

## 第8章 非線形光学

### 8.1 2次摂動状態ベクトル

ここでは、摂動の高次の項まで考慮に入れた場合の原子の振る舞いを吟味する。まずは、2次摂動項の影響を調べる。5章の(5.18)式を再記すると、

$$a_f^{(2)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_{\ell} \int_{t_0}^t dt'' \int_{t_0}^{t''} dt' V_{f\ell}(t'') e^{i\omega_f t''} V_{\ell i}(t') e^{i\omega_{\ell i} t'} \quad (t_0 < t'' < t) \quad (8.1)$$

であった。ここで、2種類の光を原子系へ入射したとして、入射光を2つの周波数の混合として、

$$\mathbf{E}_1 \cos \omega_{01} t + \mathbf{E}_2 \cos \omega_{02} t = \frac{\mathbf{E}_1}{2} (e^{i\omega_{01} t} + e^{-i\omega_{01} t}) + \frac{\mathbf{E}_2}{2} (e^{i\omega_{02} t} + e^{-i\omega_{02} t}) \quad (8.2)$$

として与える。したがって、双極子モーメントと電場との相互作用で与えられる摂動ポテンシャルは

$$V = -\frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}_1}{2} (e^{i\omega_{01} t} + e^{-i\omega_{01} t}) - \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}_2}{2} (e^{i\omega_{02} t} + e^{-i\omega_{02} t}) \quad (8.3)$$

となる。原子は多くの準位を持ち、始め状態1に居たとする。つまり(8.1)式で*i*=1とする。そうすれば、

$$a_f^{(2)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_{\ell} \int_{t_0}^t \left[ \left\{ \frac{\boldsymbol{\mu}_{f\ell} \cdot \mathbf{E}_1}{2} (e^{i\omega_{01} t''} + e^{-i\omega_{01} t''}) + \frac{\boldsymbol{\mu}_{f\ell} \cdot \mathbf{E}_2}{2} (e^{i\omega_{02} t''} + e^{-i\omega_{02} t''}) \right\} e^{i\omega_f t''} dt'' \right. \\ \left. \times \int_{t_0}^{t''} \left\{ \frac{\boldsymbol{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_1}{2} (e^{i\omega_{01} t'} + e^{-i\omega_{01} t'}) + \frac{\boldsymbol{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_2}{2} (e^{i\omega_{02} t'} + e^{-i\omega_{02} t'}) \right\} e^{i\omega_{\ell 1} t'} dt' \right] \quad (8.4)$$

が得られる。時間積分を実施すると、まず、

$$\int_{t_0}^{t''} \left\{ \frac{\boldsymbol{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_1}{2} (e^{i\omega_{01} t'} + e^{-i\omega_{01} t'}) + \frac{\boldsymbol{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_2}{2} (e^{i\omega_{02} t'} + e^{-i\omega_{02} t'}) \right\} e^{i\omega_{\ell 1} t'} dt' \\ = -\frac{i\boldsymbol{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_1}{2} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{\ell 1} + \omega_{01})t''}}{\omega_{\ell 1} + \omega_{01}} + \frac{e^{i(\omega_{\ell 1} - \omega_{01})t''}}{\omega_{\ell 1} - \omega_{01}} \right\} - \frac{i\boldsymbol{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_2}{2} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{\ell 1} + \omega_{02})t''}}{\omega_{\ell 1} + \omega_{02}} + \frac{e^{i(\omega_{\ell 1} - \omega_{02})t''}}{\omega_{\ell 1} - \omega_{02}} \right\}$$

となるので、これを(8.4)式に代入して、

$$a_f^{(2)}(t) = -\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_{\ell} \int_{t_0}^t \left[ \left\{ \frac{\boldsymbol{\mu}_{f\ell} \cdot \mathbf{E}_1}{2} (e^{i\omega_{01} t''} + e^{-i\omega_{01} t''}) + \frac{\boldsymbol{\mu}_{f\ell} \cdot \mathbf{E}_2}{2} (e^{i\omega_{02} t''} + e^{-i\omega_{02} t''}) \right\} e^{i\omega_f t''} \right. \\ \left. \times \left\{ \frac{i\boldsymbol{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_1}{2} \left( \frac{e^{i(\omega_{\ell 1} + \omega_{01})t''}}{\omega_{\ell 1} + \omega_{01}} + \frac{e^{i(\omega_{\ell 1} - \omega_{01})t''}}{\omega_{\ell 1} - \omega_{01}} \right) + \frac{i\boldsymbol{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_2}{2} \left( \frac{e^{i(\omega_{\ell 1} + \omega_{02})t''}}{\omega_{\ell 1} + \omega_{02}} + \frac{e^{i(\omega_{\ell 1} - \omega_{02})t''}}{\omega_{\ell 1} - \omega_{02}} \right) \right\} \right] dt'' \\ = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\ell} \left[ \frac{(\boldsymbol{\mu}_{f\ell} \cdot \mathbf{E}_1)(\boldsymbol{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_1)}{4} \left\{ \frac{e^{i(\omega_f + \omega_{\ell 1} + 2\omega_{01})t}}{(\omega_f + \omega_{\ell 1} + 2\omega_{01})(\omega_{\ell 1} + \omega_{01})} + \frac{e^{i(\omega_f + \omega_{\ell 1})t}}{(\omega_f + \omega_{\ell 1})(\omega_{\ell 1} - \omega_{01})} \right\} \right]$$

$$\begin{aligned}
& \left. \frac{e^{i(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1})t}}{(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1})(\omega_{\ell 1}+\omega_{01})} + \frac{e^{i(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1}-2\omega_{01})t}}{(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1}-2\omega_{01})(\omega_{\ell 1}-\omega_{01})} \right\} \\
& + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{f\ell} \cdot \mathbf{E}_2)(\boldsymbol{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_2)}{4} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1}+2\omega_{02})t}}{(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1}+2\omega_{02})(\omega_{\ell 1}+\omega_{02})} + \frac{e^{i(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1})t}}{(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1})(\omega_{\ell 1}-\omega_{02})} \right. \\
& \left. + \frac{e^{i(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1})t}}{(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1})(\omega_{\ell 1}+\omega_{02})} + \frac{e^{i(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1}-2\omega_{02})t}}{(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1}-2\omega_{02})(\omega_{\ell 1}-\omega_{02})} \right\} \\
& + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{f\ell} \cdot \mathbf{E}_2)(\boldsymbol{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_1)}{4} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1}+\omega_{02}+\omega_{01})t}}{(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1}+\omega_{02}+\omega_{01})(\omega_{\ell 1}+\omega_{02})} + \frac{e^{i(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1}+\omega_{02}-\omega_{01})t}}{(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1}+\omega_{02}-\omega_{01})(\omega_{\ell 1}-\omega_{01})} \right. \\
& \left. + \frac{e^{i(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1}-\omega_{02}+\omega_{01})t}}{(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1}-\omega_{02}+\omega_{01})(\omega_{\ell 1}+\omega_{02})} + \frac{e^{i(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1}-\omega_{02}-\omega_{01})t}}{(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1}-\omega_{02}-\omega_{01})(\omega_{\ell 1}-\omega_{01})} \right\} \\
& + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{f\ell} \cdot \mathbf{E}_1)(\boldsymbol{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_2)}{4} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1}+\omega_{01}+\omega_{02})t}}{(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1}+\omega_{01}+\omega_{02})(\omega_{\ell 1}+\omega_{02})} + \frac{e^{i(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1}+\omega_{01}-\omega_{02})t}}{(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1}+\omega_{01}-\omega_{02})(\omega_{\ell 1}-\omega_{02})} \right. \\
& \left. \frac{e^{i(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1}-\omega_{01}+\omega_{02})t}}{(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1}-\omega_{01}+\omega_{02})(\omega_{\ell 1}+\omega_{02})} + \frac{e^{i(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1}-\omega_{01}-\omega_{02})t}}{(\omega_{f\ell}+\omega_{\ell 1}-\omega_{01}-\omega_{02})(\omega_{\ell 1}-\omega_{02})} \right\} \Bigg] \tag{8.5}
\end{aligned}$$

