

第3章 新規非線形光学材料トラン誘導体

3.1 トラン誘導体のSHG効率と分子間水素結合

1.2節に述べたような材料開発の指針が提示されたことを受けて、より効率の高い非線形光学材料を求め、数えきれないほどの有機物が合成されてきた。中でもトラン（ジフェニルアセチレン）は長い共役長をもつにもかかわらず、比較的カットオフ波長が短いという特徴をもっている¹⁾。

トランはベンゼン環を三重結合した炭素でつなないだ、 π 電子共役系分子である。（図3.1.1）このままでは分子に反転対称性があってしまい、分子の段階でSH不活性となってしまう。しかし、この細長い分子の両端にドナーとアクセプターを付けると、分子の反転対称性はなくなり、また非常に広い範囲で電荷移動が起こるので、大きな非線形性が期待されている²⁾。多くのトラン誘導体は、ドナーやアクセプターを付与したとき、その大きな双極子モーメントから分子が互いに反平行に並び、反転対称性を持つ結晶となるため、バルクでは非線形性がなくなることが少なくない²⁾。

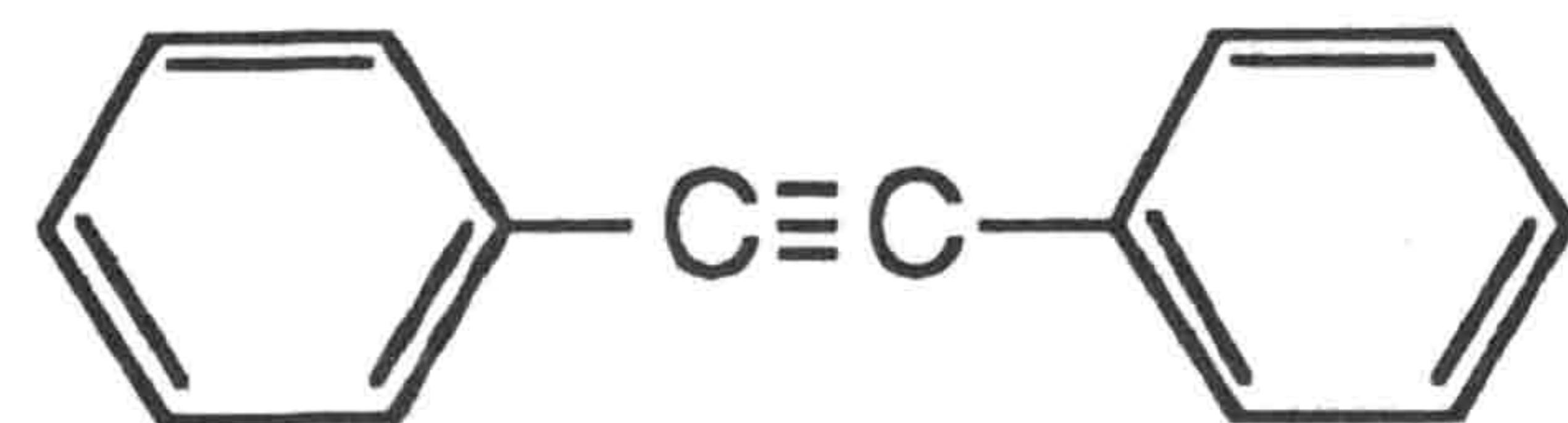


図3.1.1 トランの骨格

われわれはこれまでに150種類に及ぶトラン誘導体を新規に合成しその非線形特性を調べてきた。とりわけ、反転対称性の結晶となることを防ぐために、置換基に水素結合性基を導入し、分子間力を強めた誘導体を数多く合成した。その中で有望なものをSHEW法によるスクリーニングで見つけだし、また、一連の誘導体について非線形性の高いものが示す傾向を調べた。SHEW法は粉末で測定が行え簡単なうえ、定量的な議論ができるので、こ

のような系統的な材料の評価において特に力を発揮する。

一連の物質とは 2-alkylcarboxamido-4'-methoxy-4-nitrotolan 14 種類である。（図3.1.2）これらについてSHEW強度と赤外吸収スペクトルを測定し、分子間水素結合とSH活性の関係を調べた。

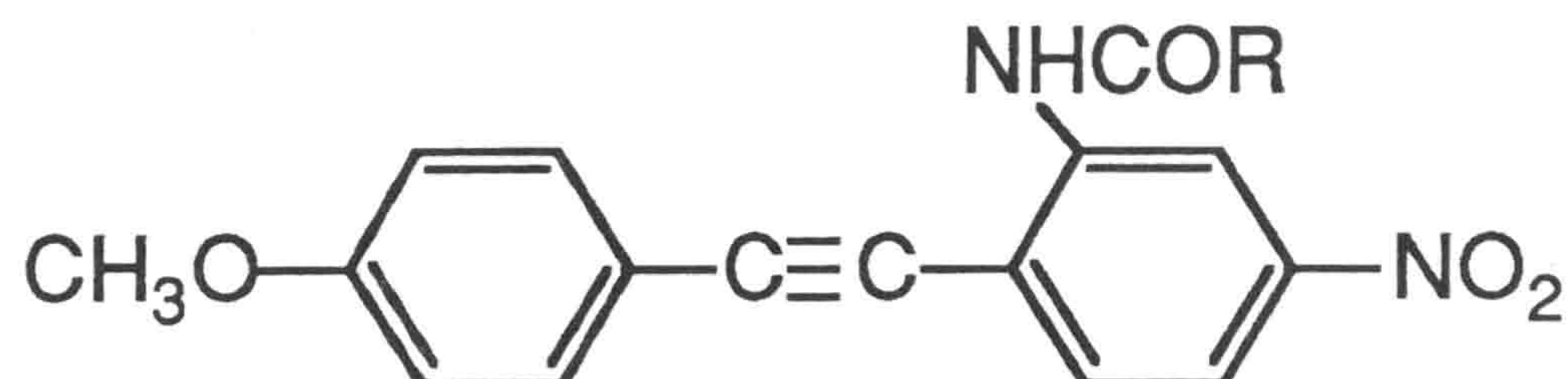


図3.1.2 2-alkylcarboxamido-4'-methoxy-4-nitrotolan 誘導体

3.1.1 実験

まず、このトラン誘導体の合成方法について簡単に述べる。4-hydroxybenzaldehyde と methyl bromide から 4-methoxybenzaldehyde 1 を合成した。1 を malonic acid と縮合させ、4-methoxycinnamic acid 2 を合成した³⁾。2 を臭素化し、2 段階の脱 HBr 反応を行い 4-methoxyphenylacetylene 3 を合成した⁴⁾。一方、meta-nitroaniline の臭素化によって合成した 2-bromo-5-nitroaniline 4 と酸クロリドとから N-acyl-2-bromo-5-nitroaniline 5 を合成し、3 と 5 をトリエチルアミン中、ヨウ化第1銅／ビス（トリフェニルホスフィリン）パラジウム(II)ジクロリド触媒を用いてカップリングさせることにより、2-alkylcarboxamido-4'-methoxy-4-nitrotolan を得た。

3.1.2 結果と考察

赤外吸収スペクトルにはそれぞれの原子間の結合のさまざまな振動に対応する振動数のピークが観測される。この中で我々は N-H と C=O の伸縮振動に注目した。これらは、水素結合に関与すると考えられるアミド基に含まれるボンドであり、しかもこのボンドは分子のほかの位置にはない。

N-H 伸縮振動に対応する赤外吸収ピークは、水素結合を起こすと低振動数側にシフトし、

幅も広くなる⁹。いくつかの物質についての振動数のシフトと N-H···O の距離の関係を図 3.1.3 に示す。2-alkylcarboxamido-4'-methoxy-4-nitrotolan では、3300 cm⁻¹付近に N-H 伸縮振動が、1670 cm⁻¹付近に C=O の振動ピークがある。図 3.1.4 に典型的な赤外吸収スペクトルを示す。化合物 8 は SH 活性のないもの、2 はあるものである。これを見ると明らかに 2 の方が N-H 伸縮振動のピークの幅が広がっているのがわかる。

表 3.1.1 に測定したすべての 2-alkylcarboxamido-4'-methoxy-4-nitrotolan の SHEW 強度と赤外吸収スペクトルから得られた振動ピークをまとめた。ここに示した SHEW 強度は、すべて、同じ条件下で測定した m-NA の SHEW 強度を 1 としている。

