

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パ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パの作製技術を確立 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。 <u>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</u> 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パ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、結晶コアファイパを選択し、その開発課題を明確にする。次に、 結晶コアファイパ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 コアファイパが、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結晶コアファイパ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、キャビラリー(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。

#### <u>第4章 DAN結晶コアファイバによるレーザパルス圧縮</u>

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<sup>-11</sup>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パ 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、キャビ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S H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ビラ 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	ļ	字論	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ī	献	9

第2章 4-(N, N-ジメチルアミノ)-3-アセタミド-

Ξ	<u>ነ</u> ከ	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 D A N の性質	13
	2.	4	キャピラリーの作製	. 1 8
	2.	5	DAN結晶の成長	25
	2.	6	DAN結晶コアファイパの評価	25
	2.	7	まとめ	30
	参考	文献		31

第	3章	•	DAN結晶コアファイパの第2高調波発生	33
	з.	1	はじめに	33
	з.	2	第2高調波発生の原理	33
	з.	3	結晶コアファイバの設計	35
	з.	4	損失と第2高調波出力の評価	37
	з.	5	第2高調波の集光特性	4 0
	з.	6	まとめ	4 5
	参考	文i	献	4 5

第	4章		D	Al	N 紀	Ë	ヨコ	ア	フ	アイ	)	1	を月	刊し	1	とレ	·	ザノ	イル	レス	、圧	縮			4	7	
	4.	1		はし	じめ	りに	-																		4	7	
	4.	2		パノ	レス	K E	E縮	の	原	理															4	7	
	4.	3		D 4	A N	「新	吉晶	i の	χ	(3)	Ø.	り	評値	囲											4	8	
	4.	4		CI	ΡM	11	/	ザ	の	非増	Ņ	畐	パノ	ルフ	Z 0	の圧	縮								5	0	
	4.	5		まる	とみ	5																			5	8	
	参考	文	献																						5	9	
第	5章		新	規材	才料	10	り探	索																	6	0	
	5.	1		はし	じめ	5 6	-																		6	0	
	5.	2		S 1	H G	łŻ	<b></b> 長子	の	高	出力	1	Ł	とヲ	寿奇	<b>ር</b>	の評	価								6	0	
	5.	З	į	新規	見材	扌米	斗の	必	要	特性	-														6	6	
	5.	4		材制	et o	)找	<b>窄</b> 索	方	針																7	1	
	5.	5		分子	子レ	, ,	ベル	の	探	索															7	2	
	5.	6	i	結晶	晶 レ	/ ^	ベル	の	探	索															7	8	
	5.	7		まる	とみ	5																			8	1	
	参考	文	献																						8	3	
第	6章		新	規材	才彩	すそ	を用	い	た	結晶		ב	アこ	ファ	P -	イバ	の1	作事	製						8	4	
	6.	1		は	じめ	5 1	-																		8	4	
	6.	2		結晶	記二	כו	アフ	ア	イ	バの	) {	乍	製る	と評	平伯	襾									8	4	
	6.	3		結晶	晶方	了位	立の	)制	御																8	9	
	6.	4		まる	とは	52	と今	·後	Ø	課題	1														9	2	
	参考	文	献																						9	4	
第	7章		結	論																					9	5	
	<b>*</b> ±																								~	_	
謝	辞	<b>+</b> •	.,		•																				9	·7	
発 ,.	表文	献∽	リー	ス 	ト 					ь														-	9	8	
付	銢	新	覌	材	64 O	リ糸	무 탵	テ		タ														1	0	T	

#### 1.<u>1</u>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、光ファイパ等の各種光素子が 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<sub>1</sub>は光電場ベクトルの各成分E<sub>1</sub>で展開して次式のように表される。

 $\mathbf{P}_{I} = \varepsilon_{0} \left( \Sigma \chi_{IJ}^{(1)} \mathbf{E}_{J} + \Sigma \Sigma \chi_{IJK}^{(2)} \mathbf{E}_{J} \mathbf{E}_{K} + \Sigma \Sigma \Sigma \chi_{IJKL}^{(3)} \mathbf{E}_{J} \mathbf{E}_{K} \mathbf{E}_{L} + \cdots \right)$  (1-1)

ここで $\varepsilon$ o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),  $\chi_{IJ}$ <sup>(1)</sup>,  $\chi_{IJK}$ <sup>(2)</sup>,  $\chi_{IJKL}$ <sup>(3)</sup>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<sub>I</sub>, E<sub>I,J,K</sub>は空間**r**と時間tに依存する量P<sub>I</sub>(**r**,t)、 E<sub>I,J,K</sub>(**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、

$$P_{I}(\omega_{d}) = \varepsilon_{0} \left[ \Sigma g_{1} \chi_{IJ}^{(1)} \left( -\omega_{d}; \omega_{d} \right) E_{J}(\omega_{d}) \right] + \Sigma \Sigma g_{2} \chi_{IJK}^{(2)} \left( -\omega_{d}; \omega_{a}, \omega_{b} \right) E_{J}(\omega_{a}) E_{K}(\omega_{b}) + \Sigma \Sigma \Sigma g_{3} \chi_{IJKL}^{(3)} \left( -\omega_{d}; \omega_{a}, \omega_{b}, \omega_{c} \right) E_{J}(\omega_{a}) E_{K}(\omega_{b}) E_{L}(\omega_{c}) + \cdots \right]$$

$$(1-2)$$

と表す(g1,2,3:縮重度, ωa,b,c,a: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:<u>Second-Harmonic Generation</u>)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<sup>1)</sup>、その後、ソニーより室温連続発振の新聞 発表<sup>2)</sup>もなされたが、まだ結晶の欠陥が10<sup>5</sup>/cm<sup>3</sup>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。

