

最近の技術から

有機材料を用いた光第2高調波発生

梅垣 真祐

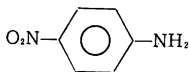
東京工科大学電子工学系 〒192 八王子市片倉町 1404-1

1. ま え が き

分子設計および結晶設計が可能な2次の非線形性を示す有機材料は性能が高く、高効率の波長変換材料として期待されている。有機非線形光学材料¹⁾の特徴、性能の高い有機結晶の活用方法、最近研究が盛んになってきた電場配向ポリマーについて解説する。

2. 有機材料の特徴と性能

図1の *p*-NA (para-nitroaniline) に代表される π 電子溜め (ベンゼン環) とドナー基、アクセプター基 (アミノ基, ニトロ基) を有する有機分子は、分子内電荷移動のため、分子レベルではきわめて大きな2次の非線形性を示す。*p*-NA を結晶化すると反転対称性が生じ2次の非線形性は消滅するが、*p*-NA にメチル基を付与すると、大きな非線形光学性能を有する MNA (2-methyl-4-nitroaniline) 結晶となる (図2参照)。代表的な無機結晶 LN (LiNbO₃) の位相整合可能な非線形光学定数 $d_{zxx}=6$ pm/V, 不可能な定数 $d_{zzz}=40$ pm/V と比べて、MNA では、 $d_{xxx}=250$ pm/V, $d_{xyy}=30$ pm/V である。同じ結晶内部での基本波パワーに対して生じた光

図1 *p*-NA 分子

第2高調波のパワーが直接比較できる性能指数 $M_{ijk} = d_{ijk}^2/n_{\omega}^2n_{2\omega}$ ($n_{\omega}, n_{2\omega}$: 基本波, 光第2高調波に対する屈折率) で見ても非常に高い性能を示すのである。

有機材料は、分子1個当りの2次非線形感受率 (2次超分極率といい、 β_{ijk} で表わす) の分子軌道法を用いた計算が可能、かつ実験的には静電場誘起光第2高調波法²⁾ による測定が可能であるため、分子レベルでの設計が行なえる。

有機分子を結晶化した場合、必ずしも大きな非線形性が発現されるとは限らない。主に van der Waals 力が分子が弱く結合した分子性結晶においては、結晶化しても新たな非線形性が生じない。分子集合体である有機結晶では、 d_{ijk} は β_{ijk} を用いて次式で表わすことができる³⁾。

$$d_{ijk} = Nf_i^{2\omega}f_j^{\omega}f_k^{\omega} \left[\sum \sum \cos \{I, i(s)\} \cos \{J, j(s)\} \times \cos \{K, k(s)\} \beta_{ijk}(s) \right] / Z$$

ここで、 N : 単位体積当りの分子数、 Z : 単位胞内の分子数、 I, J, K : 結晶の誘電主軸、 i, j, k : 分子座標軸、 $\{I, i(s)\}$ など: 誘電主軸と分子座標軸のなす角、 $f_i^{2\omega}$ など: 局所場の補正因子、である。

結晶内分子配向および屈折率が既知の結晶では、分子軌道法による β_{ijk} の計算値と併せて、上式により d_{ijk} を予測することができる。この計算値と正確な非線形光学定数の測定がなされているいくつかの有機結晶の実測

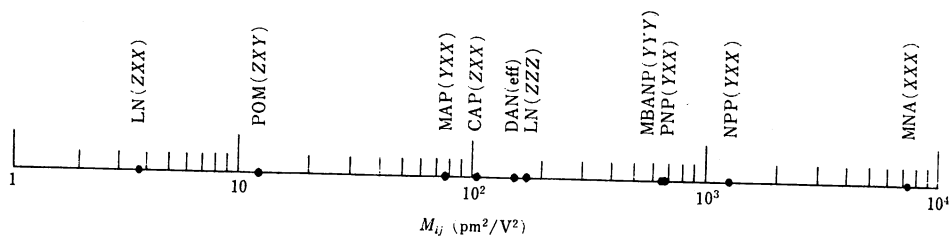


図2 各種有機材料の性能指数 (括弧内は非線形光学定数の成分)
 NPP: *N*-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol, PNP: 2-(*N*-prolinol)-5-nitropyridine, MBANP: (-)-2-(α -methylbenzylamino)-5-nitropyridine, DAN: 4-(*N,N*-dimethylamino)-3-acetamidonitrobenzene, CAP (COANP): 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine, MAP: 3-methyl-(2,4-dinitrophenyl)-aminopropanoate, POM: 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide.