ところで、 $\omega_{f\ell} + \omega_{\ell 1} = \omega_f - \omega_\ell + \omega_\ell - \omega_1 = \omega_{f1}$  なるので、(8.5) 式は

$$\begin{aligned}
a_f^{(2)}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\ell} \left[ \frac{(\boldsymbol{\mu}_{f\ell} \cdot \mathbf{E}_1)(\boldsymbol{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_1)}{4} \left( \frac{e^{i(\omega_{f1}+2\omega_{01})t}}{(\omega_{f1}+2\omega_{01})(\omega_{\ell 1}+\omega_{01})} + \frac{e^{i\omega_{f1}t}}{\omega_{f1}(\omega_{\ell 1}-\omega_{01})} \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{e^{i\omega_{f1}t}}{\omega_{f1}(\omega_{\ell 1}+\omega_{01})} + \frac{e^{i(\omega_{f1}-2\omega_{01})t}}{(\omega_{f1}-2\omega_{01})(\omega_{\ell 1}-\omega_{01})} \right) \right] \\
& + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{f\ell} \cdot \mathbf{E}_2)(\boldsymbol{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_2)}{4} \left\{ \left( \frac{e^{i(\omega_{f1}+2\omega_{02})t}}{(\omega_{f1}+2\omega_{02})(\omega_{\ell 1}+\omega_{02})} + \frac{e^{i\omega_{f1}t}}{\omega_{f1}(\omega_{\ell 1}-\omega_{02})} \right) \right. \\
& \left. + \left( \frac{e^{i\omega_{f1}t}}{\omega_{f1}(\omega_{\ell 1}+\omega_{02})} + \frac{e^{i(\omega_{f1}-2\omega_{02})t}}{(\omega_{f1}-2\omega_{02})(\omega_{\ell 1}-\omega_{02})} \right) \right\} \Bigg]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{f\ell} \cdot \mathbf{E}_2)(\boldsymbol{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_1)}{4} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{f1} + \omega_{02} + \omega_{01})t}}{(\omega_{f1} + \omega_{02} + \omega_{01})(\omega_{\ell 1} + \omega_{02})} + \frac{e^{i(\omega_{f1} + \omega_{02} - \omega_{01})t}}{(\omega_{f1} + \omega_{02} - \omega_{01})(\omega_{\ell 1} - \omega_{01})} \right. \\
& \quad \left. + \frac{e^{i(\omega_{f1} - \omega_{02} + \omega_{01})t}}{(\omega_{f1} - \omega_{02} + \omega_{01})(\omega_{\ell 1} + \omega_{02})} + \frac{e^{i(\omega_{f1} - \omega_{02} - \omega_{01})t}}{(\omega_{f1} - \omega_{02} - \omega_{01})(\omega_{\ell 1} - \omega_{01})} \right\} \\
& + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{f\ell} \cdot \mathbf{E}_1)(\boldsymbol{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_2)}{4} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{f1} + \omega_{01} + \omega_{02})t}}{(\omega_{f1} + \omega_{01} + \omega_{02})(\omega_{\ell 1} + \omega_{02})} + \frac{e^{i(\omega_{f1} + \omega_{01} - \omega_{02})t}}{(\omega_{f1} + \omega_{01} - \omega_{02})(\omega_{\ell 1} - \omega_{02})} \right. \\
& \quad \left. + \frac{e^{i(\omega_{f1} - \omega_{01} + \omega_{02})t}}{(\omega_{f1} - \omega_{01} + \omega_{02})(\omega_{\ell 1} + \omega_{02})} + \frac{e^{i(\omega_{f1} - \omega_{01} - \omega_{02})t}}{(\omega_{f1} - \omega_{01} - \omega_{02})(\omega_{\ell 1} - \omega_{02})} \right\} \quad (8.6)
\end{aligned}$$

となる。したがって、第2次摂動まで含めた状態ベクトルは

$$\begin{aligned}
\psi &= \psi^{(0)} + \psi^{(1)} + \psi^{(2)} = \left( a_1^{(0)}(t) + a_1^{(1)}(t) + a_1^{(2)}(t) \right) u_1(\mathbf{r}) e^{-i\omega_1 t} + \left( a_2^{(0)}(t) + a_2^{(1)}(t) + a_2^{(2)}(t) \right) u_2(\mathbf{r}) e^{-i\omega_2 t} + \dots \\
&= \sum_{i=1}^{\infty} a_i^{(0)}(t) u_i(\mathbf{r}) e^{-i\omega_i t} + \sum_{i=1}^{\infty} a_i^{(1)}(t) u_i(\mathbf{r}) e^{-i\omega_i t} + \sum_{i=1}^{\infty} a_i^{(2)}(t) u_i(\mathbf{r}) e^{-i\omega_i t} \quad (8.7)
\end{aligned}$$

で与えられる。

## 8.2 非線形双極子モーメント

ここで、(8.7) 式で与えられる状態ベクトルで双極子モーメントの期待値を書き下すと、

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \int \psi^* \boldsymbol{\mu} \psi dV = \int \left( \psi^{(0)*} + \psi^{(1)*} + \psi^{(2)*} \right) \boldsymbol{\mu} \left( \psi^{(0)} + \psi^{(1)} + \psi^{(2)} \right) dV \quad (8.8)$$

ここで、0次から2次の摂動まで取り出すと、 $a_i^{(0)}(t) = 1$ 、 $a_i^{(0)}(t) = 0$  for  $i \neq 1$  に留意して、

$$\begin{aligned}
\text{0次;} \quad \int \psi^{(0)*} \boldsymbol{\mu} \psi^{(0)} dV &= \int a_1^{(0)}(t)^* u_1(\mathbf{r})^* e^{i\omega_1 t} \boldsymbol{\mu} a_1^{(0)}(t) u_1(\mathbf{r}) e^{-i\omega_1 t} dV \\
&= \int u_1(\mathbf{r})^* \boldsymbol{\mu} u_1(\mathbf{r}) dV = \boldsymbol{\mu}_{11} = 0 \quad (8.9)
\end{aligned}$$

$$\text{1次;} \quad \int \psi^{(0)*} \boldsymbol{\mu} \psi^{(1)} dV = \int a_1^{(0)}(t)^* u_1(\mathbf{r})^* e^{i\omega_1 t} \boldsymbol{\mu} \sum_{i=1}^{\infty} a_i^{(1)}(t) u_i(\mathbf{r}) e^{-i\omega_i t} dV = \sum_{i=1}^{\infty} \boldsymbol{\mu}_{1i} a_i^{(1)}(t) u_i(\mathbf{r}) e^{i\omega_i t}$$

ここで  $a_i^{(1)}(t)$  として (5.17) 式を使い、摂動ポテンシャル (8.3) 式を代入すると、

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2\hbar} \sum_{i=1}^{\infty} \left[ \frac{\boldsymbol{\mu}_{i1} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_1 e^{i(\omega_{i1} + \omega_{01})t})}{\omega_{i1} + \omega_{01}} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{i1} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_1 e^{i(\omega_{i1} - \omega_{01})t})}{\omega_{i1} - \omega_{01}} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{i1} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_2 e^{i(\omega_{i1} + \omega_{02})t})}{\omega_{i1} + \omega_{02}} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{i1} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_2 e^{i(\omega_{i1} - \omega_{02})t})}{\omega_{i1} - \omega_{02}} \right] e^{i\omega_{i1}t} \\
&= \frac{1}{2\hbar} \sum_{i=1}^{\infty} \left\{ \frac{\boldsymbol{\mu}_{i1} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_1 e^{i\omega_{01}t})}{\omega_{i1} + \omega_{01}} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{i1} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_1 e^{-i\omega_{01}t})}{\omega_{i1} - \omega_{01}} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{i1} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_2 e^{i\omega_{02}t})}{\omega_{i1} + \omega_{02}} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{i1} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_2 e^{-i\omega_{02}t})}{\omega_{i1} - \omega_{02}} \right\} \quad (8.10)
\end{aligned}$$

および、

$$\begin{aligned}
\int \psi^{(1)*} \boldsymbol{\mu} \psi^{(0)} dV &= \int \sum_{i=1}^{\infty} a_i^{(1)*}(t) u_i^*(\mathbf{r}) e^{i\omega_{i1}t} dV \boldsymbol{\mu} a_1^{(0)}(t) u_1(\mathbf{r}) e^{-i\omega_{01}t} dV = \sum_{i=1}^{\infty} \boldsymbol{\mu}_{i1} a_i^{(1)*}(t) u_i(\mathbf{r}) e^{i\omega_{i1}t} \\
&= \frac{1}{2\hbar} \sum_{i=1}^{\infty} \left\{ \frac{\boldsymbol{\mu}_{i1} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_1 e^{-i\omega_{01}t})}{\omega_{i1} + \omega_{01}} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{i1} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_1 e^{i\omega_{01}t})}{\omega_{i1} - \omega_{01}} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{i1} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_2 e^{-i\omega_{02}t})}{\omega_{i1} + \omega_{02}} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{i1} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_2 e^{i\omega_{02}t})}{\omega_{i1} - \omega_{02}} \right\} \quad (8.11)
\end{aligned}$$

となる。ここで、 $\omega_i = \omega_1 - \omega_i$  である。双極子モーメントの 1 次摂動成分は (8.10) 式と (8.11) 式を加えたものとなる。この結果は 5 章の (5.30) 式、つまり 1 次摂動だけを考慮した場合で減衰定数  $\gamma_j$  などをゼロとし、入射光が 2 つの周波数成分  $\omega_{01}$  と  $\omega_{02}$  を含む場合へ拡張したのものとなっている。双極子モーメントはこれらの二つの周波数で独立に振動することが分かる。これが、原子の入射電磁波に対する線形応答の結果である。

