

# 研究

## ***N,N*-ジメチル-4-ニトロアニリン有機結晶による Nd:YAG レーザー光の位相整合第二高調波発生**

武藤 真三・上村 光治

山梨大学工学部電子情報工学科 〒400 甲府市武田 4-3-11

(1990年6月16日受付, 1990年12月13日受理)

### **Collinear- and Noncollinear-Type Phase-Matched Second-Harmonic Generation of Nd: YAG Laser in *N,N*-(Dimethyl)-4-nitroaniline Bulk Crystal**

Shinzo MUTO and Mitsuhiro KAMIMURA

Department of Electrical Engineering and Computer Science, Faculty of  
Engineering, Yamanashi University, 4-3-11, Takeda, Kofu 400

(Received June 16, 1990; Accepted December, 13, 1990)

Optical properties and second-harmonic generation (SHG) in *N,N*-(dimethyl)-4-nitroaniline (DMNA) crystals have been investigated using bulk crystals grown by the solvent evaporation method. This DMNA crystal has an optical transparency range from 0.5  $\mu\text{m}$  to near infrared and large birefringence. The collinear- and noncollinear-type phase-matched SHG of Nd: YAG laser in this crystal have been investigated theoretically and experimentally.

### 1. はじめに

最近、有機材料によるレーザー光の高調波発生<sup>1,2)</sup>や光周波数混合<sup>3)</sup>、光パラメトリック発振<sup>4,5)</sup>、電気光学変調<sup>6)</sup>など種々の非線形効果を利用する素子の開発研究が盛んに進められている。そのおもな理由は、非線形分極が $\pi$ 電子系の電子移動に基づくのでその値が大きくかつ応答が速い、光損傷しきい値が高い、材料が豊富でかつ合成や結晶化が比較的容易など数多くの利点を有し、機械的強度は一般に劣るなどの欠点を差し引いてもなお非常に有望であることによる<sup>1)</sup>。そのなかでも、2-メチル-4-ニトロアニリン（略称 MNA）<sup>6,7)</sup>に代表される4-ニトロアニリン族では大きな非線形光学係数を有するものが種々見いだされ<sup>8)</sup>、また光機能素子化されつつあって、とくに興味がもたれている。*N,N*-ジメチル-4-ニトロアニリン（DMNAと略す）もこの4-ニトロアニリン族の一種であるが<sup>9)</sup>、さらにこの分子中のCH<sub>3</sub>基の内のHをシアノ化合物で置換した*N*-(4-ニトロフェニル)-*N*-メチルアミノアセトニトリル（略称 NPAN）や*N*-(4-ニトロフェニル)-*N*-プロピオニトリル（略称 NPPN）

などが最近合成され<sup>8,10)</sup>、光高調波用材料としてのバルク結晶化や結晶ファイバー化<sup>11)</sup>が行われてその有用性が確かめられている。

著者らもこのような有機非線形光学材料による光機能素子化について研究を進めているが、DMNA結晶自身の光学特性や第二高調波発生（second-harmonic generation；SHG）の特性についての報告がほとんどない状況から<sup>9,10)</sup>、本論文ではそれらの点を明らかにすることを試みた。その結果、この結晶は非常に大きな複屈折を有し、また、種々のタイプの位相整合 SHG が可能であることなどを明らかにしたので、それについて報告する。

### 2. DMNA バルク結晶の光学的特性

DMNA結晶はその粉末をアセトンに溶かした飽和溶液からの室温における溶媒蒸発法によって成長させた。その結果、約2週間程度で Fig. 1 のような厚さ3~4 mm程度の比較的大きなものを得ることができた。この結晶は、格子定数  $a=9.734\text{\AA}$ ,  $b=10.574\text{\AA}$ ,  $c=3.974\text{\AA}$ ,  $\beta=91.21^\circ$  を有し、単斜晶系の点群2に属する。また、

