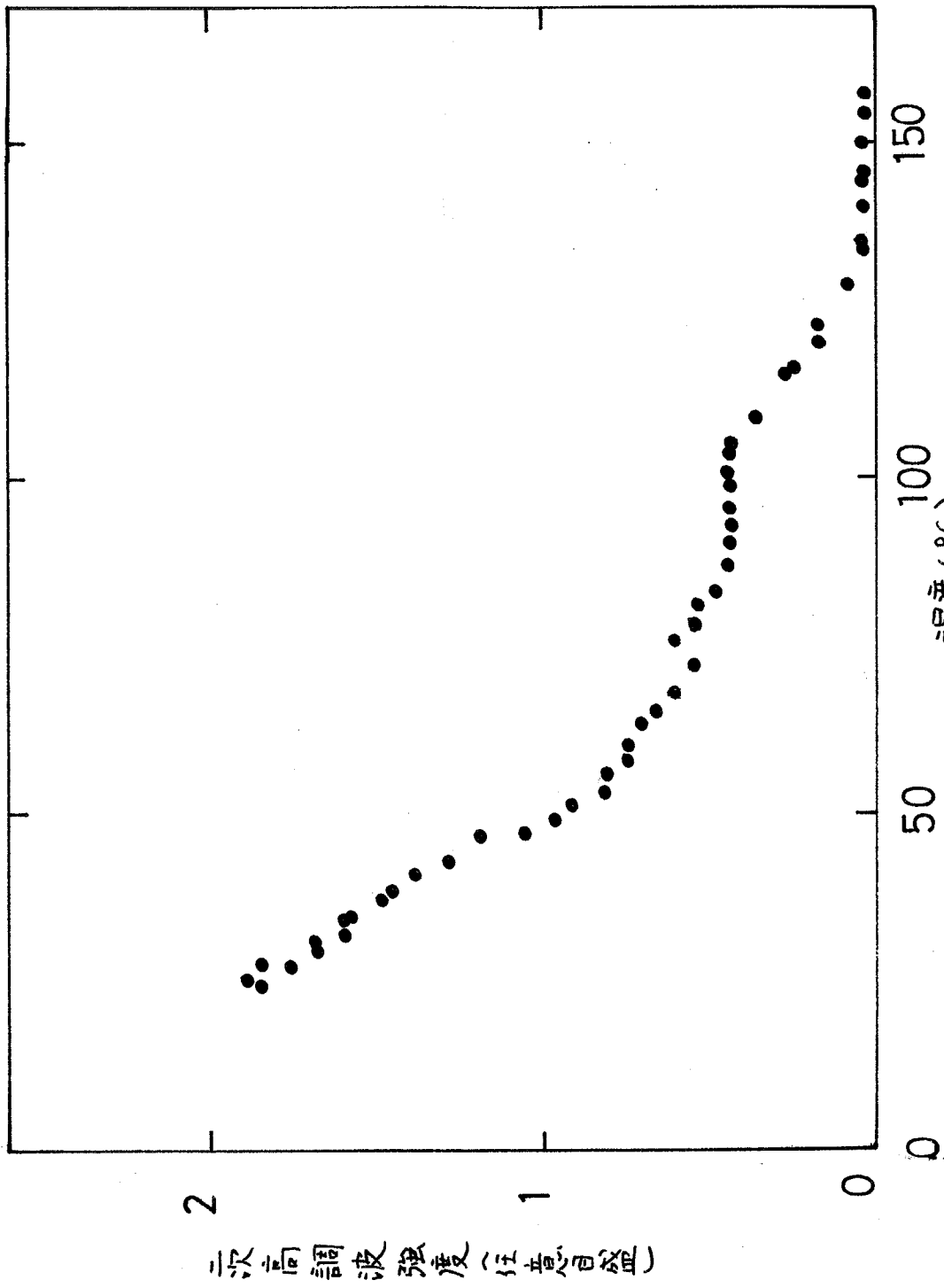
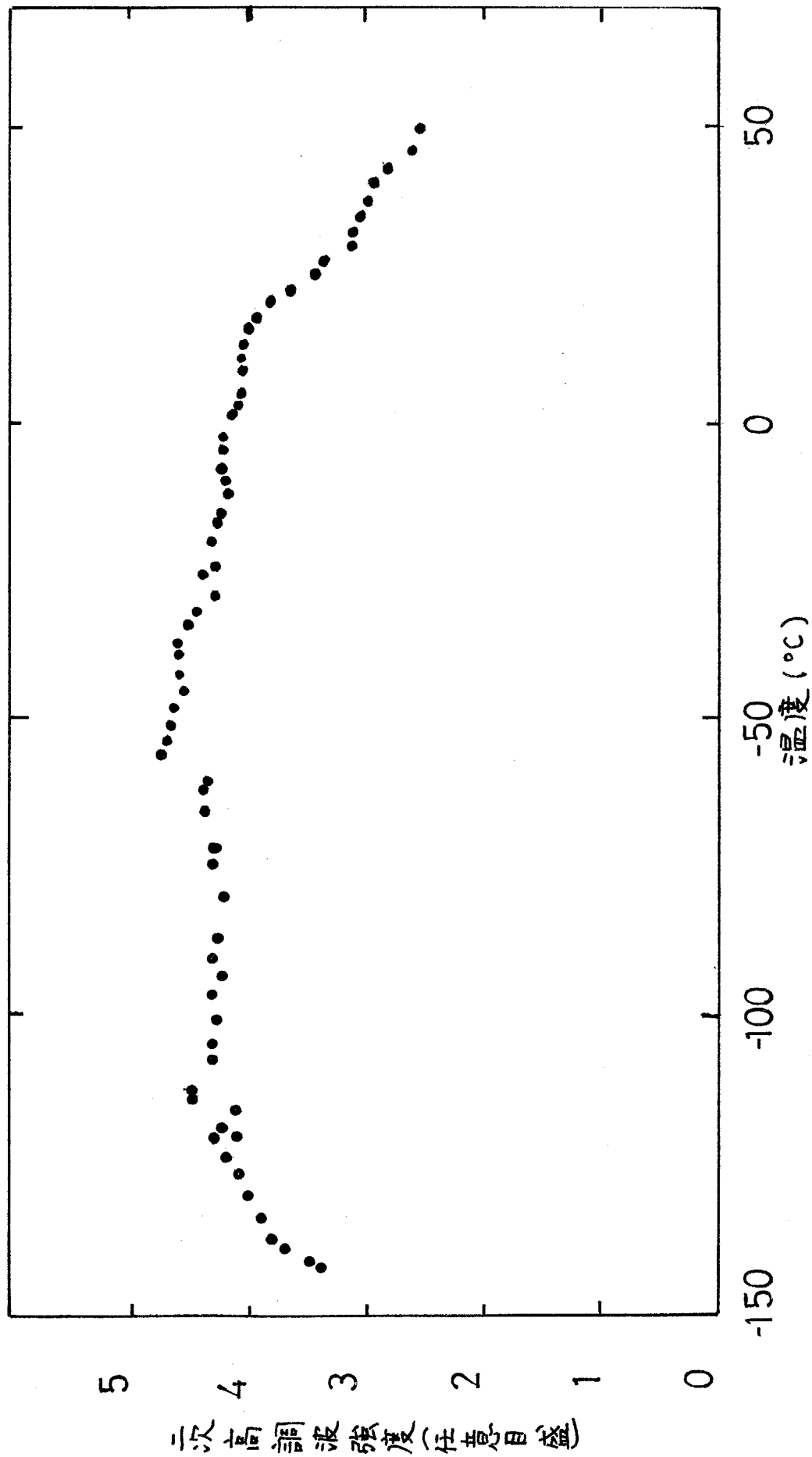


图 5-16  $\text{NaNO}_2$  の室温から転移点までの SHG の温度変化.



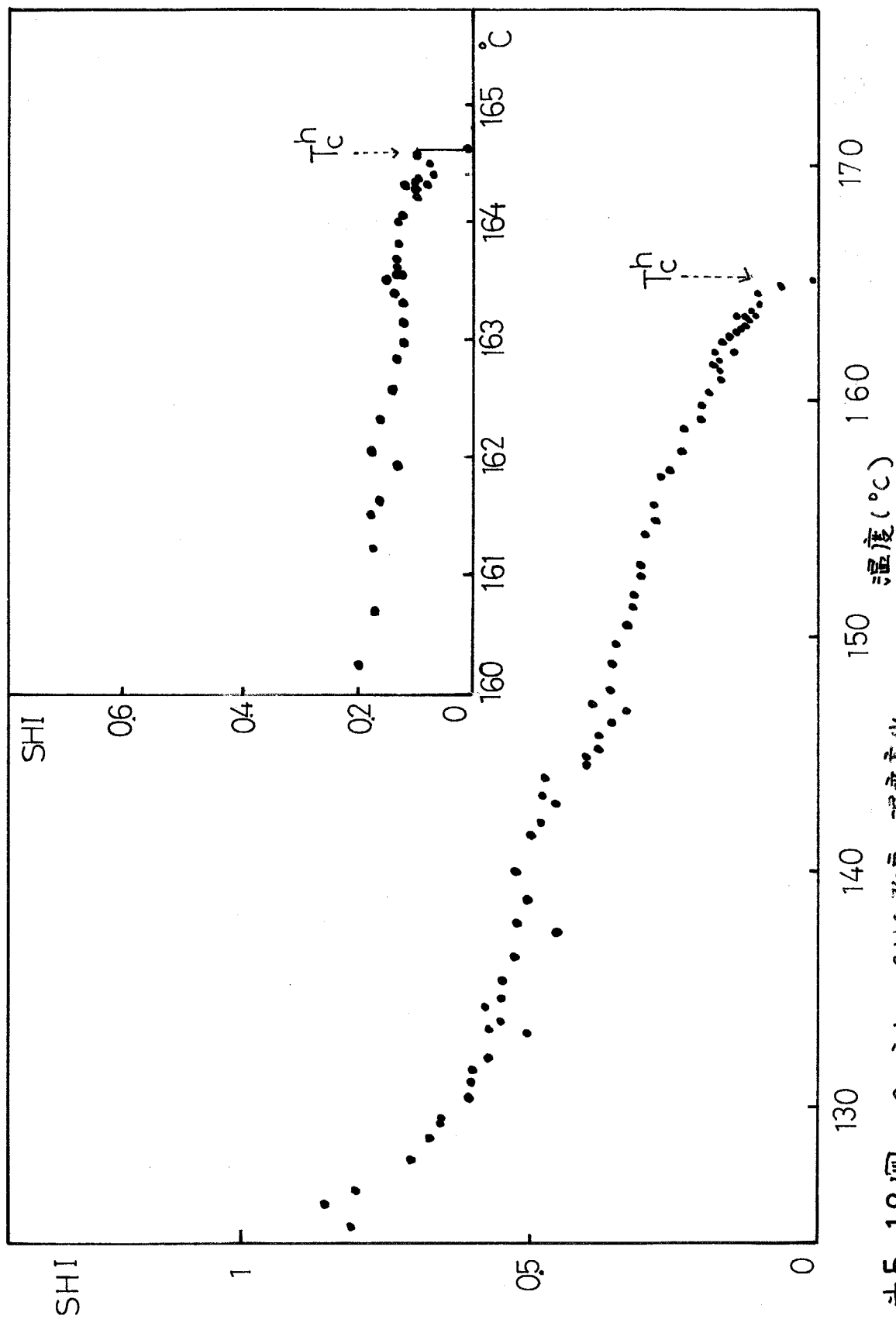
才5·17四  $\text{NaNO}_2$ ,  $d_{32}$  の低温側でのSHGの温度変化.

## 成分

ルのように一次転移で消失することはない。これは、SHGが我々の装置の測定限界まで減少するので、消失時の飛びが観測されないので、または、 $\text{NaNbO}_3$ においては、 $d_{22}$ は本質的に一次転移で消失することがないので、両者のどちらかがわからぬが、 $V_{\text{og}}$ から<sup>19)</sup>も転移点でSHGの飛びがないことを指適しており、後者のほうが事実のようである。 $\text{Inoue}$ <sup>18)</sup>による実験結果も転移点で飛びがないことを示しているように思える。

$\theta_{m1}$ ,  $\theta_{m3}$ 方向の $130^\circ\text{C}$ より高温でのSHGの温度依存性は、 $\phi$ 5.18回、5.19回に示されている。またそれぞれの整合角の温度変化は、 $\phi$ 5.20回に示されている。これらの実験で、 $\theta_{m3}$ 方向は誘電率と同時測定したもので、SHGはCurie点 $T_c^h$  (heating時) =  $164.63^\circ\text{C}$ で一次転移で消失し、反強誘電相では現われぬことがわかる。 $\theta_{m3}$ 方向の整合角は、 $150^\circ\text{C}$ から $T_c$ まで急激に変化しているが、 $\theta_{m1}$ は一定な変化をすることから、 $n_c^{\omega}$ が $150^\circ\text{C}$ から転移点に向って急激に変化することがわかる。我々の実験では、さらに $T_N^*$ 以上の常誘電相でも<sup>SHGは</sup>まったく観測されなかった。 $\theta_{m3}$ 方向に対して、強集束を行って局所的に強電場を作り、 $160^\circ\text{C}$ から $T_N$ 直上までの温度範囲で整合角度に結晶を固定してSHGを測定したものが、 $\phi$ 5.21回である。 $f=5\text{cm}$ のレンズを用いたので、束ベクトルが広がり、整合半値幅が広がって、結晶を固定しても整合角の温度変化は無視できるが、各束ベクトルあたりのエネルギーが低下して、それほど強くSHGが観測されることはなかった。加熱して、常誘電相のある温度に一時留め、冷却すると $T_c^c$  (cooling時) =  $163.80^\circ\text{C}$ で再びSHGが発生するが、多分域になっているために強度が減少する。 $\phi$ 5.22回は、 $130^\circ\text{C}$ 以上の非線形感受率の温度変化であり、 $150^\circ\text{C}$ から急激に変化する。 $\phi$ 5.23回は、非線形感受率の転移点近傍の温度変化を対数目盛で表わしたものであるが、 $d \propto (T_c^h - T)^{\frac{1}{2}}$ となった。

\*我々の測定では $T_N = 165.13^\circ\text{C}$ であった。



(任意目録)