次数	χ	g	効果	応用例
1次	χ <sup>(1)</sup>	1	屈折率	光ファイバ
2次	x <sup>(2)</sup>	1/2 1 1 2	第2高調波発生 (SHG) (ω +ω→2ω) 和差周波発生 (ω 1+ω2→ω3) パラメトリック発振 (ω3→ω1+ω2) ポッケルス効果 (ω +0→ω)	<u>青色短波長光源</u> 紫外・赤外レーザ 波長可変レーザ 高速光変調器
3次	χ <sup>(3)</sup>	1/4 3/4 3/4	第3高調波発生 (ω +ω +ω→3ω) 静電場誘起SHG (ω +ω +0→2ω) 光誘起屈折率変化(ω +ω - ω→ω)	分子超分極率測定 <u>レーザパルス圧縮</u> 光双安定・位相共役波発生

表1-1 線形・非線形光学効果とその応用例

- 2 -

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、光コンビ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=χ<sup>(2)</sup>(-2ω;ω,ω))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<sup>3),4)</sup>。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<sup>5),6)</sup>、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<sup>-15</sup>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 ベ $\chi^{(3)}$ が大きい。



図1-2 各種材料の3次の電気感受率χ<sup>(3)</sup>(-ω;ω,ω,-ω) 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<sub>3</sub>スラブ導波路<sup>7)</sup>、モード間の分散を利用したTi拡散LiNbO<sub>3</sub>チャンネル導 波路<sup>8)</sup>、チェレンコフ放射型のプロトン交換LiNbO<sub>3</sub>導波路素子<sup>9)</sup>があり、チェレン コフ型のプロトン交換LiNbO<sub>3</sub>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パのコア に用いる結晶コアファイバで行なわれていた。ペンジル<sup>10)</sup>、2-メチル-4-ニトロア ニリン(MNA)<sup>11)</sup>、4-(N, N-ジメチルアミノ)-3-アセタミドニトロペンゼン(DAN)<sup>12)</sup>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<sup>13)</sup>。この中で、光ファイパの 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<sup>14)</sup>、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 (<u>Colliding Pulse Mode-Locking</u>)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パ<sup>15)</sup>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パ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パ 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。

### <u>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</u> た有機結晶コアファイパの作製

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パ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、結晶コアファイパを選択し、その開発課題を明確にする。次に、 結晶コアファイパ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ビラリーの作製、キャビラリ 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 ファイパが、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



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結晶コアファイパ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、キャビラリー(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 ァイパが、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結晶コアファイパを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結晶コアファイパに入射し、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 x<sup>(3)</sup>を評価し、そ の値が、石英の21,000倍の9×10<sup>-11</sup>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パを素 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パ 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、キャビ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ビラ リー内での結晶方位の制御についても述べる。

#### <u>第7章</u>

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

- M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt, and H. Cheng, Appl. Phys. Lett. <u>59</u>, 1272 (1991).
- 2) 例えば、1993年7月9日付 日刊工業新聞
- B. 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. <u>32</u>, 161

(1978).

- 8) 上杉直, 応用物理, <u>49</u>, 1234 (1980).
- 9) T. Taniuchi and K. Yamamoto, in Technical Digest, Beuropean Conference on Optical Communication (ECOC '86), TUC5 p.171 (1986).
- 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. <u>864</u>, 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. <u>12</u>, 483 (1987).
- 15) H. Nakatsuka, D. Grischkowsky and A. C. Balant, Phys. Rev. Lett. <u>47</u>, 910 (1981).

## <u>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)</u>

<u>を用いた有機結晶コアファイバの作製</u>

#### **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 アイパ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、結晶コアファイパ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)<sup>1)</sup>をモデル材料として取り上げ、 その結晶コアファイパ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 ァイパを選択し、結晶コアファイパの作製における課題を明確にする。この後、D AN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、ファイパ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、大型パ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ビラリーの作製法、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のキャビラリーの作製法を確 立した後、キャビラリー中でのDAN単結晶成長について検討する。次いで、DA N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。

NHCOCH **O**<sub>2</sub>**r** 

### 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、光ファイパ型がある。共振器型は、 位相整合が困難な上に、大型のパ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、光ファイパ 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、さらにキャビラリー(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パ型とし、有機非線形光学材料の結晶をコアとす

	土振毀刑	導波跟	各型
	八城船主	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

表2-1 代表的な素子の構造と特徴

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パ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、キャビ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ビ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、結晶コアファイパを 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、有機結晶がキャビ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。

#### 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P21に属する<sup>2)</sup>。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d23が最大であり、その値は50pm/V<sup>3)</sup>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。

分子式		C10H13N3O3
分子量		223.23
結晶系		単斜晶系
空間群	_	P21
格子定数	a/Å	4.786(1)
	b/Å	13.054(3)
	c/Å	8.735(2)
	ßc/deg	94.41(2)
単位格子(	D体積 / ų	544.2(2)
単位格子ロ	中の分子数	2
比重		1.363

表2-2 DANの結晶データ





· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
50pm/V
515nm
163℃

表2-3 DAN結晶の性質

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入max、入minは、それぞれ 次式で与えられる。

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

 $2n (\lambda_{\min}) t = (2m+1)/2 \cdot \lambda_{\min}$  (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)は入が大きくなるに従って小さくなることか ら、mの値は短波長側の入max、および入minから長波長側の入max、および入minへ 行くに従って1ずつ小さくなる。任意の波長入1で何らかの方法によってn(入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、入1より長波長側で最寄りの入maxと入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、これから全ての入max、入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(入max)とn(入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(入1)を良く 再現するようにもの値を決定することにより、n(入)の精度を向上させる。

(2) 屈折率测定

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nbとa軸方向の屈折率na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nx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±0.01 $\mu$ m、ならびにベッケ線法<sup>4)</sup>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 $\lambda_{max}$ 、 $\lambda_{min}$ 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1.486 $\mu$ m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 ( $\beta c = 94.41^\circ$ ,  $\phi = 53.5 \pm 0.5^\circ$ )







		Coefficient	•
Refractive Index	A	В	С
Na	2.3191	0.2597	0.1509
nb(=nY)	2.3539	0.2990	0.1551

表2-4 セルマイヤーの式の係数

 $n (\lambda)^{2} = A + B / (1 - C / \lambda^{2})$  (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。

 $n_a dx$ 、主屈折率 $n_x \ge n_z$ 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 $n_x$ しか求まらない。ただし、 $n_x \ge n_z$ の1.06 $\mu$ m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°,  $n(\omega) = n_x (2\omega)$ )より、計算することがで き、それそれ、 $n_x (1.064 \mu m) = 1.529 \pm 0.015$ 、 $n_z (1.064 \mu m) = 1.831 \pm 0.015 \ge x$ った。