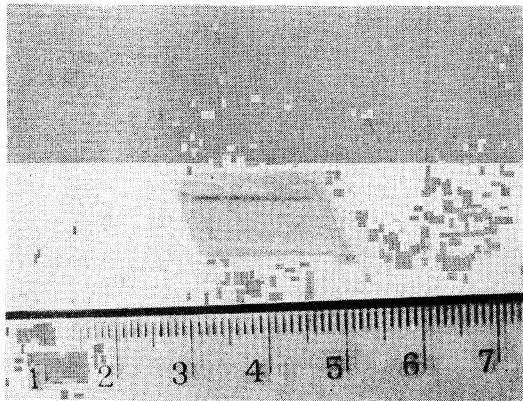


Fig. 1 Overhead view of a DMNA crystal.

その光学弾性軸は波長  $0.590 \mu\text{m}$  の光に対して Fig. 2 のようになっており、可視光域では波長に対するその角度の変化は  $\pm 1.2^\circ$  以内であった。

Fig. 3 は、得られた結晶の  $(010)$  面に垂直におのの  $X, Z$  方向に平行な直線偏光を入射させたときの透過特性の測定結果であり、大きな吸収異方性を示すことと、カットオフ波長は  $0.5 \mu\text{m}$  付近にあって Nd: YAG レーザー光 (波長  $1.064 \mu\text{m}$ ) の第二高調波領域 ( $0.532 \mu\text{m}$  付近) では透明性を有していることがわかる。

さらに、この結晶から  $XY$  面と  $XZ$  面を入射面とする二つのプリズムを作成し、各光学弾性軸に対する主屈折率を測定した。測定には 3 種類の He-Ne レーザー (波長  $\lambda = 0.5435 \mu\text{m}, 0.5941 \mu\text{m}, 0.6328 \mu\text{m}$ ) と Ar レーザー ( $\lambda = 0.488 \mu\text{m}$ ) および Nd: YAG レーザー (そのビーム位置は IR センサーで可視化) を用いた。その結果を示したのが Fig. 4 である。同図中のプロットが測定値で、実線はセルマイヤの式で近似したものであ

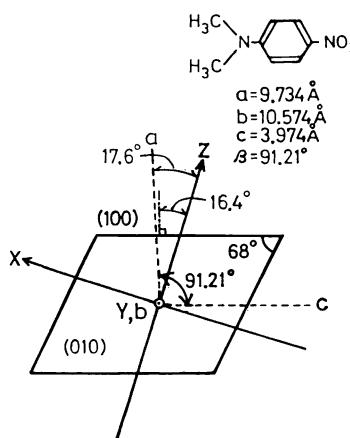


Fig. 2 Crystallographic and dielectric principal axes of DMNA crystals.

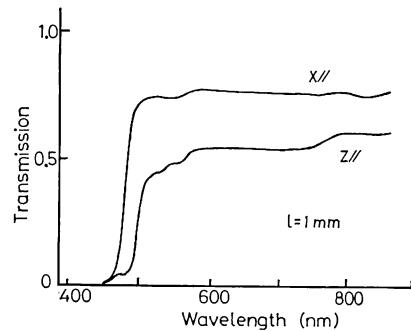


Fig. 3 Optical transmissions of a 1-mm-thick DMNA crystal.

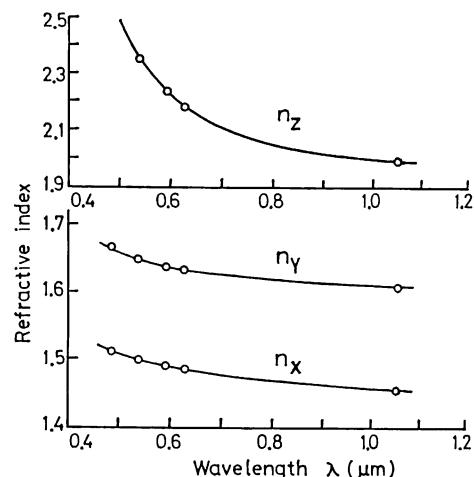


Fig. 4 Refractive indices of DMNA crystals as functions of wavelength.