次に、2 次摂動項を求める。

2 次摂動：  $\int \psi^{(0)*} \boldsymbol{\mu} \psi^{(2)} dV$   $\int \psi^{(1)*} \boldsymbol{\mu} \psi^{(1)} dV$   $\int \psi^{(2)*} \boldsymbol{\mu} \psi^{(0)} dV$  などである。

$$\begin{aligned}
\int \psi^{(0)*} \boldsymbol{\mu} \psi^{(2)} dV &= \int a_1^{(0)*}(t) u_1(\mathbf{r}) e^{i\omega_{01}t} \boldsymbol{\mu} \sum_{i=1}^{\infty} a_i^{(2)}(t) u_i(\mathbf{r}) e^{-i\omega_{i1}t} dV = \sum_{i=1}^{\infty} \boldsymbol{\mu}_{i1} a_i^{(2)}(t) e^{i\omega_{i1}t} \\
&= \frac{1}{4\hbar^2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{\ell} \left[ \boldsymbol{\mu}_{i\ell} (\boldsymbol{\mu}_{i\ell} \cdot \mathbf{E}_1) (\boldsymbol{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_1) \left\{ \frac{e^{i2\omega_{01}t}}{(\omega_{i1} + 2\omega_{01})(\omega_{\ell 1} + \omega_{01})} + \frac{1}{\omega_{i1}(\omega_{\ell 1} - \omega_{01})} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{1}{\omega_{i1}(\omega_{\ell 1} + \omega_{01})} + \frac{e^{-i2\omega_{01}t}}{(\omega_{i1} - 2\omega_{01})(\omega_{\ell 1} - \omega_{01})} \right\} \right. \\
&\quad + \boldsymbol{\mu}_{i\ell} (\boldsymbol{\mu}_{i\ell} \cdot \mathbf{E}_2) (\boldsymbol{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_2) \left\{ \frac{e^{i2\omega_{02}t}}{(\omega_{i1} + 2\omega_{02})(\omega_{\ell 1} + \omega_{02})} + \frac{1}{\omega_{i1}(\omega_{\ell 1} - \omega_{02})} \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{1}{\omega_{i1}(\omega_{\ell 1} + \omega_{02})} + \frac{e^{-i2\omega_{02}t}}{(\omega_{i1} - 2\omega_{02})(\omega_{\ell 1} - \omega_{02})} \right\} \right] \\
&\quad + \boldsymbol{\mu}_{i1} (\boldsymbol{\mu}_{i\ell} \cdot \mathbf{E}_2) (\boldsymbol{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_1) \left\{ \frac{e^{i(\omega_{02} + \omega_{01})t}}{(\omega_{i1} + \omega_{02} + \omega_{01})(\omega_{\ell 1} + \omega_{02})} + \frac{e^{i(\omega_{02} - \omega_{01})t}}{(\omega_{i1} + \omega_{02} - \omega_{01})(\omega_{\ell 1} - \omega_{01})} \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left. \begin{aligned} & + \frac{e^{i(-\omega_2 + \omega_1)t}}{(\omega_{i1} - \omega_{02} + \omega_{01})(\omega_{\ell 1} + \omega_{02})} + \frac{e^{i(-\omega_2 - \omega_1)t}}{(\omega_{i1} - \omega_{02} - \omega_{01})(\omega_{\ell 1} - \omega_{01})} \end{aligned} \right\} \\
& + \mathbf{\mu}_{i\ell} (\mathbf{\mu}_{i\ell} \cdot \mathbf{E}_1) (\mathbf{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_2) \left\{ \frac{e^{i(\omega_1 + \omega_2)t}}{(\omega_{i1} + \omega_{01} + \omega_{02})(\omega_{\ell 1} + \omega_{02})} + \frac{e^{i(\omega_1 - \omega_2)t}}{(\omega_{i1} + \omega_{01} - \omega_{02})(\omega_{\ell 1} - \omega_{02})} \right. \\
& \left. \frac{e^{i(-\omega_1 + \omega_2)t}}{(\omega_{i1} - \omega_{01} + \omega_{02})(\omega_{\ell 1} + \omega_{02})} + \frac{e^{i(-\omega_1 - \omega_2)t}}{(\omega_{i1} - \omega_{01} - \omega_{02})(\omega_{\ell 1} - \omega_{02})} \right\} \quad (8.12)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\int \psi^{(2)*} \mathbf{\mu} \psi^{(0)} dV &= \int \sum_{i=1}^{\infty} a_i^{(2)*}(t) u_i^*(\mathbf{r}) e^{i\omega_i t} \mathbf{\mu} a_1^{(0)}(t) u_1(\mathbf{r}) e^{-i\omega_1 t} dV = \sum_{i=1}^{\infty} a_i^{(2)*}(t) \mathbf{\mu}_{i1} e^{i\omega_i t} \\
&= \frac{1}{4\hbar^2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{\ell} \left[ (\mathbf{\mu}_{i\ell} \cdot \mathbf{E}_1) (\mathbf{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_1) \mathbf{\mu}_{i1} \left\{ \frac{e^{-2i\omega_1 t}}{(\omega_{i1} + 2\omega_{01})(\omega_{\ell 1} + \omega_{01})} + \frac{1}{\omega_{i1}(\omega_{\ell 1} - \omega_{01})} \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{1}{\omega_{i1}(\omega_{\ell 1} + \omega_{01})} + \frac{e^{2i\omega_1 t}}{(\omega_{i1} - 2\omega_{01})(\omega_{\ell 1} - \omega_{01})} \right\} \right. \\
& \quad + (\mathbf{\mu}_{i\ell} \cdot \mathbf{E}_2) (\mathbf{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_2) \mathbf{\mu}_{i1} \left\{ \frac{e^{-2i\omega_2 t}}{(\omega_{i1} + 2\omega_{02})(\omega_{\ell 1} + \omega_{02})} + \frac{1}{\omega_{i1}(\omega_{\ell 1} - \omega_{02})} \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{1}{\omega_{i1}(\omega_{\ell 1} + \omega_{02})} + \frac{e^{2i\omega_2 t}}{(\omega_{i1} - 2\omega_{02})(\omega_{\ell 1} - \omega_{02})} \right\} \right] \\
& \quad + (\mathbf{\mu}_{i\ell} \cdot \mathbf{E}_2) (\mathbf{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_1) \mathbf{\mu}_{i1} \left\{ \frac{e^{-i(\omega_2 + \omega_1)t}}{(\omega_{i1} + \omega_{02} + \omega_{01})(\omega_{\ell 1} + \omega_{02})} + \frac{e^{i(-\omega_2 + \omega_1)t}}{(\omega_{i1} + \omega_{02} - \omega_{01})(\omega_{\ell 1} - \omega_{01})} \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{e^{i(\omega_2 - \omega_1)t}}{(\omega_{i1} - \omega_{02} + \omega_{01})(\omega_{\ell 1} + \omega_{02})} + \frac{e^{i(\omega_2 + \omega_1)t}}{(\omega_{i1} - \omega_{02} - \omega_{01})(\omega_{\ell 1} - \omega_{01})} \right\} \right. \\
& \quad + (\mathbf{\mu}_{i\ell} \cdot \mathbf{E}_1) (\mathbf{\mu}_{\ell 1} \cdot \mathbf{E}_2) \mathbf{\mu}_{i1} \left\{ \frac{e^{i(-\omega_1 + \omega_2)t}}{(\omega_{i1} + \omega_{01} + \omega_{02})(\omega_{\ell 1} + \omega_{02})} + \frac{e^{i(-\omega_1 - \omega_2)t}}{(\omega_{i1} + \omega_{01} - \omega_{02})(\omega_{\ell 1} - \omega_{02})} \right. \\
& \quad \left. \left. \frac{e^{i(\omega_1 - \omega_2)t}}{(\omega_{i1} - \omega_{01} + \omega_{02})(\omega_{\ell 1} + \omega_{02})} + \frac{e^{i(\omega_1 + \omega_2)t}}{(\omega_{i1} - \omega_{01} - \omega_{02})(\omega_{\ell 1} - \omega_{02})} \right\} \right] \quad (8.13)
\end{aligned}$$

