

1. 非線形光学 (I) ^(注 1a)

1. 1 はじめに

本章では非線形光学現象を取り扱うための基礎的な事柄を学ぶ。

光の強度が低い場合は、物質は光に対して線形な応答を示し、媒質の誘電率は一定であり、媒質を透過した光の周波数は透過する前と同じものが得られる。しかし、光の強度が強くなると、物質と光による相互作用が強まり、媒質の誘電率は光強度に依存して変化する。物質の誘電率は電磁波の電界によって誘起される誘電分極によって決まるが、誘電率が変化するのはこの誘電分極が電磁波の電界 E に比例(線形応答)しなくなるためである。電磁波は振動電界であるため、誘起された誘電分極 P (線形分極+非線形分極)も振動する。分極 P が振動すると分極 P に比例(十分遠方では 2 次の時間微分に比例)した電磁波が放射されるが、 P の非線形性のためにその周波数成分には入射する電磁波の周波数と一致するものだけではなく、入射波の 2 倍の周波数のものや、2つの入射波がある場合はそれらの和および差周波数のものなどが含まれる。新たに発生した複数の電磁波成分は媒質のなかで入射波と非線形な相互作用を通じてエネルギーのやりとりをしたあと、媒質を透過してくるが、どの周波数成分がどの程度強く得られるかは、入射波の強度、媒質の非線形応答の強さ、後に述べる位相整合条件などで決まる。

光は主として物質中の電子と相互作用する^(注 1b)が、非線形な効果を得るためには、光の振動電界が物質中にある電子をその平衡点からポテンシャルが調和型でなくなる領域、すなわち平衡点からの距離を x としたとき、ポテンシャルが px^2 (p はポテンシャルで決まる定数) で近似できなくなる領域にまで変位させる必要がある。このためには非常に大きな電界が必要で、通常自然界にある光では、強度が十分ではなく非線形光学効果を観測するまでには至らない。しかし、レーザーの出現により、非常に強度が強く、しかもコヒーレント^(注 1c)性の良い(波の位相がそろっているという意味)光源を我々は利用することができるようになったので、非線形光学効果を用いて、1つ(または2つ)の波長から別の波長の光を生成することが可能になった。

現在、半導体レーザーをはじめとしたレーザー技術の進歩が著しいが、あらゆる波長領域で発振が得られているわけではない。したがって、非線形光学効果による波長変換技術はレーザー発振が容易でない波長域のコヒーレント光を得るために重要な技術である。また非線形光学効果は電気光学効果による光の変調、ソリトン波の伝播、Photorefractive 効果による光メモリーなど光通信や光エレクトロニクスにおいてさまざまな形で応用されている。

1. 2 非線形感受率とその起源

媒質の誘電率は線形光学(通常の電磁気学)では

注 1 a : 本テキストの非線形光学の記述は Robert W. Boyd の “Nonlinear Optics,” Seconde Edition (Academic Press) の 1 章、2 章、11 章にほぼ相当する。ただしガウス単位系ではなく MKS 有理単位系を用いる。ちなみにガウス単位系では真空の誘電率 ϵ_0 と真空の透磁率 μ_0 が 1 なので式にはあらわに現れない。したがって、どちらの単位系を用いているかは ϵ_0 が式中に現れてくるかこないかでほぼ見分けがつく。

注 1 b : 電子が光と相互作用しやすいのは、電子が原子核に比べてずっと軽くて、動きやすいからである。

$$\tilde{\mathbf{D}} \equiv \varepsilon_0 \tilde{\mathbf{E}} + \tilde{\mathbf{P}} = \varepsilon_0 \tilde{\mathbf{E}} + \chi_e \varepsilon_0 \tilde{\mathbf{E}} = (1 + \chi_e) \varepsilon_0 \tilde{\mathbf{E}} \quad (\text{線形な電束密度}) \quad (1.2.1)$$

で定義される電束密度 \mathbf{D} から

$$\varepsilon \equiv (1 + \chi_e) \varepsilon_0 = \kappa_e \varepsilon_0 \quad (\text{線形な誘電率}) \quad (1.2.2)$$

で定義されるのであった。ここで ε_0 は真空の誘電率である。また各ベクトル量の頭にチルダ “ \sim ” を付け、それが時間的に振動する位相項 $\exp(-i\omega t)$ を含むもの（例えば $\tilde{\mathbf{E}}(t) = \mathbf{E} \exp(-i\omega t) = A \exp(-i\omega t + ikr)$ など）であることを示すようにし、時間的に振動する位相項を含まない振幅成分（先の例では \mathbf{E} に対応）と区別して書くことにする。ここで(1.2.1)式における誘電分極 $\tilde{\mathbf{P}}$ はその点における電場 $\tilde{\mathbf{E}}$ に比例するとした^(注2)。

$$\tilde{\mathbf{P}}(t) = \chi_e \varepsilon_0 \tilde{\mathbf{E}}(t) \quad (\text{線形な誘電分極}) \quad (1.2.3)$$

しかし、光強度が強くなり、したがって電磁波の電界強度 $\tilde{\mathbf{E}}$ が大きくなると誘電分極 $\tilde{\mathbf{P}}$ は(1.2.3)式の比例関係で与えられるのではなく、

$$\tilde{\mathbf{P}} = \chi(\tilde{\mathbf{E}}) \varepsilon_0 \quad (1.2.4)$$

という式で一般に与えられる（ここで χ は電気感受率というよりは、単に $\tilde{\mathbf{E}}$ に依存する関数である）。とりあえず簡単のため、 $\tilde{\mathbf{P}}$ および $\tilde{\mathbf{E}}$ をスカラー量とし、この式を \mathbf{E} についてのべきで展開すると、

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{P}}(t) &= \varepsilon_0 (\chi^{(1)} \tilde{\mathbf{E}}(t) + \chi^{(2)} \tilde{\mathbf{E}}^2(t) + \chi^{(3)} \tilde{\mathbf{E}}^3(t) + \dots) \\ &\equiv \tilde{\mathbf{P}}^{(1)}(t) + \tilde{\mathbf{P}}^{(2)}(t) + \tilde{\mathbf{P}}^{(3)}(t) + \dots \end{aligned} \quad (1.2.5)$$

と表すことができる。(1.2.5)式と(1.2.3)式を比べれば分かるように線形な感受率(linear susceptibility)は(1.2.5)式の第1項の係数 $\chi^{(1)}$ に対応している。第2項と第3項の係数 $\chi^{(2)}$ と $\chi^{(3)}$ はそれぞれ、2次の非線形感受率(second-order nonlinear susceptibility)、3次の非線形感受率(third-order nonlinear susceptibility)と呼ばれる。これらの電気感受率の係数は実際にはスカラーではなく、一般にテンソル量として表される。すなわち、直交座標系において線形な感受率は分極 $\tilde{\mathbf{P}}$ の各成分に対応する座標係数 i と電場 $\tilde{\mathbf{E}}$ の各成分に対応する座標係数 j により、2階のテンソルとして $\chi_{ij}^{(1)}$ などと表される(誘電率の異方性に対応)。同様に2次および3次の非線形感受率は各分極成分 \tilde{P}_i に対して、それぞれ2つの電場成分 (\mathbf{E}_j と \mathbf{E}_k) 及び3つの電場成分 (\mathbf{E}_j , \mathbf{E}_k , 及び \mathbf{E}_l) との積で与えられるため、 $\chi_{ijk}^{(2)}$ および

注1c: “コヒーレンス” は「可干渉性」と訳される。波長のまったく異なる波は干渉しないので、コヒーレント光と言うとき、単色性の良い光を意味する場合もあるが、その本質は波の位相がそろっていることである。

注2a: 物質の電磁波に対する線形応答は「電磁気学」のおさらいである。

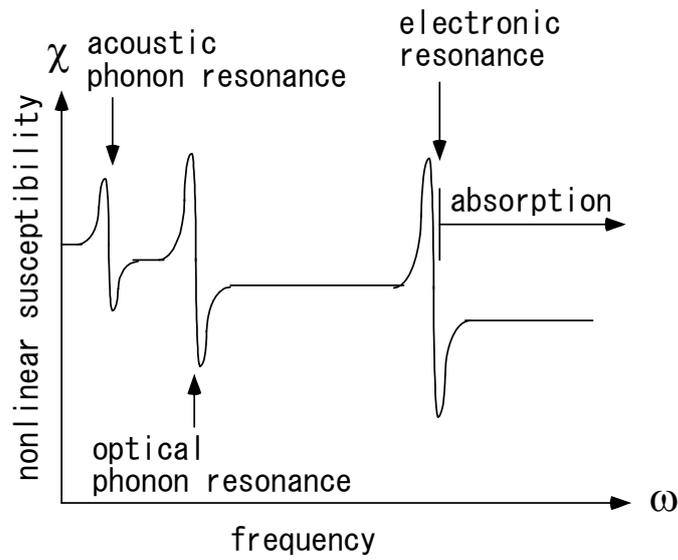


図 1.2.1 非線形感受率の周波数依存性と共鳴周波数

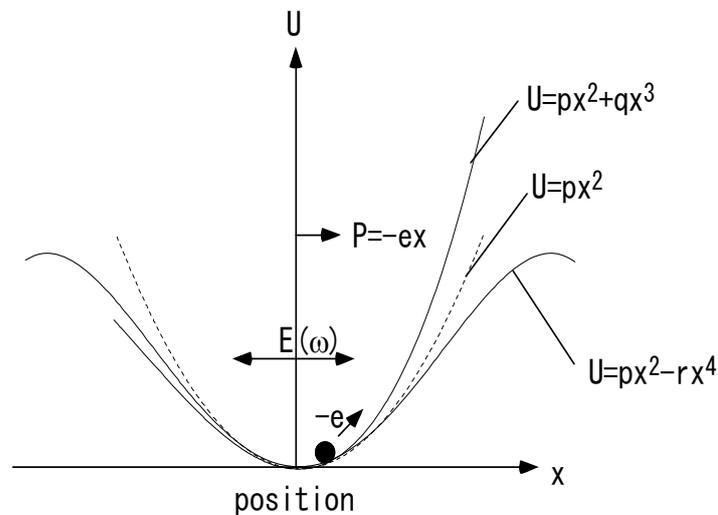


図 1.2.2 電荷 $-e$ が物質中のポテンシャル U の井戸にあり、振動電界 $E \cdot \exp(-i\omega t)$ で強制振動する古典モデル。ポテンシャルは調和型の $U=px^2$ からわずかにずれている。ポテンシャルが反対称成分を含む $U=px^2+qx^3$ と中心対称な $U=px^2-rx^4$ に対応して分極 $P(t)=-ex(t)$ の振動にはそれぞれ2次及び3次の非線形成分が現れる。

$\chi_{ijkl}^{(3)}$ などと、それぞれ 3 階及び 4 階のテンソルで表される。2 次及び 3 次の非線形感受率に対応して、 $\tilde{P}^{(2)} = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} \tilde{E}(t)^2$ を 2 次の非線形分極、 $\tilde{P}^{(3)} = \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} \tilde{E}(t)^3$ を 3 次の非線形分極と呼ぶ。

(1.2.5)式では分極 $\tilde{P}(t)$ は同時刻の電界 $\tilde{E}(t)$ で表されると仮定している。これは媒質が瞬時に電界 $\tilde{E}(t)$ に応答することを意味するが、これは媒質に吸収や分散がないと仮定していることと同等である (Kramers-Kronig の関係^(註 4a)から導かれる)。実際には媒質には分散や吸収があり、非線形感受率 (線形感受率も含め) は波長または周波数に依存する。図 1.2.1 に示すように非線形感受率には低周波数域では電子的な寄与とフォノンの寄与があり、光学フォノンによる共鳴分散域より上では電子的な寄与のみが重要となる^(註 4b)。電子的な共鳴、すなわち光吸収端より上の周波数では電子的な寄与も小さくなっていくが、それよりも実際には吸収による影響のほうが大きくなり非線形光学効果を利用することが困難になる。

いま、フォノンによる影響が無視できるほど十分振動数が高く、電子励起による吸収が起こらない領域、すなわち非線形感受率は電子的寄与のみを考慮すればよい周波数領域を考える^(註 4c)。誘電体中の束縛電子 (電荷を $-e$ とする) は図 1.2.2 のようにあるポテンシャルの平衡点にあると考える。このときある振動数の光が入射したとすると、電子は平衡点を中心に揺さぶられるが、その程度が小さいときは、ポテンシャルは $U=px^2$ (p は定数) で近似されるので、電子は強制振動を伴う調和振動子として振舞う。したがって分極 $P(t) = -ex(t)$ は入射電場の振動数と同じ振動数で振動し、非線形な効果は生じない。光の電界強度が強くなり、 $x(t)$ の振幅も大きくなってくると、電子の感じる実際のポテンシャルは $U=px^2$ からずればはじめ、最初の補正項として qx^3 (q は定数) の項が加わるが、媒質の結晶格子が中心対称性を持つときは、ポテンシャルが左右対称なためこの項はゼロになる ($q=0$)。したがって、中心対称性をもつ結晶の非線形光学効果は rx^4 (r は定数) の項、すなわち 3 次の非線形性が一番低次数の非線形光学効果となる。

Si や Ge の単結晶や、アモルファス半導体などのガラス状物質は中心対称 (均一) なので、2 次の非線形性は持たない。また、気体や液体もガラス状物質同様、特定の軸方位がなく平均的に中心対称といるので、通常は 2 次の非線形性は持たない^(註 4d)。一方、中心対称でない結晶、たとえば GaAs などの化合物半導体やその他の非線形結晶は 3 次の非線形光学効果と同時に 2 次の非線形光学効果を持つ。

ここで非線形感受率の大きさを大雑把に見積もってみよう。2 次の非線形分極 $\epsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{E}^2$ は結晶格子中の束縛電子が感じる電界 E_{at} と外部電界 E が等しくなったときに 1 次の分極 $\epsilon_0 \chi^{(1)} \tilde{E}$ と同程度になると考えられるので、 $\chi^{(2)} \cong \chi^{(1)} / E_{at}$ となる。 $\chi^{(1)}$ は 1 に近いので (無次元量) $\chi^{(2)} \cong 1 / E_{at}$ となり $E_{at} = e / (4\pi\epsilon_0 a_0^2)$ (a_0 はボーア半径、 e は電子の素電荷) から求めると

注 4a : 吸収と分散(誘電率または感受率の周波数依存性)の間には因果関係があり、Kramers-Kronig の関係式を用いると吸収スペクトルから分散スペクトルが求められ、また逆も同様に求められる。

注 4b : 共鳴領域では線形、非線形感受率ともに大きな値を持つが、同時に吸収も強くなるため、非線形光学効果は利用しにくい。また、共鳴領域の低周波数側では感受率が高周波数側よりも大きくなっていることに注意しよう。このため低周波数側では共鳴領域があるたびに感受率が加算的に大きくなる。したがって静的な誘電率が大きい物質はどこかの周波数で強い共鳴吸収を持つ。

$$\chi^{(2)} \approx 1/E_{at} \cong 2 \times 10^{-12} \text{ (m/V)} \quad (1.2.6)$$

同様に 3 次の非線形感受率は

$$\chi^{(3)} \approx 1/E_{at}^2 \cong 4 \times 10^{-24} \text{ (m}^2/\text{V}^2\text{)} \quad (1.2.7)$$

と見積もられる。これらのことから、3 次の非線形光学効果は 2 次の非線形光学効果より一般に何桁も小さいことが分かる。また、非線形光学効果は光強度が非常に強くないと観測されないことが分かる。

非線形光学では非線形分極が重要な役割を果たす。たとえば、非線形媒質中での電磁波の振る舞いはしばしば次の形の波動方程式で表される（実電流、実電荷のない場合）^(注 5a)

$$\nabla^2 \tilde{E} - \epsilon\mu \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial t^2} = \mu \frac{\partial^2 \tilde{P}}{\partial t^2} \quad (1.2.8)$$

右辺の電気分極の時間についての 2 次微分 $\partial^2 \tilde{P} / \partial t^2$ は電子が加速されることを意味するので、この項がゼロでない場合は、分極電荷が振動し、電磁波を放射することを示している。したがって、非線形媒質中の電磁波の伝播は非線形分極によって発生した電磁波と入射電磁波との非線形相互作用（媒質を介した）によって記述される。

1. 3 各種非線形光学過程

この節では、代表的ないくつかの非線形光学過程について定性的な説明を試み、非線形光学で用いられる表式及び記号についてのルールや、非線形光学における基本概念を紹介する。

(1) 第 2 高調波発生 (Second-Harmonic Generation, SHG)

まず非線形光学過程として第 2 高調波発生 (SHG)、すなわち周波数 ω の入射波がその倍の周波数の光に変換される過程について考えてみよう (図 1.3.1)。まず、電磁波の電界強度をつぎのように表す。

$$\tilde{E}(t) = E \exp(-i\omega t) + c.c. \quad (1.3.1)$$

ここで c.c. は複素共役 (Complex conjugate) を表す^(注 5b)。この波が 2 次の非線形感受率を持つ結晶に入射すると、非線形分極は

$$\begin{aligned} \tilde{P}^{(2)}(t) &= \epsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) \\ &= 2\epsilon_0 \chi^{(2)} E E^* + (\epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 \exp(-2i\omega t) + c.c.) \end{aligned} \quad (1.3.2)$$

注 4c: 物質にもよるが通常可視から中赤外域までの波長に対応している。紫外域では電子励起による吸収が、遠赤外域では格子振動 (フォノン) による吸収が強くなる。

注 4d: 中心対称性を持つ物質でも表面や外部電場・磁場がかかると、対称性が崩れ 2 次の非線形光学効果が観測される。

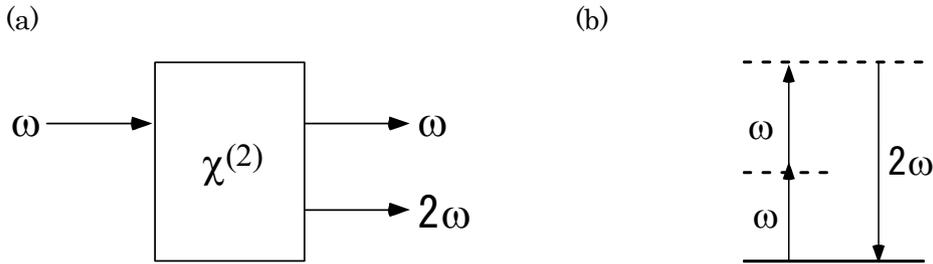


図 1.3.1 (a) 第 2 次高調波発生の様子。 (b) 第 2 次高調波発生におけるエネルギーレベル

で与えられる。この式から 2 次の非線形分極は周波数がゼロの DC 成分 (第 1 項) と周波数が 2ω (第 2 項) の成分からなることが分かる。 2ω の項は(2.2.8)式で示されるように、 2ω の周波数の電磁波を発生する SHG 過程に対応している。DC の項は振動しないので、電磁波は発生しない。このような静電分極を引き起こす過程を Optical Rectification (略して OR、和訳：光整流) という。

適当な条件の下で SHG 過程は非常に効率が良く、入射した光のほとんど 100% を 2ω に変換することも可能である。代表的な例を挙げれば、Nd:YAG レーザーの基本波 $1.06\mu\text{m}$ の近赤外光 (目には見えない) は LBO や CLBO などといった非線形結晶を用い、 $0.53\mu\text{m}$ のグリーンの光に効率良く変換される。SHG は図 1.3.1(b)に図示されるように、光子変換の観点からも説明される。すなわち、 $\hbar\omega$ のエネルギーの光子が 2 つ消滅し、新たに $2\hbar\omega$ のエネルギーの光子 1 つが生成される量子過程として理解される ($2\hbar\omega = \hbar\omega + \hbar\omega$)。図 1.3.1(b)では下側の実線が原子の基底状態に対応し、点線が仮想励起状態 (virtual states) に対応する。ここでいう仮想励起状態は物理的に準位が存在しないという意味ではなく、定常的な原子の固有状態ではないが、原子と光子 (複数) が相互作用した瞬間だけ存在している過渡的な状態を意味している。

(2) 和周波発生 (Sum Frequency Generation, SFG) と差周波発生 (Difference Frequency Generation, DFG)

つぎに周波数の異なる 2 つの光が 2 次の非線形感受率を持つ結晶に入射する場合を考えよう。電界振幅は

$$\tilde{E}(t) = E_1 \exp(-i\omega_1 t) + E_2 \exp(-i\omega_2 t) + c.c. \quad (1.3.3)$$

で表され、結晶に誘起される非線形分極は

注 5a: (1.2.8)式の右辺がゼロのときは真空中を伝播する電磁波の波動方程式 (電界成分) になっている。したがって右辺の $\partial^2 \tilde{P} / \partial t^2$ は媒質の分極による放射に対応している。