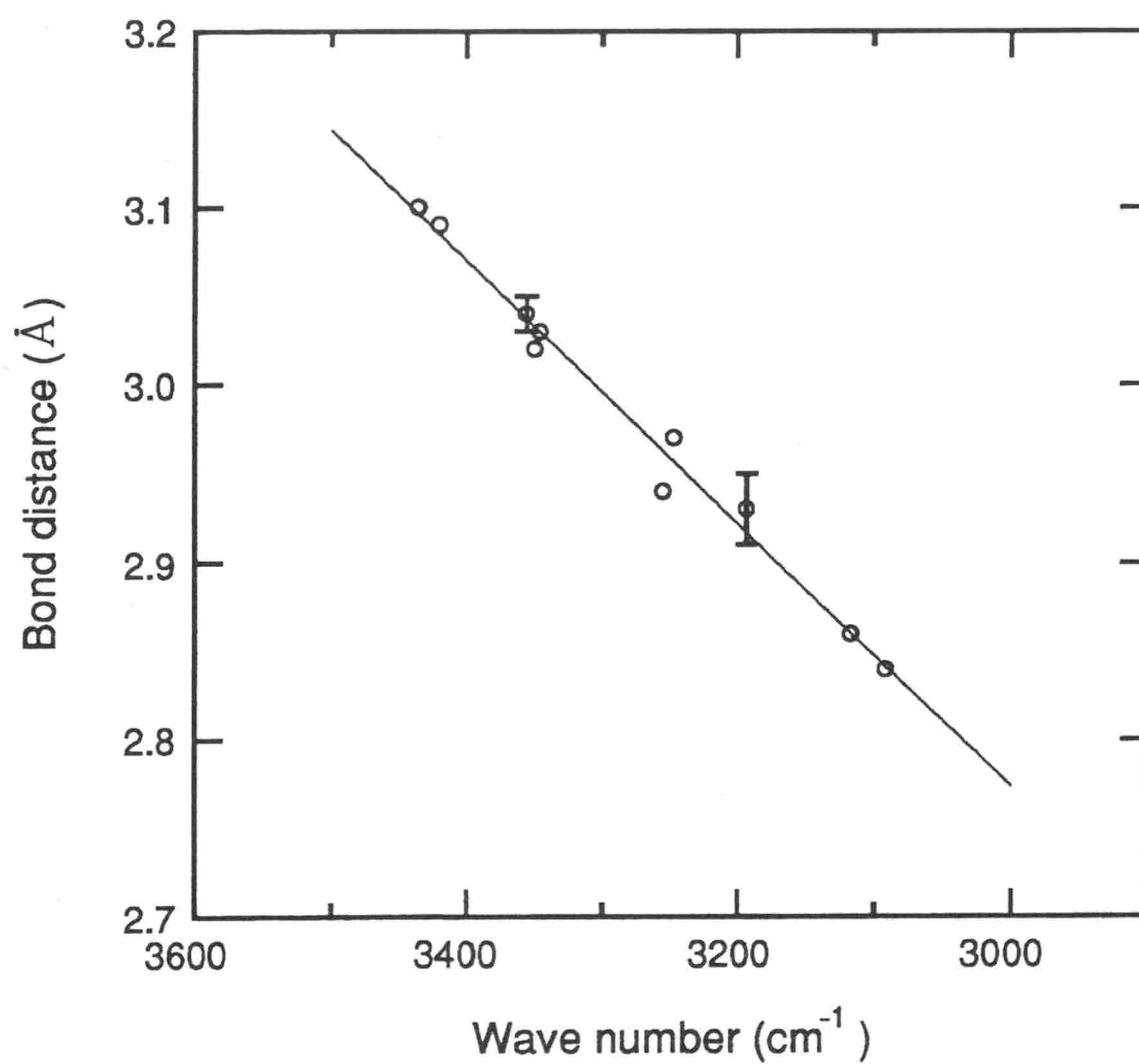


図 3.1.3 N-H 伸縮振動数と N-H···O の距離の関係。（文献 5）より引用）

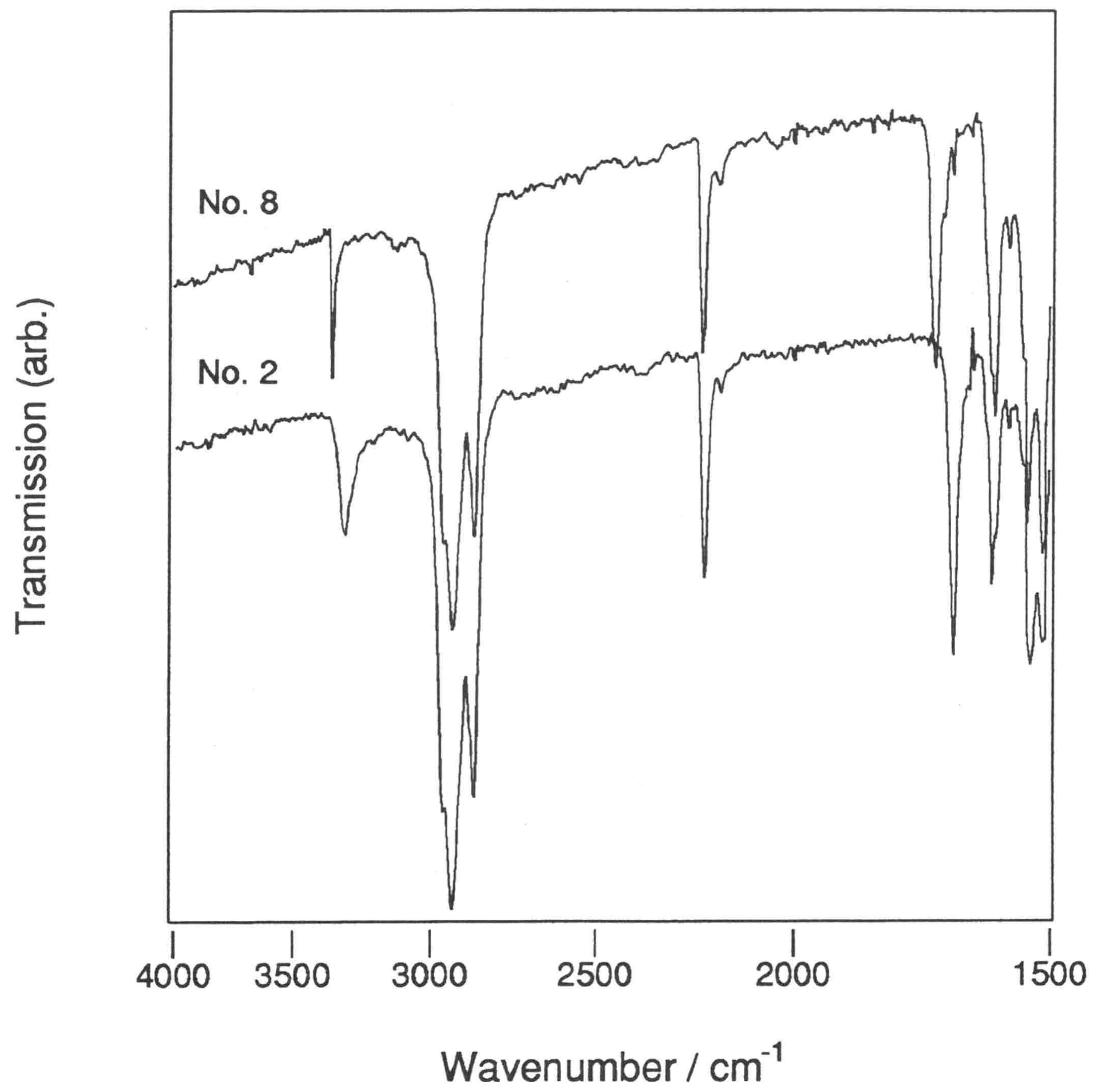
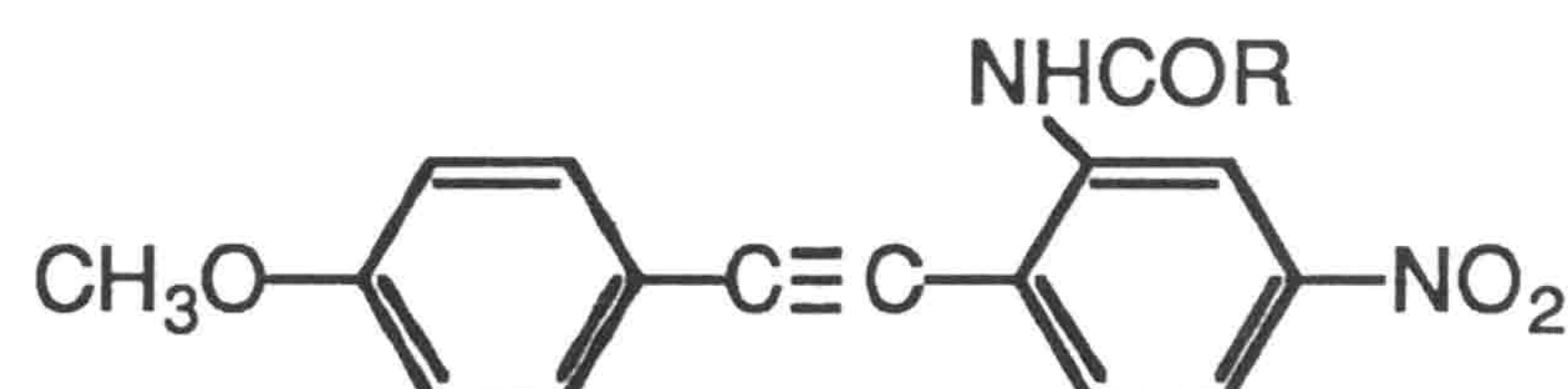