これら手法によって求めた値は、Kerkocらの結果<sup>3)</sup>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パ中でのDAN結晶の方位決定お よびシングルモードファイパの設計を行なった。

#### 2.4 キャピラリーの作製

冒頭で述べたように、キャビラリーには、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、A1、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、キャビ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<sub>NaD</sub>)が表2-5に示すように1.64 ~1.81と高いSFガラス (<u>super flint</u>)と呼ばれる鉛ガラスを用いてキャビラリーの 作製方法を検討することとした。課題は、μmオーダーのキャビラリー内径サイズ 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

キャビラリーは、図2-6に示すように外径20mm程度のガラス棒にドリルで3mm¢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のキャビラリーを作製する。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 る方法やビ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

		Wavelength							
Glass	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					

表2-5 SFガラスの屈折率



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、キャビラリーの引き取り速度を3~4m /hrと石英ファイパの線引(プリフォーム送り:200mm/hr、キャビラリー引き取り: 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ビラリー 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 オームの送り速度15mm/hr、キャビラリーの引き取り速度3.3m/hrの条件で線引した ときのキャビ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ル mオーダーで制御でき、印加圧力が17mmH<sub>2</sub>0(1/500気圧程度)のとき、内径5μmの キャビ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のキャビ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ビ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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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2-9 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ビ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

キャビラリー内部でのDAN単結晶の成長には、ブリッジマン法<sup>5-8)</sup>を用いた。 その手順を図2-12に示す。まず、DAN粉末とキャビ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 ビ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キャビ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<sup>-6</sup>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 mm/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、キャビラリー 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<sub>11</sub>=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)<sup>9,10)</sup>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M NAの結晶がキャビ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。M NA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 キャビ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、この値をパル 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1.064 $\mu$ m) を入射したとき、クラッドがSF9(n(1.064 $\mu$ m)=1.634)の場合は導波し、SF 5(n(1.064 $\mu$ m)=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(1.064 $\mu$ m)=1.727)の場合は導波し、SF11(n(1.064 $\mu$ m)= 1.754)の場合には導波しなかった。誘電主軸から角度少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


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、パルク結晶での値 n<sub>x</sub>(1.06 $\mu$ m)=1.529、n<sub>z</sub>(1.06 $\mu$ m)=1.831を用いるこ とにより、それそれ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、パルク結晶の値 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<sup>11)</sup>コア径が50 $\mu$ m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、DA N結晶の最大の非線形定数d23とx<sup>(3)</sup>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、d23の場合には、その実効的な大きさは、25pm/Vとなる。

結晶コアファイパ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、パルク結晶の屈折率から計算した値は1.707±0.005であり、コアの結晶とパル ク結晶の屈折率の値が一致していない。Kerkocらのパルク結晶の値<sup>3)</sup>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、キャビラリー中で は、パルク状態に比べて、屈折率が大きくなっていることが分かる。このようにキ ャビ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<sup>(12)</sup>。キャビ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 たされていることから<sup>(13)</sup>、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。

### <u>2.7 まとめ</u>

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ビラリ 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、それそれの場合の最大の非線形定数d23とx<sup>(3)</sup>3 33が利用できることが分かった。

これらの結果により、DNA結晶コアファイパ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結晶のキャビラリー中での方位を決定する過程で、パルク結晶に比べてキャ ビ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

- R. J. Twieg and K. Jain, ACS Symposium Series <u>233</u> (American Chemical Society, Washington D. C., 1983), pp. 57.
- J. C. Baumert, R. J. Twieg, G. C. Bjorklund, and C. W. Dirk, Appl. Phys. Lett. 51, 1484 (1987).
- 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. <u>60</u>, 305 (1925).
- 6) J. L. Stevenson, J. Crystal Growth <u>37</u>, 116 (1977).
- 7) F. H. Babai, R. B. Dyott and E. A. D. White, J. Mater. Sci. <u>12</u>, 869 (1977).
- 8) D. W. G. Ballentyne and S. M. Al-Shukri, J. Crystal Growth <u>68</u>, 651

(1984).

- 9) J. G. Bergman, G. R. Crane, B. F. Levine and C. G. Bethea, Appl. Phys. Lett. <u>20</u>, 21 (1972)
- B. F. Levine, C. G. Bethea, R. T. Thurmond and J. L. Bernstein, J. Appl. Phys. <u>50</u>, 2523 (1979).
- P. Kerkoc, Ch. Bosshard, H. Arend and P. Gunter, Appl. Phys. Lett. 54, 487 (1989).
- 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.

### <u>3.1 はじめに</u>

図3-1に示すように結晶コアファイパ型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<sup>1,2)</sup>、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パが適用可能か とうか明らかにするため、第2章で作製が可能となったDAN結晶コアファイパを 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結晶コアファイパをシングルモードとし、さらにキャビラリー 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結晶コアファイパよりリング状 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。

光ディスク



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<sup>3-4)</sup>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<sub>3</sub>導波路<sup>5)</sup>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<sub>0</sub>/N(ω)(c<sub>0</sub>: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<sub>0</sub>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<sub>0</sub> 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<sub>0</sub>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 (2ω)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<sub>clad</sub> (2 $\omega$ ) (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。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。LiNbO3導波路のSH波が三日月 状<sup>5)</sup>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 $\widetilde{P}(2\omega)$ は

$$\widetilde{\mathbf{P}} (2\omega) \propto d^2 \widetilde{\mathbf{P}} (\omega)^2 \mathbf{L}$$
 (3-3)

で与えられ、基本波のパワー $\widetilde{\mathsf{P}}(\omega)$ の2乗、結晶コアファイパ長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、d23を利用するため、図3-3に示すようにX-乙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ncore(ω)、すなわちX-乙面内のDAN結晶 の屈折率は、パルク結晶のものより大きくなっていることから、また、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	Nclad(1.06 $\mu$ m)	Nclad(0.53 $\mu$ m)	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) Ncore(1.06 µ m) = 1.727~1.754