注 5b: ここで電界の振幅を表す E は phasor 表示で振動電界を $E^{ph} \exp(-i\omega t)$ と書いた場合の E^{ph} と比べて 1/2 倍になっていることに注意。phasor 表示では物理量としての電界振幅の大きさは $\text{Re}(E^{ph} \exp(-i\omega t))$ を意味しているので、 $\tilde{E}(t) = \text{Re}(E^{ph} \exp(-i\omega t)) = \frac{1}{2} E^{ph} \exp(-i\omega t) + c.c.$ である。これと(1.3.1)式を見比べると $E = E^{ph}/2$ であることが分かる。

$$\begin{aligned}
 \tilde{P}^{(2)}(t) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) \\
 &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} [E_1^2 \exp(-2i\omega_1 t) + E_2^2 \exp(-2i\omega_2 t) \\
 &+ 2E_1 E_2 \exp(-i(\omega_1 + \omega_2)t) + 2E_1 E_2^* \exp(-i(\omega_1 - \omega_2)t) + c.c.] \\
 &+ 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} [E_1 E_1^* + E_2 E_2^*]
 \end{aligned} \tag{1.3.4}$$

で与えられる。これを次のように表現すると便利である。

$$\tilde{P}^{(2)}(t) = \sum_n P(\omega_n) \exp(-i\omega_n t) \tag{1.3.5}$$

ここで和はすべての正と負の周波数 ω_n についてとるものとする。 ω_n に対応する各周波数成分は次で与えられる。

$$P(2\omega_1) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1^2 \quad (\text{SHG1})$$

$$P(2\omega_2) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_2^2 \quad (\text{SHG2})$$

$$P(\omega_1 + \omega_2) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2 \quad (\text{SFG}) \tag{1.3.6}$$

$$P(\omega_1 - \omega_2) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2^* \quad (\text{DFG})$$

$$P(0) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 E_1^* + E_2 E_2^*) \quad (\text{OR})$$

さらに負の周波数に対応して

$$P(-2\omega_1) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1^{*2} \quad (-\text{SHG1}), \quad P(-2\omega_2) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_2^{*2} \quad (-\text{SHG2})$$

$$P(-\omega_1 - \omega_2) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1^* E_2^* \quad (-\text{SFG}), \quad P(-\omega_1 + \omega_2) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1^* E_2 \quad (-\text{DFG}) \tag{1.3.7}$$

の項が現れるが、これらの量は(1.3.6)式のそれぞれの項の複素共役になっており、どちらか一方についてのみ考慮（我々は正の周波数を考慮）すれば十分である^(注7)。

(1.3.6)式から5つの分極成分（周波数ゼロでない成分は4つ）が得られるが、通常位相整合条件(後述)は2つの周波数成分に対して同時に満たされることがないので、実際に観測されるのはこれのうち位相整合条件を満たす1つの成分のみである。周波数を選ぶのに、実用上は入射光の偏光方法を選んだり、結晶の角度を調整したりする。

注 7: マイナスの周波数ができたのは、電磁波の振動電界を $E \exp(-i\omega t)$ とその複素共役で表すという数学的な表現方法に起因している。マイナスの周波数を持った電磁波は物理的には意味はないように思えるが、直線偏光が右円偏光と左円偏光成分の重ね合わせであることから、プラスとマイナスの周波数はそれぞれ右円偏光と左円偏光に対応している（あるいはその逆）と考えてもよい。

A. 和周波発生 (SFG)

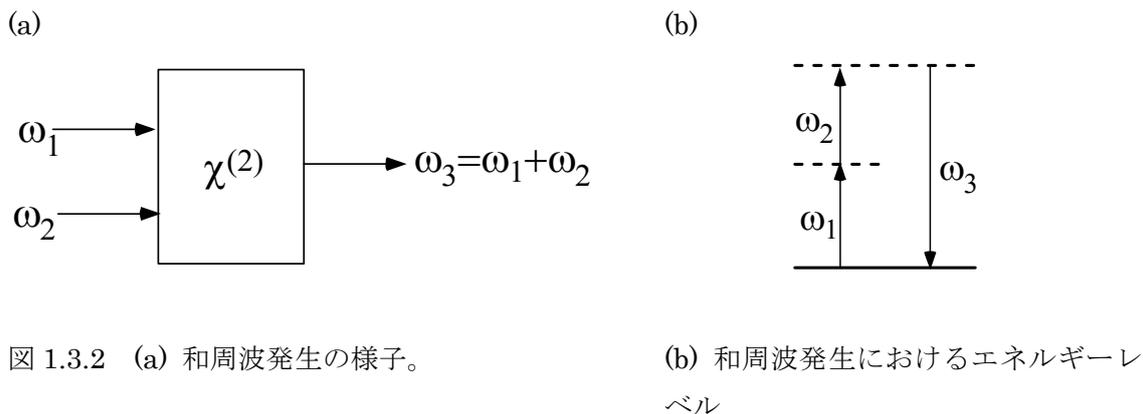


図 1.3.2 (a) 和周波発生の様子。

(b) 和周波発生におけるエネルギーレベル

図 1.3.2 に描かれているような、和周波発生 (Sum Frequency Generation, SFG)、すなわち周波数 ω_1 と ω_2 の2つの入射波が2次の非線形感受率をもつ結晶に入射し、それらの和の周波数 $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ の光に変換される過程について考えてみる。その非線形分極は(1.3.6)式から

$$P(\omega_1 + \omega_2) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2 \quad (\text{SFG}) \quad (1.3.8)$$

で与えられる。SFG過程は入射波が2つの異なる周波数を持つことを除き多くの点でSHG過程と似ている。SFGはエネルギーが $\hbar\omega_1$ と $\hbar\omega_2$ の2つ光子が消滅し、新たに $\hbar\omega_3 = \hbar(\omega_1 + \omega_2)$ のエネルギーの光子1つが生成される量子過程として理解される。SFGは波長の異なる可視光を2つ重ね合わせ、波長可変な紫外光を発生させたりするのに用いられる。

B. 差周波発生 (DFG)

差周波発生 (Difference Frequency Generation, DFG) は次の形の非線形分極で記述される(図 1.3.3)。

$$P(\omega_1 - \omega_2) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2^* \quad (\text{DFG}) \quad (1.3.9)$$

この場合は発生する波の周波数は入射波 ω_1 と ω_2 の差 $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ ($\omega_1 > \omega_2$)である(注8)。DFGは2つの異なる波長の可視光から波長可変の赤外光を発生させたりするのに用いられる。

表面的にはDFGとSFGは似ているように見える。しかし図 1.3.3(b)にみられるように、量子過程としてのDFGはSFGと様相を異にする。すなわちDFG過程は ω_1 の光子が消滅し、 ω_2 と ω_3 の光子が新たに発生する過程である(ω_3 だけでなく ω_2 の光子が作られている!)。これは周波数の低いほうの入射波 ω_2 が増幅されていることを意味する。このためDFG過程は光パラメトリック増幅 (Optical Parametric Amplification, OPA) としても知られている。

注8：周波数 ω_2 の前のマイナス符号と振幅 E_2 の複素共役が対応していることに注意。

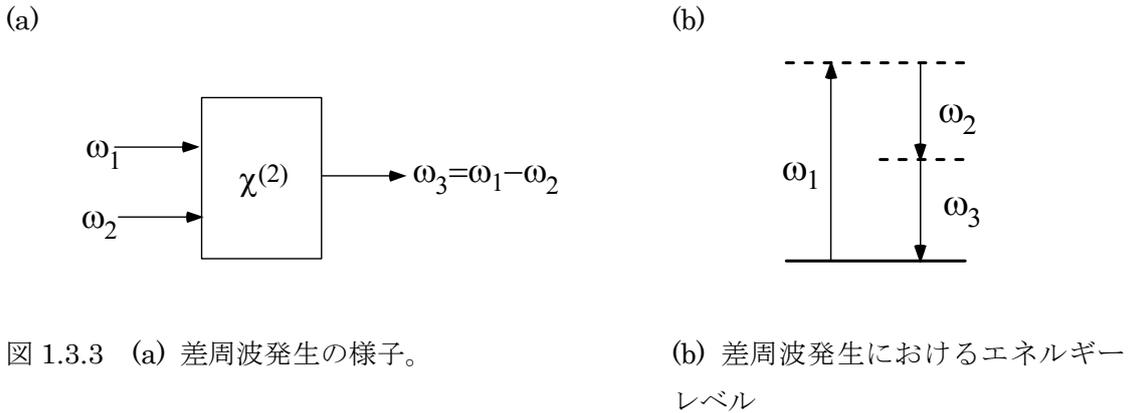


図 1.3.3 (a) 差周波発生の様子。

(b) 差周波発生におけるエネルギーレベル

図 1.3.3(b)のエネルギー準位図では基底状態の原子がまず ω_1 の光子を吸収し、高いほうの仮想励起状態へ遷移する。そして、この励起状態は入射波の ω_2 の光子に刺激されて (Stimulated)、 ω_2 と ω_3 の光子を同時に放出して基底状態へ緩和する。この2光子放出過程は ω_2 の光子が最初なかったとしても起こる。この場合は2光子の仮想励起状態からの自然放出過程 (Spontaneous two photon emission)なので、発生する ω_3 と ω_2 の波の強度は弱い。この過程はパラメトリック蛍光 (Parametric Fluorescence) (注 9a)と知られている。

C. 光パラメトリック発振 (Optical Parametric Oscillation, OPO)

DFG 過程では ω_2 または ω_3 の光子の存在が他方の光子の放出を誘発することを述べた。もし、このような過程で用いられる非線形結晶を光共振器(注 9b)の中に入れて(図 1.3.4)、 ω_2 または ω_3 の波は共振器のなかで成長・蓄積され非常に大きな強度になりうる。このような光共振器を用いた非線形光学装置を光パラメトリック発振器 (Optical Parametric Oscillator) という。光パラメトリック発振器は波長可変の光源が得にくい赤外域で利用されることが多い。入射波の ω_1 はポンプ(Pump)周波数、得たいほうの周波数、たとえば ω_2 をシグナル(Signal)周波数、もう一方の必要でないほうの周波数 ω_3 をアイドラー(Idler、車のアイドリングと同じで、idle は“無駄な”とか“遊びの”と言う意味)周波数という。シグナルとアイドラーの区別はどちらを必要としているかで決まるが、物理的には両者は等価である。

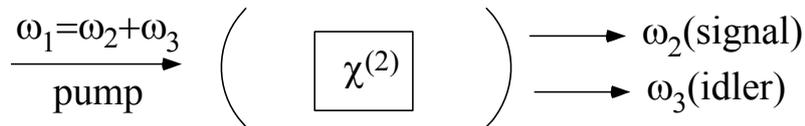


図 1.3.4 光パラメトリック発振器

注 9a : ω_1 の光子のみを入射させ、 ω_1 の強度を上げていくと、共振器のない状態でも、ある閾値を超えると自然放出過程の Parametric Fluorescence から誘導放射の 1 種である光パラメトリック発生 (Optical Parametric Generation, OPG)になり、発生する ω_3 と ω_2 の波の強度は非常に強くなる。

注 9b : 共振器の波長は通常シグナル、アイドラー光のどちらかに設定されることが多い。またシグナル光の波長を変化(微調)させるためには結晶の角度を変えて、位相整合条件を変化させるなどする。

(3) 3 次の非線形分極 (単一周波数入射の場合)

つぎの形の 3 次の非線形分極を考えることにする。

$$\tilde{P}^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t) \quad (3 \text{ 次の非線形分極}) \quad (1.3.10)$$

ここで入射波 $\tilde{E}(t)$ は一般的には複数の周波数成分の重ね合わせで与えられるが、複雑になるので、単一周波数 ω の電磁波が入射した簡単な場合をまず考えてみる。このとき入射波は

$$\tilde{E}(t) = E \exp(-i\omega t) + c.c. = E \exp(-i\omega t) + E^* \exp(i\omega t) \quad (1.3.11)$$

と表せるので、(1.3.10)式は

$$\begin{aligned} \tilde{P}^{(3)}(t) &= \epsilon_0 \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} (E \exp(-i\omega t) + c.c.)^3 \\ &= \underbrace{\epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 \exp(-3i\omega t)}_{\text{Third Harmonic Generation}} + \underbrace{3\epsilon_0 \chi^{(3)} |E|^2 E \exp(-i\omega t)}_{\text{Optical Kerr Effect}} + c.c. \end{aligned} \quad (1.3.12)$$

となる。ここで $EE^* = |E|^2$ を用いた。この式の最初の項は 3 倍の周波数 3ω で振動する分極を表している。これは図 1.3.5 に示されるように **第 3 次高調波(Third Harmonic Generation, THG)発生**を表している。図 1.3.5(b)に示されるように、これは 3 つの周波数 ω の光子が消滅し、周波数 3ω の光子ひとつが作られる過程に対応している。

一方、第2項の分極成分は周波数が入射波と同じ (線形分極の周波数) で、 $|E|^2 E$ に比例している。光強度 I は $|E|^2$ に比例するので、これは次に示すように実効的な分極率が光強度に比例して変化すること示している。分極率の変化は、すなわち誘電率、屈折率の変化であるので、第2項は周波数 ω の光 (入射波) が感じる媒質の屈折率が非線形光学効果 (3 次) によって変化することを示している^(注10)。

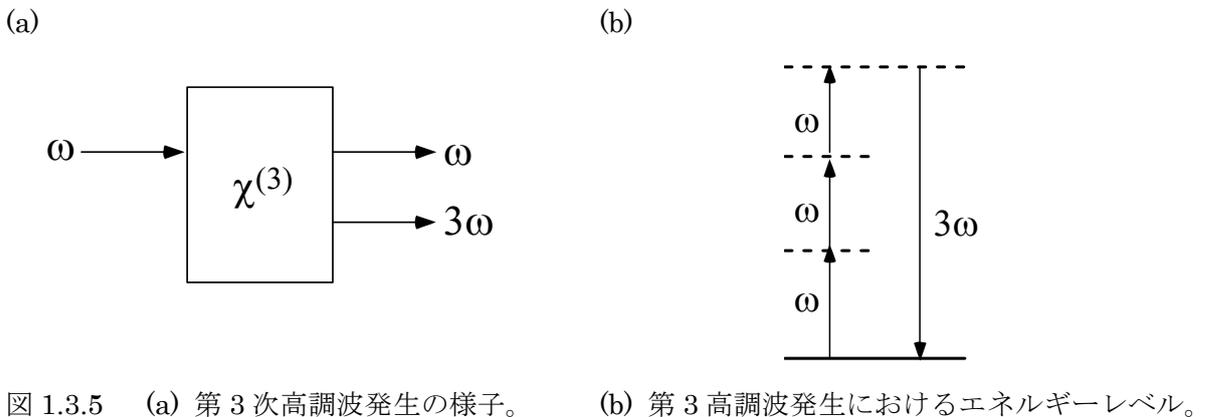


図 1.3.5 (a) 第 3 次高調波発生の様子。 (b) 第 3 高調波発生におけるエネルギーレベル。

注 10 : 屈折率の虚部が光強度に比例して変化するのが 2 光子吸収過程である。したがって 2 光子吸収は 3 次の非線形光学効果である。

3次の非線形分極による屈折率の変化は現象論的に

$$n = n_0 + n_2 I \quad (1.3.13)$$

と書ける。ここで n_0 は通常（非線形光学効果がないとき）の屈折率、 I は光強度、 n_2 は非線形光学効果の強さを表す係数である。 n_2 は次のようにして求められる。

いま2次の非線形分極が無く（中心対称性の結晶の場合など）、周波数 ω についての非線形分極を考えると、それは線形な分極成分と(1.3.12)式の第2項の和で書けるので、

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E(\omega) + 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} |E(\omega)|^2 E(\omega) \equiv \varepsilon_0 \chi_{eff} E(\omega) \quad (1.3.14)$$

ここで実効的電気感受率を

$$\chi_{eff} = \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} |E(\omega)|^2 \quad (1.3.15)$$

で定義した。誘電率と電気感受率の関係から

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = n^2 = 1 + \chi_{eff} = 1 + \left[\chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} |E(\omega)|^2 \right] \quad (1.3.16)$$

となる。そこで(1.3.13)式の2乗をとり、 n_2 は非常に小さいので $n_2^2 I^2$ の項を省略して、(1.3.16)式と等しいとおくと

$$\begin{aligned} n^2 &= (n_0 + n_2 I)^2 \cong n_0^2 + 2n_0 n_2 I = n_0^2 + 4n_0^2 n_2 \sqrt{\varepsilon_0 / \mu_0} |E(\omega)|^2 \\ &= (1.3.16) = 1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} |E(\omega)|^2 = n_0^2 + 3\chi^{(3)} |E(\omega)|^2 \end{aligned} \quad (1.3.17)$$

ここで光強度 $I = 2n_0 \sqrt{\varepsilon_0 / \mu_0} |E|^2$ (注11)、 $1 + \chi^{(1)} = \varepsilon^{(1)} / \varepsilon_0 = n_0^2$ であることを用いた。この式から

$$n_2 = \frac{3}{4n_0^2} \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \chi^{(3)} \quad (1.3.18)$$

が得られる。3次の非線形分極によるこのような屈折率の変化は光 **Kerr 効果(Optical Kerr Effect)**と呼ばれている。

• Self-Focusing (自己集束)

光 Kerr 効果すなわち、光強度依存の屈折率の変化は レーザービームの **Self-Focusing** (自己集束) を引き起こす。すなわち(1.3.13)式の係数 n_2 が正のとき、ビームの中心部分

注 11 : 光強度は単位面積あたりのポインティングベクトルの時間平均値で与えられる。電磁気学の教科書でよく用いられる phasor 表示の電界振幅を用いると係数は 1/4 になる。また真空中の光速 $c = 1 / \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$ を用いて書き直すと、 $I = (c/n_0) \frac{1}{2} \varepsilon |E|^2$ となる。これはエネルギー密度が $\frac{1}{2} \varepsilon |E|^2$ の電磁波が屈折率 $n_0 = \sqrt{\varepsilon / \varepsilon_0}$ の媒質中を光速 c/n_0 で運ぶエネルギーに等しい。

の光強度が高いため、屈折率は中心部分で高くなり、正のレンズ(凸レンズ)として作用する。この現象は応用上重要である。たとえば、媒質中で(光学ガラスなど)レーザービームが Self-Focusing により絞りこまれ、強度がその媒質の閾値を超えると、ダメージを与えることになる。またチタンサファイアレーザーに代表される超短パルスレーザーでは、この Self-Focusing を利用して光パルスが光共振器内で自動的に圧縮されるようになっている(Kerr レンズモード同期と呼ばれる手法)。

(4) 3 次の非線形分極 (一般の場合)

さてここで、3 次の非線形分極の一般的な場合を見てみよう。いま3次の非線形分極

$$\tilde{P}^{(3)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t) \quad (3 \text{ 次の非線形分極}) \quad (1.3.10)$$

における入射波が3つの周波数成分をもつとする。すなわち

$$\tilde{E}(t) = E_1 \exp(-i\omega_1 t) + E_2 \exp(-i\omega_2 t) + E_3 \exp(-i\omega_3 t) + \text{c.c.} \quad (1.3.19)$$

$\tilde{E}^3(t)$ を計算すると周波数の負の成分も含めると 44 個の周波数成分が得られる^(注 12)。これらの周波数を具体的に書き出してみると

$$\begin{aligned} &\omega_1, \omega_2, \omega_3, 3\omega_1, 3\omega_2, 3\omega_3, \\ &(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3), (\omega_1 + \omega_2 - \omega_3), (\omega_1 - \omega_2 + \omega_3), (-\omega_1 + \omega_2 + \omega_3), \\ &(2\omega_1 \pm \omega_2), (2\omega_1 \pm \omega_3), (2\omega_2 \pm \omega_1), (2\omega_2 \pm \omega_3), (2\omega_3 \pm \omega_1), (2\omega_3 \pm \omega_2), \end{aligned} \quad (1.3.20)$$