図3.1.4 化合物2と8の赤外吸収スペクトル。2はSH活性、8は不活性な試料。

3300cm⁻¹付近にN-H伸縮振動が、1670 cm⁻¹付近にC=Oの振動ピークがある。

表3.1.1 2-alkylcarboxamido-4'-methoxy-4-nitrotolan の
SHEW強度と赤外吸収のピーク振動数



No.	R	SHEW ^a	$\nu_{\text{NH}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$
1	CH ₃	1.3	3320	1670
2	C ₂ H ₅	1.5	3302	1667
3	n-C ₃ H ₇	0.33	3316	1667
4	i-C ₃ H ₇	0.58	3286	1661
5	n-C ₁₀ H ₂₁	0.88	3300	1660
7	CH=CHCH ₃	0.21	3308	1667
8	CH ₂ OCH ₃	0	3346	1703
9		0.045	3298	1667
10	CF ₃	0.019	3322	1717
11	CH ₂ Cl	0	3352	1694
12	(CH ₂) ₃ Cl	0.051	3298	1669
13	COOCH ₃	0	3340	1715
14	COOC ₂ H ₅	0	3334	1713
15	(CH ₂) ₂ COOCH ₃	2.6	3288	1671

^a m-NA のSHEW強度を1とする

N-H 伸縮振動数とSHEW強度の関係を図3.1.5に示した。化合物8, 11, 13, 14は全くSH活性がなく、この4つが図3.1.5でもっとも振動数の高い4点である。一方振動数が 3322 cm^{-1} 以下のものは弱いながらもどれもSH活性である。おそらくSH活性・非活性のボーダーラインは、N-H 伸縮振動が 3330 cm^{-1} あたりにあるものと思われる。C=O 伸縮振動についても、SH活性な物は非活性な物よりピーク振動数が低い。したがってこの物質系では水素結合の強さがSH活性に強くかかわっているものと考えられる。ボーダーラインと考えられる 3330 cm^{-1} は、図3.1.3から原子間距離にするとおよそ 3.0 \AA である⁵⁾。これよりN-Hの距離が近くなつて分子間の水素結合が強まると結晶が反転対称を持たない傾向があることがわかった。

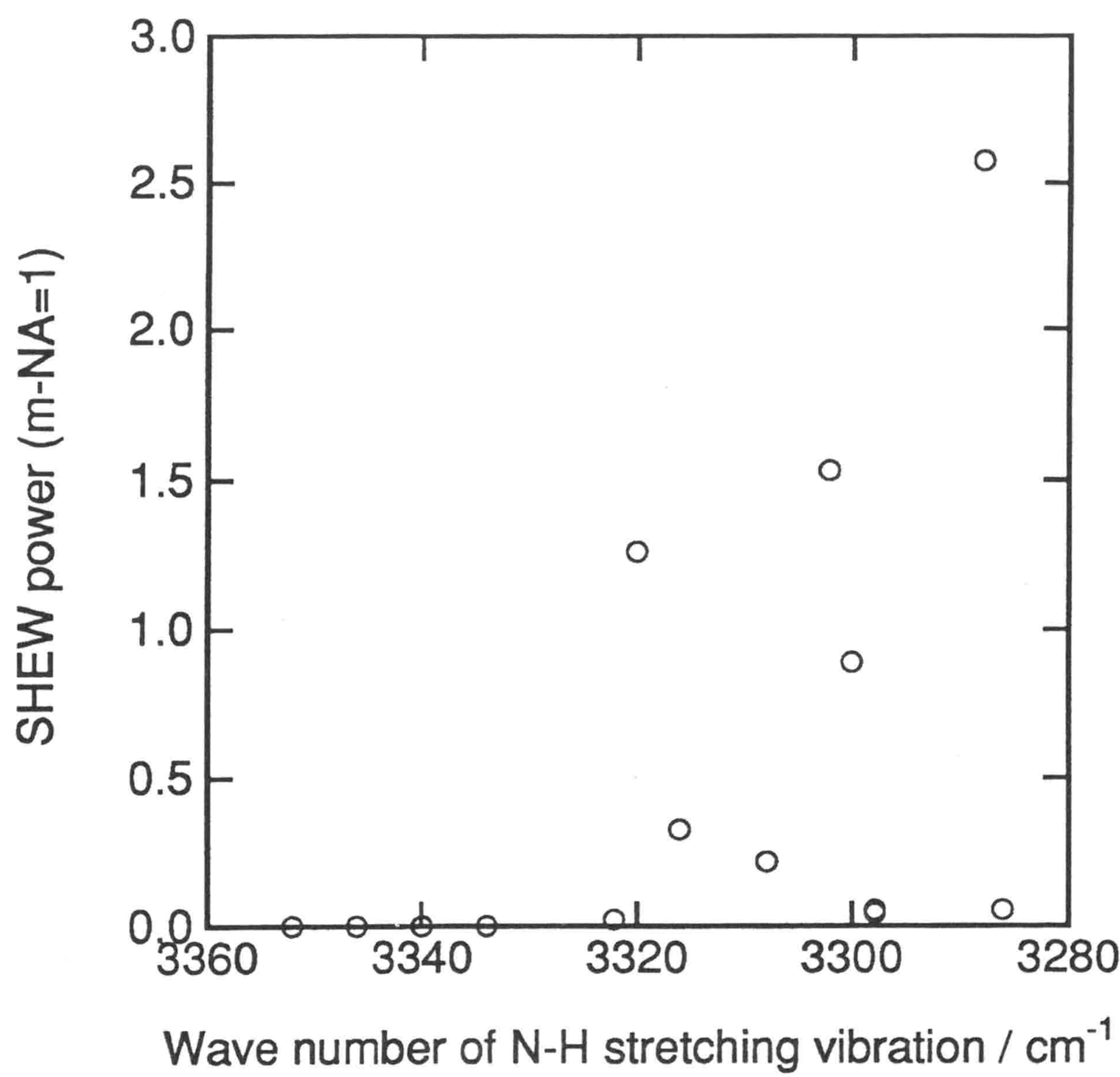


図3.1.5 2-alkylcarboxamido-4'-methoxy-4-nitrotolan のSHEW強度とN-H伸縮振動数の関係。SHEW強度はm-NAのSHEW強度を1としてある。

これらの誘導体については十分な質の単結晶が作製できなかったが、同様にアミド基を導入した別のトラン誘導体 *2-n-propylcarboxamido-4'-hexyloxy-4-nitrotolan* (図3.1.6) で単結晶を作製し、4軸のX線構造解析を行った。水素結合とSH活性の関係の傍証としてここに示す。この物質はSHEW法により m-NA の4.4倍のSHEW強度を示す、SH活性の高い物質だということがわかっている⁶⁾。

