The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	有機結晶コアファイバの作製とその非線形光学効果に関する研究
Author(s)	上宮, 崇文
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/38461
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

有機結晶コアファイバの作製と
その非線形光学効果に関する研究

1993年

上宮　崇文

本論文の概要

本論文は、有機結晶コアファイバの作製とその非線形光学効果に関する一連の研究結果をまとめたものである。

近年、光技術の進展とともに、非線形光学素子、特に、半導体レーザから青色コヒーレント光を発生させる第２高調波発生（ＳＨＧ）素子や、光誘起屈折率変化を利用したレーザパルス圧縮素子のニーズが高まっている。これまでは、主に無機系素子が検討されて来たが、有機材料が高い非線形性を有していることが明らかになって以来、有機系素子、なかでも、有機結晶コアファイバの検討が盛んになってきた。しかしながら、結晶コアファイバは、未だシングルモード伝搬すら実現されておらず、有機材料本来の特性・特長を生かせるものができていない。これは、素子の作製技術が未熟なためであり、この技術を確立し、有機材料が本来持つ高性能な特性を引き出せれば、無機系素子に比べて高い非線形光学特性（ＳＨＧ、パルス圧縮）を持つ有機系素子が実現でき、光技術への少なからぬ寄与となると考えられる。

本研究では、有機系素子で実用的な性能が得られることを実証することを目的としている。このため、研究内容は4-（N,N-ジメチルアミノ）-3-アセタミドニトロベンゼン（ＤＡＮ）をモデル材料に用いて、有機結晶コアファイバの作製技術を確立し、それをＳＨＧ素子、レーザパルス圧縮素子に適用するとともに、実用素子の開発に必要な新規材料の開発を行うこととした。

本論文は、本文７章と参考文献、謝辞、付録より構成されており、以下に、各章の概要を示す。

第１章　序論

第２高調波発生（ＳＨＧ）素子、ならびにレーザパルス圧縮素子の重要性を示すとともに、これら素子の研究動向を概観し、課題を抽出する。また、無機材料に対する有機材料の優位性と、有機系素子の現状と可能性について議論することにより、本論文の意義と目的を明らかにする。

第２章　4-（N,N-ジメチルアミノ）-3-アセタミドニトロベンゼン（ＤＡＮ）を用いた有機結晶コアファイバの作製

4-（N,N-ジメチルアミノ）-3-アセタミドニトロベンゼン（ＤＡＮ）をモデル材料に用い、有機結晶コアファイバの作製技術を検討した結果について述べる。まず、素子形態として、結晶コアファイバを選択し、その開発課題を明確にする。次に、結晶コアファイバ設計の基礎データとなるＤＡＮ結晶の屈折率の測定、シングルモード伝搬の実現に必要な高屈折率の鉛ガラスからなるキャピラリーの作製、キャピラリー中でのＤＡＮ結晶の成長について述べた後、その方位を決定し、ＤＡＮ結晶コアファイバが、本研究の目的を達成するためのモデル素子に適していることを明らかにする。

第３章　ＤＡＮ結晶コアファイバの第２高調波発生

第２章で作製が可能となったＤＡＮ結晶コアファイバをチェレンコフ放射方式のＳＨＧ素子に適用した結果について述べる。まず、キャピラリー（クラッド）の屈折率を適切に選択することにより、高い変換効率が達成できることを示す。次に、アクシコンレンズと呼ばれる円錐形レンズを用いることにより、リング状に放射されるＳＨ波が回折限界まで集光できることを示す。これらにより、有機結晶コアファイバが光ディスク用光源等のＳＨＧ素子に適用可能であることを明らかにする。

第４章　ＤＡＮ結晶コアファイバによるレーザパルス圧縮

ＤＡＮ結晶コアファイバをＣＰＭ(Colliding Pulse Mode-Locking)レーザ光のパルス圧縮素子に適用した結果について述べる。まず、ＣＰＭレーザ光をＤＡＮ結晶コアファイバに入射し、自己位相変調によって広がったレーザ光のスペクトル幅からＤＡＮ結晶の３次の電気感受率$\chi^{(3)}$を評価し、その値が、石英の２１，０００倍の9×10^{-11}esuであることを明らかにする。次に、ＣＰＭレーザ光のパルス圧縮について検討し、ＤＡＮ等の有機材料を利用した結晶コアファイバを素子として用いれば、パルス圧縮に必要なレーザ光のパワーが大幅に低減できることを示す。

第５章　新規材料の探索

実用素子の開発に必要な新規有機非線形光学材料の開発について述べる。ＤＡＮ

に比べて光吸収端が短波長側にあるＤＭＮＰをコア材料に用いた結晶コアファイバを作製し、ＳＨ光出力の高出力化，ＳＨ光波長の短波長化，素子寿命を検討することにより、実用的ＳＨＧ素子開発のための有機材料の特性を明らかにする。レーザパルス圧縮用素子材料の必要特性についても検討を行い、新規材料の探索・開発を、分子レベルと結晶レベルに分けて行う。分子レベルでは、分子超分極率βと吸収極大波長の２点に着目して分子構造を探索・開発し、結晶レベルでは、分子レベルで有望なことを見出した材料の結晶内での分子配向と非線形光学定数の２点に着目して検討する。

第６章　新規材料を用いた結晶コアファイバの作製

第５章で得られた有望新規材料を用いて結晶コアファイバを作製した結果について述べる。検討した大部分の材料は、キャピラリー内で適切な方位に成長しなかったものの、適切な方位に成長した一部の材料は、ＳＨＧ素子用では実用的なＳＨ波出力でも十分な素子寿命が期待できること、またレーザパルス圧縮素子用では、小さい導波損失が得られたことから、実用素子用材料として有望であることを示す。また、適切な方位に成長しなかった材料を有効に利用するために検討したキャピラリー内での結晶方位の制御についても述べる。

第７章　結論

第２章から第６章までの研究成果を総括し、本研究で得られた結論と将来の展望について述べる。

目次

第１章　序論　1
１．１　研究の背景　1
１．２　研究の動機　3
１．３　本研究の目的と意義　6
１．４　本論文の構成　6
参考文献　9

第２章　４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）－３－アセタミド－ニトロベンゼン（ＤＡＮ）を用いた有機結晶コアファイバの作製　１１
２．１　はじめに　１１
２．２　素子形態の選択と開発の課題　１２
２．３　モデル材料ＤＡＮの性質　１３
２．４　キャピラリーの作製　１８
２．５　ＤＡＮ結晶の成長　２５
２．６　ＤＡＮ結晶コアファイバの評価　２５
２．７　まとめ　３０
参考文献　３１

第３章　ＤＡＮ結晶コアファイバの第２高調波発生　３３
３．１　はじめに　３３
３．２　第２高調波発生の原理　３３
３．３　結晶コアファイバの設計　３５
３．４　損失と第２高調波出力の評価　３７
３．５　第２高調波の集光特性　４０
３．６　まとめ　４５
参考文献　４５

第４章　ＤＡＮ結晶コアファイバを用いたレーザパルス圧縮　４７
４．１　はじめに　４７
４．２　パルス圧縮の原理　４７
４．３　ＤＡＮ結晶の$\chi^{(3)}$の評価　４８
４．４　ＣＰＭレーザの非増幅パルスの圧縮　５０
４．５　まとめ　５８
参考文献　５９

第５章　新規材料の探索　６０
５．１　はじめに　６０
５．２　ＳＨＧ素子の高出力化と寿命の評価　６０
５．３　新規材料の必要特性　６６
５．４　材料の探索方針　７１
５．５　分子レベルの探索　７２
５．６　結晶レベルの探索　７８
５．７　まとめ　８１
参考文献　８３

第６章　新規材料を用いた結晶コアファイバの作製　８４
６．１　はじめに　８４
６．２　結晶コアファイバの作製と評価　８４
６．３　結晶方位の制御　８９
６．４　まとめと今後の課題　９２
参考文献　９４

第７章　結論　９５

謝辞　９７
発表文献リスト　９８
付録　新規材料の結晶データ　１０１

第１章　序論

１．１　研究の背景

１．１．１　光技術の動向

近年、半導体レーザ（ＬＤ）、フォトダイオード、光ファイバ等の各種光素子が実用化され、それとともにこれら光素子を用いた光メモリー、光通信等の光情報処理システムが急速に普及している。このような光技術の急速な進歩に伴い、これまでの「強度」だけでなく、「位相」、「偏光方位」、「周波数」等の種々の光の性質を利用・制御する技術の必要性が高まりつつある。これら光の性質を変化させるのが非線形光学効果であり、従来高出力のレーザ光で発現していた非線形光学効果を、ＬＤのような低パワーでも利用できる光素子の開発が進められている。

１．１．２　非線形光学効果とその応用

レーザ光が物質に入射すると、その光電場Ｅによって巨視的な電気分極Ｐが生じる。電気分極ベクトルＰの各成分P_Iは光電場ベクトルの各成分E_Iで展開して次式のように表される。

$$P_I = \varepsilon_0 \left(\Sigma \chi_{IJ}^{(1)} E_J + \Sigma\Sigma \chi_{IJK}^{(2)} E_J E_K + \Sigma\Sigma\Sigma \chi_{IJKL}^{(3)} E_J E_K E_L + \cdots \right) \qquad (1-1)$$

ここでε_0は真空の誘電率、I, J, K, L＝X, Y, Z（空間座標または結晶主軸），$\chi_{IJ}^{(1)}$，$\chi_{IJK}^{(2)}$，$\chi_{IJKL}^{(3)}$は２，３，４階のテンソルで表される１次，２次，３次の電気感受率である。また、P_I，$E_{I,J,K}$は空間ｒと時間ｔに依存する量$P_I(r, t)$、$E_{I,J,K}(r, t)$であり、マックスウェル方程式や、これから導出される非線形波動方程式において、分極や電場は(1-1)式の形で取扱われる。特に、光の周波数と分極の周波数との関連を明確にするときは、

$$\begin{aligned} P_I(\omega_d) = \varepsilon_0 \Big[& \Sigma g_1 \chi_{IJ}^{(1)} (-\omega_d; \omega_d) E_J(\omega_d) \\ & + \Sigma\Sigma g_2 \chi_{IJK}^{(2)} (-\omega_d; \omega_a, \omega_b) E_J(\omega_a) E_K(\omega_b) \\ & + \Sigma\Sigma\Sigma g_3 \chi_{IJKL}^{(3)} (-\omega_d; \omega_a, \omega_b, \omega_c) E_J(\omega_a) E_K(\omega_b) E_L(\omega_c) \\ & + \cdots\cdots \Big] \end{aligned} \qquad (1-2)$$

と表す（$g_{1,2,3}$：縮重度，$\omega_{a,b,c,d}$：角周波数）。(1-1), (1-2)式において、第１項は線形項である。第２項、第３項が電場の２乗、３乗に比例する分極（非線形分極）を表し、これらを利用することにより非線形光学効果が発現する。ここで、奇数次の非線形分極はあらゆる物質にみられるのに対し、気体や液体に代表される反転対称性を持つ材料では偶数次のχが零となる。

この非線形光学効果を利用すると、各種の光の性質が制御できるため、表1-1に示すように種々の応用が可能となる。これらのなかで、２次の非線形光学効果における第２高調波発生（ＳＨＧ:Second-Harmonic Generation）と３次の非線形光学効果における光誘起屈折率変化が応用面から重要な効果である。

ＳＨＧを利用すれば、波長0.8～0.9μmのＧａＡｓ系ＬＤ光を0.4μm帯の青色コヒーレント光へ変換できる。これを利用した小型の青色光源が実現すれば、光ディスクの高密度化、レーザプリンターの高精度化・フルカラー化等が可能となるため、ＬＤのような低パワーレーザでも高い変換効率が得られるＳＨＧ素子の実現が強く望まれている。最近、小型青色光源の競合技術であるII－VI族半導体　ＺｎＳｅ系ＬＤで、520nmのレーザ発振が報告され[1]、その後、ソニーより室温連続発振の新聞発表[2]もなされたが、まだ結晶の欠陥が$10^5/cm^3$程度と多いと見られ、実用化には相当の時間が必要と考えられる。このため、ＳＨＧ素子が依然として、小型青色光源実現の最有力候補である。

表1-1 線形・非線形光学効果とその応用例

次数	χ	g	効果	応用例
1次	$\chi^{(1)}$	1	屈折率	光ファイバ
2次	$\chi^{(2)}$	1/2	第２高調波発生 (SHG) ($\omega+\omega\rightarrow 2\omega$)	青色短波長光源
		1	和差周波発生 ($\omega_1+\omega_2\rightarrow\omega_3$)	紫外・赤外レーザ
		1	パラメトリック発振 ($\omega_3\rightarrow\omega_1+\omega_2$)	波長可変レーザ
		2	ポッケルス効果 ($\omega+0\rightarrow\omega$)	高速光変調器
3次	$\chi^{(3)}$	1/4	第３高調波発生 ($\omega+\omega+\omega\rightarrow 3\omega$)	
		3/4	静電場誘起SHG ($\omega+\omega+0\rightarrow 2\omega$)	分子超分極率測定
		3/4	光誘起屈折率変化($\omega+\omega-\omega\rightarrow\omega$)	レーザパルス圧縮
				光双安定・位相共役波発生

３次の非線形光学効果において、光誘起屈折率変化は、光強度によって媒体の屈折率が変化する現象である。これを利用すれば、レーザパルス圧縮、光論理演算等、光による光の制御が可能となり、光コンピュータや超高速光通信等、電子技術の限界を打破する技術革新が期待できる。特に、レーザパルス圧縮は、光信号の広帯域化・高速処理化の基礎となる超短パルスを発生させるため重要な技術である。しかし、現在のところ、特に高出力のレーザが必要であることから、その低パワー化が強く求められている。

１．２　研究の動機

１．２．１　非線形光学材料の性能

２次の非線形光学材料には、反転対称性をなくすため、通常、結晶材料が用いられ、３次の非線形光学材料には、反転対称性があっても良いことから、種々の形態

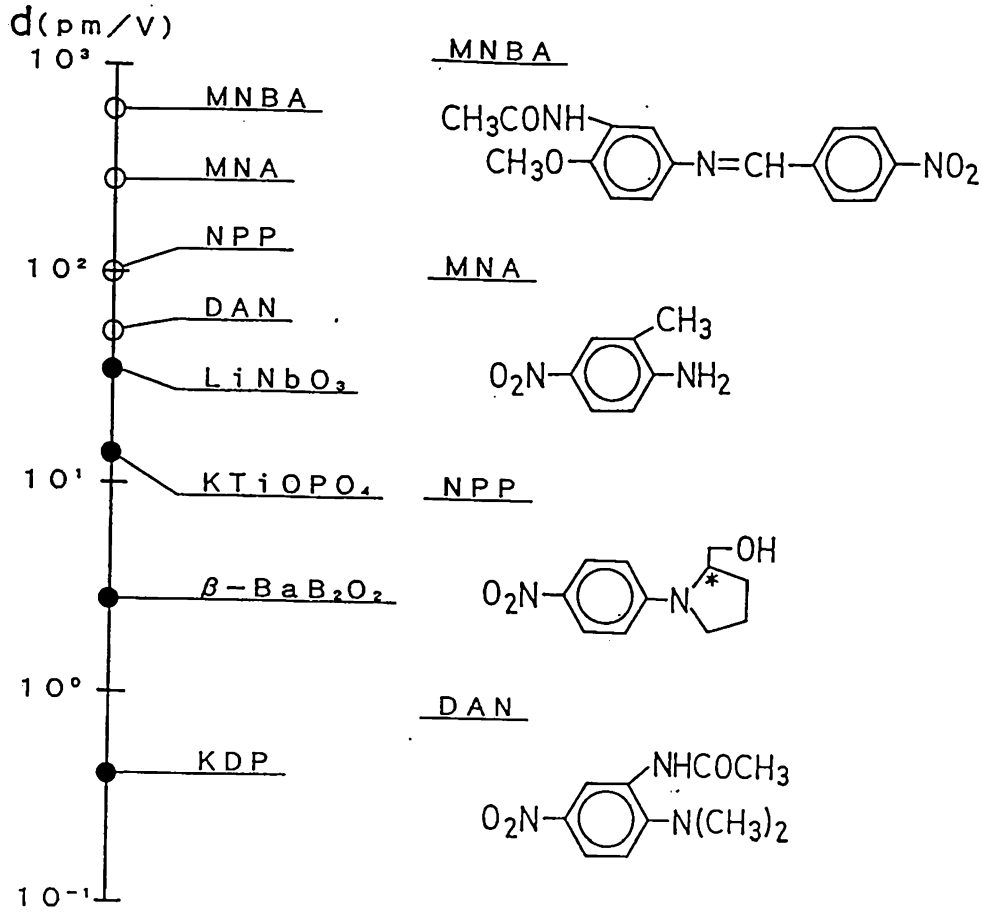


図1-1 第２高調波発生 (SHG) の非線形光学定数ｄ
白丸は有機材料、黒丸は無機材料。

の材料が用いられている。２次の非線形光学材料の性能をＳＨＧの非線形光学定数ｄ（２ｄ＝$\chi^{(2)}(-2\omega;\omega,\omega)$）で比較すると、図1-1に示すように有機材料の方が無機材料に比べて大きくなっている[3),4)]。これは、無機材料の非線形性の起源が原子分極であるのに対し、有機材料では、非局在化したπ電子の分子内電荷移動相互作用が起源であることから、より大きな分極が生じるためである。

また、３次の電気感受率$\chi^{(3)}(-\omega;\omega,\omega,-\omega)$（以下必要がない限り、$\chi^{(3)}$と略）と応答時間の関係は、図1-2に示すように応答時間が短くなるに従って$\chi^{(3)}$が小さくなる傾向があるものの[5),6)]、有機材料は、レーザパルス圧縮に必要なフェムト秒オーダー（10^{-15}秒）の応答時間を持ち、かつ、従来より検討されている石英に比べ$\chi^{(3)}$が大きい。

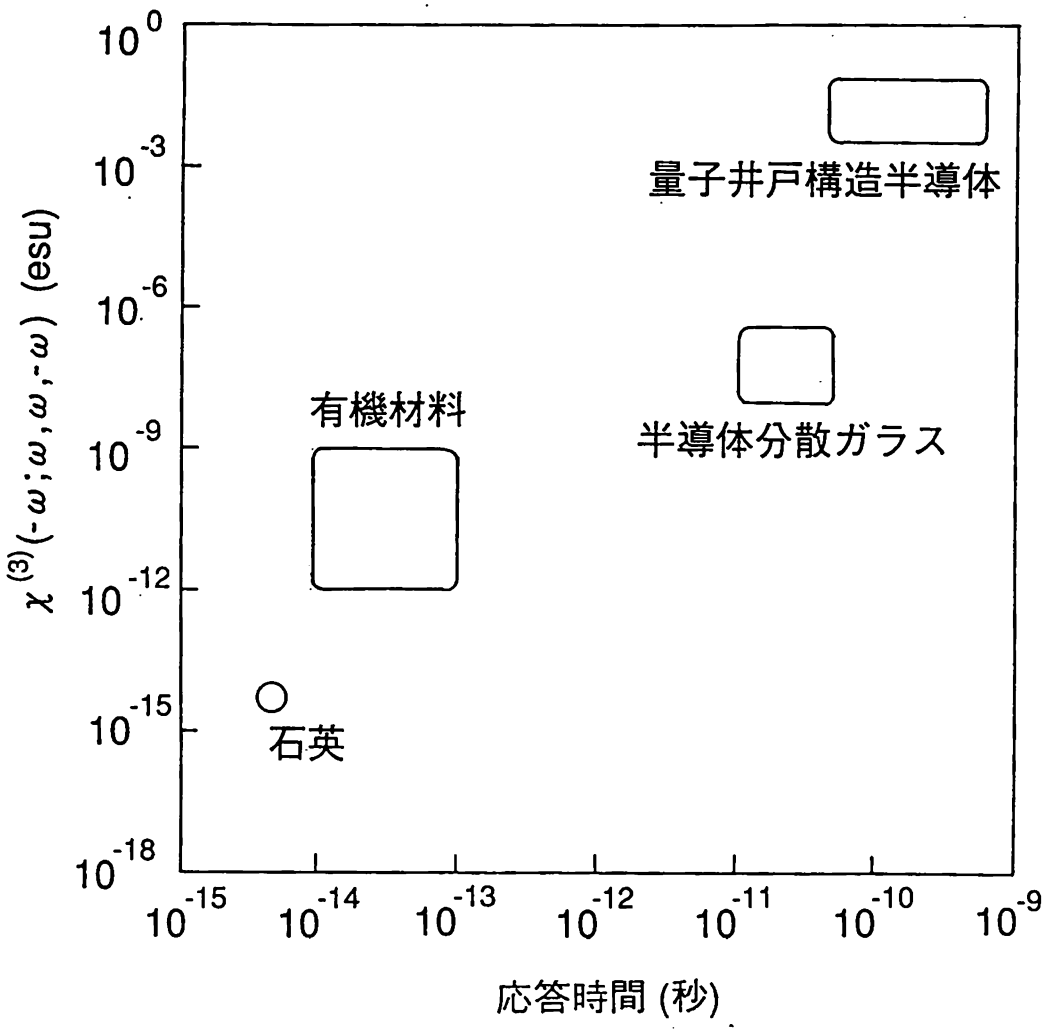


図1-2 各種材料の３次の電気感受率$\chi^{(3)}(-\omega;\omega,\omega,-\omega)$と応答時間の関係

有機材料は、以上のように非線形性が大きい、応答が速いばかりか、分子構造が無限にあるという特長もあり、今後さらに性能の優れた材料が開発される可能性が高いため、最近注目され、盛んに研究されるようになった。

１．２．２　非線形光学素子の研究の現状

（１）ＳＨＧ素子

筆者が本研究を開始した１９８７年頃、非線形光学素子の研究は、ほとんどが無機系素子であった。素子の形態としては、基本波のパワー密度が高く、相互作用長も長く取れるため高い変換効率が期待でき、また高い量産性も期待できる光導波路型が中心に研究されていた。その代表的な研究例としては、周期構造の電極を形成した$LiTaO_3$スラブ導波路[7]、モード間の分散を利用したTi拡散$LiNbO_3$チャンネル導波路[8]、チェレンコフ放射型のプロトン交換$LiNbO_3$導波路素子[9]があり、チェレンコフ型のプロトン交換$LiNbO_3$導波路では、40mWの導波基本波から実用レベルに近い0.4mWのＳＨ波出力を得ていた。ただし、発生するＳＨ波の形状が三日月状であるため、回折限界までの集光が難しく、光ディスク用光源としての実用化には至らなかった。

有機系ＳＨＧ素子の研究のほとんどは、有機非線形光学結晶を光ファイバのコアに用いる結晶コアファイバで行なわれていた。ベンジル[10]、2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)[11]、4-(N,N-ジメチルアミノ)-3-アセタミドニトロベンゼン(DAN)[12]をコアとする結晶コアファイバが検討されていたが、いずれも多モードファイバであり、導波した基本波40mWから得られたＳＨ波出力は、最も性能の高いＤＡＮ結晶コアファイバでもわずか1nWにすぎず、有機材料の持つ高い性能が素子レベルで全く発揮されていなかった。このように有機系素子の性能が低いのは、設計技術も含め素子の作製技術が未熟なことに起因していたと考えられる。

（２）レーザパルス圧縮素子

超短パルス発生には、数多くの方法が知られている[13]。この中で、光ファイバの自己位相変調を利用してパルス圧縮する方法は、世界最短パルスである6fsを達成していること[14]、光ファイバという導波路素子を使用していることから将来的には集積化による小型化や光通信網との接続も期待できるため、極めて有望な方法と考え

られている。これまで、このようなレーザパルス圧縮用の素子としては、ＣＰＭレーザ光(Colliding Pulse Mode-Locking)を１０万倍にも増幅した光を入力しないと動作しない石英ファイバ[15]が検討されているのみであり、有機系素子を用いた例は無かった。しかしながら、有機系素子が利用できるようになれば、有機材料の非線形性の大きさから、レーザ光の大幅な低パワー化や直接圧縮が期待できる。

１．３　本研究の目的と意義

本研究の目的は、有機系素子が実用的な素子となり得ることを実証することである。このため、研究内容は4-（N,N-ジメチルアミノ）-3-アセタミドニトロベンゼン（ＤＡＮ）をモデル材料に用いて、有機結晶コアファイバの作製技術を確立し、それをＳＨＧ素子、パルス圧縮素子に適用するとともに、実用素子の開発に必要な新規材料の開発を行うこととした。すなわち、本研究によって有機結晶コアファイバの作製技術を確立し、有機材料のもつ高い性能を引き出せれば、無機系素子に比べて高い非線形光学特性（ＳＨＧ、パルス圧縮）を持つ有機系素子が実現でき、光技術への少なからぬ寄与となると考えられる。

１．４　本論文の構成と概要

本論文は、第１章序論も含めて本文７章と参考文献、付録、謝辞より構成されている。図１－３に本論文の構成と各章の有機的つながりを図式化している。以下に本論文の概要を示す。

第２章　4-（N,N-ジメチルアミノ）-3-アセタミドニトロベンゼン（ＤＡＮ）を用いた有機結晶コアファイバの作製

4-（N,N-ジメチルアミノ）-3-アセタミドニトロベンゼン（ＤＡＮ）をモデル材料に用い、有機結晶コアファイバの作製技術を検討した結果について述べる。まず、素子形態として、結晶コアファイバを選択し、その開発課題を明確にする。次に、結晶コアファイバ設計の基礎データとなるＤＡＮ結晶の屈折率の測定、シングルモード伝搬の実現に必要な高屈折率ガラスからなるキャピラリーの作製、キャピラリー中でのＤＡＮ結晶の成長について述べた後、その方位を決定し、ＤＡＮ結晶コアファイバが、本研究の目的を達成するためのモデル素子に適していることを明らか

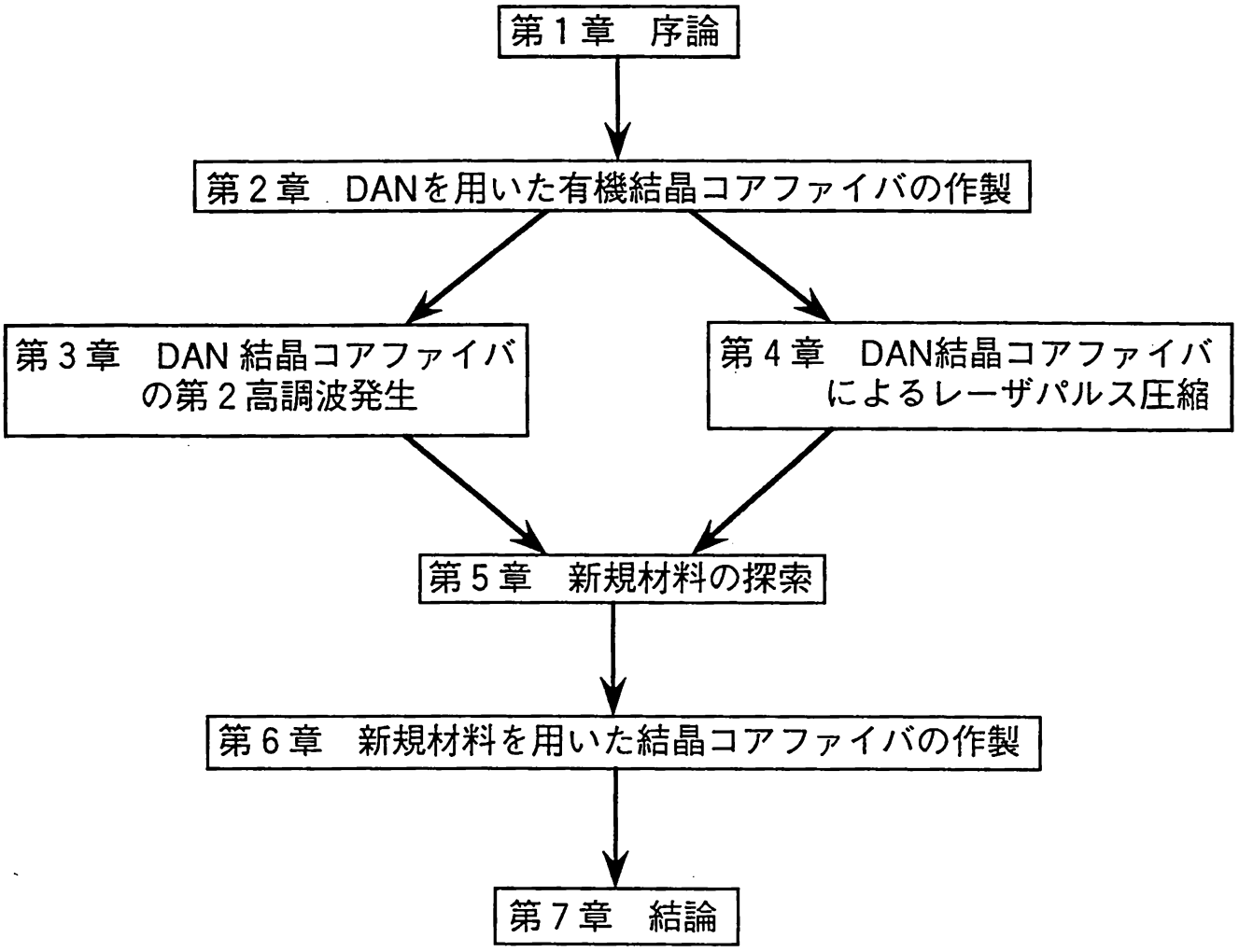

第１章　序論
第２章　DANを用いた有機結晶コアファイバの作製
第３章　DAN結晶コアファイバの第２高調波発生
第４章　DAN結晶コアファイバによるレーザパルス圧縮
第５章　新規材料の探索
第６章　新規材料を用いた結晶コアファイバの作製
第７章　結論

図1-3　本論文の構成

にする。

第３章　ＤＡＮ結晶コアファイバの第２高調波発生

第２章で作製が可能となったＤＡＮ結晶コアファイバをチェレンコフ放射方式のＳＨＧ素子に適用した結果について述べる。まず、キャピラリー（クラッド）の屈折率を適切に選択することにより、高い変換効率が達成できることを示す。次に、アクシコンレンズと呼ばれる円錐形レンズを用いることにより、リング状に放射されるＳＨ波が回折限界まで集光できることを示す。これらにより、有機結晶コアファイバが、光ディスク用光源等のＳＨＧ素子に適用可能であることを明らかにする。

第４章　ＤＡＮ結晶コアファイバによるレーザパルス圧縮

ＤＡＮ結晶コアファイバをＣＰＭレーザ光のパルス圧縮素子に適用した結果について述べる。まず、ＣＰＭレーザ光をＤＡＮ結晶コアファイバに入射し、自己位相変調によって広がったレーザ光のスペクトル幅からＤＡＮ結晶の$\chi^{(3)}$を評価し、その値が、石英の21,000倍の9×10^{-11}esuであることを示す。次に、ＣＰＭレーザ光のパルス圧縮について検討し、ＤＡＮ等の有機材料を利用した結晶コアファイバを素子として用いれば、パルス圧縮に必要なレーザ光のパワーが大幅に低減できることを示す。

第５章　新規材料の探索

実用素子の開発に必要な新規有機非線形光学材料の開発について述べる。ＤＡＮに比べて光吸収端が短波長側にあるＤＭＮＰをコア材料に用いた結晶コアファイバを作製し、ＳＨ光出力の高出力化，ＳＨ光波長の短波長化，素子寿命を検討することにより、実用的ＳＨＧ素子開発のための有機材料の特性を明らかにする。レーザパルス圧縮用素子材料の必要特性についても検討を行い、新規材料の探索・開発を、分子レベルと結晶レベルに分けて行う。分子レベルでは、分子超分極率βと吸収極大波長の２点に着目して分子構造を探索・開発し、結晶レベルでは、分子レベルで有望なことを見出した材料の結晶内での分子配向と非線形光学定数の２点に着目して検討する。

第６章　新規材料を用いた結晶コアファイバの作製

第５章で得られた有望新規材料を用いて結晶コアファイバを作製した結果について述べる。検討した大部分の材料は、キャピラリー内で適切な方位に成長しなかったものの、適切な方位に成長した一部の材料は、ＳＨＧ素子用では実用的なＳＨ波出力でも十分な素子寿命が期待できること、またレーザパルス圧縮素子用では、小さい導波損失が得られたことから、実用素子用材料として有望であることを示す。また、適切な方位に成長しなかった材料を有効に利用するために検討したキャピラリー内での結晶方位の制御についても述べる。

第７章

第２章から第６章までの研究成果を総括し、本研究で得られた結論と将来の展望について述べる。

参考文献

1) M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt, and H. Cheng, Appl. Phys. Lett. 59, 1272 (1991).

2) 例えば、1993年7月9日付　日刊工業新聞

3) D. S. Chemla and J. Zyss, eds., "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals," (Academic, Orland, Fla., 1987) Vols. 1 and 2.

4) V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, and D. N. Nikogosyan, "Handbook of Nonlinear Optical Crystals," (Springer-Verlag, Berlin 1990).

5) 中西八郎、固体物理、24, 873 (1989).

6) 中西八郎、小林孝嘉、中村新男、梅垣真祐編、”新・有機非線形光学材料Ｉ” (CMC, 1991).

7) Y. Okamura, S. Yamamoto and T. Makimoto, Appl. Phys. Lett. 32, 161

(1978).

8) 上杉直，応用物理，49, 1234 (1980).

9) T. Taniuchi and K. Yamamoto, in Technical Digest, Eeuropean Conference on Optical Communication (ECOC '86), TUC5 p.171 (1986).

10) B. K. Nayar, American Chemical Society - syposium Series 233, 153 (1983).

11) 山田哲生，国平和之，小林義彰，田中俊一，梅垣真祐，第４７回応用物理学会学術講演会，30b-ZK-2 (1986).

12) K. I. White and B. K. Nayar, Proc. Soc. Photo-Opto. Instrum. Eng. 864, 162 (1987).

13) 矢島達夫編，”超高速光技術”（丸善，1990）.

14) R. L. Fork, C. H. Brito Cruz, P. C. Becker and C. V. Shank, Opt. Lett. 12, 483 (1987).

15) H. Nakatsuka, D. Grischkowsky and A. C. Balant, Phys. Rev. Lett. 47, 910 (1981).

