

氏 名	香 川 博 之
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 乙 第 97 号
学位授与の日付	平成 13 年 3 月 26 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学 位 論 文 題 目	Novel Organic Nonlinear Optical Crystal for Second-Harmonic Generation (主査)
審 査 委 員	教 授 三 木 定 雄 教 授 木 原 壯 林 教 授 中 山 敏 弘 助教授 箕 田 雅 彦

論 文 内 容 の 要 旨

非線形光学効果の一つである第 2 次高調波発生 (SHG) は、波長変換方式の短波長レーザへの応用が期待されている。特に有機化合物は無機化合物と比較し、SHG 特性が大きく材料として期待されてきた。本論文の基礎となった研究は、吸収波長端がより短波長で、かつ SHG 特性の大きな有機化合物を分子設計、合成し、その結晶構造を明らかにするとともに、この有機化合物をレーザ波長変換素子に適用するための大型単結晶育成、反射防止膜形成の検討を行い、青色レーザ素子を構築することを目的として行ったもので、序章と本論 6 章からなっている。

序章では、本研究の背景すなわち、非線形光学現象と、SHG 材料としての有機化合物、特に有機結晶の優位性を述べ、本論文の意義と位置付けを行っている。そして、有機 SHG 結晶開発での研究課題を抽出し、本論文の目的を明確にしている。

本論 1 章では、本研究で設計・合成した 8-(4-Acetylphenyl)-1,4-dioxo-8-azaspiro [4.5] decane (APDA) が、従来の有機非線形光学材料と比較し、吸収波長端が短く、かつ SHG 活性の高い有機化合物であることを見出している。結晶構造解析から、SHG 活性な非中心対称結晶構造 ($Pna2_1$) であり、結晶中で分子が Head-to-Tail に配列していることを明らかにし、理論計算により APDA 結晶の SHG 特性の本質を解明している。第 2 章では、APDA の大型単結晶育成について述べている。単結晶育成に先立ち、再結晶法と昇華法の組み合わせで APDA を精製し、熔融法であるブリッジマン法を適用し、大型単結晶育成に成功している。さらに、X 線回折により、育成した APDA 結晶の軸方位を決定している。第 3 章では、APDA 単結晶の光学特性について明らかにしている。まず、APDA 単結晶は 400nm 付近の短波長領域まで良好な光透過性を有することを示し、さらに SHG 素子設計に必要な結晶の屈折率を測定している。また、理論計算及び実験により、APDA 結晶が優れた透明性と高い SHG 特性を有する有機結晶であることを明らかにしている。第 4 章では、APDA の結晶多形について述べている。平板昇華法という単結晶育成法により、従来結晶形 $Pna2_1$ とは異なる、 $P2_12_12_1$ という結晶形の APDA 単結晶が新たに見出された。X 線構造解析の結果、この結晶中では APDA 分子が反平行に配列していることが判った。さらに理論計算により、この新しい APDA 結晶に予想される SHG 特性について論じている。第 5 章では、高効率な波長変換共振器の構築に不可欠な、APDA 単結晶の表面平坦化と反射防止膜形成について検討し、超精密ダイヤモンド切削法を適用することで、凸凹が波長の 1/10 以下の表面形成に成功している。さらに結晶表面に溶媒可溶性テフロンにより、反射防止膜を形成させ、入射レーザ波長での透過率を 84% から 96% に向上させることに成功している。第 6 章では、素子化した APDA 結晶により、位相整合条件下で、APDA 結晶を用いチタンサファイアレーザのレーザ光 (波長 760nm ~ 900nm) をその半分の波長に交換し、有機結晶で世界で初めて波長 380nm の紫色 SH 光の発生に成功している。また APDA 結晶を用いた波長変換外部共振器の構築し、

位相整合条件下でレーザダイオードからの波長811nmのレーザ光を、その半分405.5nmに変換することに成功した。以上の結果は、オプトロニクスにおける実用に極めて近距離にあるのみならず、有機結晶の波長変換素子への実用に大きな道を拓くものである。以上の内容は以下の学術論文で公表されている。