表5・18回,  $\theta_{mi}$  方向の SHI 強度の温度変化。  
 $T_c^h$  はヒーターアップ時の Curie 点



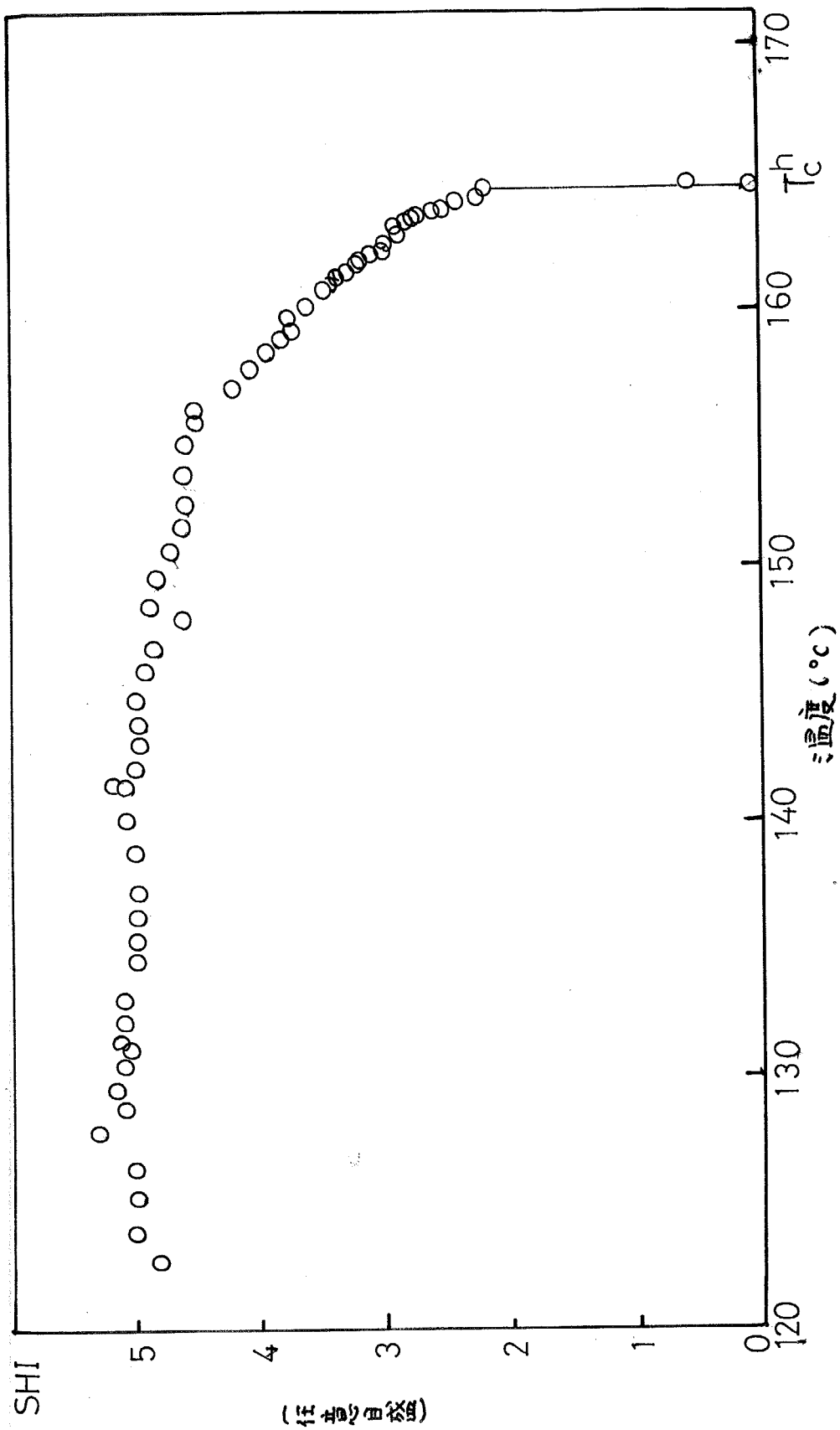


図 5.19 図  $\theta_{m3}$  方向の SHI 強度の温度変化,  $T_c$  はヒートクック時の Curie 点。

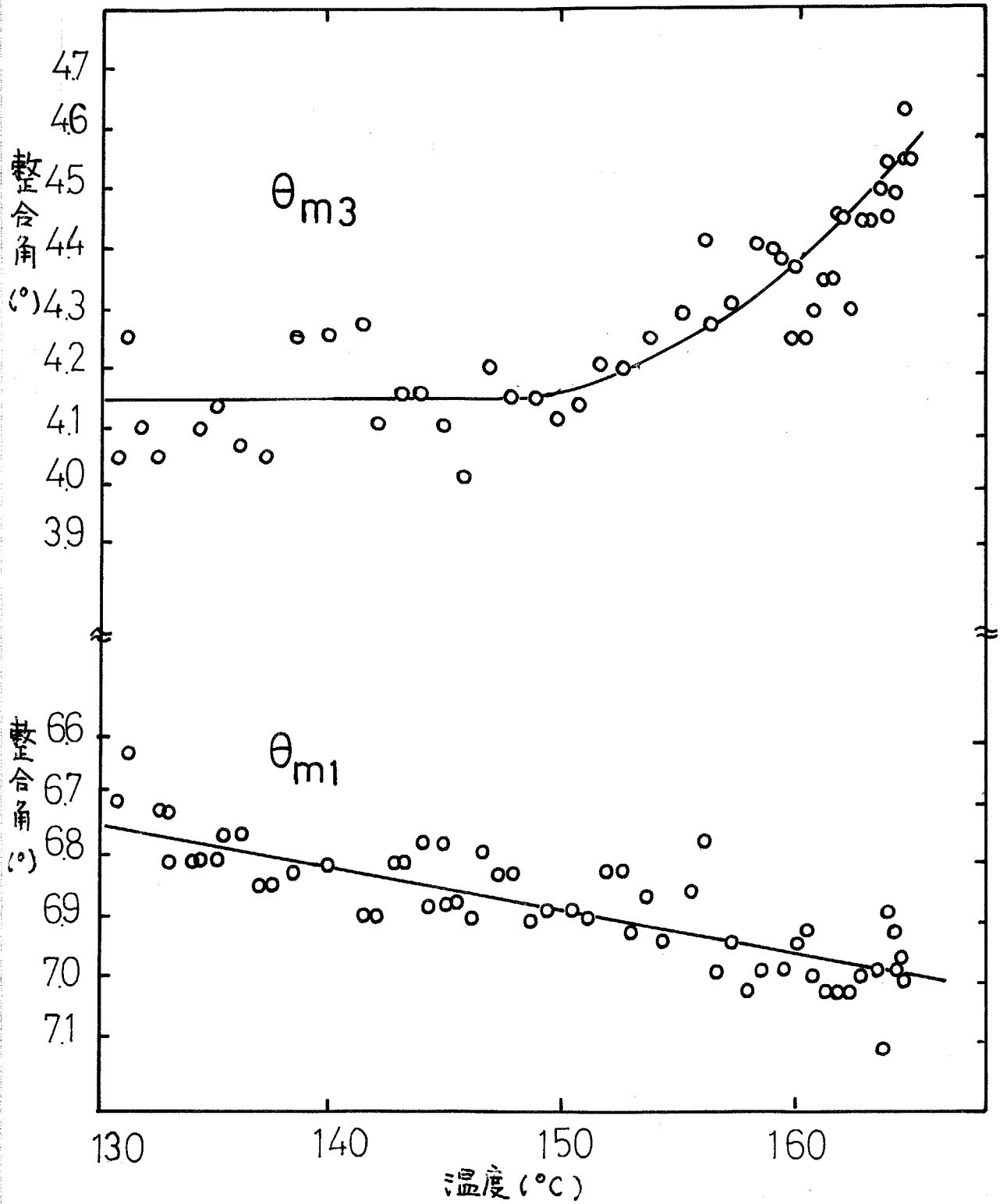
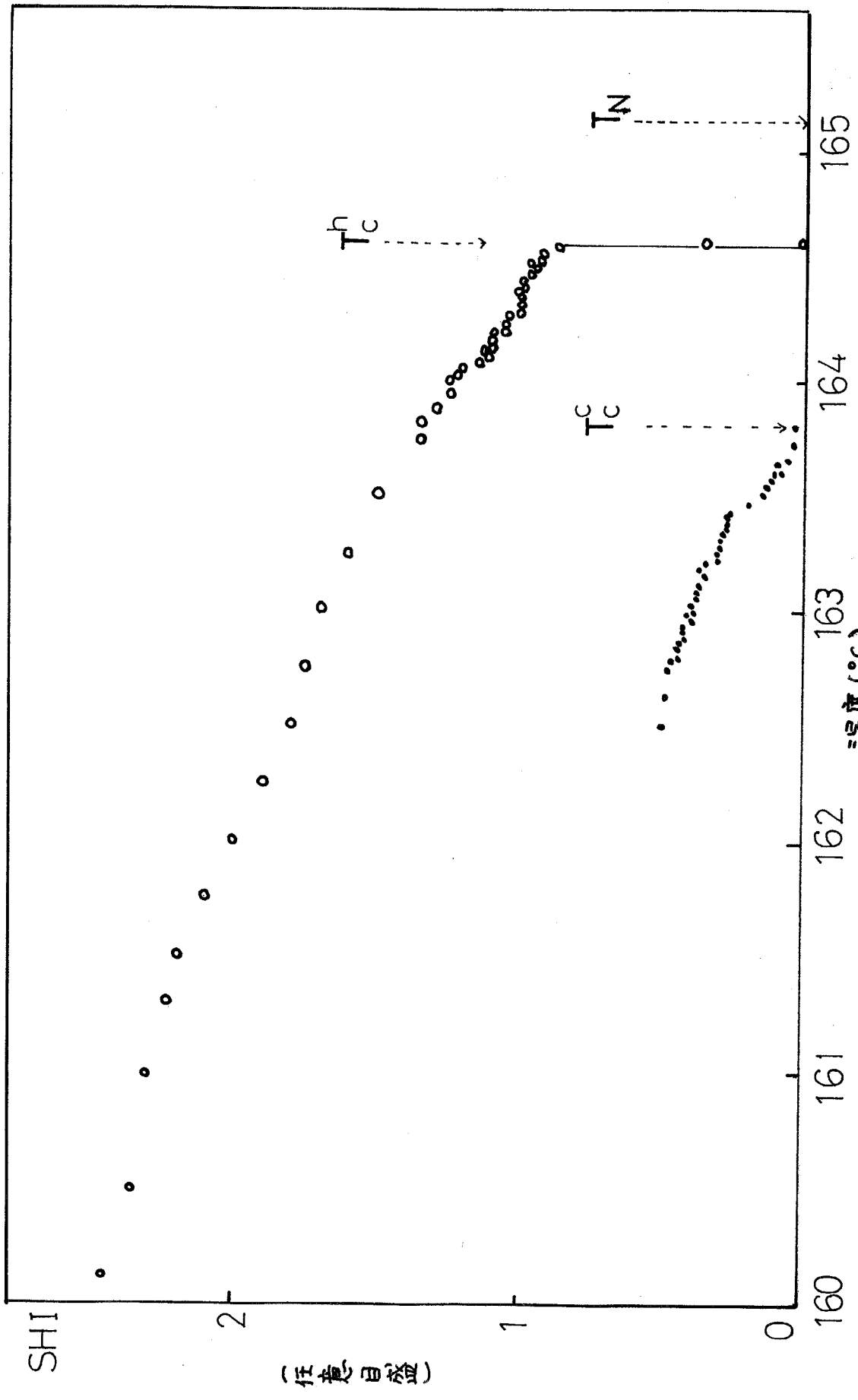
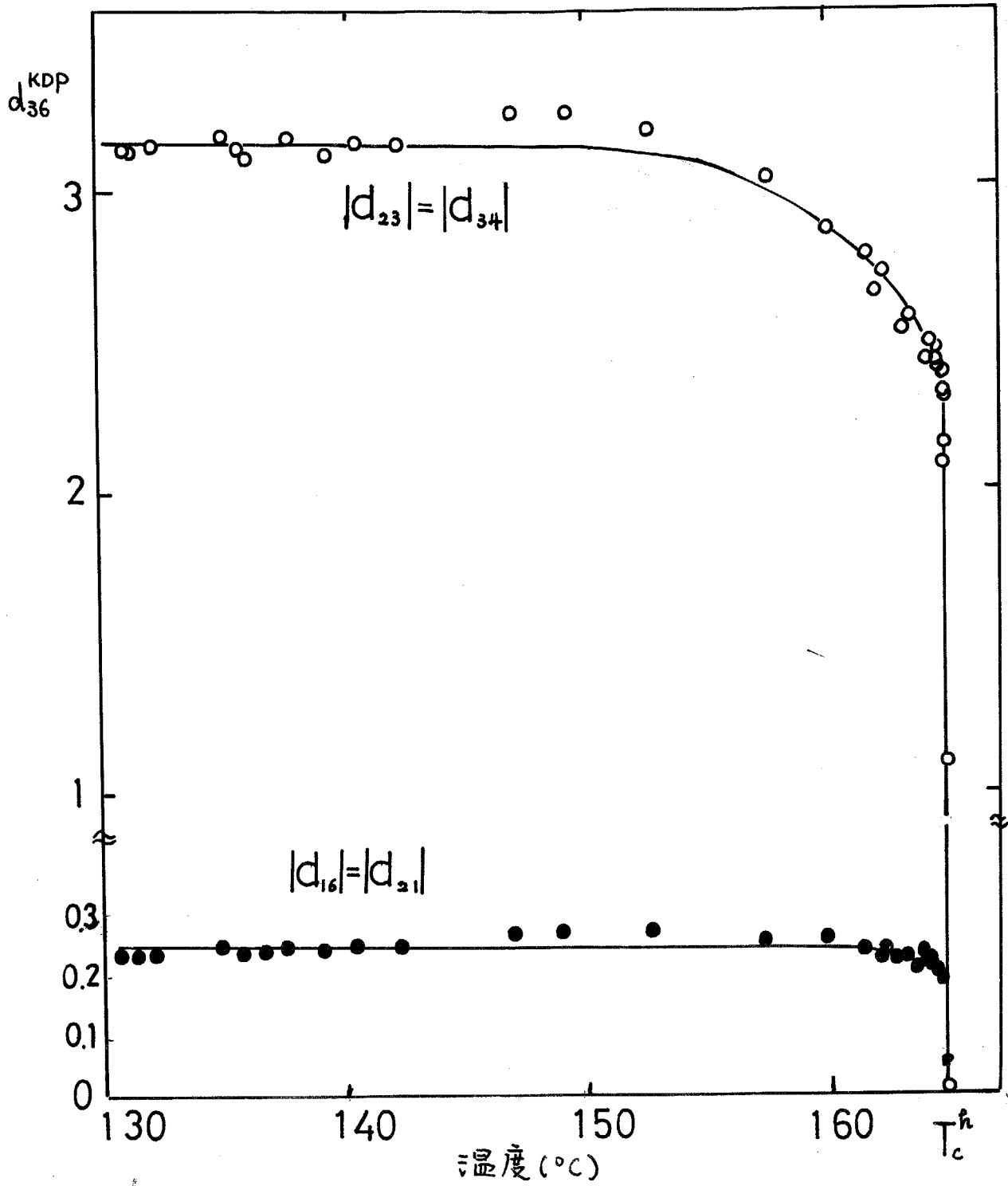


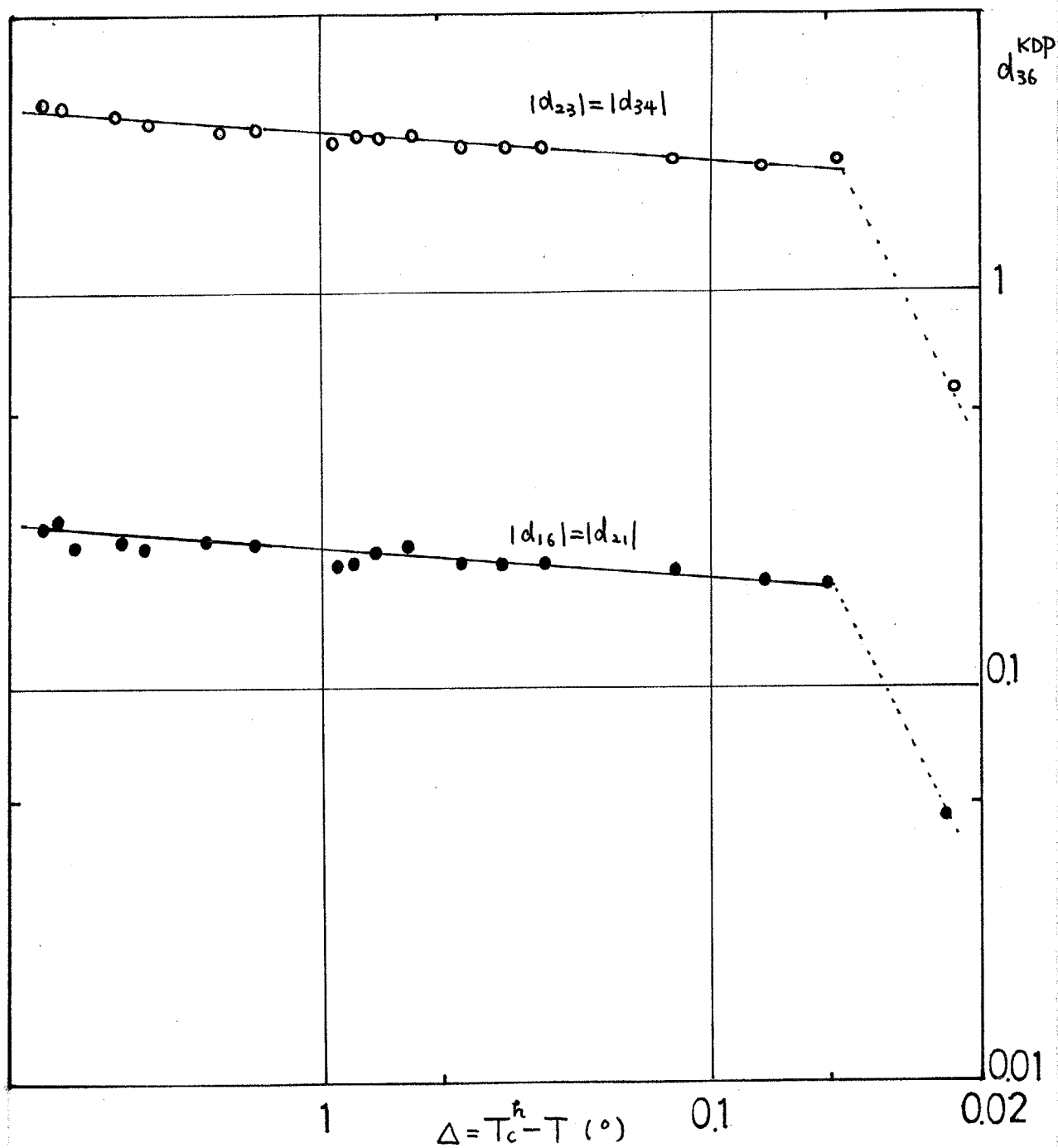
表 5.20 四  $\theta_{m1}$ ,  $\theta_{m3}$  の高温での温度変化。  
縦軸の整合角はそれぞれ光学軸からの角度を表わす。



オ5・21回  $\theta_{ms}$  方向のSHIの温度履歴.  $T_c$ はクーリング時の onset 点,  $T_c'$ はヒーティング時の onset 点,  $T_N$ はクーリング時.



※5.22図  $|d_{23}| = |d_{34}|$ ,  $|d_{16}| = |d_{21}|$  の高温での温度変化.