ここで、双極子モーメントのエルミート性  $\mathbf{\mu}_{i\ell}^* = \mathbf{\mu}_{\ell i}$  などを使った。

次に、

$$\begin{aligned}
\int \psi^{(1)*} \mathbf{\mu} \psi^{(1)} dV &= \int \sum_{j=1}^{\infty} a_j^{(1)*}(t) u_j^*(\mathbf{r}) e^{i\omega_j t} \mathbf{\mu} \sum_{i=1}^{\infty} a_i^{(1)}(t) u_i(\mathbf{r}) e^{-i\omega_i t} dV \\
&= \int \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{2\hbar} \left[ \frac{\mathbf{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E} e^{i(-\omega_{j1} - \omega_{01})t}}{\omega_{j1} + \omega_{01}} + \frac{\mathbf{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E} e^{i(-\omega_{j1} + \omega_{01})t}}{\omega_{j1} - \omega_{01}} + \frac{\mathbf{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E} e^{i(-\omega_{j1} - \omega_{02})t}}{\omega_{j1} + \omega_{02}} + \frac{\mathbf{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E} e^{i(-\omega_{j1} + \omega_{02})t}}{\omega_{j1} - \omega_{02}} \right] u_j^*(\mathbf{r}) e^{i\omega_j t}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \boldsymbol{\mu} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{2\hbar} \left[ \frac{\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E} e^{i(\omega_1 + \omega_{01})t}}{\omega_1 + \omega_{01}} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E} e^{i(\omega_1 - \omega_{01})t}}{\omega_1 - \omega_{01}} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E} e^{i(\omega_1 + \omega_{02})t}}{\omega_1 + \omega_{02}} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E} e^{i(\omega_1 - \omega_{02})t}}{\omega_1 - \omega_{02}} \right] u_i(\mathbf{r}) e^{-i\omega_1 t} dV \\
& = \frac{1}{4\hbar^2} \sum_{j=1}^{\infty} \left[ \frac{\boldsymbol{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E} e^{i(-\omega_1 - \omega_{01})t}}{\omega_{j1} + \omega_{01}} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E} e^{i(-\omega_1 + \omega_{01})t}}{\omega_{j1} - \omega_{01}} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E} e^{i(-\omega_1 - \omega_{02})t}}{\omega_{j1} + \omega_{02}} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E} e^{i(-\omega_1 + \omega_{02})t}}{\omega_{j1} - \omega_{02}} \right] \\
& \quad \times \boldsymbol{\mu}_{ji} \sum_{i=1}^{\infty} \left[ \frac{\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E} e^{i(\omega_1 + \omega_{01})t}}{\omega_{i1} + \omega_{01}} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E} e^{i(\omega_1 - \omega_{01})t}}{\omega_{i1} - \omega_{01}} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E} e^{i(\omega_1 + \omega_{02})t}}{\omega_{i1} + \omega_{02}} + \frac{\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E} e^{i(\omega_1 - \omega_{02})t}}{\omega_{i1} - \omega_{02}} \right] \\
& = \frac{1}{4\hbar^2} \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ \frac{(\boldsymbol{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E}_1) \boldsymbol{\mu}_{ji} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_1)}{(\omega_{j1} + \omega_{01})(\omega_{i1} + \omega_{01})} + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E}_1) \boldsymbol{\mu}_{ji} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_1)}{(\omega_{j1} - \omega_{01})(\omega_{i1} - \omega_{01})} \right. \quad \textcircled{1} \\
& \quad \left. + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E}_2) \boldsymbol{\mu}_{ji} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_2)}{(\omega_{j1} + \omega_{02})(\omega_{i1} + \omega_{02})} + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E}_2) \boldsymbol{\mu}_{ji} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_2)}{(\omega_{j1} - \omega_{02})(\omega_{i1} - \omega_{02})} \right\} \quad \textcircled{2} \\
& \quad \left\{ \frac{(\boldsymbol{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E}_1) \boldsymbol{\mu}_{ji} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_1) e^{2i\omega_{01}t}}{(\omega_{j1} - \omega_{01})(\omega_{i1} + \omega_{01})} + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E}_1) \boldsymbol{\mu}_{ji} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_1) e^{-2i\omega_{01}t}}{(\omega_{j1} + \omega_{01})(\omega_{i1} - \omega_{01})} \right. \quad \textcircled{3} \\
& \quad \left. + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E}_2) \boldsymbol{\mu}_{ji} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_2) e^{2i\omega_{02}t}}{(\omega_{j1} - \omega_{02})(\omega_{i1} + \omega_{02})} + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E}_2) \boldsymbol{\mu}_{ji} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_2) e^{-2i\omega_{02}t}}{(\omega_{j1} + \omega_{02})(\omega_{i1} - \omega_{02})} \right\} \quad \textcircled{4} \\
& \quad \left\{ \frac{(\boldsymbol{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E}_1) (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_2)}{(\omega_{j1} - \omega_{01})(\omega_{i1} + \omega_{02})} + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E}_2) \boldsymbol{\mu}_{ji} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_1)}{(\omega_{j1} - \omega_{02})(\omega_{i1} + \omega_{01})} \right\} e^{i(\omega_{01} + \omega_{02})t} \quad \textcircled{5} \\
& \quad \left\{ \frac{(\boldsymbol{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E}_1) \boldsymbol{\mu}_{ji} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_1)}{(\omega_{j1} + \omega_{01})(\omega_{i1} - \omega_{02})} + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E}_1) \boldsymbol{\mu}_{ji} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_1)}{(\omega_{j1} + \omega_{02})(\omega_{i1} - \omega_{01})} \right\} e^{-i(\omega_{01} + \omega_{02})t} \quad \textcircled{6} \\
& \quad \left\{ \frac{(\boldsymbol{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E}_1) \boldsymbol{\mu}_{ji} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_2)}{(\omega_{j1} - \omega_{01})(\omega_{i1} - \omega_{02})} + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E}_2) \boldsymbol{\mu}_{ji} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_1)}{(\omega_{j1} + \omega_{02})(\omega_{i1} + \omega_{01})} \right\} e^{i(\omega_{01} - \omega_{02})t} \quad \textcircled{7} \\
& \quad \left\{ \frac{(\boldsymbol{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E}_1) \boldsymbol{\mu}_{ji} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_2)}{(\omega_{j1} + \omega_{01})(\omega_{i1} + \omega_{02})} + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{1j} \cdot \mathbf{E}_2) \boldsymbol{\mu}_{ji} (\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_1)}{(\omega_{j1} - \omega_{02})(\omega_{i1} - \omega_{01})} \right\} e^{-i(\omega_{01} - \omega_{02})t} \quad \textcircled{8} \quad (8.14)
\end{aligned}$$

となる。特に準位が 1 と 2 だけの場合、 $\boldsymbol{\mu}_{11} = \boldsymbol{\mu}_{22} = 0$  という性質のために、2 次摂動では準位 2 の係数がゼロである。同じ理由から、5 章では 1 次摂動で準位 1 の係数がゼロであった。摂動の次数を上げていくとこの振る舞いを繰り返す。つまり、準位 1 の摂動項は 2 次、4 次、と偶数次で、また準位 2 の摂動項は 1 次、3 次、と奇数次の摂動項が現れる。

次に、(8.12)式～(8.14)式を良く見ると、 $e^{2i\omega_0 t}$  ③④、 $e^{i(\omega_0+\omega_2)t}$  ⑤、 $e^{i(\omega_0-\omega_2)t}$  ⑦、およびこれ等の複素共役③④⑥⑧、更に時間変動しない項①②が現れている。これ等の各項はそれぞれ、 $\omega_0$  および  $\omega_2$  の**第2次高調波 (Second Harmonic)**、**和周波 (Sum Frequency)**、**差周波 (Difference Frequency)** と呼ばれる新たな集荷数の光を放射する項、および**直流成分 (DC Component)** である。これら双極子モーメントの期待値の2次摂動項は、例えば(8.12)式では  $\boldsymbol{\mu}_{li}(\boldsymbol{\mu}_{il}\cdot\mathbf{E}_1)(\boldsymbol{\mu}_{l1}\cdot\mathbf{E}_1)$  という項が現れる。もし、光が  $x$  方向へ偏光していれば、 $\boldsymbol{\mu}_{l1}\cdot\mathbf{E}_1 = \mu_{x l1} E = -ex_{l1} E$  などの様に表せるので、

$$\boldsymbol{\mu}_{li}(\boldsymbol{\mu}_{il}\cdot\mathbf{E}_1)(\boldsymbol{\mu}_{l1}\cdot\mathbf{E}_1) = \mu_{li}(-ex_{il} E)(-ex_{l1} E) = e^2 x_{il} x_{l1} E^2 \boldsymbol{\mu}_{li} \quad (8.15)$$

となり、電場の2乗に比例することとなる。もし、電場が弱いならば、例えば通常のランプの光などでは、電場の2乗の項は電場の1次の項に比べ非常に小さい。つまり、1次摂動項(線形項)が支配的となる。これに比べ、2次の項は電場が強い場合に目立ってくる。強い電場はレーザー光でもたらされ、ここで導かれた非線形項はレーザーが出現してから現実のものとなった。

ところで、入射光の周波数をいろいろ組み合わせることで、様々な周波数の光が放射されるわけであるが、必ずしも全ての組み合わせの周波数が出てくるとは限らない。例えば(8.15)式を見ると  $x_{l1}$  とか  $\boldsymbol{\mu}_{li}$  が含まれているが、これらの行列要素がゼロになるか、あるいは非常に小さい場合はこれ等の項を含む2次非線形効果は観測されない。また、(8.12)式に

$$\frac{e^{-i2\omega_0 t}}{(\omega_{l1} - 2\omega_0)(\omega_{l1} - \omega_0)} \quad (8.16)$$