- (1) Ogawa, K.; Kaji, M.; Kagawa, H.; Sagawa, H.; Sagawa, M. "Structure of 8-(4-Acetylphenyl)-1,4-dioxo-8-azaspiro [4.5] decane: a New Potential Nonlinear Optical Material" *Acta Crystallogr.* 1994, C50, 95-97.
- (2) Ogawa, K.; Harada, J.; Endo, M.; Takeuchi, Y.; Kagawa, H. "N-Arylpiperidine With Axial N-Aryl Bond. Conformational Variation in Crystals" *Tetrahedron Lett.* 1997, 38, 5663-5666.
- (3) Kagawa, H.; Sagawa, M.; Kakuta, A.; Kaji Nakayama, H.; Ishii, K. "Single Crystal Growth and Characterization of a New Organic Nonlinear Optical Material: 8-(4-acetylphenyl)-1,4-dioxo-8-azaspiro [4.5] decane (APDA)" *J. Cryst. Growth* 1994, 139, 309-318.
- (4) Sagawa, M.; Kagawa, H.; Kaji, M.; Kakuta, A. "Blue Second-Harmonic Light Generation from a New Organic Single Crystal, 8-(4-Acetylphenyl)-1,4-dioxo-8-azaspiro [4.5] decane (APDA)" In *Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials*; Material Research Society: Pennsylvania, 1994; Vol.328 of Material Research Society Symposium Proceedings; pp601-612.
- (5) Kakuta, A.; Sagawa, M.; Kagawa, H. "Single Crystal Growth and Resonating SHG Experiments of a New Organic Nonlinear Optical Material, APDA" *Nonlinear Opt.* 1995, 14, 207-217.
- (6) Kagawa, H.; Sagawa, M.; Hamada, T.; Kakuta, A.; Kaji, M.; Nakayama, H.; Ishii, K. "New Crystal Form of an Organic Nonlinear Optical Material, 8-(4-Acetylphenyl)-1,4-dioxo-8-azaspiro [4.5] decane (APDA)" *Chem. Mater.* 1996, 8, 2622-2627.
- (7) Kagawa, H.; Sagawa, M.; Kakuta, A.; Kaji, M.; Saeki, M.; Namba, Y. "Antireflection Coating with Fluoropolymer for a Novel Organic Nonlinear Optical Crystal: 8-(4-Acetylphenyl)-1,4-dioxo-8-azaspiro [4.5] decane (APDA)" *Appl. Opt.* 1995, 34, 3421-3424.
- (8) Sagawa, M.; Kakuta, H.; Kskuta, A.; Kaji, M.; Saeki, M. "Generation of a Violet Phase-Matched Second-Harmonic Wave with a New Organic Single Crystal, 8-(4-Acetylphenyl)-1,4-dioxo-8-azaspiro [4.5] decane (APDA)" *Appl. Phys. Laser* 1993, 63, 1877-1879.
- (9) Sagawa, M.; Kagawa, H.; Kakuta, A.; Kaji, M.; Saeki, M.; Namba, Y. "Blue Light Emission from a Laser Diode Pumped Ring Resonator With an Organic Second-Harmonic Generation Crystal of 8-(4-Acetylphenyl)-1,4-dioxo-8-azaspiro [4.5] decane (APDA)" *Appl. Phys. Lett.* 1995, 66, 547-549.

論文審査の結果の要旨

第2次高調波発生 (SHG) 現象は、波長変換方式の短波長レーザへの応用が期待され、特にSHG特性が大きい有機化合物は、新世代材料として期待されてきた。しかし、従来の研究では有機材料の非線形特性にのみ焦点を当てたものがほとんどで、材料化へ本腰を入れたものはほとんどなかった。

本論文の基礎となった研究では、SHG特性の大きいのみならず、材料化で問題となる吸収波長端が短波長である有機化合物を分子設計、合成し、かつ、この有機化合物をレーザ波長変換素子に適用するための大型単結晶育成、反射防止膜形成の検討を行い、青色レーザ素子を構築することに成功している。具体的には、8-(4-Acetylphenyl)-1,4-dioxo-8-azaspiro [4.5] decane (APDA)を見いだしているが、この物質は、吸収波長端が短く、かつSHG活性が極めて高い。これらの諸性質を、理論的に取り扱い、分子構造と結晶構造に基づいて非線形性の解明に成功している。さらに材料化に必須な諸プロセスを完成している。まず、溶融法であるブリッジマン法を適用し、大型単結晶育成に成功している。さらに、単結晶の表面の光学研磨、続いて反射防止膜形成を成功させている。その上で、位相整合条件を完成し、有機結晶で世界で初めて波長380nmの紫色SH光の発生に成功している。以上の成果は、オプトロニクスにおいて、有機結晶の

波長変換素子への実用に大きな道を拓くものである。

以上の通り、本論文は学術的価値とともに産業面からも意義深いものであり、学位授与に値すると判定した。