※5.23 図  $\text{NaNO}_2$  の非線形感受率の転移点近傍の温度変化。  
 $T_c^h = 164.63^\circ\text{C}$  とするとき、 $d \propto (T_c^h - T)^{1/2}$  とする。

## オ6章 議論

### オ1節 緒言

本章は、実験によって得られた結果について、巨視的立場と、微視的立場から考察する。とくに諸物性のよくわかっている  $\text{NaNO}_2$  に重点を置く。オ2節においては、電子の運動を非調和振動子により記述し、強誘電体の光学非線形性を統一的に議論する。さらに、振動子モデルがいかに有効であり、妥当であるかを吟味する。オ3節では、結晶格子点での微視的非線形分極が、その双極子相互作用の結果、結晶全体で観測される巨視的非線形分極をどの程度増大させるかという「局所場効果」を、 $\text{NaNO}_2$  に対して考察する。オ4節では、 $\text{NaNO}_2$  の光学的性質の異方性を、紫外、真空紫外吸収の実験から得られている電子スペクトルの観点から吟味し、結合性や、異方性の担い手を考察する。オ5節では、 $\text{NaNO}_2$  において、その分極率の異方性を支配しているのは、 $\text{Na}^+$  に較べ一桁分極率が大きい  $\text{NO}_2^-$  基であるため、見かけ上の分極率の温度依存性が、 $\text{NO}_2^-$  基の *torsional* 運動の温度による振幅の増大によって解釈できること、また、非線形感受率の温度依存性も同様の立場から理解できることを示す。オ6節は、我々の実験において、非線形感受率の絶対符号を一義的に決められなかったが、Terphagmon が行った研究<sup>57)</sup> に基づいて、 $\text{NaNO}_2$  の個々のテンソル成分の符号を決める過程を示した。

## オ2節 光学的性質の非調和振動子による記述

簡単な分散理論から、吸収端より低周波で吸収の低い領域の誘電媒質の屈折率  $n$  は、

$$n^2(\omega) - 1 = \sum_i \frac{f_i}{(\omega_i^2 - \omega^2)} \quad (6-2-1)$$

で与えられる。この式は、誘電性に寄与する重要な光学遷移を周波数  $\omega_i$ 、振動子強度  $f_i$  の個々の双極子振動子の総和として表現したものである。これを波長  $\lambda$  で書き直すと今後の議論に都合がよいので

$$n^2(\lambda) - 1 = \sum_i \left\{ \frac{S_i \lambda_i^2}{1 - \left(\frac{\lambda_i}{\lambda}\right)^2} \right\} \quad (6-2-2)$$

とする。ここで  $S_i$  は振動子強度係数である。式 (6-2-2) は *Sellmeier* の分散式と呼ばれるもので、可視から長波長側で非常によく実験データと一致する。もっと簡単に、物理的意味を失わない分散式は、二つのパラメータ  $S_0$ 、 $\lambda_0$  で書ける単一項だけの *Sellmeier* 分散式で、屈折率  $n(\lambda)$  は、

$$n^2(\lambda) - 1 = \frac{S_0 \lambda_0^2}{1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2} \quad (6-2-3)$$

である。この場合、 $\lambda_0$  は平均の振動子波長であり、 $S_0$  は平均の振動子強度係数で、媒質の電子エネルギー帯構造と関係づけることができる。

式 (6-2-3) における  $S_0$  と  $\lambda_0$  は、 $1/(n^2 - 1)$  と  $1/\lambda^2$  をプロットすることによって屈折率の分散から求めることができる。得られた直線の勾配から  $1/S_0$  が求まり、無限大波長の切片から  $1/(S_0 \lambda_0^2)$  が求まる。固体の場合は、屈折率が主軸方向によって異なるため、それぞれの主軸に対応する  $S_0$ 、 $\lambda_0$  があり、各軸での光学遷移の異方性に対する情報を与える。

SHG の測定を行った結晶で、屈折率の分散のわかっている KDP、TGS、 $\text{NaNO}_2$  に対する式 (6-2-3) のプロットをオ6・1図に示す。図から、すべての物質で式 (6-2-3) の関係が、可視から長波長の領域で成り立つことがわかる。オ6・1表に、 $S_0$ 、 $\epsilon_0 = hc/e\lambda_0^2$  を示す。ここで  $\epsilon_0$  は平均光学遷移エネルギーで、見かけのエネルギー・バンド・ギャップと  $hc$  は光速、 $h$  はプランク定数、 $e$  は電子電荷である。

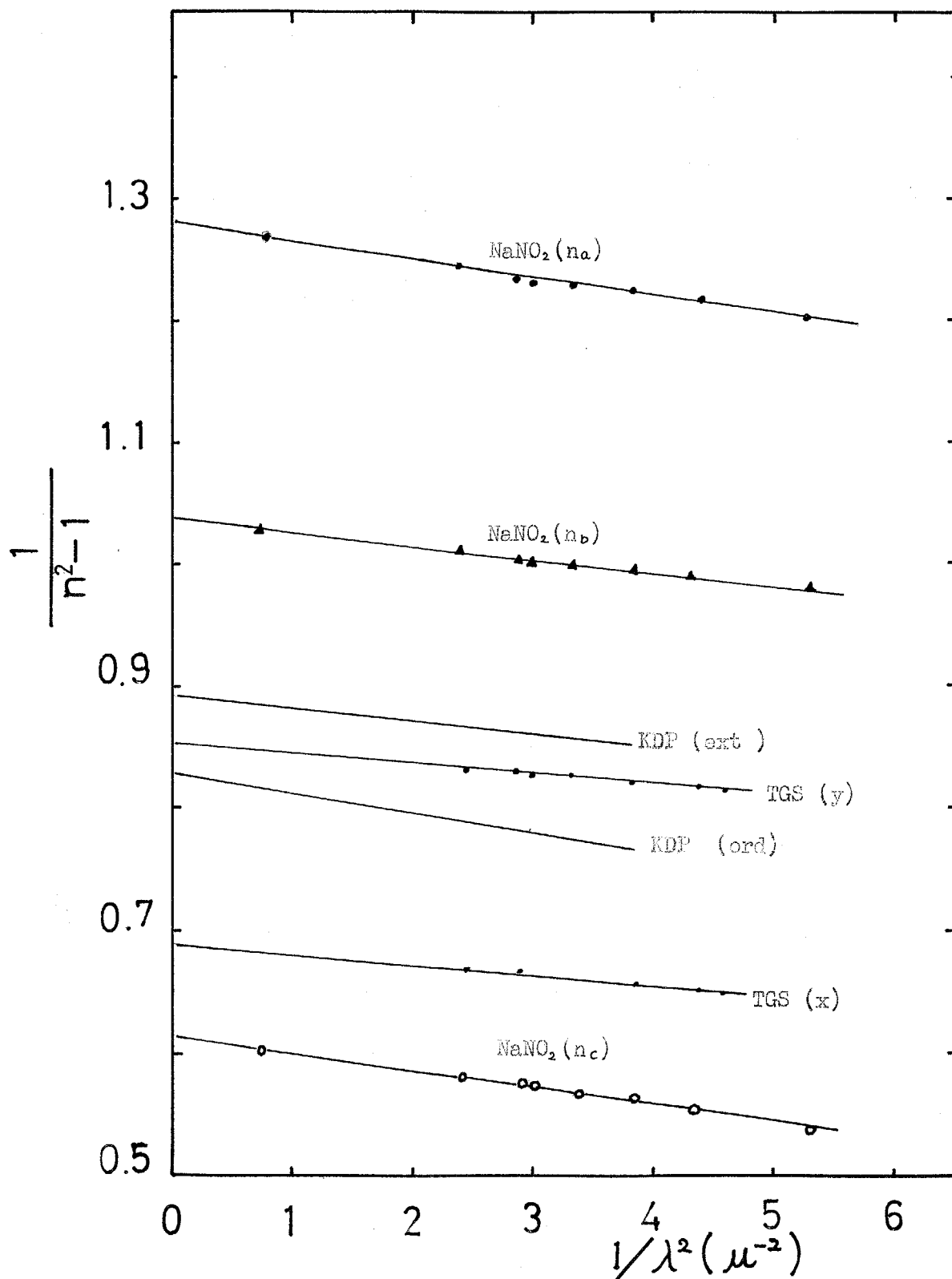


表 6.1 四 室温における、数種の強誘電体の屈折率の分散と  
 単-項 Sellmeier 分散式へのデータ・フィット。  
 $\text{NaNO}_2$  の  $n_a, n_b, n_c$  はそれぞれ結晶軸方向の屈折率、  
 $\text{KDP}$  の  $\text{ext}, \text{ord}$  は異常光、常光の屈折率、  
 $\text{TGS}$  の  $x, y$  はそれぞれ誘電軸  $x, y$  の屈折率である。



表 6.1

室温における物質の分散パラメーター.

Material	$S_0(\times 10^{14} \text{m}^{-2})$	$\epsilon_0(\text{eV})$	
$\text{NaNO}_2$ <sup>a</sup>	a	0.615	11.40
	b	0.871	11.79
	c	0.728	8.32
$\text{KDP}$ <sup>b</sup>	ord	0.625	8.99
	ext	1.12	12.45
$\text{TGS}$ <sup>c</sup>	x	1.20	12.60
	y	1.20	11.30
$\text{BaTiO}_3$ <sup>d</sup>	a	0.91	5.88
	c	0.84	5.57
$\text{LiNbO}_3$ <sup>e</sup>	a	1.16	7.08
	c	1.15	6.74

<sup>a</sup> S. Hirotsu, T. Yanagi, and S. Sawada; J. Phys. Soc. Jap. 25 (1968) 799<sup>b</sup> F. Zernike, Jr. : J. Opt. Soc. Am. 54 (1964) 1215<sup>c</sup> H. Owasaki : unpublished data.<sup>d</sup> S. H. Wemple, M. DiDomenico, Jr., and I. Camlibel; J. Phys. Chem. Solids 29 (1968) 1797<sup>e</sup> G. D. Boyd, W. L. Bond, H. L. Carter, Jr.; J. Appl. Phys. 38, (1967) 1947.

解釈されるものである。これらの解析から、各物質の誘電主軸に対して、各単位胞内で定義される電子座標  $x$  を用い、固有波長が  $\lambda$  の単一の振動子を考えることによって、物質の線形な光学的性質を議論することが十分可能であると確認される。また、この振動子を非調和振動子に拡張することにより光学非線形性を議論することも可能であると考えられる。この立場を基にしてつぎに強誘電体の光学非線形性を考察して行く。

常誘電相における電子の従う運動方程式は

$$\ddot{x} + \Gamma \dot{x} + \omega_0^2 x + \frac{\partial U_{anh}}{\partial x} = \frac{e}{m} E(\omega, t) \quad (6-2-4)$$

で与えられる。ここで  $\Gamma$  は減衰定数、 $m$  は電子の質量、 $U_{anh}$  は電子を束縛する非調和(非線形)ポテンシアル、 $E(\omega, t)$  は角周波数  $\omega$  で変化する光電場である。KDP のように常誘電相で対称中心性が存在しない結晶では、 $U_{anh}$  は、 $x$  に対する奇数次、偶数次の項に展開することができる。いまその最低非調和項だけに着目すると、 $U_{anh} = U x^3/3$  とする。ここで  $U$  は 3 階のテンソルである。これを式(6-2-4)へ代入することにより、

$$\chi^\omega = \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{D(\omega)} \quad (6-2-5)$$

$$d^{2\omega} = -\frac{Ne^3 U}{2m^2} \frac{1}{D(2\omega)D(\omega)} \quad (6-2-6)$$

$$D(\omega) = \omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega \quad (6-2-7)$$

を得る。ここで、 $\chi^\omega$  は線形、 $d^{2\omega}$  は SHG の非線形感受率を表わし、 $N$  は単位体積当りの単位胞の数である。

つぎに、温度が低下して強誘電相が出現すれば、式(6-2-4)における電場  $E(\omega, t)$  が  $E(\omega, t) + rP_3$  と置き替る。ここで、 $r$  は Lorentz 因子、 $P_3$  は自発分極である。そこで、 $y = x - e r P_3 / m \omega_0^2$  と座標変換することにより、新しい安定位置での固有振動数  $\omega_0'$  が

$$\omega_0'^2 = \omega_0^2 + \frac{2UerP_3}{m\omega_0^2} \quad (6-2-8)$$

で与えられる, 座標  $y$  に対する式(6-2-4)と同様な振動子で強誘電相の光学的性質を議論することができる。

$\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{TGS}$ ,  $\text{BaTiO}_3$  のように, 常誘電相が対称中心性を持つ強誘電体においては,  $U_{anh}$  は  $x$  に対する偶数次の項によってのみ展開される, つまり  $U_{anh} = \mu x^4/4 + \lambda x^6/6 + \dots$  となり,  $\mu, \lambda, \dots$  は, それぞれ4階, 6階のテンソル量である。  $U_{anh}$  を  $x^4$  の項まで考えることにすると, 常誘電相における電子の従う運動方程式は,

$$\ddot{x} + \Gamma \dot{x} + \omega_0^2 x + \mu x^3 = \frac{e}{m} E(\omega, t) \quad (6-2-9)$$

となり, 明らかに SHG を起こすことは無い。しかし, 強誘電相になると自発分極が発生するため  $E(\omega, t) \rightarrow E(\omega, t) + rP$  となるから, 前と同様にして, 新しい平衡点の位置での運動方程式は,

$$\ddot{y} + \Gamma \dot{y} + \left\{ \omega_0^2 + 3\mu \left( \frac{erP_s}{m\omega_0^2} \right)^2 \right\} y + \frac{3\mu erP_s}{m\omega_0^2} y^2 + y^3 = \frac{e}{m} E(\omega, t) \quad (6-2-10)$$

となる。

これから SHG に寄与する最低次の非線形項は,  $3\mu erP_s y^2 / m\omega_0^2$  で与えられ, 固有振動数  $\omega_0'$  は

$$\omega_0'^2 = \omega_0^2 + 3\mu \left( \frac{erP_s}{m\omega_0^2} \right)^2 \quad (6-2-11)$$

となる。これらの結果から, 自発分極が発生することによって始めて, SHG が発生し, 屈折率の分散に, 式(6-2-11)で与えられる変化が生ずることになる。以上の議論をまとめて, 結晶の対称性が, 常誘電相で対称中心がある場合と無い場合とで分類して, 常誘電相, 強誘電相での線形, 非線形感受率,  $U_{anh}$ ,  $D(\omega)$  についてまとめた結果を才6.2表に示す。

自発分極の発生によるエネルギー・ギャップ  $\Delta E$  の変位は,  $\Delta E = \hbar(\omega_0' - \omega_0)$  で与えられるから, 対称中心がある常誘電相を持つ強誘電体においては,

## 表 6 · 2

非調和振動子による強誘電体の光学的性質の分類。

常誘電相が対称中心性を持つ 強誘電体		常誘電相が対称中心性を持たない 強誘電体	
NaNO <sub>2</sub> , TGS, BaTiO <sub>3</sub> など		KDP, R±塩 など	
$U_{anh} = \frac{1}{4} \mu x^4 + (\frac{1}{6} \lambda x^6) + \dots$		$U_{anh} = \frac{1}{3} \nu x^3 + \dots$	
強誘電相	常誘電相	強誘電相	常誘電相
$\chi^\omega = \frac{Ne^2}{m} \cdot \frac{1}{D_f(\omega)}$	$\chi^\omega = \frac{Ne^2}{m} \cdot \frac{1}{D(\omega)}$	$\chi^\omega = \frac{Ne^2}{m} \cdot \frac{1}{D_f(\omega)}$	$\chi^\omega = \frac{Ne^2}{m} \cdot \frac{1}{D(\omega)}$
$d^{2\omega}$ $= -\frac{Ne^3}{2m^2} \cdot \left( \frac{3\mu e r P_s}{m\omega_0^2} \right)$ $\times \frac{1}{D_f(2\omega) D_f^2(\omega)}$	$d^{2\omega} = 0$	$d^{2\omega}$ $= -\frac{Ne^3}{2m^2} \cdot \frac{\nu}{D_f(2\omega) D_f^2(\omega)}$	$d^{2\omega}$ $= -\frac{Ne^3}{2m^2} \cdot \frac{\nu}{D(2\omega) D^2(\omega)}$
$D_f(\omega)$ $= \omega_0^2 + \frac{3\mu(e r P_s)^2}{(m\omega_0^2)^2}$ $-\omega^2 - i\Gamma\omega$	$D(\omega)$ $= \omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega$	$D_f(\omega)$ $= \omega_0^2 + \frac{2\nu e r P_s}{m\omega_0^2}$ $-\omega^2 - i\Gamma\omega$	$D(\omega)$ $= \omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega$

$D_f(\omega)$  は強誘電相における共鳴分母項。

\* 表に与えられている、 $\chi^\omega$ ,  $d^{2\omega}$  は  $U_{anh}$  の  $x$  の 6 次項は考慮していない。

$$\Delta \varepsilon = \frac{3}{2} \left( \frac{\hbar}{e} \right) \left( \frac{e}{m} \right)^2 \frac{1}{\varepsilon_0^5} \cdot \mu (\hbar P_s)^2 \quad (6-2-12)$$

であり、対称中心がない常誘電相を持つ強誘電体においては、

$$\Delta \varepsilon = \left( \frac{\hbar}{e} \right)^4 \left( \frac{e}{m} \right) \cdot \frac{1}{\varepsilon_0^3} \cdot \nu (\hbar P_s) \quad (6-2-13)$$

である。ここで  $\varepsilon_0 = \hbar \omega_0 / e$  (eV) は常誘電相のエネルギー・ギャップ\*である。 $\Delta \varepsilon$  は自発分極の存在による、自発 Stark 効果のバンド変位と考えることができ、短波長側に変位するか、長波長側に変位するかは、 $\mu, \nu$  の符号に依存する。 $\varepsilon_0$  が大きい (10 eV 以上) イオン結晶的な物質においては、式 (6-2-12), (6-2-13) からわかるように、自発 Stark 効果は大きな量ではない。表 6.1 から我々の測定した  $\text{NaNNO}_2$ , KDP, TGS ではこの量はあまり大きくないと予想される。

KDP の非線形感受率  $d_{36}, d_{14}$  は、常誘電相では温度に対して一定であり、強誘電相で僅かに変化することが知られており、本研究においても確認されたが、表 6.2 表に示してあるように、 $\nu_{36}, \nu_{14}$  が常誘電相でほとんど温度依存性がなく、強誘電相における変化は、 $D_f(\omega)$  の自発分極による変化を通して  $d^{2\omega}$  に変化が現われることとなる。このことは自発 Stark 効果が小さいと予想されるので当然であると言えよう。

TGS の非線形感受率テンソル成分は、強誘電相では自発分極に比例し、常誘電相では 0 となることがわかった。表 6.2 表に示してあるように  $d^{2\omega} \propto P_s$  であり、 $D_f$  の自発分極の変化からくり込まれる  $P_s$  の高次に対する展開項は無視してよいと結論される。

$\text{NaNNO}_2$  の非線形感受率  $d_{21} = d_{16}, d_{23} = d_{34}$  はほぼ自発分極に比例し、 $d_{22}$  は自発分極には比例しないことがわかった。自発分極が十分飽和した室温における係数  $\mu$  の値を知るために、 $d^{2\omega}$  の成分を a, b, c 軸方向の線形感受率を用いて記すと、

\*平均遷移エネルギーである。

$$d_{21} = -\left(\frac{1}{Ne}\right)_a^2 \cdot \left(\frac{1}{\omega_0}\right)_b^2 \cdot \chi_a^2(\omega) \chi_b(2\omega) \times \frac{3}{2} \mu_{21} (\delta_{22} P_S) \quad (6-2-14)$$

$$\mu_{21} = \mu_{yyxx} + \mu_{yzyx} \quad (6-2-15)$$

$$d_{22} = -\left(\frac{1}{Ne}\right)_b^2 \cdot \left(\frac{1}{\omega_0}\right)_b^2 \cdot \chi_b^2(\omega) \chi_b(2\omega) \times \frac{3}{2} \mu_{22} (\delta_{22} P_S) \quad (6-2-16)$$

$$\mu_{22} = \mu_{yyyy} \quad (6-2-17)$$

$$d_{23} = -\left(\frac{1}{Ne}\right)_c^2 \cdot \left(\frac{1}{\omega_0}\right)_b^2 \cdot \chi_c^2(\omega) \chi_b(2\omega) \times \frac{3}{2} \mu_{23} (\delta_{22} P_S) \quad (6-2-18)$$

$$\mu_{23} = \mu_{yyzz} + \mu_{zyyz} \quad (6-2-19)$$

となる。SHGの測定から、 $|\delta_{23}| = 8.00$ ,  $|\delta_{21}| = 2.50$ ,  $|\delta_{22}| = 4.10$  であり、