第２章　4-（N,N-ジメチルアミノ）-3-アセタミドニトロベンゼン（ＤＡＮ）を用いた有機結晶コアファイバの作製

２．１　はじめに

有機材料は、高い非線形光学特性を有しているものの、それを用いた結晶コアファイバ型の素子の性能は低く、材料レベルの性能が素子レベルで全く発揮されていないことを第１章で述べた。これは、結晶コアファイバの作製技術が未熟なことに起因していると思われる。

本章では、図2-1に示す代表的非線形光学光学材料の１つである4-(N,N-ジメチルアミノ)-3-アセタミドニトロベンゼン（ＤＡＮ）[1]をモデル材料として取り上げ、その結晶コアファイバの作製について検討する。まず、素子形態として結晶コアファイバを選択し、結晶コアファイバの作製における課題を明確にする。この後、ＤＡＮ結晶の屈折率、および非線形光学定数を再測定し、過去のデータとの比較を行なう。屈折率は、ファイバ設計の基礎となる重要なデータであるが、有機結晶においては、大型バルク結晶の成長とその加工が困難であることから、誤差が大きい。このため、異なる測定法で屈折率を測定することにより、測定値の妥当性を確認しておく必要がある。

次に、クラッドとなるキャピラリーの作製法、特に、シングルモード伝搬を実現するために必要な高屈折率ガラスを用いた内径数μｍのキャピラリーの作製法を確立した後、キャピラリー中でのＤＡＮ単結晶成長について検討する。次いで、ＤＡＮ結晶の方位を決定し、ＤＡＮ結晶コアファイバがモデル素子に適していることを明らかにする。

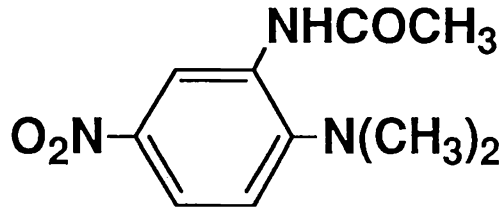


図2-1　DANの分子構造

２．２　素子形態の選択と開発の課題

素子に要求される特性は、

・大きい非線形光学効果を発現するため光パワー密度が高いこと

・位相整合が容易であること（ＳＨＧ素子）

・ＳＨ波が回折限界まで集光できること（ＳＨＧ素子）

である。一方、有機材料は一般に

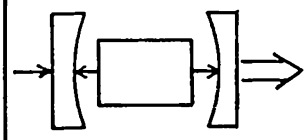
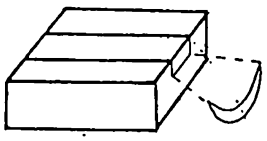
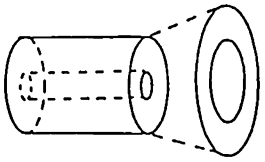
・大型単結晶の成長が困難

・機械強度が小さい

という欠点があり、このような欠点を持つ有機材料でも作製が容易な素子である必要がある。

光パワー密度が高く、かつ、有機材料が適用できると期待できる素子には、表2-1に示すような共振器型、チャンネル光導波路型、光ファイバ型がある。共振器型は、位相整合が困難な上に、大型のバルク結晶を成長させ、それを研磨する必要があるため、有機材料を用いる素子の作製にはかなり不利といえよう。また、チャンネル光導波路型は、ＳＨ波の集光が困難という欠点がある。しかしながら、光ファイバ型は、位相整合、およびＳＨ波の集光が容易であるばかりか、コアの部分に数μmの太さの結晶を成長させるだけでよいこと、さらにキャピラリー（クラッド）で有機結晶が保護されることから、有機結晶の持つ欠点も大きな問題とはならない。以上の観点より、素子構造は光ファイバ型とし、有機非線形光学材料の結晶をコアとす

表2-1 代表的な素子の構造と特徴

	共振器型	導波路型	
		チャンネル	ファイバ
構造			
位相整合	難	易	易
集光	易	難	易
素子作製	難	中	易

る結晶コアファイバを検討することにした。

しかしながら一方、結晶コアファイバの開発には以下の課題がある。

①シングルモードにすること

②レーザ光を高い効率で結晶コアファイバに結合すること

③有機材料の最大の非線形光学定数を利用すること

有機結晶コアファイバをシングルモードにする必要があるのは、多モードであるとコアを導波する基本波のパワーが各モードに分配されてＳＨ波出力が低下する等の問題があるためである。しかしながら、これまで検討された結晶コアファイバは、有機結晶の屈折率が1.7～2.0と高いのにもかかわらず、キャピラリーの作製が比較的容易という理由で1.5程度の低い屈折率のガラスがクラッドに使われていたため、多モードとなっていた。このため、シングルモード化のためには、屈折率が1.6以上の高屈折率ガラスを用いたキャピラリーの作製技術を確立する必要がある。

また、高い結合効率を得るためには、コアである結晶の端面が平滑となっている必要があるが、有機結晶は機械強度が小さく研磨困難なため、結晶コアファイバを破断しただけで平滑な結晶端面が得られる必要がある。平滑な結晶端面を得ること、最大の非線形光学定数を利用することは、有機結晶がキャピラリー内でどの方位に成長しているかで決まるが、現時点では、その成長方位の制御技術が無いため、これら２つの課題が解決できる有機材料を探索することが必要となる。

２．３　モデル材料ＤＡＮの性質

２．３．１　一般的性質

ＤＡＮ結晶は、表2-2に示すように単斜晶系空間群$P2_1$に属する[2)]。その結晶構造は、図2-2に示すようにｂ軸（＝Ｙ軸）に対して分子の電荷移動軸（ＣＴ軸）が70°傾いていることから、非対角項の非線形光学定数が最大となる。この非線形光学定数は、表2-3に示すようにd_{23}が最大であり、その値は50pm/V[3)]と非対角項であるにもかかわらず、比較的大きい。また、融点は、163℃と有機材料としては比較的高いものの、融液からの結晶成長が可能である。光吸収端が515nmのため、0.4μm帯の青色光源を狙ったＳＨＧ素子には使えないが、ＳＨＧ素子を含む結晶コアファイバ開発のモデルとして有力な材料と考えられる。

表2-2　DANの結晶データ

分子式		$C_{10}H_{13}N_3O_3$
分子量		223.23
結晶系		単斜晶系
空間群		$P2_1$
格子定数	a / Å	4.786(1)
	b / Å	13.054(3)
	c / Å	8.735(2)
	βc /deg	94.41(2)
単位格子の体積 / Å^3		544.2(2)
単位格子中の分子数		2
比重		1.363

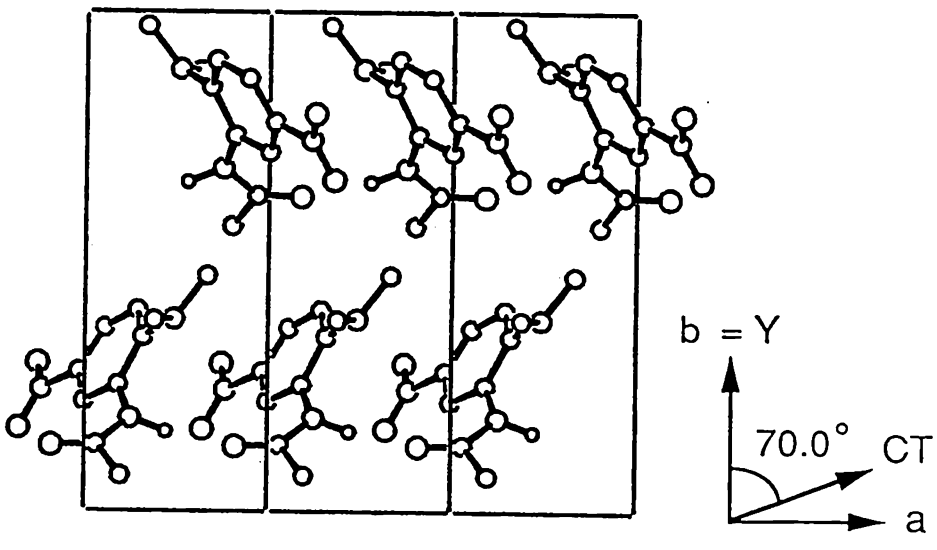


図2-2 DANの結晶構造(ab面)

表2-3 DAN結晶の性質

d_{23}	50pm/V
光吸収端	515nm
融点	163℃

2．3．2　DAN結晶の屈折率測定

（1）測定原理

薄膜の透過スペクトルを分光光度計で測定すると、薄膜内での光の干渉により、透過率の極大と極小が現われる。この極大と極小の波長λ_{max}、λ_{min}は、それぞれ次式で与えられる。

$$2n(\lambda_{max})t = m\lambda_{max} \qquad (2-1)$$

$$2n(\lambda_{min})t = (2m+1)/2\cdot\lambda_{min} \qquad (2-2)$$

ここで、n（λ）は波長λにおける屈折率、tは膜厚、mは干渉次数と呼ばれる正の整数である。

(2-1)、(2-2)式において、n（λ）はλが大きくなるに従って小さくなることから、mの値は短波長側のλ_{max}、およびλ_{min}から長波長側のλ_{max}、およびλ_{min}へ行くに従って1ずつ小さくなる。任意の波長λ_1で何らかの方法によってn（λ_1）を測定しておけば、tの値を用いて(2-1)と(2-2)式からmが計算できる。得られる値は、整数ではないが、λ_1より長波長側で最寄りのλ_{max}とλ_{min}でのmは、この値より小さく、かつ最も近い整数と決定でき、これから全てのλ_{max}、λ_{min}でのmの値が決定される。これらmの値とtの値を基にn（λ_{max}）とn（λ_{min}）を求めるが、tが波長オーダーの厚さであると測定誤差が大きいことから、n（λ_1）を良く

再現するようにｔの値を決定することにより、ｎ（λ）の精度を向上させる。

（２）屈折率測定

干渉測定に必要な表面の平滑な薄膜結晶は、昇華によって作製した。この薄膜結晶における誘電主軸（Ｘ，Ｙ，Ｚ）と結晶軸（ａ，ｂ，ｃ）は図2-3に示すような方位となっていることから、結晶を透過させる光の偏光方向を変えることにより、ｂ軸方向の屈折率n_bとａ軸方向の屈折率n_aが決定できる。なお、ＤＡＮのような単斜晶系の場合、ｂ軸はＹ軸と一致するため、この測定によって主屈折率の１つn_Yが求まる。

図2-4にn_bの決定に用いたＤＡＮ薄膜結晶の透過スペクトルを示す。透過スペクトルと触針法で測定した膜厚ｔ=1.49±0.01μｍ、ならびにベッケ線法[4]で測定したＮａＤ線(589nm)での屈折率n_a=1.669±0.001、n_b=1.697±0.001より、まず、各λ_{max}、λ_{min}でのｍの値を決め、次いで、屈折率の測定値を再現するようにｔの値を1.486μｍと定めることにより、最終的に図2-5に示す屈折率分散を得た。実線は、セルマイヤーの式

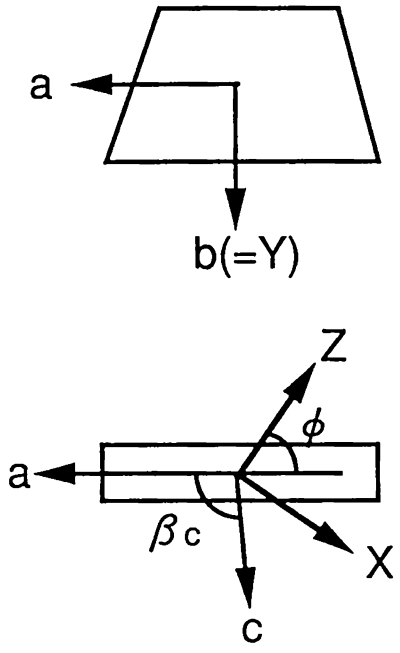


図2-3 DAN結晶の外形と結晶軸、誘電主軸の関係
（$\beta c = 94.41^\circ$, $\phi = 53.5 \pm 0.5^\circ$）

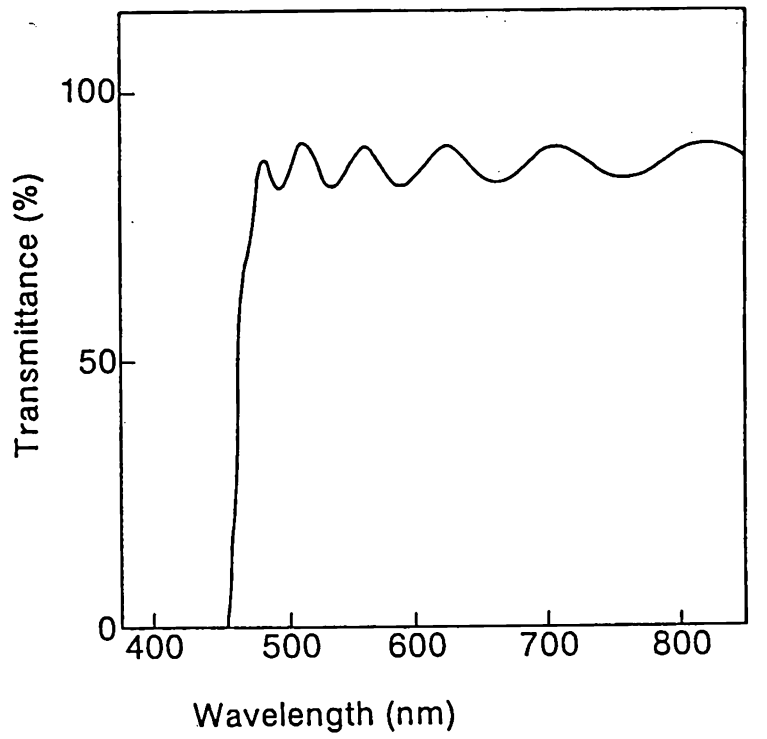


図2-4 DAN結晶薄膜の透過スペクトル
入射光の偏光方向はｂ軸に平行。

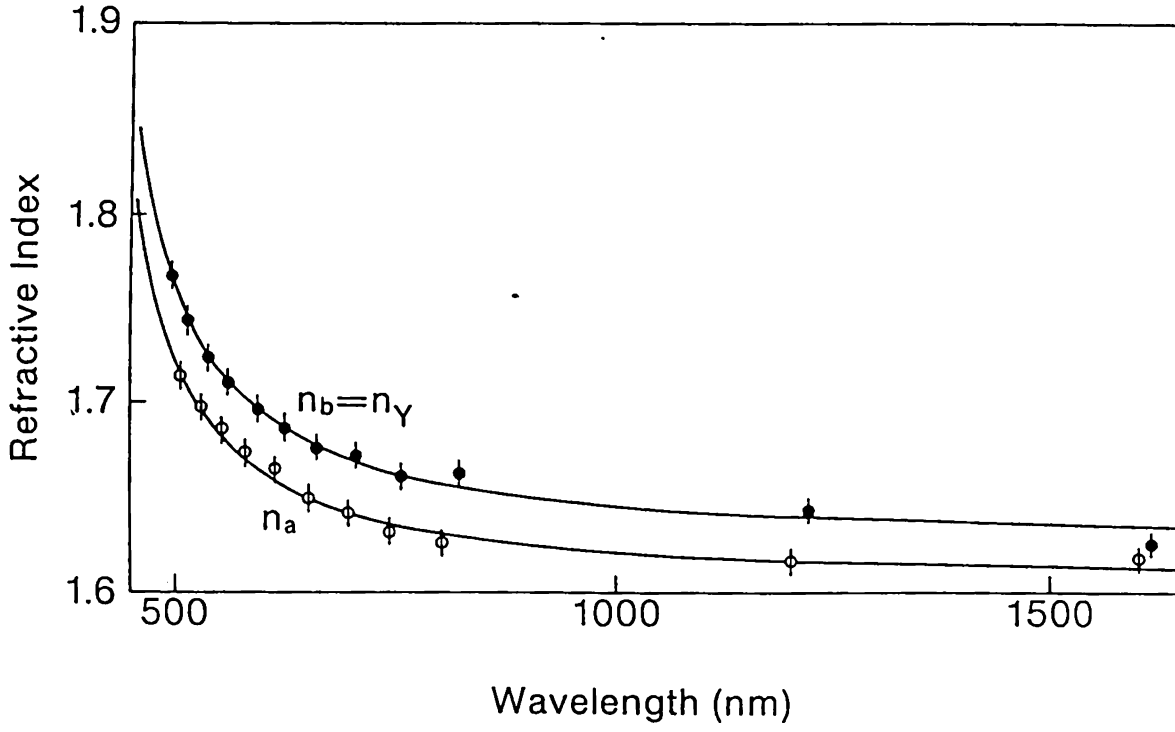


図2-5 DAN結晶の屈折率分散

表2-4　セルマイヤーの式の係数

Refractive Index	Coefficient		
	A	B	C
n_a	2.3191	0.2597	0.1509
$n_b(=n_Y)$	2.3539	0.2990	0.1551

$$n(\lambda)^2 = A + B/(1 - C/\lambda^2) \qquad (2-3)$$

に測定値をフィットさせたときの曲線である。それらの各係数を表2-4に示す。

n_aは、主屈折率n_xとn_zを合成した値であるため、任意の波長における主屈折率の値はn_Yしか求まらない。ただし、n_xとn_zの1.06μmにおける値は、タイプIの位相整合条件（位相整合角39.9±0.1°，$n(\omega)=n_Y(2\omega)$）より、計算することができ、それぞれ、$n_x(1.064\mu m)=1.529\pm0.015$、$n_z(1.064\mu m)=1.831\pm0.015$となった。

これら手法によって求めた値は、Kerkocらの結果[3]とよく一致しており、次節以降で、これら屈折率の値を用いて結晶コアファイバ中でのDAN結晶の方位決定およびシングルモードファイバの設計を行なった。

2．4　キャピラリーの作製

冒頭で述べたように、キャピラリーには、加工性の点から屈折率の低い石英、もしくはソーダガラスが主に用いられていたが、シングルモード伝搬を実現するためには、これらより屈折率の高い光学ガラスを使用する必要がある。光学ガラスとは、石英にNa、K、Ba、Al、Pb、Ti等の酸化物を添加することにより屈折率を高くしたガラスであり、各種レンズに使用することを目的としている。光学ガラスは、多くの成分を含むため、石英に比べて軟化温度が低いものの、結晶化や成分の溶出などが起こりやすく、熱的、化学的に不安定であるばかりか、溶融粘度の温度依存性が大

きいため、キャピラリーの径サイズの制御が困難となる。そこで、これら光学ガラスの中でも比較的安定と言われ、かつ、屈折率（n_{NaD}）が表2-5に示すように1.64～1.81と高いＳＦガラス(super flint)と呼ばれる鉛ガラスを用いてキャピラリーの作製方法を検討することとした。課題は、μｍオーダーのキャピラリー内径サイズの制御と加工中におけるガラスの熱的・化学的変質の防止である。

２．４．１　径サイズ制御

キャピラリーは、図2-6に示すように外径20mm程度のガラス棒にドリルで3mmφの穴をあけたガラス管（以下プリフォームと呼ぶ）を加熱し、下方に引き伸ばすこと、すなわち線引によって作製する。このとき、プリフォーム内壁を表面張力により収縮させることにより、内径と外径の比（内外径比）が6～7のプリフォームから内外径比数100のキャピラリーを作製する。内径は、プリフォーム内部に印加する圧力によって制御するが、内径をμｍオーダーで制御するには、石英の場合に比べて、極めて微小な圧力を精度よく制御する必要がある。

圧力の印加法としては、気体を流したときに生じる圧力抵抗（管抵抗）を利用する方法やピストンなどによって静圧を印加する方法があるが、前者は圧力の制御精度が低いこと、後者は、温度による圧力変化が大きいことから、いずれの方法も内径の制御に用いることはできない。このため、微小圧力の印加方法を種々検討した結果、図2-6に示すような厚さ100μm程度のゴム製の膜に重りを乗せて、ゴムの変形

表2-5　SFガラスの屈折率

Glass	Wavelength			
	532nm	589nm(NaD)	633nm	1064nm
SF6	1.816	1.805	1.799	1.774
SF11	1.793	1.784	1.779	1.754
SF4	1.764	1.755	1.750	1.727
SF10	1.737	1.728	1.723	1.702
SF1	1.725	1.717	1.712	1.692
SF15	1.706	1.699	1.694	1.675
SF5	1.680	1.673	1.688	1.651
SF9	1.661	1.654	1.651	1.634

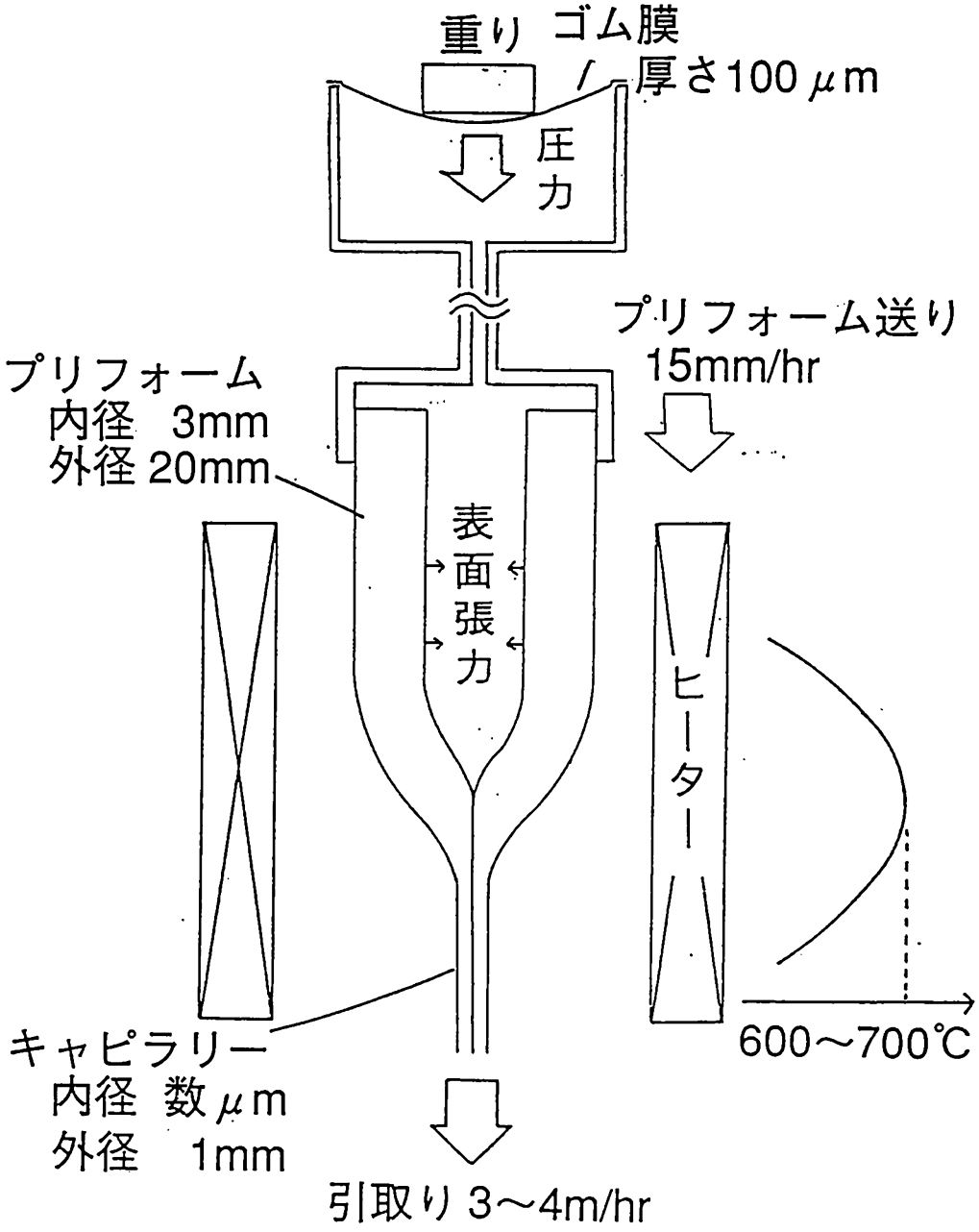


図2-6　キャピラリーの作製方法

によって圧力を印加する方法を採用した。これは、図2-7に示すようにゴム膜の上に乗せる重りによって、微小な圧力が精度よく制御できることに加え、温度変化が生じても、ゴムが容易に変形するため、圧力変化に対する追随が速く、圧力を一定に保てるためである。

内径を精度良く制御するには、圧力精度を高くすることに加えて、ガラスの粘度を大きくして、内径制御に対する圧力変化の影響を小さくしておく必要がある。このため、プリフォームの送り速度を15mm/hr、キャピラリーの引き取り速度を3～4m/hrと石英ファイバの線引（プリフォーム送り:200mm/hr、キャピラリー引き取り:20km/hr）に比べて極端に遅くし、内径の収縮時間を長くして加熱温度を下げ、ガラスの粘度を大きく保った。なお、外径は、プリフォームの送り速度とキャピラリーの引き取り速度の比を設定することによって制御した。

図2-8はＳＦ１５のプリフォーム（外径22mm、内径3mm）を加熱温度656℃、プリフォームの送り速度15mm/hr、キャピラリーの引き取り速度3.3m/hrの条件で線引したときのキャピラリー内径の印加圧力依存性である。図から、上記のゴム膜を用いた印加方法で極めて小さい圧力の精密な制御が可能となり、これにより内径がサブμｍオーダーで制御でき、印加圧力が17mmH_2O（1/500気圧程度）のとき、内径5μｍのキャピラリーが得られたことが分かる。他のＳＦガラスの場合でも、線引温度を変えるだけで内径数μｍのキャピラリーが作製できた。

２．４．２　ガラスの変性防止

上記方法によって作製したキャピラリーの内面を高分解能走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察したところ、図2-9に示すように、四角形の結晶((a))や凹凸((b))が至る所に見られた。ＳＦガラスの主な構成元素Si、Na、K、Pb、Tiの化合物の中で正方晶として知られているのはNa_2CO_3とK_2CO_3であることから、図2-9(a)の四角形の結晶は、線引中、およびその後、空気中のCO_2とガラス中のNa、Kのアルカリ金属イオンが反応して炭酸塩が表面に析出したものと考えられる。一方、図2-9(b)の凹凸が何に起因しているかを調べるため、プリフォーム内部の雰囲気を変えて加熱したところ、水蒸気が存在する場合にのみ、図2-10に示すような粉がガラス表面に析出し、凹凸状を示した。この粉をEnergy Dispersive X-ray Spectrometer(EDX)法で分析したところ、鉛化合物であった。そこで雰囲気中の水分、CO_2とガラスとの反応を防

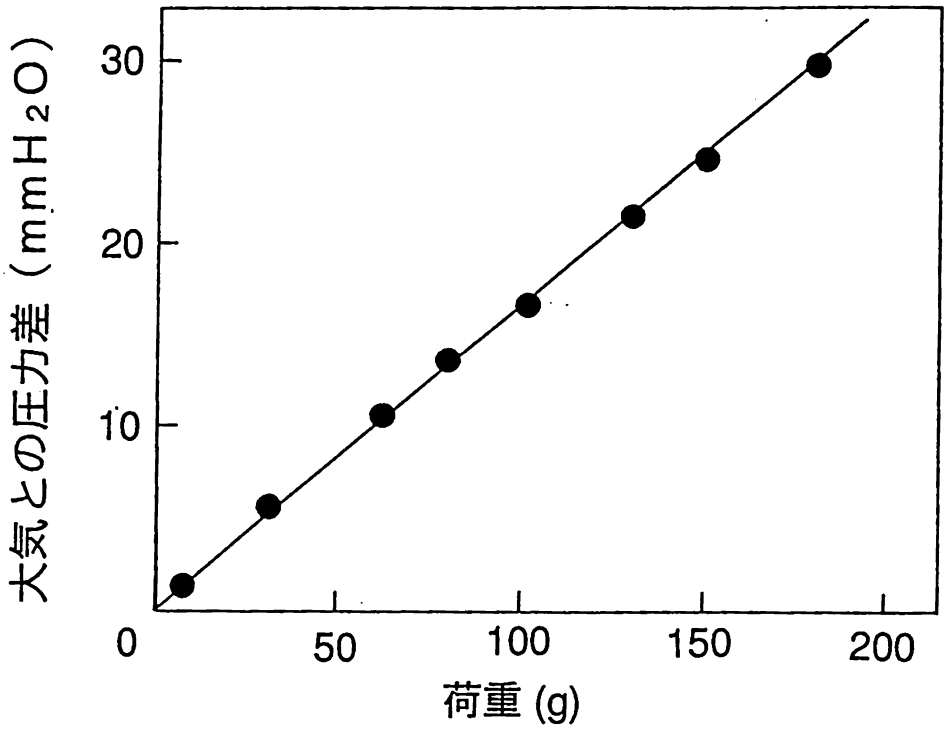


図2-7 圧力印加装置における荷重と圧力の関係

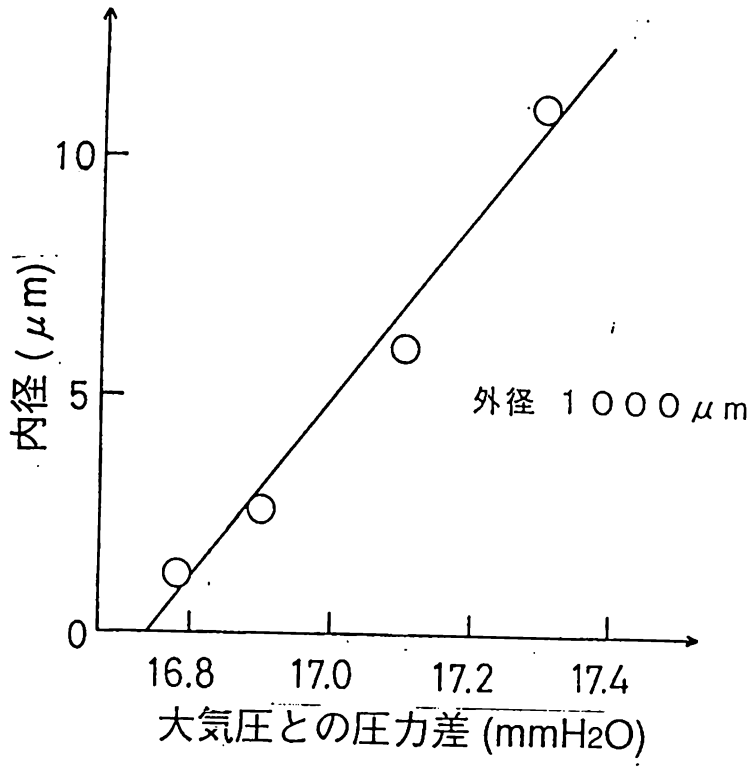


図2-8 SF15キャピラリーの内径と圧力の関係
線引条件：プリフォーム送り15mm/hr, キャピラリー引取3.3m/hr
加熱炉温度656℃

図2-9 SF4キャピラリー内面のSEM像

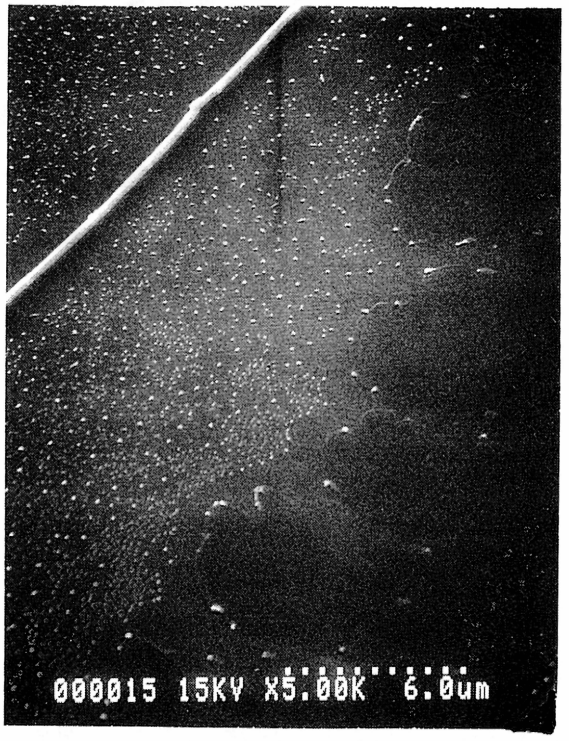


図2-10 水蒸気の存在下で加熱したSF4ガラス
表面のSEM像

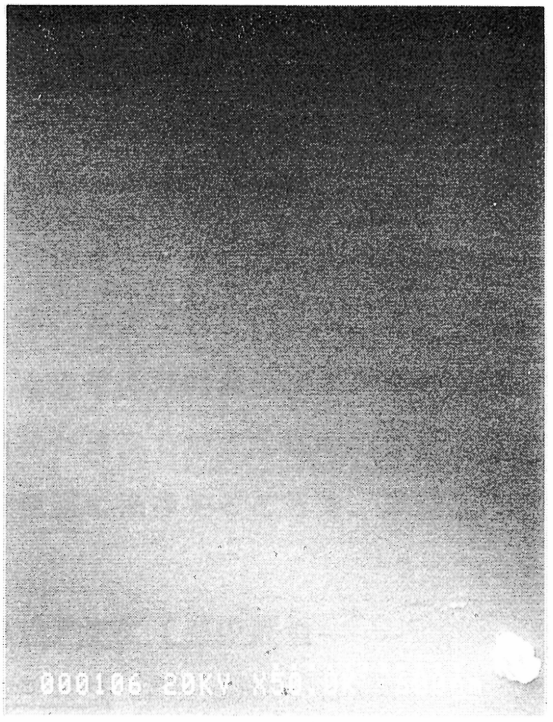


図2-11 窒素置換して線引したSF4
キャピラリー内面のSEM像

止するために、プリフォーム内部を窒素置換して線引したところ、図2-11に示すようなきれいな内面が得られた。図の右下に見られる粒子は、ＳＥＭの焦点を合わせるために意図的に置いたものである。したがって、鉛ガラス固有の不安定さに起因するキャピラリー内面の結晶析出、および凹凸発生は、プリフォーム内部の雰囲気を変えること（窒素置換）で防止できることが分かった。

２．５　ＤＡＮ結晶の成長

キャピラリー内部でのＤＡＮ単結晶の成長には、ブリッジマン法[5-8]を用いた。その手順を図2-12に示す。まず、ＤＡＮ粉末とキャピラリーをガラスアンプル中に入れて、真空ポンプで排気しながら、ＤＡＮ粉末を融解し、毛管現象で融液をキャピラリー内部に吸い上げる。これを一旦冷却して、融液を多結晶化した後、ガラスアンプルを真空封管する。このアンプルを融点より高い温度に設定した上の炉に入れて、再度多結晶を融解した後、融点より低い下の炉にアンプルを引出すことにより、単結晶を成長させる。

結晶成長におけるポイントは、①ＤＡＮの酸化と熱分解の防止、②種結晶の設置、③キャピラリー中の結晶へのクラック発生防止である。①については、アンプル内を10^{-6}Torrという高真空にするとともに、上の炉の温度をＤＡＮの融点より僅かに高い170℃に止め、さらに、成長速度を３～５㎜／hrにすることにより、ＤＡＮの酸化と熱分解を防止した。②については、多結晶を炉内で融解する際、アンプル管下部の多結晶を一部融解せずに残しておき、アンプルを下の炉に引出したとき、この多結晶を種結晶として作用させることにより、融液が過冷却状態となることなく、確実に結晶成長させることができた。また、このようにしておけば、キャピラリー内では、成長に適した方位の微結晶のみが自然に種結晶として選択され、再現性よく一定の方位の単結晶が成長した。③については、下の炉の温度を１２０℃とし、単結晶成長後、炉を室温に徐冷することで、単結晶のクラック発生を防止できた。

２．６　ＤＡＮ結晶コアファイバの評価

２．６．１　端面の平滑性

結晶コアファイバを破断し、コアの結晶端面が平滑となるかどうか調べた。まず、比較のため、d_{11}=250pm/Vと極めて大きい非線形光学定数を持つことから有機非線

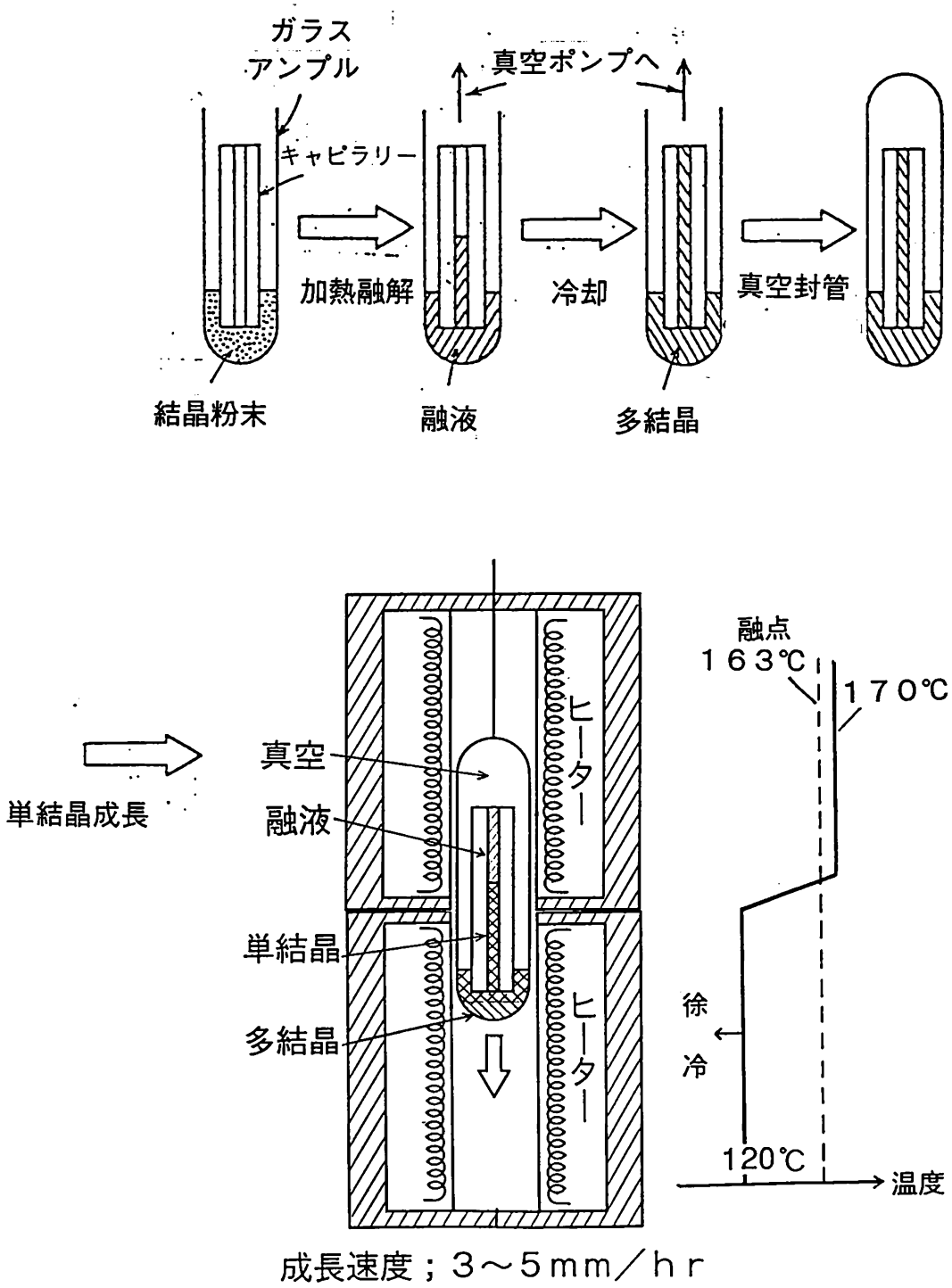


図2-12 DAN結晶の成長手順

形光学材料の中では最も有名な材料2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)[9,10]を用いた結晶コアファイバを作製して破断したところ、その端面は、図2-13に示すようにＭＮＡの結晶がキャピラリーの中空部から飛び出していることが分かった。これは、ＭＮＡ結晶の割れやすい方向がファイバ長軸と平行となるように成長するため、それと直角な方向、すなわちファイバ長軸と垂直な方向には割れ難くなっているためである。そこで、端面の研磨も検討したが、先に述べたように有機結晶は機械強度が小さいため、平滑な面を得ることはできなかった。一方、ＤＡＮ結晶コアファイバでは、図2-14に示すようにＤＡＮ結晶の平滑な端面が現れた。

これら２つの結晶コアファイバの結晶端面の様子を図2-15に模式的に示した。ＭＮＡ結晶コアファイバは、ＭＮＡ結晶が飛び出しているため、レーザ光がほとんど結合できないと考えられるのに対し、ＤＡＮ結晶コアファイバは、結晶端面が平滑なため高効率なレーザ光の結合が期待できる。

２．６．２　結晶コアファイバ中の結晶方位

偏光顕微鏡による観察の結果、図2-16に示すようにＤＡＮ結晶の誘電主軸の一つがファイバ長軸に垂直で、もう一つがファイバ長軸に対し36°傾いていることが分かった。これら誘電主軸がＸ，Ｙ，Ｚ軸のいずれに対応するかは、屈折率の異なるキャピラリーを用いて結晶コアファイバを作製し、上記誘電主軸に平行に偏光した光が導波するかどうかからおおまかにコアの結晶の屈折率を決定し、この値をバルク結晶の屈折率と比較することにより、決定する。以下にその決定について述べる。