F4をクラッド(キャビラリー)に選び、これらを用いたDAN結晶コアファイパ 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、それそれ、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パを作製・評価することとした。

キャビラリーの外径、すなわちクラッド径については、結晶コアファイパ内での SH波の干渉を考慮する必要がある。角度 ρ。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<sup>6)</sup>。 このような制御困難な干渉を避けるには、結晶コアファイパの入射端で発生したS H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パ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d23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ファイパの 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/SF 1ファイパの場合、基本波ビークパワー(導波前)12Wから、1.6Wが、素子長2.7mm のDAN/SF4ファイパの場合、基本波ビークパワー(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パへの結合効率は 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(ビークパワ 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SF 1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1 nW<sup>5</sup>)に比べて約5桁高く、プロトン交 換LiNbO<sub>3</sub>光導波路<sup>6)</sup>で得られた値に匹敵する大きな値である。

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

表3-2 導波基本波40mWから発生したSH波出力

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<sup>7)</sup> 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<sup>8)</sup>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<ncore(ω)<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

$$[n_{core}(\omega)^{2} - n_{clad}(\omega)^{2}]^{1/2} \leq 2.405\lambda/\pi r \qquad (3-3)$$
  
(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3.5 $\mu$ m以下、SF1クラッドで2 $\mu$ m以下であったから、(3-3)式より $n_{core}$ ( $\omega$ )は、それそれ、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。ncore(ω)は、この実効屈折率に弱導波近似によって計算したLPo1モ ードの実効屈折率が一致するようにncore(ω)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、ncore(ω)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*	シングルモード条件	出射角	
1 707 . p . 1 754	1.740 (SF1)	1.738 (SF1)	
1.727 < 11 core < 1.734	1.743 (SF4)	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(ω) 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<sup>9)</sup>を、 n core(2ω) には、 第2章で求めた n r 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ファイパの場合に 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 カ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。

#### <u>3.5</u>第2高調波の集光特性

結晶コアファイパから発生するSH波はリング状であることから、まず、円形開 ロと円環開ロのフラウンホーファー回折像を計算することによって、それそれの光 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4nm、内径2.7nmの円環開口に対するものであ り、細線は直径4nm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 の場合に比ペ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パ長軸に垂直な面に対して傾いてい る。ファイパ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ファイパから出射される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 結晶コアファイパに結合し、角度ρ=20.7°でファイパより出射されるSH波をBK 7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



規格化距離

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

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

で与えられることから、実験での入=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パが、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

- G. E. Holdcroft, P. L. Dunn and J. D. Rush, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. <u>152</u>, 57 (1989).
- 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. <u>17</u>, 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., <u>864</u>, 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. <u>9</u>, 1083 (1992).
- 8) 大越孝敬、岡本勝就、保立和夫、"光ファイパ"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. <u>7</u>, 313 (1990).

#### <u>4.1 はじめに</u>

これまで、レーザパルス圧縮には、石英ファイパが用いられており、CPMレー ザ (<u>C</u>olliding <u>P</u>ulse <u>Mode-Locking</u>)によって発生させた数10fsのレーザパルスを石 英ファイパ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<sup>1)</sup>。しかしながら、石英ファイパの欠点は、石英の*x*<sup>(3)</sup>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、*x*<sup>(3)</sup>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パの作製技術が未熟で あったことに加えて、*x*<sup>(3)</sup>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<sup>2)</sup>、しかも、こ れらの材料が熱的に不安定であること、結晶コアファイパ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結晶コアファイパを用いてCPM レーザ光のパルス圧縮を検討する。まず、DAN結晶コアファイパから出射される レーザ光のスペクトル広がりを石英ファイパと比較することにより、DAN結晶の x<sup>(3)</sup>を評価する。次に、CPMレーザの非増幅パルスをDAN結晶コアファイパと 回折格子対との組み合せで、圧縮することにより、DAN結晶コアファイパを用い 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結晶コアファイパ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△ tを狭くするためには、不確定性原理により、エネルギー幅△ E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

$$\Delta \omega \cdot \Delta t \ge 2 \pi \kappa \tag{4-1}$$

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<sup>2</sup>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⊿ωを広 げる役割をする。

図4-1に光ファイパ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<sup>3)</sup>。 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n2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、光ファイパの群 速度分散の効果が加わると、ファイパ伝送中にパルス幅、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<sup>4)</sup>。

## <u>4.3 DAN結晶のχ<sup>(3)</sup>の評価</u>

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 χ<sup>(3)</sup>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 ⊿ωは

$$\Delta \omega \propto \left[ \chi^{(3)} I_{I} / n_{0}^{2} \left( d^{2} k / d \omega^{2} \right) \right]^{1/2}$$

$$(4-2)$$

$$(I_{I}: 漢波 \vee - ザ光 碲 r, n_{0}: 線 形 屈 折 密, d^{2} k / d \omega^{2}: 群 速 r G \%)$$

で与えられることから<sup>5,6)</sup>、DAN結晶のχ<sup>(3)</sup>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n₂は

 $n_2 = 1 \ 2 \ \pi \ \chi^{(3)} \ / \ n_0 \ (esu) \tag{4-3}$ 

の関係によって、求めることができる。

χ<sup>(3)</sup> 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、フィルターで滅衰させて用いた。結晶コア ファイパ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 χ<sup>(3)</sup>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ファイパからの出射光のスペ クトルを示す。結晶コアファイパ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結晶コアファイパの 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19.8 nm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<sup>7)</sup>から計算した1.775をno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、1.925×10<sup>-26</sup>s<sup>2</sup>/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<sup>-15</sup>esu<sup>8</sup>)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<sup>-10</sup>esuであることが分かった。また、n<sub>2</sub>は、石英の1.1×10<sup>-13</sup>esuに 対し、DAN結晶では、1.9×10<sup>-9</sup>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<sup>-10</sup>esu (波長 0.7 $\mu$ m)<sup>9</sup>)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 x<sup>(3)</sup> 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