$N = 1.9 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ,  $P_S = 2.1 \times 10^4 \text{ c.g.s. esu}$ ,  $e_a = e_b = e_c \approx e = 4.8 \times 10^{-10} \text{ esu}$ ,

$\delta_{22} = 4\pi/3$  とすることにより、

$$|\mu_{21}| = 4.32 \times 10^{47} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-2}$$

$$|\mu_{22}| = 7.04 \times 10^{47} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-2} \quad (6-2-20)$$

$$|\mu_{23}| = 13.86 \times 10^{47} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-2}$$

を得る。

非調和定数の $\mu$ 、 $\mu$ とは、電子座標 $x$ が格子定数 $a$  ( $\approx N^{-\frac{1}{3}}$ ) の大きさのとき、線形と非線形のカガ等しくなるという一般的仮定<sup>4), 14)</sup>から、大きさの程度を見積ることができる。すなわち、

$$\nu \cong \omega_0^2 N^{\frac{1}{3}} \quad (6-2-21)$$

$$\mu \cong \omega_0^2 N^{\frac{2}{3}} \quad (6-2-22)$$

となる。ここで一般的 $\nu$ 、 $\mu$ のオーダーと、 $\text{NaN}_2$ のそれと比較するために、 $\omega_0 = 2\pi \times 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ ,  $N = 10^{23} \text{ cm}^{-3}$  を上式へ代入してみると、

$\nu \cong 4 \times 10^{39} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^{-2}$ ,  $\mu \cong 8.5 \times 10^{46} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-2}$  を得て、 $\text{NaN}_2$ の $\mu$ は、普通の値よりが割大きいことがわかる。

$d_{22}$  は  $\text{NaN}_2$  の場合、自発分極が発生する  $b$  軸に、基本波とSH波が偏光しているので、その温度依存性はとくに興味深い、室温から上で、

温度上昇とともに自発分極が減少するよりも、さらに急激に減少する。 $\mu$ は本来、電子軌道関数の3次のモーメントで表わされる量なので、温度にはあまり依存しない量と考えられるから、ほんらかの原因で、 $d_{22}$ に $P_3$ の3次項がつけ加わると考えられる。 $U_{anh}$ を $\chi^4$ の項までにとめる場合は、まず、 $\chi^\omega$ の $P_3$ 依存性から3次項が導かれる。常誘電相の線形感受率を使って、 $d_{22}$ を $P_3$ の3次まで考慮すると、

$$d_{22} = -\left(\frac{1}{Ne}\right)_b^2 \cdot \left(\frac{1}{\omega_0}\right)_b^2 \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial P_3} \mu_{22}(\chi P_3) \right\} \\ \times \left\{ 1 - \left(\frac{m}{Ne^2}\right)_b (\chi_b(2\omega) + 2\chi_b(\omega)) (6\mu_{22}) \left(\frac{e}{m\omega_0^2}\right)_b^2 (\chi_{22} P_3)^2 \right\}. \quad (6-2-23)$$

となる。才2項は  $1.4 \times 10^{-4}$  程度であるから1に較べて無視できるので、強誘電相で屈折率が自発分極の存在によって変化するため、 $d_{22}$ に $P_3$ の3次項が加わる効果は非常に小さい。才6.2表の $U_{anh}$ を $\chi^6$ の項まで取れば、 $d_{22}$ に $P_3$ の3次に比例する項が現われるから、 $d_{22}$ に対しては、ポテンシャルの6次項が必要となる<sup>58)</sup>ことが理解される。これは、Nakamura<sup>58)</sup>の現象論からも予想されていたものである。

1次転移をする $\text{NaNbO}_3$ の強誘電性は、静的分極 $P$ を用いて、強誘電軸方向のエネルギー関数を、 $U = \frac{1}{2}AP^2 + \frac{1}{4}BP^4 + \frac{1}{6}CP^6$ と展開して議論されるが、電子分極に対してもエネルギー関数として6次項まで必要なことが、やはり1次転移の特徴によると解釈できる。しかし、同じ1次転移をする $\text{BaTiO}_3$ の場合、電子座標に対して6次項は必要としないから、光学領域の非線形性は静的なその単なる拡張ではない。

従来、強誘電体の光学非線形性を研究するのに行われている、自発複屈折効果、線形電気光学効果は、いずれも線形感受率の共鳴分母 $D_f(\omega)$ の自発分極による変化により導かれるものであるから、 $\epsilon_0$ が大きな物質では、その効果は非常に小さいもので、あまり有効な手段とはならなことがわかった。

### 第3節 $\text{NaNNO}_2$ における非線形分極の局所場効果と微視的非線形分極に関する考察

$\text{NaNNO}_2$ のように、微視的非線形分極が  $\text{NO}_2^-$ 基にある場合、単位胞の格子点上の  $\text{NO}_2^-$ 基は、局所場  $E^l$  を受けて、微視的非線形分極  $P_i^{NL} = \beta_{ijk} E_j^l E_k^l$  を作る。ここで  $\beta_{ijk}$  は  $\text{NO}_2^-$ 基の非線形分極率である。また双極子相互作用の結果結晶全体として巨視的な非線形分極源  $P_i^{NLS}$  を生み出す。双極子相互作用による局所場の補正は、結晶系や、単位胞の取り方で非常に異方性があるから、実験で観測される非線形感受率と、格子点上の非線形分極率の間の関係を知ることが重要である。この形式的な議論は、Armstrongら<sup>24)</sup> によって行われているが、実際に定量的に検討された例はないので、本節で  $\text{NaNNO}_2$ の場合についてそれを行う。これを行うにあたっては、Lorentz 因子と、 $\text{Na}^+$ と  $\text{NO}_2^-$ の線形分極率の異方性がすべて知られていなければならないが、すでに Kinaseら<sup>59)</sup> や Hirotsuら<sup>42)</sup> によって計算されているので、それを用いることにし、形式的な議論を補編に示して、結果について考察する。

$\text{NaNNO}_2$ は斜方晶系に属し、その単位胞の格子定数は  $a = 3.560 \text{ \AA}$ 、 $b = 5.563 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.384 \text{ \AA}$  である。結晶格子は  $\text{Na}^+$ の副格子と  $\text{NO}_2^-$ の副格子に分けて考えられ、それぞれは斜方体心格子を作っている。かつ、両副格子は  $b$ 軸方向に半格子定数だけずれている。 $\text{Na}^+$ を  $P_1$ の双極子で、 $\text{NO}_2^-$ を  $P_2$ の双極子でおきかえて考えることにすると、 $\text{Na}^+$ に作用する局所場  $E_1^l$  と、 $\text{NO}_2^-$ に作用する局所場  $E_2^l$  は、外部場を  $E$  として

$$\left. \begin{aligned} E_1^l &= E + \gamma_{11} P_1 + \gamma_{12} P_2 \\ E_2^l &= E + \gamma_{21} P_1 + \gamma_{22} P_2 \end{aligned} \right\} \quad (6-3-1)$$

で表現され、 $\gamma$  はイオン間の Lorentz 因子のマトリックス要素である。計算された  $\gamma$  の値と、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NO}_2^-$ の線形分極率を第6.3表に示す。

補編から明らかのように、



## 表 3 · 6

NaNO<sub>2</sub>におけるLorentz因子と分極率

$$r_{11}^a = r_{22}^a = 11.33 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

$$r_{11}^b = r_{22}^b = 6.216 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

$$r_{11}^c = r_{22}^c = 6.025 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

$$r_{12}^a = r_{21}^a = 0.3954 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

$$r_{12}^b = r_{21}^b = 15.00 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

$$r_{12}^c = r_{21}^c = 8.175 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{Na}^+ \text{ の電子分極率 } 0.408 \text{ \AA}^3$$

$$\text{NO}_2^- \text{ の電子分極率 } d_2^a = 2.240 \text{ \AA}^3$$

$$d_2^b = 2.716 \text{ \AA}^3$$

$$d_2^c = 4.610 \text{ \AA}^3$$

By W. Kinase et al. 59)

$$\left. \begin{aligned} a &= 1 - \alpha_1^a r_{11}^a, \quad b = -\alpha_1^a r_{12}^a, \quad c = 1 - \alpha_1^b r_{11}^b, \quad d = -\alpha_1^b r_{12}^b \\ e &= 1 - \alpha_1^c r_{11}^c, \quad f = -\alpha_1^c r_{12}^c, \quad g = -\alpha_2^a r_{12}^a, \quad h = 1 - \alpha_2^a r_{11}^a \\ i &= -\alpha_2^b r_{12}^b, \quad j = 1 - \alpha_2^b r_{11}^b, \quad k = -\alpha_2^c r_{12}^c, \quad l = 1 - \alpha_2^c r_{11}^c \end{aligned} \right\} (6-3-2)$$

とすれば、局所場の dyad は、外部場の dyad との間に、

$$\begin{aligned} (E_1^{al})^2 &= \left( \frac{h-g}{ah-bg} \right)^2 (E^a)^2, \\ (E_1^{bl})^2 &= \left( \frac{j-i}{cj-di} \right)^2 (E^b)^2, \\ (E_1^{cl})^2 &= \left( \frac{l-k}{el-fk} \right)^2 (E^c)^2, \end{aligned} \quad (6-3-3)$$

$$\begin{aligned} (2E_1^{bl} E_1^{cl}) &= \left( \frac{j-i}{cj-di} \right) \left( \frac{l-k}{el-fk} \right) (2E^b E^c), \\ (2E_1^{cl} E_1^{al}) &= \left( \frac{l-k}{el-fk} \right) \left( \frac{h-g}{ah-bg} \right) (2E^c E^a), \\ (2E_1^{al} E_1^{bl}) &= \left( \frac{h-g}{ah-bg} \right) \left( \frac{j-i}{cj-di} \right) (2E^a E^b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (E_2^{al})^2 &= \left( \frac{a-b}{ah-bg} \right)^2 (E^a)^2, \\ (E_2^{bl})^2 &= \left( \frac{c-d}{cj-di} \right)^2 (E^b)^2, \\ (E_2^{cl})^2 &= \left( \frac{e-f}{el-fk} \right)^2 (E^c)^2, \end{aligned} \quad (6-3-4)$$

$$\begin{aligned} (2E_2^{bl} E_2^{cl}) &= \left( \frac{c-d}{cj-di} \right) \left( \frac{e-f}{el-fk} \right) (2E^b E^c), \\ (2E_2^{cl} E_2^{al}) &= \left( \frac{e-f}{el-fk} \right) \left( \frac{a-b}{ah-bg} \right) (2E^c E^a), \\ (2E_2^{al} E_2^{bl}) &= \left( \frac{a-b}{ah-bg} \right) \left( \frac{c-d}{cj-di} \right) (2E^a E^b) \end{aligned}$$

の関係がある。ここで添字  $a, b, c$  は結晶軸の方向を意味する。

格子点の微視的非線形分極と、単位体積当りの巨視的非線形分極の間には、単位体積中の単位胞の数を  $N$  とし、単位胞内には  $\text{NaNO}_2$  の二個の分子があることから、

$$\begin{aligned}
 \frac{P_1^{a\text{NLS}}}{2N} &= \frac{h}{ah-bg} P_1^{a\text{NL}} + \frac{-b}{ah-bg} P_2^{a\text{NL}}, \\
 \frac{P_1^{b\text{NLS}}}{2N} &= \frac{j}{cj-di} P_1^{b\text{NL}} + \frac{-d}{cj-di} P_2^{b\text{NL}}, \\
 \frac{P_1^{c\text{NLS}}}{2N} &= \frac{l}{el-fr} P_1^{c\text{NL}} + \frac{-f}{el-fr} P_2^{c\text{NL}}, \\
 \frac{P_2^{a\text{NLS}}}{2N} &= \frac{-g}{ah-bg} P_1^{a\text{NL}} + \frac{a}{ah-bg} P_2^{a\text{NL}}, \\
 \frac{P_2^{b\text{NLS}}}{2N} &= \frac{-i}{cj-di} P_1^{b\text{NL}} + \frac{c}{cj-di} P_2^{b\text{NL}}, \\
 \frac{P_2^{c\text{NLS}}}{2N} &= \frac{-r}{el-fr} P_1^{c\text{NL}} + \frac{e}{el-fr} P_2^{c\text{NL}}.
 \end{aligned} \tag{6-3-5}$$

の関係がある。

第1章第1節に述べたように、 $\text{NaNO}_2$  の非線形分極の起源は、まずは  $\text{NO}_2^-$  基だけであると仮定するのは妥当であるから、 $P_1^{a\text{NL}} = P_1^{b\text{NL}} = P_1^{c\text{NL}} = 0$  となる。一方、我々が観測する非線形分極源は  $P^{a\text{NLS}} = P_1^{a\text{NLS}} + P_2^{a\text{NLS}}$ 、 $P^{b\text{NLS}} = P_1^{b\text{NLS}} + P_2^{b\text{NLS}}$ 、 $P^{c\text{NLS}} = P_1^{c\text{NLS}} + P_2^{c\text{NLS}}$  である。これから明らかのように、 $\text{Na}^+$  の格子点からの寄与が、 $\text{Na}^+$  自身の非線形分極率を無視しているにもかかわらず存在するのは、物理的には、 $\text{NO}_2^-$  基の格子点で誘起される非線形分極が、 $\text{Na}^+$  の線形分極率を仲介して、 $\text{Na}^+$  の格子点上にも非線形分極を誘起するからである。

$\text{NaNO}_2$  の非線形感受率テンソル成分  $d_{16}$ ,  $d_{21}$ ,  $d_{22}$ ,  $d_{23}$ ,  $d_{34}$  について格子点からの寄与をすべて計算すると、式(6-3-4), (6-3-5)から、

$$\begin{aligned}
 d_{16} = & 2N \left[ \left\{ \left( \frac{-b}{ah-bg} \right)^{2\omega} \cdot \left( \frac{a-b}{ah-bg} \right)^{\omega} \cdot \left( \frac{c-d}{cj-di} \right)^{\omega} \right\}_1 \beta_{16} (\text{NO}_2^-) \right. \\
 & \left. + \left\{ \left( \frac{a}{ah-bg} \right)^{2\omega} \cdot \left( \frac{a-b}{ah-bg} \right)^{\omega} \cdot \left( \frac{c-d}{cj-di} \right)^{\omega} \right\}_2 \beta_{16} (\text{NO}_2^-) \right] \\
 d_{21} = & 2N \left[ \left\{ \left( \frac{-d}{cj-di} \right)^{2\omega} \cdot \left( \frac{a-b}{ah-bg} \right)^{\omega} \cdot \left( \frac{a-b}{ah-bg} \right)^{\omega} \right\}_1 \beta_{21} (\text{NO}_2^-) \right. \\
 & \left. + \left\{ \left( \frac{c}{cj-di} \right)^{2\omega} \cdot \left( \frac{a-b}{ah-bg} \right)^{\omega} \cdot \left( \frac{a-b}{ah-bg} \right)^{\omega} \right\}_2 \beta_{21} (\text{NO}_2^-) \right]
 \end{aligned} \tag{6-3-6}$$

$$\begin{aligned}
 d_{22} = & 2N \left[ \left\{ \left( \frac{-d}{cj-di} \right)^{2\omega} \cdot \left( \frac{c-d}{cj-di} \right)^{\omega} \cdot \left( \frac{c-d}{cj-di} \right)^{\omega} \right\}_1 \beta_{22} (\text{NO}_2^-) \right. \\
 & \left. + \left\{ \left( \frac{c}{cj-di} \right)^{2\omega} \cdot \left( \frac{c-d}{cj-di} \right)^{\omega} \cdot \left( \frac{c-d}{cj-di} \right)^{\omega} \right\}_2 \beta_{22} (\text{NO}_2^-) \right], \tag{6-3-7}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d_{23} = & 2N \left[ \left\{ \left( \frac{-d}{cj-di} \right)^{2\omega} \cdot \left( \frac{e-f}{el-fk} \right)^{\omega} \cdot \left( \frac{e-f}{el-fk} \right)^{\omega} \right\}_1 \beta_{23} (\text{NO}_2^-) \right. \\
 & \left. + \left\{ \left( \frac{c}{cj-di} \right)^{2\omega} \cdot \left( \frac{e-f}{el-fk} \right)^{\omega} \cdot \left( \frac{e-f}{el-fk} \right)^{\omega} \right\}_2 \beta_{23} (\text{NO}_2^-) \right], \\
 d_{34} = & 2N \left[ \left\{ \left( \frac{-f}{el-fk} \right)^{2\omega} \cdot \left( \frac{c-d}{cj-di} \right)^{\omega} \cdot \left( \frac{e-f}{el-fk} \right)^{\omega} \right\}_1 \beta_{34} (\text{NO}_2^-) \right. \\
 & \left. + \left\{ \left( \frac{e}{el-fk} \right)^{2\omega} \cdot \left( \frac{c-d}{cj-di} \right)^{\omega} \cdot \left( \frac{e-f}{el-fk} \right)^{\omega} \right\}_2 \beta_{34} (\text{NO}_2^-) \right]
 \end{aligned} \tag{6-3-8}$$

となる。ここで  $\beta_{i,l}$  は  $\text{NO}_2^-$  の非線形分極率であり、 $d_{i,l}$  は巨視的な我々が観測する非線形感受率である。 $\{ \quad \}_1, \{ \quad \}_2$  の表示は、それぞれ  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  の各格子点からの寄与であることを示している。ここで実際に数値を代入してみる。線形分極率は厳密には分散があるため  $\alpha^{\omega}$  と  $\alpha^{2\omega}$  では異なるが、分散は無視できるので  $\alpha^{\omega} = \alpha^{2\omega}$  として表 6.3 表の値を用いると、式 (6-3-5), (6-3-7), (6-3-8) より,

$$d_{16} = 2N \{ (0.0040)_1 \beta_{16}(\text{NO}_2^-) + (2.3733)_2 \beta_{16}(\text{NO}_2^-) \} \quad (6-3-9)$$

$$d_{21} = 2N \{ (0.1404)_1 \beta_{21}(\text{NO}_2^-) + (2.2369)_2 \beta_{21}(\text{NO}_2^-) \}$$

$$d_{22} = 2N \{ (0.1356)_1 \beta_{22}(\text{NO}_2^-) + (2.1603)_2 \beta_{22}(\text{NO}_2^-) \} \quad (6-3-10)$$

$$d_{23} = 2N \{ (0.1656)_1 \beta_{23}(\text{NO}_2^-) + (2.6383)_2 \beta_{23}(\text{NO}_2^-) \} \quad (6-3-11)$$

$$d_{34} = 2N \{ (0.0926)_1 \beta_{34}(\text{NO}_2^-) + (2.7113)_2 \beta_{34}(\text{NO}_2^-) \}$$