及びこれらの符号を反転させたものである。3 次の非線形分極についても 2 次の場合同様、

$$\tilde{P}^{(3)}(t) = \sum_n P(\omega_n) \exp(-i\omega_n t) \quad (1.3.21)$$

と書くと、それぞれの周波数 ω_n に対応する非線形分極は(正の周波数のものだけ書くと)

$$\begin{aligned} P(\omega_1) &= \varepsilon_0 \chi^{(3)} (3E_1 E_1^* + 6E_2 E_2^* + 6E_3 E_3^*) E_1, \\ P(\omega_2) &= \varepsilon_0 \chi^{(3)} (6E_1 E_1^* + 3E_2 E_2^* + 6E_3 E_3^*) E_2, \quad (\text{Kerr Effect}) \quad (1.3.22a) \\ P(\omega_3) &= \varepsilon_0 \chi^{(3)} (6E_1 E_1^* + 6E_2 E_2^* + 3E_3 E_3^*) E_3, \end{aligned}$$

$$P(3\omega_1) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_1^3, \quad P(3\omega_2) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_2^3, \quad P(3\omega_3) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_3^3, \quad (\text{THG}) \quad (1.3.22b)$$

$$\begin{aligned} P(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) &= 6\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_1 E_2 E_3, \quad P(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3) = 6\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_1 E_2 E_3^*, \\ P(\omega_1 - \omega_2 + \omega_3) &= 6\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_1 E_2^* E_3, \quad P(-\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) = 6\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_1^* E_2 E_3, \end{aligned} \quad (1.3.22c)$$

注 12 : 3 つの波の重ね合わせである $E(t)$ は複素共役のマイナス周波数の項を含め 6 つの項で表されている。 $E^3(t)$ を計算すると $6 \times 6 \times 6 = 228$ 個の項が現れるが、同じ周波数を与える組み合わせがあり、周波数としては 44 個が現れる。このうち半分はマイナスの周波数なので、実際にはその半分の正の周波数 22 個を考慮すればよい。

$$\begin{aligned}
 P(2\omega_1 + \omega_2) &= 3\varepsilon_0\chi^{(3)}E_1^2E_2, & P(2\omega_1 + \omega_3) &= 3\varepsilon_0\chi^{(3)}E_1^2E_3, \\
 P(2\omega_2 + \omega_1) &= 3\varepsilon_0\chi^{(3)}E_1^2E_2, & P(2\omega_2 + \omega_3) &= 3\varepsilon_0\chi^{(3)}E_2^2E_3, \\
 P(2\omega_3 + \omega_1) &= 3\varepsilon_0\chi^{(3)}E_3^2E_1, & P(2\omega_3 + \omega_2) &= 3\varepsilon_0\chi^{(3)}E_3^2E_2,
 \end{aligned} \tag{1.3.22d}$$

$$\begin{aligned}
 P(2\omega_1 - \omega_2) &= 3\varepsilon_0\chi^{(3)}E_1^2E_2^*, & P(2\omega_1 - \omega_3) &= 3\varepsilon_0\chi^{(3)}E_1^2E_3^*, \\
 P(2\omega_2 - \omega_1) &= 3\varepsilon_0\chi^{(3)}E_1^*E_2^2, & P(2\omega_2 - \omega_3) &= 3\varepsilon_0\chi^{(3)}E_2^2E_3^*, \\
 P(2\omega_3 - \omega_1) &= 3\varepsilon_0\chi^{(3)}E_3^2E_1^*, & P(2\omega_3 - \omega_2) &= 3\varepsilon_0\chi^{(3)}E_3^2E_2^*,
 \end{aligned} \tag{1.3.22e}$$

これらの式をよくみると次のことが見て取れる。すなわち、右辺に現れる電界振幅に対応した周波数の和が左辺の非線形分極の周波数に対応している。たとえば一番の最後の $P(2\omega_3 - \omega_2)$ では、右辺の電界振幅の積は $E_3^2E_2^*$ であるが、これは E_3 が 2 回と E_2 の複素共役 E_2^* (したがってその位相部分である周波数は符号が反転) の積なので、対応する周波数は $\omega_3 + \omega_3 - \omega_2 = 2\omega_3 - \omega_2$ となっている。また右辺の項の数因子 (1, 3, 6 など) はその周波数を作る 3 つ周波数の可能な組み合わせ (Permutation) の数に対応している。たとえば先の $P(2\omega_3 - \omega_2)$ 例では数因子 3 は $(E_3 E_3 E_2^*) \rightarrow (\omega_3 + \omega_3 - \omega_2)$, $(E_3 E_2^* E_3) \rightarrow (\omega_3 - \omega_2 + \omega_3)$, $(E_2^* E_3 E_3) \rightarrow (-\omega_2 + \omega_3 + \omega_3)$ の 3 つの組み合わせに対応している。光 Kerr 効果を表す非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の前の係数 3 は、同様に非線形分極 $P(\omega = \omega + \omega - \omega)$ に対して、 $(EEE^*) \rightarrow (\omega + \omega - \omega)$, $(EE^*E) \rightarrow (\omega - \omega + \omega)$, $(E^*E E) \rightarrow (-\omega + \omega + \omega)$ という 3 つの組み合わせがあることに対応している^(注 13)。

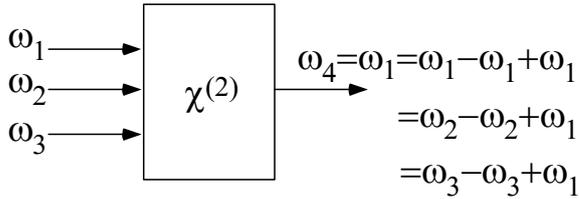
図 1.3.6 に代表的な 3 次の非線形光学過程の様子と対応するエネルギーレベルを模式的に示した。

・ パラメトリック過程と非パラメトリック過程

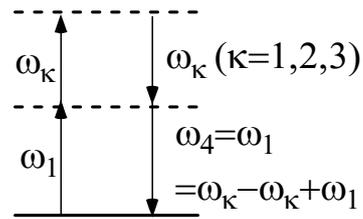
以上で述べた非線形光学過程はすべてパラメトリック過程として分類される。パラメトリック過程は光が相互作用する媒質 (あるいは原子) の量子力学的な初状態と終状態が同じになるものを指す。すなわち、原子状態は非常に短い時間、仮想励起状態へ一時的に遷移し、もとの状態へ復帰する。仮想励起状態へとどまる時間 Δt は、基底状態からのエネルギー差を ΔE とすると、不確定性原理より、 $\Delta t = \hbar / \Delta E$ 程度である。パラメトリック過程では電子やその他の素励起 (フォノンなど) の実励起は伴わない。これに対し電子などの実励起をとまなう過程が非パラメトリック過程である。パラメトリック過程は線形及び実数の非線形感受率で記述されるが、非パラメトリック過程は複素数(虚部を持つ)の感受率で記述される。また同時にパラメトリック過程では光子のエネルギーは保存されるが、非パラメトリック過程では光子のエネルギーの一部または全部が物質系 (媒質) へ散逸 (または物質から流入) し、光子系のエネルギーは一般に保存されない。

注 13: これら同じ周波数を作る異なる組み合わせ(電界成分の掛け算の順序が違うだけ)に対応する各項は物理的にはまったく等価である。これは数学的な表現が対応する物理過程に対して冗長性を持っているために、3 つの項に分かれているだけであり、後に述べる intrinsic permutation symmetry に対応している。

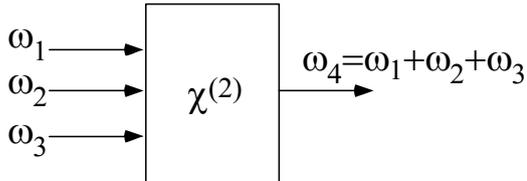
(a) Optical Kerr Effect



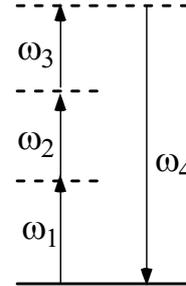
(b)



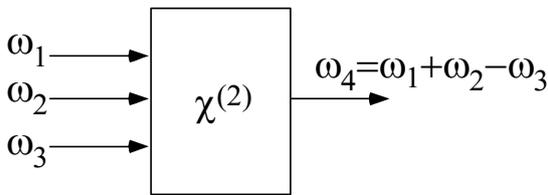
(c) Sum frequency of 3 waves



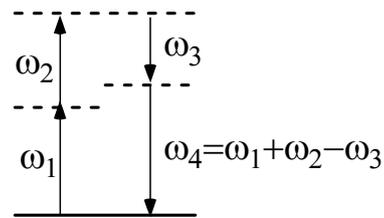
(d)



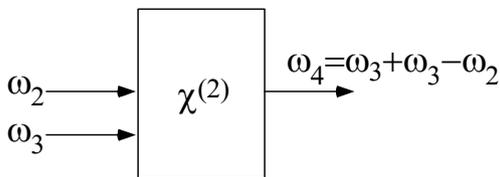
(e)



(f)



(g)



(h)

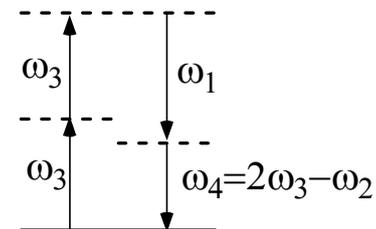


図 1.3.6 3 次の非線形光学過程 : (a),(b) 光 Kerr 効果の様子とそのエネルギーレベル。
 (c),(d) 3 つの波の和周波発生の様子とそのエネルギーレベル。(e),(f) 3 つの波の周波数混
 合 ($\omega_1 + \omega_2 - \omega_3$) の様子とそのエネルギーレベル。(g),(h) 2 つの波の周波数混合 ($2\omega_3 - \omega_2$)
 の様子とそのエネルギーレベル。

パラメトリック過程と非パラメトリック過程の区別を示す簡単な例として、複素屈折率
 がある。複素屈折率の実部はパラメトリック過程(線形な)な結果であり、一方吸収を表す虚
 部は非パラメトリック過程、すなわち電子の実励起その他(たとえばフォノン)による光
 子の吸収の結果である。以下で非線形な非パラメトリック過程の例として、可飽和吸収

(Saturable Absorption)、光双安定(Optical Bistability)、2光子吸収、誘導ラマン散乱について簡単に説明する。

・ 可飽和吸収(Saturable Absorption)

非パラメトリック過程のひとつの例として可飽和吸収(Saturable Absorption)があげられる(注15a)。多くの物質ではレーザー強度が強いと吸収係数が小さくなる。可飽和吸収が生じるときの吸収係数はしばしば次のような形で表される。

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s} \tag{1.3.23}$$

ここで α_0 は光強度 I が弱いときの吸収係数、 I_s は吸収係数がもとの値の 1/2 に達するときの光強度で(物質に依存した定数)で飽和強度と呼ばれる。

・ 光双安定(Optical Bistability)

可飽和吸収の結果として観測される現象の一つが光双安定(Optical Bistability)である。いま図 1.3.7 のような Fabry-Perot 光共振器のなかに可飽和吸収体が置かれている場合を考える。

入射レーザービームの強度を低いレベルから増加させていくと共振器内の強度もそれについて増加する(状態 1)。光強度が増加すると可飽和吸収体の吸収係数が非線形に低下し、ある強度以上で急激に透過率が上がる(遷移 2)。一度共振器内の強度が上がってしまうと、過飽和吸収のため、透過率がよい状態にとどまり続ける(状態 3)。しかし、入射レーザーの強度をかなり落とすと、可飽和吸収の効果为非線形に失われ、透過率が急激に低下し、もとの透過率が低い状態へ戻る(遷移 4)。図 1.3.7 から分かるように、ある範囲の入射レーザー強度に対して、2つの透過強度を取ることが可能である。またどちらの透過強度を取るかは、それまでのレーザー強度の履歴で決まる(注15b)。

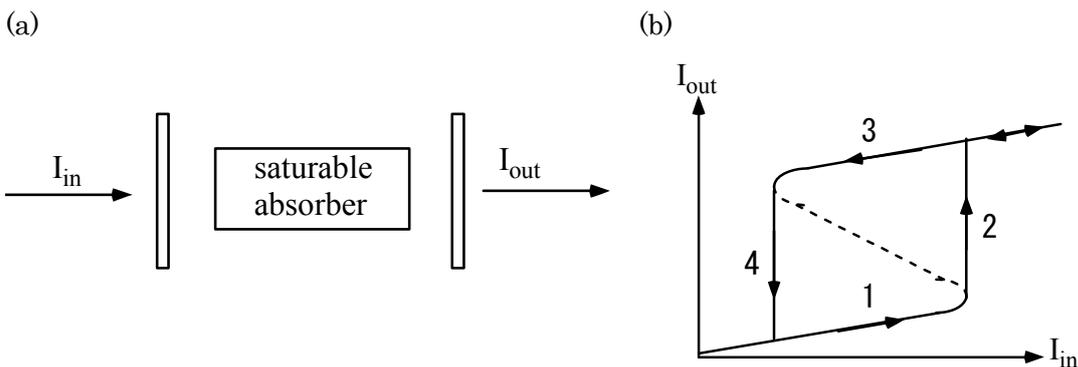


図 1.3.7 (a) Fabry-Perot 共振器のなかの過飽和吸収体にレーザービームを入射する場合。 (b) 光双安定の様子。 I_{in} の値に対して I_{out} はその履歴に依存して 2つの値をとる。

注 15a：可飽和吸収(saturable absorption)は特別な現象ではなく、吸収過程そのものもともと非線形な過程であり、基底準位のポピュレーションが励起準位よりもずっと大きな場合だけ線形であると近似できる。入射する光強度を強くしていき基底準位と励起準位ポピュレーション比が 1 対 1 になったとき、吸収はなくなり物質は透明になる。なんらかの方法で励起準位のポピュレーションが基底準位のポピュレーションを超える(反転分布が生じる)と吸収係数はマイナスになる。すなわち誘導放射が起こる。これがレーザー(Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, LASER)の原理である。

・ 2光子吸収

2光子吸収過程(図 1.3.8)では原子(または媒質の分子)は基底状態から光子を2個同時に吸収し、上位の固有状態(励起状態)へ遷移する。2光子吸収における吸収断面積 σ は入射波の強度に比例する。

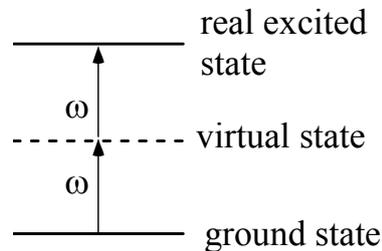


図 1.3.8 2光子吸収過程

すなわち、

$$\sigma = \sigma^{(2)} I \quad (1.3.24)$$

ここで $\sigma^{(2)}$ は2光子吸収を記述する係数である(線形なシステムでは吸収は光強度に依存しないことに注意)。原子の遷移確率は吸収断面積に単位時間、単位面積当たりに入射する光子数をかけたものなので、したがって、2光子吸収による原子の遷移確率Rは

$$R = \sigma I / \hbar \omega = \sigma^{(2)} I^2 / \hbar \omega \quad (1.3.25)$$

で与えられる。したがって、2光子吸収による吸収は光強度の2乗に比例して強くなる。

・ 誘導ラマン散乱(Stimulated Raman Scattering)

ラマン散乱(Raman Scattering)は光が物質と相互作用し、周波数 ω の光子が消滅し、周波数が ω_v だけずれた周波数 $\omega_s = \omega - \omega_v$ の光が生成し、物質の原子または分子がエネルギー $\hbar \omega_v$ の励起状態へ遷移する過程である。このときの周波数のずれを Stokes シフトという(光が原子分子からエネルギーをもらって高い周波数へシフトする場合は Anti-Stokes シフトという)。誘導ラマン散乱(Stimulated Raman Scattering)^(注16)では散乱によって励起された周波数 ω_v の分子振動(光学フォノン)が入射波と結合して、さらにラマン散乱を誘導するので、通常自然放出的なラマン散乱より効率がかなり大きくなる。入射光に対するエネルギー散乱効率が10%あるいはそれ以上になる場合もある。同様な誘導散乱過程には誘導 Brillouin 散乱(Brillouin 散乱はラマン散乱の1種でとくに散乱が音響フォノンによるものをいう)、誘導 Rayleigh 散乱(Rayleigh 散乱は波長より非常に小さい散乱体による散乱で波長はシフトしない)などがある。

1.4. 非線形電気感受率の一般的な定義(テンソル表現)

これまで非線形光学過程を吸収や分散のない場合の非線形分極で記述した。本節では、媒質が吸収や分散を持ち、入射波と分極をベクトルとして扱う、より一般的な記述につい

注 15b: このような光双安定の性質を利用すると光フリップ・フロップなどの論理スイッチが実現できる。また光バッファメモリ(履歴の性質を利用)としての応用も検討されている。

注 16: 誘導ラマン散乱は2光子吸収同様、3次の非線形光学過程である。誘導ラマン散乱の場合、光強度に依存して分極率(Polarizability)が変化する。一方、2光子吸収の場合は、吸収係数(電気感受率の虚部に対応)が変化する。

て考えよう。吸収のある一般の場合には非線形感受率はこれまでのように実数ではなく、複素振幅で表される電界と分極に対応して複素数として取り扱う必要がある。

まず、任意の振動電界ベクトル $\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t)$ をいくつかの周波数成分の和として記述する。

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \sum_n' \tilde{\mathbf{E}}_n(\mathbf{r}, t) \quad (1.4.1)$$

ここでプライム “ ’ ” は和は正の周波数のみについてとることを表す。 $\tilde{\mathbf{E}}_n(\mathbf{r}, t)$ は正の周波数部分と負の周波数部分の和として表すと便利である。すなわち

$$\tilde{\mathbf{E}}_n(\mathbf{r}, t) = \tilde{\mathbf{E}}_n^{(+)}(\mathbf{r}, t) + \tilde{\mathbf{E}}_n^{(-)}(\mathbf{r}, t) \quad (1.4.2a)$$

ここで

$$\tilde{\mathbf{E}}_n^{(+)}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_n(\mathbf{r}) \exp(-i\omega_n t) \quad \text{および} \quad (1.4.2b)$$

$$\tilde{\mathbf{E}}_n^{(-)}(\mathbf{r}, t) = \tilde{\mathbf{E}}_n^{(+)*}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_n^*(\mathbf{r}) \exp(i\omega_n t) \quad (1.4.2c)$$

ここで $\tilde{\mathbf{E}}_n^{(-)}(\mathbf{r})$ を $\tilde{\mathbf{E}}_n^{(+)}(\mathbf{r})$ の複素共役とすることで、 $\tilde{\mathbf{E}}_n(\mathbf{r}, t)$ すなわち $\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t)$ が実数の物理量であることが保障されている。さらに空間的にゆっくりと変動する振幅 \mathbf{A}_n (ベクトル量) を次のように定義しておく。

$$\mathbf{E}_n = \mathbf{A}_n \exp(i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}) \quad (1.4.3)$$

したがって、全振動電界ベクトルはこれらの振幅を用いて

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) &= \sum_n' \mathbf{E}_n \exp(-i\omega_n t) + \text{c.c.} \\ &= \sum_n' \mathbf{A}_n \exp\{i(\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r} - \omega_n t)\} + \text{c.c.} \end{aligned} \quad (1.4.4a)$$

しばしばこれらの振幅はつぎのように書くことがある。

$$\mathbf{E}_n = \mathbf{E}(\omega_n), \quad \mathbf{A}_n = \mathbf{A}(\omega_n) \quad (1.4.5)$$

この表記法では周波数 ω_n は単にパラメーターであり周波数 ω_n で振動する関数を意味しているのではないが、これを使うと便利である。例えば実数条件(1.4.2) の最後の式は

$$\mathbf{E}(-\omega_n) = \mathbf{E}(\omega_n)^*, \quad \text{or} \quad \mathbf{A}(-\omega_n) = \mathbf{A}(\omega_n)^*$$

と表すことができる。この表記法を用いて全振動電界ベクトルは

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) &= \sum_n \mathbf{E}(\omega_n) \exp(-i\omega_n t) \\ &= \sum_n \mathbf{A}(\omega_n) \exp\{i(\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r} - \omega_n t)\} \end{aligned} \quad (1.4.4b)$$

と簡潔に表すことができる (プライムと複素共役の項が省けた)。ここで和はすべての正と負の周波数についてとる。

同様な形式で非線形分極も表すことができ

$$\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{P}(\omega_n) \exp(-i\omega_n t) \quad (1.4.6)$$

となる。

さてここで 2 次の非線形分極テンソルを定義しておこう。2 次の非線形感受率は分極の方向と、2 つの電界ベクトルの方向で決まるので、3 階のテンソル量であり、

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) \quad (2 \text{ 次の非線形感受率テンソル}) \quad (1.4.7)$$

と表記される。ここで i, j, k は直交座標系でそれぞれの方向を表す添え字、 ω_n と ω_m は入射波の周波数、 $\omega_n + \omega_m$ は誘起される非線形分極の周波数である。2 次の非線形分極はこの非線形感受率を用いて

2 次の非線形分極のベクトル表現

$$P_i(\omega_n + \omega_m) = \varepsilon_0 \sum_{jk} \sum_{(nm)} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m) \quad (1.4.8)$$