コア材料	コア径 (µm)	ファイバ長 (mm)	n <sub>o</sub>	$d^{2}k/d\omega^{2}$ (s <sup>2</sup> /cm)	導波パワー (W)	Δ <i>ω</i> (nm)
DAN	2.3	3.9	1.778	1.9x10 <sup>-26</sup>	500	12.1
石英	2.0	4.0	1.457	5.2x10 <sup>-28</sup>	5x10 <sup>5</sup>	19.8

表4-1 DAN結晶の  $\chi$ <sup>(3)</sup>決定のためのパラメータ



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、結晶コアファイパ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、18nm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18nmから13nm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 19.5nm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18nm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。たたし、図4-7(b)のス ペクトル幅17.9nmに対するsech<sup>2</sup>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<sup>3</sup>k/dω<sup>3</sup>)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、との程度の短パル 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<sup>5)</sup>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<sup>10)</sup>、DAN結晶の導波損失、3次の分散(d<sup>3</sup>k/dω<sup>3</sup>)、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結晶コアファイパでは、石英ファイパに比べて約1/50のパワーで発 生が可能となる。DAN結晶コアファイパ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結晶コアファイパ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パ長を示 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パ長数cmの結晶コアファイパが実現す 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パを数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、*x* 

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結晶コアファイパからの出射光のスペクトル広がりを石英ファイパのと比較することにより、DAN結晶のχ<sup>(3)</sup>が、石英の21,000倍の0.9\*10<sup>-10</sup>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 χ<sup>(3)</sup>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. <u>6</u>, 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 <u>1</u>, 139 (1984).
- 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. <u>7</u>, 313 (1990).
- 8) R. H. Stolen and C. Lin, Phys. Rev. A <u>17</u>, 1448 (1978).
- 9) G. M. Cater, J. V. Hryniewicz, M. K. Thakur, Y. J. Chen and S. E. Meyler, Appl. Phys. Lett. <u>48</u>, 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).

#### 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)ビラゾール(DMNP)<sup>1)</sup>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d₃₂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



コアファイバでは、d<sub>32</sub>が100%利用でき<sup>2)</sup>、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結晶コアファイパ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<sup>3)</sup>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ファイパで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、ファイパ長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500 nm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DM NP/SF11ファイバにArレーザ励起Ti:Al2O3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結晶コアファイパについて、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



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<sup>2</sup>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



10 µ m

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<sup>2</sup>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500 nm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<sup>3)</sup>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<sub>23</sub>(d<sub>off</sub>=25pm/V)を利用するDAN結晶コアファイバと d<sub>11</sub>=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、ncore(2ω)とnclad(2ω)の差⊿n(2ω)がDA

表5-1 新規材料の必要特性



結晶コアファイパの0.006に比べてMNA結晶コアファイパでは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結晶コアファイパでは⊿n(2ω)が小さいため、SH波 の電界分布は節を持たないが、MNA結晶コアファイパでは⊿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ファイパのn<sub>сог</sub>。

(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 $\Delta n$  (2 $\omega$ )が大きくなっているのは、d 11を利用するため、ncore (2 $\omega$ )とncore ( $\omega$ )の差 $\Delta n$ coreが0.528と大きくな っているためである<sup>4)</sup>。d<sub>11</sub>等の対角項が大きい他の材料でも、同様に $\Delta n$  (2 $\omega$ ) 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 $\Delta n$  (2 $\omega$ )が小さくなる $\Delta n$ 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<sub>core</sub>(2ω)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)るが90°より大きい結晶ではd<sub>IJ</sub> (I  $\neq$  J)を利用する方がd<sub>II</sub>を利用する場合に比べて、 $\Delta$ n<sub>core</sub>が小さくなることから、SHG素子用の新規材料としては、d<sub>21</sub>やd<sub>23</sub>等の非対角項が最大となったる>90°の結晶が必要である。ところが、るが大きくなるにしたがって、 $\Delta$ n<sub>core</sub>が小さくなるばかりか、d<sub>IJ</sub>の値も小さくなってしまうことから、 るのあまり大きな結晶は望ましくない。るが140°になるとd<sub>IJ</sub>の値は、 $\delta$ =0°のときの値(d<sub>II</sub>)の30%程度となることから、 $\delta$ =140°が上限と考えられる。以上より、SHG素子用材料におけるるの必要特性は90°<  $\delta$  ≤ 140°となる。

また、非線形光学定数d<sub>1</sub>J(I≠J)の大きさについては、実用化に必要な規格化S H波出力が50μWであること、また、d<sub>32</sub>=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)<sup>1/2</sup>×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 パ長軸に対して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<sup>2</sup>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、χ<sup>(3)</sup>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。

## <u>5.4 材料の探索方針</u>

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 <sup>5)</sup>、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χ<sup>(3)</sup>が大きくなるという相関が見出されていることから<sup>6)</sup>、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<sup>6</sup>、180<sup>6</sup>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<sub>13</sub>>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 M0)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BFISH(Blectric 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<sup>6)</sup>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<sup>8)</sup>による測定、もしくはOrient -ed Gas Model<sup>9,10)</sup>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

# <u>5.5.1</u> 分子レベルの必要特性

まず、材料開発の目標d<sub>1</sub>>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<sup>9,10)</sup>によれば、結晶の非 線形光学定数d<sub>13K</sub>(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。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<sub>I</sub>, <sub>J, κ</sub> (ω, 2ω)は、Lorent zの局所場の補正因子で、主屈折率を n<sub>I, J, κ</sub> (ω, 2ω)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<sub>133</sub>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<sub>xxx</sub>が他の成分に比べて十分に大きいことから、d<sub>133</sub>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」」が大きい結晶における誘電主軸と分子配向の関係

 $d_{IJJ} = N f_{I}(2\omega) f_{J}(\omega) \beta s i n^{2} (\delta/2) cos (\delta/2)$  (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 <sup>11)</sup>、d<sub>IJJ</sub>=20pm/Vを達成するために必要な $\beta$ 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 $\delta$ を100°とすれば、 $\beta$ =  $6 \times 10^{-30}$ 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 入max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<sup>12)</sup>、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<sup>13)</sup>を用いた。

$$\beta = \frac{3e^2h^2}{2m} \cdot \frac{\Delta E \cdot f_{\circ} \cdot \Delta \mu_{ge}}{[\Delta E^2 - (2h\nu)^2] [\Delta E^2 - (h\nu)^2]}$$
(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、 Δ E は第一励起エ ネルギー、h ν は入射レーザ光のエネルギー、f 。は振動子強度、 Δ μ 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<sup>14)</sup>。ただ、ベンゼン環やビリジン環といった 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 BF ISH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<sup>15-17)</sup>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 <u>基本骨格の探索</u>