ファイバ長軸に垂直な誘電主軸の方向に偏光したＹＡＧレーザ光（波長1.064μm）を入射したとき、クラッドがＳＦ９（ｎ(1.064μm)=1.634）の場合は導波し、ＳＦ５（ｎ(1.064μm)=1.651）の場合には導波しないことから、この主屈折率は1.634と1.651の間であることが分り、バルク結晶のY軸の屈折率が1.643であることから、この誘電主軸はＹ軸と決定することができた。もう一方の誘電主軸に対しては、クラッドがＳＦ４（ｎ(1.064μm)=1.727）の場合は導波し、ＳＦ１１（ｎ(1.064μm)=1.754）の場合には導波しなかった。誘電主軸から角度ψ傾いた方向の屈折率ｎは、

$$1/n^2 = (\cos\psi/n_x)^2 + (\sin\psi/n_z)^2 \qquad (2-3)$$

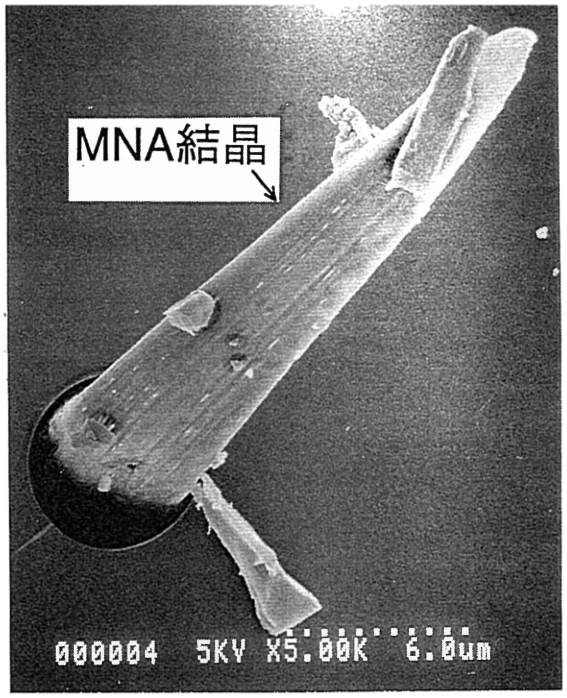


図2-13 MNA結晶コアファイバ端面のSEM像

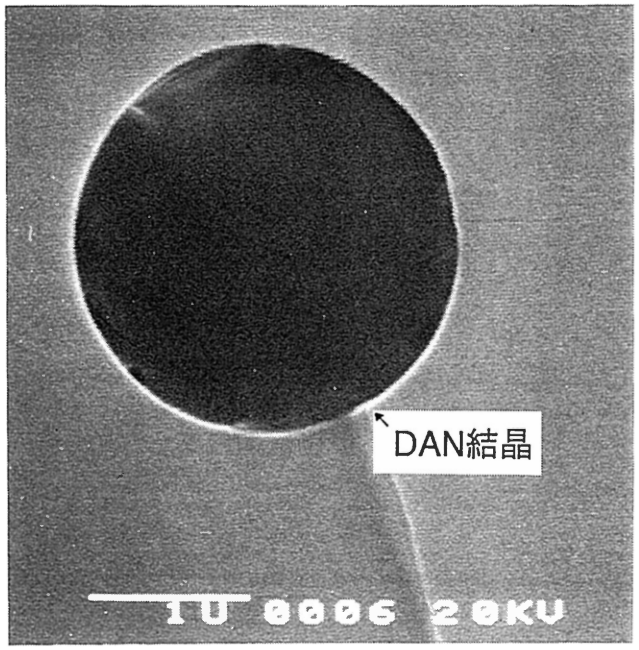
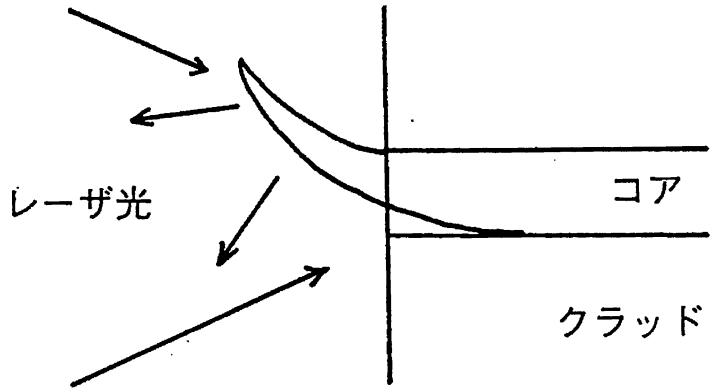
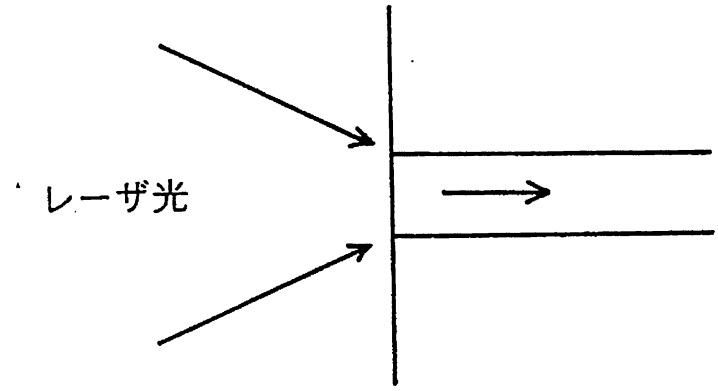


図2-14 DAN結晶コアファイバ端面のSEM像



(a) MNA結晶コアファイバ



(b) DAN結晶コアファイバ

図2-15 結晶コアファイバ端面の模式図

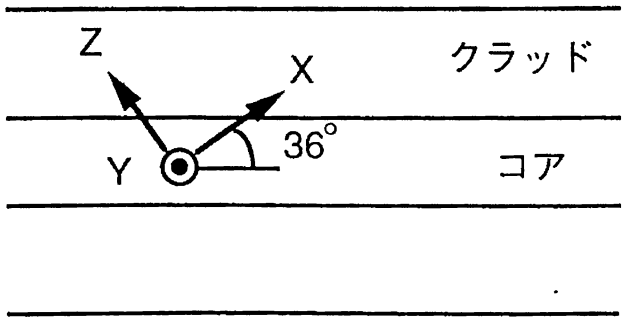


図2-16 ファイバ中でのDAN結晶の方位

で計算でき、36°傾いた誘電主軸をX軸、あるいはZ軸とした場合のコアの結晶の屈折率は、バルク結晶での値n_x(1.06μm)=1.529、n_z(1.06μm)=1.831を用いることにより、それぞれ1.707、あるいは1.616となる。一方、結晶コアファイバでの実験では、コアの結晶の屈折率は1.727と1.754の間であることから、バルク結晶の値は完全には一致していないが、コアの結晶の屈折率に近い値が得られるということから、36°傾いた誘電主軸はX軸であり、図2-16に示すような結晶方位になっていると考えられる。なお、この方位は、Kerkocらが[11]コア径が50μmのDAN結晶コアファイバで決定した方位と一致している。

したがって、レーザ光をX－Z面に平行に偏光させて入射することにより、DAN結晶の最大の非線形定数d_{23}と$\chi^{(3)}_{333}$が利用できることが分かる。ただし、Z軸が傾いていることから、実際に利用できる非線形性はバルク結晶の場合に比べて小さくなり、d_{23}の場合には、その実効的な大きさは、25pm/Vとなる。

結晶コアファイバでの実験で決定したX－Z面方向のコアの結晶の屈折率は，1.727と1.754の間であり、さらに次章で、基本波がシングルモード伝搬となるコア径およびSH波の出射角から見積った屈折率の値は共に1.74程度となる。これに対し、バルク結晶の屈折率から計算した値は1.707±0.005であり、コアの結晶とバルク結晶の屈折率の値が一致していない。Kerkocらのバルク結晶の値[3]を用いて計算しても、コアの結晶の屈折率は、1.708±0.008となることから、キャピラリー中では、バルク状態に比べて、屈折率が大きくなっていることが分かる。このようにキャピラリー中で有機結晶の屈折率が変化する現象は、ごく最近、他の材料でも見いだされている[12]。キャピラリー中で有機結晶の屈折率が変化する理由は明らかではないが、コア中で結晶の格子定数が僅かに変化している例がX線解析により見いだされていることから[13]、DAN結晶の場合も同様に、格子定数が変化しているものと思われる。

2．7　まとめ

本章では、有機系素子の作製技術確立を目的にDANをモデル材料として用いて結晶コアファイバの作製について検討し、以下の結果を得た。

（１）シングルモード伝搬を実現するために必要な高屈折率ガラスのキャピラリーの作製技術を確立した。

（２）ＤＡＮ結晶コアファイバでは、端面にＤＡＮ結晶の平滑な面が現れることから、レーザ光を高い効率で結合でき、また、ＳＨＧ素子およびレーザパルス圧縮素子のいずれの応用の場合にも、それぞれの場合の最大の非線形定数d_{23}と$\chi^{(3)}_{3333}$が利用できることが分かった。

これらの結果により、ＤＮＡ結晶コアファイバが有機系素子で高い非線形性を実現できることを実証するためのモデル素子に使用可能であることが分かった。なお、ＤＡＮ結晶のキャピラリー中での方位を決定する過程で、バルク結晶に比べてキャピラリー中では屈折率が、僅かに高くなっていることが分かり、また、他の有機結晶コアファイバの場合にも、同様の現象が見い出されていることから、今後、新規材料を用いて結晶コアファイバを作製する場合には、この屈折率が変化する点に注意する必要がある。

参考文献

1) R. J. Twieg and K. Jain, ACS Symposium Series 233 (American Chemical Society, Washington D.C., 1983), pp.57.

2) J. C. Baumert, R. J. Twieg, G.C. Bjorklund, and C. W. Dirk, Appl. Phys. Lett. 51, 1484 (1987).

3) P. Kerkoc, M. Zgonik, Ch. Bosshard and P. Gunter, J. Opt. Soc. Am. B 7, 313 (1990).

4) 坪井誠太郎、”偏光顕微鏡”岩波書店(1959) p.170-177

5) P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Art Sci. 60, 305 (1925).

6) J. L. Stevenson, J. Crystal Growth 37, 116 (1977).

7) F. H. Babai, R. B. Dyott and E. A. D. White, J. Mater. Sci. 12, 869 (1977).

8) D. W. G. Ballentyne and S. M. Al-Shukri, J. Crystal Growth 68, 651

(1984).

9) J. G. Bergman, G. R. Crane, B. F. Levine and C. G. Bethea, Appl. Phys. Lett. 20, 21 (1972)

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

11) P. Kerkoc, Ch. Bosshard, H. Arend and P. Gunter, Appl. Phys. Lett. 54, 487 (1989).

12) C. Gotoh, A. Harada, K. Kamiyama, S. Umegaki, in Technical Digest, Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO '92) CThA4, p392(1992).

13) H. Takezoe(Tokyo Institute of Technology), private communications.

第３章　ＤＡＮ結晶コアファイバの第２高調波発生

３．１　はじめに

図3-1に示すように結晶コアファイバ型ＳＨＧ素子でＬＤ光の波長を1/2に変換し、発生するＳＨ波を回折限界まで集光すれば、集光スポットの面積はＬＤ光の場合の1/4になることから、光ディスクの記録密度が向上できる。このため、光ディスク用の光源はＳＨＧ素子の大きな用途と考えられている。このＳＨＧ素子の実用化には、高い変換効率とＳＨ波の回折限界までの集光が必要あり、これまでに、ＤＡＮ結晶コアファイバをＳＨＧ素子に適用する試みが他でなされていたが[1,2]、いずれの場合も、多モードファイバであり、変換効率も低かった。

本章では、光ディスク光源用のＳＨＧ素子に有機結晶コアファイバが適用可能かどうか明らかにするため、第２章で作製が可能となったＤＡＮ結晶コアファイバをチェレンコフ放射方式のＳＨＧ素子に適用し、その課題が達成できるかどうか検討する。まず、ＤＡＮ結晶コアファイバをシングルモードとし、さらにキャピラリーの屈折率を適切に選択することにより、Ｎｄ：ＹＡＧレーザ（波長1.06μｍ）の高効率ＳＨＧが達成できることを示す。次いで、ＤＡＮ結晶コアファイバよりリング状に出射されるＳＨ波の集光光学系に、アクシコンレンズと呼ばれる円錐形レンズを用いることにより、回折限界までの集光が可能となることを示す。

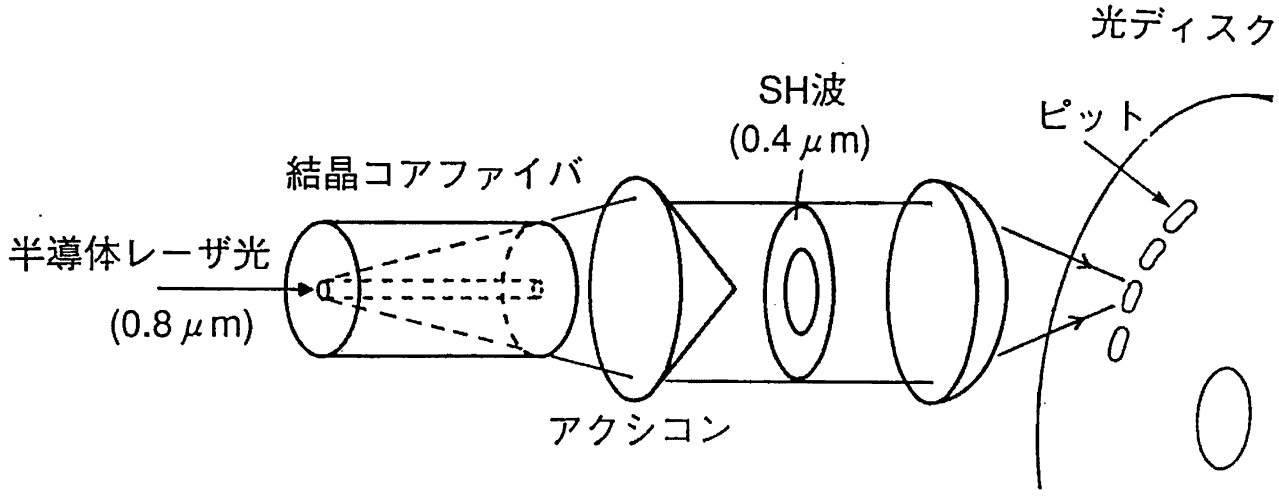


図3-1　ファイバ型SHG素子の応用例

３．２　第２高調波発生の原理

位相整合法には、自動的に位相整合が取れるチェレンコフ放射方式[3-4]を採用した。これは比較的高い効率を達成した前出のプロトン交換$LiNbO_3$導波路[5]と同じ方式である。その概念を図3-2(a)に示す。基本波モードが、コアを実効屈折率Ｎ（ω）で伝搬すると、ＳＨ波を発生する非線形分極波も、基本波モードと同一の位相速度c_0／Ｎ（ω）（c_0：真空中の光速）で伝搬する。この非線形分極波が図のＡ点で、導波方向とρ_0の角をなす方向にＳＨ波を発生し、単位時間後Ｂ点で、前と同様ρ_0方向に再びＳＨ波を発生したとする。Ａ点で発生したＳＨ波が、例えばクラッド中を伝搬して、単位時間後にＣ点に達し、ρ_0がＡＣとＢＣの直交するような角度であれば、非線形分極波がＡＢ間で発生したＳＨ波の波面はＢＣとなり、結局、コヒーレントなＳＨ波が生成したことになる。

クラッドのＳＨ波に対する屈折率を$n_{clad}(2\omega)$とすると、この位相整合条件は、

$$N(\omega) = n_{clad}(2\omega)\cos\rho_0 \qquad (3-1)$$

となる。すなわち、

$$N(\omega) < n_{clad}(2\omega) \qquad (3-2)$$

でありさえすれば、ＳＨ波は自動的に位相整合の取れたρ_0の方向に発生する。結晶コアファイバが軸対称であることから、図3-2(b)に示すようなリング状のＳＨ波が、角度ρの方向に結晶コアファイバから出射される。$LiNbO_3$導波路のＳＨ波が三日月状[5]であるのに対し、結晶コアファイバでは、軸対称のリング状ＳＨ波が得られるため、良好な集光特性が期待される。

また、基本波の導波損失が無い場合、ＳＨ波出力$\tilde{P}(2\omega)$は

$$\tilde{P}(2\omega) \propto d^2 \tilde{P}(\omega)^2 L \qquad (3-3)$$

で与えられ、基本波のパワー$\tilde{P}(\omega)$の２乗、結晶コアファイバ長Ｌに比例して大きくなる。

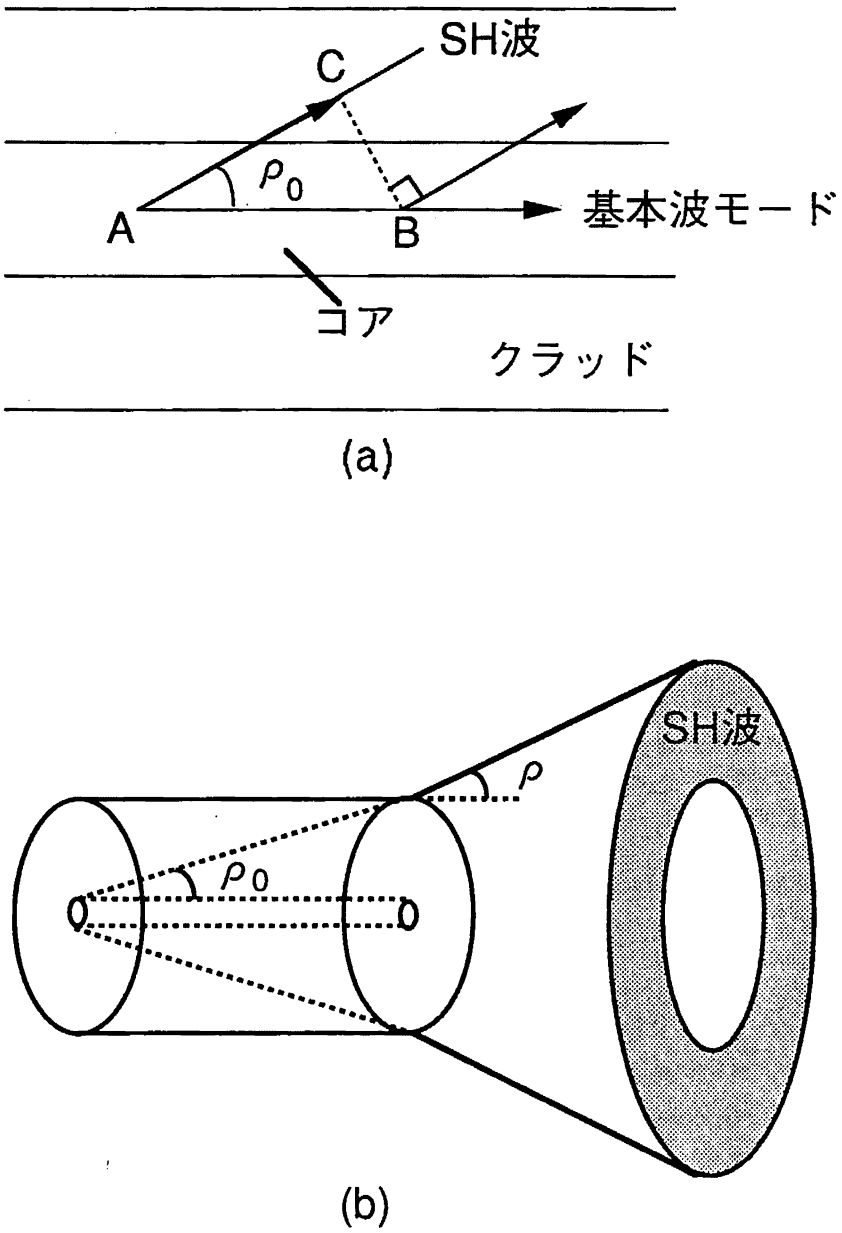


図3-2　チェレンコフ放射方式位相整合

(a) 原理, (b) 結晶コアファイバにおけるSHG

３．３　結晶コアファイバの設計

結晶コアファイバが多モード伝搬であると、基本波パワーが複数個のモードに分配されるため、変換効率が低下するばかりか、(3-1)式から分かるように、出射角の異なる複数個のリング状ＳＨ波が発生するため、その集光が困難となる。このため、シングルモード伝搬の結晶コアファイバの作製が必要となる。ＤＡＮ結晶コアファイバでは、d_{23}を利用するため、図3-3に示すようにＸ－Ｚ面に平行に偏光した基本波を導波させ、Ｙ軸に平行に偏光したＳＨ波を取り出す。第２章で述べたように基本波に対するコアの結晶の屈折率$n_{core}(\omega)$、すなわちＸ－Ｚ面内のＤＡＮ結晶の屈折率は、バルク結晶のものより大きくなっていることから、まだ、正確には求まっていない。このため、シングルモードとなるコア径は、計算ではなく、実験的に求めることにした。表3-1に示すような屈折率の異なる２種類のガラスＳＦ１とＳ

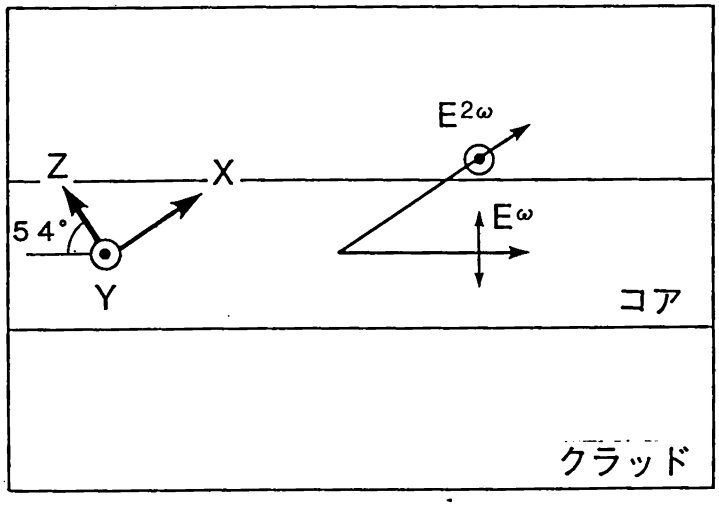


図3-3 DAN結晶コアファイバにおけるSHG

表3-1 DAN結晶コアファイバの諸元

クラッドガラス	n_{clad}(1.06 μm)	n_{clad}(0.53 μm)	コア径 (μm)	クラッド径 (mm)
SF1	1.692	1.725	1.6	0.75
SF4	1.727	1.764	2.5	1.45

注）n_{core}(1.06 μm) = 1.727～1.754

Ｆ４をクラッド（キャピラリー）に選び、これらを用いたＤＡＮ結晶コアファイバを作製し、基本波の導波モードの近視野像を観察したところ、それぞれ、コア径が、概ね2μmと3.5μm以下のとき、シングルモード伝搬となることが分かった。そこで、確実にシングルモード伝搬が実現するように、表3-1に示す1.6μmと2.5μmのコア径の結晶コアファイバを作製・評価することとした。

キャピラリーの外径、すなわちクラッド径については、結晶コアファイバ内でのＳＨ波の干渉を考慮する必要がある。角度ρ_0でコアからクラッドに放射されたＳＨ波が、クラッドと空気の界面で全反射してコアに戻ったとき、コアで発生しようとしているＳＨ波と干渉する。このとき、ＳＨ波が強め合うか、弱め合うかは、コアに戻って来るまでのＳＨ波の光路長すなわちクラッド径に依存するが、強め合う干渉を得るためには、サブミクロンオーダーでクラッド径を制御する必要がある[6]。このような制御困難な干渉を避けるには、結晶コアファイバの入射端で発生したＳＨ波が出射端でもコアに戻らないようにクラッド径を十分に大きくする必要がある。このため、クラッド径は、表3-1に示すように石英ファイバに比べて圧倒的に大きくしている。

３．４　損失と第２高調波出力の評価

結晶コアファイバの基本波の導波損失、およびレーザ光の結合損失は、He-Neレーザ光（波長0.633μm）を用い、結晶コアファイバの長さを変えてレーザ光の透過光量を測定するカットバック法によって評価した。図3-4は、レーザ光の結合に開口数(N.A.)0.5の対物レンズを用いたときのＤＡＮ／ＳＦ４ファイバからの透過光量のファイバ長依存性である。直線の傾きより導波損失が13.2dB/cm、L=0における直線の切片より、結合効率が44%と求まった。ＤＡＮ／ＳＦ１ファイバについても同様に、導波損失8.9dB/cm、結合効率50%と求まった。

図3-5は、ＤＡＮ／ＳＦ４ファイバにＱスイッチNd:YAGレーザ光を入射したときに発生したＳＨ波である。基本波のシングルモード伝搬に対応して、単一のリング状ＳＨ波が得られている。リングの周方向には、写真では分からない若干の強度分布があるが、この原因は現在のところよく分かっていない。また、ＳＨ波と基本波の偏光方向は直交しており、ＤＡＮ結晶の非線形光学定数d_{23}を利用していることを示している。ＳＨ波の出射角ρは、出射端の研磨の状態によって多少変化するが、

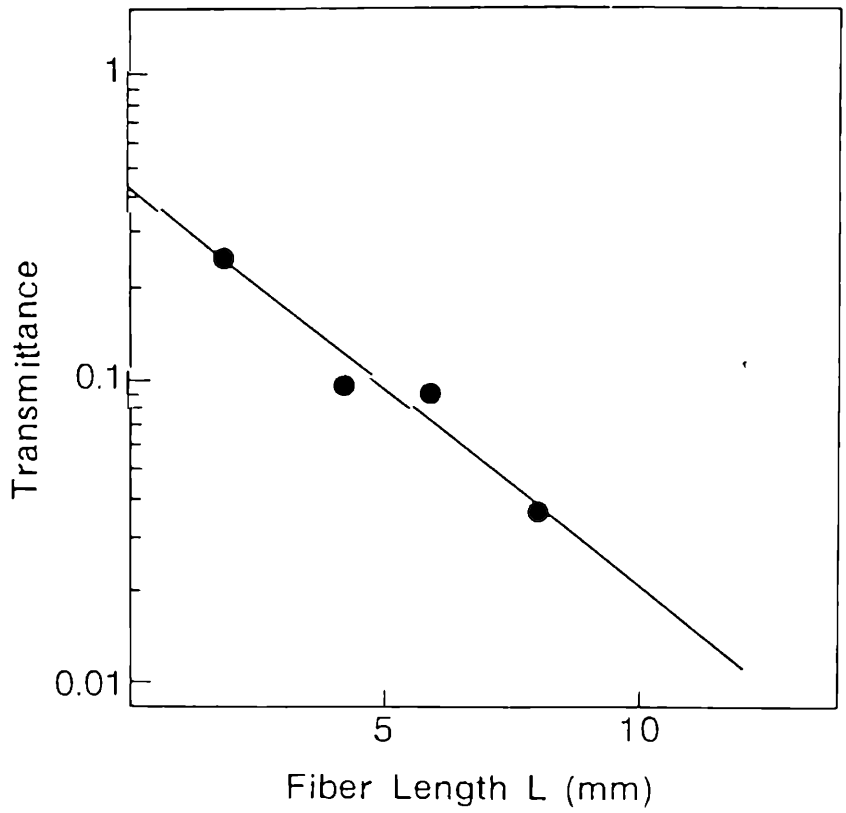


図3-4 DAN/SF4ファイバにおけるHe-Neレーザ透過光量のファイバ長依存性

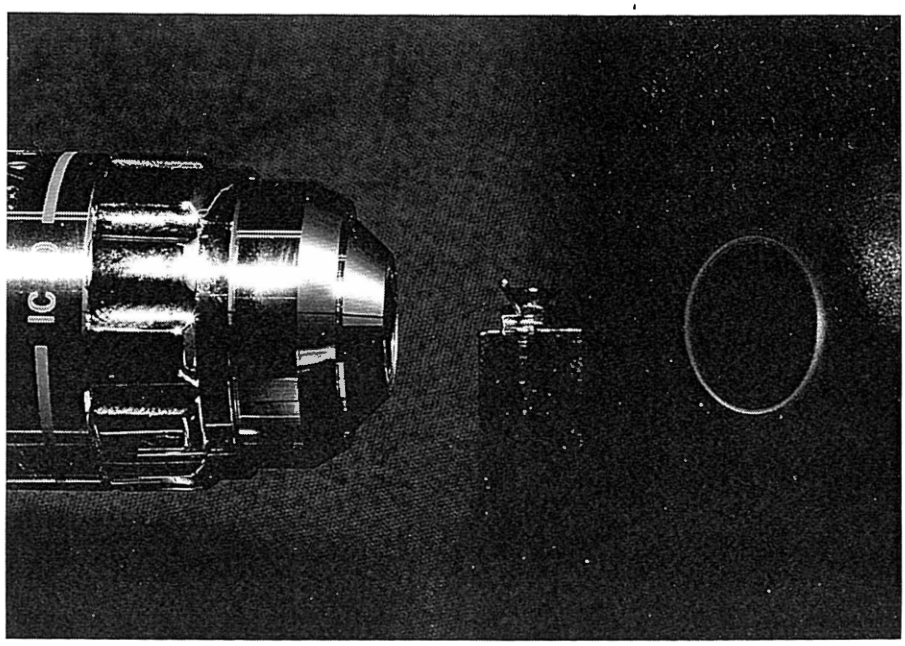


図3-5 DAN/SF4ファイバから発生したリング状SH波

この結晶コアファイバの場合、20.7°であった。また、ＤＡＮ／ＳＦ１ファイバの場合には13.6°となった。

これら結晶コアファイバより発生したＳＨ波出力は、素子長4.7mmのＤＡＮ／ＳＦ１ファイバの場合、基本波ピークパワー（導波前）12Wから、1.6Wが、素子長2.7mmのＤＡＮ／ＳＦ４ファイバの場合、基本波ピークパワー（導波前）29Wから0.12Wが得られた。

さて、光ディスク用の小型光源は、図3-1に示すＬＤ、ＬＤ光のコリメート・集光レンズ、結晶コアファイバ、そしてＳＨ波のコリメートレンズ（アクシコンレンズ）を一体化したモジュールとして実用化されると考えられる。このＬＤの出力は、電源容量や発熱の問題から、100mW程度が限度と考えられ、また、コリメート、および集光レンズを透過するＬＤ光は80%程度、ＬＤ光の結晶コアファイバへの結合効率は上の実験から50%程度期待できることから、基本波のＬＤ光は40mW程度結晶コアファイバに導波させることができると考えられる。

そこで、実験で得られたＳＨ波出力をＮｄ：ＹＡＧレーザ光が40mW（ピークパワー）導波したときの値に換算することにより、ＤＡＮ結晶コアファイバで得られたＳＨ波出力がレーザの波長は異なるものの、光ディスク用光源としてどの程度の性能に相当するかを明らかする。ＳＨ波出力の換算は、基本波の結合効率をHe-Neレーザ光による損失測定のときと同じとして行った。その結果、表3-2に示すようにＳＦ１をクラッドに用いた場合に大きなＳＨ波出力が得られた。これは、従来の有機結晶コアファイバで得られていたＳＨ波出力１nW[5]に比べて約５桁高く、プロトン交換$LiNbO_3$光導波路[6]で得られた値に匹敵する大きな値である。

表3-2 導波基本波40mWから発生したSH波出力

クラッドガラス	コア径 (μm)	ファイバ長 (mm)	SH波出力 (μW)
SF 1	1.6	4.7	71
SF 4	2.5	2.4	1.2

次に、２種類の結晶コアファイバにおけるＳＨ波出力の違いについて理論計算[7]を用いて考察するが、その前に、理論計算で用いている弱導波近似[8]が、ＤＡＮ結晶コアファイバのような異方性、しかも誘電主軸がファイバ長軸に対して傾いているようなコアに適用できるかどうか検討しておく。第２章では、弱導波近似と無関係な方法、すなわち基本波のＹＡＧレーザ光が導波するかどうかから、基本波に対するコアの結晶の屈折率を$1.727 < n_{core}(\omega) < 1.754$と決定していることから、この屈折率が、シングルモード条件とＳＨ波の出射角より弱導波近似を用いて求めたコアの結晶の屈折率と整合するかどうか調べた。

弱導波近似における基本波のシングルモード条件は

$$[n_{core}(\omega)^2 - n_{clad}(\omega)^2]^{1/2} \leqq 2.405\lambda/\pi r \qquad (3-3)$$

（r:コア径）

で与えられる。シングルモードとなるコア径は、実験的にはＳＦ４クラッドで3.5μm以下、ＳＦ１クラッドで2μm以下であったから、(3-3)式より$n_{core}(\omega)$は、それぞれ、1.743、1.740となった。

ＳＨ波の出射角からは、(3-1)式によって、導波基本波モードの実効屈折率が求められる。$n_{core}(\omega)$は、この実効屈折率に弱導波近似によって計算したLP_{01}モードの実効屈折率が一致するように$n_{core}(\omega)$を変化させることにより決定できる。ＳＨ波の出射角は、ＳＦ４クラッドで20.7°、ＳＦ１クラッドで13.6°であったことから、$n_{core}(\omega)$は、それぞれ1.736と1.738と求まった。このようにして得られたデータは、表3-3に示すように全て整合していることから、弱導波近似によ

表3-3 各種方法によって求めたコアの屈折率

基本波の導波*	ｼﾝｸﾞﾙﾓｰﾄﾞ条件	出射角
$1.727 < n_{core} < 1.754$	1.740 (SF1) 1.743 (SF4)	1.738 (SF1) 1.736 (SF4)

*第２章での結果

る解析がＤＡＮ結晶コアファイバに適用できると考えられる。

そこで、２種類の結晶コアファイバにおけるＳＨ波出力の差異について考察する。結晶コアファイバの性能を純粋に比較するため、ファイバ長を1mm、導波基本波を40mWに揃えて、これから発生するＳＨ波出力（以後規格化ＳＨ波出力と呼ぶ）の波長依存性の計算結果を図3-6に示す。計算において、$n_{core}(\omega)$には、1.064μmで1.740となるように定数を乗じて補正したKerkocらの値[9]を、$n_{core}(2\omega)$には、第２章で求めたn_Yの値を用いた。また、実験値は、(3-3)式を用いて求めた規格化

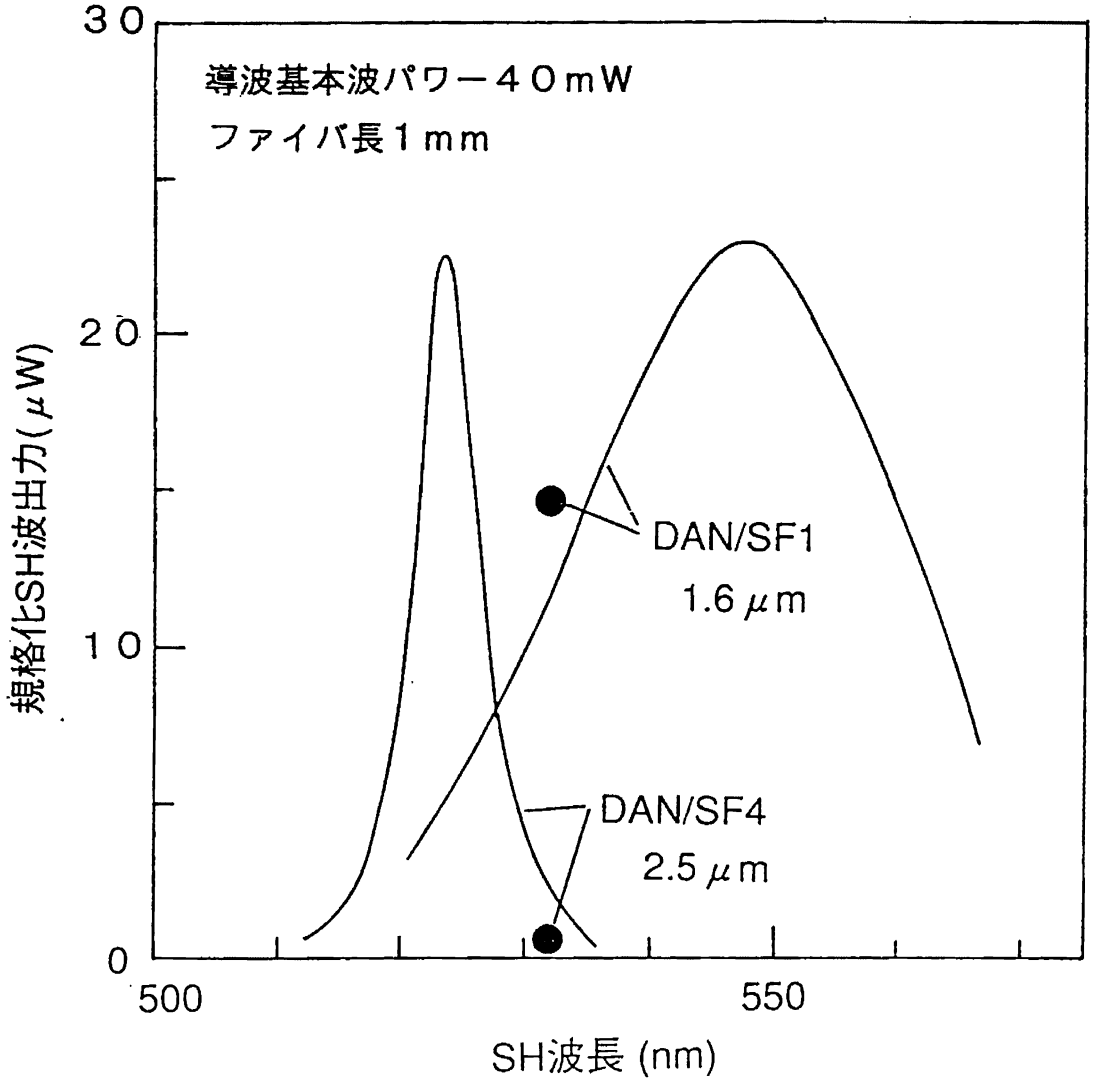


図3-6 DAN結晶コアファイバにおける規格化SH波出力の波長依存性
（実線は計算値、黒丸は実験値）

ＳＨ波出力を黒丸で示している。図から明らかなように、ＳＨ波出力の波長依存性は、クラッドの屈折率によって大きく変化する。ＤＡＮ／ＳＦ４ファイバの場合には、YAGレーザ光のＳＨ波532nmより短波長側でシャープな出力のピークを持つため、532nmで出力が低くなっているのに対し、ＤＡＮ／ＳＦ１ファイバの場合には、出力のピークがブロードとなるため、ピーク波長が532nmより長波長にあるにもかかわらず、比較的高い出力が得られたものと考えられる。なお、考察に用いた理論計算の妥当性については、後出の第５章の図5-2にて確認している。

３．５　第２高調波の集光特性

結晶コアファイバから発生するＳＨ波はリング状であることから、まず、円形開口と円環開口のフラウンホーファー回折像を計算することによって、それぞれの光の集光特性を比較した。図3-7は同一の光パワーにおける両者のフラウンホファー回折像の光強度分布である。太線は外径4mm、内径2.7mmの円環開口に対するものであり、細線は直径4mmの円形開口に対するものである。円環開口の場合には、円形開口の場合に比べメインローブの半値幅が0.8倍程度になるものの、ピーク強度が低下し、サイドローブの強度が増加する。このようにサイドローブの強度が増加するとアナログ光ディスクの場合には、隣のピット列の信号の混信が、Ｓ／Ｎ比を低下させるという問題が生じる。しかしながら、今後、主流となると考えられるデジタル光ディスクでは、サイドローブによるＳ／Ｎ比の低下は生じないことから、デジタル光ディスク用光源には、より小さいスポットに集光できる円環開口（リング状の光）の方が適していると考えられる。

ＳＨ波の波面は、図3-8に示したようにファイバ長軸に垂直な面に対して傾いている。ファイバは軸対称であるから、ＳＨ波の波面は円錐状となる。このような円錐状波面の光をコリメートするには、球面レンズではなく、図3-8に示すようなアクシコンレンズと呼ばれる円錐形レンズが必要と考えられることから、このレンズを用意し、図3-8に示す光学系でＤＡＮ／ＳＦ４ファイバから出射されるＳＨ波のコリメートおよび集光を試みた。実験は、基本波のＮｄ：ＹＡＧレーザ光（1.064μm）を結晶コアファイバに結合し、角度ρ=20.7°でファイバより出射されるＳＨ波をＢＫ７ガラス（ｎ(0.532μm)=1.519）からなる頂角α=120.0°のアクシコンレンズで平行光にした後、開口角N.A.=0.3の対物レンズで集光し、顕微鏡で集光スポットを観