と表現される。ここで ijk は直交座標系での各方向成分を表す。2 番目のサンメンションの (nm) は周波数の和 $\omega_n + \omega_m$ が同じになるような組み合わせについて和を取ることを意味する。上の式では非線形感受率 $\chi^{(2)}(\omega_3, \omega_2, \omega_1)$ は 3 つ周波数をパラメーターとしてもつが、最初の周波数 ω_3 は必ず他の 2 つの周波数の和になっている ($\omega_3 = \omega_2 + \omega_1$)。このため最初の周波数パラメーターを他の 2 つと区別して、

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3; \omega_2, \omega_1) \text{ や } \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3 = \omega_2, \omega_1) \quad \leftarrow (\text{他の表記法}) \quad (1.4.9)$$

などを書いたりする場合もある。

次にテンソル表現された一般の電気感受率で記述される非線形光学過程についていくつかの例を挙げて検討してみる。

(1) 和周波発生 SFG

2 つの入射波の周波数が ω_1 と ω_2 である和周波発生(SFG)の場合についてみてみよう。和周波数は $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ であるから、(1.4.8)式より SFG の非線形分極 (の各ベクトル成分) は

$$P_i(\omega_3) = \varepsilon_0 \sum_{jk} [\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3, \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) + \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3, \omega_2, \omega_1) E_j(\omega_2) E_k(\omega_1)] \quad (1.4.10)$$

で与えられる。後により詳しく議論するが非線形感受率の対称性から

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_m + \omega_n, \omega_m, \omega_n) = \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_m + \omega_n, \omega_n, \omega_m) \quad (1.4.11)$$

であるので、(1.4.10)は

$$P_i(\omega_3) = 2\varepsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3, \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \quad (1.4.12)$$

と書ける。例えば2つの入射波の偏光がともに x 軸方向を向いている場合には

$$P_i(\omega_3) = 2\varepsilon_0 \chi_{ixx}^{(2)}(\omega_3, \omega_1, \omega_2) E_x(\omega_1) E_x(\omega_2) \quad (1.4.13)$$

となる。

(2) 第2高調波発生 SHG

入射波の周波数が ω_1 で $\omega_3 = 2\omega_1$ の周波数の非線形分極(光)が発生する**第2高調波発生(SHG)**の場合を考えよう。やはり(1.4.8)式を用いて、

$$P_i(\omega_3 = 2\omega_1) = \varepsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3, \omega_1, \omega_1) E_j(\omega_1) E_k(\omega_1) \quad (1.4.14)$$

が得られる(SFGの場合のように係数に2がついていないことに注意)。入射波の x 軸方向を向いている特殊な場合には

$$P_i(\omega_3) = \varepsilon_0 \chi_{ixx}^{(2)}(\omega_3, \omega_1, \omega_1) E_x(\omega_1)^2 \quad (1.4.15)$$

となる。ここで(1.4.13)と比べると係数の2が付いていないが、これはSHGの場合、入射波が1つでSFGの場合と比べて、入射波の全強度が小さくなっていることに対応している。

一般に(1.4.8)式における周波数に関するサンメンション ($\sum_{(nm)}$) を実行すると

$$P_i(\omega_n + \omega_m) = \varepsilon_0 D \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m) \quad (1.4.16)$$

という形が得られる。ここで現れる数係数 D は縮退因子(Degeneracy Factor)と呼ばれる。縮退因子は同じ和周波数を与える入射周波数 ω_n と ω_m の (交換可能な) 組み合わせの数である。2 次の非線形分極(ベクトル)を与える(1.4.8)式は、より高次の非線形分極の場合にも一般化できる。3 次の非線形分極の場合は

3 次の非線形分極のベクトル表現

$$\begin{aligned}
 P_i(\omega_o + \omega_n + \omega_m) &= \varepsilon_0 \sum_{jkl} \sum_{(nmo)} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_o + \omega_n + \omega_m, \omega_o, \omega_n, \omega_m) \\
 &\quad \times E_j(\omega_o) E_k(\omega_n) E_l(\omega_m) \tag{1.4.17} \\
 &= \varepsilon_0 D \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_o + \omega_n + \omega_m, \omega_o, \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_o) E_k(\omega_n) E_l(\omega_m)
 \end{aligned}$$

ここで $D = \sum_{(nm)}$ は入射周波数 ω_o, ω_n 及び ω_m に関する縮退因子である(注 20)。

注 20 : 例えば SFG の場合の(1.4.12)式では右辺第 1 項と第 2 項は周波数成分 $E(\omega_1)$ と $E(\omega_2)$ の掛け算の順序が違っているだけで同じ周波数の SFG に寄与する。したがって縮退因子 $D = \sum_{(nm)} = 2$ となる。縮退因子は先に述べた数学的表現の冗長性のために現れる。

1. 5 古典的非調和振動子の非線形感受率

Lorentz モデル、すなわち原子を調和振動子として扱うモデルは、原子分子気体と非金属固体の光学線形応答を非常によく説明できることが知られている。この節では、この Lorentz モデルを電子の強制振動において復元力に非線形応答が含まれる場合に拡張する。媒質が中心対称性を持つか持たないかで、まったくその応答特性が異なってくる。我々はまず、中心対称性を持たない媒質の場合を検討するが、その場合には 2 次の非線形応答が現れることが示される。次に中心対称性を持つ媒質の場合を検討し、その場合には 2 次の非線形応答は現れず、最低次数の非線形応答は 3 次の非線形応答であることが示される。古典モデルでは個々の原子または分子は 1 個の共鳴振動数しか持たないが、量子論的扱いでは一個の原子は複数の共鳴振動数を同時に持っている。したがって、古典論ではある種の非線形感受率の共鳴特性（例えば 1 光子もしくは 2 光子の同時共鳴など）をうまく説明できず、より一般的には量子論的なモデルを用いねばならない。しかし、古典的モデルは直感的で分かりやすいという利点があり、また電子的共鳴周波数(図 1.2.1)より十分低い周波数領域では、古典的モデルは非常にうまく光学応答を記述することが可能である。

(1) 中心対称性も持たない媒質の場合

いま電子(電荷 $-e$ 、質量 m)が図 1.2.2 のように、ある物質中のポテンシャルの井戸 U の平衡点にあるとしよう。調和型ポテンシャルからのずれが小さいとして、 x 軸方向へのテーラー展開を行い、 U を x の 3 次の項までで近似すると、

$$U = px^2 + qx^3 \quad (1.5.1)$$

と書ける($p>0$ と q はそれぞれ定数)。物質の結晶配置が中心対称性を持つ場合は x の奇数次の qx^3 の項はゼロになるが、中心対称性を持たない場合はゼロではない。このポテンシャルにおける復元力は

$$F_{restore} = -\frac{\partial U}{\partial x} = -2px - 3qx^2 \quad (1.5.2)$$

で与えられる。また速度 dx/dt に比例したダンピング力（または摩擦力）を

$$F_{damp} = -\Gamma \frac{\partial x}{\partial t} \equiv -\Gamma \dot{x} \quad (\Gamma \text{はダンピング係数}) \quad (1.5.3)$$

とする（マイナスの符号は力が速度の向きと逆であることを示す）。このとき周波数 ω の電磁波（偏光方向は x 軸に平行）が入射したとすると、電子はこのポテンシャルのもとで強制振動を行い、その振動の運動方程式は慣性力 $F_{inert} = m\ddot{x}$ と外力 = {ダンピング F_{damp} + 復

元力 $F_{restore}$ + 外部電場 $\tilde{E}(t)$ によるクーロン力 ($-e\tilde{E}(t)$) を釣り合わせた形で書けるので

$$F_{inert} = F_{damp} + F_{restore} + (-e\tilde{E}) \rightarrow F_{inert} - F_{damp} - F_{restore} = -e\tilde{E}$$

$$\rightarrow \ddot{\tilde{x}} + \frac{\Gamma}{m}\dot{\tilde{x}} + \frac{2p}{m}\tilde{x} + \frac{3q}{m}\tilde{x}^2 = \underbrace{\ddot{\tilde{x}}}_{inertia} + \underbrace{2\gamma\dot{\tilde{x}}}_{damping} + \underbrace{\omega_0^2\tilde{x}}_{linear\ restoring} + \underbrace{a\tilde{x}^2}_{nonlinear\ restoring} = -\underbrace{\frac{e\tilde{E}(t)}{m}}_{external\ field} \quad (1.5.4)$$

で与えられる (\tilde{x} は速く振動する $\tilde{E}(t)$ によって、やはり速く振動するので頭にチルダをつけた)。ここで、 $\omega_0^2=2p/m$ 、 $a=3q/m$ である。またダンピング係数を $\Gamma=2\gamma m$ で表したが、 2γ は固有振動 ($\omega=\omega_0$) の線幅 (半値全幅 = FWHM) に対応している。

入射波の電界として次の形で与えられるものを仮定しよう。

$$\tilde{E}(t) = E_1 \exp(-i\omega_1 t) + E_2 \exp(-i\omega_2 t) + \text{c.c.} \quad (1.5.5)$$

このような入射波に対する運動方程式(1.5.4)の一般的な解は知られていないが、入射波の強度が十分弱く、それによって引き起こされる変位 \tilde{x} に対して非線形項 $a\tilde{x}^2$ が線形項 $\omega_0^2\tilde{x}$ に比べて非常に小さければ摂動論の手法で解くことができる。すなわち、まず $\tilde{E}(t)$ を $\lambda\tilde{E}(t)$ で置き換える。ここで係数 λ は摂動の強さを表し、ゼロから 1 の間で連続な値をとるが、計算の最後には 1 とおく。この置き換えで(1.5.4)式は

$$\ddot{\tilde{x}} + 2\gamma\dot{\tilde{x}} + \omega_0^2\tilde{x} + a\tilde{x}^2 = -\frac{\lambda e\tilde{E}(t)}{m} \quad (1.5.6)$$

と書かれる。そして摂動論の手続きに従い、 \tilde{x} を λ で展開する。

$$\tilde{x} = \lambda\tilde{x}^{(1)} + \lambda^2\tilde{x}^{(2)} + \lambda^3\tilde{x}^{(3)} + \dots \quad (1.5.7)$$

この形の \tilde{x} が、 λ のあらゆる値で方程式(1.5.6)の解であるためには、 λ について同じ次数の項同士が独立に方程式を満たす必要がある。したがって λ の 3 次までの項については、それぞれ次の式が成立する((1.5.7)を(1.5.6)に代入して λ の各次数について整理)。

$$\ddot{\tilde{x}}^{(1)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(1)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(1)} = -\frac{e\tilde{E}(t)}{m} \quad (\lambda \text{ について 1 次の項をまとめた}) \quad (1.5.8a)$$

$$\ddot{\tilde{x}}^{(2)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(2)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(2)} + a[\tilde{x}^{(1)}]^2 = 0 \quad (\lambda \text{ について 2 次の項をまとめた}) \quad (1.5.8b)$$

$$\ddot{\tilde{x}}^{(3)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(3)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(3)} + 2a\tilde{x}^{(1)}\tilde{x}^{(2)} = 0 \quad (\lambda \text{ について 3 次の項をまとめた}) \quad (1.5.8c)$$

最低次の $\tilde{x}^{(1)}(t)$ についての方程式(1.5.8a)は通常の調和振動子 (その強制力が $-e\tilde{E}(t)$) のものと同じになっていることがわかる。すなわち $\tilde{x}^{(1)}(t)$ は線形光学応答に対応している。その定常解は

$$\tilde{x}^{(1)}(t) = x^{(1)}(\omega_1) \exp(-i\omega_1 t) + x^{(1)}(\omega_2) \exp(-i\omega_2 t) + \text{c.c.} \quad (1.5.9)$$

で与えられる。ここで各周波数に対する振幅 $x^{(1)}(\omega_j)$ は

$$x^{(1)}(\omega_j) = -\frac{e}{m} \frac{E_j}{(\omega_0^2 - \omega_j^2 - 2i\omega_j\gamma)} \equiv -\frac{e}{m} \frac{E_j}{D(\omega_j)} \quad (1.5.10)$$

の形で与えられる^(注23)。ここで、分母に現れる複素関数を

$$D(\omega) = \omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma \quad (1.5.11)$$

と定義した。

この $\tilde{x}^{(1)}(t)$ についての解を次の次数の方程式(1.5.8b)に代入して解くことにより、 $\tilde{x}^{(2)}(t)$ の解を得ることができる。 $\tilde{x}^{(2)}(t)$ は 2 つの入射周波数に対応して、 $\pm 2\omega_1, \pm 2\omega_2, \pm(\omega_1 + \omega_2), \pm(\omega_1 - \omega_2)$, および 0 の周波数成分を含むので、それぞれの周波数について方程式(1.5.8b)を解く。各周波数についての解が得られれば、一般解はそれらの重ね合わせで書ける。例えば、周波数 $2\omega_1$ での応答を求めるために次の方程式を解く。

$$\ddot{\tilde{x}}^{(2)} + 2\gamma\dot{\tilde{x}}^{(2)} + \omega_0^2\tilde{x}^{(2)} = -a\left(\frac{eE_1}{m}\right)^2 \frac{\exp(-2i\omega_1 t)}{D^2(\omega_1)} \quad (1.5.12)$$

これは強制力の周波数が $2\omega_1$ でその振幅が $-a(eE_1/m)^2/D^2(\omega_1)$ で与えられる調和振動子の運動方程式に相当している。この方程式に対する定常解として

$$\tilde{x}^{(2)}(t) = x^{(2)}(2\omega_1) \exp(-2i\omega_1 t) \quad (1.5.13)$$

の形のものを考え、これを(1.5.12)式に代入すると

$$x^{(2)}(2\omega_1) = -a\left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{E_1^2}{D(2\omega_1)D^2(\omega_1)} \quad (\text{SHG1}) \quad (1.5.14a)$$

が得られる。同様に他の周波数についても計算すると

$$x^{(2)}(2\omega_2) = -a\left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{E_2^2}{D(2\omega_2)D^2(\omega_2)} \quad (\text{SHG2}) \quad (1.5.14b)$$

$$x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = -2a\left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{E_1 E_2}{D(\omega_1 + \omega_2)D(\omega_1)D(\omega_2)} \quad (\text{SFG}) \quad (1.5.14c)$$

注 23 : 実際には(1.5.9)式の解を仮定し、(1.5.8a)式に代入して振幅 $x^{(1)}$ を求める。

$$x^{(2)}(\omega_1 - \omega_2) = -2a \left(\frac{e}{m} \right)^2 \frac{E_1 E_2^*}{D(\omega_1 - \omega_2) D(\omega_1) D(-\omega_2)} \quad (\text{DFG}) \quad (1.5.14d)$$

$$x^{(2)}(0) = -2a \left(\frac{e}{m} \right)^2 \left(\frac{E_1 E_1^*}{D(0) D(\omega_1) D(-\omega_1)} + \frac{E_2 E_2^*}{D(0) D(\omega_2) D(-\omega_2)} \right) \quad (\text{OR}) \quad (1.5.14e)$$

これらを次のようにまとめて表すことができる。

$$x^{(2)}(\omega_k = \omega_i + \omega_j) = - \sum_{i,j:\omega_k=\omega_i+\omega_j} a \left(\frac{e}{m} \right)^2 \frac{E_i(\omega_i) E_j(\omega_j)}{D(\omega_k) D(\omega_i) D(\omega_j)} \quad (1.5.14f)$$

ここで $\omega_i, \omega_j = \pm\omega_1, \pm\omega_2$ である。また $E_i^*(\omega_i) = E_i(-\omega_i)$ である。サンメンションは $\omega_k = \omega_i + \omega_j$ となるすべての ω_i と ω_j の組み合わせについてとる^(註24)。

つぎにこれらの振動振幅に対する結果を線形感受率 $\chi^{(1)}$ と 2 次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ で表してみよう。線形感受率は線形分極と電界振幅の関係から

$$P^{(1)}(\omega_i) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega_i) E(\omega_i) \quad (1.5.15)$$

と定義されていた。いま考えている古典的振動子モデルでは、原子の数密度を N とすると線形分極は

$$P^{(1)}(\omega_i) = -Nex^{(1)}(\omega_i) = (-Ne) \left(-\frac{e E(\omega_i)}{m D(\omega_i)} \right) = \frac{e^2 N E(\omega_i)}{m D(\omega_i)} \quad (1.5.16)$$

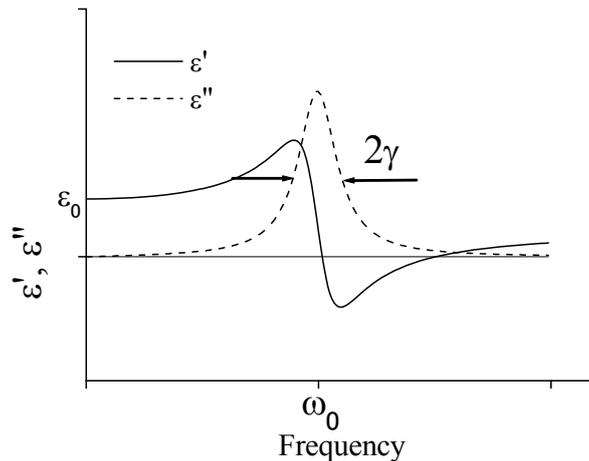


図 1.5.1 振動子モデルによる線形の感受率 $x^{(1)}(\omega)$ の周波数依存特性。

注 24: たとえば, $\omega_k = \omega_1 - \omega_2 = -\omega_2 + \omega_1$ のとき組み合わせは $(\omega_1, -\omega_2)$ と $(-\omega_2, \omega_1)$ であり, これらは周波数の組み合わせ順序を変えただけで同じものであるなので係数の 2 を得る。また $E_2(-\omega_2) = E_2^*(\omega_2)$ であるので(1.5.14d)式の右辺の形の式を得る。

で与えられるので(1.5.15)式との比較から、線形の感受率 $\chi^{(1)}$ は

$$\chi^{(1)}(\omega_i) = \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{D(\omega_i)} = \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega_i^2 - 2i\gamma\omega_i)} \quad (1.5.17)$$

で与えられる。

誘電率と線形の感受率 $\chi^{(1)}$ は

$$\varepsilon \equiv \varepsilon' + i\varepsilon'' = \varepsilon_0 (1 + \chi^{(1)}(\omega)) = \varepsilon_0 (1 + \chi''^{(1)}(\omega) + i\chi'^{(1)}(\omega)) \quad (1.5.18a)$$

の関係があるので、誘電率の実部 ε' と虚部 ε'' はそれぞれ、

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 (1 + \chi'^{(1)}(\omega)) = \varepsilon_0 + \frac{e^2 N}{m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (2\gamma\omega)^2}, \quad (1.5.18b)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_0 \chi''^{(1)}(\omega) = \frac{e^2 N}{m} \frac{2\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (2\gamma\omega)^2}$$

と表すことができる。この式は変位分極の場合の誘電分散を良く表している（配向分極の場合は別の形の分散を示す）。(1.5.18b)で表される、複素誘電率の固有振動数 ω_0 付近での周波数依存特性を図 1.5.1 に示す^(注 25)。

2 次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ も線形の感受率 $\chi^{(1)}$ と同様な方法で計算される。例えば、SHG に対する非線形分極は

$$P^{(2)}(2\omega_1) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1) E(\omega_1)^2 \quad (1.5.19)$$

で与えられ（ここで $P^{(2)}(2\omega_1)$ は $2\omega_1$ で振動する非線形分極成分の振幅を表す）、古典的振動子モデルでは対応する分極は(1.5.14a)を用いて

$$\begin{aligned} P^{(2)}(2\omega_1) &= -Nex^{(2)}(2\omega_1) = (-Ne) \left(-a \left(\frac{e}{m} \right)^2 \frac{E_1(\omega_1)^2}{D(2\omega_1)D^2(\omega_1)} \right) \\ &= aN \left(\frac{e^3}{m^2} \right) \frac{E_1(\omega_1)^2}{D(2\omega_1)D^2(\omega_1)} \end{aligned} \quad (1.5.20)$$

で与えられるので、SHG に対する非線形感受率

$$\chi^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1) = \frac{aN}{\varepsilon_0} \frac{e^3}{m^2} \frac{1}{D(2\omega_1)D^2(\omega_1)} \quad (\text{SHG}) \quad (1.5.21a)$$

を得る。この式は(1.5.17)の関係を用いて線形感受率 $\chi^{(1)}$ で表すことができ、

$$\chi^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1) = \frac{\varepsilon_0^2 a m}{N^2 e^3} \chi^{(1)}(2\omega_1) [\chi^{(1)}(\omega_1)]^2 \quad (\text{SHG}) \quad (1.5.21b)$$