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ビリジ 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と入max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、下段の入max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、入maxが短くなっている。 DANの入max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<sup>-30</sup>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。ビリジン 系の2種類の化合物は、ベンゼン系と同様、上2段のビリジン環の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。

AD	-NR2	-SH	-OH	-NHCOR
	20	15	13	10
-NO2	314	298	28 <u>7</u>	280
	16	10	9	6
	292	279	268	264
	12 .	7	6	4
-COOR	279	267	255	255
	8	13	6	3
-CN	290	289	280	275

表5-2 ベンゼン化合物 A-〇-D のβと λ maxの計算値

上段:β (x 10<sup>-30</sup> 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 <sup>-30</sup> esu)	λ <sub>max</sub> (nm)	$\lambda$ cutoff (nm)
	12	293	432
	6	277	400
$\overset{H_3C}{ \underset{S}{\overset{S}{\longrightarrow}}} \overset{CN}{\underset{CO_2C_2H_5}{\overset{CN}{\longrightarrow}}}$	6	368	415
CN CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10	383	433.
Ф-Ф-сно	9	302	353
DAN	18	371	474

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。

	2ω*	分子構造	1200
CF₃ O₂N-OO-OCH₃	×	,CH₃ O₂N-{O}-NHCOCH₃	0.3U
0₂N-{O}-OH	×	O₂N-{O}-NHCOCH₃	< 0.1U
СН₃ О₂N-{О}-ОН	×		

表5-4 粉末法によるベンゼン系化合物の評価結果(1)

\*SH光強度(X: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	2ω	分子構造	200
CH₃CO-∕O∕NH₂	×	сн₃со-∕О)–ѕсн₃	1.5U
СН₃СО-ОО-ИНСН₃	×	C₂H₅CO-∕O)-SCH₃	×
CH₃CO-∕O∕-NHC₂H₃	×	⊘-со-⊘-sсн₃	x
C2H5CO-O-NH2	0.75U	сн₃со-⊘-осн₃	×
C₂H₅CO-O-NH₂	×	сн₃со-⊘-он	×
CH <sup>3</sup> CO-O-N <sub>N</sub> CH <sup>3</sup>	x	с₂н₅со-⊘-он сн₅со-⊘-инсос₂н₅	× 0.3U
C₂H₅CO-O-N_N	×	сн₃со-⊘-мнсо-⊘	1.5U
	×	Br-∕O-CO-∕O-NH₂	×
O - CO - O - NH₂	3.0U	₣-{Ѻ-со-{Ѻ-он	×

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	12w	分子構造	120
NC-∕O)-N <sup>∕CH₂CN</sup>	4.0U	NC-0-N-N	1.1U
NC-⊙-N.O.CH₂CN	×		×
NC-O-N <sup>CH2-O</sup> CH2CN	×		×
NC-{O}-NHCH3 	×	NC-0-N_N_NH2	×
NC-⊙-NHCH₃ СН₃	×		×
ис-(0)-инс₂н₅	× ×		×
CH <sup>3</sup>		кс-О-ссн₃	×
NC-{0}-N , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	×	№-Ю-он	×

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	200
CH302C-O-N_N	×
$C_2H_5O_2C-O-N_N$	×
́́с́н₃ но₂с-⊘-sсн₃	×
сн₃о₂с-∕О∕-он	1.0U
	分子構造 CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C-〇-N N CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C-〇-N N CH <sub>3</sub> HO <sub>2</sub> C-〇-SCH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C-〇-OH

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	200	分子構造	200
CH₃ O₂N-(O)-OCH₃	×	о₂м-{О}-ОН	1.4U
0₂N-{O}-OCH₃	2.4U	Счт-<0 02N-<0}-NHСН СН₂ОН	〉 140U*
* ref. 18		L	

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	2ω	分子構造	200
CN CO₂CH₃	< 0.1U	CH <sub>3</sub> CN-i-C:	₃H⁊ 0.5U
CN S→CO₂C₂H	×	CH₃ CN CO₂-n-(	C₄H₀ ×
CN CO₂−n−C	C₃H7 ×	CH <sub>3</sub> CN CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	×
CN CO₂−i−C	₃H7 ×	CH <sub>3</sub> S CN CH <sub>3</sub> S CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H	24U (エタノール再結 s X (アセトン再結)
CO₂−n−E	<sub>Bu</sub> ×		с, с, у, у, у, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,,
<sup>CH</sup> ₃ <sup>S</sup> <sup>CN</sup> <sub>CO₂</sub> ĈH₃	×	CH <sub>3</sub> S CN CH <sub>3</sub> S CO <sub>2</sub> -i-C	₃H7 ×
	, 10U		C₄H₀ ×
CH₃ CN S CO₂-n-C	≤3H7 < 0.1U		

表5-10 粉末法による複素環系化合物の評価結果 (3)



表5-11 粉末法による複素環系化合物の評価結果(4)

	l2 <i>w</i>	分子構造	l2ω
0-0-сно	3U		х
О-О-сно	x	i-C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> CHO	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N PPA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λeut 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、A BA、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P1という結晶多形を示すが、P1の方が安定である。 この結晶は、δ=180<sup>o</sup>のためd=0となるが、χ<sup>(3)</sup>はもちろん零ではなく、χ<sub>111</sub><sup>(3)</sup> が最大となる。また、NPPAは、δ=140<sup>o</sup> 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。