のような項が含まれているが(これは2倍波を生じる)、もし多数の準位のなかで、準位  $l$  と 1 とのエネルギー差に対応する周波数  $\omega_{l1}$  と入射光の周波数  $\omega_0$  が非常に近接している場合とか、準位  $i$  と 1 とのエネルギー差に対応する周波数  $\omega_{i1}$  と入射光の2倍波の周波数  $2\omega_0$  が非常に近接する場合には(8.16)式の分母がゼロに近づくため、(8.16)式の値が非常に大きくなり、該当する周波数(ここでは2倍波)の発生効率が增大する。しかしながら、 $\omega_{l1} - 2\omega_0 \approx 0$  の場合には2倍波の光が吸収される割合も増大するのでかえって2倍波を発生することにおいては不利になる。

(8.12)式、(8.13)式、(8.14)式を加えたものが2次非線形光学効果を与える。 $p, q = \pm 01, \pm 02$  とそれぞれが4つの値を取るものとし、 $\omega_{\pm 01} = \pm\omega_0$ 、 $\omega_{\pm 02} = \pm\omega_2$ などを意味するとすれば、2次非線形双極子モーメントは次のようにまとめた形で表される。

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{\mu} \rangle^{(2)} &= \int \boldsymbol{\psi}^{(0)*} \boldsymbol{\mu} \boldsymbol{\psi}^{(2)} dV + \int \boldsymbol{\psi}^{(1)*} \boldsymbol{\mu} \boldsymbol{\psi}^{(1)} dV + \int \boldsymbol{\psi}^{(2)*} \boldsymbol{\mu} \boldsymbol{\psi}^{(0)} dV = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{pq} \sum_{li} \left[ \frac{\boldsymbol{\mu}_{li}(\boldsymbol{\mu}_{il}\cdot\mathbf{E}_q)(\boldsymbol{\mu}_{l1}\cdot\mathbf{E}_p) e^{-i(\omega_p+\omega_q)t}}{(\omega_{l1}-\omega_p-\omega_q)(\omega_{l1}-\omega_p)} + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{li}\cdot\mathbf{E}_q^*)\boldsymbol{\mu}_{il}(\boldsymbol{\mu}_{l1}\cdot\mathbf{E}_p^*) e^{-i(\omega_p-\omega_q)t}}{(\omega_{l1}-\omega_q)(\omega_{l1}-\omega_p)} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left. + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{\ell_1} \cdot \mathbf{E}_q^*)(\boldsymbol{\mu}_{\ell_i} \cdot \mathbf{E}_p^*)\boldsymbol{\mu}_{i1} e^{i(\omega_p + \omega_q)t}}{(\omega_{i1} - \omega_q)(\omega_{\ell_1} - \omega_q - \omega_p)} \right] \\
= & \frac{1}{\hbar^2} \sum_{pq} \sum_{\ell_i} \left[ \frac{\boldsymbol{\mu}_{i1}(\boldsymbol{\mu}_{i\ell} \cdot \mathbf{E}_q)(\boldsymbol{\mu}_{\ell_1} \cdot \mathbf{E}_p)}{(\omega_{i1} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{\ell_1} - \omega_p)} + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{i1} \cdot \mathbf{E}_q^*)\boldsymbol{\mu}_{1\ell}(\boldsymbol{\mu}_{\ell_1} \cdot \mathbf{E}_p^*)}{(\omega_{i1} + \omega_q)(\omega_{\ell_1} - \omega_p)} + \frac{(\boldsymbol{\mu}_{\ell_1} \cdot \mathbf{E}_q^*)(\boldsymbol{\mu}_{\ell_i} \cdot \mathbf{E}_p^*)\boldsymbol{\mu}_{i1}}{(\omega_{i1} + \omega_q)(\omega_{\ell_1} + \omega_q + \omega_p)} \right] e^{-i(\omega_p + \omega_q)t}
\end{aligned} \tag{8.17}$$

ここで、 $p$  および  $q$  は  $\pm 01$  と  $\pm 02$  の可能な組み合わせの全てで総和することとする。

$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle_a^{(2)}$  はベクトルなので、 $a = \{x, y, z\} = b = c$  で各成分を表すと、

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle_a^{(2)} = \frac{1}{\hbar} \sum_{bc} \sum_{pq} [\chi_{abc}]^{(2)} (\omega_p + \omega_q, \omega_q, \omega_p) E_{qb} E_{pc} \tag{8.18}$$

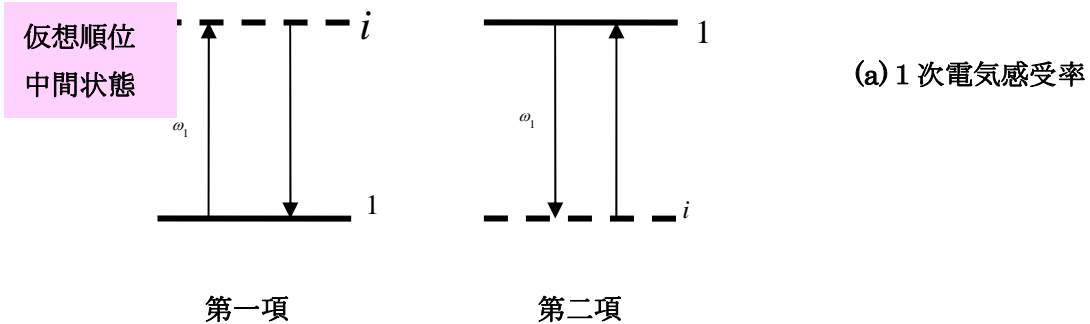
と表すことにする。ここに、 $[\chi_{abc}]^{(2)}$  を 2 次非線形電気感受率と呼ばれるものであり、 $\omega_p + \omega_q$  ;  $p, q = \pm 1, \pm 2$  の周波数の光を発生させる。1 次電気感受率と 2 次電気感受率を具体的に書くと、

$$1 \text{ 次電気感受率} \quad [\chi_{ab}]^{(1)} = \frac{1}{\hbar} \sum_i \left\{ \frac{\mu_{i1}^a \mu_{i1}^b}{(\omega_{i1} - \omega_1)} + \frac{\mu_{i1}^b \mu_{i1}^a}{(\omega_{i1} + \omega_1)} \right\} \tag{8.19}$$

2 次電気感受率

$$[\chi_{abc}]^{(2)} = \frac{N}{\hbar^2} P \sum_{\ell_i} \left[ \frac{\mu_{i1}^a \mu_{i\ell}^b \mu_{\ell_1}^c}{(\omega_{i1} - \omega_p - \omega_q)(\omega_{\ell_1} - \omega_p)} + \frac{\mu_{i1}^b \mu_{i\ell}^a \mu_{\ell_1}^c}{(\omega_{i1} + \omega_q)(\omega_{\ell_1} - \omega_p)} + \frac{\mu_{i1}^b \mu_{i\ell}^c \mu_{\ell_1}^a}{(\omega_{i1} + \omega_q)(\omega_{\ell_1} + \omega_q + \omega_p)} \right] \tag{8.20}$$

ここに、 $P$  は  $p$  と  $q$  の可能な組み合わせで和を作ることを意味する。電気感受率で示される応答の有様をエネルギーダイアグラムで表したのが図 8.1(a)、(b)である。





(b) 2次電気感受率

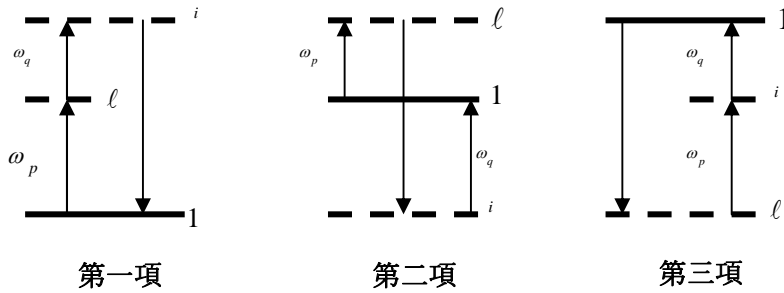


図 8.1 エネルギーダイアグラム

高次非線形効果も状態ベクトルとして高次の摂動項を取り込むことで計算できるが、項の数は莫大になる。したがって、あらかじめどのような周波数（高調波、和周波、差周波など）の項を求めるのか、を先に決めて、該当する項だけを選んで計算することが多い。

8.3 非線形光学効果

2次以上の非線形効果を発現するためにはこのように、物質に入射する光とは異なる周波数の光を発生することは非線形光学現象のユニークな特徴の一つであり、大きな一つの分野を形成し、産業のいろいろな分野で広く利用されている。このような2次の非線形効果では電場の2乗に依存しているので電場が強くなれば、その効果は際立ってくる。また、この非線形効果は $x_{ei}$ あるいは $\mu_{li}$ に依存することは既に述べた。孤立した原子では外殻電子が可視光と相互作用する。この電子は原子核とこれを遮蔽する内殻電子によるクーロンポテンシャルを感じているが、ポテンシャルの中心対称性のために物理量は座標の入れ替え変換操作に対して不変であることが要求される。例えば双極子モーメントの期待値、あるいは電子位置の期待値は座標を $x \rightarrow -x, y \rightarrow -y, z \rightarrow -z$ のように入れ替えても変化しないこ