注 25 : Lorentz モデルにおいて(1.5.18b)式で表される誘電率虚部(図 1.5.1 の破線)は共鳴周波数 ω_0 を中心とする、いわゆる Lorentz 型をしている。また図 1.5.1 に示されているように誘電率実部(実線)は共鳴周波数 ω_0 付近でマイナスの値を持つこともある。

となる。周波数 ω_2 に対する SHG の非線形感受率は $\omega_1 \rightarrow \omega_2$ と置き換えるだけでよい。その他の周波数に対する非線形感受率も同様な手続きで得られる。

$$\begin{aligned}\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2) &= \frac{aN}{\varepsilon_0} \frac{e^3}{m^2} \frac{1}{D(\omega_1 + \omega_2)D(\omega_1)D(\omega_2)} \\ &= \frac{\varepsilon_0^2 a m}{N^2 e^3} \chi^{(1)}(\omega_1 + \omega_2) \chi^{(1)}(\omega_1) \chi^{(1)}(\omega_2)\end{aligned}\quad (\text{SFG}) \quad (1.5.22)$$

$$\begin{aligned}\chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, -\omega_2) &= \frac{aN}{\varepsilon_0} \frac{e^3}{m^2} \frac{1}{D(\omega_1 - \omega_2)D(\omega_1)D(-\omega_2)} \\ &= \frac{\varepsilon_0^2 a m}{N^2 e^3} \chi^{(1)}(\omega_1 - \omega_2) \chi^{(1)}(\omega_1) \chi^{(1)}(-\omega_2)\end{aligned}\quad (\text{DFG}) \quad (1.5.23)$$

$$\begin{aligned}\chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_1, \omega_1, -\omega_1) &= \frac{aN}{\varepsilon_0} \frac{e^3}{m^2} \frac{1}{D(\omega_1 - \omega_1)D(\omega_1)D(-\omega_1)} \\ &= \frac{\varepsilon_0^2 a m}{N^2 e^3} \chi^{(1)}(\omega_1 - \omega_1) \chi^{(1)}(\omega_1) \chi^{(1)}(-\omega_1)\end{aligned}\quad (\text{OR}) \quad (1.5.24)$$

以上のことから、中心対称性を持たない媒質では非線形光学効果の最低次数は 2 次の非線形応答(分極)であることが分かる (電界振幅の 2 乗に比例)。

より高次の非線形応答についても 3 次の摂動についての式(1.5.8c)、およびより高い次数の λ^n についての同様な方程式を順次解いていくことで $\chi^{(n)}$ を得る。

• Miller の法則

Miller は 2 次の非線形感受率と線形感受率の間の次のような比が中心対称性を持たない物質ではほぼ一定になることを経験則として見出した (Miller の法則)。

$$\frac{\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2)}{\chi^{(1)}(\omega_1 + \omega_2) \chi^{(1)}(\omega_1) \chi^{(1)}(\omega_2)} \quad (1.5.25)$$

先に導出した関係式によれば、定数

$$\frac{\varepsilon_0^2 ma}{N^2 e^3} \quad (1.5.26)$$

が物質によらずほぼ一定であれば、Miller の法則が成立しているのが分かる。実際、固体の原子の数密度 N は物質によらずほぼ一定で ($\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$)、真空の誘電率 ε_0 、電子の質量 m 及び電荷 e は基本定数である (注 26)。ここで非線形定数 a (我々のモデルではポテンシャルの調和関数からのずれとして導入した x^3 項の係数に対応していた) は物質の結晶構造、格子定数、電子状態のバンド構造などで決まるが、物質によってそれほど大きな違いはないとすれば、(1.5.25)はほぼ物質によらずほぼ一定となり、Miller の法則が成り立つ。

Miller の法則は言い換えると、各周波数 $(\omega_1+\omega_2, \omega_1, \omega_2)$ での線形感受率あるいは線形誘電

注 26 : 固体中では有効質量 m^* 、有効電荷 e^* 、でしばしば置き換えられる。

率 $\varepsilon^{(1)} = \varepsilon_0(\chi^{(1)} + 1)$ が分かれば、2 次（およびより高次）の非線形感受率はある程度推定できることを意味している。

(2) 中心対称性を持つ媒質の場合

つぎに中心対称性を持つ媒質の場合の古典振動子モデルについて考えよう。

やはり図 1.2.2 のように、電子がある物質中のポテンシャルの井戸 U の平衡点にあるとしよう。同様に調和型ポテンシャルからのずれが小さいとして、 x 軸方向へのテーラー展開を行うが、中心対称性をもつ媒質中では U は x の偶関数で表されるので 3 次の項はゼロになり、ポテンシャルを x についての 4 次の項まで含めて近似する。したがってポテンシャルは、

$$U = px^2 - rx^4 \quad (1.5.27)$$

と書ける (p と r はそれぞれ正の定数)。ここで非線形定数 r は実際の物質では通常プラスになる^(註 27)。このポテンシャルにおける復元力は

$$F_{\text{restore}} = -\frac{\partial U}{\partial x} = -2px + 4rx^3 \quad (1.5.28)$$

で与えられる。したがって(1.5.4)式は

$$\ddot{\tilde{x}} + \frac{\Gamma}{m} \dot{\tilde{x}} + \frac{2p}{m} \tilde{x} - \frac{4r}{m} \tilde{x}^3 = \underbrace{\ddot{\tilde{x}}}_{\text{inertia}} + \underbrace{2\gamma\dot{\tilde{x}}}_{\text{damping}} + \underbrace{\omega_0^2 \tilde{x}}_{\text{linear restoring}} + \underbrace{b\tilde{x}^3}_{\text{nonlinear restoring}} = -\frac{e\tilde{E}(t)}{m} \quad (1.5.29)$$

と書き直すことができる。ここで、 $b = 4r/m$ である。この節の後半ではつきり示されるように、この場合の応答、すなわち中心対称性をもつ物質中での振動子の最低次数の非線形応答（分極）は 3 次の電気感受率 $\chi^{(3)}$ で記述される。中心対称を持たない媒質の場合もそうであるが、非線形感受率のテンソル特性は媒質固有の対称性(結晶の対称性)が分かっていると記述できない。中心対称性を持つ媒質でもっとも重要な例の一つは、ガラス状物質や液体などの、均一物質の場合である。以下に均一物質の場合の 3 次の非線形感受率のテンソル特性について検討してみよう。

均一媒質の場合の復元力のベクトル表現は次のように書ける((1.5.2)に対応)。

$$\tilde{\mathbf{F}}_{\text{restore}} = -m\omega_0^2 \tilde{\mathbf{r}} + mb(\tilde{\mathbf{r}} \cdot \tilde{\mathbf{r}})\tilde{\mathbf{r}} \quad (1.5.30)$$

ここで $\tilde{\mathbf{r}}$ は平衡点からの変位ベクトルである。したがって、電子の運動方程式は

$$\ddot{\tilde{\mathbf{r}}} + 2\gamma\dot{\tilde{\mathbf{r}}} + \omega_0^2 \tilde{\mathbf{r}} - b(\tilde{\mathbf{r}} \cdot \tilde{\mathbf{r}})\tilde{\mathbf{r}} = -\frac{e\tilde{\mathbf{E}}(t)}{m} \quad (1.5.31)$$

と表せる。ここで入射波の電界（ベクトル）を次のように 3 つの周波数成分の和として与える。

注 27: 結晶中では原子あるいは分子の規則正しい配列のなかで、電子は周期ポテンシャルを感じている。このポテンシャルは原子・分子どうしのちょうど中間あたりで極大をとる（無限に大きくはならない）とすれば、係数 r は正である必要がある（図 1.2.2 参照）。

$$\tilde{\mathbf{E}}(t) = \mathbf{E}_1 \exp(-i\omega_1 t) + \mathbf{E}_2 \exp(-i\omega_2 t) + \mathbf{E}_3 \exp(-i\omega_3 t) + \text{c.c.} \quad (1.5.32)$$

この表記は 3 次の非線形応答を考える場合の最も一般的な形であるが、これをそのまま用いて計算すると非常に表式が煩雑になる。そこで、これを次のように表記することにする。

$$\tilde{\mathbf{E}}(t) = \sum_n \mathbf{E}(\omega_n) \exp(-i\omega_n t). \quad (1.5.33)$$

ここで、周波数についてのサンメンション (\sum_n) は複素共役な項 (マイナス周波数に対応)

を含めた $3 \times 2 = 6$ 個の周波数について取る。この入射波に対して、中心対称性を持たない媒質について行ったのと同様のやり方で、電子の運動方程式を摂動論を用いて解く。

すなわち、 $\tilde{\mathbf{E}}(t)$ を $\lambda \tilde{\mathbf{E}}(t)$ で置き換え、 $\tilde{\mathbf{r}}(t)$ を λ について展開し、 $\lambda, \lambda^2, \lambda^3, \dots$ のそれぞれの次数についての次の方程式を解く。

$$\ddot{\tilde{\mathbf{r}}} + 2\gamma \dot{\tilde{\mathbf{r}}} + \omega_0^2 \tilde{\mathbf{r}} - b(\tilde{\mathbf{r}} \cdot \tilde{\mathbf{r}})\tilde{\mathbf{r}} = -\lambda \frac{e\tilde{\mathbf{E}}(t)}{m} \quad (1.5.34)$$

に

$$\tilde{\mathbf{r}}(t) = \lambda \tilde{\mathbf{r}}^{(1)}(t) + \lambda^2 \tilde{\mathbf{r}}^{(2)}(t) + \lambda^3 \tilde{\mathbf{r}}^{(3)}(t) + \dots \quad (1.5.35)$$

を代入し、 λ, λ^2 , 及び λ^3 の各項ごとに方程式を作ると

$$\ddot{\tilde{\mathbf{r}}^{(1)}} + 2\gamma \dot{\tilde{\mathbf{r}}^{(1)}} + \omega_0^2 \tilde{\mathbf{r}}^{(1)} = -\frac{e\tilde{\mathbf{E}}(t)}{m} \quad (1.5.36a)$$

$$\ddot{\tilde{\mathbf{r}}^{(2)}} + 2\gamma \dot{\tilde{\mathbf{r}}^{(2)}} + \omega_0^2 \tilde{\mathbf{r}}^{(2)} = 0 \quad (1.5.36b)$$

$$\ddot{\tilde{\mathbf{r}}^{(3)}} + 2\gamma \dot{\tilde{\mathbf{r}}^{(3)}} + \omega_0^2 \tilde{\mathbf{r}}^{(3)} - b(\tilde{\mathbf{r}}^{(1)} \cdot \tilde{\mathbf{r}}^{(1)})\tilde{\mathbf{r}}^{(1)} = 0 \quad (1.5.36c)$$

(1.5.36a)式は良く知られた調和振動子の運動方程式のベクトル表現となっている。その定常解は

$$\tilde{\mathbf{r}}^{(1)}(t) = \sum_n \mathbf{r}^{(1)}(\omega_n) \exp(-i\omega_n t) \quad (1.5.37)$$

としたとき

$$\tilde{\mathbf{r}}^{(1)}(\omega_n) = -\frac{e\mathbf{E}(\omega_n)/m}{D(\omega_n)} \quad (1.5.38)$$

で与えられる。ここで $D(\omega_n)$ は以前と同様、 $D(\omega_n) = \omega_0^2 - \omega_n^2 - 2i\omega_n\gamma$ で定義される。したがって周波数 ω_n の線形な分極成分は

$$\mathbf{P}^{(1)}(\omega_n) = -Ner^{(1)}(\omega_n) = \frac{Ne^2\mathbf{E}(\omega_n)/m}{D(\omega_n)} \quad (1.5.39a)$$

で与えられ、一方、線形な感受率テンソルは直交座標系における線形分極の成分と電界成分の関係から

$$P_i^{(1)}(\omega_n) = \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(\omega_n) E_j(\omega_n), \quad \chi_{ij}^{(1)}(\omega_n) = \chi^{(1)}(\omega_n) \delta_{ij} \quad (1.5.39b)$$

で定義される（均一媒質の場合）ので、(1.5.39a)と(1.5.39b)を比べることにより、線形な感受率は

$$\chi^{(1)}(\omega_n) = \frac{Ne^2/m}{\varepsilon_0 D(\omega_n)} \quad (\text{線形な感受率}) \quad (1.5.39c)$$

で与えられる。

つぎに 2 次の非線形応答であるが、対応する方程式の(1.5.36b)の右辺がゼロなので、強制力が働いていない。ダンピングの項 $2\gamma \dot{\tilde{\mathbf{r}}}^{(2)}$ が左辺にあるので、この場合の定常解はゼロになる。

$$\tilde{\mathbf{r}}^{(2)} = 0 \quad (1.5.40)$$

したがって、2 次の非線形感受率もゼロになる。これは媒質が均質（中心対称）でそのポテンシャルの形が偶関数であることの結果である。

3 次の非線形応答を計算するには(1.5.38)で得られた $\tilde{\mathbf{r}}^{(1)}(\omega_n)$ を(1.5.36c)式へ代入すると次の式が得られる。

$$\begin{aligned} \ddot{\tilde{\mathbf{r}}}^{(3)} + 2\gamma \dot{\tilde{\mathbf{r}}}^{(3)} + \omega_0^2 \tilde{\mathbf{r}}^{(3)} = & - \sum_{mnp} \frac{be^3 [\mathbf{E}(\omega_m) \cdot \mathbf{E}(\omega_n)] \mathbf{E}(\omega_p)}{m^3 D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p)} \\ & \times \exp\{-i(\omega_m + \omega_n + \omega_p)t\} \end{aligned} \quad (1.5.41)$$

m, n, p についてのサンメンションが右辺に現れるが、このためにこの式は3つの周波数 $\pm\omega_1, \pm\omega_2, \pm\omega_3$ の組み合わせによる多くの周波数成分を含んでいる。したがって、これらの周波数成分について個々に調和振動の方程式を解けばよい。一般解はそれらの解の組み合わせで与えられる。そこでこれらの周波数のうちのひとつを $\omega_q = \omega_m + \omega_n + \omega_p$ と表すと、(1.5.41)の解は

$$\tilde{\mathbf{r}}^{(3)} = \sum_q \mathbf{r}^{(3)}(\omega_q) \exp(-i\omega_q t) \quad (1.5.42)$$

という形で表すことができる。(1.5.42)式を(1.5.41)式に代入すると周波数 ω_q についての解 $\mathbf{r}^{(3)}(\omega_q)$ は次で与えられる。

$$(-\omega_q^2 - i\omega_q 2\gamma + \omega_0^2) \mathbf{r}^{(3)}(\omega_q) = - \sum_{(mnp)} \frac{be^3 [\mathbf{E}(\omega_m) \cdot \mathbf{E}(\omega_n)] \mathbf{E}(\omega_p)}{m^3 D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p)} \quad (1.5.43)$$

あるいは $D(\omega_q) = -\omega_q^2 - i\omega_q 2\gamma + \omega_0^2$ なので

$$\mathbf{r}^{(3)}(\omega_q) = - \sum_{(mnp)} \frac{be^3 [\mathbf{E}(\omega_m) \cdot \mathbf{E}(\omega_n)] \mathbf{E}(\omega_p)}{m^3 D(\omega_q) D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p)} \quad (1.5.44)$$

ここでサンメンション $\sum_{(mnp)}$ は $\omega_q = \omega_m + \omega_n + \omega_p$ となるすべての組み合わせについての和を取ることを意味している。さて、古典モデルにおいて周波数 ω_q で振動する 3 次の非線形分極の成分は $\mathbf{P}^{(3)}(\omega_q) = -Ner^{(3)}(\omega_q)$ で与えられるので

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(3)}(\omega_q) &= -Ner^{(3)}(\omega_q) = \sum_{(mnp)} \frac{Nbe^4 [\mathbf{E}(\omega_m) \cdot \mathbf{E}(\omega_n)] \mathbf{E}(\omega_p)}{m^3 D(\omega_q) D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p)} \\ &= \sum_{(mnp)} \frac{Nbe^4 [E_x(\omega_m)E_x(\omega_n) + E_y(\omega_m)E_y(\omega_n) + E_z(\omega_m)E_z(\omega_n)] \mathbf{E}(\omega_p)}{m^3 D(\omega_q) D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p)} \\ &= \sum_{(mnp)} \sum_{jk} \frac{Nbe^4 [E_j(\omega_m)E_k(\omega_n)\delta_{jk}] \mathbf{E}(\omega_p)}{m^3 D(\omega_q) D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p)} \end{aligned} \quad (1.5.45a)$$

で表される^(注30)。成分表示にすると

$$P_i^{(3)}(\omega_q) = \sum_{jkl} \sum_{(mnp)} \frac{Nbe^4 [E_j(\omega_m)E_k(\omega_n)\delta_{jk}] E_l(\omega_p)\delta_{il}}{m^3 D(\omega_q) D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p)} \quad (1.5.45b)$$

と表現できる。一方 3 次の非線形感受率テンソルの定義は

$$P_i^{(3)}(\omega_q) = \epsilon_0 \sum_{jkl} \sum_{(mnp)} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_m, \omega_n, \omega_p) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n) E_l(\omega_p) \quad (1.5.46)$$

で与えられる。この式はサンメンションのなかに $m, n,$ 及び p というダミー変数 (添え字 1,2,3 に対する変数) を含んでいる。したがって、非線形感受率の表現の仕方に任意性がある。例えば、(1.5.45b) と (1.5.46) を比較して、

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_m, \omega_n, \omega_p) = \frac{Nbe^4 \delta_{jk} \delta_{il}}{\epsilon_0 m^3 D(\omega_q) D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p)} \quad (1.5.47)$$

と書くことができる。しかし、ここではどれを $E_j(\omega_m)$ とし、どれを $E_k(\omega_n)$ とし、どれを $E_l(\omega_p)$ とするかに関して任意性がある。すなわち $E_j(\omega_m)$ 、 $E_k(\omega_n)$ 、 $E_l(\omega_p)$ を並べ替えて同じものを表現できる。この順序のとり方には、6 種類あり、それをクロネッカーのデルタの組み合わせで書くと

$$[\delta_{ij}\delta_{kl}, \delta_{kl}\delta_{ij}], [\delta_{ik}\delta_{jl}, \delta_{jl}\delta_{ik}], [\delta_{il}\delta_{jk}, \delta_{jk}\delta_{il}] \quad (1.5.48)$$

注 30 : クロネッカーのデルタは $\delta_{ij} = 0$ ($i \neq j$)、 $\delta_{ij} = 1$ ($i = j$) で定義される。したがって

$$\sum_{ij} E_i E_j \delta_{ij} = E_1 E_1 + E_2 E_2 + E_3 E_3 \text{ などとなる。}$$

である((1.5.47)式は最後の組み合わせに対応)。括弧[]で囲んだ組み合わせはクロネッカーのデルタの順番を入れ替えただけなので同じものである。これらの組み合わせについての対称性（固有置換対称性、intrinsic permutation symmetry と呼ばれる）を表現するために、これら 6 つの各表現に 1/6 をかけてすべて足し合わせた、次のような表現を用いることにする。

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_m, \omega_n, \omega_p) = \frac{Nbe^4[\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}]}{3\epsilon_0 m^3 D(\omega_q)D(\omega_m)D(\omega_n)D(\omega_p)} \quad (1.5.49)$$

先に求めた(1.5.39c)による線形の感受率を用いて各周波数に対応する $D(\omega)$ を消去すると

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_m, \omega_n, \omega_p) = \frac{\epsilon_0^3 bm[\chi^{(1)}(\omega_q)\chi^{(1)}(\omega_m)\chi^{(1)}(\omega_n)\chi^{(1)}(\omega_p)][\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}]}{3N^3 e^4} \text{ と}$$

表すことができる(注 31)。

(1.5.50)

注 31 : この式から均一媒質中の $\chi^{(3)}_{1234}$ や $\chi^{(3)}_{1233}$ などはゼロになることが分かる。一方、 $\chi^{(3)}_{1122} = \chi^{(3)}_{2233} = \chi^{(3)}_{3311}$, $\chi^{(3)}_{1212} = \chi^{(3)}_{2323} = \chi^{(3)}_{3131}$, $\chi^{(3)}_{1221} = \chi^{(3)}_{2332} = \chi^{(3)}_{3113}$ および $\chi^{(3)}_{1111}$ などはゼロでない値を持つ。また均一媒質中では方向に区別はないので $\chi^{(3)}_{1111} = \chi^{(3)}_{2222} = \chi^{(3)}_{3333}$ である。これらのことから液体など等方的、均質な媒質中では独立な 3 次の非線形感受率は 4 つしかないことが分かる。