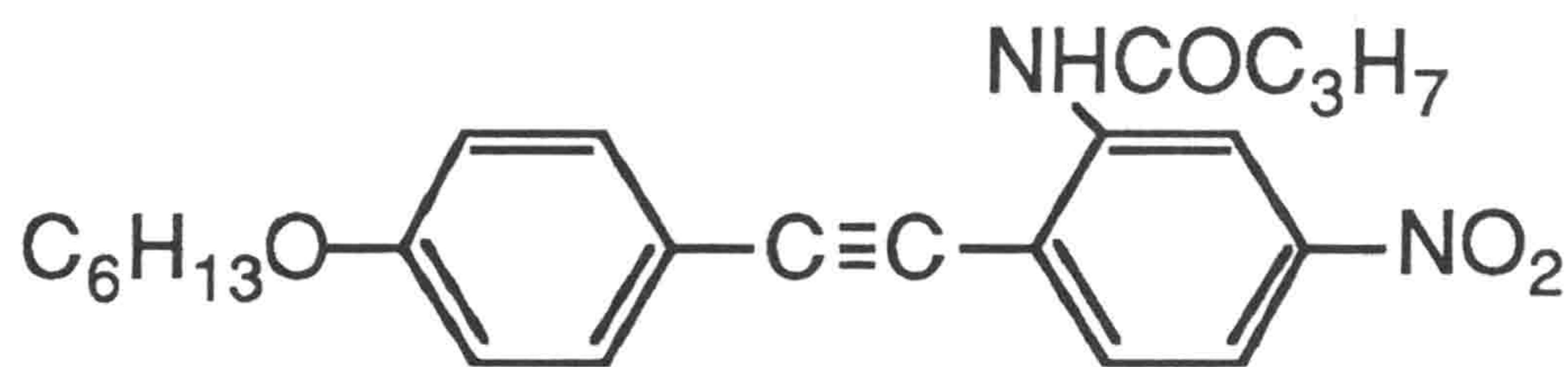


図3.1.6 *2-n-propylcarboxamido-4'-hexyloxy-4-nitrotolan*

単結晶はエタノールから溶媒冷却法により作製した。冷却速度は 0.1 ~ 0.2 °C / H である。得られた結晶は薄い板状の結晶 (3 × 3 × 0.3 mm) であった。X線構造解析は理化学研究所分子構造解析室小林公子氏の協力で行った。測定に用いた装置は Enraf-Nonius CAD-4 である。構造解析は MULTAN78⁷⁾ を用いた。

2-n-propylcarboxamido-4'-hexyloxy-4-nitrotolan 分子のパッキングの様子を図3.1.7に示す。このとき、隣り合う分子間の N と O の距離は 2.970(9) Å で、N-H…O の水素結合を作っていることがわかる。水素結合は図には点線で示してある。b 軸方向に水素結合のネットワークが形成され、これが反転対称性を崩していることが明らかになった。*2-alkylcarboxamido-4'-methoxy-4-nitrotolan* でも同様の構造により、反転対称性が崩されているものと予想される。

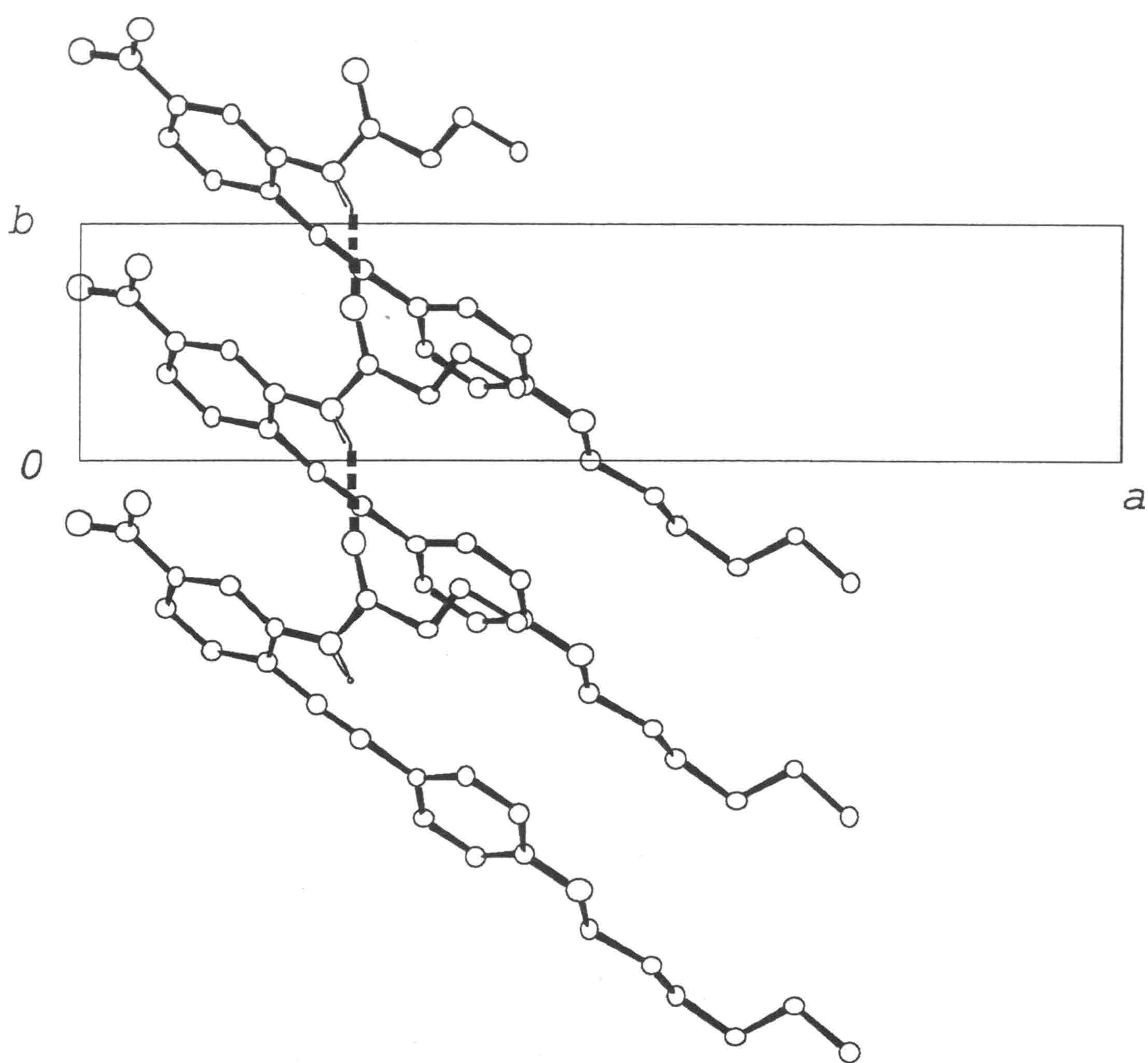


図3.1.7 c 軸方向から見た 2-n-propylcarboxamido-4'-hexyloxy-4-nitrotolan 分子のパッキ
ングと分子間水素結合。水素結合は点線で示してある。

3.1.3 まとめ

14種類のトラン誘導体の非線形光学特性をSHEW法で評価し、同時に赤外スペクトルからSH活性なものとそうでないものの傾向を調べた。活性のあるものはN-HおよびC=O伸縮振動のピークが低振動数側にシフトし、水素結合を形成していることがうかがえた。また、これに類似の物質でSH活性もののX線構造解析を行い、実際に水素結合が分子間に形成され、これが反転対称性を崩していることを確認した。従って、この物質系では分子間の水素結合がSH活性であることに不可欠であることがわかった。

参考文献

- 1) (a) M. Nakano, K. Yamaguchi, and T. Fueno, Springer Proceedings in Physics Vol. 36, *Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors*, 98 (1989) ; (b) N. Matsuzawa and D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.* **96**, 6232 (1992) ; (c) T. Kurihara, H. Tabei and T. Kaino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 959 (1987) ; (d) A. E. Stiegman, E. Graham, K. J. Perry, L. R. Khundkar, L. -T. Cheng and J. W. Perry, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7658 (1991).
- 2) (a) T. M. Robertson and I. Woodward, *Proc. Roy. Soc. A* **162**, 436 (1937) ; (b) S. D. Samarskaya, R. M. Myasnikova and A. I. Kitiagorodkii, *Kristallografiya* **13**, 616 (1968) ; (c) A. A. Espiritu and J. G. White, *Zeitschrift fur Kristallographie* **147**, 177 (1978) ; (d) A. A. Espiritu and J. G. White, *Acta Cryst.* **B33**, 3899 (1977) ; (e) E. M. Graham, V. M. Miskowaski, J. W. Perry, D. R. Coulter, A. E. Stiegman, W. P. Shaefer and R. E. Marsho, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8771 (1989).
- 3) G. W. Gray and B. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1467 (1954).
- 4) A. D. Allen and C. D. Cook, *Can. J. Chem.* **41**, 1084 (1963).
- 5) K. Nakamoto, M. Margoshes and R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6480 (1955).
- 6) M. Kiguchi, M. Kato, N. Kumegawa, M. Okunaka and Y. Taniguchi, *Nonlinear Optics*, 9, 223 (1995).
- 7) P. Main, et al. (1978). MULTAN. A Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. Univ. of York, England, and Louvain, Belgium.

本章の内容に関する全般的な参考文献として、

M. Kato, M. Okunaka, N. Sugita, M. Kiguchi and Y. Taniguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 583 (1977).