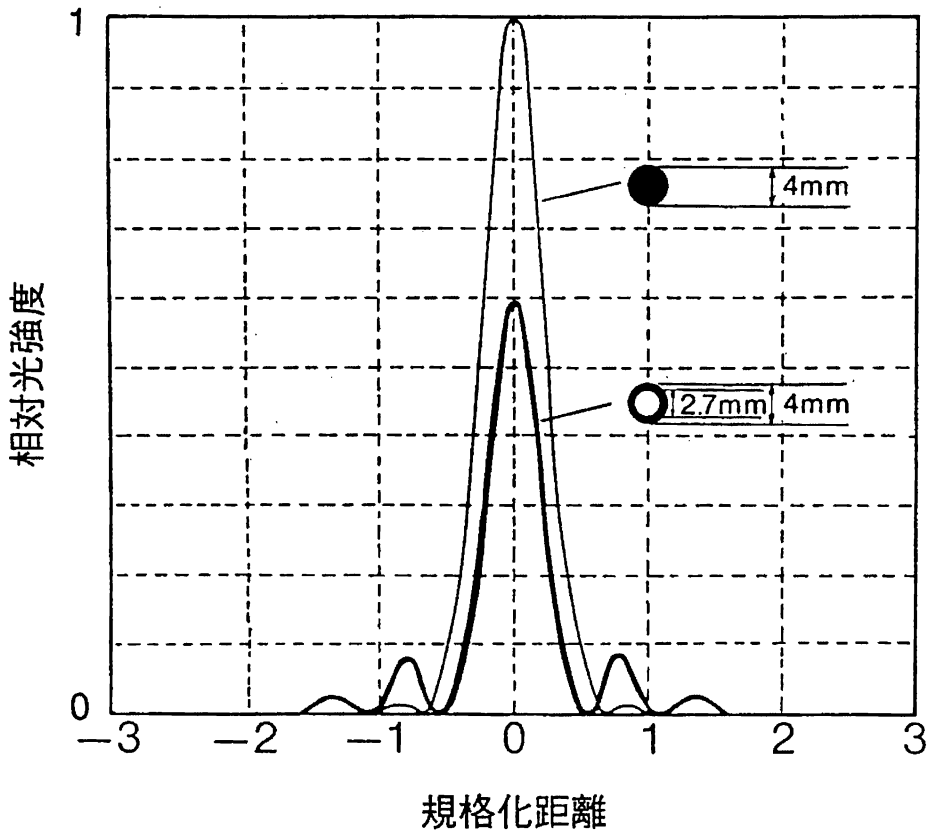


図3-7 フラウンホーファー回折像。距離は λ/N.A. で、光強度は円形開口のピーク値で規格化している。

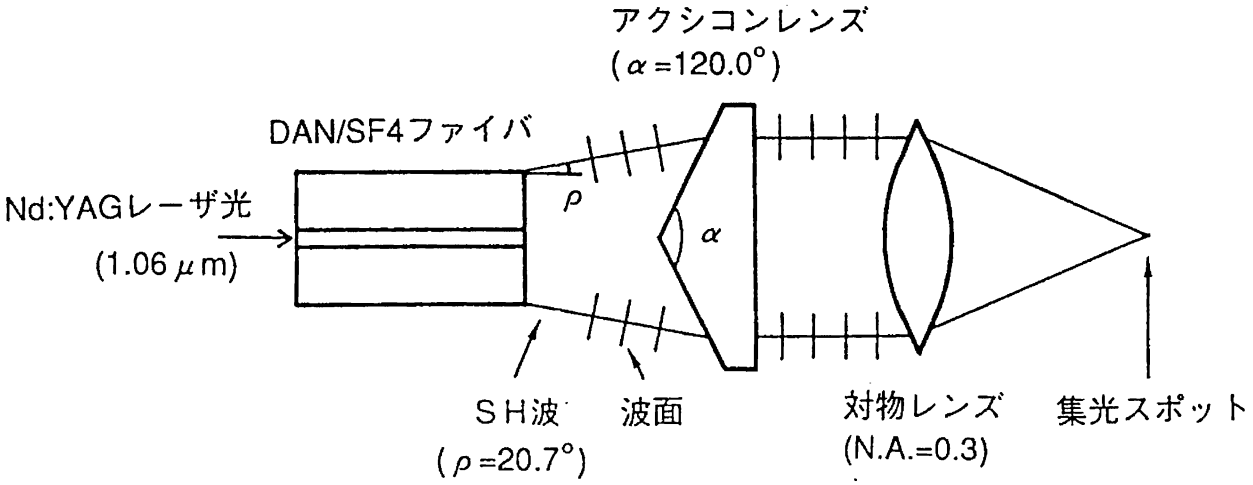


図3- 8 SH波の集光

察した。アクシコンレンズでコリメートしたリング状ＳＨ波の外径と内径はアクシコンを置く位置によって変化するが、この実験では図3-7の計算と同じ外径4mm、内径2.7mmとした。得られた集光スポットの顕微鏡写真を図3-9に示す。写真では、多くのサイドローブが観察されるものの、このスポットの光強度分布を調べると、図3-10に示すように光強度はメインローブに集中している。図3-7の計算に比べて、実験ではサイドローブの強度が大きくなっているが、これはＳＨ波がリングの周方向に若干ある光強度分布ためと考えている。第１暗環の直径Ｄは図3-10より1.8μmと求まる。一方、Ｄの理論値は

$$D = 1.07\lambda / N.A. \qquad (3-4)$$

で与えられることから、実験でのλ=0.532μm、N.A.=0.3を代入することにより、D=1.9μmが得られ、実験値とよく一致した。このことから、ＳＨ波が回折限界まで集光できたものと考えられる。

３．６　まとめ

本章では、ＤＡＮ結晶コアファイバをチェレンコフ放射方式のＳＨＧ素子に適用し、光ディスク光源の課題である変換効率と、ＳＨ光の集光特性の評価を行うことにより、以下の結果を得た。

（１）ＤＡＮ結晶コアファイバで導波基本波４０ｍＷからＳＨ波出力７１μＷという高い変換効率を達成した。

（２）アクシコンレンズを用いた集光光学系を提案し、ＳＨ波を回折限界まで集光した。

これらによって、有機結晶コアファイバが、高効率で、かつ回折限界まで集光可能なＳＨＧ素子となり得、光ディスク用の小型短波長光源に適用できる可能性のあることを明らかにした。しかし、ＤＡＮ結晶の光吸収端は、第２章でも述べたように515nmと長波長にあることから、0.4μm帯の光源を実現するためには、光吸収端が短波長にある有機非線形光学材料をコアに用いる必要がある。

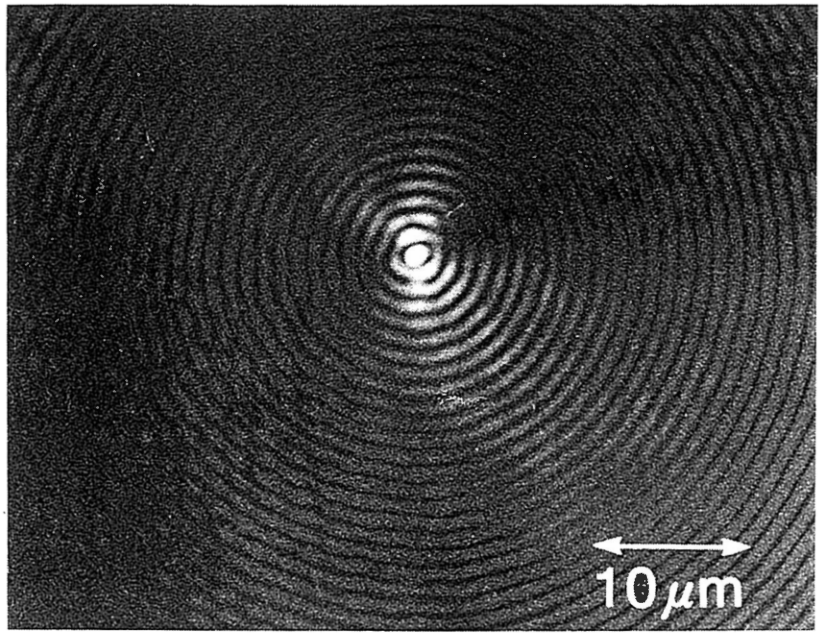


図3-9 SH波の集光スポット像

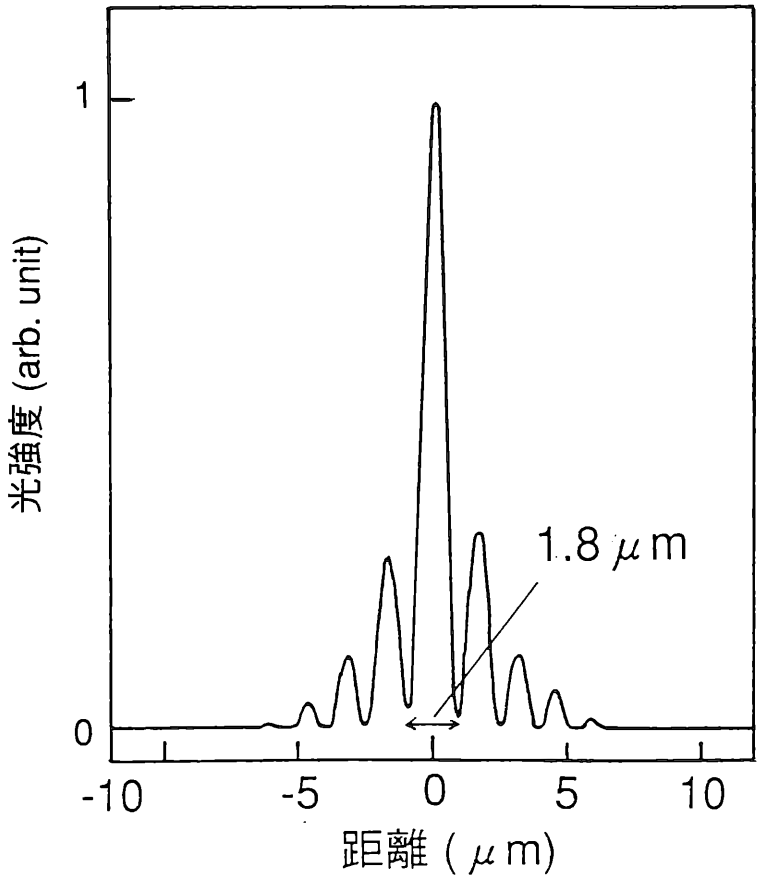


図3-10 集光スポットの光強度分布

参考文献

1) G. E. Holdcroft, P. L. Dunn and J. D. Rush, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 152, 57 (1989).

2) P. Kerkoc, Ch. Bosshard, H. Arend and P. Gunter, in Technical Digest, Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO '88) (1988) WM39.

3) P. K. Tien, R. Ulrich and R. J. Martin, Appl. Phys. Lett. 17, 447(1970)

4) K. Chikuma and S. Umegaki, J. Opt. Soc. Am. B 7, 768 (1990).

5) K. I. White and B. K. Nayar, Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng., 864, 162 (1987).

6) T. Taniuchi and K. Yamamoto, in Technical Digest, Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO'86) WR3 (1986).

7) K. Chikuma and S. Umegaki, J. Opt. Soc. Am. B. 9, 1083 (1992).

8) 大越孝敬、岡本勝就、保立和夫、”光ファイバ”オーム社（1983年）、p.67.

9) P. Kerkoc, M. Zgonik, K. Sutter, Ch. Bosshard and P. Gunter, J. Opt. Soc. Am. B. 7, 313 (1990).

第４章　ＤＡＮ結晶コアファイバを用いたレーザパルス圧縮

４．１　はじめに

これまで、レーザパルス圧縮には、石英ファイバが用いられており、ＣＰＭレーザ(Colliding Pulse Mode-Locking)によって発生させた数10fsのレーザパルスを石英ファイバと回折格子対の組合せで圧縮することにより、最短6fsという超短パルスが得られている[1]。しかしながら、石英ファイバの欠点は、石英の$\chi^{(3)}$が小さいため、極めて大きく増幅したレーザパワーを必要とすることであり、$\chi^{(3)}$が大きく、光応答の速い有機材料を用いれば、レーザパワーの大きな増幅が不要となり、直接圧縮することが期待できる。ところが、有機結晶コアファイバの作製技術が未熟であったことに加えて、$\chi^{(3)}$が測定されている有機材料のほとんどは、ＣＰＭレーザ光（～630nm）を吸収するポリジアセチレン等の共役系高分子であり[2]、しかも、これらの材料が熱的に不安定であること、結晶コアファイバの作製は著しく困難であることから、これまで実際には、有機材料をレーザパルス圧縮に適用することを試みられたことはなかった。

本章では、ＣＰＭレーザ光を吸収しないＤＡＮ結晶コアファイバを用いてＣＰＭレーザ光のパルス圧縮を検討する。まず、ＤＡＮ結晶コアファイバから出射されるレーザ光のスペクトル広がりを石英ファイバと比較することにより、ＤＡＮ結晶の$\chi^{(3)}$を評価する。次に、ＣＰＭレーザの非増幅パルスをＤＡＮ結晶コアファイバと回折格子対との組み合せで、圧縮することにより、ＤＡＮ結晶コアファイバを用いれば、レーザ光の低パワー化が可能となることを示す。最後に、ＣＰＭレーザ光の圧縮におけるＤＡＮ結晶コアファイバの問題点について考察する。

４．２　パルス圧縮の原理

時間幅Δtを狭くするためには、不確定性原理により、エネルギー幅ΔEを大きくしなければならない。レーザパルスの場合も、これに従うが、一般には、光の時間と周波数がフーリエ共役であることから導かれる

$$\Delta\omega \cdot \Delta t \geqq 2\pi\kappa \qquad (4-1)$$

の関係によって、その不確定性を表わす。κは、１程度の定数で、波形によって異なる。例えば、ガウス型では0.441、sech^{2}型では0.315となる。(4-1)式が等号の場合を変換リミット（transform-limit:TL）、またはフーリエ限界と呼ぶ。レーザパルス圧縮においては、光ファイバがエネルギー幅、すなわちスペクトル幅$\Delta\omega$を広げる役割をする。

図4-1に光ファイバの自己位相変調を利用したレーザパルス圧縮の原理を示す[3]。光ファイバに強いレーザパルスが入射すると、３次の非線形効果（光誘起屈折率変化）により、コアの屈折率が変化し、これにより、光位相が光強度波形に追随して変化する。これが、自己位相変調である。非線形屈折率n_2が正の材料を用いた場合、パルス前半（光増加部）は屈折率が大きくなって行くので、ドップラー効果と同様に光周波数はレッドシフトを受け、逆に後半は屈折率が減少して行くのでブルーシフトを受け、スペクトル幅を広げる。この自己位相変調の効果に、光ファイバの群速度分散の効果が加わると、ファイバ伝送中にパルス幅、スペクトル幅を広げつつ、周波数が時間に対してリニアに変化している線形周波数チャーピングを生じる。そこで、図4-1に示すように回折格子対の持つ負の群速度分散によって、パルスの前部（低周波数部）を遅らせ、後部（高周波数部）を進めれば、周波数チャーピングは消失し、フーリエ限界まで圧縮されたレーザパルスが得られる[4]。

４．３　ＤＡＮ結晶の$\chi^{(3)}$の評価

ＤＡＮ結晶コアファイバによって、レーザパルス圧縮を行なう前に、まず、ＤＡ

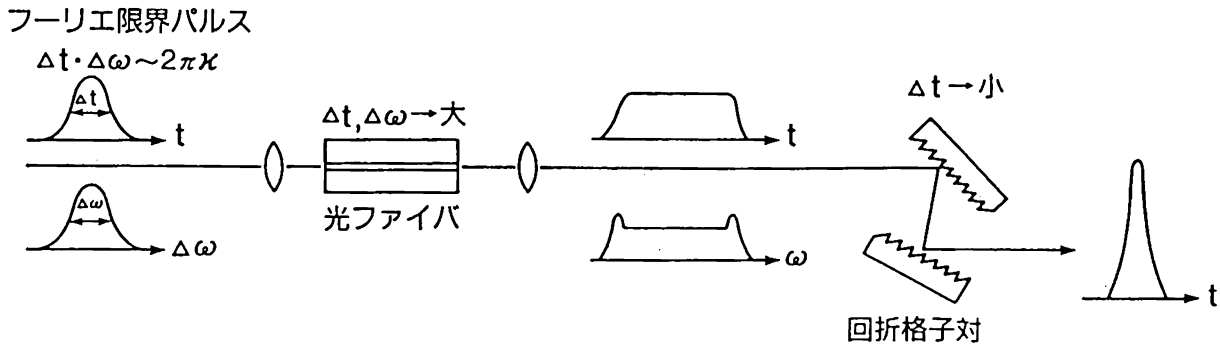


図4-1 パルス圧縮の原理

N結晶の３次の電気感受率$\chi^{(3)}$を評価しておく必要がある。線形周波数チャーピングが得られたときのスペクトル幅$\Delta\omega$は

$$\Delta\omega \propto [\chi^{(3)} I_L / n_0^2 (d^2k/d\omega^2)]^{1/2} \qquad (4-2)$$

（I_L：導波レーザ光強度、n_0：線形屈折率、$d^2k/d\omega^2$：群速度分散）

で与えられることから[5,6]、ＤＡＮ結晶の$\chi^{(3)}$は、スペクトル幅を石英ファイバと比較することにより、求めることができる。また、非線形屈折率n_2は

$$n_2 = 12\pi\chi^{(3)}/n_0 (esu) \qquad (4-3)$$

の関係によって、求めることができる。

$\chi^{(3)}$測定のための実験配置を図4-2に示す。光源には、波長625nm、ピークパワー1kW（パルス幅100fs）のＣＰＭレーザ光をXe-Clエキシマーレーザ励起の色素レーザによって増幅したピークパワー25MW（パルス幅250fs）に増幅したレーザ光を用い、結晶コアファイバに導波させる際には、フィルターで減衰させて用いた。結晶コアファイバへのレーザ光の結合および出射光のコリメートには、ともに20倍の対物レ

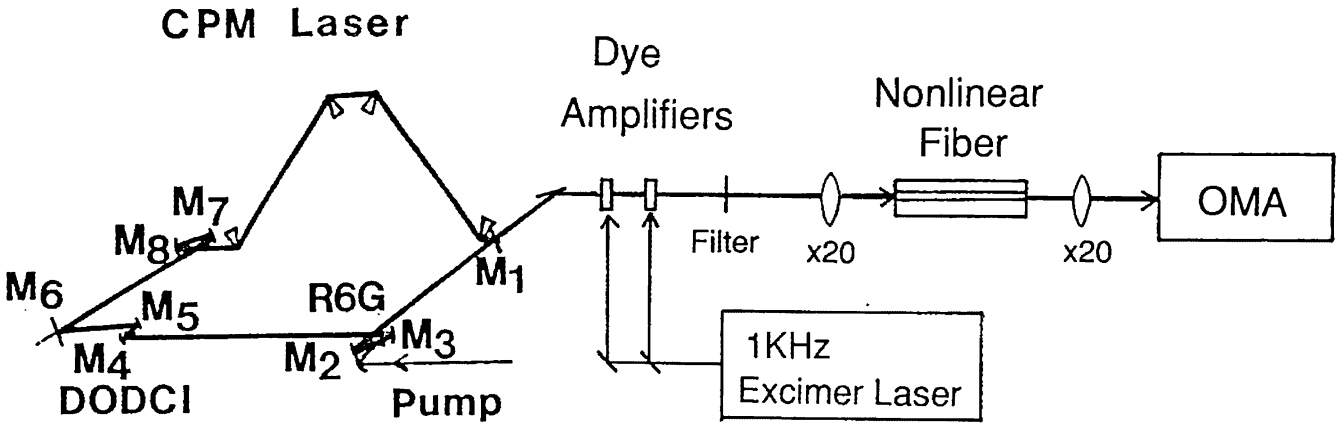


図4-2 DAN結晶コアファイバの$\chi^{(3)}$測定の実験配置
R6G: レーザ色素, DODCI: 過飽和吸収色素, M: ミラー,
OMA: Optical Multichannel Analyzer

ンズを用い、出射光のスペクトルはＯＭＡ（Optical multichannel analyzer）によって測定した。

図4-3にコア径2.3μm、長さ3.9mmのＤＡＮ／ＳＦ４ファイバからの出射光のスペクトルを示す。結晶コアファイバから出射される導波レーザ光のパワーが0.5kWのとき、スペクトル幅が3.4nmから12.1nmに広がったスペクトルが得られている。また、入射対物レンズ手前から出射レンズの後ろまでのレーザ光の透過率は3%であった。このように低い透過効率の原因は、10dB/cm程度と大きいＤＡＮ結晶コアファイバの導波損失と、ＣＰＭレーザ光のビームプロファイルが真円から大きく歪んでいることによる低い結合効率のためと考えられる。

一方、コア径2μm、長さ4mmの石英ファイバの場合には、図4-4に示すように19.8nmに広がったスペクトルを得るためには、先ほどの1000倍である500KWものレーザ光を導波させる必要があった。また、上述の透過率は12%であった。

次に、ＤＡＮ結晶の$\chi^{(3)}$を導出するために必要なＤＡＮ結晶の屈折率と群速度分散を求める。コアの結晶の屈折率は、第２章、第３章で述べたように正確には求まっていないが、屈折率の誤差が$\chi^{(3)}$の算出に与える影響は小さいことから、Kerkocらの値[7]から計算した1.775をn_0として用いた。群速度分散についても、Kerkocらの屈折率の波長分散を角周波数で２階微分することにより、$1.925\times10^{-26}s^2/cm$を得た。導波損失の影響も考慮する必要があるが、今回はその影響を無視している。表4-1にＤＡＮ結晶の$\chi^{(3)}$の計算に用いたパラメータをまとめておく。石英の$\chi^{(3)}$が4.3×10^{-15}esu[8]であることより、ＤＡＮ結晶の$\chi^{(3)}$は、石英に比べて21,000倍も大きい0.9×10^{-10}esuであることが分かった。また、n_2は、石英の1.1×10^{-13}esuに対し、ＤＡＮ結晶では、1.9×10^{-9}esuとなった。このＤＡＮ結晶の$\chi^{(3)}$の値は、非共鳴状態で有機材料中現状最大と報告されているポリジアセチレンの5×10^{-10}esu（波長　0.7μm）[9]に匹敵する値である。なお、ＤＡＮ結晶の$\chi^{(3)}$の値は、損失が約10dB/cmの結晶コアファイバを導波してきたレーザパワーをもとに求めているため、±50%程度の誤差を含むと考えている。

４．４　非増幅ＣＰＭレーザ光のパルス圧縮

ＤＡＮ結晶の$\chi^{(3)}$が石英の21,000倍も大きいことが明らかとなったことから、ＤＡＮ結晶コアファイバを用いれば、非増幅ＣＰＭレーザ光でも十分にパルス圧縮

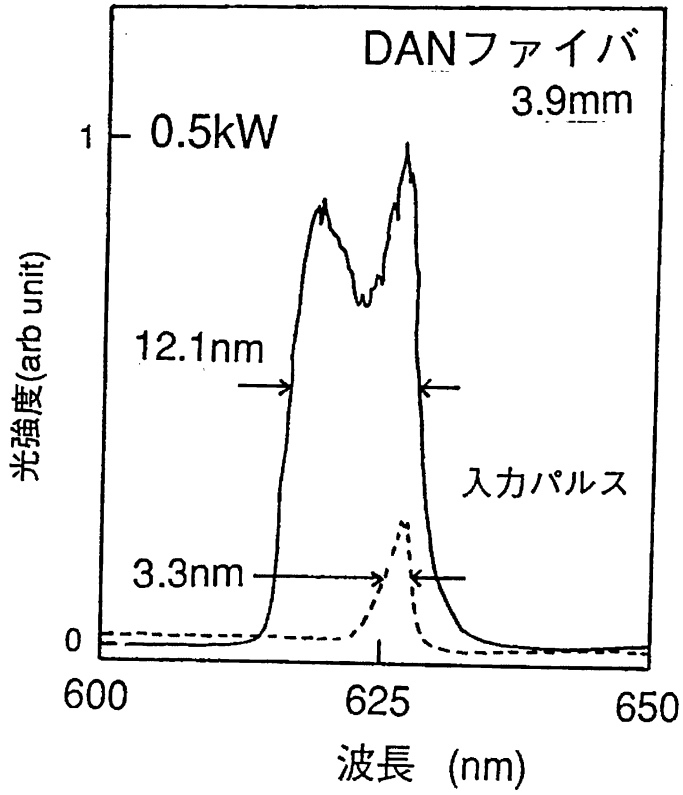


図4-3 DAN結晶コアファイバからの出力光スペクトル

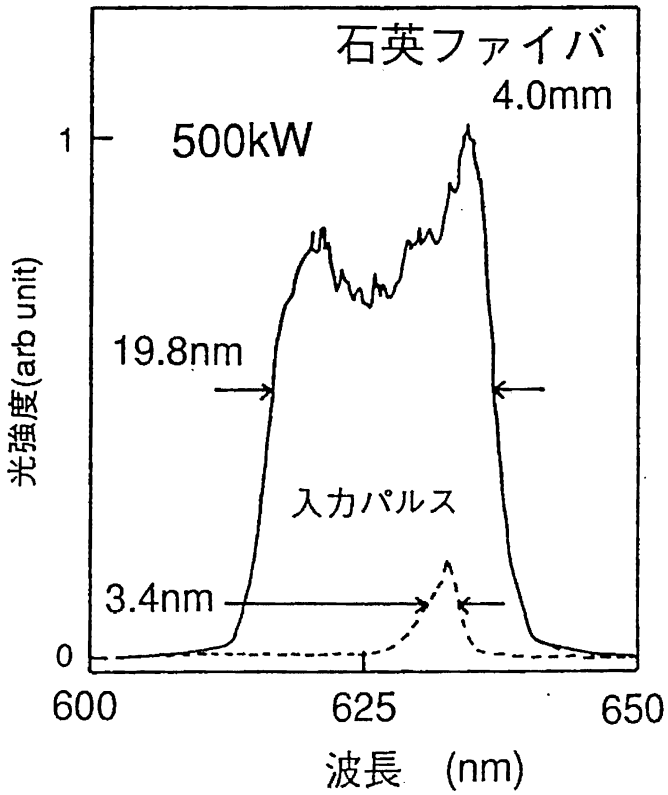


図4-4 石英ファイバからの出力光スペクトル

表4-1 DAN結晶の$\chi^{(3)}$決定のためのパラメータ

コア材料	コア径 (μm)	ファイバ長 (mm)	n_0	$d^2k/d\omega^2$ (s^2/cm)	導波パワー (W)	$\Delta\omega$ (nm)
DAN	2.3	3.9	1.778	1.9×10^{-26}	500	12.1
石英	2.0	4.0	1.457	5.2×10^{-28}	5×10^{5}	19.8

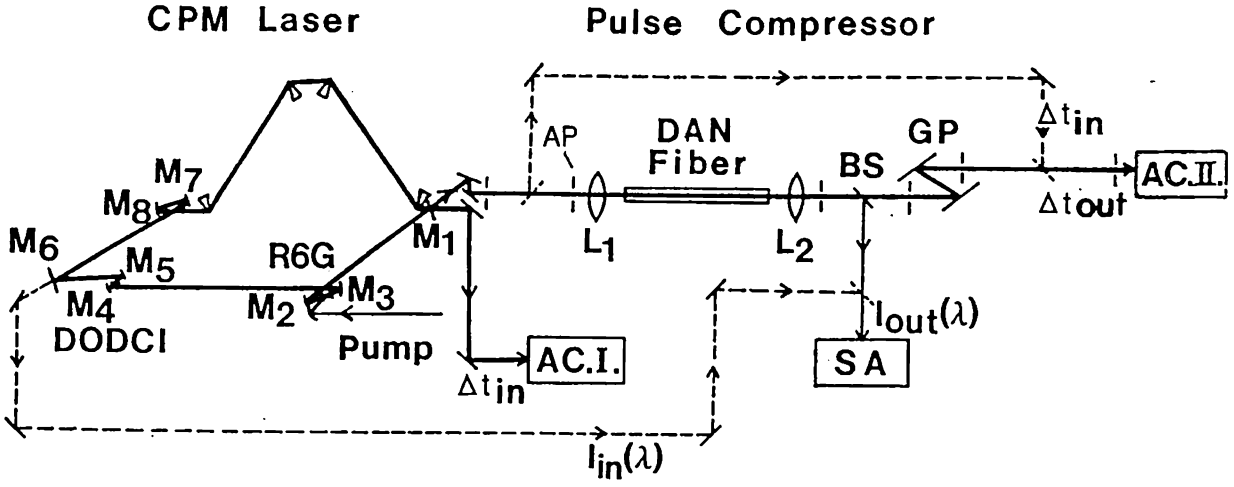


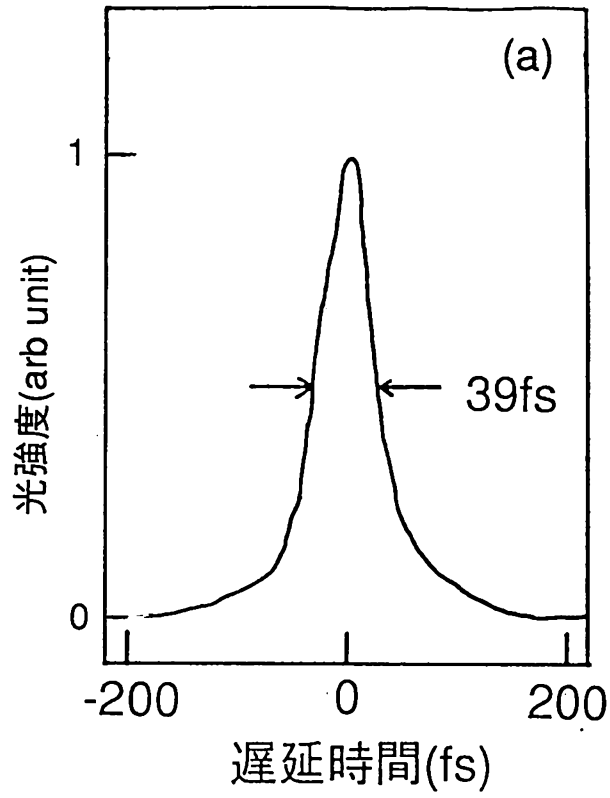
図4-5 非増幅CPMレーザパルス圧縮の実験配置
GP:回折格子対, BS:ビームスプリッター, AC. I, AC. II :相関器,
SA: スペクトルアナライザー, AP:アパーチャー

可能と考えられる。図4-5に、その実験光学系を示す。CPMレーザ光のパルス幅およびスペクトル幅は図4-6に示すように、それぞれ、39fs、11nmであり、また、ピークパワーは8.4kW、平均出力は28mWである。ＤＡＮ結晶コアファイバには、レーザ光の結合効率を高くするために、コア径3.75μm、長さ5.0mmのＳＦ１１クラッドのものを用いた。レーザ光の結合には、40倍の対物レンズを、結晶コアファイバからの出射光のコリメートには、20倍の対物レンズを用いた。このときのＤＡＮ結晶コアファイバのレーザ光の透過率は18%であった。

レーザ出力、結晶コアファイバからの出力光のスペクトル幅、圧縮後のパルス幅（以後、圧縮パルス幅と略）をモニターしながら、回折格子対の距離を変えたところ、18mmのとき、最短の22fsのパルス幅が得られた。このときの自己相関波形とスペクトルを図4-7に示す。回折格子対の距離を18mmから13mmに短くすると、パルス幅は27fsに広がるものの、図4-7(a)で見られたサブパルスは消失する。回折格子対の距離を 19.5mmに長くすると、パルス幅は25fsに広がるとともに、サブパルスは大きくなる。このことから、回折格子対の距離が18mmのとき、分散補償が最適化されていることが分かる。このとき得られた39fs→22fsのパルス圧縮は、ＣＰＭレーザの非増幅パルスの圧縮としては、世界最短レベルに属する。ただし、図4-7(b)のスペクトル幅17.9nmに対する$sech^2$型パルスのフーリエ限界は14fsであり、実験で得られた22fsに比べ、短くなっている。これは、ＤＡＮ結晶の３次の分散($d^3k/d\omega^3$)が大きく、フーリエ限界パルスを得るには、この３次の分散補償をしなければならないためと考えられる。

次に、非線形性の大きいＤＡＮ結晶コアファイバを用いれば、どの程度の短パルス化および低パワー化が実現できるか考察する。光ファイバによって圧縮するレーザパルスのパルス幅は、Hermannらの近似的な計算式[5]によって計算できるが、出力パルス幅が入力パルス幅に依存しないという欠点があり、あまり実用的ではない。山下らは[10]、ＤＡＮ結晶の導波損失、３次の分散($d^3k/d\omega^3$)、応答速度を無視しているものの、非線形シュレディンガー方程式を数値計算して、圧縮パルス幅と入力パワーとの関係を求めており、ここではその結果を利用する。

図4-8は、波長850nm、パルス幅約50psのレーザパルスをＤＡＮ結晶コアファイバと石英ファイバでパルス圧縮したときの入力パワーと圧縮パルス幅の関係を示したものである。図から明らかなように、ＤＡＮ結晶コアファイバの方が石英ファイバ



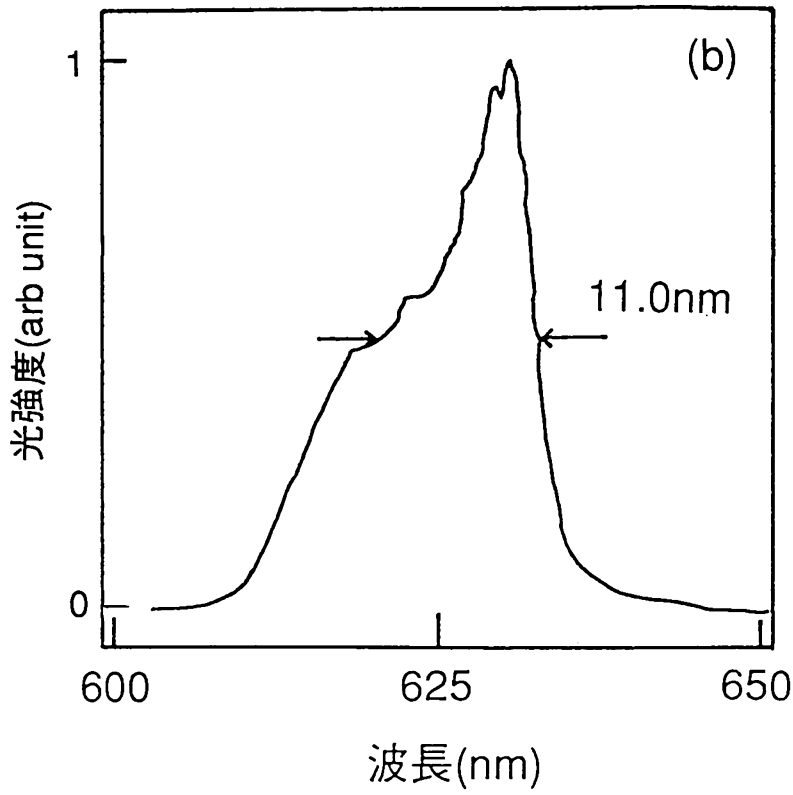
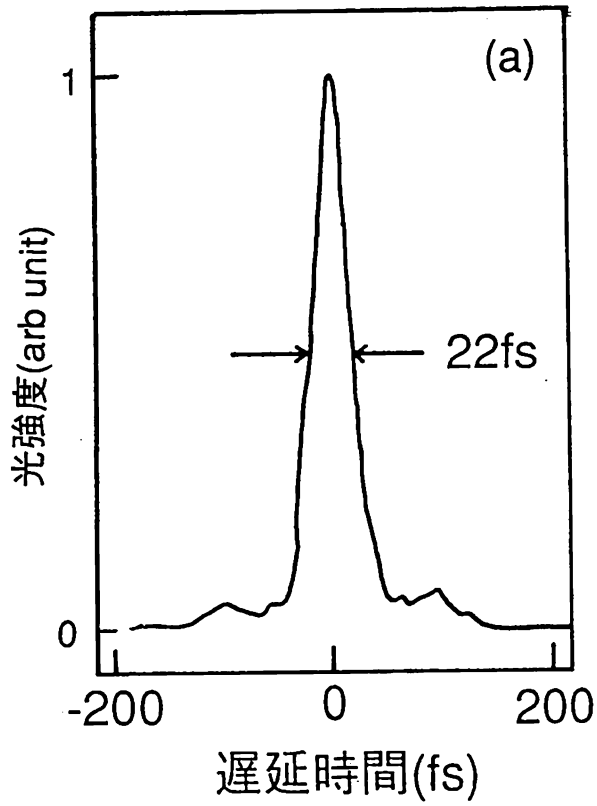