2. 6 非線形感受率の対称性

この節では非線形感受率の対称性について検討してみよう。例えば3つの周波数 ω_1 、 ω_2 、 $\omega_3=\omega_1+\omega_2$ の波が2次の非線形分極を通して相互作用する場合、非線形分極 $\mathbf{P}(\omega=\omega_n+\omega_m)$ は一般に次の形で表される。

$$P_i(\omega_n + \omega_m) = \varepsilon_0 \sum_{jk} \sum_{(nm)} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m) \quad (1.6.1)$$

したがって、3つの波の相互作用を記述するには次の12個の周波数の非線形感受率テンソルを求める必要がある。

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_3, -\omega_2), \quad \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, -\omega_2, \omega_3), \quad \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_2, \omega_3, -\omega_1), \\ \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_2, -\omega_1, \omega_3), \quad \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3, \omega_1, \omega_2), \quad \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3, \omega_2, \omega_1), \end{aligned} \quad (1.6.2)$$

およびこれらの負の周波数に対応した6つの非線形感受率

これらの表式で添え字 i, j, k はそれぞれ独立に x, y, z の値をとるので $3 \times 3 \times 3 = 27$ 個の組み合わせがある。したがって12個の各項に27個の直交座標成分があるので324個 (=12個 \times 27個) のテンソル成分(複素数)が存在する。

幸い対称性に基づくいくつもの制約があるので、非線形相互作用を記述するために実際に取り扱わなければならない $\chi^{(2)}$ のテンソル成分は324個よりずっと少ない数で済む。以下で2次の非線形感受率テンソルの場合について対称性による特性について説明するが、同様の議論は3次の非線形感受率テンソル(及びより高い次数の非線形感受率テンソル)にもそのまま当てはまる。

(1) 物理量の実数性に基づく対称性

例えばSFGの場合の非線形分極は、正の和周波数 $\omega_n+\omega_m$ に対応する分極成分と負の和周波数 $-(\omega_n+\omega_m)$ に対応する分極成分の和で表されるのであった。

$$\tilde{P}_i(\mathbf{r}, t) = P_i(\omega_n + \omega_m) \exp[-i(\omega_n + \omega_m)t] + P_i(-\omega_n - \omega_m) \exp[i(\omega_n + \omega_m)t] \quad (1.6.3)$$

$\tilde{P}_i(\mathbf{r}, t)$ は物理量なので実数でなければならない。したがって、

$$P_i(-\omega_n - \omega_m) = P_i(\omega_n + \omega_m)^* \quad (1.6.4)$$

が成り立つ(注32)。電界成分についても同様に、その複素振幅は

$$\begin{aligned} E_j(-\omega_n) &= E_j(\omega_n)^*, \\ E_k(-\omega_m) &= E_k(\omega_m)^*, \end{aligned} \quad (1.6.5)$$

の関係を満たす。

注 32 : これは負の周波数成分は正の周波数成分の複素共役と定義したからで、定義を確認したにすぎない。

電界と 2 次の非線形分極は 2 次の非線形感受率を通じて関係付けられるので、正と負の周波数に対応する非線形感受率はしたがって次の関係を満たす^(注 33a)。

$$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_n - \omega_m, -\omega_n, -\omega_m) = \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m)^* \quad (1.6.6)$$

(2) 固有置換対称性 (Intrinsic Permutation Symmetry)

先に古典的な非調和振動子の非線形感受率の表現である(1.5.47)式を固有置換対称性を用いて (1.5.49) 式に書き直した。ここでは固有置換対称性についてもう少し一般的な観点から捉えなおしてみよう。

(1.6.1)式を見ると分かるように、非線形分極 $P_i(\omega_n + \omega_m)$ の成分は

$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m)E_j(\omega_n)E_k(\omega_m)$ という形をしている。この積において $E_j(\omega_n)$ と $E_k(\omega_m)$ の順序を変えて $\chi_{ikj}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_m, \omega_n)E_k(\omega_m)E_j(\omega_n)$ と表しても同じ非線形分極成分を表現しているのので、非線形感受率に

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) = \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_m, \omega_n) \quad (\text{固有置換対称性}) \quad (\text{注 33b}) \quad (1.6.7)$$

という対称性の規則を導入すると、

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m)E_j(\omega_n)E_k(\omega_m) = \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_m, \omega_n)E_k(\omega_m)E_j(\omega_n) \quad (1.6.8)$$

という関係式が得られる。これは非線形分極を表す表式において 2 番目と 3 番目の周波数に対するダミー変数を入れ替えたとき、すなわち n と m を交換したとき、同時に 2 番目と 3 番目の座標に対するダミー変数 j と k を同時に交換したものは同じものを表していることを意味している。この交換関係あるいは対称性は便宜的なもので、(1.6.8)の関係を別の形で定義することも可能である。例えば(1.6.8)式の組み合わせの一方をゼロと定義しておき、和をとるときにはもう一方の項を 2 倍するように決めておいても、結果として得られる物理量 $P_i(\omega_n + \omega_m)$ の意味は変わらない。

(3) 吸収の無い媒質の場合の 2 つの対称性

吸収の無い媒質の場合には 2 種類の対称性が得られる。1 つは吸収の無い媒質では非線形感受率 $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m)$ のすべての成分は実数になるということである。すなわち

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) = \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m)^* \quad (\text{実数の条件}) \quad (1.6.9)$$

この厳密な証明は量子力学的な $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m)$ の表式を用いる必要があるが、古典的な非調和振動子に対して得られた非線形感受率の表式からすぐに理解される。古典モ

注 33a : これで独立な非線形感受率テンソルの成分は半分減る。

注 33b : これでの独立な非線形感受率テンソルの成分はさらに半分に減り、81 個になる。

デルでは 2 次および 3 次の非線形感受率は実数の係数と相互作用に含まれる周波数に対応した線形感受率の積で表された。また 1 次元の線形感受率は(1.5.39c)式で

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{Ne^2/m}{\epsilon_0 D(\omega)} = \frac{Ne^2/m}{\epsilon_0(\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma)} \quad (\text{線形な感受率}) \quad (1.6.10)$$

で表されていた。この式の分母の周波数の関数において、虚数部である $2i\omega\gamma$ の項は振動子のダンピング、すなわち吸収を表している（複素誘電率または複素屈折率の虚部に相当）。したがって、吸収のない媒質ではこの虚数項をゼロとおくことができ、線形な感受率は実数で与えられ、その積で与えられる非線形感受率も実数になる。 $2i\omega\gamma$ の項が無視できるためには、 $\omega_0^2 - \omega^2$ の項が相対的に非常に大きい、すなわち入射波の周波数が電子の共鳴周波数 ω_0 よりも十分離れていればよい ($\omega_0 \gg \omega$ または $\omega_0 \ll \omega$) (注 34a)。これは物理的には物質の光吸収端（電子励起を伴う共鳴周波数に相当）より入射波の周波数が遠ざかるほど物質の吸収が少なくなるという事実に一致している。

吸収の無い媒質の場合の 2 つめの感受率の対称性は「完全置換対称性(Full permutation symmetry)」と呼ばれている。これは「感受率の周波数パラメーターの順序は($\omega_p = \omega_n + \omega_m$ の関係は維持しつつ)対応する座標軸の添え字(i,j,k など)と同時に置換するのであれば、自由に変更しても良い（同じ値を与える）」というものである。例えばこの対称性によれば、

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) = \chi_{jki}^{(2)}(-\omega_1 = \omega_2 - \omega_3) \quad (1.6.11)$$

などとなる。この例では $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ の位置が循環的にずらされ（符号も変化していることに注意）、対応する座標の添え字が周波数の順序とともに入れ替わっている。さらに実数条件を用いると

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) &= \chi_{jki}^{(2)}(-\omega_1 = \omega_2 - \omega_3) = \chi_{jki}^{(2)}(\omega_1 = -\omega_2 + \omega_3)^* \\ &= \chi_{jki}^{(2)}(\omega_1 = -\omega_2 + \omega_3) \end{aligned} \quad (1.6.12)$$

が得られる。同様にして

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) = \chi_{kij}^{(2)}(\omega_2 = \omega_3 - \omega_1) \quad (1.6.13)$$

が得られる(注 34b)。

(4) 非線形媒質中のエネルギー密度

一般に吸収の無い媒質中で完全置換対称性が成立することを証明するためには量子力学的な非線形感受率の表式を用いる必要があるが、電磁場の非線形媒質内でのエネルギー密度についての考察から導くことが可能である。

注 34a：これは電子的な共鳴吸収端から下の透明な周波数領域においては、(1.6.11)式が良い近似として成立することを意味している。

注 34b：この対象性の導入で、独立な非線形感受率の成分は 1/3 に減る。2 次の非線形感受率 $\chi_{ijk}^{(2)}$ の場合独立な成分は 81 個から 27 個に減る。

線形媒質の場合、

$$\tilde{E}_i(t) = \sum_n E_i(\omega_n) \exp(-i\omega_n t) \quad (1.6.14)$$

で表される入射波のエネルギー密度は

$$U = \overline{\tilde{\mathbf{D}} \cdot \tilde{\mathbf{E}}} = \sum_i \overline{\tilde{D}_i \tilde{E}_i} \quad (1.6.15)$$

で表される。ここで上についているバーは時間平均をとることを意味する。電束密度ベクトルは

$$\tilde{D}_i(t) = \sum_j \varepsilon_{ij} \tilde{E}_j(t) = \sum_j \sum_n \varepsilon_{ij} E_j(\omega_n) \exp(-i\omega_n t) \quad (1.6.16)$$

で与えられる。ここで誘電率テンソル ε_{ij} を

$$\varepsilon_{ij}(\omega_n) = \varepsilon_0 \delta_{ij} + \varepsilon_0 \chi_{ij}^{(1)}(\omega_n) \quad (1.6.17)$$

の形で与えると、エネルギー密度は次の式で与えられる。

$$U = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \sum_i \sum_n E_i^*(\omega_n) E_i(\omega_n) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \sum_{\tilde{j}} \sum_n E_i^*(\omega_n) \chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega_n) \quad (1.6.18)$$

この式の第 1 項は真空中での電磁場のエネルギー密度を表し、第 2 項は媒質中に分極として蓄えられているエネルギーの密度を表している（時間平均を取ったために各項の前に 1/2 の係数が付くことに注意）。

非線形相互作用のある媒質中での分極によるエネルギー密度は、(1.6.18)式をより一般的にした次のような式で表される。

$$\begin{aligned} U = & \frac{1}{2} \varepsilon_0 \sum_{\tilde{j}} \sum_n \chi_{ij}^{(1)}(\omega_n) E_i^*(\omega_n) E_j(\omega_n) \\ & + \frac{1}{3} \varepsilon_0 \sum_{\tilde{j}k} \sum_{mn} \chi_{ijk}^{(2)'}(-\omega_n - \omega_m, \omega_m, \omega_n) E_i^*(\omega_m + \omega_n) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n) \\ & + \frac{1}{4} \varepsilon_0 \sum_{\tilde{j}kl} \sum_{mno} \chi_{ijk}^{(3)'}(-\omega_o - \omega_n - \omega_m, \omega_m, \omega_n, \omega_o) E_i^*(\omega_m + \omega_n + \omega_o) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n) E_l(\omega_o) \\ & + \dots \end{aligned} \quad (1.6.19)$$

ここで係数 $\chi_{ijk}^{(2)'}$, $\chi_{ijkl}^{(3)'}$, ... はとりあえず非線形感受率ではなく分極エネルギー密度 U を入射波の電界で展開したときの係数と考えておく。この U の表現では、電界を掛け合わせる順序は、係数 $\chi_{ijk}^{(2)'}$, $\chi_{ijkl}^{(3)'}$, ... の座標の添え字の順序と周波数パラメーターの順序をそ

れに合わせておきさえすれば、どのような順序でも構わない。したがって、完全置換対称を満たしている。

さて、この表式と非線形分極、したがって非線形感受率を関係付けるために、次の関係式を用いる。

$$P_i(\omega_n) = \frac{\partial U}{\partial E_i^*(\omega_n)} \quad (1.6.20)$$

したがって、(1.6.19)式で表される U を電界で変微分することにより、まず線形分極については

$$P_i^{(1)}(\omega_m) = \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega_m) \quad (1.6.21a)$$

が得られ、非線形分極に対しては

$$P_i^{(2)}(\omega_m + \omega_n) = \varepsilon_0 \sum_{jk} \sum_{(mn)} \chi_{ijk}^{(2)'}(-\omega_m - \omega_n, \omega_m, \omega_n) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n) \quad (1.6.21b)$$

$$P_i^{(3)}(\omega_m + \omega_n + \omega_o) = \varepsilon_0 \sum_{jkl} \sum_{(mno)} \chi_{ijkl}^{(3)'}(-\omega_m - \omega_n - \omega_o, \omega_m, \omega_n, \omega_o) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n) E_l(\omega_o) \quad (1.6.21c)$$

が得られる。この表式は (1.4.8)式や(1.4.17)式で表された非線形分極の式と一致している(注 36)。したがって、 $\chi^{(n)'}$ が完全置換対称性を持つので $\chi^{(n)}$ も同様に完全置換対称性を持つと結論できる (証明終わり)。

(5) Kleinman の対称性 (Kleinman's Symmetry)

媒質の持つ最低の共鳴周波数 ω_0 よりも、入射波の周波数 ω_i がずっと低い場合、非線形感受率は周波数にほとんど依存しなくなる。このような低周波数領域では媒質は入射波に対して瞬間的に応答すると考えることができ、非線形分極は時間領域で

$$\tilde{P}(t) = \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) \quad (1.6.22)$$

と書くことができる。ここで $\chi^{(2)}$ は定数である。ところで入射波の周波数 ω_i が共鳴周波数 ω_0 よりもずっと小さい場合は、吸収は無視できるので完全置換対称性が成り立ち、

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) &= \chi_{jki}^{(2)}(\omega_1 = -\omega_2 + \omega_3) = \chi_{kij}^{(2)}(\omega_2 = \omega_3 - \omega_1) \\ &= \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_3 = \omega_2 + \omega_1) = \chi_{jik}^{(2)}(\omega_1 = \omega_3 - \omega_2) \\ &= \chi_{kji}^{(2)}(\omega_2 = -\omega_1 + \omega_3) \end{aligned}$$

注 36 : $\chi^{(n)'}$ では最初の周波数を表す部分が $\chi^{(n)}$ とは逆符号のものを用いているが、これは定義の違いによるもので、 $\chi_{ijk}^{(2)' }(-\omega_m - \omega_n, \omega_m, \omega_n) = \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_m + \omega_n, \omega_m, \omega_n)$ と定義しなおせば(1.4.8)式の表式と一致する。

(Full Permutation Symmetry) (1.6.23)

一方、低い周波数領域では $\chi^{(2)}$ は周波数には依存しない定数とみなせるので、 i, j, k の添え字を入れ替えることなく(1.6.23) 式の周波数の順序を変えることができ、

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) &= \chi_{jki}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) = \chi_{kij}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) \\ &= \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) = \chi_{jik}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) \\ &= \chi_{kji}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) \end{aligned} \quad (1.6.24)$$

となる。したがって吸収がなく $\chi^{(2)}$ は周波数には依存しないという条件のもとでは非線形感受率テンソルの座標に関する添え字を入れ替えたものは互いに等しい^(注 37)。これを Kleinman の対称性と呼ぶ。Kleinman の対称性が成り立つと仮定したとき、 $\chi_{ijk}^{(2)}$ は周波数には依存しないので、周波数の指定を省いて非線形感受率を書いてよい。

(6) 非線形感受率の縮約表現 (Contracted Notation) d_{il}

Kleinman の対称性が成り立つときに、2 次の非線形感受率テンソルを次のような記号を用いて表す。

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)} \quad (1.6.25)$$

ここで Kleinman の対称性が成り立つためには、周波数依存性がないことが条件だったので、周波数の指定は省いた。この記号を用いると 2 次の非線形分極は

$$P_i(\omega_n + \omega_m) = \sum_{jk} \sum_{(nm)} 2\varepsilon_0 d_{ijk} E_j(\omega_n) E_k(\omega_m) \quad (1.6.26)$$

と表される。ここで d_{ijk} には周波数依存性がないとしたので 2 番目と 3 番目の添え字 j と k はいつでも入れ替えても構わない。そこで、 d_{ijk} の表現を単純にするために次のような対応関係を定義し、添え字を書き直す。

$$\begin{aligned} jk: & 11, 22, 33, (23, 32), (31, 13), (12, 21) \\ l: & 1, 2, 3, 4, 5, 6 \end{aligned} \quad (1.6.27)$$

ちなみに、この添え字 j と k の入れ替えは、SHG の場合には Kleinman の対称性が成り立たない一般の場合でも有効である (周波数 $\omega_n = \omega_m$ であり、入れ替え可能なので)。

この対応関係を用いて非線形感受率テンソルを 3 x 6 の行列として次のように書くことができる。

注 37: この対称性の導入により 2 次の非線形感受率テンソルの独立な成分は 27 個から 10 個に減る。

$$d_{il} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \quad (1.6.28)$$

これを非線形感受率の縮約表現という (Contracted Notation)。さらに Kleinman の対象性を用いると d_{ijk} の添え字の順序は自由に入れ替えることができたので、例えば

$$d_{12} \equiv d_{122} = d_{212} \equiv d_{26} \quad (1.6.29a)$$

や

$$d_{14} \equiv d_{123} = d_{213} \equiv d_{25} = d_{321} \equiv d_{36} \quad (1.6.29b)$$

などである。このことから d_{il} は Kleinman の対称性が有効であれば、実際には 10 個の独立した要素で記述できる^(注 38)。したがって(1.6.28)は

$$d_{il} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{bmatrix} \quad (1.6.30)$$

と書くことができる。

SHG の非線形分極を d_{il} の行列を用いて書くと

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = 2\varepsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x(\omega)^2 \\ E_y(\omega)^2 \\ E_z(\omega)^2 \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (1.6.31)$$

(SHG の縮約行列表現)

この式は Kleinman の対称性が成り立たない場合でも有効である。SFG の非線形分極 ($\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$) は Kleinman の対称性が成り立つ場合、 d_{il} の行列を用いて表すと

注 38 : d_{il} の成分は $3 \times 6 = 18$ 個あるが、そのうち独立なものは(1.6.30)式で示されるように以下の 10 個である。

$$d_{11}, d_{22}, d_{33}, d_{12}=d_{26}, d_{13}=d_{36}, d_{14}=d_{25}=d_{36}, d_{15}=d_{31}, d_{16}=d_{21}, d_{23}=d_{34}, d_{24}=d_{32}$$

$$\begin{bmatrix} P_x(\omega_3) \\ P_y(\omega_3) \\ P_z(\omega_3) \end{bmatrix} = 4\epsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x(\omega_1)E_x(\omega_2) \\ E_y(\omega_1)E_y(\omega_2) \\ E_z(\omega_1)E_z(\omega_2) \\ E_y(\omega_1)E_z(\omega_2) + E_z(\omega_1)E_y(\omega_2) \\ E_x(\omega_1)E_z(\omega_2) + E_z(\omega_1)E_x(\omega_2) \\ E_x(\omega_1)E_y(\omega_2) + E_y(\omega_1)E_x(\omega_2) \end{bmatrix}$$

(SFG の縮約行列表現) (1.6.32)

SFG の表現で SHG の場合と比べて係数が 2 倍になっているのは周波数の(nm)に関するサンメンションで縮退が 2 つあるためである。

(7) d の実効値 : d_{eff}

入射波の方向と偏光が固定されているときに、2 次の非線形分極はスカラー量との関係として記述することが可能である。たとえば SFG の場合、

$$P(\omega_3) = 4\epsilon_0 d_{eff} E(\omega_1)E(\omega_2) \tag{1.6.33}$$

また SHG の場合

$$P(2\omega) = 2\epsilon_0 d_{eff} E(\omega)^2 \tag{1.6.34}$$

と書ける (係数が 4 から 2 になったのは入射波が 1 つであることに対応)。ここで d_{eff} は (1.6.26)式におけるサンメンション \sum_{jk} を具体的に実行することで得られる。そのためには非線形結晶の対称性と方向を知る必要がある。例えば対称性が 3m という結晶点群 (3 方晶系の結晶に見られる対称性) に属する結晶の場合で、2 つの入射波の偏光方向が一致