り、波長  $\lambda (\mu\text{m})$  とすると、

$$\left. \begin{aligned} n_x^2 &= 2.1755 + 0.0135/(\lambda^2 - 0.1250) \\ n_y^2 &= 2.6377 + 0.0128/(\lambda^2 - 0.130) \\ n_z^2 &= 3.5373 + 0.3211/(\lambda^2 - 0.1391) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

が可視域の測定値によく合う。

この式を用いて Nd: YAG レーザー光 ( $\omega$  波) の SHG 波長 ( $2\omega$  波) における屈折率を求めた。その結果を  $\omega$  の測定値とともに Table 1 に示す。この Fig. 4 およ

Table 1 Refractive indices,  $n_x$ ,  $n_y$  and  $n_z$ , of DMNA crystal at Nd: YAG laser wavelength (frequency  $\omega$ ) and its second harmonic (frequency  $2\omega$ ).

	$\lambda = 1.064 \mu\text{m} (\omega)$	$\lambda = 0.532 \mu\text{m} (2\omega)$
$n_x$	1.477	1.504
$n_y$	1.626	1.650
$n_z$	1.966	2.401

び Table 1 から明らかなように、DMNA 結晶は非常に大きな複屈折をもつ。

### 3. Nd: YAG レーザー光の位相整合 SHG

#### 3.1 位相整合角の計算

Table 1 の屈折率と次の非線形光学係数テンソル

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{36} \end{bmatrix} \quad (2)$$

の成分を考慮すると、タイプ1とタイプ2のコリニア位相整合（スカラーワーク相整合）や、ノンコリニア位相整合（ベクトル位相整合）が可能であることが導かれる。

まず、基本波である Nd: YAG レーザー光の DMNA 結晶内の伝搬方向を極座標系  $(\theta, \phi)$  で表したときのコリニア位相整合曲線を屈折率橈円体から計算した。その結果を Fig. 5 に示す。そのなかで  $\phi=0^\circ$  のときについて以下に検討する。

いま、Y 軸を中心とした角度  $\theta$  だけ結晶を回転した座標系  $(\xi, Y, \eta)$  でみると、非線形光学係数テンソルは

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14}^* & 0 & d_{16}^* \\ d_{21}^* & d_{22}^* & d_{23}^* & 0 & d_{25}^* & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34}^* & 0 & d_{36}^* \end{bmatrix} \quad (3)$$

ただし、

$$\left. \begin{aligned} d_{14}^* &= d_{14} \cos^2 \theta + d_{16} \sin \theta \cos \theta - d_{34} \sin \theta \cos \theta \\ d_{16}^* &= -d_{14} \sin \theta \cos \theta + d_{16} \cos^2 \theta + d_{34} \sin^2 \theta \\ d_{21}^* &= d_{21} \cos^2 \theta + d_{23} \sin^2 \theta - 2d_{25} \sin \theta \cos \theta \\ d_{22}^* &= d_{22} \\ d_{23}^* &= d_{21} \sin^2 \theta + d_{23} \cos^2 \theta + 2d_{25} \sin \theta \cos \theta \\ d_{25}^* &= d_{21} \sin \theta \cos \theta - d_{23} \sin \theta \cos \theta + d_{25} \cos 2\theta \\ d_{34}^* &= d_{14} \sin \theta \cos \theta + d_{16} \sin^2 \theta + d_{34} \cos^2 \theta \\ d_{36}^* &= -d_{14} \sin^2 \theta + d_{16} \sin \theta \cos \theta - d_{34} \sin \theta \cos \theta \\ &\quad + d_{36} \cos^2 \theta \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