とが要求される。8.17式によれば双極子モーメントの2次非線形成分は $\mu_{li}(\mu_{il} \cdot \mathbf{E}_q)(\mu_{ei} \cdot \mathbf{E}_p)$ のような項を含む。ここで、 $\mu_{li} = -e\mathbf{r}_{li}$ などは座標の入れ替えで符号が反転する。したがって、このような項が3項の積として入っているので、全体として座標の反転に対して符号が反転される。したがって、2次非線形電気感受率 $\langle \mu \rangle_{x,y,z}^{(2)} = \chi_{x,y,z}^{(2)} E_p E_q$ は座標の反転により、 $-\chi_{x,y,z}^{(2)} E_p E_q = -\langle \mu \rangle_{x,y,z}^{(2)}$ のように符号が反転する。座標を反転させても双極子モーメ

ントは不変であるとの要求は結果として  $\chi_{x,y,z}^{(2)} = 0$  を結論付ける。つまり、この双極子モーメント  $\mu_{li} = -e\mathbf{r}_{li}, i \neq 1$  がゼロではなくても、これ等を  $i$  について集めた結果としての  $\chi_{x,y,z}^{(2)}$  がゼロとなる。原子単体だけではなく、結晶を構成していても、もし格子の対称性が中心対象 (Centro-Symmetric) なら 2 次非線形電気感受率はゼロとなる。

原子が固体の結晶を構成すると、結晶構造によっては非等方的なポテンシャルを電子は感じる。このような場合では、2 次非線形電気感受率がゼロではなくなり、2 倍波などが発生される。特に大きな 2 次電気感受率を有し、非等方的な光学結晶が多数開発されていて、効率の良い波長変換が行われている (例えば有名なものとして KDP、BBO、KTP、LBO など)。

ここで議論されたように、結晶を構成しても、結晶構造が中心対称性を示す場合は 2 次非線形電気感受率がゼロとなり、入射レーザー光の 2 倍の周波数 (波長は 1/2 倍) である 2 倍波が発生ができない。しかし、結晶の表面ではポテンシャルの対称性が破れ 2 次非線形電気感受率が発現し、その結果、入射レーザー光の反射光と同じ方向へ 2 倍波が発生される。これを表面 2 倍波 (Surface Second Harmonic Generation, Surface SHG) という。結晶の表面では数層の原子層でこのような対称性の破れが生じるので、ここで発生した 2 倍波を精密に測定することで、結晶表面の原子層の状況を探ることが出来る。ただ、表面に付いた不純物などの影響を受けたり、表面の他の不規則性を反映したりするので、正確

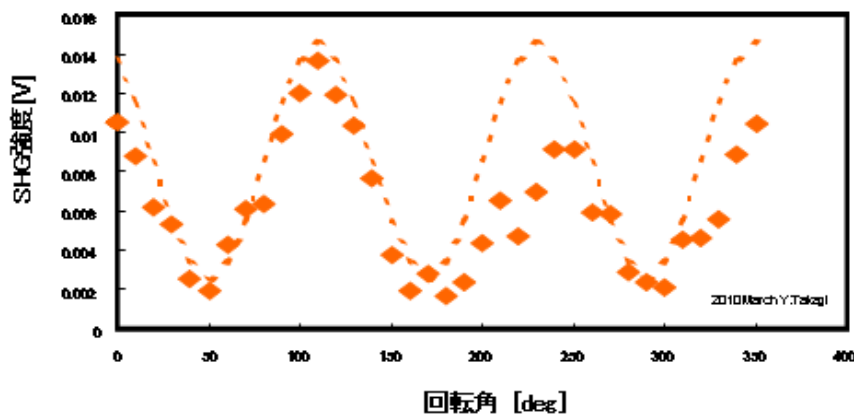
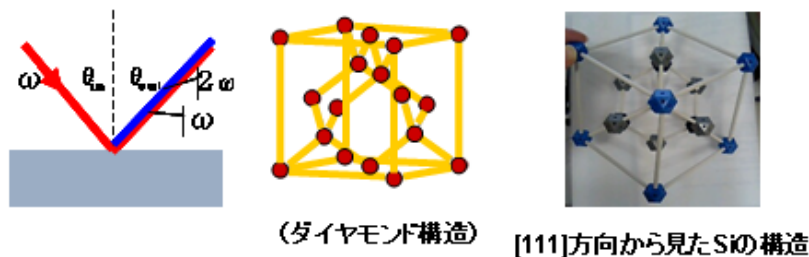


図8.2 表面2倍波 高木優香 2010年度修士論文

な表面状態の情報を得るのが難しいが、表面物性の研究手段として注目されている。図 8.2 は波長 786nm、パルス時間幅~100 フェムト秒、パルスエネルギー~数  $\mu\text{J}$  のレーザーパルスをシリコン (Si) の (111) 面へp偏光で入射したときの 2 倍波強度を測定した結果である。レーザービームのシリコン面への入射角を 45 度とし、シリコン面を面の法線を軸として回転させ、その回転角を横軸として表している。この例では  $120^\circ$  の回転周期性が見られる。これは、シリコン結晶を(111) 面の方向から眺めるとダイヤモンド結晶に特徴的な  $120^\circ$  の対称性を示すからである。この場合の表面 2 倍波への変換効率 (表面SH強度を入射レーザー強度で割った値) は  $10^{-11}$  程度である。

この他、様々な非線形光学現象が知られている。

- (1) 非線形屈折率：屈折率が光強度に比例して増大する効果である。3 次非線形光学の例である。光学的カー効果 (Kerr Effect) と呼ばれる。細い光ファイバーの中で、レーザーパルスを伝播させると、パルスの山の位置で屈折率が大きくなり、レーザーパルスの山の部分の伝播が遅れる。パルスの先端や後端では伝播速度が遅くならないので、パルスの波形が歪み、スペクトル分布形状が変化してしまう。これを自己位相変調という。光通信では大問題となる。(図 8.3 参照)

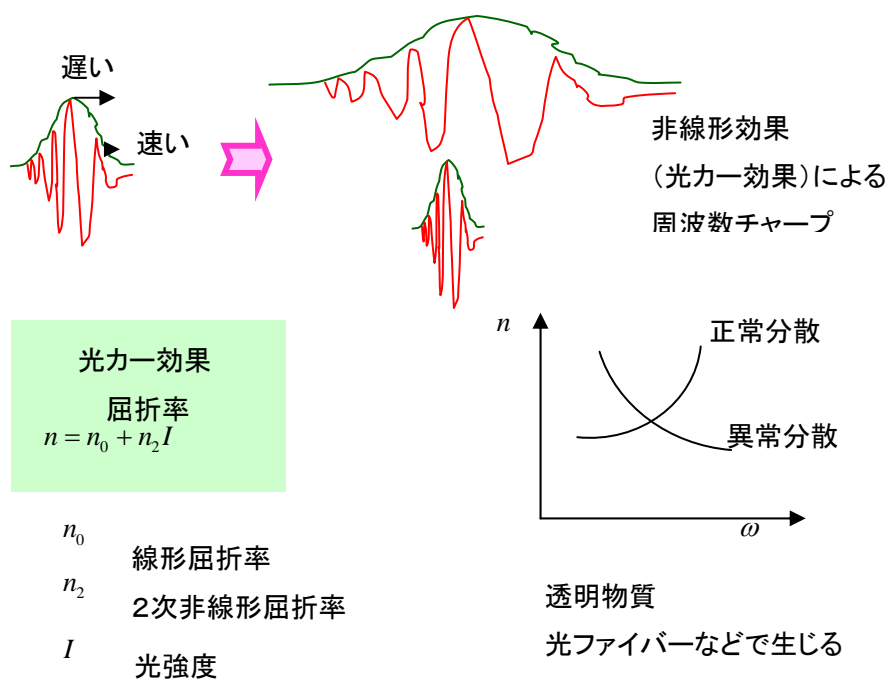


図8.3 光カー効果と自己位相変調

- (2) 光パラメトリック増幅：これは、光で他の波長の光を増幅する作用であり、光増幅としてレーザーとは異なる原理で行われる。強い光で誘起された非線形双極子モーメントを経由して、他の波長の光へエネルギーが渡されることで、光を増幅する。非線形性が強

い光学媒質へ強いレーザー光と弱い別の波長の光を入射して重ねることでパラメトリック増幅が行われる。

- (3) 光ファイバーの非線形光学現象；このような非線形光学効果はレーザー光が強い状態で長い距離を伝播すると顕著になる。積極的にこの効果を利用して新規の波長の光へ高効率でレーザー光を変換することを目的とする場合、シングルモードの光ファイバー（コア径が $\sim 1\mu\text{m}$ 程度）へレーザービームを注入することが良く用いられる。さまざまな非線形光学現象が生じ、非線形光学現象のパラダイムを提供する。