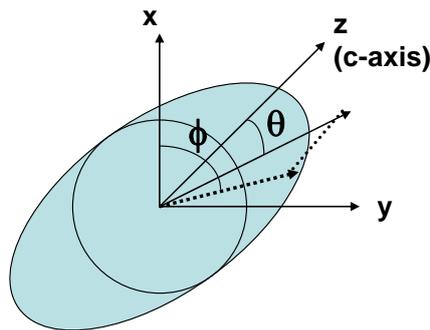


図 1.6.1 結晶座標 x, y, z 軸と光の伝播方向の関係。図は正の 1 軸性結晶(正常屈折率 $n_x=n_y=n_o$ が異常屈折率 n_e より小さい)中を 光学軸(c 軸= z 軸)に対して角度 θ (極角), x 軸に対する方位角 ϕ で伝播するとして描かれている。

している場合 (Type I として知られる条件) は

$$d_{eff} = d_{31} \sin \theta - d_{22} \cos \theta \sin 3\phi \quad (1.6.35a)$$

で、2つの入射波の偏光が直交している場合 ((Type II として知られる条件)、は

$$d_{eff} = d_{22} \cos^2 \theta \cos 3\phi \quad (1.6.35b)$$

で与えられる。ここで θ は光の進行方向と結晶の z 軸^(注 39)が作る角度、 ϕ は進行方向と結晶の x-z 面の作る方位角 (azimuthal angle) である (図 1.6.1 参照)。

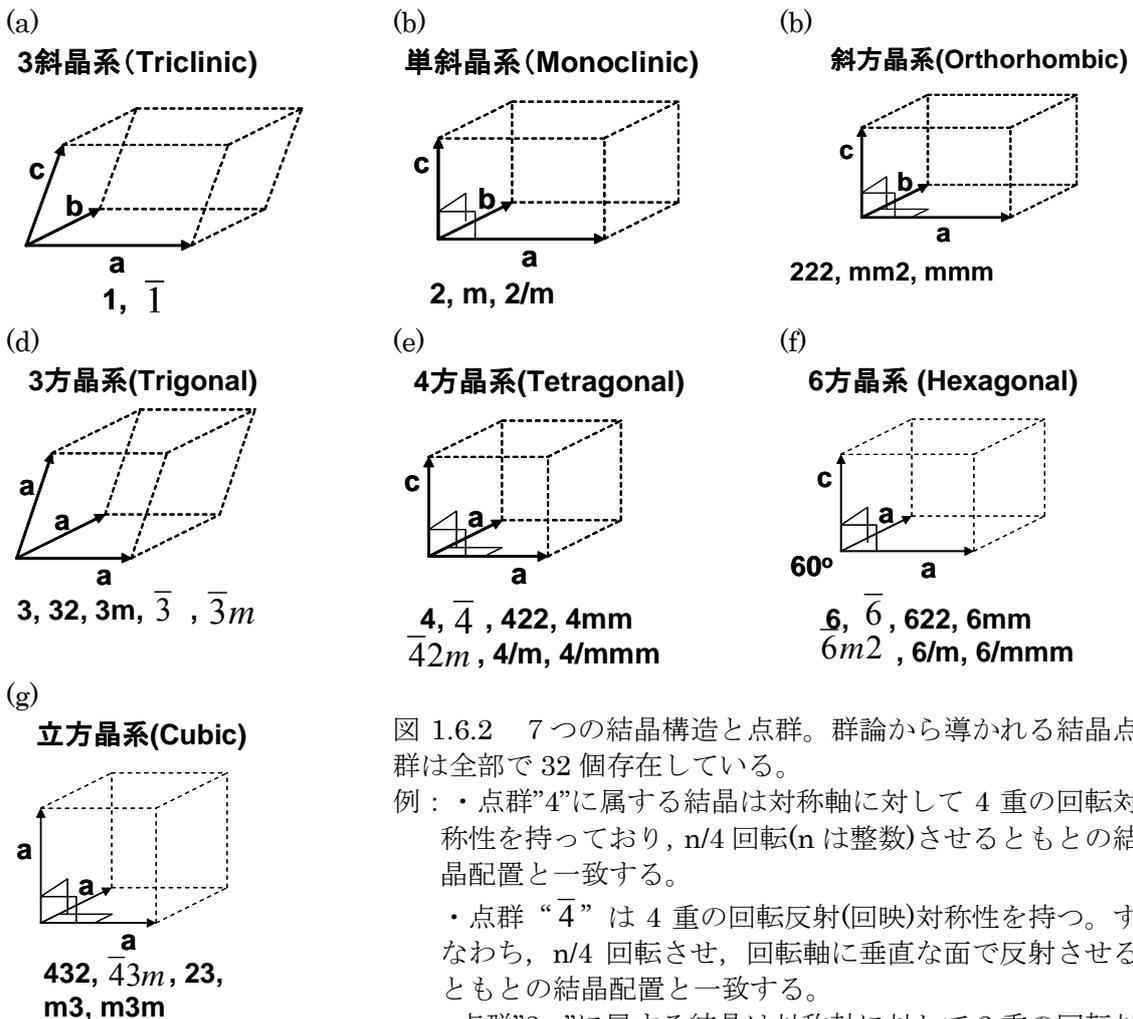


図 1.6.2 7つの結晶構造と点群。群論から導かれる結晶点群は全部で 32 個存在している。

例：・点群“4”に属する結晶は対称軸に対して 4 重の回転対称性を持っており、 $n/4$ 回転 (n は整数) させるともとの結晶配置と一致する。

・点群“ $\bar{4}$ ”は 4 重の回転反射 (回映) 対称性を持つ。すなわち、 $n/4$ 回転させ、回転軸に垂直な面で反射させるともとの結晶配置と一致する。

・点群“3m”に属する結晶は対称軸に対して 3 重の回転対称性を持っていると同時に、対称軸に平行な面について鏡面对称性 (鏡映) を持っている (m は鏡面对称を表す)。

・点群“4/m”に属する結晶は対称軸に対して 4 重の回転対称性を持っていると同時に、対称軸に垂直な面について鏡面对称性 (鏡映) を持っている。

注 39：光学軸、あるいは c 軸とも呼ばれる。一軸性結晶ではこの方向沿って光が進む場合は複屈折がゼロになる。

(8) 結晶の対称性

結晶は原子またはイオンが規則的な配列をした 3 次元周期構造を持っている。結晶は単位格子(ユニットセル)を 3 次元的に積み重ねたものとみなすことができる。ユニットセルの 3 つの辺に対応した並進ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ の整数倍だけ結晶をずらすと、元の結晶配列と一致する(単位格子と並進ベクトルの定義については固体物理の教科書を参照)。ユニットセルを表すこれらの並進ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ の長さが互いに等しいかどうか、それらの成す角度が直角かどうかに応じて、結晶構造は図 1.6.2 のように 7 つに分類される。また結晶は回転、鏡映、回映(回転と鏡映を組み合わせた対称操作)などの対称操作及びその組み合わせに対応した対称性を持ち、全部で 32 個の点群に分類される。結晶の対称性から結晶の線形、及び非線形感受率には制限が課せられ、ゼロでないテンソル成分の数が限られる。対称性の高い結晶(図 1.6.2 で記号の多い結晶)ほどゼロでない独立なテンソル成分の数は少なくなる。線形な感受率あるいは誘電率のテンソル(行列)成分はそれぞれの結晶構造に対応して表 1.1 のようになる。

表 1.1 結晶構造と線形な電気感受率のゼロでないテンソル成分 $\chi_{ij}^{(1)}$ の関係。液体など等方性(Isotropic)の媒質の線形な電気感受率は cubic な結晶と同じ対称性を示す。

結晶構造	$\chi_{ij}^{(1)}$ または $\epsilon_{ij}^{(1)}$
3 斜晶系(Triclinic)	$\begin{bmatrix} xx, xy, xz \\ yx, yy, yz \\ zx, zy, zz \end{bmatrix}$
単斜晶系(Monoclinic)	$\begin{bmatrix} xx, 0, xz \\ 0, yy, 0 \\ zx, 0, zz \end{bmatrix}$
斜方晶系 (Orthorhombic)	$\begin{bmatrix} xx, 0, 0 \\ 0, yy, 0 \\ 0, 0, zz \end{bmatrix}$
Trigonal(3 方晶系) Tetragonal(4 方晶系) Hexagonal(6 方晶系)	$\begin{bmatrix} xx, 0, 0 \\ 0, xx, 0 \\ 0, 0, zz \end{bmatrix}$
Cubic(立方晶系) Isotropic(等方性媒質)	$\begin{bmatrix} xx, 0, 0 \\ 0, xx, 0 \\ 0, 0, xx \end{bmatrix}$

(9) 2 次の非線形感受率と結晶の空間反転対称性

非線形感受率も線形な感受率同様、非線形媒質あるいは非線形結晶が持つ対称性によって制限される。例えば z 軸方向に 4 回の回転対称である場合、 x 軸方向を向いた場合と、 y 軸方向を向いた場合とは同じ結晶構造が見えている。したがって、 $\chi_{zx}^{(2)}$ と $\chi_{zy}^{(2)}$ は等しくなることが分かる。非線形光学において最も重要な対称性は反転対称性(Inversion Symmetry)である。反転対称性を持つ結晶の 2 次の非線形感受率はゼロになる。32 個の点群に属する結晶のうち 11 個の点群に属する結晶は反転対称性を持っている。したがって、これらの結晶は 2 次の非線形感受率がゼロになることはあらかじめ分かるので、このルールは非常に便利である。

反転対称性を持つ媒質において、2 次の非線形感受率はゼロになることは古典振動子モデルを用いた非線形感受率の導出ですでに明らかになっているが、以下のような考察からも定性的に理解することができる。ここでは吸収がなく、電界に対して瞬時に応答する媒質における SHG を考える。このとき SHG の非線形分極は

$$\tilde{P}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) \text{ for } \tilde{E}(t) = E_0 \cos \omega t \tag{1.6.36}$$

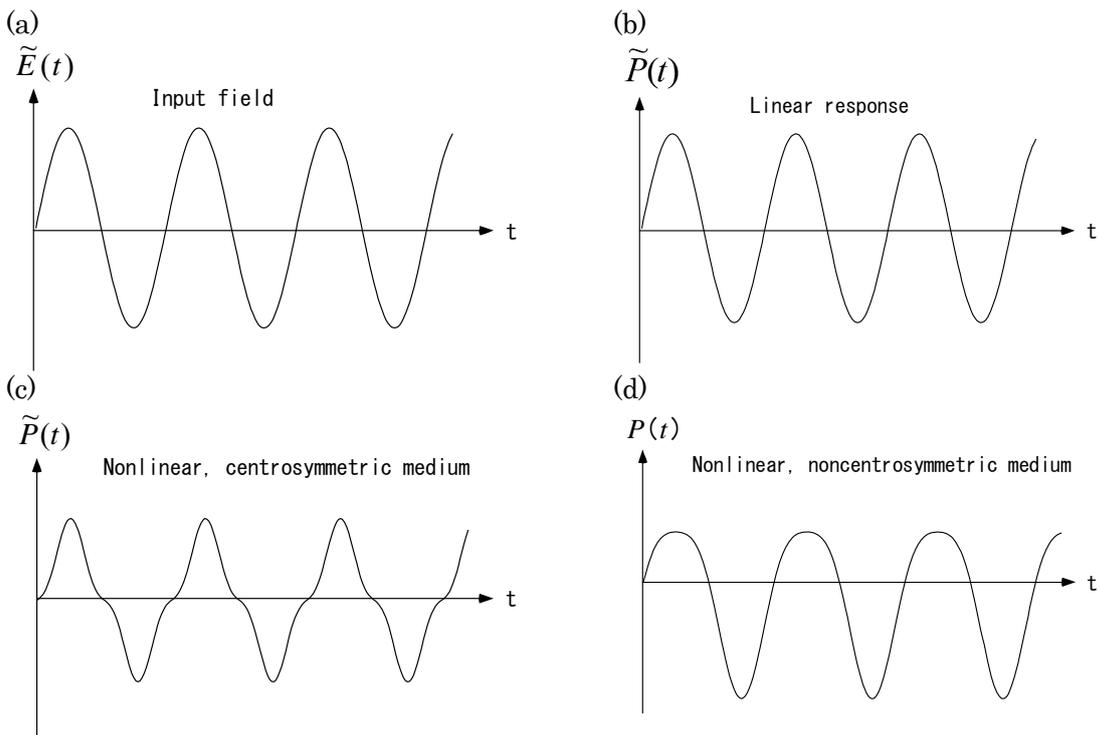


図 1.6.3 非線形応答に関係した波形。(a)入射波の波形、(b)線形分極の波形、(c)中心対称な媒質における非線形分極の波形、(d) 中心対称な媒質における非線形分極の波形。

で与えられる。入射電界 $\tilde{E}(t)$ の符号を反転させると、媒質は反転対称性を持つので非線形分極 $\tilde{P}(t)$ の符号も反転するはずである。したがって、反転した入射電界 $-\tilde{E}(t)$ に対して

$$-\tilde{P}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} [-\tilde{E}(t)]^2 = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{E}(t)^2 \quad (1.6.37)$$

が成り立つはずである。式(1.6.36)と式(1.6.37)の比較より $\tilde{P}(t) = -\tilde{P}(t)$ であり、これが常に成り立つためには $\chi^{(2)} = 0$ でなければならない。

非線形分極の様子はその時間依存を見たほうが直感的に分かりやすい。図 1.6.3(a)に入射波 $\tilde{E}(t) = E \exp(-i\omega t) + c.c.$ の時間依存の波形、図 1.6.3(b)に線形分極 $\tilde{P}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \tilde{E}(t)$ の波形、図 1.6.3(c)に反転対称性を持つ媒質の非線形分極 $\tilde{P}(t)$ (線形成分も含む) の波形、図 1.6.3(d)に中心対称性を持たない媒質の非線形分極 $\tilde{P}(t)$ の波形、をそれぞれ示した。図 1.6.3(c)では線形な分極成分とともに 3ω の THG 成分が重なっており、時間的な振幅の平均はゼロになっている (Optical Rectification 成分が無い)。図 1.6.3(d)では線形な分極成分とともに 2ω の SHG 成分と DC 成分 (Optical Rectification 成分) が含まれている。

(10) その他の対称性

媒質に結晶固有の対称性があれば、さらに非線形感受率に対する制限が増えるので、結晶の持つ対称性に応じて感受率テンソルの成分の数は少なくなる。32 個の結晶の対称性に対してゼロにならないテンソル成分の一覧を表 1.2 に示す。表 1.2 の結果を d_{il} の縮約表現を用いて視覚的に図示したものが図 1.6.4 である。

例えば $3m$ の結晶点群に対して、 d_{il} 行列は

$$d_{il} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{array}{cccccc} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \bullet & \circ \\ \circ & \bullet & \cdot & \bullet & \cdot & \cdot \\ \bullet & \bullet & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{array} \quad (1.6.38)$$

で与えられる。ここで右側の図は縮約行列を模式的に示したもので、小さい黒丸 (\cdot) はゼロになる成分を表し、大きい黒丸 (\bullet) と白丸 (\circ) はゼロにならない成分を表す。白丸 (\circ) と黒丸 (\bullet) の成分は符号が互いに逆である。また同じ値の成分同士は実線で結ばれている。点線で結ばれている成分は Kleinman の対称性が有効なときのみ同じ値をとる。さらにこの例では示されていないが、Kleinman の対称性が有効なときにはゼロになるが、Kleinman の対称性が有効でないときゼロにならない成分は四角 (\blacksquare または \square) で表される (図 1.6.4 参照)。

3 次の非線形感受率のテンソル成分についても同様に各結晶の対称性に応じて一覧を作ることができる (例えば Nonlinear Optics by Boyd の Table 1.5.2 を参照)。

表 1.3 に代表的な非線形光学結晶の 2 次の非線形感受率を示した。

(11) 非線形感受率テンソル $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3, \omega_2, \omega_1)$ の独立な成分数について

先に 2 次の非線形感受率のテンソル成分は全部で 324 個あると述べたが、実際にはゼロでない独立な成分は非常に数が少なくなる。まず、実数条件から、独立な成分は 324 個の半分、すわわち 162 個になる。さらに固有対称性で、独立なパラメーターは 81 個に減る。吸収のない媒質では $\chi_{ijk}^{(2)}$ は実数になり、また完全置換対称性により、27 個の成分が独立成分になる。SHG 発生では縮約表現が適用でき、この場合は独立な成分は 18 個になる。さらに Kleinman の対称性 ($\chi_{ijk}^{(2)}$ が周波数に依存しないこと) が成り立つ場合は、10 個の成分のみが独立成分となる。この上に結晶固有の対称性が加わると、ゼロでない独立な成分はさらに少なくなる。実際、図 1.6.4 に見られるように対称性が高い結晶 (対称性の記号がたくさんついた結晶群) ほど、ゼロでない独立の d_{ij} の数が少ないのが分かる。

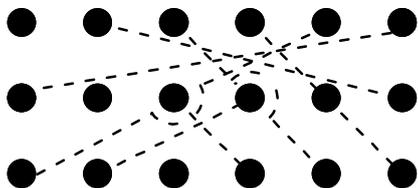
表 1.2 結晶の対称性によるテンソル成分の一覧 (*Nonlinear Optics* by Boyd[1]の Table1.5.1 より転載)

結晶構造	結晶点群	ゼロでないテンソル成分
3 斜晶 (Triclinic)	1 $\bar{1}$	全ての成分が独立でゼロでない。 全てゼロ。
単斜晶 (Monoclinic)	2 (y 軸についての 2 重の回転対称) m (y 軸に垂直な鏡 面对称) 2/m	xyz, xzy, xxy, xyx, yxx, yyy, yzz, yzx, yxz, zyz, zzy, zxy, zyx xxx, xyy, xzz, xzx, xxz, yyz, yzy, yxy, yyx, zxx, zyy, zzz, zzx, zxz 全てゼロ。
斜方晶 (Orthorhombic)	222 mn2 mmm	xyz, xzy, yzx, yxz, zxy, zyx xzx, xxz, yyz, yzy, zxx, zyy, zzz 全てゼロ。
4 方晶 (Tetragonal)	4 $\bar{4}$ 422 4mm $\bar{4}2m$ 4/m, 4mmm	xyz = -yxz, xzy = -yzx, xzx = yzy, xxz = yyz, zxx = zyy, zzz, zxy = -zyx xyz = yxz, xzy = yzx, xzx = -yzy, xxz = -yyz, zxx = -zyy, zxy = zyx xyz = -yxz, xzy = -yzx, zxy = -zyx xzx = yzy, xxz = yyz, zxx = zyy, zzz xyz = yxz, xzy = yzx, zxy = zyx 全てゼロ。
立方晶 (Cubic)	432 $\bar{4}3m$ 23 m3, m3m	xyz = -xzy = yzx = -yxz = zxy = -zyx xyz = xzy = yzx = yxz = zxy = zyx xyz = yzx = zxy, xzy = yxz = zyx 全てゼロ。
3 方晶 (Trigonal)	3 32 3m(x 軸に垂直な 鏡面对称) $\bar{3}$, $\bar{3}m$	xxx = -xyy = -yyz = -yxy, xyz = -yxz, xzy = - yzx, xzx = yzy, xxz = yyz, yyy = -yxx = -xxy = - xyx, zxx = zyy, zzz, zxy = -zyx xxx = -xyy = -yyx = -yxy, xyz = -yxz, xzy = - yzx, zxy = -zyx xzx = yzy, xxz = yyz, zxx = zyy, zzz, yyy = -yxx = -xxy = -xyx 全てゼロ。
6 方晶 (Hexagonal)	6 $\bar{6}$ 622 6mm $\bar{6}m2$ 6/m, 6/mmm	xyz = -yxz, xzy = -yzx, xzx = yxy, xxz = yyz, zxx = zyy, zzz, zxy = -zyx xxx = -xyy = -yxy = -yyx, yyy = -yxx = - xyx = -xxy xyz = -yxz, xzy = -yxz, zxy = -zyx xzx = yzy, xxz = yyz, zxx = zyy, zzz yyy = -yxx = -xxy = -xyx 全てゼロ。

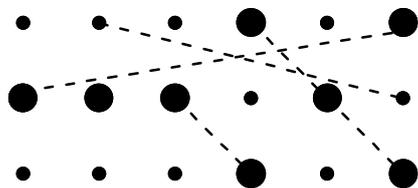
注 42: この表では点群の表示に Hermann-Mauguin (H-M)記号を用いている。H-M 記号では数字は回転対称性の次数を表す。H-M 記号は結晶学でよく用いられるが、分子科学では Schonflies (S) 記号というのがよく用いられる。S 記号では H-M 記号の”4”は C₄などと表記される。

2 軸性結晶 (Biaxial crystal classes)