図4-6 CPMレーザ光の (a) 自己相関波形と (b) スペクトル



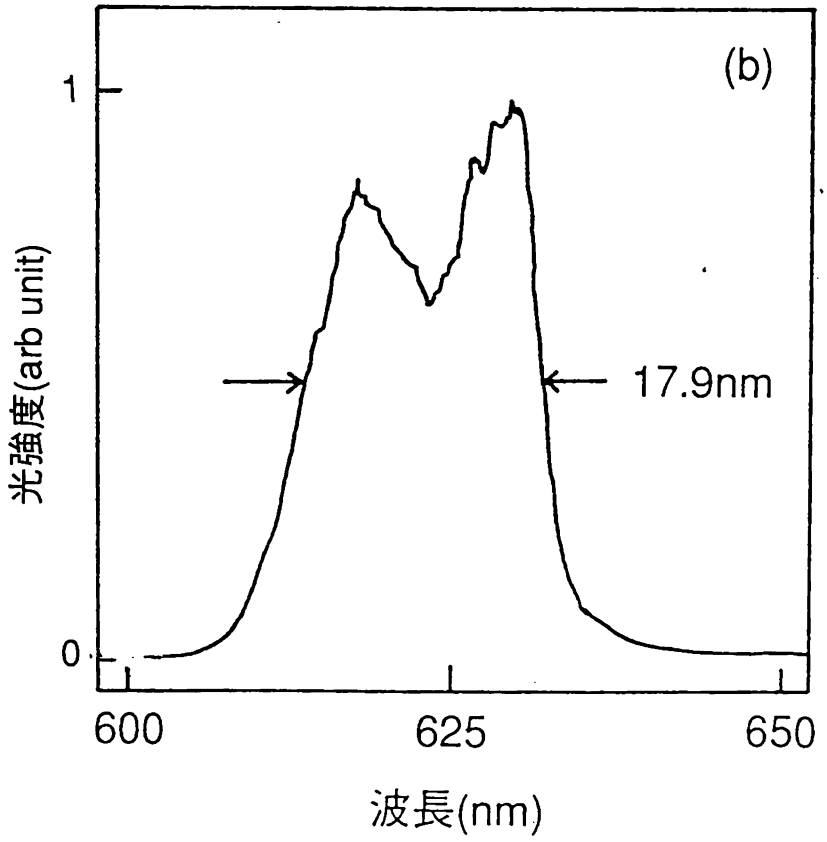


図4-7 DAN結晶コアファイバによって圧縮したレーザパルスの
(a) 自己相関波形と (b) スペクトル

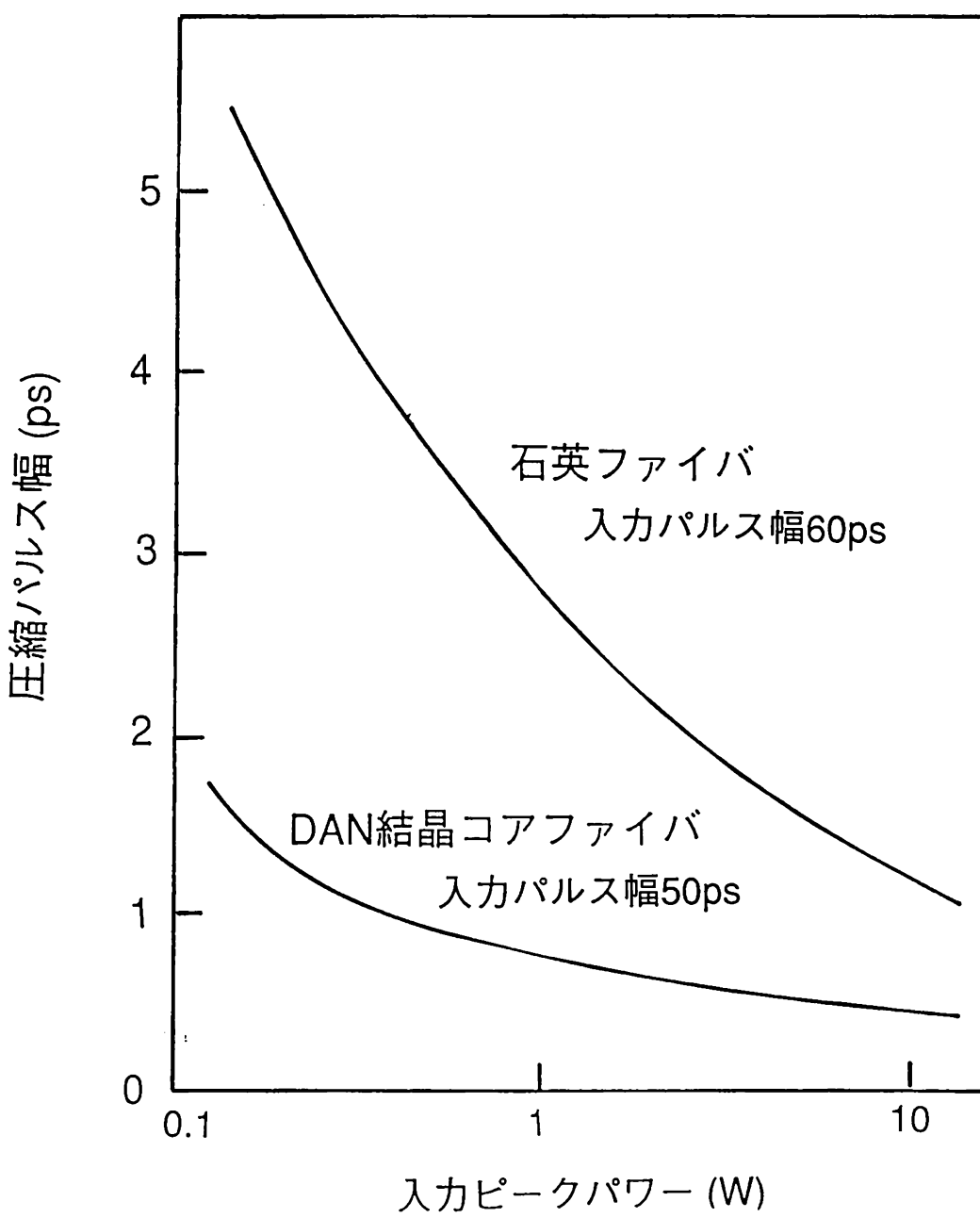


図4-8 波長850nmのレーザパルスを圧縮するときの入力パワーと圧縮パルス幅の関係（計算値）。コア径はともに3.7 μm, 横モードの電界分布はガウス分布を仮定。ファイバ長は入力パワーに対して最短のパルス幅が得られるよう最適化している。

に比べて弱いパワーで、より短いパルスの発生が可能である。例えば、１ｐｓのパルスは、ＤＡＮ結晶コアファイバでは、石英ファイバに比べて約1/50のパワーで発生が可能となる。ＤＡＮ結晶コアファイバによるパルス圧縮をもう少し詳しく調べたのが図4-9である。図4-9(a)は、ＤＡＮ結晶コアファイバを用いた場合の圧縮パルス幅と入力パルス幅・入力パワーの関係を、(b)は、そのときの最適ファイバ長を示している。図に示すパルス幅数10ps、ピークパワー数10W程度のパルスは、ＬＤで発生可能であることから、この時の最適ファイバ長数cmの結晶コアファイバが実現すれば、ＬＤ光のパルス圧縮が期待できる。しかし、計算で仮定したような導波損失の小さい結晶コアファイバを数cmにわたってＤＡＮで作製することは、現状ではなお困難であることから、ＬＤ光のパルス圧縮を実現するには、ＤＡＮに比べて、$\chi^{(3)}$が大きく、かつ、導波損失が小さくなる新規有機材料の探索・開発が必要である。

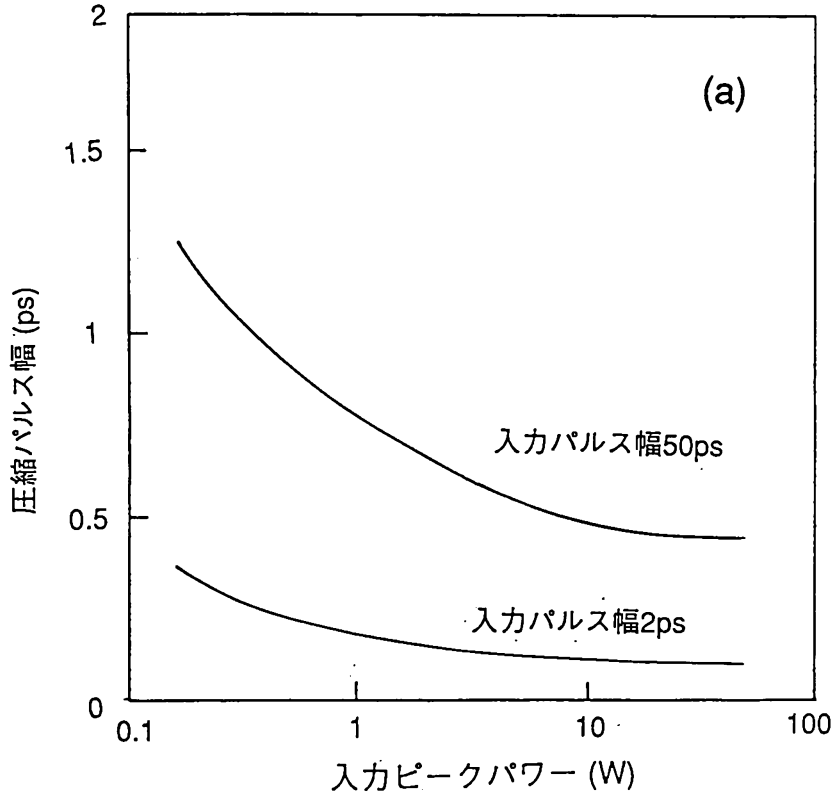
４．５　まとめ

本章では、ＤＡＮ結晶コアファイバをＣＰＭレーザパルスの圧縮に適用することにより、以下の結果を得た。

（１）　ＤＡＮ結晶コアファイバからの出射光のスペクトル広がりを石英ファイバのと比較することにより、ＤＡＮ結晶の$\chi^{(3)}$が、石英の21,000倍の$0.9*10^{-10}$esuであることを明らかにした。

（２）　ＤＡＮ結晶コアファイバと回折格子対の組み合せにより、ＣＰＭレーザの非増幅パルスの圧縮に成功し、非増幅パルスの圧縮としては世界最短レベルに属する39→22fsのパルスを得た。

このように非線形性の高い結晶コアファイバを用いればＬＤ光のパルス圧縮も期待できることを示したが、このためにはＤＡＮに比べてさらに$\chi^{(3)}$が大きく、導波損失が小さくなる新規材料の開発が必要である。また、ＤＡＮ結晶コアファイバは、ＣＰＭレーザ光で光損傷し、その寿命は非増幅光を用いた場合でも最大10hr程度しかないことから、今後、この点の改善も必要である。



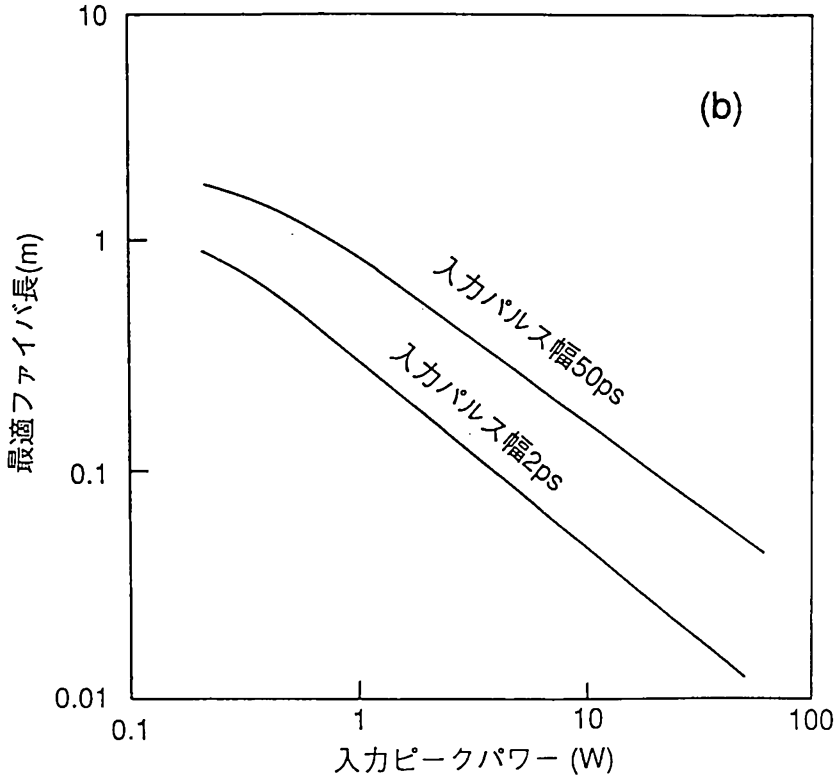


図4-9 DAN結晶コアファイバによる波長850nmのレーザパルス圧縮のシミュレーション (a) 入力パワーと圧縮パルス幅の関係 (b) 入力パワーと最適ファイバ長の関係

参考文献

1) R. L. Fork, C. H. Brito Cruz, P. C. Becker and C. V. Shank, Opt. Lett. 12, 483 (1987).

2) 松岡賢，固体物理，24, 863 (1989)：中西八郎，固体物理，24, 873 (1989).

3) B. Nikolaus and D. Grishkowsky, Opt. Lett. 6, 13 (1981).

4) E. B. Treacy, IEEE J. Quantum Electron. QE-5, 454 (1969).

5) W. J. Tomlinson, R. H. Stolen and C. V. Shank, J. Opt. Soc. Am. B 1, 139 (1984).

6) J. Herman and B. Wilhelmi, Lasers for Ultrashort Light Pulses, (North-Holland, Amsterdam, 1987), p253.

7) P. Kerkoc, M. Zgonik, K. Sutter, Ch. Bosshard and P. Gunter, J. Opt. Soc. Am. B. 7, 313 (1990).

8) R. H. Stolen and C. Lin, Phys. Rev. A 17, 1448 (1978).

9) G. M. Cater, J. V. Hryniewicz, M. K. Thakur, Y. J. Chen and S. E. Meyler, Appl. Phys. Lett. 48, 998 (1986).

10) 山下幹雄，鳥塚健二，高木大介，五十嵐哲也，梅垣真祐、第52回応物学術講演会，11a-M-8，（1991年秋）.

第５章　新規有機非線形光学材料の探索

５．１　はじめに

第３章、第４章での検討により、有機結晶コアファイバが実用的な素子になり得ることを示した。しかし、検討に用いたＤＡＮ結晶は、あくまでもモデル材料であり、例えば最も実用化が望まれる光ディスク用青色光源の開発においては、光吸収端をさらに短波長に持つ等種々の特性を満足する材料が必要であり、新規な有機非線形光学材料の開発が必要である。

本章では、これら新規材料に必要な特性を明確にし、材料探索を行う。まず、光吸収端が450nmにあり、0.4μm帯でのＳＨＧが可能と考えられていた図5-1に示す3,5-ジメチル-1-(4-ニトロフェニル)ピラゾール（ＤＭＮＰ）[1]を用いた結晶コアファイバを作製し、その結果、確かに実用的なＳＨ波出力とＳＨ波長を達成したものの、ＤＭＮＰ結晶は自らの発生するＳＨ波によって劣化し、十分な寿命が確保できず、ＳＨＧ素子の実用化に関しては、さらに光吸収端が短波長側にある材料が必要であることを示す。さらに、これらの検討を通じて、ＳＨＧ素子、ならびにレーザパルス圧縮素子の実用化に必要な新規材料の特性を分子レベルと結晶レベルに分けて明らかにする。分子レベルでは、分子超分極率βと吸収極大波長の２点について、結晶レベルでは、分子レベルで有望なことを見出した材料の結晶内での分子配向と非線形光学定数の２点について着目すべきことを示す。そして、それらを踏まえて検討した結果得られた有望新規材料について紹介する。

５．２　ＳＨＧ素子の高出力化と寿命の評価

ＤＭＮＰは、表5-1に示すように最大の非線形光学定数d_{32}が90pm/Vと大きく、光吸収端が450nmとＤＡＮに比べて短波長側にある材料である。しかも、ＤＭＮＰ結晶

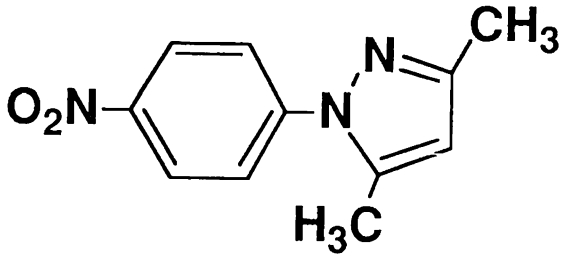


図5-1 DMNPの分子構造

表5-1 DMNP結晶の性質

d_{32}	90pm/V
光吸収端	450nm
融点	102.5℃

コアファイバでは、d_{32}が100%利用でき[2]、結晶コアファイバの端面も平滑となることから、0.4μm帯（青色）で高いＳＨ波出力が期待できる。

ＤＭＮＰ結晶コアファイバの高出力化については、コア結晶・キャピラリー（クラッド）の屈折率、およびコア径をパラメータとするＳＨ波出力の波長依存性を竹間らの理論計算法[3]を用いて計算し、最も高いＳＨ波出力の得られる設計諸元を探索した。その結果、コア径3.6μmのＤＭＮＰ／ＳＦ11ファイバでＳＨ波出力が最も高くなるという計算結果が得られ、図5-2の実線で示すように、規格化ＳＨ波出力

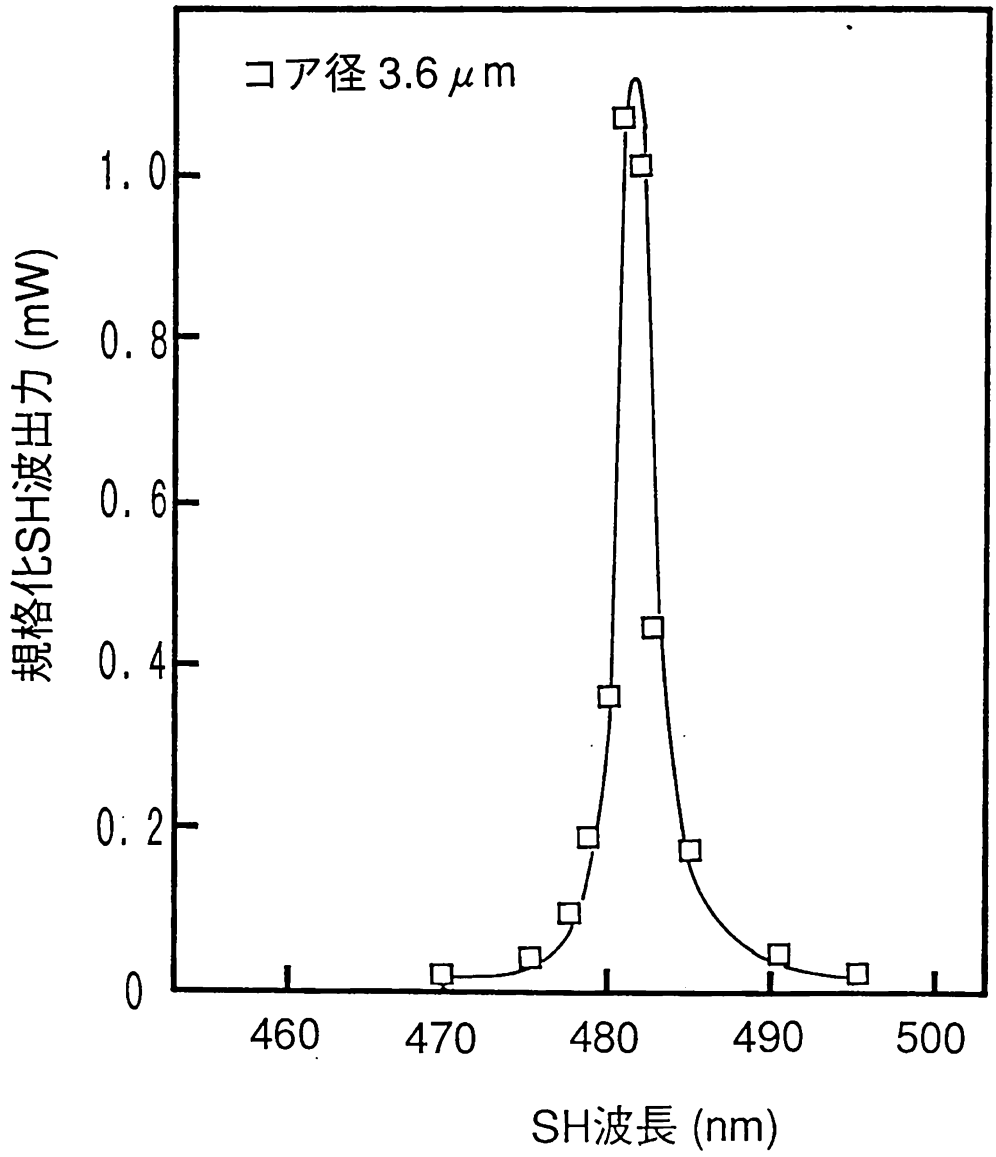


図5-2 DMNP/SF11ファイバにおける規格化SH波出力の波長依存性。実線は計算値を示す。

（導波基本波40mW、ファイバ長1mm）が最大となる波長481nmでは、1.1mWものＳＨ波が発生することとなった。実際にこのＤＭＮＰ結晶コアファイバを作製し、評価したところ、図5-2のプロットに示すように、計算値と実験値は極めて良く一致しており、竹間らの手法が妥当であることも実証された。なお、実験では、基本波の導波損失は10dB/cmと比較的大きいものの、評価したＤＭＮＰ結晶コアファイバの長さが1mmと短いため、規格化ＳＨ波出力に対する損失の影響は小さいと考えている。

デジタル光ディスク用の青色光源の仕様は、ＳＨ波出力0.5mW以上、ＳＨ波長500nm以下、寿命1,000hr以上程度と考えられ、また、このときのファイバ長は、光源の小型化のため最大でも10mm程度と考えられる。ＤＭＮＰ結晶コアファイバは上記のようにＳＨ波出力、ＳＨ波長、ファイバ長の３つの目標を達成したことから、次に残る課題である素子の寿命を評価した。そこで、コア径3.5μm、長さ1.1mmのＤＭＮＰ／ＳＦ11ファイバにＡｒレーザ励起Ｔｉ：Al_2O_3レーザ光(962nm)を導波させ、発生した波長481ｎｍのＳＨ波出力の時間変化を調べたところ、図5-3に示すように、

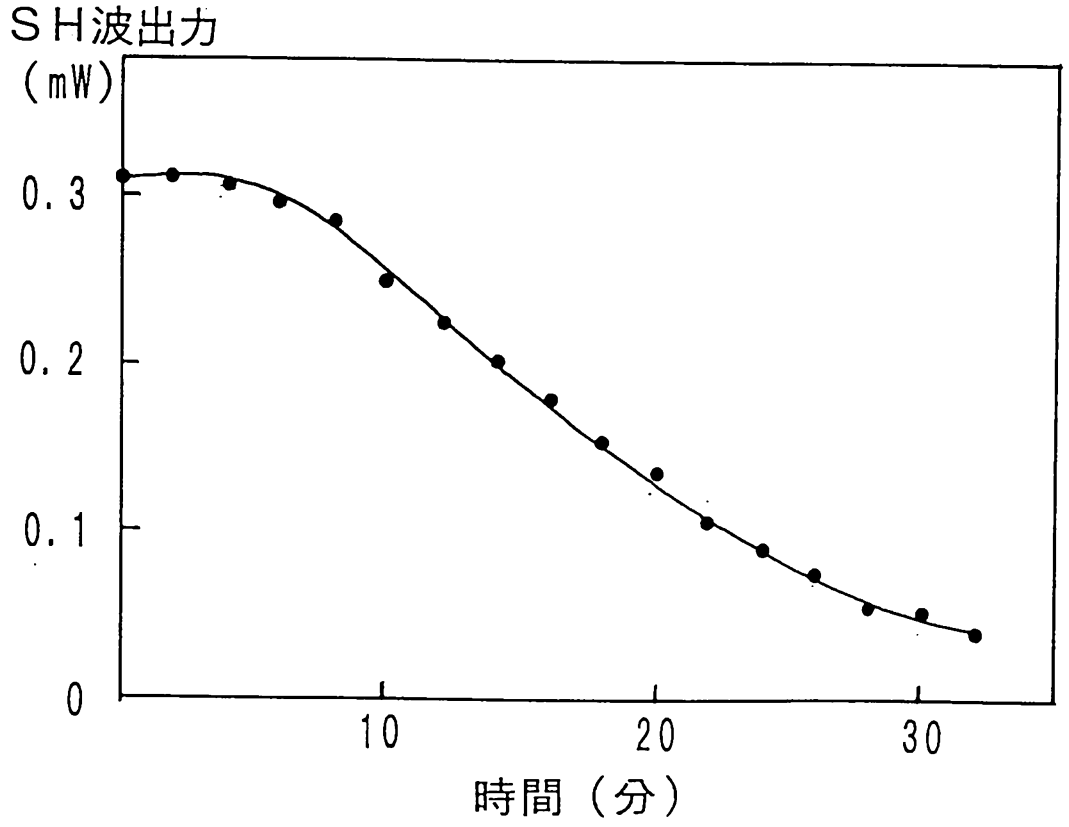


図5-3 SH波出力の経時変化 (SH波長481nm)

わずか10分程度で出力が低下し始めることが分かった。なお、本実験でＳＨ波出力の初期値が0.3mWと低いのは、レーザの出力が低く、基本波が20mWしか導波しておらず、目標とする40mW導波が実現できてないためである。

この出力低下は、自ら発生するＳＨ波による劣化が原因ではないかと考えられるため、結晶コア中でのＳＨ波の強度と素子の寿命（ＳＨ波出力が1/2になる時間）の関係を調べた。ＳＨ波出力の異なる種々のＤＭＮＰ結晶コアファイバについて、竹間らの理論計算法を用いて最大となるコア中心部でのＳＨ波強度の値を求め、それ

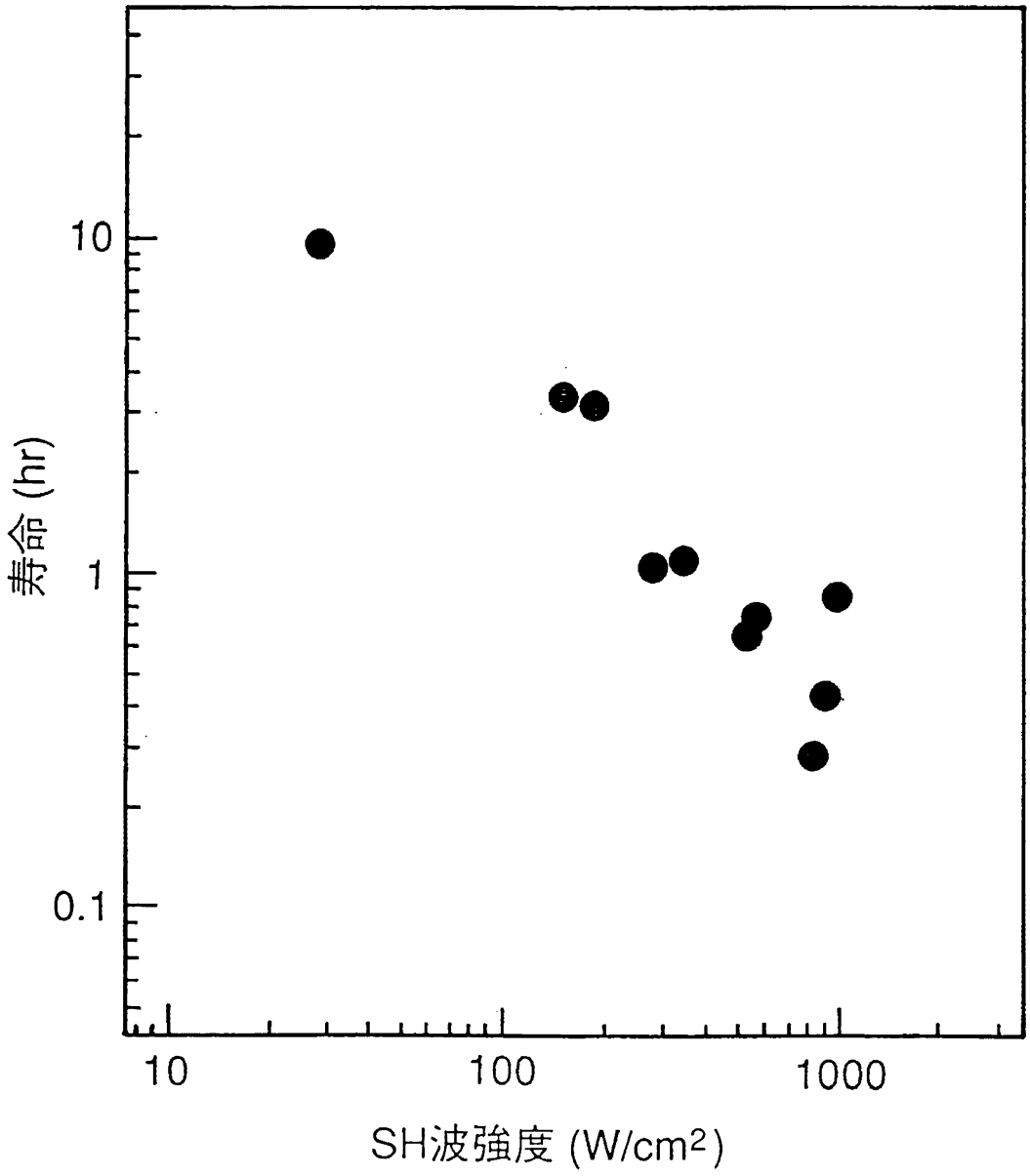


図5-4 DMNP結晶コアファイバにおける
コア中心部のSH波強度と寿命の関係

と素子の寿命の関係をプロットすると図5-4に示すように、ＳＨ波強度の増加とともに寿命が短くなることが分かった。しかも、図の中で、最もＳＨ波強度の小さいファイバ（ＳＨ波出力10μW/ファイバ1mm）でも、10hr程度の寿命しかなく、実用レベルの1000hrには遠く及ばない。この結果より、素子の劣化にはＳＨ波が関与していると思われるが、もし、劣化の直接の原因がＤＭＮＰ結晶の熱分解のような対策可能なものであれば、冷却することにより寿命を1000hrに長くすることも可能と考えられる。そこで、結晶の状態変化の観察が容易なＤＭＮＰの薄膜結晶にレーザ光を照射し、さらに素子の劣化原因を詳細に調べた。

薄膜結晶は、20μｍのギャップを持つガラス板の間に融液から成長させた。ここへ波長488nmのＡｒイオンレーザ光を1kW/cm^{2}の強度で照射し、透過光量の時間変化を調べたところ、結晶コアファイバの場合と同様に３０分程度で光量が1/2程度に低下した。そのときの薄膜結晶を観察すると、図5-5に示すように、光照射部が茶色に変色していた。光量が1/2となる時間を素子の場合と同様に寿命と定義して、照射するレーザ光強度と寿命の関係を波長を変えて調べると、いずれの波長でも図5-6に示すように光強度が増加するに従い、寿命が短くなる関係が得られた。しかしまた、レーザ光の波長を長くすると寿命が長くなることから、ＤＭＮＰ結晶の劣化は、レーザ光の吸収により生じていると考えられる。次に、結晶の劣化がレーザ光の吸収

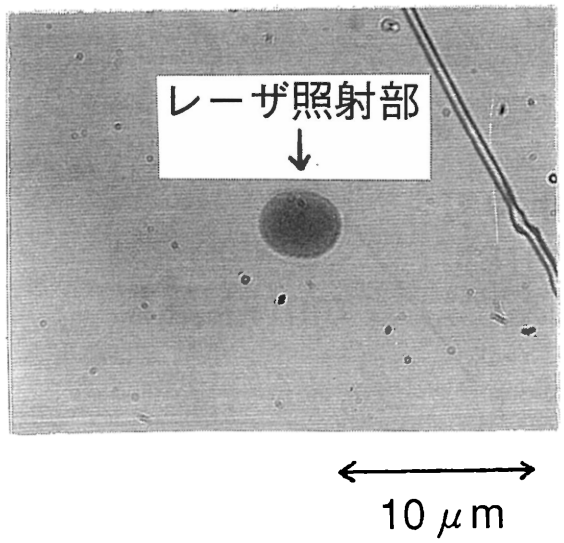


図5-5 Arレーザ光(488nm)を照射した
DMNP薄膜結晶の顕微鏡写真

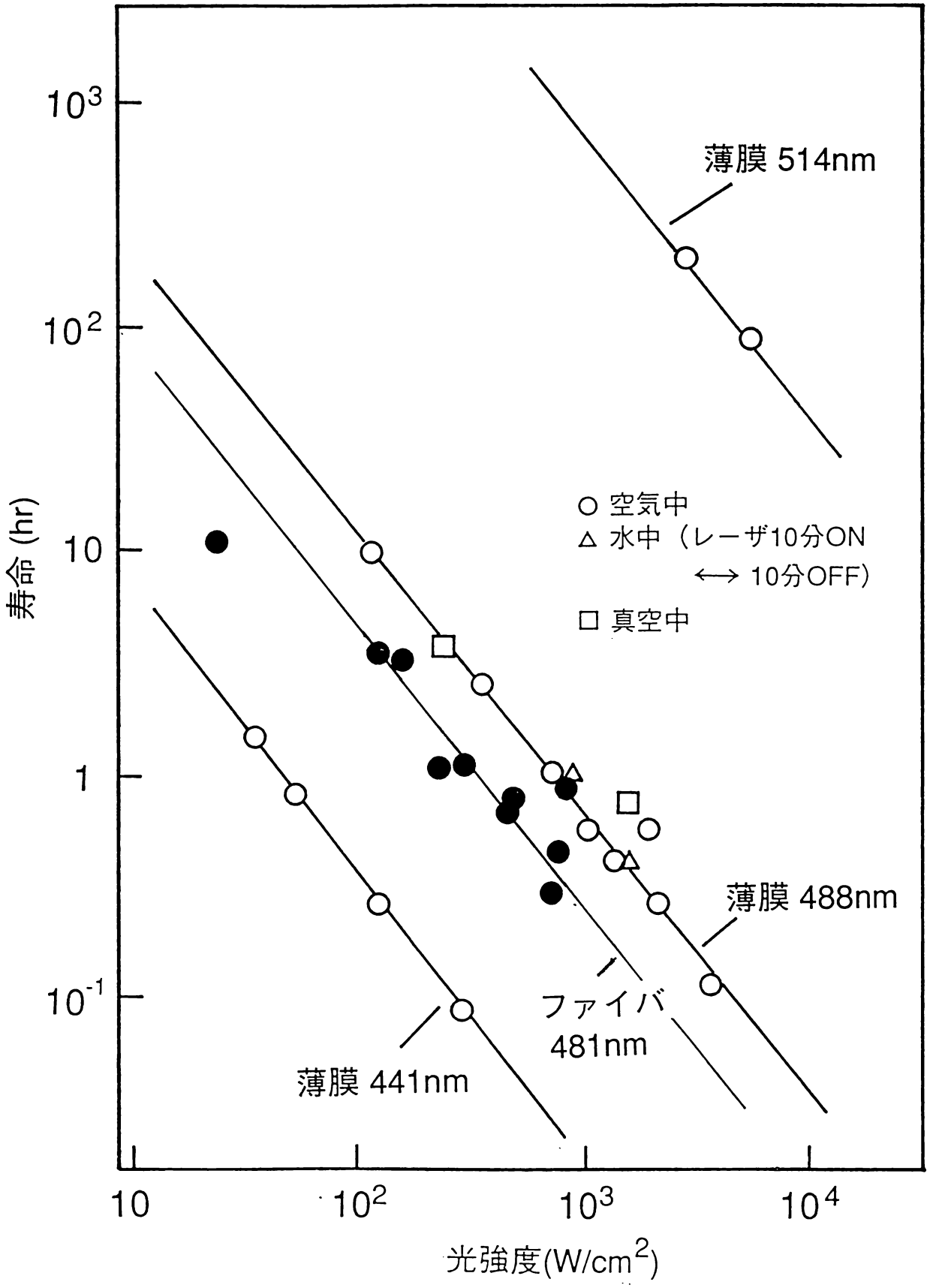


図5-6 DMNP結晶に照射したレーザ光強度と寿命の関係
白抜きの記号が薄膜でのデータ、黒丸はファイバでのデータ。
図中の数字はレーザ光もしくはSH波の波長を表わす。

の後に発生する熱によるものか、あるいは、光励起されたＤＭＮＰと酸素との反応（酸化）によるものかを調べるため、熱については、薄膜を水に浸漬し、レーザを10分間隔でＯＮ，ＯＦＦし、酸素については、薄膜を真空中に入れて寿命を測定した。その結果、図5-6に示すように、空気中でレーザ光を照射した場合と寿命に変化はなく、ＤＭＮＰ結晶の劣化は、ＤＭＮＰがレーザ光を吸収し、光反応そのものにて劣化していくという不可逆かつＤＭＮＰに本質的な機構で起こっていることが分かった。寿命の光強度依存性は、結晶コアファイバの場合も薄膜結晶の場合と同じであることから、両者は同じ劣化メカニズムと結論された。

次に、実用化に必要な寿命1,000hrを達成するためのＳＨ波長と光吸収端の関係を調べた。前述したようにデジタル光ディスク用光源の仕様は、ＳＨ波出力0.5mW以上，素子長10mm程度であり、このとき結晶コアファイバを導波する基本波は40mW程度と考えられることから、第３章の(3-3)式により、結晶コアファイバ1mm当たりのＳＨ波出力、すなわち規格化ＳＨ波出力は50μW程度必要となる。このときのコア中心部のＳＨ波強度は、コア径によっても変わるが、概ね200W/cm^{2}程度となる。図5-6から分かるように514nmの波長であれば、この強度でも1,000hr以上の寿命が確保できることから、光吸収端とＳＨ波長の差は、70nm程度あればよいと考えられる。光ディスク用の光源では、500nm以下のＳＨ波が必要なため、コアに用いる有機非線形光学材料の光吸収端は430nm以下にする必要があるといえよう。

５．３　新規材料の必要特性

５．３．１　ＳＨＧ素子用材料

表5-1に新規材料の必要特性を示す。ＳＨＧ用材料においては、まず、寿命と500nm以下のＳＨ波を得るため、結晶の光吸収端を上述したように430nm以下にする必要がある。ＳＨ波出力については、竹間ら[3)]が述べているように結晶構造を考慮する必要がある。図5-7は、d_{23}（d_{eff}=25pm/V）を利用するＤＡＮ結晶コアファイバとd_{11}=250pm/Vが利用できると仮定したＭＮＡ結晶コアファイバにおけるＳＨ波出力の計算値を示したものである。ｄの非対角項を利用するＤＡＮ結晶コアファイバの方がｄそのものは小さいにもかかわらず、ｄの対角項を利用するＭＮＡ結晶コアファイバに比べて、1桁以上高いＳＨ波出力が得られている。

この説明として竹間らは、n_{core}（2ω）とn_{clad}（2ω）の差⊿ｎ（2ω）がＤＡ

表5-1 新規材料の必要特性

	特　性
SHG素子	・吸収端 λ_{cutoff} <430nm ・結晶構造 分子 δ 分極 分子配向角 δ　90°< δ ≦140° ・非線形光学定数 d_{IJ} ≧ 20pm/V ・結晶性良 ⟶ 導波損失小
パルス圧縮素子	・吸収端 λ_{cutoff} <515nm (CPMレーザ用) ・結晶構造（平行配列結晶：$\chi^{(3)}$最大） 分子配向角 δ　0°　180° ・結晶性良 ⟶ 導波損失小