<u>5.7 まとめ</u>

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それ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
NHCOCH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> N-O-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (DAN)	単斜, P21	140	d <sub>23</sub> =50	515(cryst) 474(sol)	163	モデル
(O)-CO-(O)-NH₂ (ABP)	単斜, P2 <sub>1</sub>	152	d <sub>21</sub> =18	400(sol)	121	_
сн₃со-{О}-№нсо-{О} (ава)	三斜, P1	0	d <sub>11</sub> =100	341(sol)	205	パルス圧縮
CH₃CO-(O)-SCH₃ (MTAP)	単斜, Pa	0	d <sub>33</sub> =80	350(sol)	<sup>`</sup> 80	パルス圧縮
NC-O-NCH₃ CH₂CN (CMBN)	斜方, Fdd2	125	d <sub>32</sub> =20	315(sol)	109	SHG
NC-O-N CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> (DMCP)	単斜, Pa	115	d <sub>12</sub> =30	390(cryst)	105	SHG
NC-O-N-N C2Hs (ECPI)	斜方, Pca2 <sub>1</sub>	90	d <sub>33</sub> =23	311(sol)	116	_
сн₃о₂с–⊘–он (мнв)	単斜, Cc	101	d <sub>12</sub> =20	288(sol)	126	SHG
ÇH₂–⊙ O₂N–O)–NHCH (NPPA) CH₂OH	単斜, P21	140	d <sub>21</sub> =35	485(cryst) 433(sol)	110	_
0₂N-{O}-OH N (HNP)	斜方, Pca2 <sub>1</sub>	** 124, 1 <u>00</u>	d <sub>33</sub> =13	403(sol)	190	
O₂N-OCH₃ N (MNP)	斜方, Fdd2	168	d <sub>33</sub> =7	400(soi)	108	-
CH3~_SCN	三斜, P1	0	d <sub>11</sub> =45	44.5(+++)	1.40	
CH₃ <sup>III</sup> S <sup>CO</sup> 2C2H₃ (CEDD)	三斜, Pī	180	d = 0	415(\$01)	143	パルス圧縮
CN CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> H (CEVI)	三斜, P1	0	d <sub>11</sub> =80	433(sol)	161	パルス圧縮
О-О-СНО (DFA)	単斜, P21	100	d <sub>21</sub> =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

- M. Okazaki, H. Fukunaga, and S. Kubodera, J. Synthetic Organic Chem. Jpn. <u>47</u>, 457 (1989).
- A. Harada, Y. Okazaki, K. Kamiyama and S. Umegaki, Appl. Phys., Lett. <u>59</u>, 1535 (1991).
- 3) K. Chikuma and S. Umegaki, J. Opt. Soc. Am. <u>B7</u>, 768 (1990).
- 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., <u>66</u>, 2664 (1977).
- 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., <u>41</u>, 1667 (1970).
- 9) J. Zyss and J. L. Oudar, Phys. Rev., <u>A26</u>, 2028 (1982).
- 10) J. Zyss and G. Tsoucaris, Mol. Cryst. Liq. Cryst., <u>137</u>, 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,<u>24</u>, 953 (1989).
- 12) S. J. Lalama and A. F. Garito, Phys. Rev., <u>A20</u>, 1179 (1979).
- 13) J. L. Oudar, J. Chem. Phys., <u>67</u>, 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.

# <u>6.1 はじめに</u>

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、有望な材料がそれそれ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P1の2つの結晶が存在するが、融 液からは安定形であるP1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<sub>12</sub>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x<sup>(3)</sup>111がsin<sup>4</sup>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
	NC{O}N <sup>CH₃</sup> CH₂CN (CMBN)	0	X	
S	NC-O-N CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> (DMCP)	0	0	0
H G	СН₃О₂СО)ОН (МНВ)	0	х	
CFA)		? (合成難)		
	CH₃CO-{O}-NHCO-{O} (ABA)	△ (熱分解)	X	· · ·
レーザパ	CH₃CO{O}-SCH₃ (MTAP)	0	? (昇華)	
ル ス 圧 縮	$CH_{3} \downarrow S \downarrow CN \\ CH_{3} \downarrow S \downarrow CO_{2}C_{2}H_{5} \\ (CEDD)$	〇 (Pī結晶)	0	0
776	CN CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> H (CEVI)	0	<b>X</b> ·	

以上により、DMCPとCEDDは、結晶コアファイパ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458n m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/cm<sup>2</sup> (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1,00 0hr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 x<sup>(3)</sup>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3.3 μm 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、CE DD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、



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バ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パの結晶端面が平滑とならないのは、結晶 コアファイパ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パ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パの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、ファイパ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、キャビラリー下部に発生した多結晶、すな わち、種結晶の中から、キャビ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、 キャビラリーの内径によって変化する場合がある。NPPは、内径130μmのキャビ 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<sup>11</sup>、内径数μmのキャビラリー内では、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、キャビラリーの 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、キャビ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、キャビ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 常はキャビ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<sub>3</sub>)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<sub>3</sub>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結晶コアファイパ端面の写真を示す。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軸がファイパ 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、キャビ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、キャビ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20 μm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、分子配向角るが 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、分子配向角るが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<sup>2)</sup>。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



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

(2) 結晶コアファイパ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 グ剤によるキャビ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. <u>81</u>, 4160 (1984).
- S. Inuzuka, O. Sugihara and N. Okamoto, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sec. B:Nonlinear Optics. 3, 239 (1992).

本論文は、有機結晶コアファイパ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ビラリーの作製技術を確立した。また、DAN結晶コアファ イパでは、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、 それそれの場合の最大の非線形光学定数d23とχ<sup>(3)</sup>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結晶ファイパを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 $0.9 \times 10^{-10}$ esuであることを示すとともに、C PM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それ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パを作製し、 評価したところ、SHG用のDMCPとパルス圧縮用のCEDDは、それそれ結晶 コアファイパ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 イパ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パについて、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パ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す貢献できると考え ている。 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。