が得られる。これから、 $\text{NO}_2^-$ 基の非線形分極が $\text{Na}^+$ を分極させて結晶全体の非線形分極へ寄与する量はかなり小さいことがわかる。

微視的テンソル  $\beta_{ijl}$  が Kleinman の対称性を満足しても、結晶中の双極子相互作用の異方性の結果  $d_{ijl}$  において満足されるか否かは本質的な問題である。式(6-3-9), (6-3-10), (6-3-11)の各格子点の寄与を加えると、

$$d_{16} = 2N \times 2.3773 \beta_{16}(\text{NO}_2^-), \quad d_{21} = 2N \times 2.3773 \beta_{21}(\text{NO}_2^-)$$

$$d_{22} = 2N \times 2.2959 \beta_{22}(\text{NO}_2^-) \quad (6-3-12)$$

$$d_{23} = 2N \times 2.8039 \beta_{23}(\text{NO}_2^-), \quad d_{34} = 2N \times 2.8039 \beta_{34}(\text{NO}_2^-)$$

となるから、 $\beta_{16} = \beta_{21}$ ,  $\beta_{23} = \beta_{34}$  なら、双極子相互作用の異方性を考慮しても巨視的テンソルの間に Kleinman の対称性が成立することが導かれる。また補正係数は線形分極率に分散がない場合、式(6-3-6), (6-3-8)から、厳密に等しくなることが導かれ、式(6-3-12)の一致が偶然であるわけではない。以上の計算から、 $d_{23} = d_{34}$  は他の成分に比べ、双極子相互作用の補正が多少大きい。しかも実測されたそれも他に比べ大きいから、 $\text{NO}_2^-$ 基自身の  $\beta_{23} = \beta_{34}$  が本質的に大きいか、あるいは、相互作用の結果大きくなったのか否かは、非常に重要であり興味ある点である。しかし、実測された  $d_{ijl}$  のオーダーと補正係数を比較しても、やはり、 $\text{NO}_2^-$ 基自身の  $\beta_{23} = \beta_{34}$  が最大で、つぎに、 $\beta_{22}$ ,  $\beta_{21} = \beta_{16}$  の順に小さくなっているという事実が確定した。

\*  $|d_{34}| = |d_{23}| = 10.7 \times 10^{-9} \text{ esu}$ ,  
 $|d_{21}| = |d_{16}| = 0.63 \times 10^{-9} \text{ esu}$ ,  
 $|d_{22}| = 1.14 \times 10^{-9} \text{ esu}$ .

#### 第4節 $\text{NaNO}_2$ における光学的性質の電子構造による考察

$\text{NaNO}_2$ の電子構造を実験的に決定する研究は、かなり以前から紫外(Ultra Violet 略してUVとする)吸収<sup>60)</sup>で行われており、主にアニオンの $\text{NO}_2^-$ 基内の光学遷移に関するものであった。ごく最近、真空紫外(Vacuum Ultra Violet 略してVUV)領域での吸収が測定され<sup>61)</sup>、 $\text{NO}_2^-$ 基のみならず、カチオンの $\text{Na}^+$ との関連もかなり明らかになって来ている。理論的研究は、 $\text{AB}_2$ 型分子の分子軌道論の一環として、 $\text{NO}_2^-$ 基の電子準位に関する多くの計算がある<sup>62, 63, 64)</sup>。しかし $\text{NaNO}_2$ 自体の研究は未だなされてない。

Yamashita<sup>61)</sup>は、 $\text{LiF}$ およびコロジオン基板上に $\text{NaNO}_2$ を蒸着した場合のVUV領域の光吸収を測定している。偏光特性についての詳細はこの実験からは決定できないが、群論によってその帰属を決定することができる。 $\text{NaNO}_2$ と $\text{NO}_2^-$ 基の点群 $C_{2v}$ に対する指標と、 $\text{NO}_2^-$ 基の分子座標の取り方を第6.2回に示す。VUV領域の彼らのデータを第6.3回に引用し、McEwen<sup>62)</sup>の計算をもとにして、彼らが帰属を決定した光学遷移の分子軌道エネルギーに対する模図を第6.4回に示す。これらの結果をまとめると、光学遷移は、UV領域の3.5 eVと4.2 eVに、それぞれ、 $\text{NO}_2^-$ 基内準位の $a_1^* \rightarrow b_2^*$  ( $'A_1 \rightarrow 'B_2$ )と、 $b_1 \rightarrow b_2^*$  ( $'A_1 \rightarrow 'A_2$ )の遷移がある。VUV領域では、 $S_1, S_2, S_3$ の三つの吸収帯が存在し、これらはUV領域に較べて $10^3$ も吸収が強い。 $S_1$ 帯は6.1 eVに中心を持ち、 $\text{NO}_2^-$ 基内の $a_2 \rightarrow b_2^*$  ( $'A_1 \rightarrow 'B_1$ )遷移で、遷移エネルギーに温度依存性がほとんどなく、カチオンが $\text{Na}^+$ から $\text{K}^+$ に替っても変化がない。室温では $\text{NO}_2^-$ 基の分子内振動の微細構造が明瞭になる。 $S_2$ 帯は、9.6 eVに中心を持つが、中心エネルギーが、カチオンの交換や、温度によって変化する<sup>\*\*</sup>ことから、 $S_2$ 帯は、 $\text{NO}_2^-$ 基の電子準位 $a_1^*, b_1$ から $\text{Na}^+$ の準位への電荷移動遷移であると解釈された。 $S_3$ 帯も前者と同様で、 $\text{NO}_2^-$ 基の準位 $a_2$ から $\text{Na}^+$ の準位への電荷移動遷移であることが確定された。

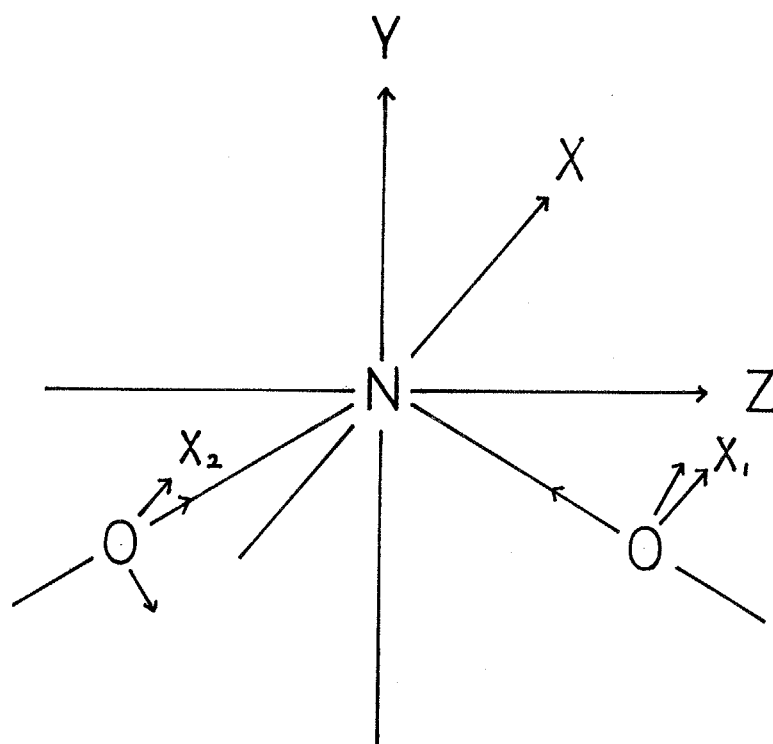
これらの事実から一般的に、アルカリ金属の亜硝酸塩中の $\text{NO}_2^-$ 基は、屈曲構造を持っていて、基底状態の電子構造は温度変化や、カチオンが替っ

\* UV帯の吸収係数のオーダーは $10^2 \text{ cm}^{-1}$ である。

\*\* 温度が低下するにつれて、 $S_2$ 帯は高エネルギー側へ変位する。

$C_{2v}$  に対する指標

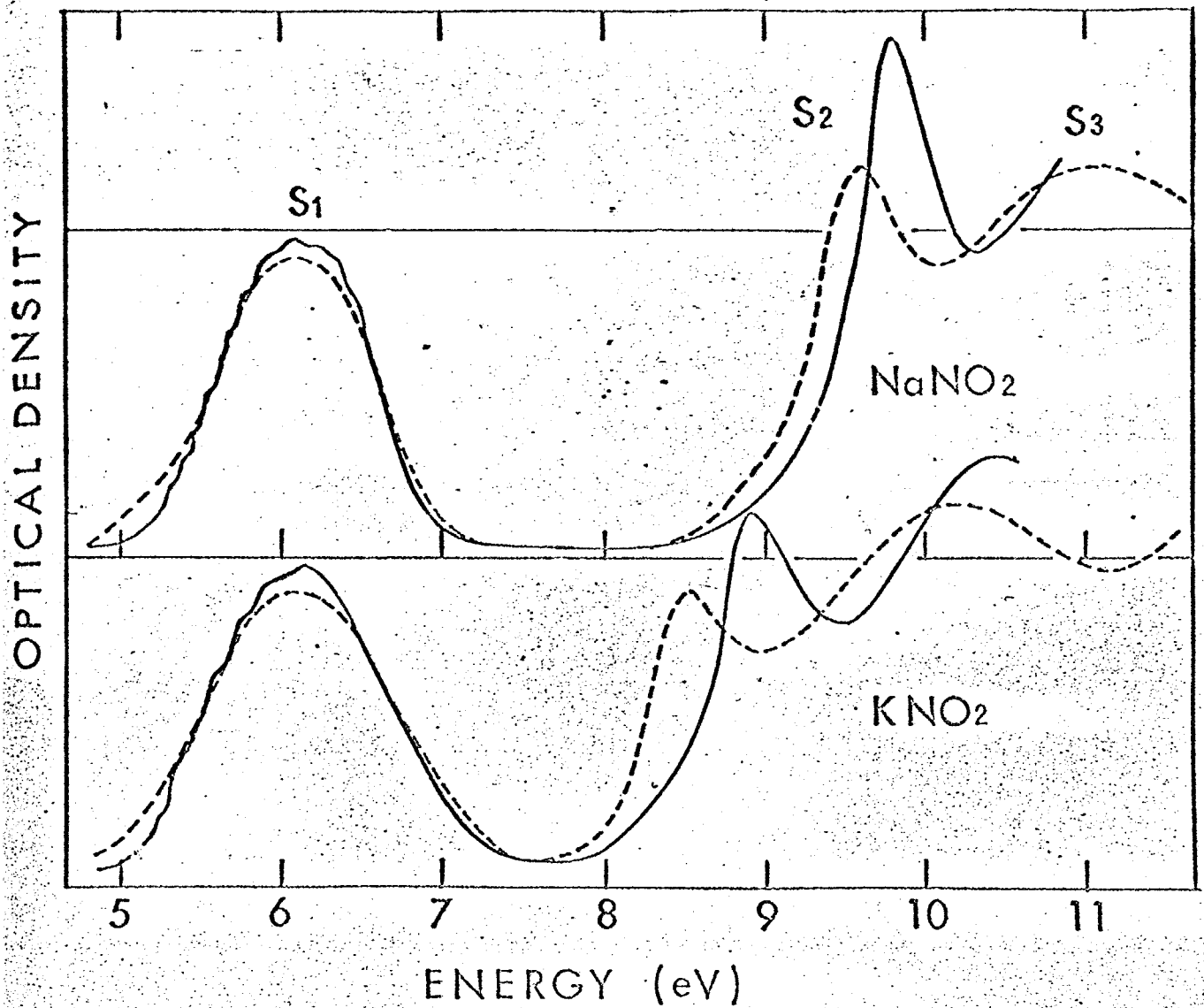
	E	$C_2(Y)$	$\sigma_v(XY)$	$\sigma_v(YZ)$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	-1	1
$B_2$	1	-1	1	-1



$NO_2$  基の座標軸.

※ 6・2 図

$C_{2v}$  に対する指標と分子座標.



※6.3回  $\text{NaNO}_2$  および  $\text{KNO}_2$  のVUV光吸収スペクトル

点線は室温で測定され、実線は液体窒素温度で測定されている。  
 (after H. Yamashita et al.<sup>61</sup>)



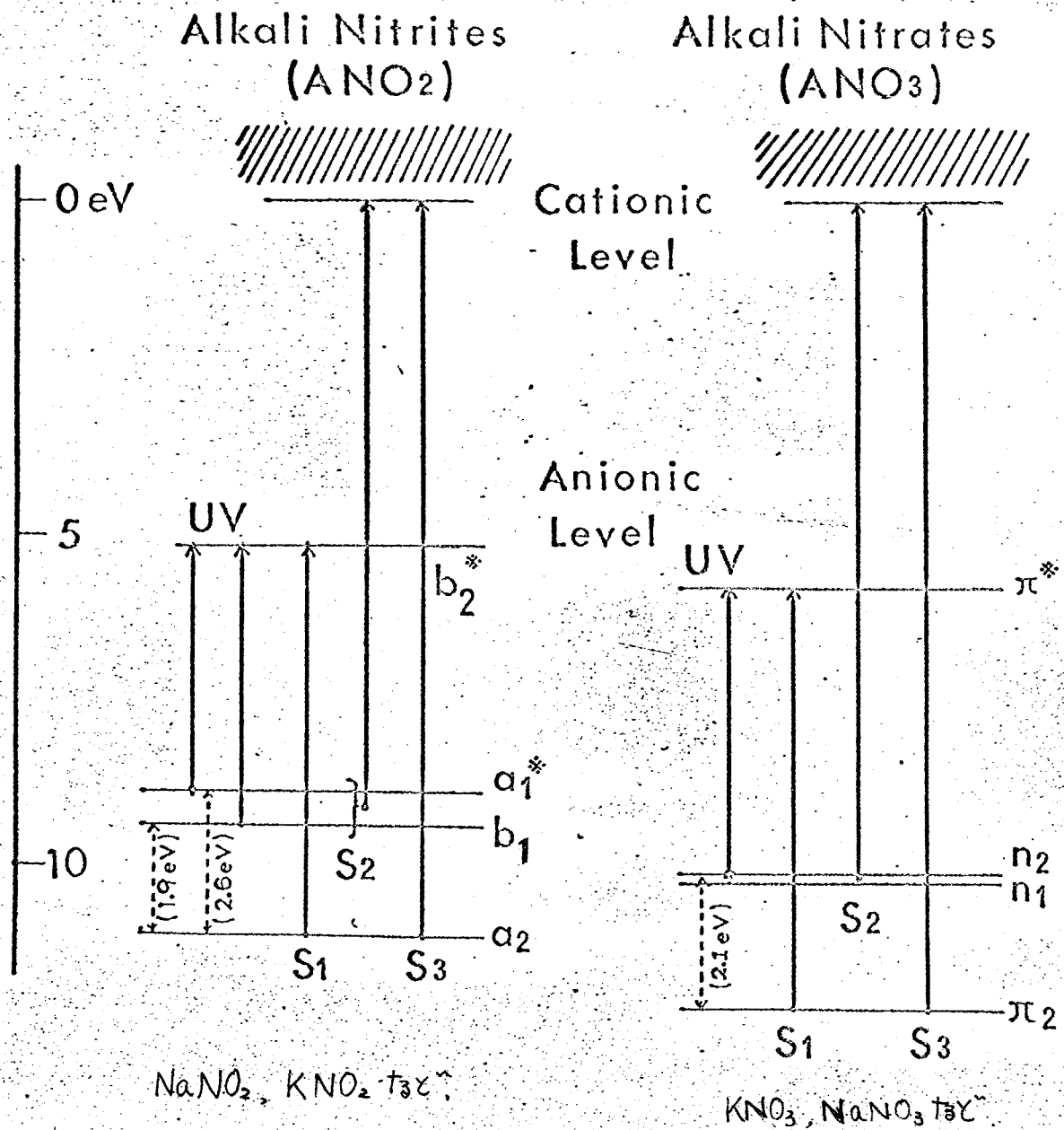


図6.4 図 アルカリ金属の亜硝酸塩と硝酸塩における、エネルギー・ダイアグラムと、UV, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> 吸収帯に対応する光学遷移ダイアグラム。  
 NO<sub>2</sub> 基の基底状態は  $\alpha_1^*$  まで占有されている。  
 (after H. Yamashita et al.<sup>61</sup>)

てもあまり乱されず,  $\text{NO}_2$  基を永久双極子を持つ剛体と考えてよいことを支持している。しかし  $S_2$ ,  $S_3$  帯に関与する電子が問題となる過程では, カチオンの影響により,  $\text{NO}_2$  基を単なる剛体イオンと考えることは許されない。すなわち,  $\text{NaNO}_2$  の場合,  $\text{Na}^+$  と  $\text{NO}_2^-$  のイオン性だけでなく, これらの間の共有結合性が議論されなければならぬ。つきに,  $\text{NaNO}_2$  の線形, 非線形感受率の異方性を, 上に述べた吸収スペクトルを背景にして考察する。

入射光の周波数が, 物質の吸収端より十分小さければ, 物質の電子分極率は静的極限 ( $\omega \rightarrow 0$ ) で近似できる。二次の摂動論から, 線形感受率  $\chi_{ii}$  は

$$\chi_{ii} \propto \sum_n' \frac{\langle g | e r_i | n \rangle \langle n | e r_i | g \rangle}{(E_n - E_g)}$$

