



カルコン結晶における第2次高調波発生

佐々木敬介*・中山 雅陽**・後藤 義隆**

* 慶応義塾大学理工学部 〒223 横浜市港北区日吉 3-14-1

** 日本油脂(株)筑波研究所 〒300-25 つくば市東光台 5-10

1. はじめに

非局在パイ電子を含むある種の有機化合物が、きわめて大きい非線形光学特性を示すため注目されつつある。現状では、まだ分子設計、合成、その非線形性の評価等に重点がおかれており、デバイス化のための結晶育成、または複合配向膜の研究がようやく活発化しはじめてきた。本文では、最近著者らが行ったカルコン系結晶(4-Br-4'-methoxy chalcone: BMC)に関する位相整合した第2次高調波発生(second harmonic generation: SHG)について述べる。

2. BMC 単結晶

カルコン系化合物の基本骨格は、二つのベンゼン環をアクセプタ(電子受容基)として働くカルボニル基で連結し両端にドナー(電子供与基) R_1, R_2 を配したものである。いくつかの R_1, R_2 の組合せに対し、合成した原材料カルコンについて Kurtz 法(粉末法)¹⁾を用いて測定した尿素比での SH 強度およびその他の特性を表 1 に示す。このなかから $R_1 = \text{Br}, R_2 = \text{CH}_3\text{O}$ を選んで、まず単結晶の育成、結晶解析、光学特性の測定等を行った。BMC 粉末をアセトンに溶かし、過飽和液で種結晶(おおよそ $3 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$)を得る。ついで温度制御 ($40 \pm$

0.5°C) した系において溶媒蒸発法により約1か月をかけて単結晶育成を行った。結晶は図 1(a)に示すような形で、大きい一辺は 10 mm にも達する透明度の高い良好のものである。結晶の解析結果を表 2 に示す。さらにメーカーフリッジ法により SHG の d テンソルの重要成分 $d_{13} = 6.5 \times 10^{-8} \text{ esu}$ (27 pm/V), $d_{33} = 1.5 \times 10^{-8} \text{ esu}$ (6.3 pm/V) が得られた。結晶は光学損傷にも強く、昇華性や吸湿性もあまりなく安定である。

3. BMC の位相整合した SHG²⁾

3.1 Collinear 位相整合

このようにして作成した BMC 単結晶は、光学的には 2 軸結晶で、 $1.064 \mu\text{m}$ (YAG レーザー) とその 2 倍波 $0.532 \mu\text{m}$ における異方性屈折率の関係は Hobden の分

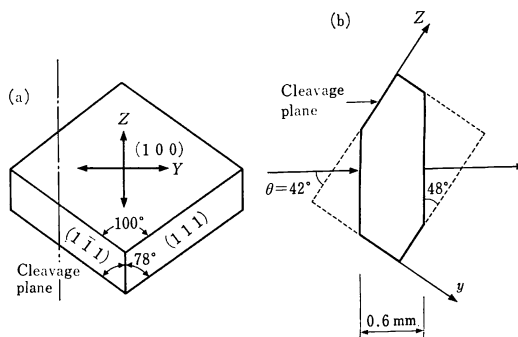


図 1 4-Br-4'-メトキシカルコン (BMC) の結晶 (a), collinear 整合のための結晶カット (b)

表 1 カルコンにおけるドナー(電子供与基) R_1, R_2 の効果

R_1	R_2	λ_{cut} (nm)	融点 ($^\circ\text{C}$)	SH 強度 (尿素比)
4-N(CH ₃) ₂	H	500	115.0	0
4-N(CH ₃) ₂	4-H(CH ₃) ₂	500	147.5	0
4-CH ₃ O	H	410	76.8	5.5
4-CH ₃ S	H	410	82.0	5.5
4-Br	H	380	121.0	7.1
4-Br	4-CH ₃ O	380	159.5	11.5
4-CH ₃ S	4-Cl	420	151.5	16.0
4-CH ₃ S	3-Cl	420	100.5	35.0

表 2 BMC 結晶における結晶定数および屈折率

結晶データ	屈折率			
	波長 (nm)	n_x	n_y	n_z
単斜晶系				
点群: m	1064	1.83	1.53	1.42
空間群: P_c	633	1.90	1.55	1.47
格子定数:	532	1.92	1.55	1.50
$a = 15.898 \text{ \AA}, b = 7.158 \text{ \AA}, c = 5.983 \text{ \AA}, \beta = 97.19^\circ$				