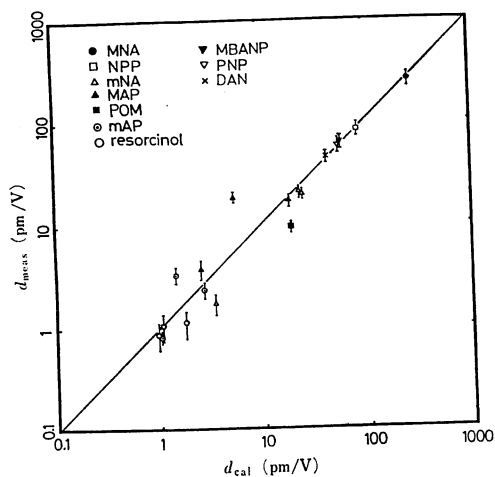


図3 非線形光学定数の計算値 (d_{cal}) と実測値 (d_{meas})

値との相関を図3に示す⁴⁾。相関は非常に良く、結晶内の分子配向を制御することができれば、結晶レベルでの設計が可能であることを示唆している³⁾。

図2で見られる MNA の格別に大きな非線形光学性能は、結晶内分子配向が互いに平行に近いためである。この場合 d_{III} が最大の定数となる。 d_{III} は、結晶の複屈折性を利用しにくく、位相整合がとりにくい定数である。

3. バルク結晶と導波路素子

これまで膨大な数・種類の有機材料が主に粉末法という手段⁵⁾で探索されてきたが、実際にその性能が正確に評価された有機材料は、図2に示された材料くらいしかない。最大の理由は、大きな有機結晶が得にくいこと、加工・研磨技術が未熟であることである。その結果、位相整合可能な高性能有機材料もバルク結晶としては、うまく利用された例がない。

一方、有機結晶の最大の非線形光学定数 d_{III} は、導波路素子化することで活用することができる。特有のモード分散を利用した位相整合が可能になるからである。とくに、チェレンコフ放射方式の位相整合⁶⁾では、導波路に課せられる条件も緩く、有効に非線形光学定数を利用することができる。導波路化の例も多くはない。基板上での有機薄膜の結晶育成、空隙ファイバー内での結晶育成が行なわれており⁷⁾、数百 mW から数 W の基本波 Nd:YAG レーザー・パワーに対して、最大 10 mW くらいの緑色光が得られている。薄膜結晶では実効的な非線形光学定数が最大となる方向に基本波を伝播させればよいが、光ファイバーで定数 d_{III} を利用するには、

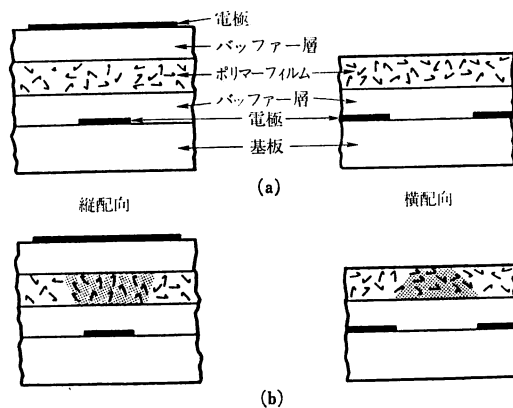


図4 ポリマー・フィルム中のゲスト分子の配向方法とチャンネル型導波路形成 (a)電場印加前, (b)印加後

I軸がファイバー軸と直交するようにコア結晶を成長させる必要がある。现阶段では、方位制御した結晶育成技術はない。今後の課題である。

2次の非線形性を発現するゲスト分子をポリマー中に分散させるあるいは共重合ポリマーとしておき、印加電場によって配向させる研究が盛んになってきている⁸⁾。配向させた部分の配向方向の偏光に対する屈折率が大きくなるので、チャンネル型導波路が形成される(図4参照)。56 pm/V とかなり大きな非線形光学定数が得られており、さらに改善される可能性がある。配向の経時変化、ゲスト分子の濃度希釈などが問題点として残されているが、今後の発展が期待される。

文 献

- 1) D.S. Chemla and J. Zyss: *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals* (Academic Press, London, 1987).
- 2) 梅垣真祐: “有機材料一分子状態での評価”, 応用物理, 57 (1988) 1429-1430.
- 3) J. Zyss and G. Tsoucaris: “Chemistry, symmetry and optics,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 137 (1986) 303-328.
- 4) 伊藤良一: “半導体レーザーと有機非線形光学材料を用いた高効率可視コヒーレント光源の開発”, 昭和62年度科学研究費補助金研究成果報告書 (1988).
- 5) S.K. Kurtz and T.T. Perry: “A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials,” *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 3798-3813.
- 6) 谷内哲夫: “光非線形導波路と高調波発生”, 光学, 16 (1987) 254-255.
- 7) S. Umegaki, A. Hiramatsu, Y. Tsukikawa and S. Tanaka: “Crystal growth of organic material and optical second-harmonic generation in optical fiber,” *Proc. SPIE*, 682 (1986) 187-190.
- 8) J.I. Thackara, G.F. Lipscomb, M.A. Stiller, A.J. Ticknor and R. Lytel: “Poled electro-optic waveguide formation in thin-film organic media,” *Appl. Phys. Lett.*, 52 (1988) 1031-1033.

(1989年3月16日受理)