で表現される。ここで  $\sum_n'$  は  $n \neq g$  だけについての和を取る,  $g$  は基底状態,  $n$  は励起状態である。

$\text{NaNO}_2$  の  $a$  軸について着目すると,  $\text{NO}_2$  の基底状態は  $A_1$  であるから, 最低励起エネルギーの  $a$  偏光の許容遷移は,  $a_1^* \rightarrow b_2^*$  で,  $E_n - E_g = 3.5 \text{ eV}$  である。一方表 6.1 表から, 実測された  $a$  軸の平均遷移エネルギーは  $\bar{\epsilon}_a = 11.04 \text{ eV}$  であるから,  $a_1^* \rightarrow b_2^*$  遷移よりも遷移モーメントが  $10^3$  も大きい  $S_2$  帯から上の電荷移動の許容遷移からの寄与が大きいことがわかる。 $a$  軸の  $\chi_a (= \chi_{11})$  は,  $\text{NaNO}_2$  の吸収端を担う  $a_1^* \rightarrow b_2^*$  の遷移マトリックスを含んでいるにもかかわらず, 実際には最小であることの原因がここにある。

$b$  軸において,  $b$  偏光の純粋な電子許容遷移は  $\text{NO}_2$  基内遷移として存在しないが, 格子振動と結合して許容遷移となったものが UV 領域で観測されている。しかし, その強度は純電子許容遷移に比べて普通小さいので問題にならない。したがって,  $b$  軸の  $\chi_b (= \chi_{22})$  に寄与する遷移は本質的に, VUV 領域にある  $\text{NO}_2$  から  $\text{Na}^+$  の電荷移動遷移が支配していると思われる。実測された平均遷移エネルギーが  $\bar{\epsilon}_b = 11.79 \text{ eV}$  で, 他に較べ最大であることから上の考察を支持している。 $b$  偏光の遷移モーメントは  $A_1$  であるから,  $\text{NO}_2$  の基底状態の電子準位のすべてから,  $\text{Na}^+$  への遷移が可能であるが, エネ

ルギー的に見て  $a_1^*$  準位からのものが、 $\chi_b$  への寄与が大きいと思われる。事実、 $a_1^*$  は、 $\text{NO}_2$  内で結合電子が窒素原子に局在している軌道であり、これが最近接の  $\text{Na}^+$  と共有結合を作っていることが知られている<sup>(65)</sup>。

C軸においては、UV領域の遷移は格子振動と結合して許容となったものであるため、 $\chi_c (= \chi_{33})$  への寄与は問題にならない。VUV領域では、 $S_1$  帯の  $E_n - E_g = 6.1 \text{ eV}$  の  $\text{NO}_2$  内の  $a_2 \rightarrow b_2^*$  遷移がC偏光を持つ純電子許容遷移であるため、この  $\chi_c$  への寄与は支配的であることが認められる。当然、C偏光の遷移においても電荷移動形のものも存在するけれど、実測された平均遷移エネルギーが  $E^c = 8.32 \text{ eV}$  であることから、上の考察は確定的なものである。これより、 $\text{NaNO}_2$  の線形感受率のうち  $\chi_c$  が最大であることが理解できる。

非線形感受率  $\chi_{ijk}$  は、三次の摂動論から

$$\chi_{ijk} \propto \sum_{n, n'} \frac{\langle g | e | i | n \rangle \langle n | e | j | n' \rangle \langle n' | e | k | g \rangle}{(E_n - E_g)(E_{n'} - E_g)}$$

で表現される。ここで  $\Sigma$  は  $E_n \neq E_g, E_{n'} \neq E_g$  に対して総和を取るものとする。双極子マトリックスは、線形感受率の場合と同様であるから、大局的には、遷移エネルギーが小さく、遷移モーメントが大きい要素を持つテンソルが大きいわけて、結局、線形感受率の大きい軸方向を含むテンソルが大きくなる。 $\text{NaNO}_2$  の場合、 $\chi_{33}$  が最大であるから、 $\chi_{ijk}$  は、 $i, j, k$  の内の3つの添字を持つものが最大であることが予想される。したがって、我々が得た実験結果の、 $d_{23} = d_{34}$  ( $\chi_{223} = \chi_{312}$ ) が最大となることが支持される。

これまでの議論をまとめると、 $\text{NaNO}_2$  の線形、非線形感受率の異方性は、 $S_1$  帯の吸収に寄与する  $\text{NO}_2$  基内での  $a_2 \rightarrow b_2^*$  遷移に起因することがわかる。 $a_2$  は、 $o-N-O$  の面に垂直な方向、すなわち、結晶のC軸方向を向いた、両酸素原子に局在し、窒素原子と結合した1、酸素原子の反結合不対π電子の軌道であり、 $b_2^*$  は、やはりC方向にのびた  $\text{NO}_2$  の反結合π電子軌道で、 $\text{NO}_2$  基内の第1励起準位である。したがって、この不対π電子の存在が、C

軸の電子分極を大きくするので、 $\text{NO}_2$ を異方性剛体イオンと考えてよい根拠となっている。また自発分極の発生するb軸では、 $\text{Na}^+$ と $\text{NO}_2$ の共有結合性が潜在的にあるため、相転移の起源を電子論的に追求するには、共有性とイオン性に対する、さらに定量的な研究が必要であることが伺われる。たとえば、ほとんど同じ吸収スペクトルを与える $\text{KNO}_2$ において、強誘電性が誘起されない原因を上立場で追求すれば、何か新しい手がかりが掴まると思われる。

### 第5節 $\text{NaNO}_2$ の $\text{NO}_2$ 基の分極率の温度依存性に関する一考察

一般的に言って、 $\text{Na}^+$ の電子分極率は等方的で小さいから、 $\text{NaNO}_2$ の屈折率の温度依存性や異方性は、 $\text{NO}_2$ 基の運動と格子歪みに依存すると考えられる。Hirston<sup>66)</sup>は、このような立場から $\text{Na}^+$ の分極率の温度変化を無視し、熱膨張によるLorentz因子の温度変化を補正して、測定した屈折率から見かけの $\text{NO}_2$ 基の電子分極率の温度依存性を計算した。それは第6.5図の実線で示されているものである。我々は $\text{NO}_2$ 基を孤立したアニオンと考えることが、どれだけ妥当であるかを検討するために、つぎのような問題設定で計算を行った。つまり、 $\text{NO}_2$ 基内の結合は温度で乱されるほどエネルギーが低くなるので、 $\text{NO}_2$ 基自体の分極率に温度依存性はないとする。 $\text{NO}_2$ 基はその格子点上でtorsional運動を行うから、温度の上昇によるその運動の振幅の増大が、Hirstonの与えた $\text{NO}_2$ 基の分極率の温度依存性を導くはつてある。

torsional運動の結晶軸 $a, b, c$ の回りの微小回転角を $\theta_a, \theta_b, \theta_c$ とし、 $\text{NO}_2$ 基が絶対零度でもその分子軸の各方向における分極率を $\alpha_{aa}^0, \alpha_{bb}^0, \alpha_{cc}^0$ とすれば、有限の温度での結晶軸に対する $\text{NO}_2$ 基の分極率 $\alpha_{aa}, \alpha_{bb}, \alpha_{cc}$ は

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{aa} &= (1 - \langle \theta_b^2 \rangle - \langle \theta_c^2 \rangle) \alpha_{aa}^0 + \langle \theta_c^2 \rangle \alpha_{bb}^0 + \langle \theta_b^2 \rangle \alpha_{cc}^0 \\ \alpha_{bb} &= \langle \theta_c^2 \rangle \alpha_{aa}^0 + (1 - \langle \theta_a^2 \rangle - \langle \theta_c^2 \rangle) \alpha_{bb}^0 + \langle \theta_a^2 \rangle \alpha_{cc}^0 \\ \alpha_{cc} &= \langle \theta_b^2 \rangle \alpha_{aa}^0 + \langle \theta_a^2 \rangle \alpha_{bb}^0 + (1 - \langle \theta_a^2 \rangle - \langle \theta_b^2 \rangle) \alpha_{cc}^0 \end{aligned} \right\} (6-5-1)$$

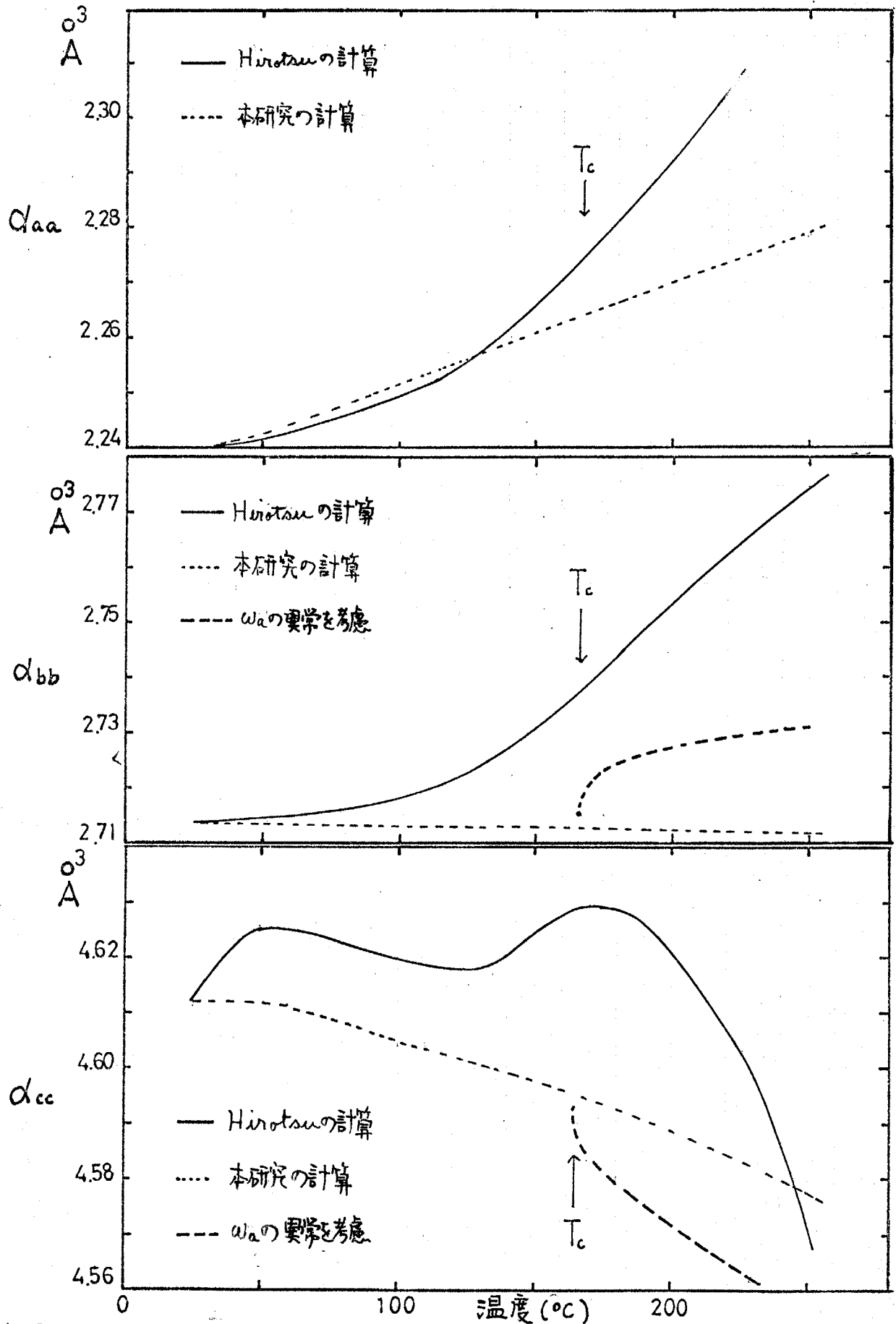


図 6.5 表  $\text{NO}_2$  基の見かけの電子分極率の温度依存性の計算結果

で与えられる, ここで  $\langle \theta_a^2 \rangle$  は振幅の二乗に対する温度平均を表わしている。  
torsional 運動は, 独立な量子力学的振動子で近似することが許されると仮定すれば,  $\langle \theta_a^2 \rangle$  …… は,

$$I_a \omega_a^2 \langle \theta_a^2 \rangle = \hbar \omega_a \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_a}{kT}\right) - 1} \right), \quad (6-5-2)$$

……

で与えられる。ここで torsional 運動の各軸方向での周波数を  $\omega_a, \omega_b, \omega_c$  とすれば,  $\omega_a$  は  $B_1$ -mode の回転振動のものであり,  $\omega_b$  は  $A_2$ -mode,  $\omega_c$  は  $B_2$ -mode である。  $I_a, I_b, I_c$  は, 各軸の回りの慣性モーメントである。  $T$  は絶対温度を表わす。

torsional 運動の周波数は, 遠赤外<sup>(67)</sup> や, ラマン散乱<sup>(68)</sup> のスペクトルから決定されており,  $\omega_a, \omega_b, \omega_c$  に対して, それぞれ  $153 \text{ cm}^{-1}, 119 \text{ cm}^{-1}, 220 \text{ cm}^{-1}$  である。また計算された慣性モーメント<sup>(69)</sup> は, 回転定数として,

$$\hat{A} = \frac{\hbar}{4\pi c I_a} = 0.43 \text{ cm}^{-1}$$

$$\hat{B} = \frac{\hbar}{4\pi c I_b} = 0.48 \text{ cm}^{-1} \quad (6-5-3)$$

$$\hat{C} = \frac{\hbar}{4\pi c I_c} = 3.89 \text{ cm}^{-1}$$

である。室温での  $\langle \theta_a^2 \rangle$  …… と  $\text{NO}_2$  の分極率をもとにして式(6-5-1)より,  $\alpha_{aa} = 2.184 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_{bb} = 2.717 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_{cc} = 4.667 \text{ \AA}^3$  を求め, これらを用いて算出された  $\alpha_{aa}, \alpha_{bb}, \alpha_{cc}$  は Fig. 6.5 の点線で示されたものである。図から  $a, c$  軸方向の温度変化は, ほぼ Hirotsu の計算値と同じ傾向を示すが,  $b$  軸方向については, 温度の上昇とともに逆の傾向を示すことがわかる。ところで, Chisler<sup>(68)</sup> や, 最近 He-Ne レーザーを用いたラマン散乱による, Luspin<sup>(70)</sup> の実験によると,  $\omega_a, \omega_b, \omega_c$  は室温から温度の上昇とともに, 僅かづつ減少し,  $\omega_a$  は特に異常で, 転移点近傍で  $15 \text{ cm}^{-1}$  程度減少し, 常誘電相でもさらに単調に減少することを発見している。

常誘電相で、この $\omega_a$ の異常な温度依存性を考慮して $\langle \theta_a^2 \rangle$ を補正して計算した、各軸方向の分極率の温度変化を同図の太い点線で示す。図からこの補正を行うことにより、b軸のHirataの計算によるものとの違いは、ほぼ解消され、c軸の分極率もさらによく合うことが分かる。これにより、b軸の分極率の温度上昇は、 $\omega_a$ の急激な減少のため、結局 $\langle \theta_a^2 \rangle$ が急激に増大し、 $\text{NO}_2$ 基の $\alpha_{cc}$ がb軸の分極率に寄与する量が増加したものと考えて十分である。また、我々の計算がHirataのものと同様で一致しているのは、 $\omega_a$ 、 $\omega_b$ 、 $\omega_c$ の温度依存性をすべての温度で利用しなかった点もあるが、 $\alpha_{cc}$ 以外のものは、共有結合性による変化を考慮しなければならぬことを示すものと云える。

同様の観点から $\text{NaNO}_2$ の非線形感受率を考察してみよう。 $d_{21}$ 、 $d_{23}$ は、ほぼ自発分極に比例して変化するため、とくにここでは問題にせず、 $d_{22}$ についてのみ考える。 $d_{22}$ に関して、 $\text{NO}_2$ 基に固有のテンソルと torsional 運動の振幅を考慮した結晶軸に対する表示は、

$$d_{22} = 3d_{21}^0 \langle \theta_c^2 \rangle + 3d_{23}^0 \langle \theta_a^2 \rangle + d_{22}^0 \left\{ 1 - \frac{3}{2} (\langle \theta_a^2 \rangle + \langle \theta_c^2 \rangle) \right\} \quad (6-5-4)$$

で与えられる。ここで $d_{21}^0$ 、 $d_{23}^0$ 、 $d_{22}^0$ は $\text{NO}_2$ 基に固有なものとする。 $d_{22}$ の温度依存性を計算するにあたり、非線形分極は強誘電相のみに現われるので、転移点直上の $\omega_a$ の減少はあまり問題ではない。ここで重要なのは、非線形感受率には、座標軸に指定された符号がある点である。この問題については、沈黙のTerphagnonの見解から、 $d_{23}^0 < 0$ 、 $d_{21}^0 > 0$ 、 $d_{22}^0 > 0$ となることを利用する。計算された $d_{22}$ の温度依存性をFig. 6.6に示す。図から、 $d_{22}$ は自発分極のように変化せず、温度とともに単調に減少することがわかる。これは大局において実験事実と一致するが、実験結果は、室温からかなり急激に減少し、転移点近傍では連続的に消失した。式(6-5-4)の計算結果に、実際の熱膨張によるLorentz因子の補正や、長距離秩序度の減少によるコヒーレント領域の考慮を行えば、さらに実験結果に近くなるものと