3.2 トラン誘導体の *d* テンソル成分の測定

前節に述べたスクリーニングで有望とされた材料について単結晶の作製を行い、そのキャラクタリゼーションを行った。このとき、結晶の自然成長面が適当でなかったためメーカー・フリンジ法だけでは *d* のテンソル成分が求められなかつた。しかし、SHEW法と組み合わせることによって *d* テンソル成分を求めることができる。

SHEW法によるスクリーニングによって、2-ethoxycarboxamido-4'-benzyloxy-4-nitrotolan (EBNT) (図3.2.1) が m-NA の 10 倍近くの SHEW 強度を示すことがわかつた。これはトラン誘導体の中でも有数の性能を誇るものであった。単結晶作製の試みにおいても良好な結晶を作る可能性があつたため、メーカー・フリンジおよび X 線構造解析を行つた。

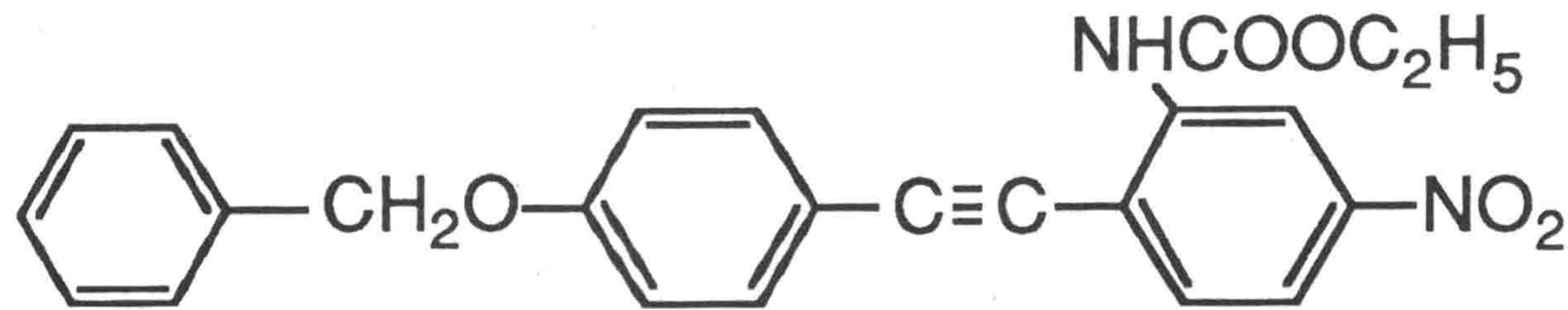


図3.2.1 2-ethoxycarboxamido-4'-benzyloxy-4-nitrotolan (EBNT) 分子

3.2.1 試料の調整と実験

有機物などの分子性結晶ではしばしば見られることであるが、溶媒の種類、冷却速度、温度等によって、しばしば結晶の外形が異なる。これは、成長面により結晶化速度が異なるために起こる場合と、結晶系そのものが異なるため外形も異なるという場合がある。EBNTの場合、単結晶は、約 40 °C の溶液を室温まで 0.1 ~ 0.2 °C / H で冷却して結晶化させたが、溶媒によって少なくとも二つの結晶系が実現することがわかつた。それらを α 型、 β 型と呼ぶことにする。 α 型の場合は溶媒は ethoxyethanol で、細長い結晶 (1 × 3 × 0.4 mm) が得られた。一方 β 型の場合は ethylacetate からの結晶化で比較的大きな板状の結晶 (10 × 10 × 1 mm) が得られた。

X 線構造解析は理化学研究所分子構造解析室小林公子氏の協力で行った。測定に用いた装

置はリガク AFC-4 と Enraf-Nonius CAD-4 である。構造解析は MULTAN78¹⁾を用いた。

3.2.2 結果と考察

α 型, β 型のX線結晶構造解析の結果を図3.2.2, 3.2.3にそれぞれ示す。EBNT α 型は空間群 Cc であり, 前節あげた 2-n-propylcarboxamido-4'-hexyloxy-4-nitrotolan とよく似た構造をとり, 隣り合う分子間に水素構造が確認できた。スクリーニングの際, 大きなSHG特性が観測されたはこちらの結晶系だと考えられる。一方, EBNT β 型は, 3 つの分子で一つのグループを形作るという複雑な形をしているが, 点群 2/m で中心対称性の結晶であった。すなわちSH不活性である。この結晶では, N と O の距離が水素結合がつくれるような距離以下のところには見つからなかった, すなわち水素結合は存在しなかった。すなわちこの物質でも, 分子間の水素結合の存在がSH活性の有無にかかわっていることが裏付けられた。

α 型, β 型の結晶化の違いはその溶媒であった。とりわけその違いは溶媒の誘電率に表されている。 α 型の溶媒 ethoxyethanol は比較的大きな誘電率 ($\epsilon = 29.6$) を持ち, 一方 β 型の溶媒 ethylacetate は誘電率が低い。($\epsilon = 6.02$) これは, 強い極性の溶媒が分子の持つ大きな分極による双極子相互作用を弱め, 反転対称性を崩す一因となっているものと考えられる²⁾。