#### 8.4 誘導ラマン散乱

分子が光などの電磁波を受けると独特な非線形効果を示す。ここで、2原子分子を考えると、光が当たると原子と同様に双極子モーメント  $\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E}$  が誘起される。ここで、 $\alpha$  は分極である。ここまでは原子と同様の扱いであるが、分子は原子核の振動を伴う。つまり、正の電荷を持つ原子核が互いに振動する。振動を引き起こすパネの役割を外殻電子が担う。外殻電子が共有結合などを通して原子核同士を結びつけるのである。原子核の間隔が振動により時間的に変化すれば、分極  $\alpha$  もその振動数で変化する。光が当たっていない、孤立した分子の分極が  $\alpha = \alpha_0 + \alpha' \cos \omega_0 t$  のように時間的に振動しているとする。ここで  $\omega_0$  は分子振動の角振動数である。通常はテラヘルツ (THz) の領域である。  $E_0 \cos \omega t$  で振動する光の電場が分子の電子を揺さぶると分極  $\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E}$  は

$$p = (\alpha_0 + \alpha' \cos \omega_0 t) E_0 \cos \omega t = \alpha_0 E_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} \alpha' E_0 \{ \cos(\omega_0 + \omega)t + \cos(\omega_0 - \omega)t \} \quad (8.21)$$

のように時間変化する。この式を見ると、分極の振動周波数は光の振動数から分子の振動周波数を引いたもの、あるいは加えたものとなる。振動する分極はその振動数の光を放射する。これらの放射される光で  $\omega_0 - \omega$  で振動する成分をストークス光 (Stokes)、  $\omega_0 + \omega$  で振動する成分を反ストークス光 (Anti-Stokes) とよぶ。

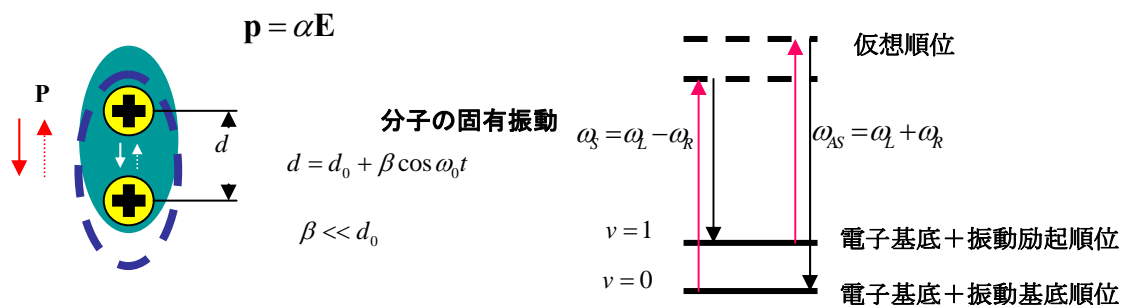


図8.4 分子振動と分極

図 8.5 に約 3 気圧の水素ガスに Nd:YAG レーザー（波長  $1.064\mu\text{m}$ ）の 2 倍波（波長  $532\text{nm}$ ）を集光し、ラマン散乱（この場合は誘導ラマン散乱）を生じさせて、そのスペクトルを観

測した例を示す。ラマン散乱は分子の振動周波数、および結合の強度、分子構造などを調べる手段として確立されている。

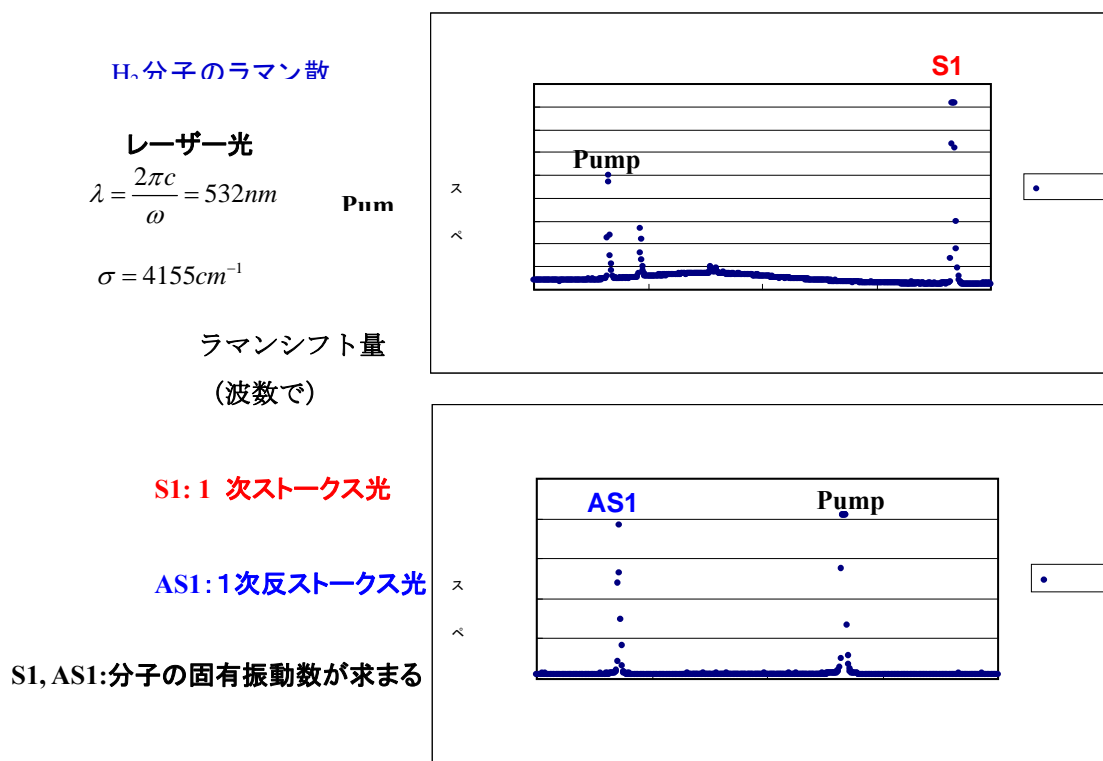


図8.5 誘導ラマン散乱スペクト

ポンプ光を非常に強くすると誘導ラマン散乱という現象へ移行する。誘導散乱では、あたかもレーザー増幅のように、ストークス光と反ストークス光を増幅してビームとして放射され、かなりの強度となり、様々な分野で利用されている。ラマン散乱は光が当たる対象が固有振動数で振動している場合に生じるわけであるが、対象は分子だけとは限らない。例えば固体結晶なども格子の振動を行っている。固体表面にレーザー光を当てると、散乱光に格子振動数だけずれた振動数の光がラマン散乱光として観測される。この測定で格子振動数や、結晶結合の対称性などを調べることができて、固体表面分析の有力な手法となっている。

### 8.5 誘導ブリルアン散乱

光と物質中の音波とが相互作用して生じる非線形光学現象としてブリルアン散乱（誘導ブリルアン散乱）が知られている。ブリルアン散乱(Brillouin Scattering)とは気体、液体、および固体の密度の揺らぎによって光が散乱される現象である。揺らぎは音波としての形を取るのので、媒質中の様々な方向へ様々な周波数で飛び交っている音波により光が散乱さ

れる。光が弱いときは媒質から全方向へブリルアン散乱光が放射される。ところが、光が強くなると光のエネルギーで音波が増大され(音波の増幅)、その増大された音波で更に強く光が散乱されるという現象が生じる。音波と光との共同作業のような現象である。

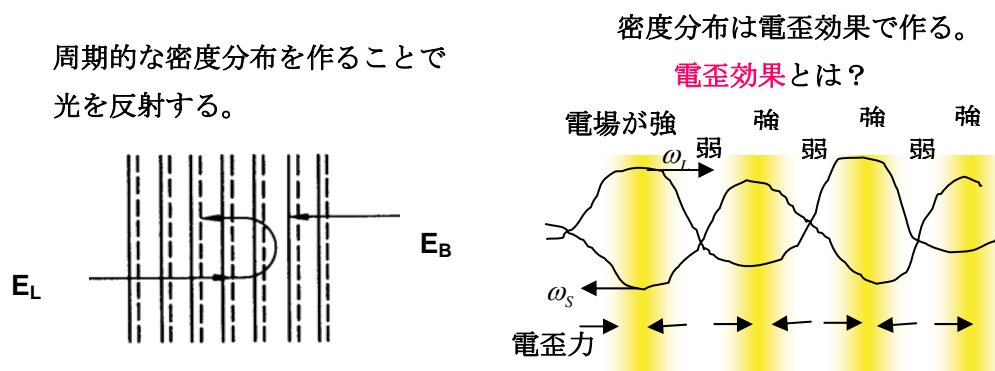


図8.6 誘導ブリルアン散乱

このとき、入射した光の周波数とマッチする周波数で、入射光と逆方向へ進むものだけが増幅される。ここで、「マッチする」というのは、入射光の半分の波長の音波（つまり粗密波）が効率よく光とカップルする。このような場合、音波による密度の粗密のパターンはあたかも回折格子（グレーティング）として働き、光に対してはブラッグの回折条件と満たすようになる。この条件を満たすために光は入射してきた方向と逆方向へ反射される。