となり、光電界  $E_{\xi^*}$  の入射に対する2次の非線形分極

$$P_Y^{2\omega} = d_{21}^*(E_{\xi^*})^2 \quad (5)$$

に基づくタイプ1位相整合 SHG と、光電界  $E_{\xi^*}, E_Y^*$  の入射に対する2次の非線形分極

$$P_{\xi^*} = 2d_{16}^* E_{\xi^*} E_Y^* \quad (6)$$

に基づくタイプ2位相整合 SHG が可能となる。その位相整合角（内部角）の計算値は

タイプ1で、 $\theta_{m1}=42.5^\circ$

タイプ2で、 $\theta_{m2}=22.6^\circ$

となつた。

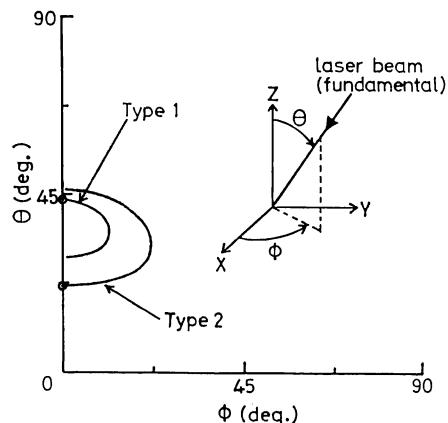


Fig. 5 Calculated phase matching curves for collinear phase-matched SHG.

一方、DMNA 結晶の自然成長面 (100) への基本波レーザー光の入射を想定すると、Fig. 6 のようなノンコリニア位相整合も可能となる。ただし、入射側媒質はセダー油（屈折率  $n_0=1.50$ ）とし、二つのビームの入射角は同一とした。このとき、入射ビームのつくる面に平行および垂直に偏光した入射光の  $\mathbf{k}$  ベクトルをおのおの  $\mathbf{k}_{\parallel}$ ,  $\mathbf{k}_{\perp}$  とすると、位相整合条件は

$$\mathbf{k}_{\perp} + \mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel}^{2\omega} \quad (8)$$

で与えられる。上式と、セダー油と結晶境界での屈折条件を同時に満たす入射角  $\theta_m$  を計算すると

$$\theta_m = 18.8^\circ \quad (9)$$

を得る

#### 3.2 実験的検討

コリニア位相整合 SHG の実験に際しては、先に求め

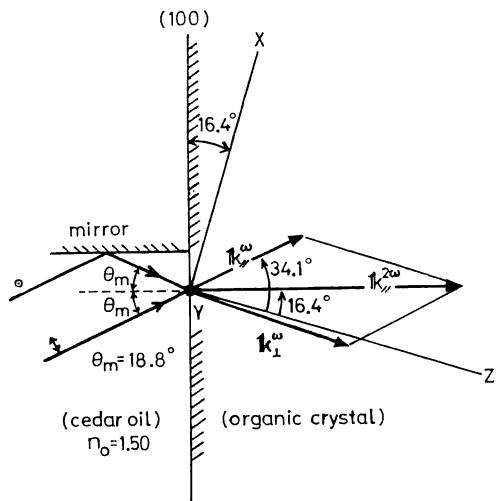


Fig. 6 Configuration for noncollinear phase-matched SHG.

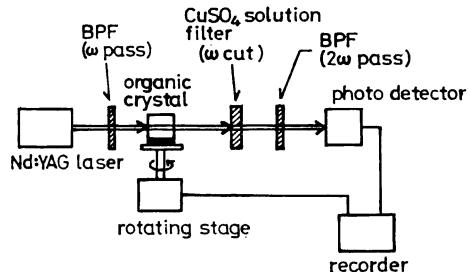


Fig. 7 Experimental setup for collinear phase-matched SHG of Nd: YAG laser in a DMNA bulk crystal.