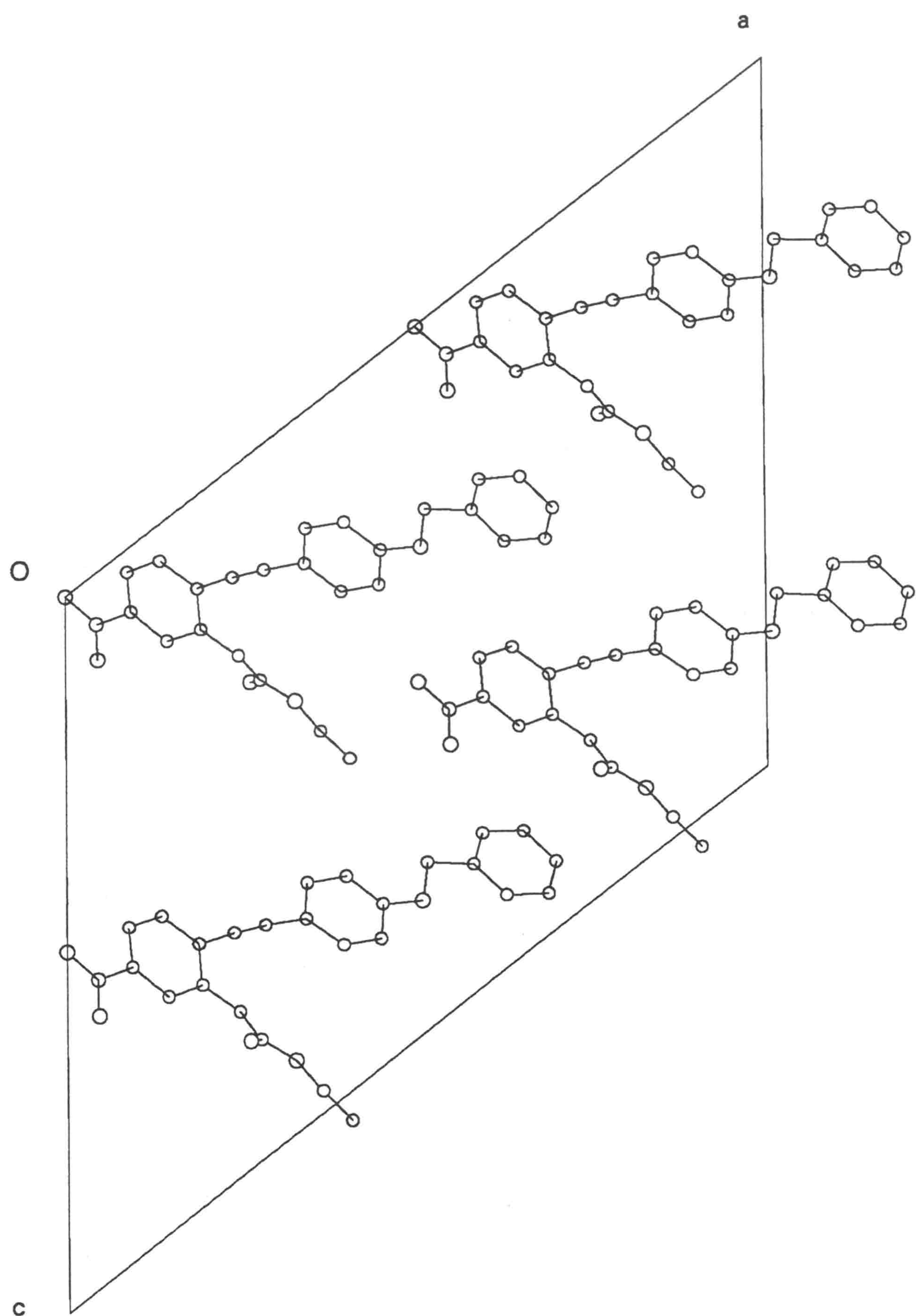


図3.2.2(a) EBNT α 型の b 軸にそった分子のパッキング。

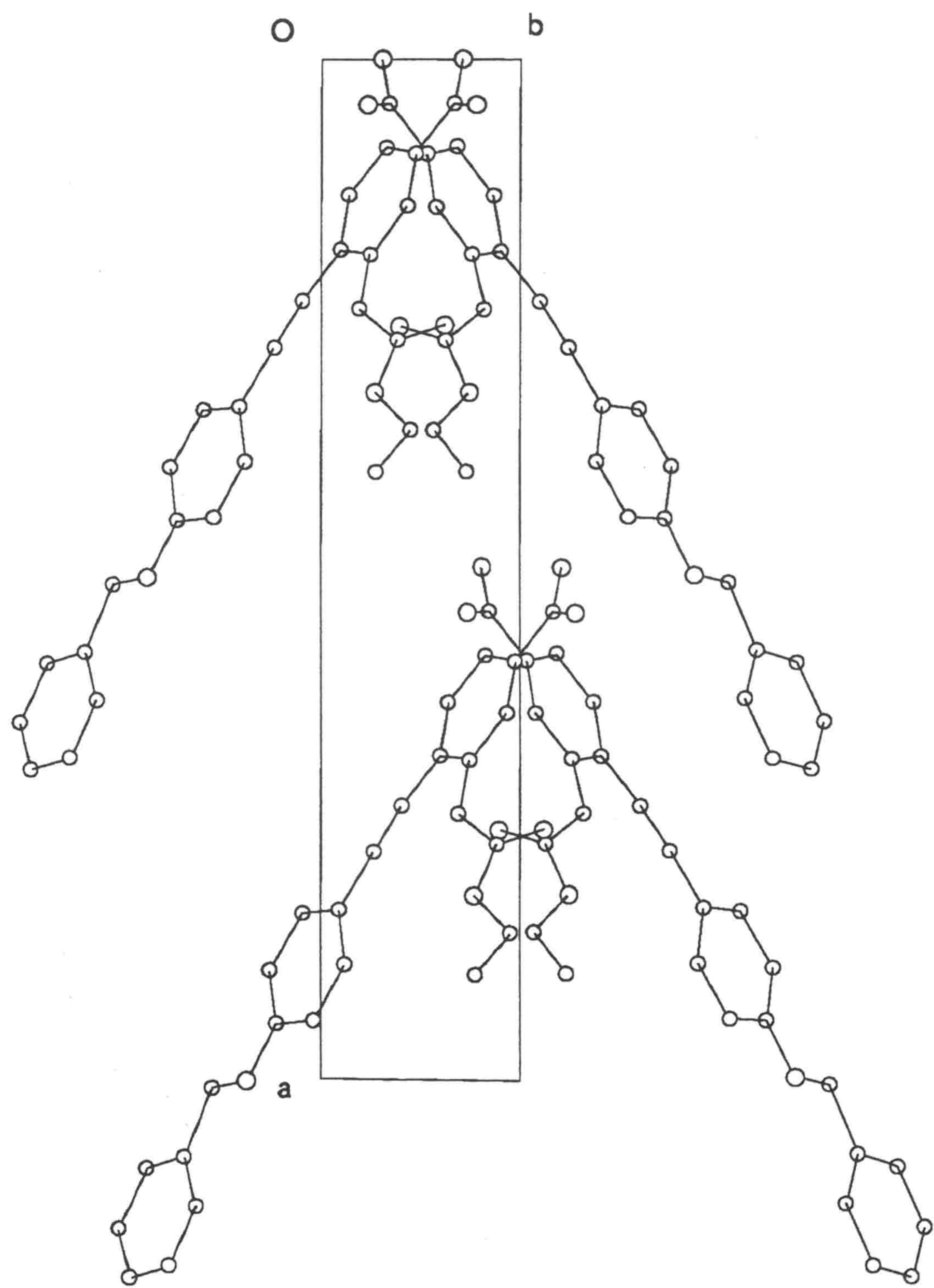


図3.2.2(b) EBNT α 型の c 軸にそった分子のパッキング。

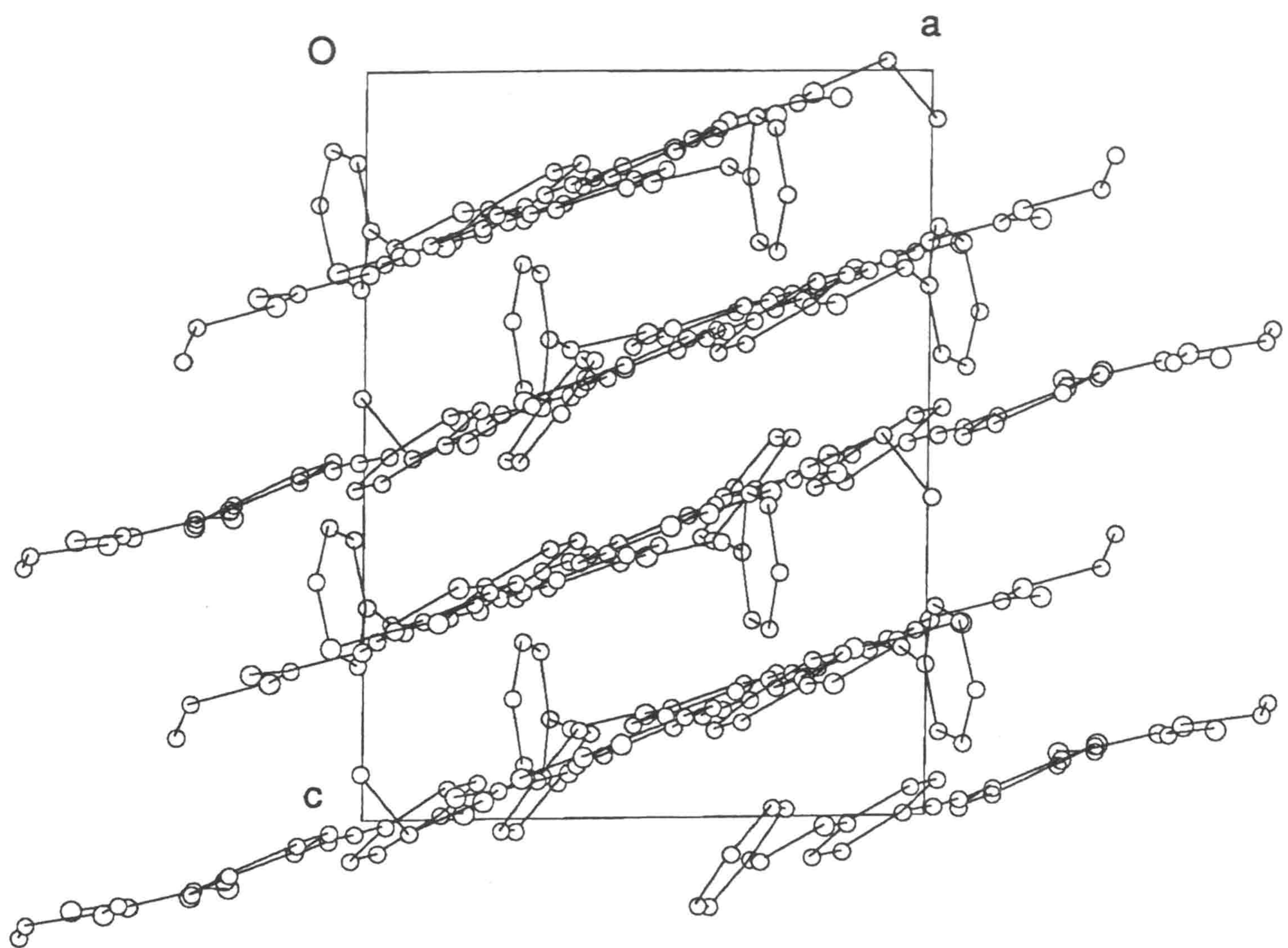


図3.2.3(a) EBNT β 型の b 軸にそった分子のパッキング。

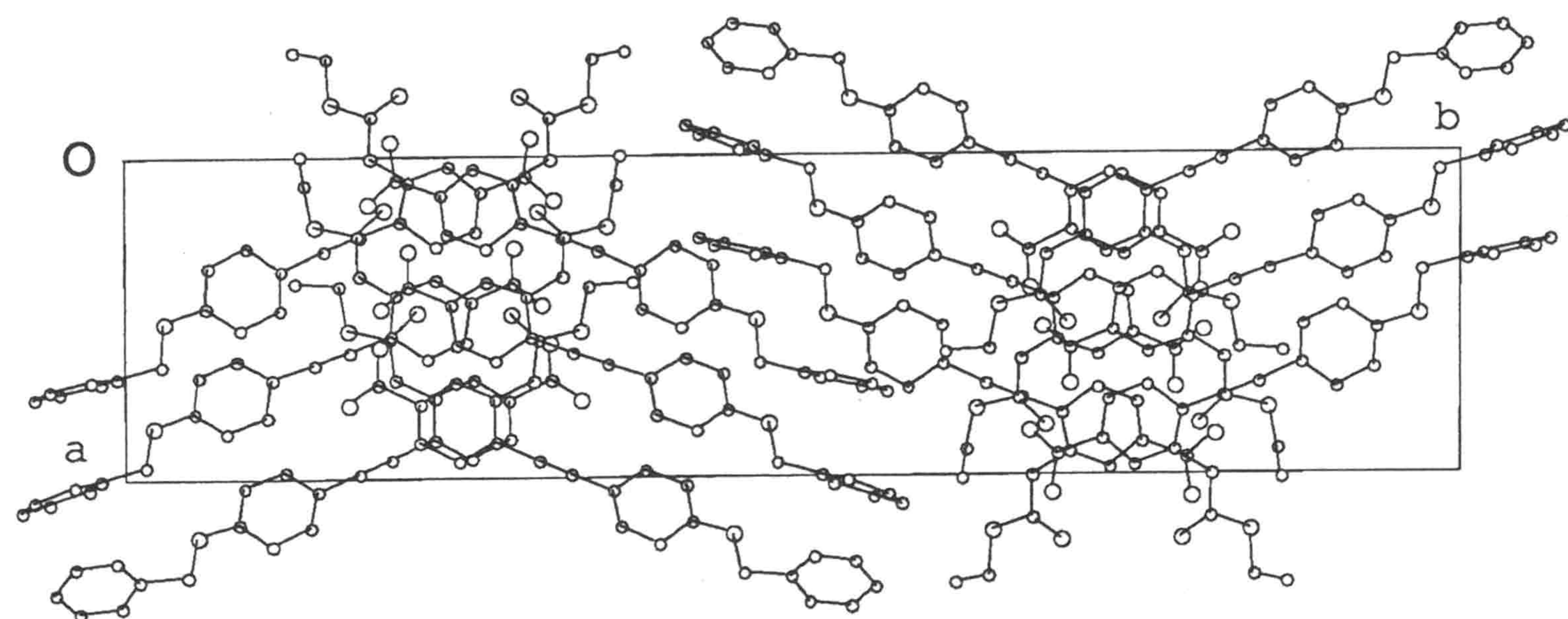


図3.2.3(b) EBNT β 型の c 軸にそった分子のパッキング。

線形・非線形の光学特性はSH活性であるEBNT α 型についてのみ測定した。線形特性、誘電主軸の方向、屈折率は、メーカーフリンジの測定の際に必要となるものである。

この結晶は单斜晶に属するため、結晶のb軸と光学主軸のY軸は一致する。それはX線構造解析からも細長い結晶の長手方向に平行であることがわかっている。それ以外のX、Z軸はニコン社の万能写真顕微鏡(MICROPHOT-FX)によるコノスコープ像の観察から決定した³⁾。結晶の光学主軸と分子の配置を図3.2.2に示す。これは532 nmで測定されたものである。Z軸と最大の自然成長面のなす角は12°、分子と最大の自然成長面のなす角は28°であった。