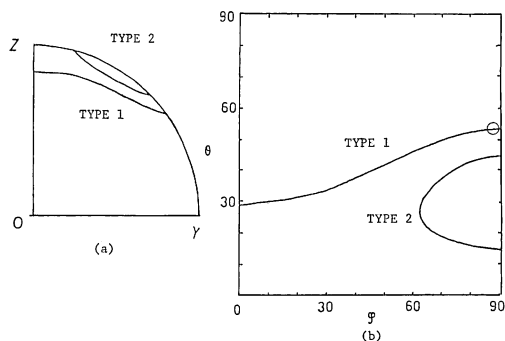


図2 Collinear 位相整合
(a) 直交座標, (b) 極座標

類³⁾の class 2 に相当する. 位相整合のパターンを直角座標および極座標で示すと, それぞれ図 2(a), (b) のようになる. Type 1 でコリニア(collinear)位相整合を考えた場合, 別の計算で SHG 強度は $\phi=90^\circ$ 近傍で最大になると推定されるので結晶を図 1(b) のようにカットし位相整合実験を試みた(この実験は松下電器(株), 光半導体研究センター, 谷内哲夫博士によって行われた). 半導体レーザー 8600 Å の SHG 4300 Å の青色光を基本波強度約 40 mW 変換効率約 0.1% で観測することができた. この場合, 表 2 の屈折率は $1.064 \mu\text{m}$ をもとにしているの, 正確な 8600 Å での位相整合は達成されていない. 正確な位相整合により変換効率はさらに高いものとなるであろう.

3.2 Noncollinear 位相整合

異方性結晶ではもう一つ noncollinear 位相整合がある. 基本波と SH 波の間の波数ベクトル保存則がクローズアップされる位相整合である. われわれの場合は, 図 3 のように結晶に基本波を入射させると, 結晶中で散乱光が広い方向性をもって生ずる. そのうちで, 波数ベクトル保存を満す方向に SHG が発生する. 実験により観測されたパターンを図 4 に示す. これは計算から得られた結果と非常によく一致している. このことは, 計算に使用した異方性屈折率分散が比較的正確な値であることを示しているものと思われる.

4. ま と め

母材料合成から結晶育成, その評価, 位相整合した

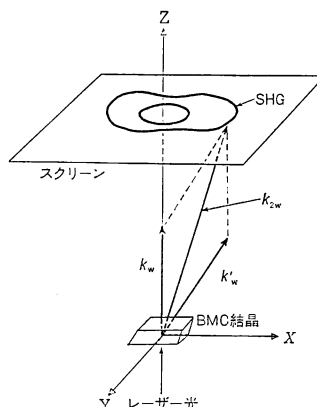


図3 Noncollinear 位相整合の概念図

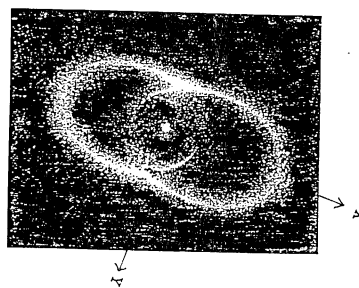


図4 観測による noncollinear 整合パターン

SHG と一貫した研究を行ったが, 半導体レーザー程度の比較的低レベルの基本波入力に対し, デバイスとしてある程度, 有望であるとの結果を得た. この結果をもとに, より適合した条件を追求することにより, 実用化に近づくことができると思われる.

文 献

- 1) S.K. Kurtz and T.T. Perry: "A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials," *J. Appl. Phys.*, **39** (1968) 3798-3813.
- 2) G.J. Zhang, T. Kinoshita, K. Sasaki, Y. Goto and M. Nakayama: "Nonlinear optical properties of a new organic crystal: 4-Br-4'-methoxychalcone," *SPIE Proc.*, **1147**, 13 (1989) 10-11.
- 3) M.W. Hobden: "Phase matched second harmonic generation in biaxial crystals," *J. Appl. Phys.*, **38** (1967) 4365-4371.

(1989年8月31日受理)