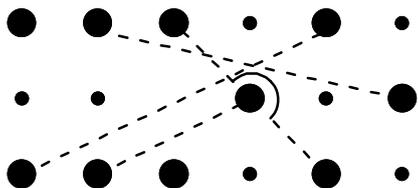
Class 1



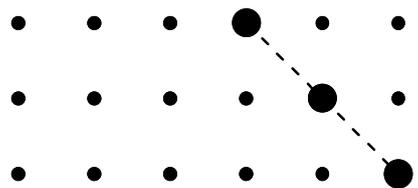
Class 2



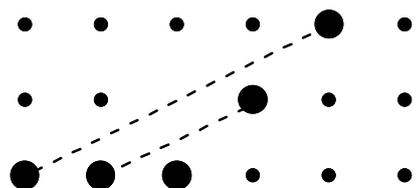
Class m



Class 222

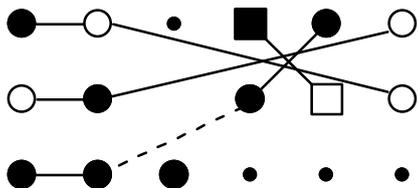


Class mm2

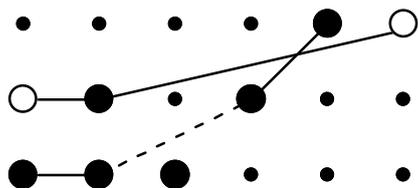


1 軸性結晶(Uniaxial crystal classes)

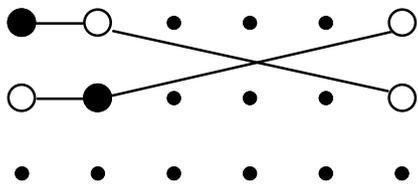
Class 3



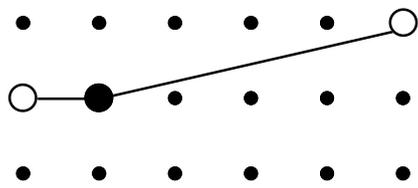
Class 3m



Class $\bar{6}$



Class $\bar{6}m2$



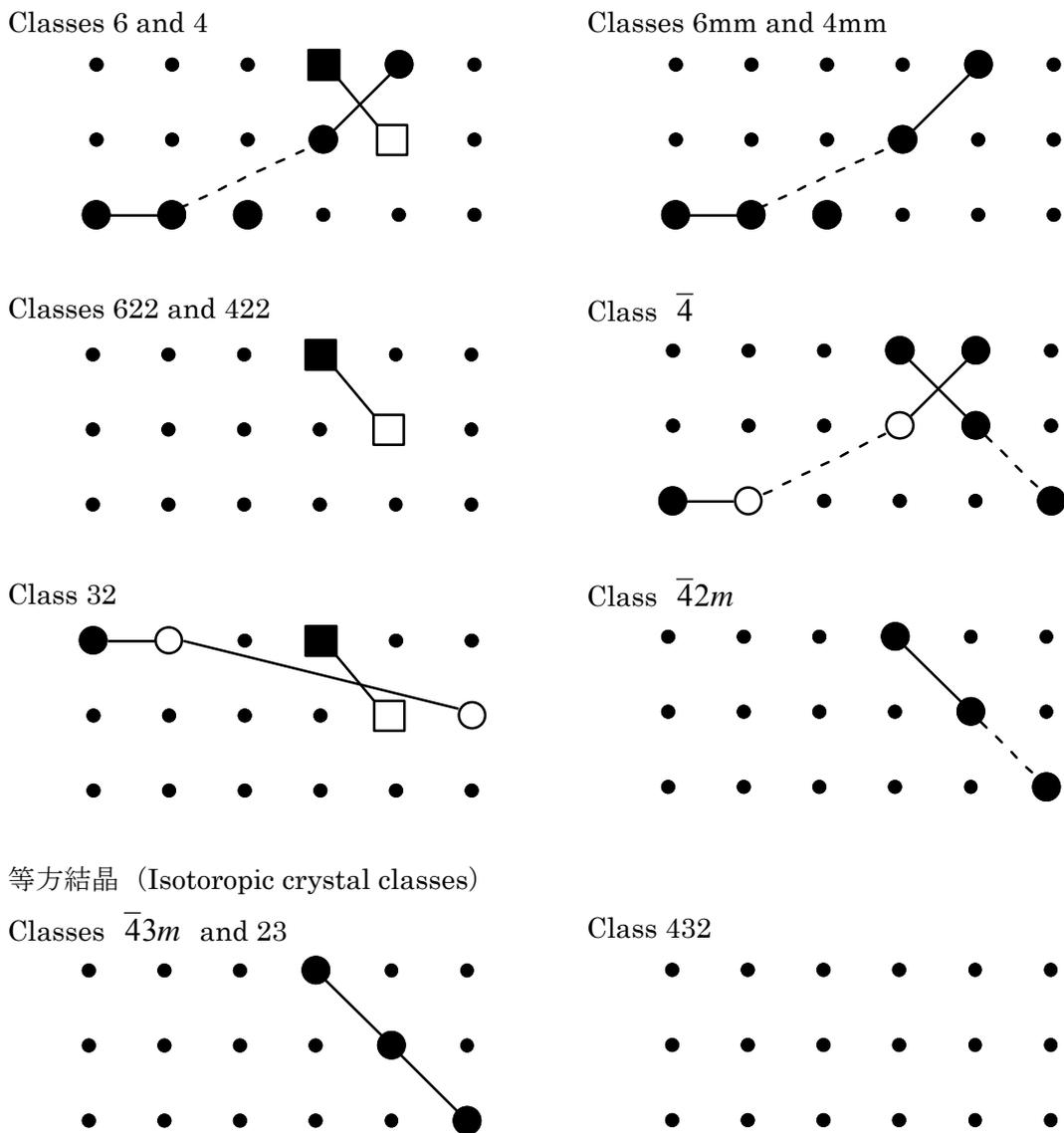


図 1.6.4 中心対称性も持たない結晶に対する d_{11} 行列の形。小さい黒丸 (•) はゼロになる成分を表し、大きい黒丸 (●) はゼロにならない成分を表す。ゼロにならない成分のうち黒丸で示された成分と反対符号をとるものは白丸 (○) で表されている。また同じ値の成分同士は実線で結ばれている。点線で結ばれている成分は Kleinman の対称性が有効なときのみ同じ値をとる。さらにここでは示されていないが、Kleinman の対称性が有効なときゼロのみにならない成分は四角 (■または□) で表される

表 1.3 代表的な非線形結晶の 2 次の非線形係数

結晶	結晶点群	d_{il} (10^{-9} esu)	$d_{il}(10^{-12}\text{m/V})$	出典
Quartz(結晶石英)	$32 = D_3$	$d_{11} = 0.96$ $d_{14} = 0.02$	$(d_{11} = 0.402)$ $(d_{14} = 0.008)$	[1]
LiNbO ₃ (LN)	$3m = C_{3v}$	$d_{22} = 7.4$ $d_{31} = 14$ $d_{33} = 98$	$(d_{22} = 3.1)$ $(d_{31} = 5.86)$ $(d_{33} = 41)$	[1]
LiTaO ₃	$3m = C_{3v}$	$(d_{22} = 4.96)$ $(d_{31} = 3.06)$ $(d_{33} = 46.3)$	$d_{22} = 2.08$ $d_{31} = 1.28$ $d_{33} = 19.4$	[2]
BaTiO ₃	$4mm = C_{4v}$	$d_{15} = -41$ $d_{31} = -43$ $d_{33} = -16$	$(d_{15} = -17.2)$ $(d_{31} = -18)$ $(d_{33} = -6.7)$	[1]
NH ₄ H ₂ PO ₄ (ADP)	$\bar{4}2m = D_{2d}$	$d_{14} = 1.2$ $d_{36} = 1.2$	$(d_{14} = 0.5)$ $(d_{36} = 0.5)$	[1]
KH ₂ PO ₄ (KDP)	$\bar{4}2m = D_{2d}$	$d_{14} = 1.2$ $d_{36} = 1.1$	$(d_{14} = 0.5)$ $(d_{36} = 0.46)$	[1]
AgGaS ₂	$\bar{4}2m = D_{2d}$	$(d_{14} = 139)$	$d_{14} = 56.5$	[2]
AgGaSe ₂	$\bar{4}2m = D_{2d}$	$d_{36} = 81$	$(d_{14} = 33.9)$	[2]
ZnGeP ₂	$\bar{4}2m = D_{2d}$	$(d_{14} = 265)$	$d_{14} = 111$	[2]
LiIO ₃	$6 = C_6$	$d_{35} = -13$ $d_{36} = -10$	$(d_{35} = -5.4)$ $(d_{36} = -4.2)$	[1]
CdSe	$6mm = C_{6v}$	$d_{15} = 74$ $d_{31} = 68$ $d_{33} = 130$	$(d_{15} = 31)$ $(d_{31} = 28)$ $(d_{33} = 54)$	[1]
ZnO	$6mm = C_{6v}$	$(d_{15} = 5.5)$ $(d_{31} = 5)$ $(d_{33} = 16.7)$	$d_{15} = 2.32$ $d_{31} = 2.1$ $d_{33} = 7.0$	[2]
CdTe	$\bar{4}3m = Td$	$(d_{14} = 265)$	$d_{14} = 111$	[2]
Te	$32 = D_3$	$(d_{11} = 2201)$	$d_{11} = 922$	[3]
ZnTe	$\bar{4}3m = Td$	$(d_{36} = 255)$ $(d_{14} = 226)$	$d_{36} = 106.7$ $d_{14} = 94.6$	[2]
ZnSe	$\bar{4}3m = Td$	$(d_{36} = 75.6)$ $(d_{14} = 187)$	$d_{36} = 31.7$ $d_{14} = 78.3$	[2]
β -ZnS	$\bar{4}3m = Td$	$(d_{36} = 58.7)$ $(d_{14} = 73)$	$d_{36} = 24.6$ $d_{14} = 30.6$	[2]
GaAs	$\bar{4}3m = Td$	$(d_{36} = 594)$ $(d_{14} = 654)$	$d_{36} = 249$ $d_{14} = 274$	[2]
GaP	$\bar{4}3m = Td$	$(d_{36} = 98)$ $((d_{14} = 204))$	$d_{36} = 41.2$ $d_{14} = 85.6$	[2]
InP	$\bar{4}3m = Td$	$(d_{14} = 398)$	$d_{14} = 167$	[2]
InAs	$\bar{4}3m = Td$	$(d_{14} = 997)$	$d_{14} = 418$	[2]
InSb	$\bar{4}3m = Td$	$(d_{14} = 1241)$	$d_{14} = 520$	[2]
GaSb	$\bar{4}3m = Td$	$(d_{14} = 1499)$	$d_{14} = 628$	[2]
β -BaB ₂ O ₄ (BBO)		$d_{11} = 4.6$	$(d_{11} = 1.926)$	[1]
CsLiB ₆ O ₁₀ (CLBO)		$d_{\text{eff}}(\text{Type II}) = 0.95$	$(d_{\text{eff}} = 0.398)$	

・ $d_{il} = \frac{1}{2} \chi^{(2)}$ の値は主として SHG 発生の効率から得られたもの。括弧で括られた値は、他方の単位系から換算した値。(MKS)= 0.4189×10^{-3} (esu).

データの出典は

[1] *Nonlinear Optics* by Boyd, Table 1.5.3

[2] *CRC Handbook of Lasers with Selected Data on Optical Technology*, pp.497-505.

[3] C. C. Davis, *Lasers and Electro-Optics*, Table 20.1.

1.7 非線形光学応答の時間領域表示

これまで非線形分極を2つまたは3つの周波数成分を含む入射波に対して記述した。すなわち非線形分極を入射波の和周波数、差周波数などそれぞれの周波数に対応する周波数成分 $P(\omega)$ に分解し、周波数 ω を与える入射波の周波数成分 $E(\omega'), E(\omega'') \dots$ の組を考え、それらの積が $P(\omega)$ に比例するとした^(注 49a)。そして成分 $E(\omega')$ の組による $P(\omega)$ への寄与の大きさを表す係数として非線形感受率 $\chi(\omega=\omega'+\omega''+\dots)$ が定義された。これは周波数領域で非線形光学応答を記述していることになる。

時間的に変動する任意の入射電界 $\tilde{E}(t)$ に対する場合はどのように記述できるであろうか？ 離散的な周波数成分を持つ場合と同様に、 $\tilde{E}(t)$ を周波数分解し、特定の周波数成分 ω に対する非線形分極 $P(\omega)$ に寄与する電場成分の組み合わせの和（積分で表される）について同様な記述をすることは可能である。しかし入射波 $\tilde{E}(t)$ に応答する非線形分極 $\tilde{P}(t)$ を直接時間領域で記述することも可能である。周波数領域での記述と時間領域での記述は実はフーリエ変換を通じて1対1に対応しており、同じ非線形光学応答を表現している。時間領域での表現は、例えば入射波が短パルス（したがって多数の周波数成分を持つ）である場合などの過渡的な非線形光学応答を直感的に記述するのに便利であり、周波数領域での記述は入射波が単色か離散的な周波数成分を持つときに便利である^(注 49b)。

時間領域で非線形光学応答を記述するために、まず時間領域で線形な光学応答を考えてみよう。任意の入射波 $\tilde{E}(t)$ に対する媒質の線形な応答、すなわち線形分極は次のように表すことができる。

$$\tilde{P}^{(1)}(t) = \int_0^\infty R^{(1)}(\tau) \tilde{E}(t-\tau) d\tau \quad (1.7.1)$$

ここで $R^{(1)}(\tau)$ は媒質の線形な光学応答を表す関数である。すなわち時刻 t より τ だけ前の時刻 $(t-\tau)$ における電界 $\tilde{E}(t-\tau)$ が時刻 t の線形分極 $\tilde{P}^{(1)}(t)$ にどれだけ寄与するかを表す関数である。時刻 t の線形分極 $\tilde{P}^{(1)}(t)$ は時刻 t 以前の全ての時刻における入射電界からの寄与で決まるので、各時刻の寄与 $R^{(1)}(\tau) \tilde{E}(t-\tau)$ の積分をとる。因果律 (causality) のために時刻 t 以前 ($\tau < 0$) の寄与はないので、 τ についての積分はゼロから無限大までとなっている。

一方、(1.7.1)式における時間領域のそれぞれの物理量 ($\tilde{P}^{(1)}(t)$ と $\tilde{E}(t)$) および係数 $R^{(1)}(\tau)$ はフーリエ変換を用いて、周波数領域の表現に書き換えることができる。まず、入射電界は

$$E(\omega) = \int_{-\infty}^\infty \tilde{E}(t) e^{i\omega t} dt \quad (1.7.2a)$$

$$\tilde{E}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty E(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (1.7.2b)$$

(1.7.2b)式を(1.7.1)式に代入することにより、

注 49a：例えば2次の非線形分極を表す(1.4.8)式

$$P_i(\omega) = \epsilon_0 \sum_{jk} \sum_{(\omega=\omega'+\omega'')} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega=\omega'+\omega'') E_j(\omega') E_k(\omega'')$$

を想起しよう。

注 49b：実用上、周波数領域あるいは周波数成分に分解したほうがほとんどの場合扱いやすい。

$$\begin{aligned}\tilde{P}^{(1)}(t) &= \int_0^\infty d\tau \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega}{2\pi} R^{(1)}(\tau) E(\omega) e^{-i\omega(t-\tau)} \\ &= \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \int_0^\infty d\tau R^{(1)}(\tau) e^{i\omega\tau} E(\omega) e^{-i\omega t}\end{aligned}\quad (1.7.3)$$

あるいは

$$\tilde{P}^{(1)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \chi^{(1)}(\omega; \omega) E(\omega) e^{-i\omega t} \quad (1.7.4)$$

ここで $\chi^{(1)}(\omega; \omega)$ は線形な感受率であり，次で与えられる。

$$\varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega; \omega) = \int_0^\infty d\tau R^{(1)}(\tau) e^{i\omega\tau} \quad (1.7.5)$$

(1.7.4)式をみると線形な分極の時間変化が入射波の各周波数成分の振幅と周波数に依存した線形な感受率で与えられていることが分かる。分極の時間変化はフーリエ変換を用いて

$$\tilde{P}^{(1)}(t) = \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega}{2\pi} P^{(1)}(\omega) e^{-i\omega t} \quad (1.7.6)$$

で表される。(1.7.4)式の右辺と(1.7.6)式の右辺を比較すると

$$P^{(1)}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega; \omega) E(\omega) \quad (1.7.7)$$

であることが分かる。これは周波数領域での通常の線形な分極と入射電界の関係式である。

非線形分極も同様に時間領域で記述することができる。すなわち 2 次の非線形分極は

$$\tilde{P}^{(2)}(t) = \int_0^\infty d\tau_1 \int_0^\infty d\tau_2 R^{(2)}(\tau_1, \tau_2) E(t-\tau_1) E(t-\tau_2) \quad (1.7.8)$$

と表すことができる。 τ_1 および τ_2 に関する積分は因果律から正の領域についてのみとる。つまり，時刻 t より後(未来)の $E(t-\tau_1)E(t-\tau_2)$ による非線形分極への寄与はゼロ，すなわち $R^{(2)}(\tau_1, \tau_2) = 0$ である。ここで $E(t-\tau_1)$ と $E(t-\tau_2)$ をその周波数成分に分解，すなわちフーリエ変換で表すと，

$$\begin{aligned}\tilde{P}^{(2)}(t) &= \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega_1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega_2}{2\pi} \int_0^\infty d\tau_1 \int_0^\infty d\tau_2 R^{(2)}(\tau_1, \tau_2) E(\omega_1) e^{-i\omega_1(t-\tau_1)} E(\omega_2) e^{-i\omega_2(t-\tau_2)} \\ &= \varepsilon_0 \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega_1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega_2}{2\pi} \chi^{(2)}(\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) E(\omega_1) E(\omega_2) e^{-i\omega_\sigma t}\end{aligned}\quad (1.7.9)$$

ここで $\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2$ とし，2 次の非線形感受率を次で与えた。

$$\varepsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = \int_0^\infty d\tau_1 \int_0^\infty d\tau_2 R^{(2)}(\tau_1, \tau_2) e^{i(\omega_1\tau_1 + \omega_2\tau_2)} \quad (1.7.10)$$

(1.7.9)式による時間領域の非線形分極を周波数分解すると

$$\begin{aligned} P^{(2)}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt P^{(2)}(t) e^{+i\omega t} \quad = (1.7.9) \text{式を代入} \\ &= \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega_1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega_2}{2\pi} \chi^{(2)}(\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) E(\omega_1) E(\omega_2) e^{-i(\omega_\sigma - \omega)t} \end{aligned} \quad (1.7.11)$$

上の式で t についての積分は $\omega_\sigma - \omega = 0$ 以外ではゼロになる^(注 51a)ので、 ω_1 と ω_2 についての 2 重積分は ω_1 または ω_2 についての 1 重積分に書き換えることができる。すなわち 2 次の非線形分極の周波数領域での表式は次で与えられる。

$$P^{(2)}(\omega) = \frac{\varepsilon_0}{(2\pi)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \chi^{(2)}(\omega; \omega_1, \omega_2 = \omega - \omega_1) E(\omega_1) E(\omega_2 = \omega - \omega_1) \quad (\text{注 51b}) \quad (1.7.12)$$

上の式で、条件 $\omega = \omega_1 + \omega_2$ のもとでの積分 $\int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1$ が 1.3 節などで示したサンメンション $\sum_{(nm)}$ に相当している。

同様にして、より高次の非線形分極を時間領域の応答として記述することができる。3 次の非線形分極は次のように表すことができる。

$$\tilde{P}^{(3)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega_1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega_2}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega_3}{2\pi} \chi^{(3)}(\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E(\omega_1) E(\omega_2) E(\omega_3) e^{-i\omega_\sigma t} \quad (1.7.13)$$

ここで $\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ とし、3 次の非線形感受率を次で与えた。

$$\varepsilon_0 \chi^{(3)}(\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \int_0^\infty d\tau_1 \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_3 R^{(3)}(\tau_1, \tau_2, \tau_3) e^{i(\omega_1\tau_1 + \omega_2\tau_2 + \omega_3\tau_3)} \quad (1.7.14)$$

注 51a : $\int_{-\infty}^{\infty} f(\omega_\sigma) e^{-i(\omega_\sigma - \omega)t} dt = f(\omega_\sigma) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\omega_\sigma - \omega)t} dt = f(\omega_\sigma) \delta(\omega_\sigma - \omega) \sqrt{2\pi}$ となる。ここで

$f(\omega_\sigma)$ は ω_σ についての任意の関数である。

注 51b : 係数 $1/(2\pi)^{3/2}$ は規格化の違いによるもので、ここではあまり気にしなくて良い。