結晶コアファイバの0.006に比べてＭＮＡ結晶コアファイバでは0.527と大きく、これによりコア中でのＳＨ波と非線形分極波との重なりが大幅に低下するためだと述べている。つまり、ＤＡＮ結晶コアファイバでは⊿ｎ（2ω）が小さいため、ＳＨ波の電界分布は節を持たないが、ＭＮＡ結晶コアファイバでは⊿ｎ（2ω）が極めて大きいため、ＳＨ波の電界分布は多くの節を持つようになり、非線形分極波との重なりが大きく低下する。これを確認するために、ＤＡＮ／ＳＦ１ファイバのn_{core}（2ω）の値を変化させてＳＨ波出力のコア径依存性を計算すると、図5-8に示すように⊿ｎ（2ω）が大きくなるに従ってＳＨ波出力が急速に低下するという結果が得られた。

このようにＭＮＡ結晶コアファイバで⊿ｎ（2ω）が大きくなっているのは、d_{11}を利用するため、n_{core}（2ω）とn_{core}（ω）の差Δn_{core}が0.528と大きくなっているためである[4)]。d_{11}等の対角項が大きい他の材料でも、同様に⊿ｎ（2ω）が大きくなると考えられることから、高いＳＨ波出力を得るためには、ｄを多少犠牲にしても⊿ｎ（2ω）が小さくなるΔn_{core}の小さい結晶が必要である。表5-1に

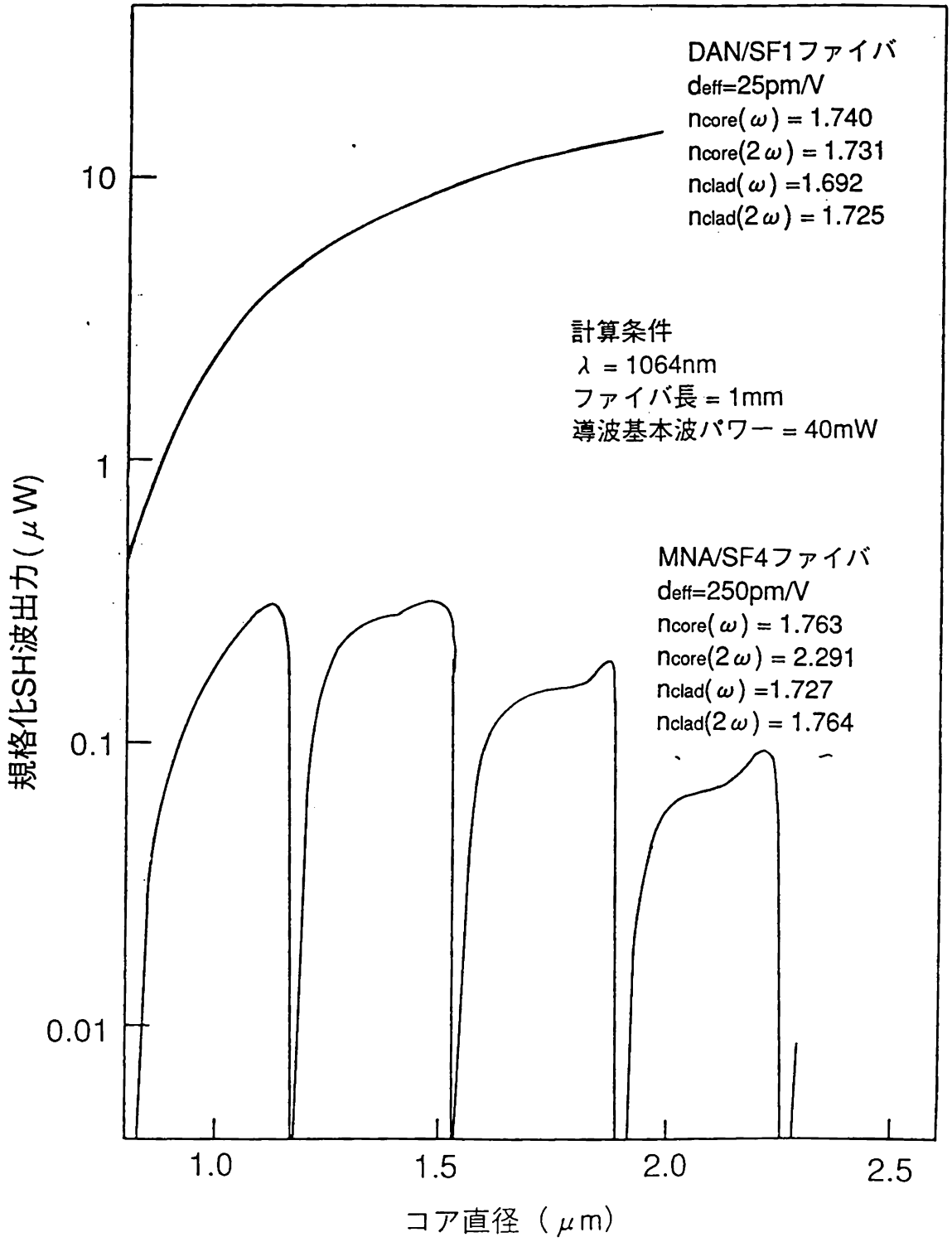


図5-7 DAN結晶コアファイバとMNA結晶コアファイバにおける規格化SH波出力のコア径依存性

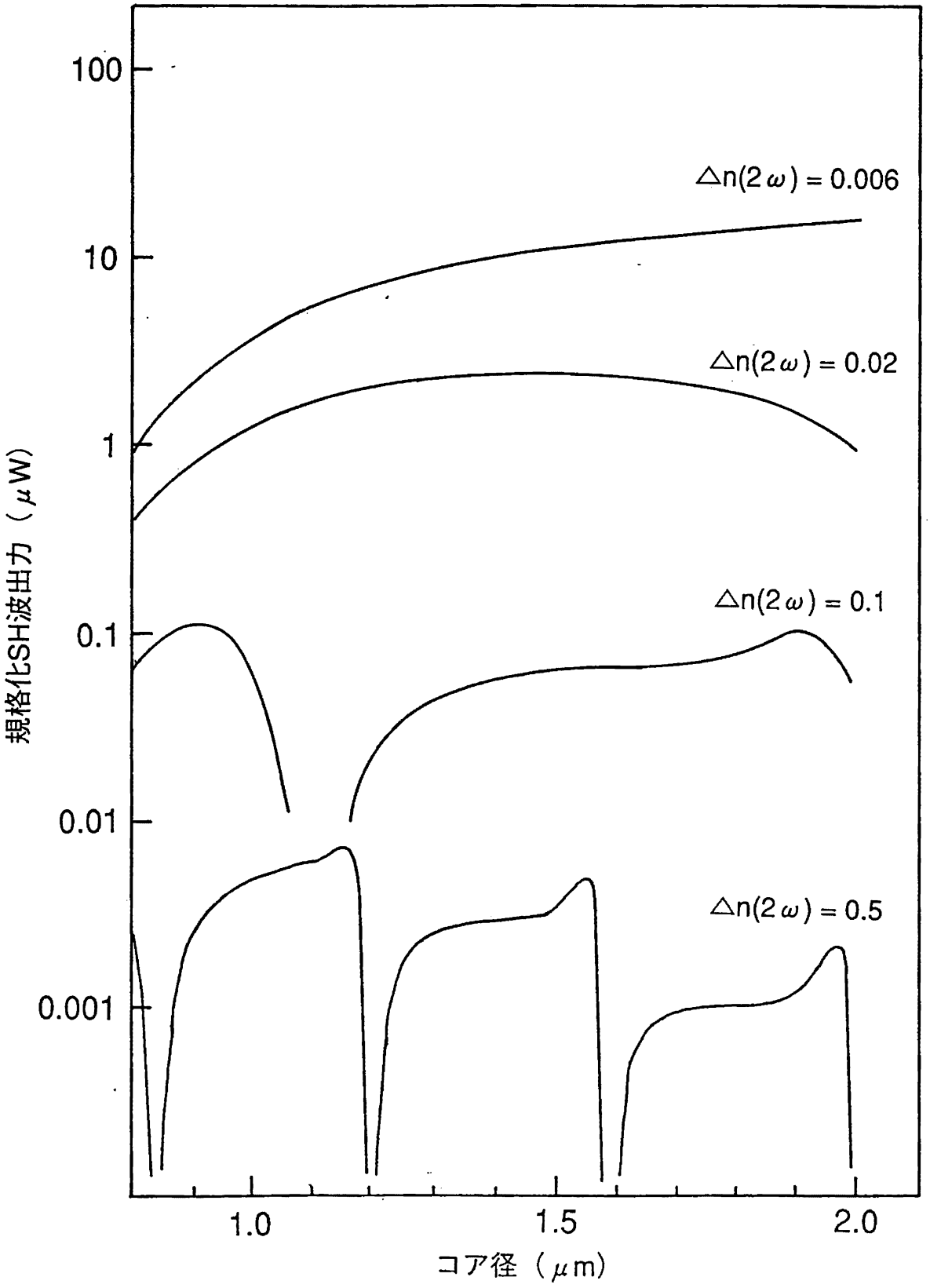


図5-8 DAN/SF1ファイバにおける$n_{core}(2\omega)$を変化させたときの規格化SH波出力のコア径依存性（λ=1064nm, ファイバ長=1mm, 導波基本波=40mW）

示すような結晶内の隣り合う２分子のなす角（分子配向角と呼ぶ）δが90°より大きい結晶ではd_{IJ}(I≠J)を利用する方がd_{II}を利用する場合に比べて、Δn_{core}が小さくなることから、ＳＨＧ素子用の新規材料としては、d_{21}やd_{23}等の非対角項が最大となったδ＞90°の結晶が必要である。ところが、δが大きくなるにしたがって、Δn_{core}が小さくなるばかりか、d_{IJ}の値も小さくなってしまうことから、δのあまり大きな結晶は望ましくない。δが140°になるとd_{IJ}の値は、δ=0°のときの値（d_{II}）の30%程度となることから、δ=140°が上限と考えられる。以上より、ＳＨＧ素子用材料におけるδの必要特性は90°＜δ≦140°となる。

また、非線形光学定数d_{IJ}(I≠J)の大きさについては、実用化に必要な規格化ＳＨ波出力が50μWであること、また、d_{32}=90pm/VのＤＭＮＰで1.1mWもの規格化ＳＨ波出力が得られていることから推算すると、20pm/V〔=(0.05/1.1)$^{1/2}$×90〕以上あればよいと考えられる。ただし、この推算はあくまでも導波損失が無いとしたときのものであり、素子の実用化にあたっては、導波損失を低くできる結晶性の良い材料が必要なことはいうまでもない。

５．３．２　パルス圧縮用材料

ＤＡＮ結晶の問題は、分子配向角δが140°であり、さらに、誘電主軸Ｚがファイバ長軸に対して54°傾いていることから、ＤＡＮ分子の非線形性を３割程度しか利用していないこと、そして導波損失が大きいことである。さらに、ＣＰＭレーザパルスの圧縮においては、ＤＡＮ結晶の光損傷により十分な寿命が確保できないことも問題である。ＤＡＮ結晶の光吸収端はＣＰＭレーザ光の波長630nmから離れた515nmであるが、コア中での光強度が数GW/cm^{2}と高いため、先のＤＭＮＰと同様の劣化がＤＡＮでも生じると考えている。

これら問題を解決するための新規材料の必要特性を表5-1に示す。結晶状態での光吸収端については、パルス圧縮では、種々の波長のレーザを用いると考えられるため、一概には言えないが、ＣＰＭレーザを用いる場合には、光損傷を防ぐため、少なくともＤＡＮの515nmより短波長化しておく必要があろう。結晶構造については、レーザパルス圧縮ではＳＨＧのように非線形分極波とＳＨ波という２つの波の重なりを考慮する必要がないため、$\chi^{(3)}$が最大となる結晶構造を選択すればよく、それには、表5-1に示すような全ての分子が平行に配列したδ=0°、もしくは180°の構造

が必要となる。さらに、ＬＤのような低パワーレーザでパルス圧縮するためには、第４章でも述べたように導波損失の大幅な低減が必要であり、このため、結晶性の良い材料が求められる。

５．４　材料の探索方針

２次の非線形光学材料については、π電子共役系に電子供与基と電子受容基を付与することにより、２次の分子超分極率βを大きくすることがよく知られているが[5]、３次の非線形光学材料については未だに明確な分子設計指針はない。ただ、ｄが大きくなると$\chi^{(3)}$が大きくなるという相関が見出されていることから[6]、材料開発はＳＨＧ素子用材料を中心に行ない、分子配向角δ=0°、180° の材料をパルス圧縮素子用材料に転用することにした。そこで、材料開発の目標を、非線形光学定数についてはd_{IJ}＞20pm/Vとし、結晶状態での光吸収端についてはＣＰＭレーザのレーザパルス圧縮も考慮して、λcutoff＜515nmと定めた。

材料探索は、図5-9に示すように、分子と結晶の２つのレベルに分けて行なうこととした。分子レベルでは、分子超分極率βが大きく、かつ、光吸収端の短い分子を探索するが、βと吸収特性はおもにπ電子共役系によって決定されるため、まず、π電子共役系に電子供与基と電子受容基だけを付与した分子構造（以後、基本骨格と呼ぶ）を探索する。具体的には、ベンゼン環等のπ電子共役系にニトロ基等の電子受容基とアミノ基等の電子供与基を付与した基本骨格を設計した後、Pariser-Parr-Pople分子軌道(PPP MO)法でβと吸収極大波長λmaxを計算する。代表的な基本骨格は、計算値の妥当性検証のため合成し、改良型EFISH(Electric Field Induced Second-Harmonic Generation)法により、βを測定した。

結晶レベルでは、有望基本骨格が先に述べた分子配向角をなす結晶を探索する。結晶構造は、分子構造のわずかな違いによって大きく変化し、しかも、現時点では、結晶構造が計算にて予測できないことから、望みの結晶構造を得るためには、有望基本骨格にアルキル基等のβに影響を与えない置換基を付与し、分子構造を少しずつ変えた材料を数多く合成し、評価することにした。結晶構造の評価は、まず、粉末ＳＨＧ法[6]でＳＨＧ活性の有無をスクリーニングした後、Ｘ線結晶構造解析によって、分子配向角を調べる。ｄは、Maker fringe法[8]による測定、もしくはOriented Gas Model[9,10]による計算によって評価した。

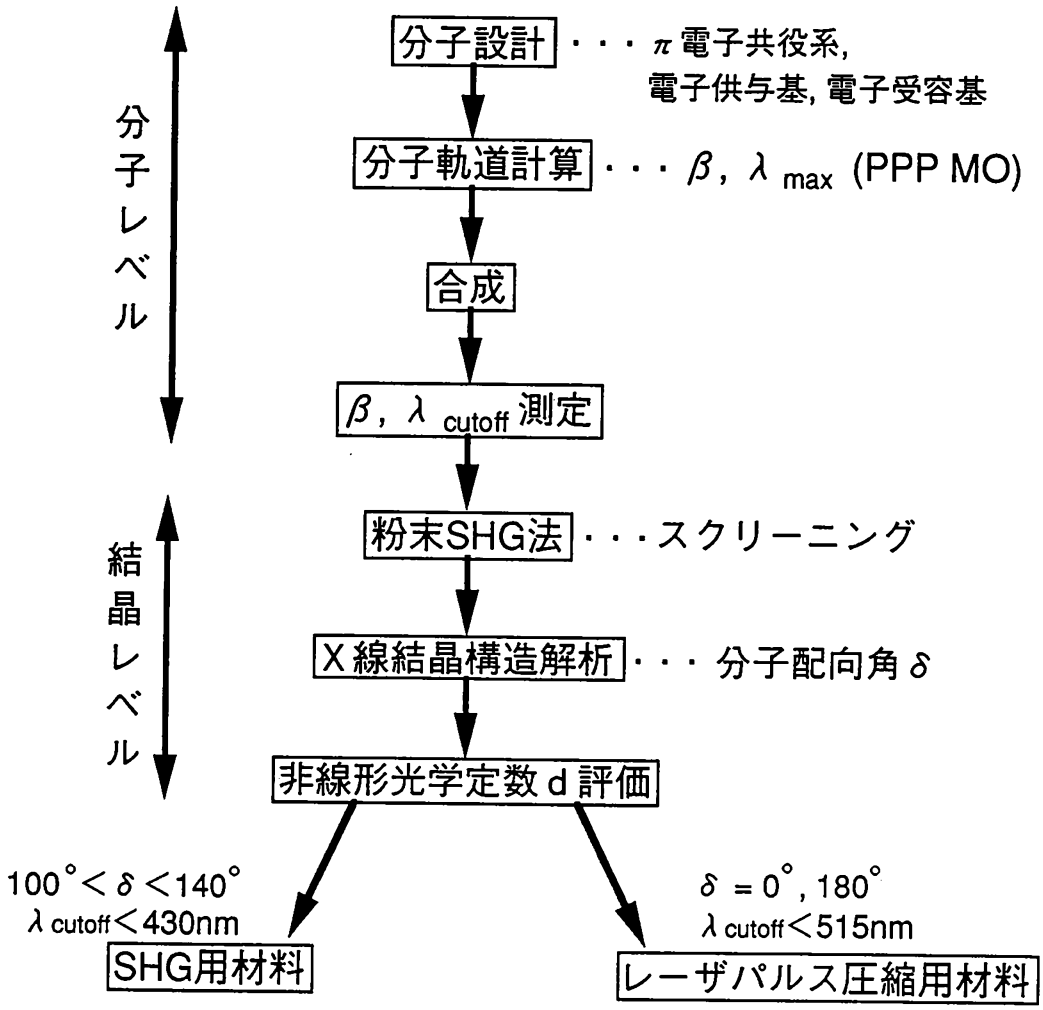


図5-9　新規材料の探索フロー

最後に、ＳＨＧ用あるいはパルス圧縮用の必要特性を満足する材料を有望新規材料として選択する。なお、結晶状態での光吸収端については、それを測定するための結晶の作製が困難な場合も考えられる。そこで、ＤＡＮにおける結晶と溶液の光吸収端の差がほぼ40nmであることから、先ほどの結晶状態の光吸収端より40nmほど短波長にしてＳＨＧ用には390nm、パルス圧縮用には475nmをその溶液での光吸収端として新規材料の探索を行うこととした。

５．５　分子レベルの探索

５．５．１　分子レベルの必要特性

まず、材料開発の目標d_{IJ}＞20pm/Vを達成するために必要なβの値を明らかにす

る。有機結晶は、弱いvan der Waals力によって結合した分子性結晶であるため、結晶の非線形性は、分子個々の非線形性の単なるベクトル和として発現される。希薄な気体中で分子が配向しているとするOriented Gas Model[9,10]によれば、結晶の非線形光学定数d_{IJK}（この場合、縮約表現していない）は、超分極率βijk、単位体積当りの分子数N、単位格子中の分子数Z_cを用いて、次式で表わされる。

$$d_{IJK}=[N f_I(2\omega) f_J(\omega) f_K(\omega)/Z_c] \times [\sum_s \sum_{ijk} \cos(I,i(s))\cos(J,j(s))\cos(K,k(s))\beta ijk \qquad (5-1)$$

ここで、I，J，Kは結晶の誘電主軸、i，j，kは分子座標軸、(I,i(s))などは誘電主軸Iと分子座標軸iのなす角、sは単位格子中の分子を表わす。また、$f_{I,J,K}(\omega,2\omega)$は、Lorentzの局所場の補正因子で、主屈折率を$n_{I,J,K}(\omega,2\omega)$とすると、

$$f_{I,J,K}(\omega,2\omega)=[(n_{I,J,K}(\omega,2\omega)^2+2]/3 \qquad (5-2)$$

で与えられる。SHG素子用材料に求められるd_{IJJ}の大きい材料の結晶構造と誘電主軸の関係は、模式的に図5-10のように表わすことができる。通常、βの各成分の内β_{xxx}が他の成分に比べて十分に大きいことから、d_{IJJ}の表記は、分子配向角δを用いて次のように簡略化できる。

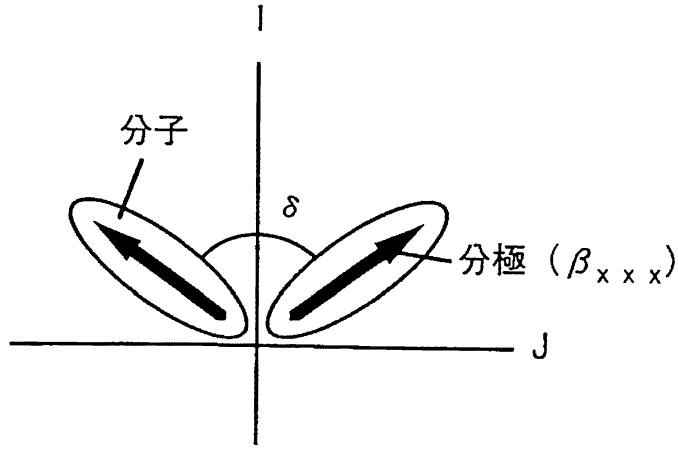


図5-10 d_{IJJ}が大きい結晶における誘電主軸と分子配向の関係

$$d_{IJJ}=Nf_I(2\omega)f_J(\omega)\beta\sin^2(\delta/2)\cos(\delta/2) \qquad (5-3)$$

このようにして計算した値は、実測値とよく一致することが知られていることから[11]、d_{IJJ}=20pm/Vを達成するために必要なβの値をこの式から逆算した。Nとfについては、とりあえずDAN結晶の値を用い、分子配向角δを100°とすれば、β=6×10^{-30}esuと見積もられた。

光吸収端については、溶液で475nm以下にする必要があるが、分子軌道法による計算では、光吸収端は予測できないため、まずは計算で予測できる吸収極大波長λmaxをDANの計算値320nmより短くしておく必要がある。

5．5．2　超分極率βの計算・測定

（1）β計算

超分極率βの計算式は、Lalamaらによって導出されているが[12]、複雑な式であることから、ここでは、非線形性に最も寄与が大きい基底状態と第一励起状態の２準位のみを考慮した次の２準位モデルの式[13]を用いた。

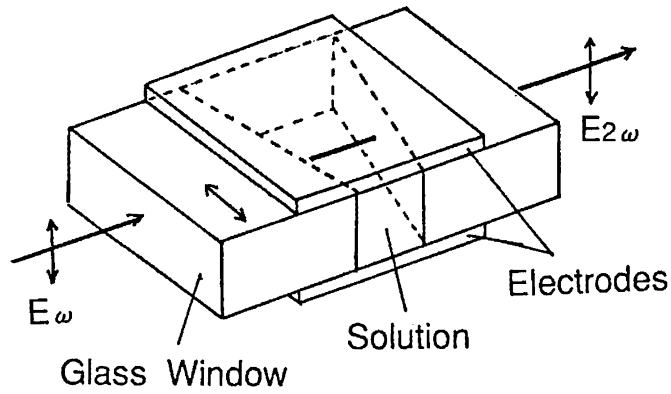
$$\beta=\frac{3e^2h^2}{2m}\cdot\frac{\Delta E\cdot f_o\cdot\Delta\mu_{ge}}{[\Delta E^2-(2h\nu)^2][\Delta E^2-(h\nu)^2]} \qquad (5-4)$$

ここで、eは単位電荷、hはプランクの定数、mは電子の質量、ΔEは第一励起エネルギー、hνは入射レーザ光のエネルギー、f_oは振動子強度、$\Delta\mu_{ge}$は基底状態と第一励起状態の双極子モーメント差である。このβの計算には、π電子のみを考慮する分子軌道法PPP MO法を用いたが、これは計算が簡便であるにもかかわらず、精度が高いためである[14]。ただ、ベンゼン環やピリジン環といったπ電子共役系毎に電子供与基と電子吸引基の計算パラメータを変える必要があるため、代表的基本骨格についてβを、改良型EFISH法によってを測定し、パラメータの最適化を行なった。

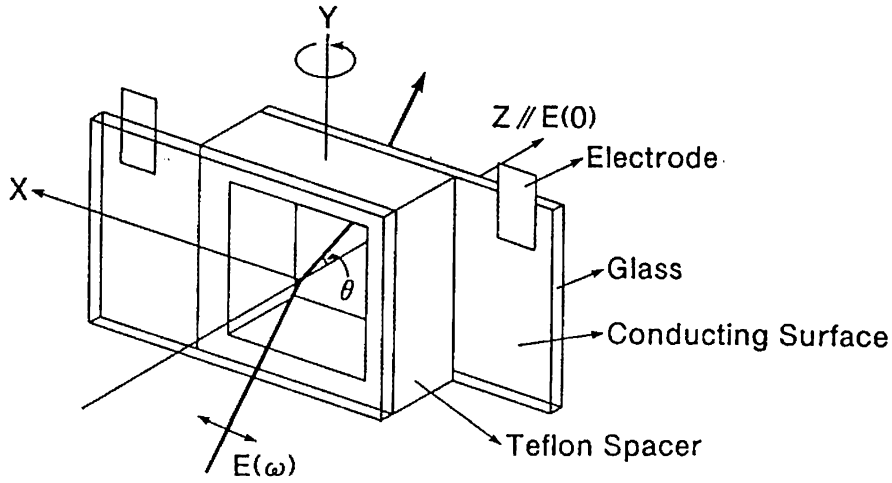
（2）β測定

βの測定は、ジオキサン等の無極性溶媒に非線形材料を溶解した溶液に数kV/cmの

静電場を印加し、非線形分子を配向させて溶液の反転対称性を破り、これから発生するＳＨ波の強度を測定することによって行なう。従来のEFISH法[15-17]では、図5-11(a)に示すように溶液のみならず、セルのガラス窓にも静電場が印加されるため、ガラスの３次の非線形性によって、溶液のみならず、ガラスからもＳＨ波が発生する。このため、従来法では、溶解度が低いため、弱いＳＨ波しか発生しない材料のβは測定できないという問題があった。そこで、改良法では、図5-11(b)に示すように、導電ガラスの導電面が直接溶液に接し、静電場が試料溶液にのみ印加されるように静電場の印加方法を改良し、ＳＨ波は溶液からしか発生させないようにした。



(a) 従来法



(b) 改良法

図5-11 EFISHにおけるセルの配置

このため、改良法では、従来法に比べて、溶液からの弱いＳＨ波を精度良く検出できるようになり、従来は、溶解度が低くて測定できなかった材料についても、βの測定が可能となった。

５．５．３　基本骨格の探索

ＤＡＮより光吸収端を短くするには、π電子共役系は比較的小さいものを選択しなければならない。このようなπ電子共役系は、およそ世の中の動向も踏まえて合成の容易なベンゼン系化合物と、化合物の種類は豊富であるが合成が困難なピリジン等の複素環系化合物に大別されるため、これら２つの化合物系について基本骨格を探索することにした。

ベンゼン系化合物については、表5-2に示すような電子受容基(A)と電子供与基(D)をベンゼン環のパラ位に導入した基本骨格について、βとλmaxをPPP MO法によって計算した。上段のβの値は、測定値を再現するように計算パラメータを最適化しており、このとき、下段のλmaxは、無極性溶媒中での測定値とよく一致している。表5-2で、Ｄは左から右に行くにしたがって電子供与性が弱く、Ａは上から下に行くにしたがって電子受容性が弱くなっていることから、表の左上から右下に行くにつれ、分子内電荷移動相互作用が弱くなって、βが小さく、λmaxが短くなっている。ＤＡＮのλmaxの計算値が、320nmであることから、光吸収端がＤＡＮより短く、かつ、βが6×10^{-30}esu以上の基本骨格として太枠で囲った基本骨格を選択した。

複素環系もベンゼン系と同様、系統的な探索が必要であるが、環の種類が多く、検討すべき基本骨格の種類が膨大となるため、合成の難易度を優先して、基本骨格を選択して評価した結果、有望な基本骨格として表5-3に示すものを得た。ピリジン系の２種類の化合物は、ベンゼン系と同様、上２段のピリジン環のπ電子共役系にＡ，Ｄを付与したものであるが、他の３種類の構造は、π電子共役系自体が電子供与基の機能も合わせ持っていることが特徴である。例えば、表5-3の上から３段目の構造では、Ｓを含む５員環がその機能を果たしている。

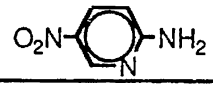
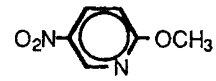
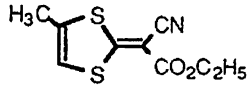
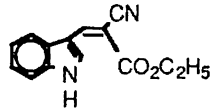
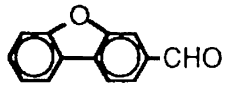
次に、これら有望であることが見出された基本骨格の誘導体を合成し、結晶レベルでの評価を行なった。

表5-2　ベンゼン化合物 A- -D のβと
λmaxの計算値

A \ D	-NR2	-SH	-OH	-NHCOR
-NO2	20 314	15 298	13 287	10 280
-COR	16 292	10 279	9 268	6 264
-COOR	12 279	7 267	6 255	4 255
-CN	8 290	13 289	6 280	3 275

上段：β (x 10^{-30} esu)，下段：λ max (nm)

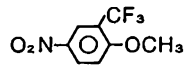
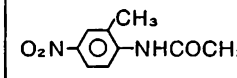
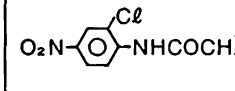
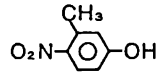
表5-3 複素環系化合物のβとλmaxの実測値

分子構造	β (x 10^{-30}esu)	λ max (nm)	λ cutoff (nm)
	12	293	432
	6	277	400
	6	368	415
	10	383	433
	9	302	353
DAN	18	371	474

5．6　結晶レベルの探索

合成した有望基本骨格の誘導体は、まず粉末ＳＨＧ法によって評価した。表5-4～表5-7にベンゼン系化合物の、表5-8～表5-11に複素環系化合物の評価結果を示す。ここで、×印は、ＳＨＧ不活性であることを示す。また、表中の数字は、標準物質として用いた尿素(Urea)とのＳＨＧ強度の比である。

表5-4 粉末法によるベンゼン系化合物の評価結果 (1)

分子構造	$I_{2\omega}$*	分子構造	$I_{2\omega}$
	×		0.3U
	×		<0.1U
	×		

＊SH光強度 (×:SHG不活性, nU:尿素に対する比(n倍))

表5-5 粉末法によるベンゼン系化合物の評価結果 (2)

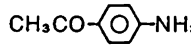
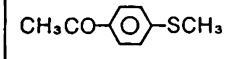
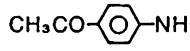
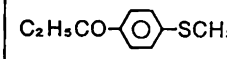
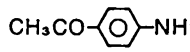
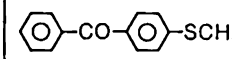
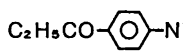
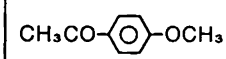
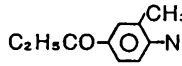
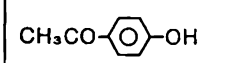
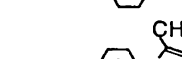
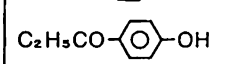
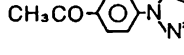
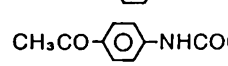
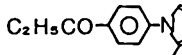
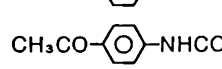
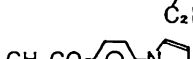
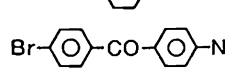
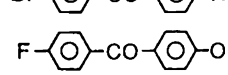
分子構造	$I_{2\omega}$	分子構造	$I_{2\omega}$
	×		1.5U
	×		×
	×		×
	0.75U		×
	×		×
	×		×
	×		0.3U
	×		1.5U
	3.0U		×
			×

表5-6 粉末法によるベンゼン系化合物の評価結果 (3)

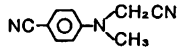
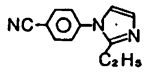
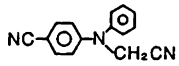
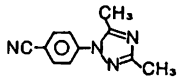
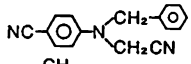
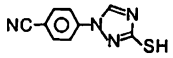
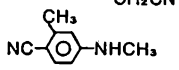
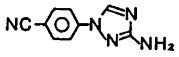
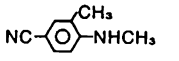
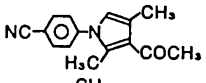
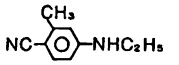
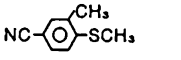
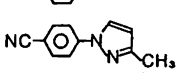
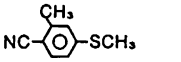
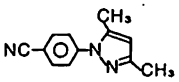
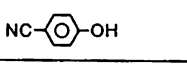
分子構造	$I_{2\omega}$	分子構造	$I_{2\omega}$
	4.0U		1.1U
	×		×
	×		×
	×		×
	×		×
	×		×
	×		×
	×		×
			×

表5-7 粉末法によるベンゼン系化合物の評価結果 (4)

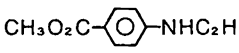
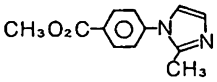
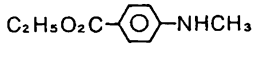
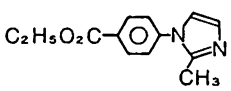
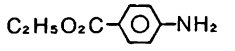
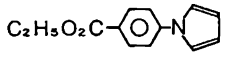
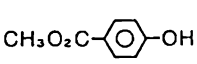
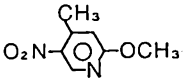
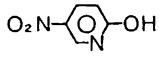
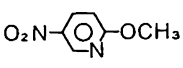
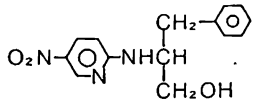
分子構造	$I_{2\omega}$	分子構造	$I_{2\omega}$
	0.1U		×
	×		×
	3.2U		×
	×		1.0U

表5-8 粉末法による複素環系化合物の評価結果 (1)

分子構造	$I_{2\omega}$	分子構造	$I_{2\omega}$
	×		1.4U
	2.4U		140U*

＊ref. 18

表5-9 粉末法による複素環系化合物の評価結果 (2)

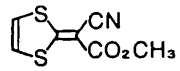
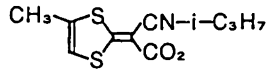
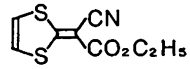
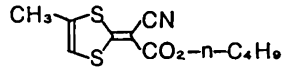
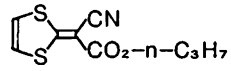
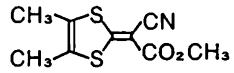
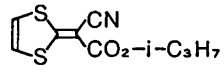
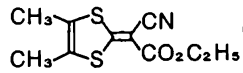
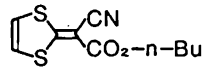
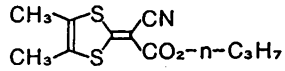
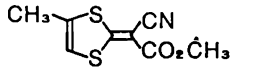
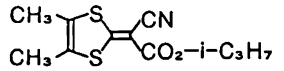
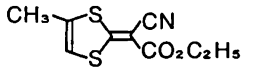
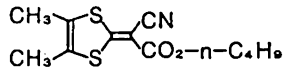
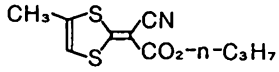
分子構造	$I_{2\omega}$	分子構造	$I_{2\omega}$
	<0.1U		0.5U
	×		×
	×		×
	×		24U (エタノール再結) × (アセトン再結)
	×		×
	×		×
	10U		×
	<0.1U		

表5-10 粉末法による複素環系化合物の評価結果 (3)

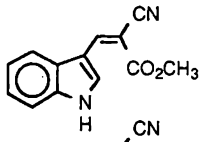
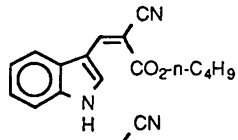
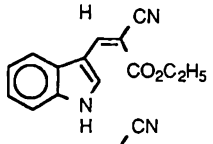
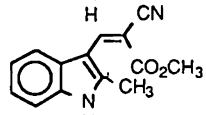
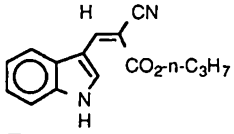
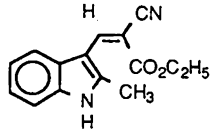
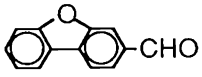
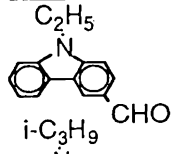
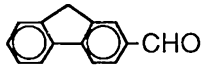
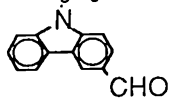
分子構造	$I_{2\omega}$	分子構造	$I_{2\omega}$
	X		X
	25U		X
	<0.1U		X

表5-11 粉末法による複素環系化合物の評価結果 (4)

分子構造	$I_{2\omega}$	分子構造	$I_{2\omega}$
	3U		X
	X		X

粉末法で１Ｕ以上のＳＨＧ強度を示した材料については、Ｘ線構造解析を行い、結晶内の分子配向を評価した。ただし、構造解析に必要な0.2～0.3mm角サイズの結晶が得られなかった材料もあり、全ての材料がＸ線構造解析できたわけではない。構造解析の後、ｄの値をOriented Gas Modelによって計算したが、表5-12に示すＮＰＰＡは、Maker fringeの測定が可能な大きい結晶が容易に得られたため、ｄを測定した。得られた結果を結晶の他の性質とともに表5-12に示す。光吸収端については、分子レベルでの検討結果通り、いずれの材料もＤＡＮに比べて短くなっている。分子配向角δ，ｄおよび$\lambda_{cut\ off}$の値から材料の用途を決定した結果、ＳＨＧ素子用には、ＣＭＢＮ、ＤＭＣＰ、ＭＨＢ、ＤＦＡの４種が、パルス圧縮素子用には、ＡＢＡ、ＭＴＡＰ、ＣＥＤＤ、ＣＥＶＩの４種が有望な材料であることが分かった。なお、ＣＥＤＤは、Ｐ１とＰ$\bar{1}$という結晶多形を示すが、Ｐ$\bar{1}$の方が安定である。この結晶は、δ=180°のためｄ=0となるが、$\chi^{(3)}$はもちろん零ではなく、$\chi_{111}^{(3)}$が最大となる。また、ＮＰＰＡは、δ=140°であるが、光吸収端波長が結晶状態で485nmと長いため、ＳＨＧ素子用の有望新規材料として採用しなかった。参考のため、、表5-12に示す材料の結晶データならびに結晶構造を巻末の＜付録＞に示しておく。

５．７　まとめ

本章では、有機結晶コアファイバの実用化に必要な新規有機非線形光学材料の探索・開発を行ない、以下の結果を得た。

（１）ＤＭＮＰ結晶コアファイバで実用的なＳＨ波の出力と波長を達成したものの、ＳＨ波によってＤＭＮＰ結晶が劣化するため、十分な寿命が得られなかった。しかし、ＳＨ波長と寿命の関係を調べることにより、光吸収端が430nm以下の結晶であれば、実用的な特性の素子が実現する可能性があることを示した。

（２）ＳＨＧ用およびパルス圧縮用材料の要求特性、および具体的な開発目標を明らかにし、新規材料の探索を分子レベルと結晶レベルの２つに分けて行った結果、ＳＨＧ素子、およびパルス圧縮素子用に有望な材料をそれぞれ４種ずつ得た。

次章では、得られた有望新規材料を用いて結晶コアファイバを作製する。

表5-12 結晶レベルでの材料評価結果

分子構造	結晶系	配向角(°)	d(pm/V)	$\lambda_{cut\,off}$(nm)*	mp(°C)	用　途
O_2N–(C6H4)–$NHCOCH_3$, $N(CH_3)_2$ (DAN)	単斜, $P2_1$	140	$d_{23}=50$	515(cryst) 474(sol)	163	モデル
(C6H5)–CO–(C6H4)–NH_2 (ABP)	単斜, $P2_1$	152	$d_{21}=18$	400(sol)	121	–
CH_3CO–(C6H4)–NHCO–(C6H5) (ABA)	三斜, P1	0	$d_{11}=100$	341(sol)	205	パルス圧縮
CH_3CO–(C6H4)–SCH_3 (MTAP)	単斜, Pa	0	$d_{33}=80$	350(sol)	80	パルス圧縮
NC–(C6H4)–N(CH_3)–CH_2CN (CMBN)	斜方, Fdd2	125	$d_{32}=20$	315(sol)	109	SHG
NC–(C6H4)–(N)(N)–CH_3, CH_3, CH_3 (DMCP)	単斜, Pa	115	$d_{12}=30$	390(cryst)	105	SHG
NC–(C6H4)–(N)(N)–C_2H_5 (ECPI)	斜方, $Pca2_1$	90	$d_{33}=23$	311(sol)	116	–
CH_3O_2C–(C6H4)–OH (MHB)	単斜, Cc	101	$d_{12}=20$	288(sol)	126	SHG
O_2N–(C5H3N)–NH–CH(CH_2–(C6H5))–CH_2OH (NPPA)	単斜, $P2_1$	140	$d_{21}=35$	485(cryst) 433(sol)	110	–
O_2N–(C5H3N)–OH (HNP)	斜方, $Pca2_1$	124, 100**	$d_{33}=13$	403(sol)	190	–
O_2N–(C5H3N)–OCH_3 (MNP)	斜方, Fdd2	168	$d_{33}=7$	400(sol)	108	–
(CH_3)(S)(S)(C=C)(CN)($CO_2C_2H_5$) (CEDD)	三斜, P1	0	$d_{11}=45$	415(sol)	143	パルス圧縮
	三斜, $P\bar{1}$	180	d = 0			
(C8H5N)(H)–C=C(CN)–$CO_2C_2H_5$ (CEVI)	三斜, P1	0	$d_{11}=80$	433(sol)	161	パルス圧縮
(C6H3O2)–CHO (DFA)	単斜, $P2_1$	100	$d_{21}=33$	353(sol)	126	SHG

＊cryst：結晶, sol：溶液　　＊＊ 2種類の配向角が存在する

参考文献

1) M. Okazaki, H. Fukunaga, and S. Kubodera, J. Synthetic Organic Chem. Jpn. 47, 457 (1989).