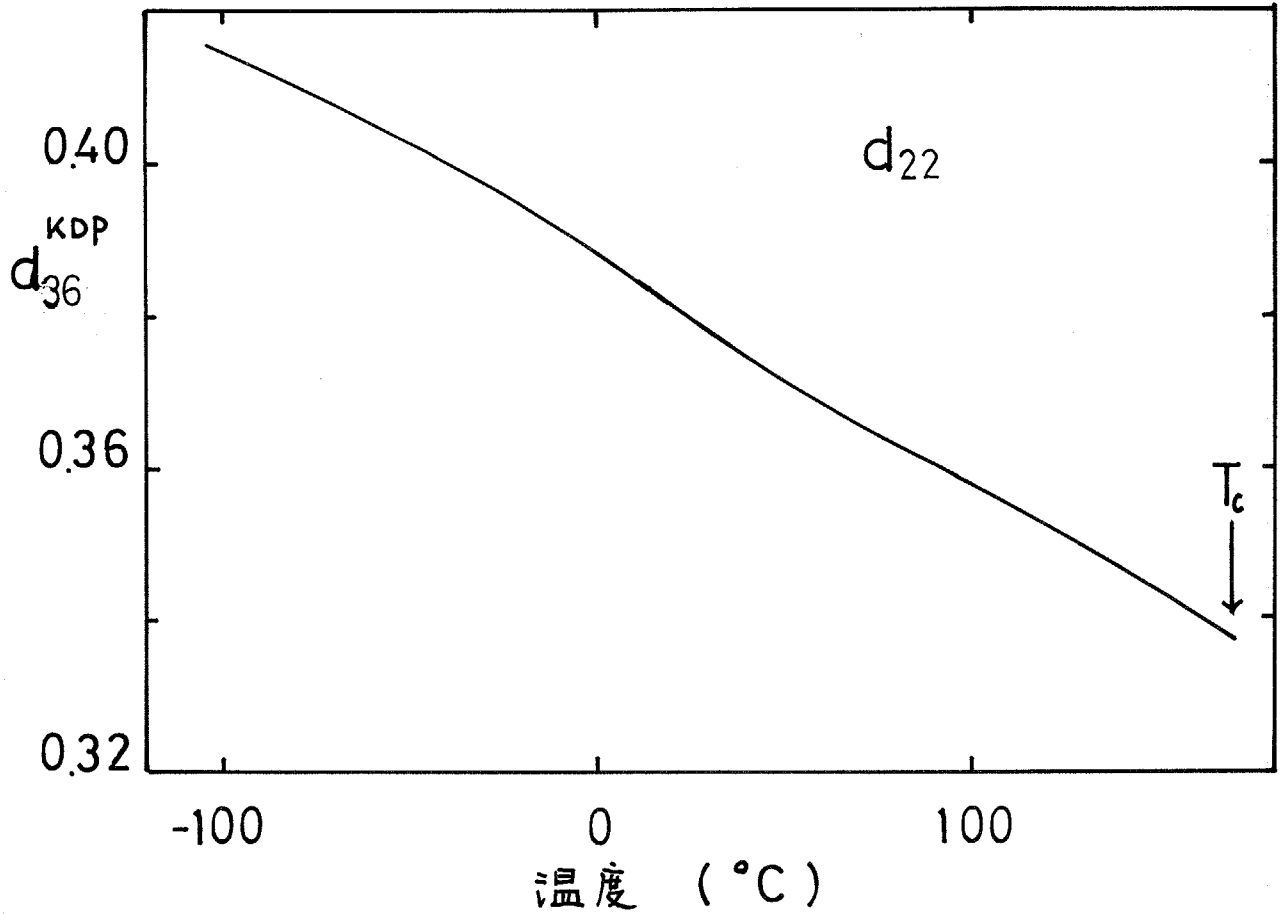


表6.6(四)

$d_{22}$  の温度依存性の計算結果  
縦軸は  $d_{36}^{KDP}$  に対する相対値を表す。



思われる。当然、共有結合性も問題にしてはならないが、本質的には、 $\text{NaNO}_2$  の  $d_{22}$  の異常な温度変化は、式(6-5-4) から明らかのように、 $d_{23}^0$  が最大であること、 $\langle \theta \rangle$  が転移点に近づくにつれて急激に大きくなることとして説明される。

### 第6節 $\text{NaNbO}_3$ の非線形感受率の符号に関する考察

$\text{Terphagnon}$ <sup>57)</sup> は結晶における光学非線形性を回転群の立場から解析している。一般に、 $n$  階の Cartesian テンソルは、三次元の回転群のもとで、 $J$  階の ( $J=0, 1, 2, \dots, n$ ) 既約テンソルの和として表現することができる。<sup>71)</sup> これにより彼は、3階の Cartesian テンソル  $d_{ijk}$  を、次の三つの現象、：周波数混合、線形電気光学効果、二次高調波発生のそれぞれに対応する既約テンソルの和に分離した。

$i, j, k$  のすべての交換に対して不変な、いわゆる Kleinman の対称性が満足される SHG のテンソル  $d_{ijk}^{2\omega}$  は、 $J=1$  のベクトルに対応する項と、 $J=3$  の全対称で対角和が 0 となるテンソル (septor) の二項の和となる。

ベクトル項は極性結晶においてのみ存在するもので、その大きさが空間不変量であるものは、極性軸を  $Z$  軸にすれば、斜方晶系、正方晶系、三方晶系、六方晶系で統一的に、

$$|V^{\text{SHG}}| = |d_{311} + d_{322} + d_{333}| \quad (6-6-1)$$

で与えられる。 $V^{\text{SHG}}$  は多くの結晶で自発分極  $P_s$  に比例している。したがって、スカラー積  $V \cdot P_s$  の符号は全ての物質で等しいと推定される。これは Miller と Nordland<sup>72)</sup> によって、 $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  などに対して  $V \cdot P_s < 0$  となることが確認された。また、数多くの実験データから導かれた比例定数を用いると、SHG のベクトル項  $V^{\text{SHG}}$  は、 $\delta$  表示で

$$V^{\text{SHG}} = \delta_{311} + \delta_{322} + \delta_{333} = -(0.10 \pm 0.03) \times 10^{-6} P_s \quad (\text{esu}) \quad (6-6-2)$$

となる。ここで、 $P_s$  は  $\mu\text{coul} \cdot \text{cm}^{-2}$  の単位を取る。式 (6-6-2) の関係と、彼が作った図表を第 6.7 回に示す。

自発分極の正方向で規定された結晶軸に関する、符号を含んだ大きさをもつ  $\delta_{311}$ ,  $\delta_{322}$ ,  $\delta_{333}$  の個々の値により  $V^{\text{SHG}}$  の値は決まるので、非線

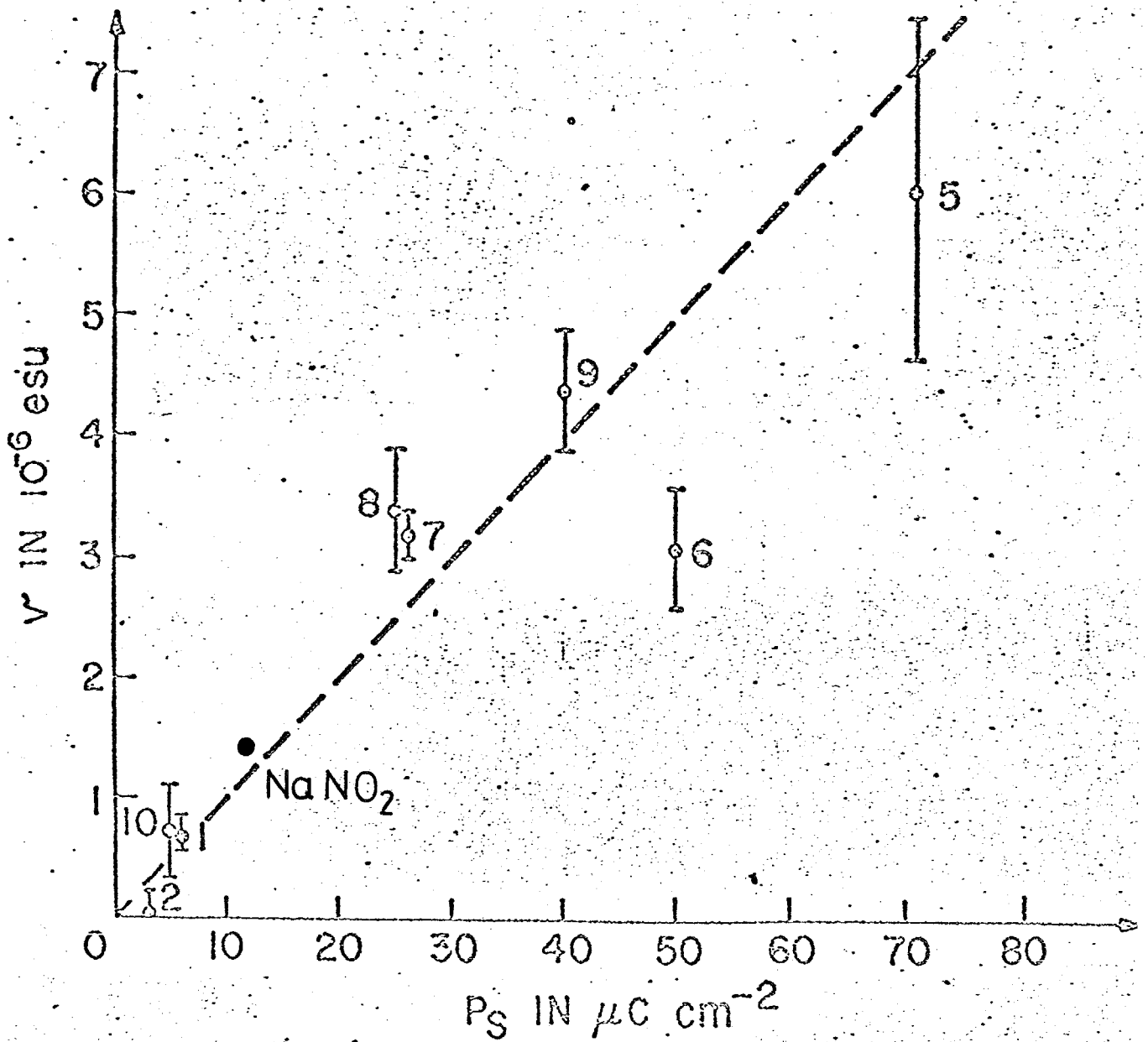


表 6・7 図

ベクトル項  $V^{\text{SHG}}$  と自発分極  $P_s$  との関係  
(by J. Terphagnon<sup>57)</sup>)

- |                     |  |
|---------------------|--|
| 1. ZnO              | 8. $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ |
| 2. CdS              | 9. $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$         |
| 5. $\text{LiNbO}_3$ | 10. KDP.   |
| 6. $\text{LiTaO}_3$ |  |
| 7. $\text{BaTiO}_3$ |  |

$\text{NaNO}_2$  は実験結果をプロットしたもの。

形感受率の符号を議論する上に、その微視的内容を問うことを必要としたので、便利な法則である。

$\text{NaNO}_2$ の場合、 $V^{\text{SHG}}$ は極性軸がb軸であるから

$$V^{\text{SHG}} = d_{211} + d_{222} + d_{233}$$

である。実験結果から、 $|d_{233}| = 8.00 \times 10^{-6} \text{ esu}$ 、 $|d_{222}| = 4.1 \times 10^{-6} \text{ esu}$ 、 $|d_{211}| = 2.5 \times 10^{-6} \text{ esu}$  が得られ、 $d_{233}$  と  $d_{211}$  はその符号が逆であることがわかってゐるので、Terphagnonの議論から\*、 $d_{233} < 0$ 、 $d_{222} > 0$ 、 $d_{211} > 0$  であることが導かれる。自電分極の値  $12 \mu\text{Coul. cm}^{-2}$  を用いると、

$$\left. \begin{aligned} V^{\text{SHG}} &= d_{211} + d_{222} + d_{233} = -1.40 \times 10^{-6} \text{ esu} \\ &-(0.10 \pm 0.03) \times 10^{-6} P_S = -(1.2 \pm 0.46) \times 10^{-6} \text{ esu} \end{aligned} \right\} (6-6-3)$$

となり、非常に一般性のある値になることがわかる。

このように、群論と我々の実験結果を用いて、 $\text{NaNO}_2$  の非線形感受率テンソルが確定されたが、分子軌道論的な微視的立場からの定量的考察は、さらに物理的に意味がある。しかし非常に計算上の困難が伴うので今後の大きな問題であり、実験的にその絶対符号を決める方法の開発も今後の問題である。

\* Terphagnon は、我々の実験データを用いて、各テンソルの符号を決め、我々が測定しなかった、 $d_{22}$  の値について式(6-6-2)を用いて予想した。

## 第7章 結論

本研究は、CWガスレーザによるSHGを測定して、強誘電体の光学的非線形性を研究するという、かなり新しい方法を採用したため、ここで、得られた結果についてまとめ、今後の問題点を明確にすることが有意義であると考える。すでに、詳しくは実験結果や議論の章で述べてきているので、ここでは総括的に述べる。

- (A) 非線形結晶におけるSHGの電磁波伝播論に関して、タイプIIの位相整合での基本波とSH波を結ぶ関係式

$$P^{2\omega} = \frac{32\pi^2(2\omega)^2}{n^3c^3} d_{eff}^2 (P^\omega)^2 l^2 e^{-\alpha l} \cdot \frac{1}{\omega_0^2} g(\tau, \alpha)$$

の正当性は、 $\text{NaNbO}_3$ についての実験で確認された。

- (B) 強誘電体の光学線形および非線形性は、非調和振動子モデルで統一的に説明される。KDPの非線形感受率の温度依存性は、常誘電相では一定で、強誘電相においてもほとんど変化しないこと、TGSのそれは、自発分極に比例して変化することが確認された。この両者の違いは、常誘電相がピエゾ結晶か否かに依存する。TGSの室温における非線形感受率の値は、 $|d_{23}| = |d_{34}| = 4.20 \times 10^{-10} \text{ esu}$ ,  $|d_{14}| = |d_{25}| = |d_{36}| = 2.25 \times 10^{-10} \text{ esu}$ である。また、平均励起エネルギー  $\varepsilon_0$  が、 $\text{ABO}_3$ 型の強誘電体に較べ大きいので、自発分極の発生による自発 Stark 効果は大きくない。GASHのSHGは低温まで広い範囲にわたって自発分極の二乗に比例しており、もし常誘電相が融点以下に存在すれば、本研究の結果から対称中心性があるものと推定される。

- (C)  $\text{NaNbO}_3$ のSHGは強誘電相でのみ観測される。反強誘電相では消失し、anti-phase domainの存在によってSHGが増大することはない。各テンソルの温度変化は、 $d_{23} = d_{34}$ ,  $d_{21} = d_{16}$ では、 $-100^\circ\text{C} \sim T_c$ までほ

ほぼ自発分極と同様に变化し、一次転移の特徴を示して消失する。 $d_{22}$ は室温から急激に減少してT<sub>c</sub>近傍ではほぼ0となり、一次転移の飛びは観測されたい。自発分極の方向を正にとると室温におけるテンソル値は、 $d_{23} = d_{34} = -10.7 \times 10^{-9} \text{ esu}$ ,  $d_{21} = d_{16} = 0.63 \times 10^{-9} \text{ esu}$ ,  $d_{22} = 1.14 \times 10^{-9} \text{ esu}$ <sup>\*</sup>となり、 $d_{23} = d_{34}$ が最大である。NaNO<sub>2</sub>の微視的<sup>+</sup>非線形分極源が、NO<sub>2</sub>基のみにあるとして、双極子相互作用による局所場の補正を非線形分極に対して行って、NO<sub>2</sub>基の非線形分極率の値を見積っても、やはり $\beta_{23} = \beta_{34}$ が最大である。これはNO<sub>2</sub>基内の酸素の不對π電子の存在に起因する。

(D) NaNO<sub>2</sub>は、ほぼNa<sup>+</sup>とNO<sub>2</sub><sup>-</sup>のイオン結晶と考えてよいが、光学領域の誘電性の吟味から、Na<sup>+</sup>とNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の共有結合性を考慮しなければならず、とくに、c軸方向は顕著である。NO<sub>2</sub>基の分極率の異方性は、結局、酸素の不對π電子に依存しており、酸素を結ぶc軸方向の分極率が大きくなるので、光学領域において、NO<sub>2</sub>基を異方性剛体と考えることができる。

(E) 誘電主軸方向の分極率の温度依存性は、NO<sub>2</sub>基の *torsional* 運動の振幅が熱励起により増大することと、Chislerらや Ruspiniらの発見した B<sub>1</sub>-mode の回転振動の異常を導入することにより説明される。したがって、転移点近傍から温度上昇に伴って、a軸の回りの回転振動の振幅が急激に増大するという見解を支持している。同様の立場から強誘電相における  $d_{22}$  の異常な温度変化が説明される。

なお本研究から今後のこの方面の研究の問題点として、つぎのことが挙げられる。

本研究では限られた強誘電体(秩序-無秩序型)の電子分極の非線形性を測定したことに留まったので、今後、テンソルの符号も一義的に決め得る実験手段を開発して多くの物質で同様の測定をすることは有用であろう。

\*  $d_{22}$  の絶対値は  $\rho_{\text{meas}}$  により測定されたものである。

また、格子振動の非調和性を知らるために、遠赤外レーザーによる遠赤外領域の非線形光学的研究が望まれる。

$\text{NaNO}_2$ の線形・非線形感受率を分子軌道論を用いて定量的に算出することが大切である。また、本研究では、アルカリ金属の亜硝酸塩の電子状態として、アニオンとカチオンの共有結合性や、アニオン内の不対π電子の重要性を論じたが、これらと強誘電性相転移(結晶変態)の相関を、電子-格子相互作用の立場から定量的に議論すること、たとえば、 $B_1$ -modeの回転振動の異常の起源を電子過程から追求することなどが重要であると推論される。

## 後記

本論文を結ぶにあたり、絶えず著者に洞察の深い適切な御指導をさずけて、研究上の極めて困難な道を切り開く勇気と方向付けを与えて下さいました。指導教官 柳 武敏助教授と、著者の研究活動の初期の段階から、幾多の教えを戴きました。指導教官 沢田 正三教授に心から感謝致します。また、量子エレクトロニクスの分野の貴重な討論で、著者を啓発して下さいました東京大学物性研究所 矢島達夫助教授、終始、本研究に興味を持たれ、実験上の要点や議論の構成に、建設的意見を下さった八田一郎博士、実験装置や未発表のデータを心よく提供して下さいました引津俊輔助手、TGS測定の共同研究者花立 仁氏に心から感謝致します。さらに、日々の充実した研究の場を提供して下さいました、竹内義雄氏をはじめとする柳研究室ならびに沢田研究室の諸氏に深く感謝致します。



## 補編 : 局所場の補正

単位胞内の  $i$  番目の格子点での局所場は

$$|E^{(\omega)}|^l = |E + \sum_j L^{(ij)} \cdot (P^{L(j)} + P^{NL(j)})|, \quad (1)$$