た(7)式のタイプ2位相整合角に合わせて DMNA 結晶をカットし、研磨した。しかし、結晶の機械的強度の低さからカット面の十分な光学研磨を得るのが困難だったので、ここではセダー油に浸して使用した。

実験系を Fig. 7 に示す。中心波長  $1.064 \mu\text{m}$  の帯域フィルタを通過した連続発振 Nd: YAG レーザー光(出力=0.5 W)のビーム(ビーム径約 0.8 mm)は集光せずに DMNA 結晶に入射させた。この基本波は硫酸銅溶液フィルタでカットし、その第二高調波成分のみを波長  $0.532 \mu\text{m}$  狹帯域フィルタを通して光パワーメーターで受光した。ただし、基本波レーザー光は  $E_x$  と  $E_y$  成分を同時にたせるため円偏光とした。上述のように準備した結晶を  $b$  軸のまわりに回転したとき得られた SHG 強度の角度依存性(回転角は内部角度に換算した)を Fig. 8 に示す。同図から明らかなように、計算で求めた(7)式の角度に一致する点で位相整合 SHG が得られた。また、この結果より、実効非線形光学係数  $d_{\text{eff}}$  である  $d_{21}^*$  ( $\theta=\theta_{m1}$ ) と  $2d_{16}^*$  ( $\theta=\theta_{m2}$ ) の大きさはほぼ等しいといふこともわかる。さらに、同一試料長の KDP

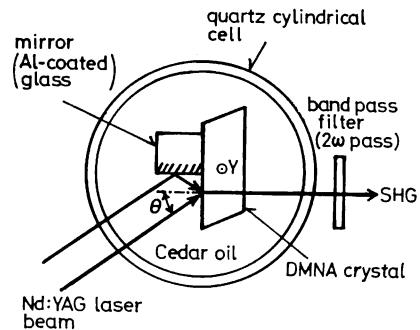


Fig. 9 Experimental setup for noncollinear phase-matched SHG in a DMNA bulk crystal.

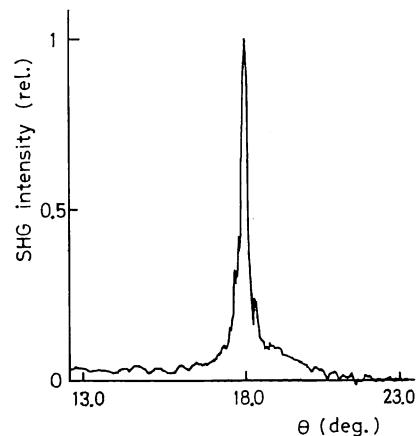


Fig. 10 Intensity of noncollinear-type SHG as a function of  $\theta$ .

結晶における位相整合 SHG 強度を測定して比較した結果、 $d_{\text{eff}} \sim 2d_{36}$  (KDP) となつたが、(2)式中の個々の非線形光学係数  $d_{ij}$  の分離、測定はまだ行っていない。

ノンコリニア位相整合 SHG の実験は、Fig. 9 のように DMNA 結晶の(100)面にアルミニウム蒸着のガラスブロックを接着し、その鏡面での反射光と直接光が同一の入射角  $\theta$  で結晶に入射するようにした。この入射角  $\theta$  に対する Nd: YAG レーザー光の THG 強度を測定した結果が Fig. 10 である。同図のように、 $\theta=18^\circ$  附近で位相整合 SHG が得られ、計算結果とのよい一致を示した。このような結晶の自然成長面をそのまま用いる方法は、特に機械的強度に劣って光学研磨の難しい有機結晶には適するといえよう。

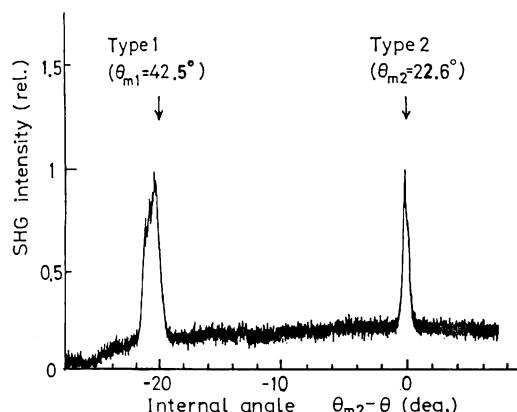


Fig. 8 Intensity of collinear-type SHG as a function of  $\theta$ .