2) A.Harada, Y.Okazaki, K.Kamiyama and S.Umegaki, Appl.Phys., Lett. 59, 1535(1991).

3) K.Chikuma and S.Umegaki, J.Opt. Soc. Am. B7, 768 (1990).

4) R. Morita, N. Ogasawara, S. Umegaki, and R. Itoh, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1711 (1987).

5) J. L. Oudar and D. S. Chemla, J. Chem. Phys., 66, 2664 (1977).

6) M.Yamashita, Proc. 8th International Conference on Ultrafast Phenomena June 8-12, 1992(France).

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

8) J. Jerphagnon and S. K. Kurtz, J. Appl. Phys., 41, 1667 (1970).

9) J. Zyss and J. L. Oudar, Phys. Rev., A26, 2028 (1982).

10) J.Zyss and G. Tsoucaris, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 137, 303 (1986).

11) 梅垣真祐，近藤高志，森田隆二，小笠原長篤，伊藤良一，固体物理，24, 953 (1989).

12) S. J. Lalama and A. F. Garito, Phys. Rev., A20, 1179 (1979).

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

14) 松岡賢，北尾悌次郎，中津和三，上宮崇文，清水洋，有機非線形光学材料ミクロシンポジウム予稿集，p25 (1988年5月28日).

15) B. F. Levine and C. G. Bethea, J. Chem. Phys., 60, 3856 (1974).

16) C. G. Bethea, Appl. Opt., 14, 2435 (1975).

17) C. G. Bethea, Appl. Opt., 14, 1447 (1975).

18) D. S. Chemla and J. Zyss, ed., Nonlinear Optical Properties and Crystals, Academic Press, New York (1987), Vol. 2, p.243.

第６章　新規材料を用いた結晶コアファイバの作製

６．１　はじめに

第５章での新規材料の探索の結果、ＳＨＧ素子用、およびレーザパルス圧縮素子用として、有望な材料がそれぞれ４種得られた。本章では、これら有望新規材料を用いた結晶コアファイバについて検討する。まず、８種類の材料の内２種類は、結晶コアファイバの要件を満足し、さらに、ＳＨＧ素子として実用的な寿命が期待できる等、素子の実用化が期待できる材料であることを明らかにする。次に、キャピラリー内で適切な方位に成長しない材料を有効に利用するため、モデル材料を用いて結晶方位の制御を検討する。最後に、今後の課題について述べる。

６．２　結晶コアファイバの作製

結晶コアファイバに、求められる要件は、

・結晶コアファイバを破断したときの結晶端面が平滑であること、

・最大の非線形光学定数が利用できるようにコアの結晶が配向すること、

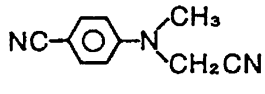
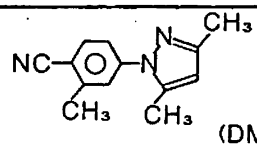
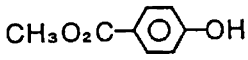
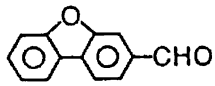
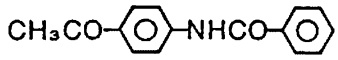
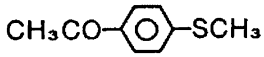
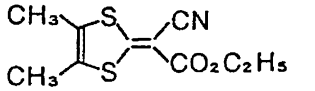
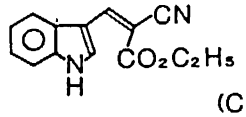
であることから、第５章で有望であることが明らかとなった８種類の新規材料が、これら要件を満たすかどうか調べた。ただし、表6-1に示すＣＦＡは、合成が困難で結晶コアファイバ作製に必要な量が得られなかったため、残りの７種類の材料について、第２章で示した融液成長法でコア径数μmの結晶コアファイバを作製した。その結果を表6-1に示す。ＡＢＡは、融点が205℃と高いため若干の熱分解が生じるものの、単結晶は成長でき、また、他の６種類の材料は、熱分解もなく、良質の単結晶が成長できた。ＣＥＤＤは、空間群がＰ１とＰ$\bar{1}$の２つの結晶が存在するが、融液からは安定形であるＰ$\bar{1}$結晶が成長した。

作製した結晶コアファイバを破断し、結晶端面を光学顕微鏡で観察したところ、ＤＭＣＰとＣＥＤＤを用いた結晶コアファイバでは、平滑な端面が得られた。しかしながら、ＭＴＡＰは、端面からの昇華が非常に速いため、端面がどのようになっているか判断できず、また、残る４種類の材料も第２章図2-13に示すＭＮＡ結晶のような端面となった。

ＤＭＣＰ結晶コアファイバとＣＥＤＤ結晶コアファイバにおけるコア結晶の方位

ーザ光を導波させることにより、それぞれ図6-1，図6-2に示す方位であることが分かった。ＤＭＣＰ結晶コアファイバでは、Ｘ軸とＹ軸がファイバ長軸に垂直となっていることからＤＭＣＰ結晶の最大の非線形光学定数d_{12}が100%利用できる。また、ＣＥＤＤ結晶コアファイバでは、Ｘ軸がファイバ長軸に対し、50°傾いていることからＣＥＤＤ結晶の最大の非線形感受率$\chi^{(3)}_{111}$が$\sin^4 50° = 34\%$利用できる。

表6-1 新規材料を用いた結晶コアファイバの評価結果

	分子構造	単結晶成長	端面	非線形光学定数
SHG	 (CMBN)	○	X	—
	 (DMCP)	○	○	○
	 (MHB)	○	X	—
	 (CFA)	? (合成難)	—	—
レーザパルス圧縮	 (ABA)	△ (熱分解)	X	—
	 (MTAP)	○	? (昇華)	—
	 (CEDD)	○ (P$\bar{1}$結晶)	○	○
	 (CEVI)	○	X	—

以上により、ＤＭＣＰとＣＥＤＤは、結晶コアファイバの要件を満足することが明らかとなったことから、次にそれぞれ用途における課題が解決できるかどうか調べた。

（１）ＤＭＣＰ

ＤＭＣＰはＳＨＧ素子用材料であることから、ＳＨＧ素子における最大の課題である寿命について、第５章のＤＭＮＰ同様に薄膜結晶を用いて評価した。図6-3は、その評価結果を示したもので、ＳＨ波代替えとして照射するレーザ光の波長が458nm以上であれば、実用化に必要な規格化ＳＨ波出力50μWを発生させるときのコア中心部での光強度300W/cm²（ＤＭＮＰ結晶コアファイバの場合とは、若干値が異なる）でも、1,000hr以上の寿命が期待できることが分かる。さらに、波長を488nmまで延ばすと、10,000hrもの寿命が期待できる。一方、ＤＭＣＰ結晶コアファイバのＳＨ波出力については、ＳＨ波長490nm付近で規格化ＳＨ波出力50μWは十分に得られる

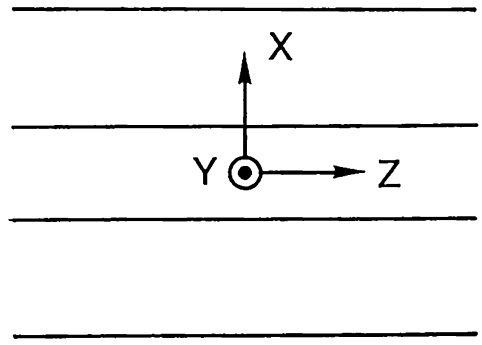


図6-1 ファイバ中でのDMCP結晶の方位

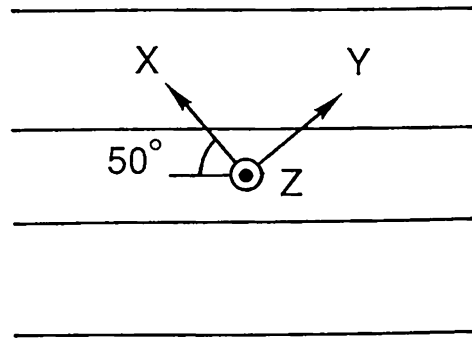


図6-2 ファイバ中でのCEDD結晶の方位

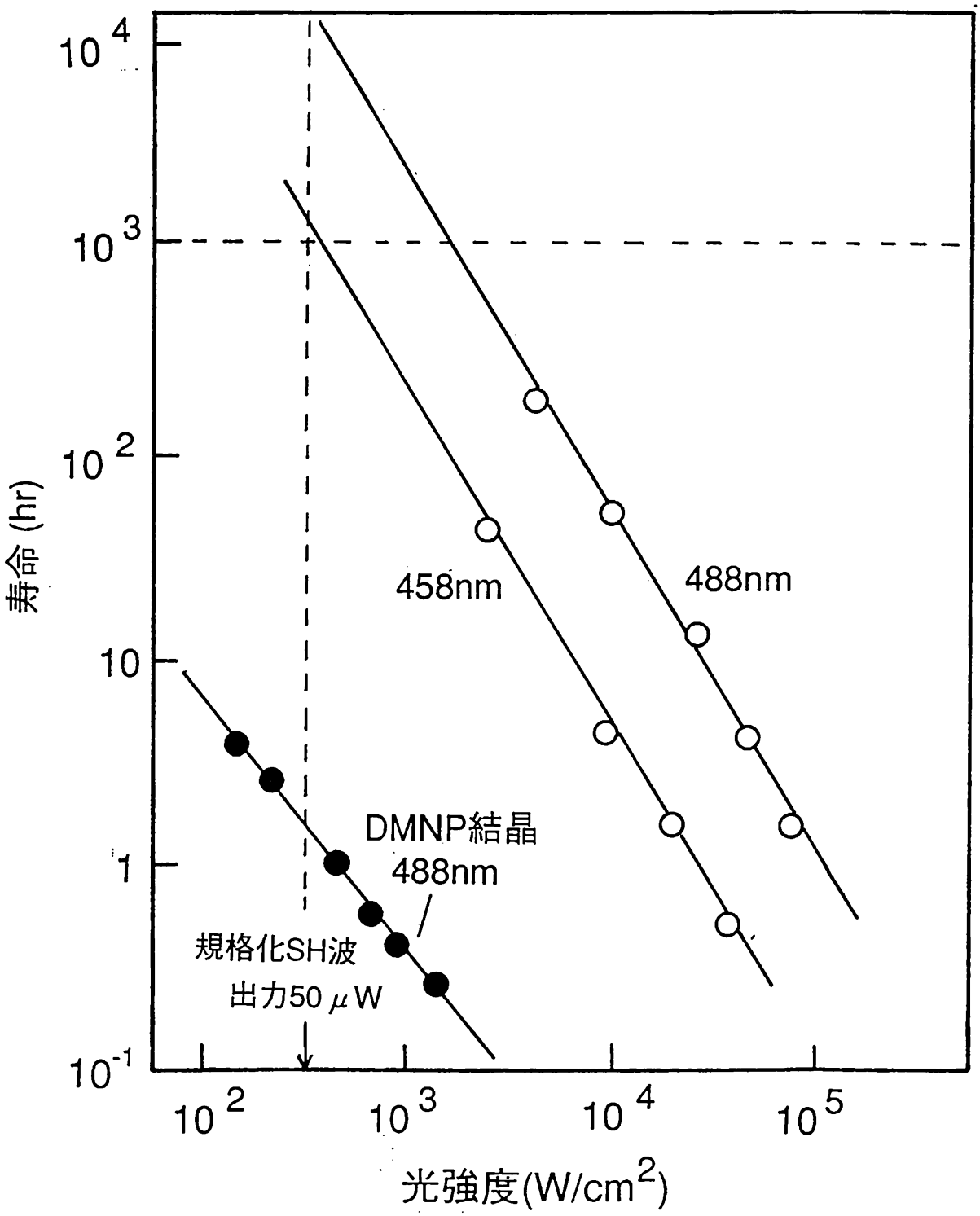


図6-3 DMCP結晶薄膜の寿命とレーザ光強度の関係
図中の数字はレーザ光の波長。

との計算結果を得ている。残念ながら、現在、ＤＭＣＰ結晶コアファイバの作製・評価に取り組んでいるところであり、～20dB/cmと大きい基本波の導波損失さえ低減すれば、ＳＨ波長500nm以下、ＳＨ波出力0.5mW以上（ファイバ10mm長）、寿命1,000hr以上という光ディスク用光源として実用可能な特性が実現するものと考えている。

（２）ＣＥＤＤ

ＣＥＤＤ結晶コアファイバでは、最大の$\chi^{(3)}$が利用できることが分かったため、レーザパルス圧縮素子における残る課題は導波損失である。そこで、コア径3.3μmのＣＥＤＤ／ＳＦ６ファイバについて導波損失を測定したところ、多モードファイバではあるものの、図6-4に示すように1.9dB/cmという非常に低い値が得られ、ＣＥＤＤがレーザパルス圧縮素子用に有望な材料であることが明らかとなった。現在、

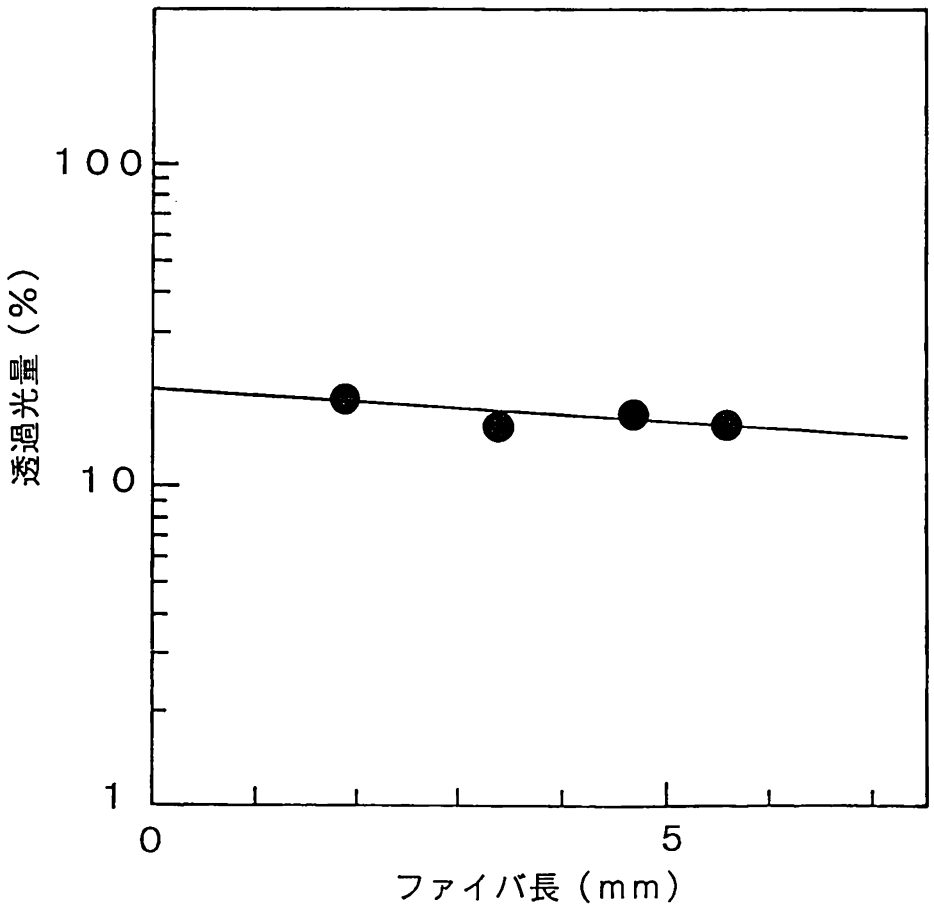


図6-4 CEDD/SF6ファイバにおけるHe-Neレーザ透過光量のファイバ長依存性

結晶コアファイバをシングルモードにすることを検討しており、シングルモード化すれば、第４章と同じ手順でレーザパルス圧縮素子としての評価を行い、より一層のレーザの低パワー化を図ることを期待している。

６．３　結晶方位の制御

検討した多くの材料で結晶コアファイバの結晶端面が平滑とならないのは、結晶コアファイバ中での結晶方位が適切でないことが原因と考えられる。もし、これら材料の結晶コアファイバ中での方位が変えられれば、ＤＭＣＰやＣＥＤＤのように本章の冒頭で述べた結晶コアファイバの２つの要件が満足できる可能性があることから、まずはモデル材料を用いて、ファイバ中での結晶方位の制御についても検討している。

６．３．１　手法の検討

ブリッジマン法で結晶成長させると、キャピラリー下部に発生した多結晶、すなわち、種結晶の中から、キャピラリー内での成長に適した方位の種結晶が選択され、そこから再現性よく、一定の方位の結晶が成長する。ところが、この結晶の方位は、キャピラリーの内径によって変化する場合がある。ＮＰＰは、内径130μmのキャピラリー内に成長させると、ファイバ長軸に対し、Ｙ軸が70°傾いて成長すると報告されているが[1)]、内径数μmのキャピラリー内では、ファイバ長軸に垂直となる。両者の違いは内径だけであることから、内径が小さくなるに従って、キャピラリーの内壁と融液との相互作用が大きくなり、結晶方位が変化するのではないかと考えられる。そこで、キャピラリー内面の化学的性質を人為的に変えれば、この相互作用が変化し、結晶方位が変えられるのではないかと考え、キャピラリー内面の化学修飾を検討することにした。

また、２次の有機非線形光学材料は、基底状態で3～5Debyeの比較的大きな双極子モーメントを持つ分子が、その双極子モーメントを打ち消さないように配列した結晶構造となっているため、その融液に電場を印加して、分子を配向しておけば、通常はキャピラリー内での成長に適さない方位の結晶も安定に成長するようになるのではないかと考えて、電場印加の効果も検討することにした。

６．３．２　化学修飾による結晶方位制御

ガラス表面は、図6-5に示すように水酸基（－ＯＨ）で覆われている。ここへシランカップリング剤と呼ばれる含塩素有機珪素化合物（ＳｉＣｌR_3）を接触させると、脱塩化水素反応が起こり、ガラス表面が有機官能基Ｒで覆われる。これにより、表面は親水性から疎水性に変化する。

実験では、シランカップリング剤にＲ＝CH_3のトリメチルクロロシラン（ＴＭＳ）を用い、この5%のヘキサン溶液にキャピラリーを３０分浸漬し、ガラスと反応させた。この後、80℃×5時間の条件でキャピラリーを真空乾燥した。モデル材料として検討するコア材料には、第２章で示したように平滑な端面が得られないＭＮＡを用いた。

図6-6にＭＮＡ結晶コアファイバ端面の写真を示す。シランカップリング剤で化学修飾していない場合には、図6-6(a)に示すように、ＭＮＡ結晶が端面から突き出しているが、化学修飾すると、図6-6(b)に示すようにＭＮＡ結晶のへき開面が現れる。また、ＭＮＡの誘電主軸については、化学修飾していないときにはＸ軸がファイバ長軸に平行であるが、化学修飾によりＸ軸はファイバ長軸に垂直に、Ｚ軸が平行になる。これにより、キャピラリー内面の化学修飾が結晶方位の制御に有効であることが分かった。

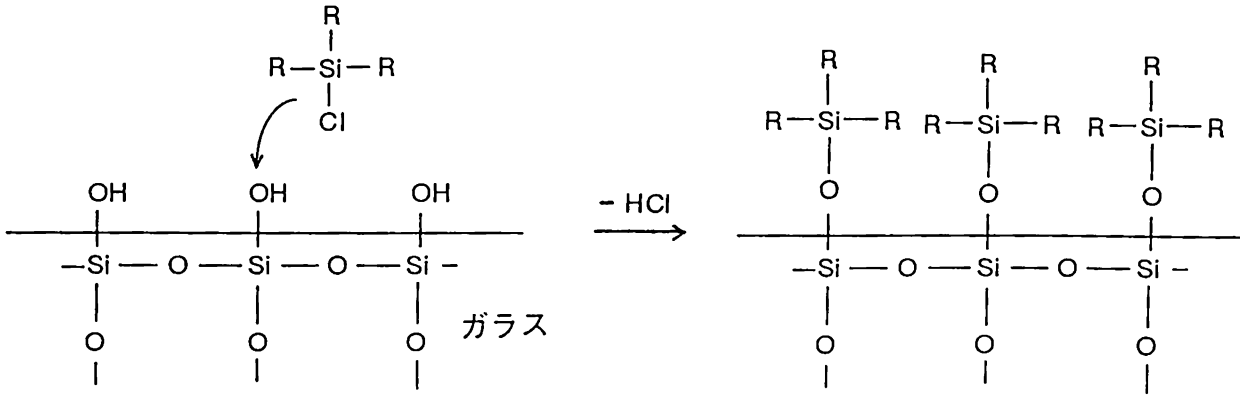
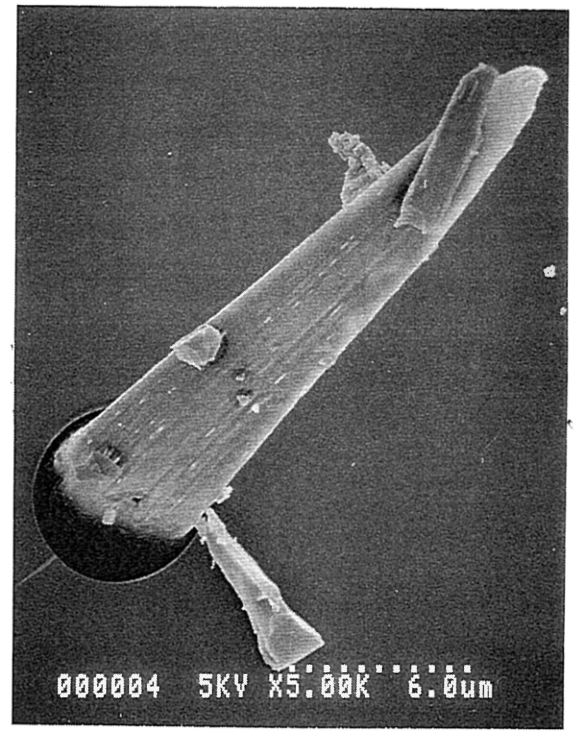
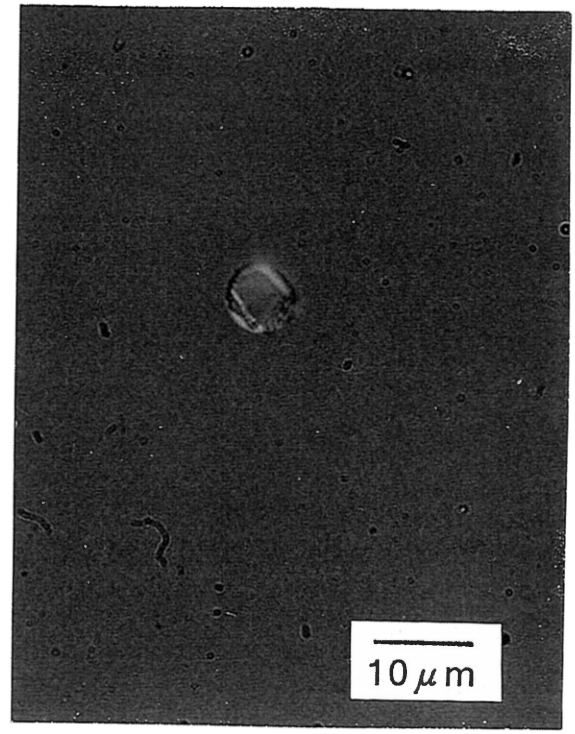


図6-5 化学修飾の概念図



(a) 化学修飾なし



(b) 化学修飾あり

図6-6 MNA結晶コアファイバの端面写真

６．３．３　電場印加による結晶方位制御

電場は、キャピラリーの融液に印加することが望ましいが、装置が大掛りとなるため、まずは、２枚のネサガラスの間に融液を挟み、そこに電場を印加して結晶化させることにより、原理的に電場が結晶方位の制御に効果があるかどうかを調べた。

実験は、ホットプレート上で融解した有機非線形光学材料をネサガラス間の20μmのギャップに吸い上げた後、電場を印加しながら冷却し、結晶化させた。まず、基底状態の双極子モーメントが5.7Debyeと比較的大きく、また、分子配向角δが60°と小さく、電場の効果が出やすいと考えられるＭＮＡを検討してみたところ、電極反応が生じ、ＭＮＡが変色した。そこで、アミノ基がメチル基でキャップされているため、ＭＮＡに比べて安定と考えられるＤＡＮの融液に電場を印加したところ、電極反応がほとんど生じなかったことから、分子配向角δが140°と大きいという欠点はあるものの、ＤＡＮを用いて方位制御を検討することにした。

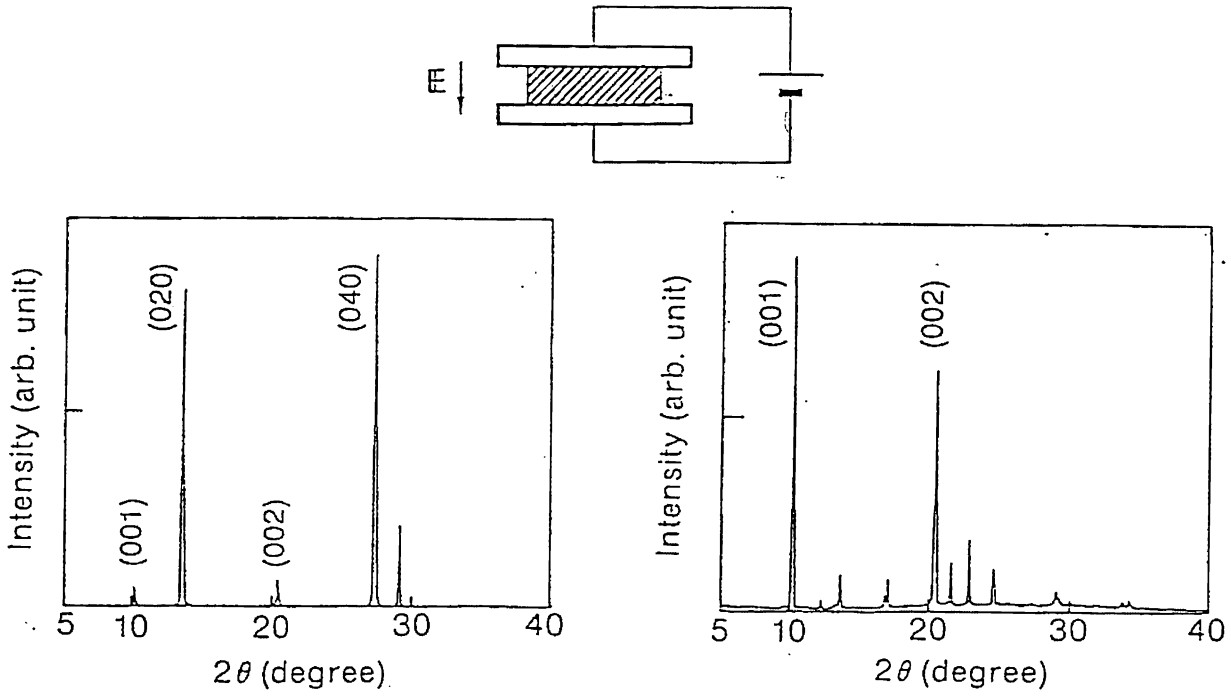
ＤＡＮ融液の結晶化後、ネサガラスをはがし、ＤＡＮ薄膜結晶の反射Ｘ線回折パターンを測定したところ、図6-7(a)の電場を印加していない場合には、基板に平行な面は(010)面であるが、(b)の10kV/cmの電場を印加した場合には、基板に平行な面は、(001)面に変化することが分かった。これら薄膜ＤＡＮ結晶の構造を調べると、図6-8に示すように、(a)の電場を印加しないときは、ＤＡＮ分子の双極子モーメントが、ほぼ基板に平行となるのに対し、(b)の電場を印加したときには、双極子モーメントがほぼ基板に垂直となる。これは、電場により、融液内の分子の一部が基板に対して垂直に配向するためではないかと考えられる。

このような電場による結晶方位の変化は、最近、ＭＮＡ結晶コアファイバでも起こることが見いだされている[2)]。このときの方位は、ＭＮＡのＹ軸がファイバ長軸に平行となっており、化学修飾で得られたものとは異なるが、電場が、結晶方位制御の有力な手段の一つであることを示すものと考えられる。

６．４　まとめと今後の課題

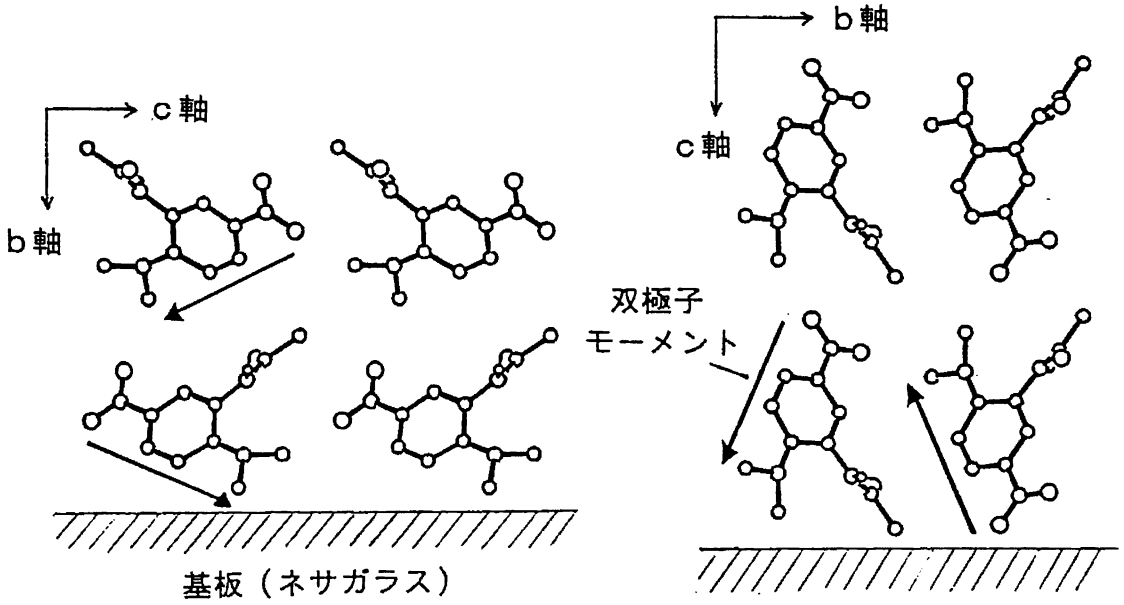
本章では新規材料を用いた結晶コアファイバとそこで課題となったファイバ中での結晶方位の制御について検討し、以下の結果を得た。

（１）　第５章での検討で有望となった８種類の新規材料のうち、ＤＭＣＰとＣＥ



(a) E=0kV/cm　　(b) E=10kV/cm

図6-7 薄膜DAN結晶のX線回折パターン



(a) E=0kV/cm　　(b) E=10kV/cm

図6-8 薄膜DAN結晶の構造

ＤＤがそれぞれＳＨＧ素子，レーザパルス圧縮素子に有望な材料であり、実用レベルの素子が得られる可能性が高いことが分かった。

（２）　結晶コアファイバ内で適切な方位に成長しなかった材料を有効に利用するため、結晶方位の制御技術についてモデル材料を用いて検討し、シランカップリング剤によるキャピラリー内面の化学修飾と電場印加が有効そうとの可能性をを見出した。

今後の課題は、

（１）　ＤＭＣＰおよびＣＥＤＤ結晶コアファイバの開発を加速推進すること、

（２）　残り５種の新規材料の結晶方位を制御し、ＳＨＧ素子、ならびにレーザパルス圧縮素子に適用すること

の２つである。今後、これら課題を解決することにより、有機系非線形光学素子が実用化できると考えている。

参考文献

1) J. Zyss, J. F. Nicoud, and M. Coquillay, J. Chem. Phys. 81, 4160 (1984).
2) S. Inuzuka, O. Sugihara and N. Okamoto, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sec. B:Nonlinear Optics. 3, 239 (1992).

第７章　結論

本論文は、有機結晶コアファイバの作製とその非線形光学効果に関する研究であり、有機系素子が実用的な非線形光学素子となり得ることを実証することを目的としている。本研究の成果を総括して、以下に示す。

（１）有機素子の作製技術確立を目的に、モデル材料ＤＡＮを用いて結晶コアファイバの作製について検討した。まず、シングルモード伝搬を達成するために必要な高屈折率ガラスのキャピラリーの作製技術を確立した。また、ＤＡＮ結晶コアファイバでは、端面にＤＡＮ結晶の平滑な面が現れることから、レーザ光を高い効率で結合できること、ＳＨＧ、およびレーザパルス圧縮のいずれの素子用途についても、それぞれの場合の最大の非線形光学定数d_{23}と$\chi^{(3)}{}_{333}$が利用できることを明らかにした。これらにより、ＤＡＮ結晶コアファイバが有機系素子で高い非線形性を実現できることを実証するためのモデル素子に使用可能であることを示した。

（２）ＤＡＮ結晶コアファイバをチェレンコフ放射方式のＳＨＧ素子に適用し、Ｎｄ：ＹＡＧレーザ光(波長1.064μm)を結晶コアに４０ｍＷ導波することにより、７１μＷ（ファイバ長４．７ｍｍ）という高いＳＨ波出力を得るとともに、アクシコンレンズを用いた集光光学系を組むことにより、ＳＨ波を回折限界まで集光した。これらにより、有機結晶コアファイバが、高出力で、かつ、回折限界まで集光可能なＳＨＧ素子となり得、光ディスク用の小型短波長光源の実現に可能性のあることを明らかにした。

（３）ＤＡＮ結晶ファイバをＣＰＭレーザのパルス圧縮素子に適用し、ＤＡＮ結晶の　$\chi^{(3)}$が、石英の21,000倍である0.9×10^{-10}esuであることを示すとともに、ＣＰＭレーザの非増幅パルスの圧縮としては、世界最短の39fs→22fsのパルス圧縮を実現した。これにより、$\chi^{(3)}$の大きい有機結晶コアファイバを用いれば、低パワーのレーザ光の直接パルス圧縮が可能となることを示した。

（４）有機結晶コアファイバを用いた光ディスクの青色光源用ＳＨＧ素子の実用化

に必要な新規有機非線形光学材料を探索するため、まず、光吸収端が450nmと短波長にあるＤＭＮＰを用いてＳＨ波の高出力化を検討し、実用的な出力1.1mW/40mW導波を達成した。しかしながら、ＤＭＮＰ結晶は、自ら発生するＳＨ波の吸収による光反応劣化を起こし、素子として十分な寿命が得られず、素子の実用化には、さらに光吸収端が短波長側にある材料の開発が必要であることを明らかにした。これらの検討により、ＳＨＧ素子用材料、およびレーザパルス圧縮素子用材料の開発目標を明らかにし、新規材料の探索を分子レベルと結晶レベルの２つに分けて行った。その結果、ＳＨＧおよびパルス圧縮用に有望な材料をそれぞれ４種ずつ得た。

（５）上記有望新規材料８種のうち、７種類について結晶コアファイバを作製し、評価したところ、ＳＨＧ用のＤＭＣＰとパルス圧縮用のＣＥＤＤは、それぞれ結晶コアファイバの要件を満足するばかりか、実用的な寿命も期待できる等、実用レベルの素子が得られる可能性の高い材料であることが分かった。また、結晶コアファイバ内で適切な方位に成長しない材料を有効に利用するため、コアとなる結晶の方位の制御技術についてモデル材料を用いて検討し、シランカップリング剤によるキャピラリー内面の化学修飾と、電場印加が有効であることを見出した。

以上、有機系素子が実用的な素子となり得ることを実証することを目的に、モデル材料ＤＡＮを用いた結晶コアファイバについて、種々検討し、作製技術の確立、問題点の抽出、その対策・向上を図った。次いで実際に、ＳＨＧ素子、超短パルス発生素子に適用してみることにより、有機結晶コアファイバが高い非線形光学特性を発現し得ること、したがってまた、実用的なものになり得ることを示した。さらに、それらを実用化するために必要な新規材料の必要特性を明らかにし、実用化の可能性の高いいくつかの新規材料を得た。

今後、本研究を通じて有望であることが明らかとなった新規有機非線形光学材料を用いた結晶コアファイバの開発に注力することにより、無機系素子に比べて高い性能の非線形光学素子が実用化でき、光技術の進歩に少なからず貢献できると考えている。

謝辞

本論文を完遂するにあたり終始御親切な御指導、御激励、御鞭撻を賜りました大阪大学基礎工学部電気工学科　山本錠彦教授に謹んで感謝の意を表します。本論文をまとめるにあたり、御親切な御指導と御討論を賜りました大阪大学基礎工学部電気工学科　小林哲郎教授、奥山雅則教授、芳賀宏助教授、大阪大学基礎工学部合成化学科　岡田正教授に心から感謝の意を表します。また、終始御親切な御指導、御激励頂きました大阪大学基礎工学部　電気工学科　浜川圭弘教授，小林猛教授，蒲生健次教授に心から感謝の意を表します。さらに、学生時代から今日に至るまで御指導、御鞭撻を頂きました大阪大学　又賀昇名誉教授、大阪大学工学部応用物理学科増原宏教授に深く感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり、終始御親切な御指導、御討論頂きました慶応大学工学部電気工学科　梅垣真祐教授、北海道大学工学部数物系　山下幹雄教授　森田隆二講師、電気通信大学電子物性工学科　野上隆教授、関西学院大学理学部化学科　中津和三教授、大阪府立大学工学部応用化学教室　松岡賢助教授、東京大学工学部物理工学科　伊藤良一教授、近藤高志助手、神戸大学工学部工業化学科　上田裕清講師、パイオニア㈱総合研究所　當麻照夫部長、竹間清文氏、岡本総太氏、大阪工業研究所　清水洋博士に心から感謝の意を表します。

本研究の遂行と発表の機会を与えていただき、終始御懇切な御指導を賜りました住友電気工業（株）大阪研究所所長　松原宏長博士、柴田豊技師長、同新化学研究部　山本昭之部長、同バイオメディカル研究部　山之内昭介部長、同金属無機材料研究部　澤田和夫部長に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行および本論文をまとめるにあたり、終始御激励、御指導、御討論および御協力いただいた住友電気工業（株）電力技術システム研究所　安田則彦主幹、同情報通信システム事業部　丹羽真一郎課長、同大阪研究所　田中豪太郎主任研究員、西村昭主任研究員、溝口晃氏、上西直太氏、大垣安二氏、服部康弘氏、久畑満氏に心から感謝致します。

常に御助言、御配慮をいただいた住友電気工業（株）大阪研究所の皆様に心から感謝致します。

本研究は、以上に書ききれなかった方々を含め多くの方々の御協力、御援助、御鞭撻のもとに完遂したものであり、ここに深く感謝の意を表します。

発表論文リスト

1) Takafumi UEMIYA, Naota UENISHI, Yo SHIMIZU, Sota OKAMOTO, Kiyofumi CHIKUMA, Teruo TOHMA, and Shinsuke UMEGAKI, "Crystal Cored Fiber Using Organic Material and Focusing Properties of Generated Second-Harmonic Wave," in Nonlinear Optical Properties of Materials, H. Schossberg and R. Wick, eds., Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng., **1148**, 207 (1989).