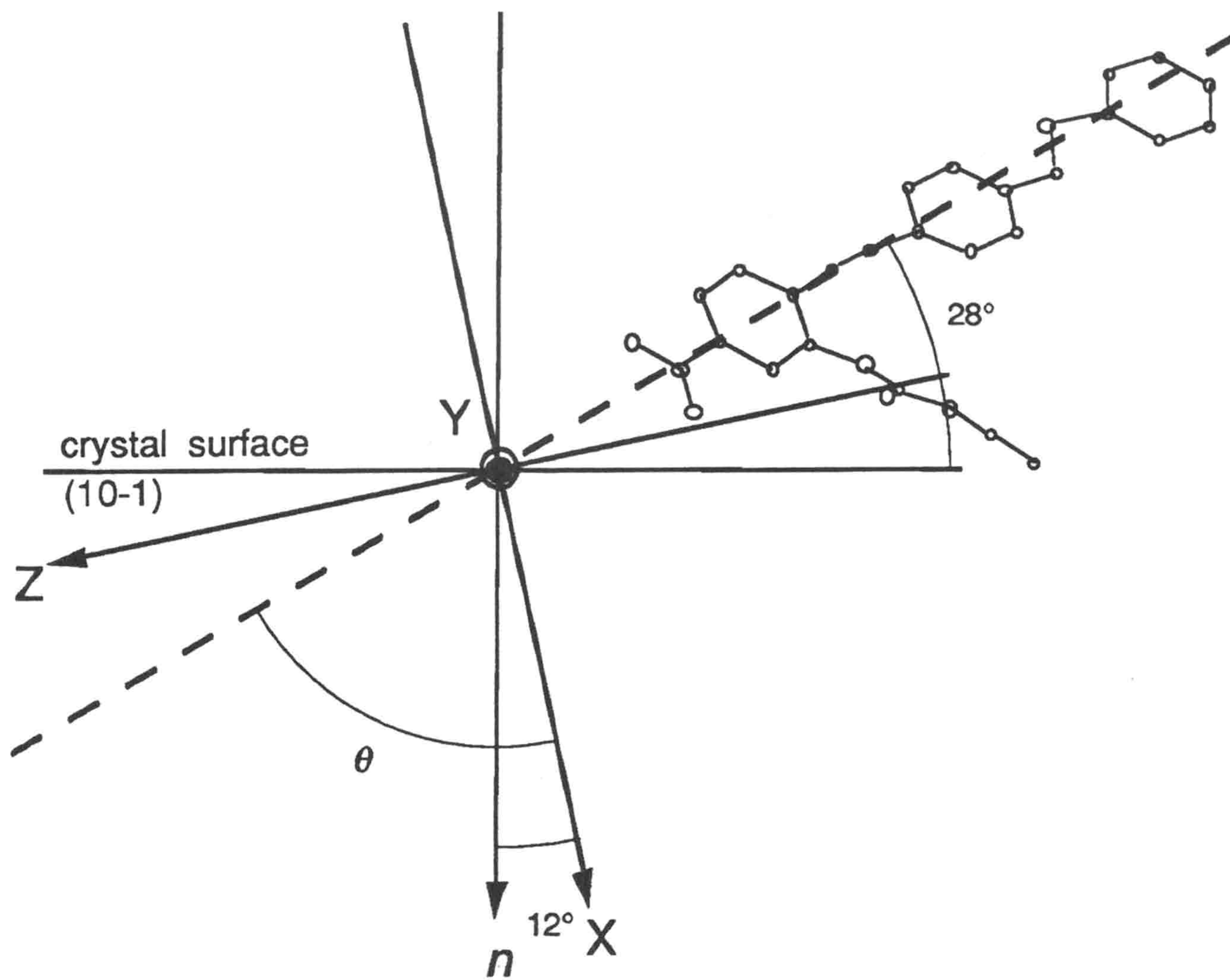


図3.2.2 EBNTの結晶の光学主軸、結晶表面、および分子の向き。

屈折率は結晶の最大面内にある二つの方向についてベック線の観察をして求めた。これは東京大学伊藤良一教授と近藤高志助手の協力で東京大学で測定したものである。種々の屈折率をもつ溶液を用意し、微結晶を浸して屈折率を調べる方法である。測定に用いた波長は Nd:YAG レーザの 2 次高調波の 532 nm , ナトリウムランプの D 線の 589 nm , He-Ne レーザの 633 nm の 3 点である。この方法で行うと、結晶の面内の屈折率のみ測定できる。したがって n_z とそれに垂直な方向の屈折率を測定した。これを元にし、X, Z 軸の方向は波長によって変わらないと仮定して、屈折率曲面からそれぞれの波長での n_x , n_z を計算する。セルマイヤーの式

$$n = A + \frac{B}{1 - C/\lambda^2} \quad (3.2.1)$$

でフィッティングし、3つの屈折率の波長分散を求め、波長 1064 nm での屈折率を外挿した。（図3.2.3）この値はメーカーのフリンジや SHEW 法のフィッティングパラメータの初期値として用いた。