DMNA バルク結晶を育成し、その光学諸特性を測定した。その結果、カットオフ波長は  $0.5 \mu\text{m}$  附近にあつ

#### 4. む　す　び

て Nd: YAG レーザー光の SHG 用に使えること、非常に大きな複屈折と吸収異方性を有することなどを明らかにした。また、実際にコリニアおよびノンコリニア位相整合 SHG が可能であることを理論的、実験的に示した。しかし、用いる実効非線形光学係数の値は小さく (KDP 結晶  $d_{36}$  の約 2 倍)、高効率のバルク結晶 SHG 用にはあまり適さないといえる。しかし、 $d_{22}$  や他の非線形光学係数  $d_{ij}$  の中に大きなものもある可能性があるため、現在、結晶導波路化<sup>12)</sup>によるそれらの利用についての検討を進めている。また、この結晶の大きな複屈折や吸収異方性を利用する他の光機能素子化についても討検したい。

### 文 献

- 1) 梅垣真祐：“有機非線形光学材料”，応用物理，**54** (1985) 137-142.
- 2) S. Muto, O. Yoda, A. Sugiyama, A. Fukasawa and H. Ito: "Second- and third-harmonic generation of Nd: Glass laser in fast red ITR organic crystal fiber," Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988) L2115-L2117.
- 3) J. Halbout, S. Blit, W. R. Donaldson and C. L. Tang: "Efficient phase matched second-harmonic generation and sum-frequency mixing in urea," IEEE J. Quantum Electron., **QE-15** (1979) 1176-1180.
- 4) W. R. Donaldson and C. L. Tang: "Urea optical parametric oscillator," Appl. Phys. Lett., **44** (1984) 25-27.
- 5) M. J. Rosker and C. L. Tang: "Widely tunable optical parametric oscillator using urea," J. Opt. Soc. Am. B, **2** (1985) 691-696.
- 6) G. F. Lipscomb, A. F. Garito and R. S. Narang: "An exceptionally large linear electro-optic effect in the organic solid MNA," J. Chem. Phys., **75** (1981) 1509-1516.
- 7) B. F. Levine, G. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch and L. L. Bernstein: "An organic crystal with an exceptionally large optical second harmonic coefficient: 2-methyl-4-nitroaniline," J. Appl. Phys., **50** (1979) 2523-2527.
- 8) 加藤政雄, 中西八郎監修: 有機非線形光学材料 (シーエムシー, 東京, 1985) pp. 45-63.
- 9) T. C. W. Mak and J. Trotter: "The crystal and molecular structure of *N,N*-dimethyl-*p*-nitroaniline," Acta Cryst., **18** (1965) 68-74.
- 10) M. Barzoukas, D. Josse, P. Fremanx, J. Zyss, J. F. Nicoud and J. O. Morley: "Quadratic nonlinear properties of *N*-(4-nitro-phenyl)-L-prolinol and of a newly engineered molecular compound *N*-(4-nitro-phenyl)-*N*-methylaminoacetonitrile: a comparative study," J. Opt. Soc. Am. B, **4** (1987) 977-986.
- 11) P. V. Vidakovic, M. Cognillay and F. Salin: "*N*-(4-nitrophenyl)-*N*-methylamino-acetonitrile: a new organic material for efficient second-harmonic generation in bulk and waveguide configuration. I. Growth, crystal structure, and characterization of organic crystal-coated fibers," J. Opt. Soc. Am. B, **4** (1987) 1013-1016.
- 12) S. Muto, O. Yoda, T. Kataoka and H. Ito: "Second harmonic generation of Nd: Glass laser by several organic crystal fibers," Trans. IEICE Jpn., **E72** (1989) 1046-1047.