回折格子のような密度分布を伴う粗密波を生じさせるのは電歪効果(electrostrictive effect) と呼ばれる現象である。これは電場の 2 乗で与えられる光の強度が空間的に勾配をもつことで物質を寄せ集める働きをすることが原因である。電場  $\mathbf{E}$  の中に置かれた分子は双極子モーメント  $\mathbf{p}$  と電場との相互作用による双極子モーメントポテンシャルエネルギー  $U = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$  を持つ。ここで電場が少し変化すると  $dU = -\mathbf{p} \cdot d\mathbf{E}$  だけエネルギーが変化する。

電場がゼロから  $\mathbf{E}$  まで増えたとすると、エネルギーは  $U = -\int_0^{\mathbf{E}} \mathbf{p} \cdot d\mathbf{E} = -\int_0^{\mathbf{E}} \alpha \mathbf{E} \cdot d\mathbf{E} = -\frac{1}{2} \alpha E^2$  まで増えたことになる。このエネルギーが空間的に不均一ならば、分子は次の力を受ける。

$$\mathbf{F} = -\text{grad}U = -\frac{1}{2} \alpha \text{grad}(E^2)$$

つまり、電場の 2 乗つまり光強度の強い場所から弱い方向へと力を受けて移動する。入射波は逆方向へ動く音波により、逆方向へと反射される。ちょうど音波が動く回折格子として働き、反射波は音速によってドップラー効果を受け、周波数が少し上昇する。これをストークスシフトという。ストークスシフトは物質の音速と入射光の波長で決まるが、大体  $\Delta\omega \approx 10^{10} \text{ rad/s}$  程度であり、光の周波数そのものに比べて非常に小さい。したがって、媒質中にはゆっくり移動する光の定在波が形成される。この定在波が電歪効果を生み出し、粗密波の波長はほぼ入射光の 1/2 程度となる。ブリルアン散乱への効率は 3 次非線形電気感受

率に依存する。

誘導ブリルアン散乱を利用した応用として有名なものは「位相共役波」の発生である。

図 8.7 に誘導ブリルアン散乱による位相共役波発生概念を示す。

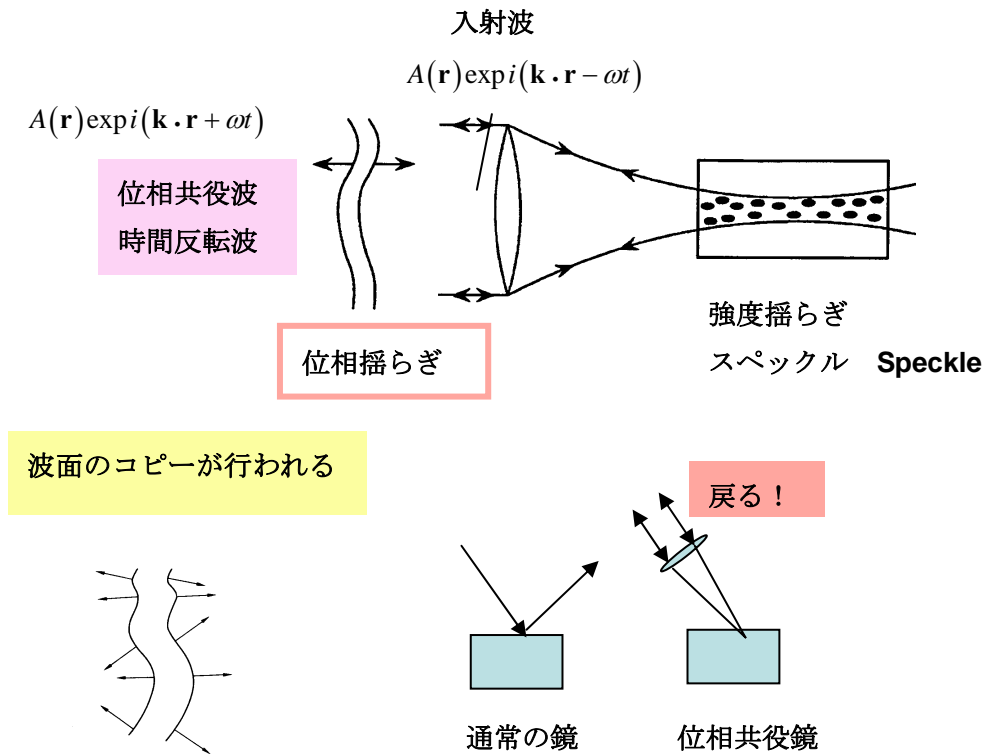


図 8.7 誘導ブリルアン散乱を用いた位相共役

ここで、入射する光に何らかの位相揺らぎがあるとする。この光をレンズで集光すると、焦点では細かな強度の強いスポット群が形成される。これはレンズに入射する波のフーリエ変換されたものが、レンズの焦点でパターンとして形成されるからである。この焦点を誘導ブリルアン散乱を生じやすい媒質中に形成する。このような媒質としては、高圧の SF6 や CH4 などの気体、あるいはエタノールや n-ヘキサンなどが有名である。これらの媒質がレーザー光を吸収しないことが肝要である。焦点で出来たスペckルパターンで位相共役波が生成され、逆戻りする。位相共役波とは波面の形が同じで正反対の方向へ移動する波である。波動を表す式で、時間をマイナスにして与えられるので、時間反転波とも言われる。

位相共役波は入射波とは正確に逆方向へ進むので、いろいろな応用が考えられた。誘導ブリルアン散乱以外の方法でも位相共役波の発生は可能で、4 光波混合とか、アダプティブオプティクス（能動光学）などの方法が良く知られている。アダプティブオプティク

スでは光を反射する鏡の面を入射光の波面の歪みに合わせて変形させ、反射する光が位相共役波になるようにする。光の波面揺らぎはガラスなどの光学部品を通過する時、あるいは密度が揺らいでいる空気中を光が通る際に生じる。とくに、空気の揺らぎは高速で変動しているので、これに合わせて鏡の変形も高速で行われる。鏡の変形は、ピエゾ素子などで鏡の裏面から押すことで行われる。最近では光を液晶のパネルを通過させることで波面歪みを取り除くことも行われている。これらの目的はほとんどがレーザービームを「きれいに」することであり、ビームクリーンアップ (Beam Clean-up) と呼ばれる。誘導ブリルアン散乱による位相共役波の生成については、実は有害な現象に起因していた。1970年代に超高出力なレーザーで核融合を起こす研究が盛んに行われた。ここで使われたレーザーはレーザービームの直径が 1m 程度になる大物である。ところが、レーザーの主要素子である Nd:Glass などのレーザー増幅媒質とか窓材あるいはミラーなどに穴が開く事故が頻発した。その原因を探っていくと、レーザー光を集光するターゲット (重水素と三重水素の氷をプラスチックのカプセルに入れたもの) が高密度のプラズマになり、ここで誘導ブリルアン散乱による位相共役波が発生されることがわかった。この位相共役波が正確に逆方向へ進み、まだ増幅機能が残っている増幅媒質へ入り、増幅されてホットスポットなどができて光学素子の破壊に至った。現在ではこのような戻り光が大切な光学部品に入らないような工夫がされている。図 8.8 には位相共役波の応用例を示した。

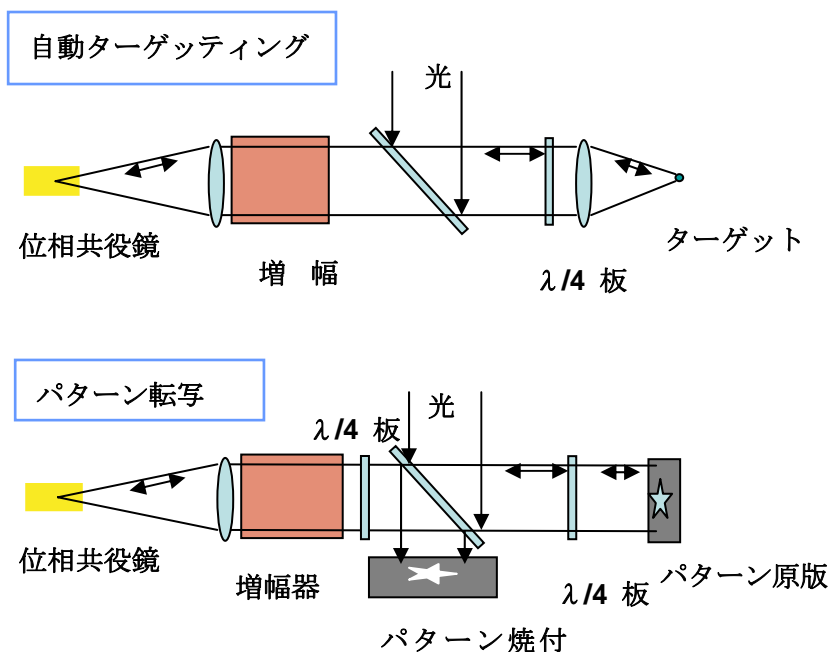


図8.8 位相共役波の応用