- <u>Takafumi UEMIYA</u>, 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) <u>Takafumi UEMIYA</u>, 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 <u>Takafumi UEMIYA</u>, "Femtosecondresponse, Highly Third-Order Nonlinear 4-(N, N-dimethylamino)-3acetamidonitrobenzene Crystal Cored Fiber," Appl. Phys. Lett., 57, 1301 (1990).
- 4) Mikio YAMASHITA, Kenji TORIZUKA, <u>Takafumi UEMIYA</u>, "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, <u>Takafumi UEMIYA</u>, and Junichi SHIMADA, "Compression of Nonamplified Femtosecond Pulses Using Nonlinear Organic Fibers," Appl. Phys Lett., **58**, 2727 (1991).
- <u>Takafumi UEMIYA</u>, Naota UENISHI and Shinsuke UMEGAKI, "Modified Method of Electric-Field Induced Second-Harmonic Generation," J. Appl. Phys., 73, 12 (1993).
- 7) <u>Takafumi UEMIYA</u>, 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、<u>上宮崇文</u>、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, <u>Takafumi UEMIYA</u> 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, <u>Takafumi UEMIYA</u>, Naoki YOSHIE, Hiroshi YOSHIOKA, Kazumi NAKATU, Takashi NOGAMI and Yasuhiko SHIROTA, "Crystal Structures of a New Organic Second-Order Nonlinear Optical Material [Cyano (ethoxycarbonyl) 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, <u>Takafumi UEMIYA</u> 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, <u>Takafumi UEMIYA</u> 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) <u>Takafumi UEMIYA</u>, 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, <u>Takafumi UEMIYA</u> and Michio ASHIDA, "Structure and Nonlinear Optical

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

15) Hiroshi MASUHARA, Hiroshi MIYASAKA, Akiya KAREN, <u>Taka UEMIYA</u>, 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). 4`-<u>A</u>minobenzophenone (ABP)



結晶データ

650 mm	
晶系	単斜
空間群	P21
格子定数	
a/Å	8.306
b/Å	5.466
c/Å	12.049
βl°	97.85
V/Å <sup>3</sup>	541.91
Z	2
Dx/g ⋅ cm <sup>-3</sup>	1.209
R值	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


## 4`-<u>Acetylbenzanilide</u> (ABA)



結晶データ		
	三斜	
空間群	P1	
格子定数		
a/ Å	7.531	
b/ Å	14.724	
c/ Å	5.418	
$\alpha/$ °	98.65	
βI°	89.99	
$\gamma/$ °	88.55	
V/Å <sup>3</sup>	593.77	
Z	1	
Dx/g ⋅ cm <sup>-3</sup>	1.338	
R值	0.099	

結晶構造





## 4-Methylthioacetophenone (MTAP)

晶系	単斜
空間群	Ра
格子定数	
a/ Å	5.723
b/ Å	14.493
c/ Å	10.665
ß1°	101.13
V/Å <sup>3</sup>	867.95
Z	4
Dx/g ⋅ cm <sup>-3</sup>	1.272
R值	0.055

## 結晶構造



a軸投影図



а

0



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



<u> </u>	
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 <sup>3</sup>	3711.29
Z	16
Dx/g ⋅ cm <sup>-3</sup>	1.225
R值	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	Ра
格子定数	
a/ Å	12.137
b/ Å	11.506
c/ Å	4.094
βI°	90.30
V/Å <sup>3</sup>	571.71
Z	2
Dx/g ∙ cm <sup>-3</sup>	1.227
R值	0.040

結晶構造



2-<u>Ethyl-1-(4-cyanophenyl)i</u>midazole (ECPI)



結晶データ

	and the second
晶系	斜方
空間群	Pca21
格子定数	
a/ Å	24.197
b/ Å	4.146
c/Å	10.717
V/Å <sup>3</sup>	1075.1
Z	4
Dx/g ⋅ cm <sup>-3</sup>	1.219
R值	0.036

結晶構造



## Methyl-4-hydroxybenzoate (MHB)

晶系	単斜
空間群	Cc
格子定数	
a/Å	13.602
b/Å	16.939
c/Å	11.026
βI°	120.14
V/Å <sup>3</sup>	2196.97
Z	12
Dx/g ⋅ cm <sup>-3</sup>	1.380
R值	0.049

結晶構造

K



c軸投影図

a軸投影図

N-(5-<u>N</u>itro-2-pyridyl)-(s)-phenyl<u>a</u>laninol (NPPA)



結晶データ

晶系	単斜
空間群	P21
格子定数	
a/Å	9.937
b∕Å	6.017
c/Å	11.766
βl°	100.56
V/Å <sup>3</sup>	691.6
Z	2
Dx/g ⋅ cm <sup>-3</sup>	1.312
R值	0.056

結晶構造





1

c軸投影図

b軸投影図

2-<u>H</u>ydroxy-5-<u>n</u>itropyridine (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 <sup>3</sup>	1156.57
Z	8
Dx/g · cm <sup>-3</sup>	1.609
R值	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 <sup>3</sup>	2768.35
Z	16
Dx/g ⋅ cm <sup>-s</sup>	1.479
R值	0.070

結晶構造



b軸投影図



c軸投影図

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



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
ßI°	93.71
$\gamma/$	98.13
V/Å <sup>3</sup>	289.7
Z	1
Dx/g ⋅ cm <sup>-3</sup>	1.383
R值	0.099

結晶構造



c軸投影図

$$CH_3 \qquad S \qquad CN \\ CH_3 \qquad S \qquad CO_2 C_2 H_5$$

結晶データ

晶系	三斜
空間群	P1
格子定数	
a/Å	8.711
b/Å	9.748
c/Å	7.800
α/°	95.50
βļ°	107.67
γ/°	109.14
V/Å <sup>3</sup>	582.0
Z	2
Dx/g ⋅ cm <sup>-3</sup>	1.377
R值	0.044

結晶構造

/



•

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
$\alpha/°$	101.92
βI°	98.41
$\gamma/$ °	99.03
V/Å <sup>3</sup>	312.8
Zc	1
Dx/g · cm <sup>-3</sup>	1.275

結晶構造



a軸投影図



c軸投影図

2-<u>D</u>ibenzofuranecarb<u>a</u>ldehyde (DFA)



結晶データ	
晶系	単斜
空間群	P21
格子定数	
a/ Å	15.403
b/ Å	4.560
c/Å	6.736
ß1°	102.78
V/Å <sup>3</sup>	464.40
Zc	2
Dx/g ⋅ cm <sup>-3</sup>	1.412
R值	0.130

結晶構造