2) Takafumi UEMIYA, Naota UENISHI, Sota OKAMOTO, Kiyofumi CHIKUMA, K. Kumata, T. Kondo, R. Itoh and Shinsuke Umegaki, "Frequency Doubling of Nd:YAG Laser using Crystal-Cored Fiber with Organic 4-(N,N-Dimethylamino)-3-acetamidonitrobenzene," Appl. Opt., **31**, 7581 (1992).

3) Mikio YAMASHITA, Kenji TORIZUKA, and Takafumi UEMIYA, "Femtosecond-response, Highly Third-Order Nonlinear 4-(N,N-dimethylamino)-3-acetamidonitrobenzene Crystal Cored Fiber," Appl. Phys. Lett., **57**, 1301 (1990).

4) Mikio YAMASHITA, Kenji TORIZUKA, Takafumi UEMIYA, "Observation of Induced Phase Modulation of Femtosecond Pulses in Glass and Organic Fibers," in Ultrafast Phenomena VII, C. B. Harris, E. P Ippen, G. A. Mourou and A. H. Zewail eds., Springer Sereis in Chemical Physics, **53**, 193 (1990).

5) Mikio YAMASHITA, Kenji TORIZUKA, Takafumi UEMIYA, and Junichi SHIMADA, "Compression of Nonamplified Femtosecond Pulses Using Nonlinear Organic Fibers," Appl. Phys Lett., **58**, 2727 (1991).

6) Takafumi UEMIYA, Naota UENISHI and Shinsuke UMEGAKI, "Modified Method of Electric-Field Induced Second-Harmonic Generation," J. Appl. Phys., **73**, 12 (1993).

7) Takafumi UEMIYA, Naota UENISHI, Yo SHIMIZU, T. YONEYAMA and Kazumi NAKATSU, "Crystal Growth and Characterization of N-(5-Nitro-2-pyridyl)-(s)-phenyl-alaninol:a New Organic Material for Nonlinear Optics,"Mol. Cryst. Liq. Cryst., **182A**, 51 (1990).

8) 上西直太、上宮崇文、山本昭之、”有機非線形光学材料の単結晶成長” 光学、**19**, 29 (1990).

9) Takashi NOGAMI, H. NAKANO, Yasuhiko SHIROTA, Sinsuke UMEGAKI, Yo SHIMIZU, Takafumi UEMIYA and Norihiko YASUDA, "Optical Second-Harmonic Generation from a Series of [Cyano(alkyloxycarbonyl)-methylene]-2-ylidene-1,3-ditiole," in Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors, T. Kobayashi ed., Springer Proceedings in Physics, **36**, 232 (1989).

10) Yo SHIMIZU, Takafumi UEMIYA, Naoki YOSHIE, Hiroshi YOSHIOKA, Kazumi NAKATU, Takashi NOGAMI and Yasuhiko SHIROTA, "Crystal Structures of a New Organic Second-Order Nonlinear Optical Material [Cyano(ethoxy-carbonyl)methylene]-2-ylidene-4,5-dimethyl-1,3-dithiole," in Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors, T. Kobayashi ed., Springer Proceedings in Physics, **36**, 210 (1989).

11) Takashi NOGAMI, Hideyuki NAKANO, Yasuhiko SHIROTA, Shinsuke Umegaki, Yo SHIMIZU, Takafumi UEMIYA and Naota UENISHI, "Optical Second-Harmonic Generation from a Series of [Cyano(alkyloxycarbonyl)methylene]-2-ylidene-1,3-dithiole," Chem. Phys. Lett., **155**, 338 (1989).

12) Kazumi NAKATSU, Naoki YOSHIE, Hiroshi YOSHIOKA, Takashi NOGAMI, Yasuhiko SHIROTA, Yo SHIMIZU, Takafumi UEMIYA and Norihiko YASUDA, "Polymorphism and the Molecular and Crystal Structures of a Second-Order Nonlinear Optical Compound Containing a 1,3-Ditiole Ring," Mol. Cryst. Liq. Cryst., **182A**, 59 (1990).

13) Takafumi UEMIYA, Yo SHIMIZU, Naota UENISHI, Masaru MATSUOKA, Mitsukazu TAKAO, Teijiro KITAO, Takashi FUJIWARA and Kazumi NAKATSU, "Second-Harmonic Generation of Indole Derivatives," in Chemistry of Functional Dyes, Z. Yoshida and T. Kitao eds., Proc. First International Symposium on Functional Dyes(Mita Press) (1989) Osaka.

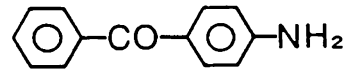
14) Yasukiyo UEDA, Toshiaki KURIAMA, Yasuhiro HATTORI, Naota UENISHI, Takafumi UEMIYA and Michio ASHIDA, "Structure and Nonlinear Optical

Properties of 4-(N,N-Dimethylamino)-3-acetamidonitrobenzene Films Prepared By Vapor-Deposition," Thin Solid Film 227, 181 (1993).

15) Hiroshi MASUHARA, Hiroshi MIYASAKA, Akiya KAREN, Taka UEMIYA, Noboru MATAGA, Musubu KOISHI, Akira TAKESHIMA, and Yutaka TSUCHIYA, "Temporal Characteristics of Picosecond Continuum as Revealed by a Two-Dimensional Analysis of Streak Images," Opt. Commun. 44, 426 (1983).

＜付録＞　新規材料の結晶データ

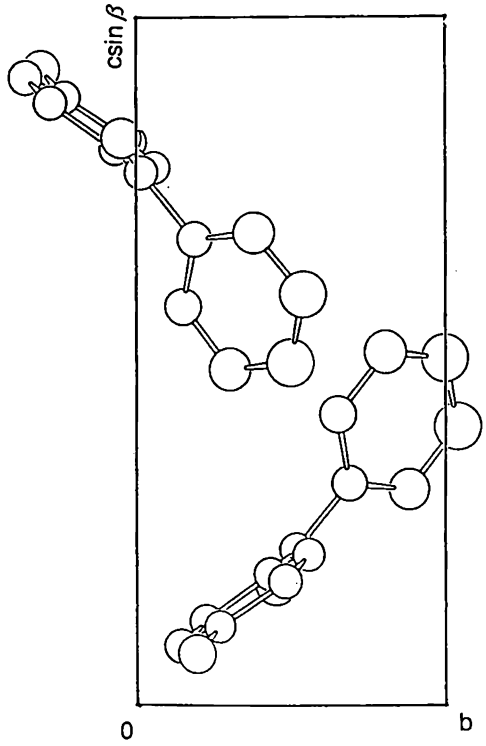
4`-Aminobenzophenone (ABP)



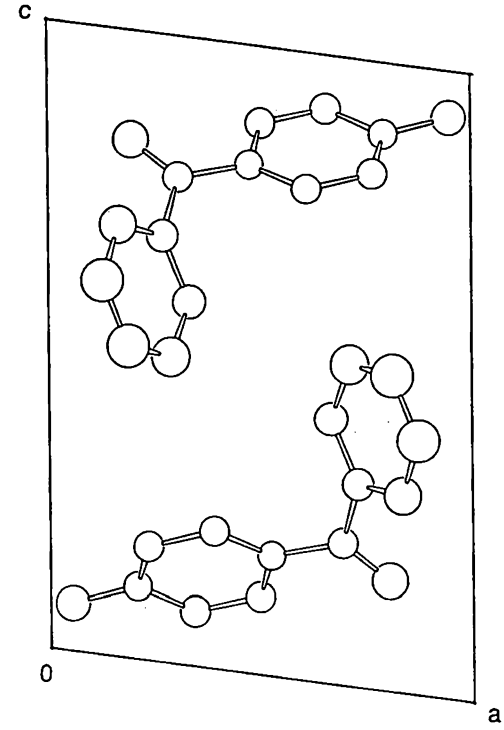
結晶データ

晶系	単斜
空間群	$P2_1$
格子定数	
a/Å	8.306
b/Å	5.466
c/Å	12.049
β/°	97.85
V/Å^3	541.91
Z	2
Dx/g・cm^{-3}	1.209
R値	0.043

結晶構造（単位格子中の分子数Ｚのみ示している）

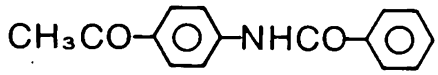


a軸投影図



b軸投影図

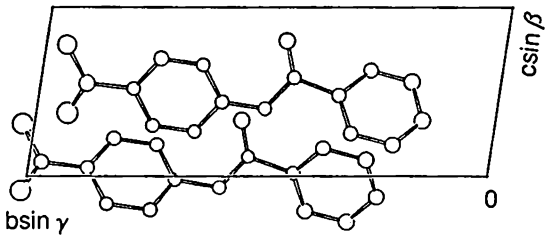
4`-Acetylbenzanilide (ABA)



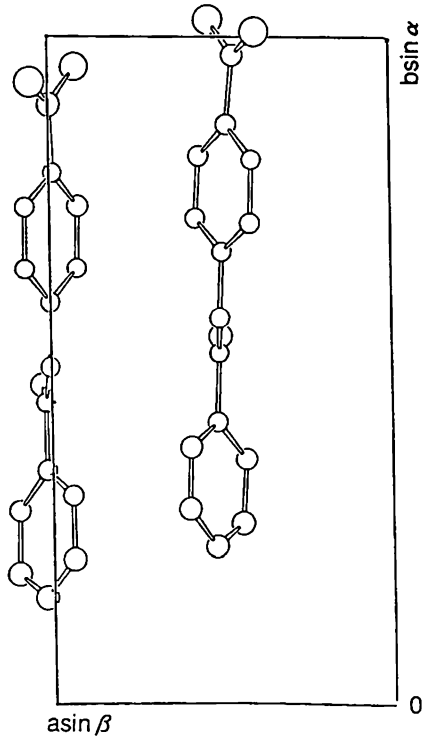
結晶データ

晶系	三斜
空間群	P1
格子定数	
a/Å	7.531
b/Å	14.724
c/Å	5.418
α/°	98.65
β/°	89.99
γ/°	88.55
V/Å^3	593.77
Z	1
Dx/g・cm^{-3}	1.338
R値	0.099

結晶構造

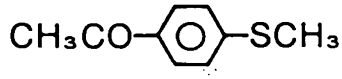


a軸投影図



c軸投影図

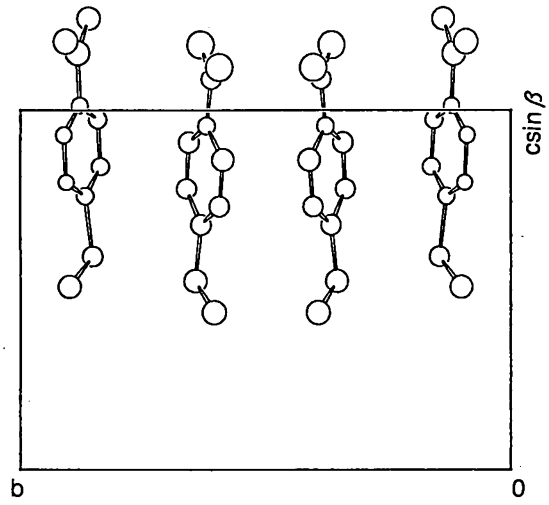
4-Methylthioacetophenone (MTAP)



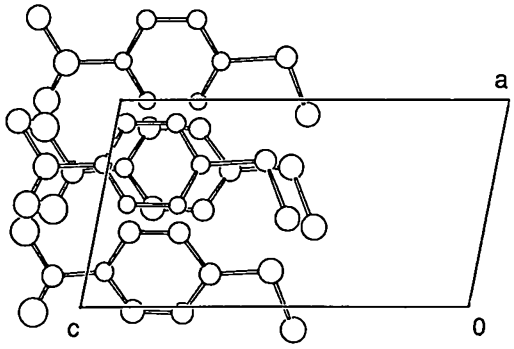
結晶データ

晶系	単斜
空間群	Pa
格子定数	
a/Å	5.723
b/Å	14.493
c/Å	10.665
β/°	101.13
V/Å^3	867.95
Z	4
Dx/g・cm^{-3}	1.272
R値	0.055

結晶構造

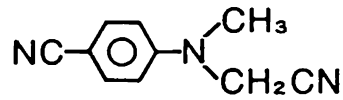


a軸投影図



b軸投影図

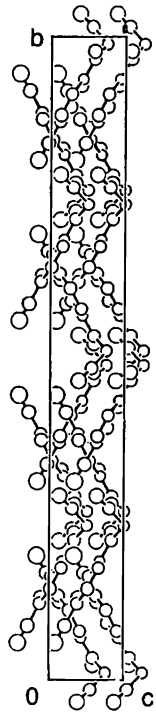
4-(N-Cyanomethyl-N-methyl)aminobenzonitrile (CMBN)



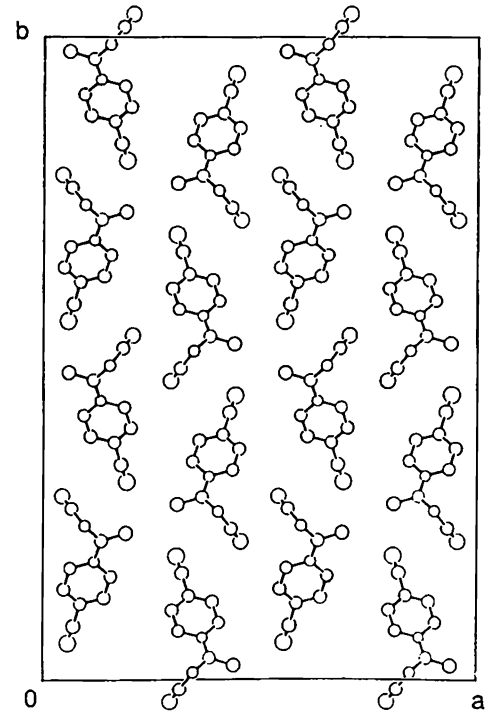
結晶データ

晶系	斜方
空間群	Fdd2
格子定数	
a/Å	24.532
b/Å	35.756
c/Å	4.231
V/Å^3	3711.29
Z	16
Dx/g・cm^{-3}	1.225
R値	0.057

結晶構造

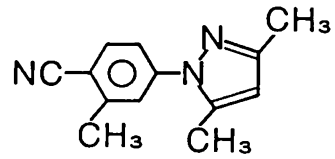


a軸投影図



c軸投影図

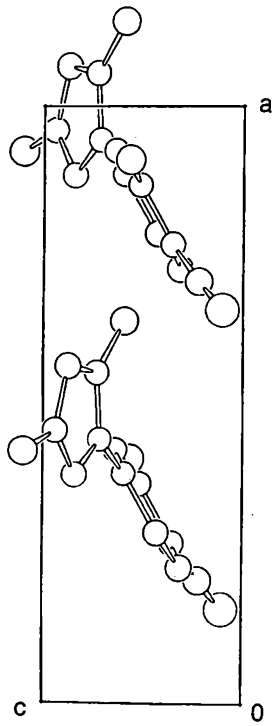
3,5-Dimethyl-1-(3-methyl-4-cyano)pyrazole (DMCP)



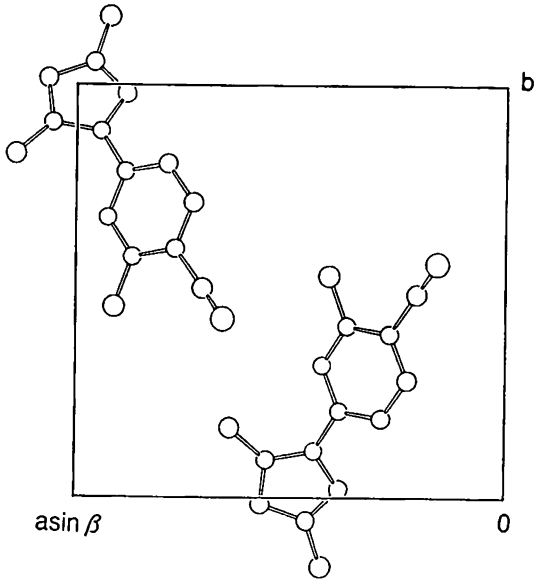
結晶データ

晶系	単斜
空間群	Pa
格子定数	
a/Å	12.137
b/Å	11.506
c/Å	4.094
β/°	90.30
V/Å^3	571.71
Z	2
Dx/g・cm^{-3}	1.227
R値	0.040

結晶構造

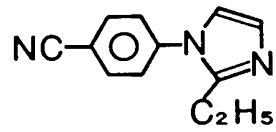


b軸投影図



c軸投影図

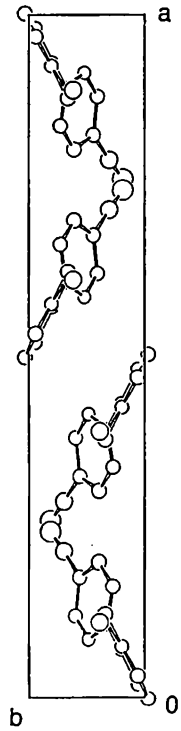
2-Ethyl-1-(4-cyanophenyl)imidazole (ECPI)



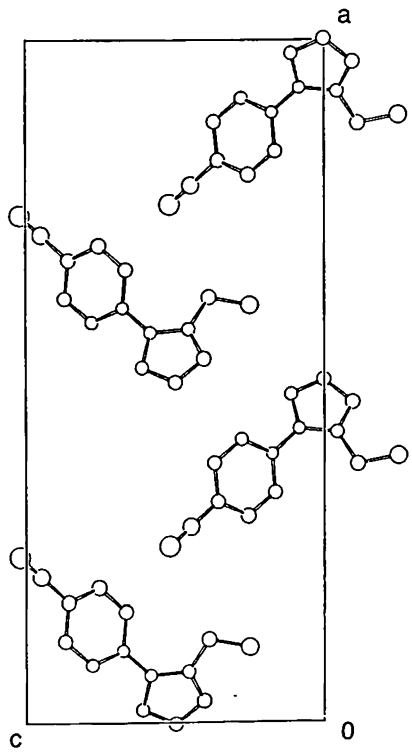
結晶データ

晶系	斜方
空間群	$Pca2_1$
格子定数	
a/Å	24.197
b/Å	4.146
c/Å	10.717
V/Å^3	1075.1
Z	4
Dx/g・cm^{-3}	1.219
R値	0.036

結晶構造

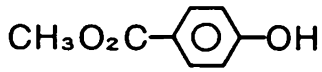


c軸投影図



b軸投影図

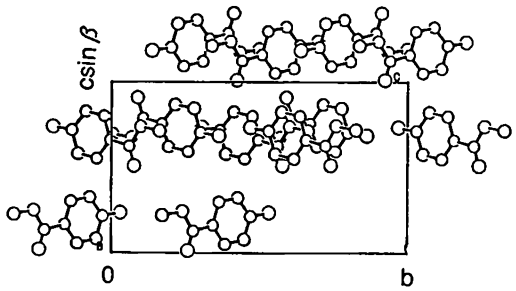
Methyl-4-hydroxybenzoate (MHB)



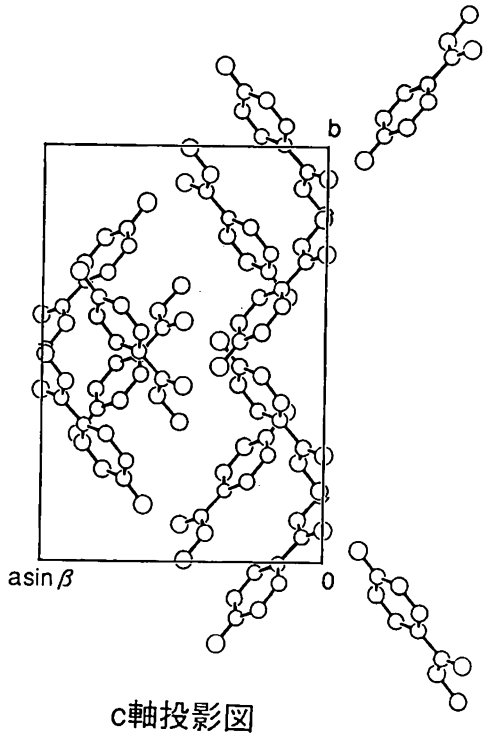
結晶データ

晶系	単斜
空間群	Cc
格子定数	
a/Å	13.602
b/Å	16.939
c/Å	11.026
β/°	120.14
V/Å^3	2196.97
Z	12
Dx/g・cm^{-3}	1.380
R値	0.049

結晶構造

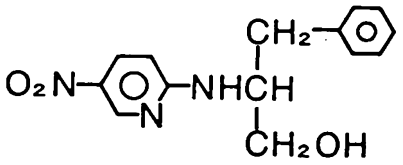


a軸投影図



c軸投影図

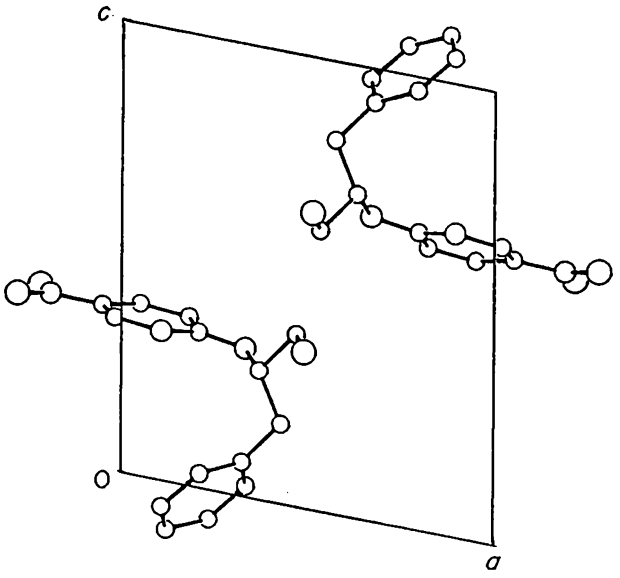
N-(5-Nitro-2-pyridyl)-(s)-phenylalaninol (NPPA)



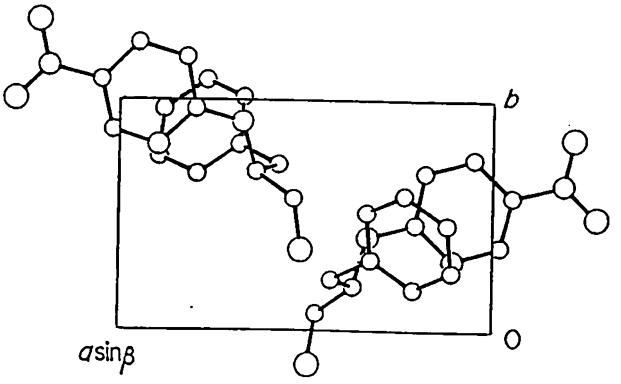
結晶データ

晶系	単斜
空間群	$P2_1$
格子定数	
a/Å	9.937
b/Å	6.017
c/Å	11.766
β/°	100.56
V/Å^3	691.6
Z	2
Dx/g・cm^{-3}	1.312
R値	0.056

結晶構造

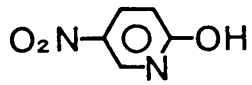


b軸投影図



c軸投影図

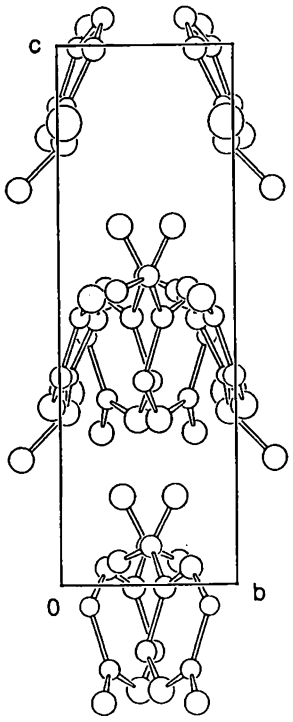
2-Hydroxy-5-nitropyridine (HNP)



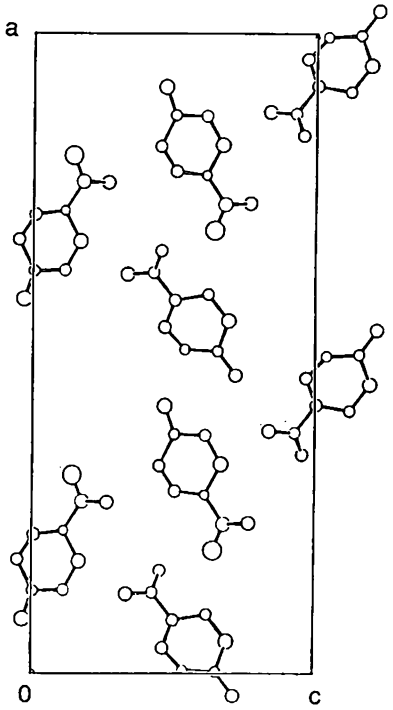
結晶データ

晶系	斜方
空間群	Pca2₁
格子定数	
a/Å	25.900
b/Å	3.838
c/Å	11.635
V/Å^3	1156.57
Z	8
Dx/g・cm^{-3}	1.609
R値	0.105

結晶構造

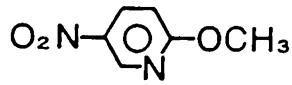


a軸投影図



b軸投影図

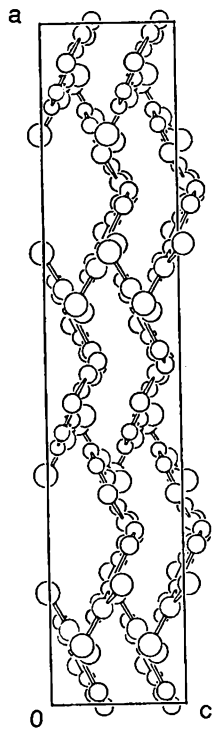
2-Methyl-5-nitropyridine (MNP)



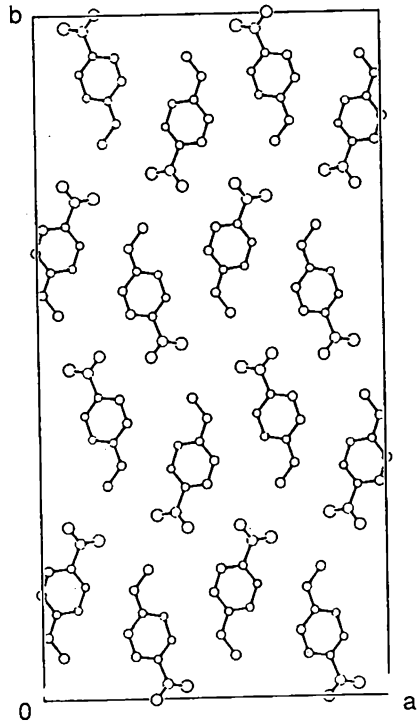
結晶データ

晶系	斜方
空間群	Fdd2
格子定数	
a/Å	19.223
b/Å	37.474
c/Å	3.843
V/Å^3	2768.35
Z	16
Dx/g・cm^{-3}	1.479
R値	0.070

結晶構造

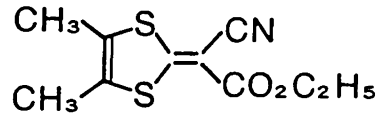


b軸投影図



c軸投影図

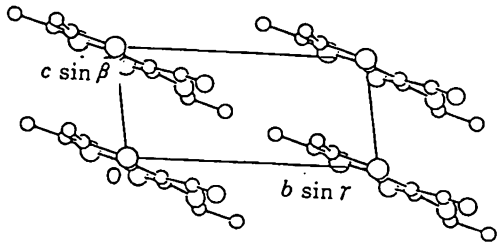
[Cyano(ethoxycarbonyl)methylene]-4, 5-dimethyl-2-ylidene-1, 3-dithiol (CEDD)



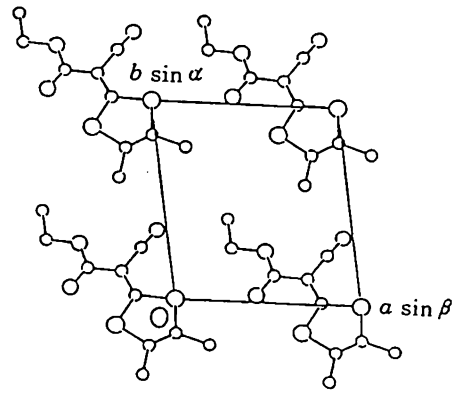
結晶データ

晶系	三斜
空間群	P1
格子定数	
a/Å	8.043
b/Å	9.018
c/Å	4.088
α/°	97.81
β/°	93.71
γ/°	98.13
V/Å^3	289.7
Z	1
Dx/g・cm^{-3}	1.383
R値	0.099

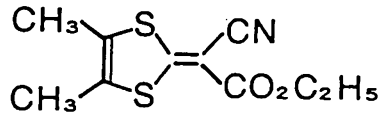
結晶構造



a軸投影図



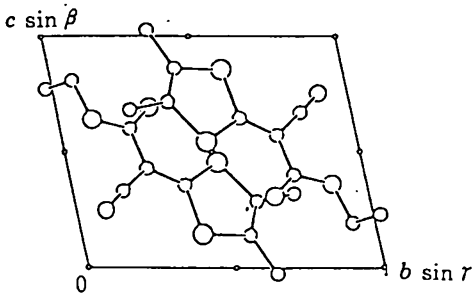
c軸投影図



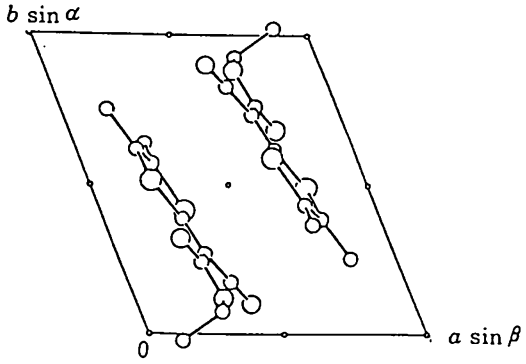
結晶データ

晶系	三斜
空間群	$P\bar{1}$
格子定数	
a/Å	8.711
b/Å	9.748
c/Å	7.800
α/°	95.50
β/°	107.67
γ/°	109.14
V/Å^3	582.0
Z	2
Dx/g・cm^{-3}	1.377
R値	0.044

結晶構造

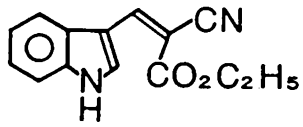


a軸投影図



c軸投影図

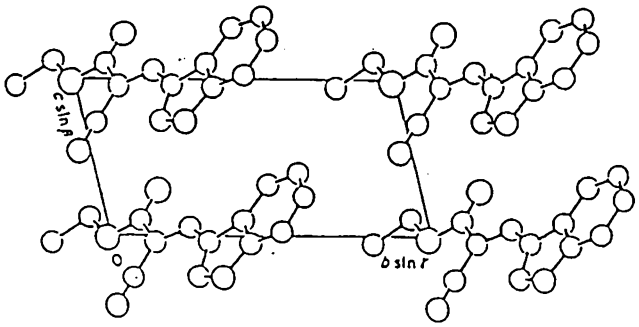
3-(2`-Cyano-2`-ethoxycarbonyl)vinylindole (CEVI)



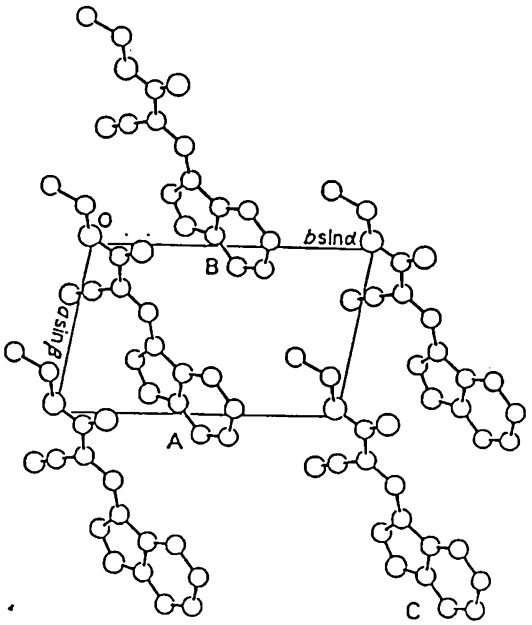
結晶データ

晶系	三斜
空間群	P1
格子定数	
a/Å	6.260
b/Å	10.342
c/Å	5.088
α/°	101.92
β/°	98.41
γ/°	99.03
V/Å^3	312.8
Zc	1
Dx/g・cm^{-3}	1.275

結晶構造

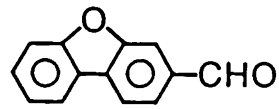


a軸投影図

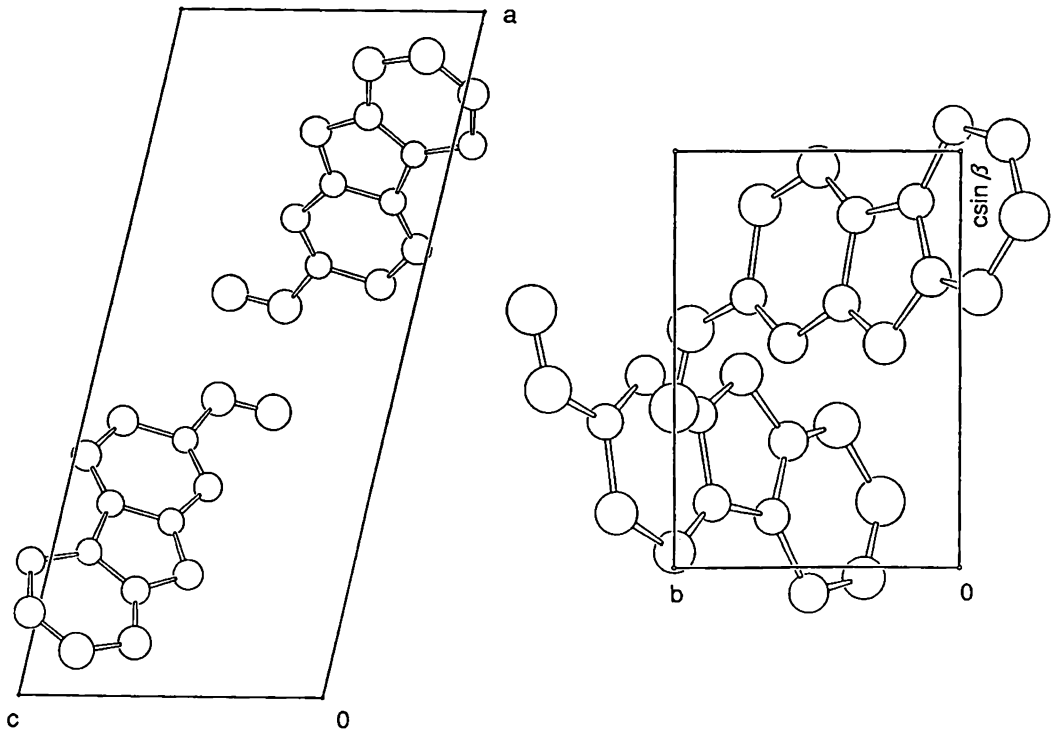


c軸投影図

2-Dibenzofuranecarbaldehyde (DFA)



結晶データ

晶系	単斜
空間群	$P2_1$
格子定数	
a/Å	15.403
b/Å	4.560
c/Å	6.736
β/°	102.78
V/Å^3	464.40
Zc	2
Dx/g・cm^{-3}	1.412
R値	0.130

結晶構造