と書ける。ここで、 $|E^{(\omega)}|^l$  は局所場、 $|E|$  は巨視的外部場、 $P^{L(j)}$  は線形分極、 $P^{NL(j)}$  は非線形分極、 $L^{(ij)}$  は Lorentz 因子行列である。 $i$  番目の格子点上の原子あるいは分子の周波数  $\omega_3$  の分極は、 $\omega_1, \omega_2$  の局所場と

$$\left. \begin{aligned} (\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) \quad P^{L(i)}(\omega_3) &= \alpha^{(i)}(\omega_3) \cdot |E^{(i)}|^l(\omega_3) \\ P^{NL(i)}(\omega_3) &= \beta^{(i)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) : |E^{(i)}|^l(\omega_2) |E^{(i)}|^l(\omega_1) \end{aligned} \right\} (2)$$

で結びつけられている。

ここで、 $L^{(ij)}$ 、 $\alpha^{(i)}$  はそれぞれ  $3 \times 3$  行列である。

式(1)、(2)から

$$P^{L(i)} = \alpha^{(i)} \cdot |E^{(i)}|^l = \alpha^{(i)} |E + \sum_j \alpha^{(j)} \cdot L^{(ij)} \cdot (P^{L(j)} + P^{NL(j)})|, \quad (2')$$

を得る。式が唯一の周波数を持つ場合は  $\omega$  の表示を落とす。

$3 \times 3$  行列の  $M^{(ij)}$  を

$$M^{(ij)} = \delta_{ij} - \alpha^{(i)} \cdot L^{(ij)} \quad (3)$$

と定義すると、式(2')は

$$\sum_j M^{(ij)} \cdot P^{L(j)} = \alpha^{(i)} \cdot |E + P^{NL(i)} - \sum_j M^{(ij)} \cdot P^{NL(j)}| \quad (2'')$$

となる。もしも、 $M^{(ij)}$  を明記するとこれは、単位胞内の異なる格子点の数が  $N$  なら、 $M^{(ij)}$  は  $3N \times 3N$  の行列となる。この逆行列を  $R^{(ij)}$  とすれば、

$$\sum_j M^{(ij)} \cdot R^{(jk)} = \sum_j R^{(ij)} \cdot M^{(jk)} = \delta_{ik} \quad (4)$$

である。 $R^{(ij)}$  を用いることにより式(2'')は

$$P^{L(k)} + P^{NL(k)} = \sum_i R^{(ki)} \cdot \alpha^{(i)} \cdot |E + \sum_i R^{(ki)} \cdot P^{NL(i)}|$$

となる。単位胞内の全ての原子あるいは分子に対して和を取ると

$$P = P^L + P^{NL} = \sum_{ik} R^{(ki)} \cdot \alpha^{(i)} \cdot |E + \sum_{ik} R^{(ki)} \cdot P^{NL(i)}| \quad (5)$$

$$\text{明らかに} \quad (\varepsilon - 1) / 4\pi = \sum_{ik} R^{(ki)} \cdot \alpha^{(i)} \quad (6)$$

$$\text{よって} \quad |D(\omega_3)| = \varepsilon(\omega_3) |E(\omega_3)| + 4\pi |P^{NLS}(\omega_3)|$$

$$|P^{NLS}(\omega_3)| = \sum_{ik} R^{(ki)}(\omega_3) \cdot |P^{NL(i)}(\omega_3)| \quad (7)$$

つぎに,  $P^{NL(i)}(\omega_3)$  を微視的なる非線形分極率と, 巨視的なる  $\omega_1$  と  $\omega_2$  の外部場  
で書く。もし,  $P^{NL} \ll P^L$  であれば, (1) と (2) から

$$|E = \sum_j (\delta_{ij} - L^{(i)}) \cdot \alpha^{(j)} \cdot |E^{(j)}| \quad (8)$$

線形分極率や Lorentz 因子は  $\alpha^{(i)} = (\alpha^{(i)})^T$ ,  $L^{(i)} = L^{(i)} = (L^{(ij)})^T$   
である, ここで  $A^T$  は  $A$  の転置行列である。したがって

$$\sum_j (M^{(ij)})^T \cdot |E^{(j)}| = |E \quad (8')$$

これは,

$$|E^{(k)}| = \sum_i (R^{(ik)})^T \cdot |E \quad (9)$$

となる。式 (9) と式 (7), (2) を組合せれば

$$P^{NLS}(\omega_3) = \sum_{i,k} R(\omega_3)^{(ik)} \cdot \beta^{(i)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) : \sum_j [(R^{(ij)}(\omega_2))^T \cdot |E(\omega_2)] \\ \times \sum_l [(R^{(li)}(\omega_1))^T \cdot |E(\omega_1)]$$

$$\text{とあり,} \quad N^{(i)}(\omega) = \sum_l (R^{(li)}(\omega))^T \quad (10)$$

を定義すれば,

$$P^{NLS}(\omega_3) = \chi(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) : |E(\omega_2)| |E(\omega_1) \quad (11)$$

で,  $\chi$  の座標成分を  $(a, b, c)$  とすれば,

$$\chi_{a,b,c}(\omega_3 = \omega_2 + \omega_1) = \sum_i \sum_{d,e,f} \beta_{d,e,f}^{(i)}(\omega_3 = \omega_2 + \omega_1) N_{d,a}^{(i)}(\omega_3) \\ \times N_{e,b}^{(i)}(\omega_2) N_{f,c}^{(i)}(\omega_1) \quad (12)$$

となる。

これまで Armstrong ら<sup>24)</sup> の形式的な議論を引用したが,  $\text{NaNO}_2$  を  
具体例として考えてみよう。 $\text{NaNO}_2$  の単位胞において,  $\text{Na}^+$  と  $\text{NO}_2^-$  の二つの  
副格子を考えることができる,  $\text{Na}^+$  の副格子の物理量を 1,  $\text{NO}_2^-$  のそれを 2  
と番号づけをすると, それぞれの局所場は,

$$\left. \begin{aligned} |E_1^l &= |E + \gamma_{11} P_1 + \gamma_{12} P_2 \\ |E_2^l &= |E + \gamma_{21} P_1 + \gamma_{22} P_2 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

である。結晶の座標軸を  $(a, b, c)$  とすれば,

$$\gamma_{11}^a = \gamma_{22}^a, \gamma_{11}^b = \gamma_{22}^b, \gamma_{11}^c = \gamma_{22}^c, \gamma_{12}^a = \gamma_{21}^a, \gamma_{12}^b = \gamma_{21}^b, \gamma_{12}^c = \gamma_{21}^c \text{ である。}$$

これらと,  $\text{Na}^+$  の線形分極率を  $\alpha_1$ ,  $\text{NO}_2^-$  のそれを  $\alpha_2$  とすれば,

式(3)より M 行列は

$$M = \begin{pmatrix} 1 - \alpha_1^a r_{11}^a & 0 & 0 & -\alpha_1^a r_{12}^a & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \alpha_1^b r_{11}^b & 0 & 0 & -\alpha_1^b r_{12}^b & 0 \\ 0 & 0 & 1 - \alpha_1^c r_{11}^c & 0 & 0 & -\alpha_1^c r_{12}^c \\ -\alpha_2^a r_{12}^a & 0 & 0 & 1 - \alpha_2^a r_{11}^a & 0 & 0 \\ 0 & -\alpha_2^b r_{12}^b & 0 & 0 & 1 - \alpha_2^b r_{11}^b & 0 \\ 0 & 0 & -\alpha_2^c r_{12}^c & 0 & 0 & 1 - \alpha_2^c r_{11}^c \end{pmatrix}, \quad (14)$$

$$\left. \begin{aligned} a &= 1 - \alpha_1^a r_{11}^a, & b &= -\alpha_1^a r_{12}^a, & c &= 1 - \alpha_1^b r_{11}^b, & d &= -\alpha_1^b r_{12}^b \\ e &= 1 - \alpha_1^c r_{11}^c, & f &= -\alpha_1^c r_{12}^c, & g &= -\alpha_2^a r_{12}^a, & h &= 1 - \alpha_2^a r_{11}^a \\ i &= -\alpha_2^b r_{12}^b, & j &= 1 - \alpha_2^b r_{11}^b, & k &= -\alpha_2^c r_{12}^c, & l &= 1 - \alpha_2^c r_{11}^c \end{aligned} \right\}, \quad (15)$$

とすれば,  $R^T$  行列の正確な表示は

$$R^T = \begin{pmatrix} \frac{h}{ah - bg} & 0 & \frac{-g}{ah - bg} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{j}{cj - di} & 0 & \frac{-j}{cj - di} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{l}{el - fk} & 0 & \frac{-k}{el - fk} \\ \frac{-b}{ah - bg} & 0 & 0 & \frac{a}{ah - bg} & 0 \\ 0 & \frac{-d}{cj - di} & 0 & 0 & \frac{c}{cj - di} \\ 0 & 0 & \frac{-f}{el - fk} & 0 & \frac{e}{el - fk} \end{pmatrix}, \quad (16)$$

となる。

オ6章オ3節の議論はこれらのマトリックス要素と式(7),(9)などを用いて行われたものがある。

## 参考文献

- 1) P.A.Fleury and J.M.Worlock : Phys.Rev.Letters 18 (1967) 665.  
P.A.Fleury and J.M.Worlock : Phys.Rev. 174 (1968) 613.
- 2) S.L.Shapiro and H.P.Broida : Phys.Rev. 154 (1967) 129.  
H.Z.Cummins, N.Knabe, and Y.Yeh : Phys.Rev.Letters 12 (1964) 150.
- 3) W.Kaiser and R.Zurek : Phys.Letters 23 (1966) 668.  
R.W.Gammon and H.Z.Cummins : Phys.Rev.Letters 17 (1966) 193.  
E.M.Brody and H.Z.Cummins : Phys.Rev.Letters 21 (1968) 1263.
- 4) N.Bloembergen : " Nonlinear Optics", Benjamin Inc. (1965).
- 5) G.Shirane, R.Pepinsky, and B.C.Frazer : Acta Cryst. 9 (1956) 131.
- 6) J.F.Nye : " Physical Properties of Crystals", Oxford at the Clarendon Press.
- 7) I.Freund : Phys.Rev.Letters 19 (1967) 1288.
- 8) R.W.Terhune, P.D.Maker, and C.M.Savage : Phys.Rev.Letters 14 (1965) 681.  
R.Bersohn, Yeh-Han Pao, H.L.Frish : J.Chem.Phys. 45 (1966) 3184.
- 9) 霜田光一 : 日本物理学会誌 25 (1970) 584.
- 10) 矢島達夫 ; 科学 39 (1969) 514.
- 11) J.P.Van der Ziel and N.Bloembergen : Phys.Rev. 135 (1964) A1662.
- 12) R.C.Miller : Phys.Rev. 134 (1964) A1313.
- 13) M.DiDomenico, Jr. and S.H.Wemple : J.Appl.Phys. 40 (1969) 720.
- 14) G.G.D.Garrett and F.N.H.Robinson : IEEE J.Quant.Elect. QE-2 (1966) 328.
- 15) V.S.Suvorov and A.S.Sonin : Soviet Physics JETP 27 (1968) 557.
- 16) G.Dolino, J.Lajzerowitz, and M.Vallade : to be published in Solid State Commun.
- 17) T.Yanagi, K.Iie, H.<sup>a</sup><sub>△</sub>Hnatate, and S.Sawada : J.Phys.Sec.Japan 28 (1970) Supplement.
- 18) K.Inoue : Jap.<sup>an</sup><sub>△</sub>J .Appl.Phys. 9 (1970) 152.

- 19) H.Vogt, H.Happ, and H.G.Häfele : to be published in *Physica Status Solidi*.
- 20) S.S.Jha and N.Bloembergen : *Phys.Rev.* 171 (1968) 891.  
 C.Flytzanis and J.Ducuing : *Phys.Rev.* 178 (1969) 1218.  
 B.F.Levine : *Phys.Rev.Letters* 22 (1969) 787.  
 J.C.Phillips and J.A.Van Vechten : *Phys.Rev.* 183 (1969) 709.
- 21) J.J.Wyne and N.Bloembergen : *Phys.Rev.* 183 (1969) 1211.  
 H.J.Simon and N.Bloembergen : *Phys.Rev.* 171 (1968) 1104.
- 22) 矢島達夫: 昭和44年度物理学会春季予稿集.
- 23) P.J.Prince : *Phys.Rev.* 130 (1963) 1792.  
 W.J.Caspers : *Phys.Rev.* 130 (1963) 919.
- 24) J.A.Armstrong, N.Bloembergen, J.Ducuing, and P.S.Pershan : *Phys.Rev.* 127 (1962) 1918.  
 P.A.Franken and J.F.Ward : *Rev.Mod.Phys.* 35 (1963) 23.  
 E.Adler : *Phys.Rev.* 134 (1964) A728.
- 25) N.Bloembergen and Y.R.Shen : *Phys.Rev.* 133 (1964) A37.
- 26) D.A.Kleinman : *Phys.Rev.* 126 (1962) 1977.
- 27) P.A.Franken, E.Hill, C.W.Peters, and G.Weinreich : *Phys.Rev.Letters* 7 (1961) 118.
- 28) J.A.Giordmain ; *Phys.Rev.Letters* 8 (1962) 19.  
 P.D.Maker, R.W.Terhune, M.Nisenhoff, and C.M.Savage : *Phys.Rev.Letters* 8 (1962) 21.
- 29) Van der Ziel : " Noise", Prentice-Hall Inc.
- 30) T.Yagi, I.Tatsuzaki, and I.Tōdō : *J.Phys.Soc.Japan* 28 (1970) 321.
- 31) J.D.Axe : *Phys.Rev.* 167 (1968) 573.
- 32) M.K.Barnoski and J.M.Ballantyne : *Phys.Rev.* 174 (1968) 946.
- 33) A.G.Fox and T.Li : *Bell Syst.Tech.J.* 40 (1961) 453.  
 G.D.Boyd and J.P.Gordon : *Bell Syst.Tech.J.* 40 (1961) 489.  
 G.D.Boyd and H.Kogelnik : *Bell Syst.Tech.J.* 41 (1962) 1347.
- 34) J.E.Bjorkholm : *Phys.Rev.* 142 (1966) 126.

- 35) G.D.Boyd and D.A.Kleinman : J.Appl.Phys. 39 (1968) 3597.
- 36) M.V.Hobden : J.Appl.Phys. : 38 (1967) 4365.
- 37) D.A.Kleinman : 128 (1962) 1761.
- 38) G.D.Boyd , A.Ashkin, J.M.Dziedzic, and D.A.Kleinman : Phys.Rev.  
137 (1965) A1305.
- 39) A.W.Smith : Appl.Opt. 3 (1964) 147.
- 40) M.Born and E.Wolf : " Principles of Optics", Pergamon Press.
- 41) F.Zernike,Jr. : J.Opt.Soc.Am. 54 (1964) 147.
- 42) S.Hirotsu, T,Yanagi, S.Sawada : J.Phys.Soc.Japan 25 (1968) 799.
- 43) A.R.Johnston and T.Nakamura : Solid State Commun. 6 (1968) 107.
- 44) F.R.Nash, J.C.Bergman, G.D.Boyd, and E.H.Turner : J.Appl.Phys. 40  
(1969) 5201.
- 45) 飯尾勝矩,花立仁,柳武敏,沢田正三 ;昭和44年度物理学会春季予稿集.
- 46) A.Ashkin, G.D.Boyd, and J.M.Dziedzic : Phys.Rev.Letters 11 (1963) 14.
- 47) R.C.Miller : Appl.Phys.Letters 5 (1964) 17.
- 48) R.Bechman and S.K.Kurtz : Landolt-Börnstein Numerical Data and  
Functional Relationships ed. K-H.Hellwege.  
(Springer Verlag, Berlin ; 1969 ) New Series, Group 1, vol.1.
- 49) G.Buch and P.Scherer : Naturwiss, 23 (1935) 737.
- 50) F.Jona and G.Shirane : " Ferroelectric Crystals , Pergamon Press (1962).
- 51) 岩山奇 裕 :昭和43年度物理学会春季予稿集.
- 52) 沢田正三 : 日本物理学会誌 15 (1960) 428.
- 53) A.N.Holden, W.J.Merz, J.P.Remeika, and B.T.Matthias : Phys.Rev.  
101(1956) 962.
- 54) S.Sawada, S.Nomura, S.Fujii, and I.Yoshida : Phys.Rev.Letters 1 (1958)  
320.
- 55) 沢田正三, 柳武敏 : 日本物理学会誌 19 (1964) 408.
- 56) V.S.Suvorov, A.S.Sonin, and I.S.Rez : Soviet Phys.JETP 26 (1968) 33.
- 57) J.Jerphagnon : to be published.

- 58) 中村輝太郎 : 科学 39 (1969) 540.
- 59) W.Kinase, K.Ohi, and Y.Ishikawa : J.Phys.Soc.Japan 24 (1968) 431.
- 60) G.Rudloff : Z.Phys. 91 (1934) 511.  
J.W.Sidman : J.Am.Chem.Soc. 79 (1957) 2669.  
Yu.A.Kulyupin and A.F.Yatsenko : Soviet Phys. 5 (1964) 2017.  
S.Makishima et al : Luminescence of Organic and Inorganic Materials (1962) , p.443.
- 61) H.Yamashita and R.Kato : to be published in J.Phys.Soc.Japan 29
- 62) L.McEwen : J.Chem.Phys. 34 (1961) 547.
- 63) D.M.Hirst and J.W.Linnett : J.Chem.Phys. 43 (1965) S74.
- 64) G.V.Pfeiffer and L.C.Allen : J.Chem.Phys. 51 (1969) 190.
- 65) S.Makishima et al : J.Phys.Chem.Solids 18 (1961) 262.
- 66) S.Hirotsu : unpublished data.
- 67) J.W.Sidman : J.Am.Chem.Soc. 79 (1957) 2675.  
K.Suzuki, S.Sawada, F.Sugawara, and T.Nakamura : J.Phys.Soc.Japan 26 (1969) 1199.
- 68) E.V.Chisler and M.S.Shur : Phys.Status Solidi 17 (1966) 163 , 173.
- 69) H.Betsuyaku : J.Phys.Soc.Japan 27 (1969) 1485.
- 70) Y.Luspin and J.P.Chapelle : C.R.Acad.Sc.Paris. T. 269. (4 aout 1969)  
Series B-263 , B-770.
- 71) J.A.R.Coope, R.F.Snider, and F.R.McCourt : J.Chem.Phys. 43 (1965)  
2269.
- 72) R.C.Miller and W.A.Nordland : Optics Communications (to be published ).