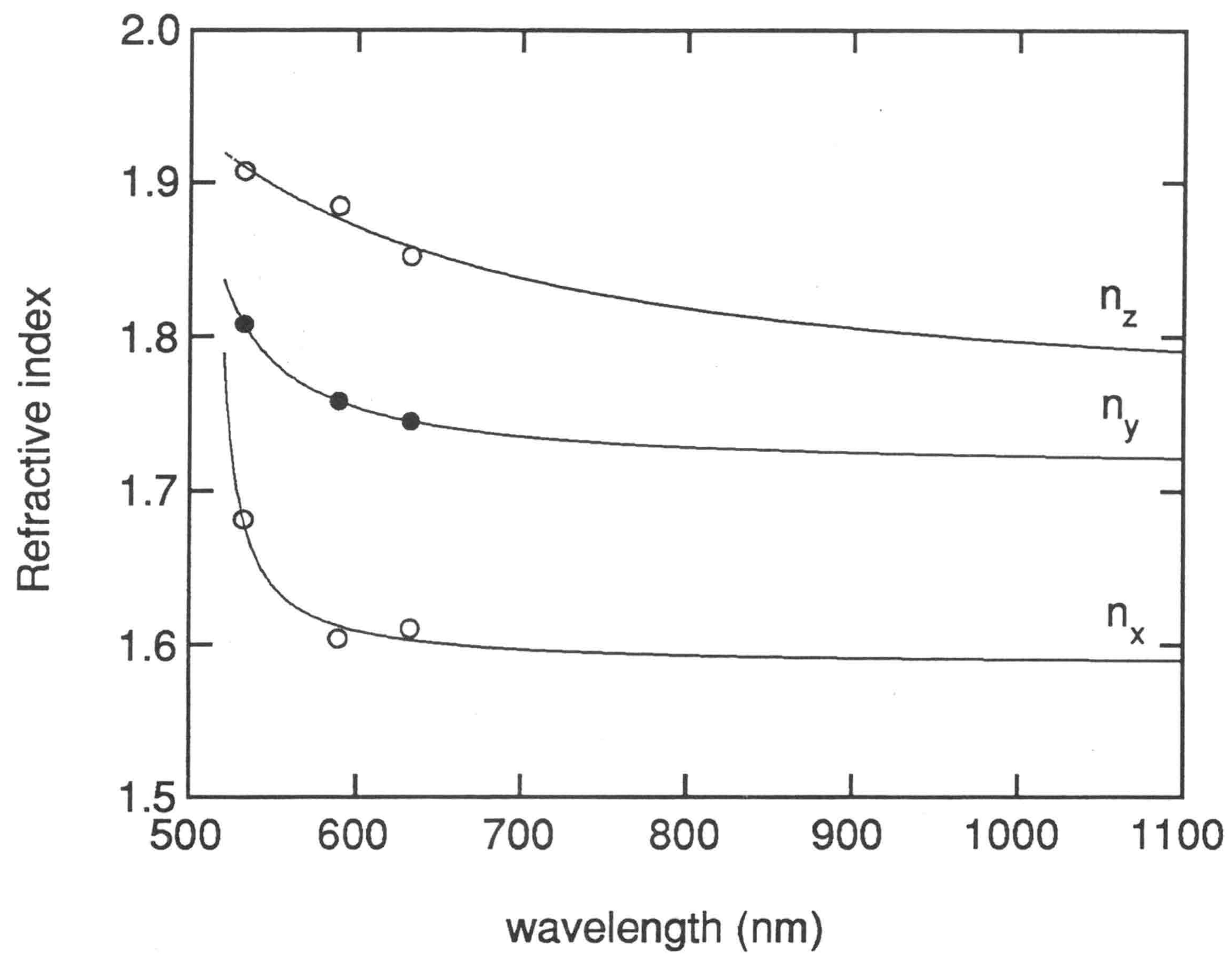


図3.2.3 EBNT α 型の屈折率の波長分散。

結晶のメーカーフリンジを測る際、光学主軸が2本面内にあるような結晶が得られれば、 d テンソルの成分はそれぞれ分離して測定できる。しかしこの結晶の場合はX軸Z軸ともに面内にはなかった。現在有機物の劈開研磨の技術は発達を続けているものの⁴⁾、得られた結晶が小さいとやはり適用が難しい。ここではそのままの自然成長面を用いた。その場合は観測される非線形光学定数は、いくつかのテンソル成分の和の形になる。ここでは中でも解析がもっともしやすいと思われた結晶と偏光の方向を選んだ。Y軸を回転軸に垂直に、入射・信号光の偏光方向は回転軸に平行である。このとき得られた、メーカーフリンジを図3.2.4に示す。ドットが測定点、実線が先に示した式(1.3.1)でフィッティングしたカーブである。

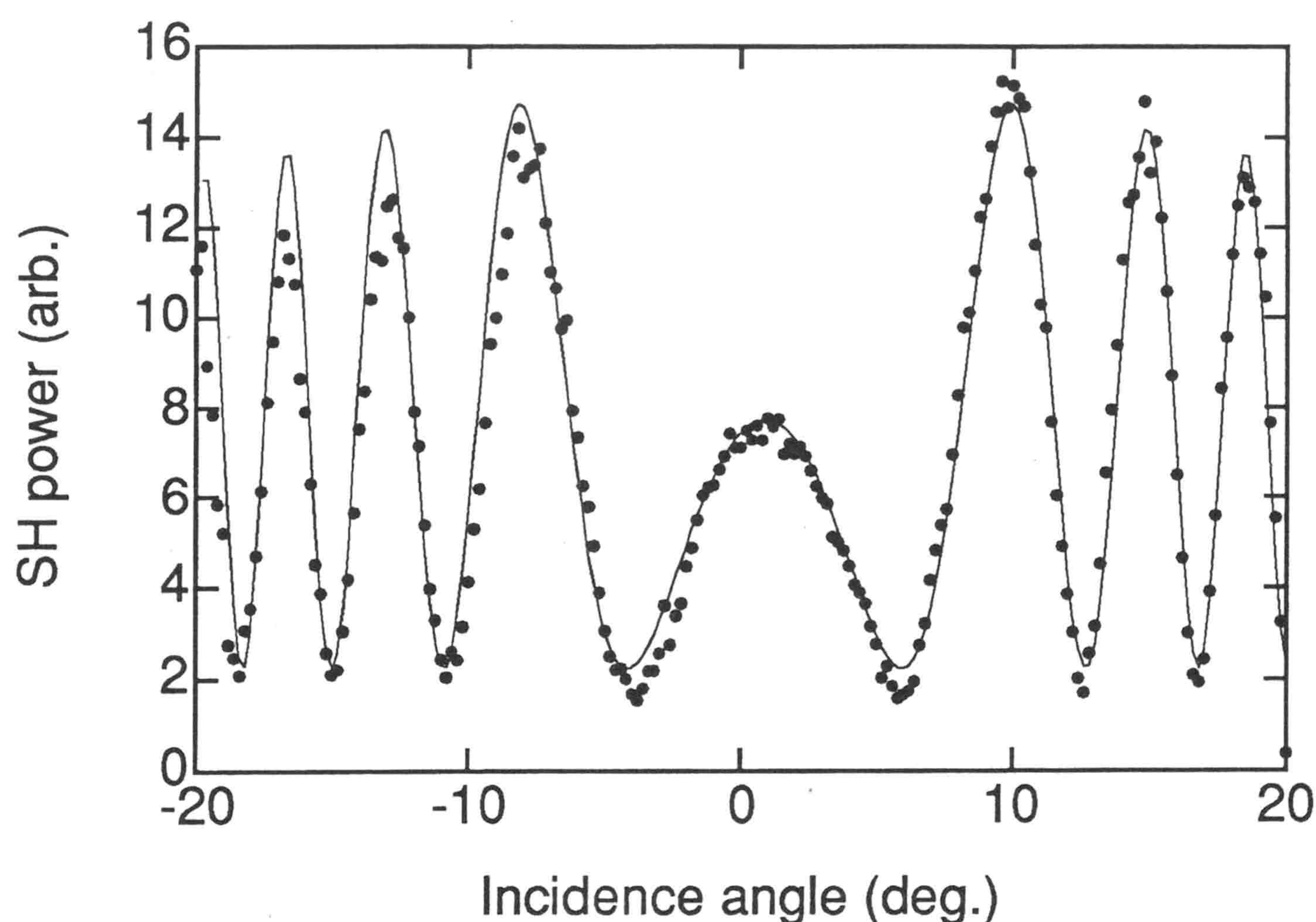


図3.2.4 EBNT α 型のメーカーフリンジ。

この場合は d として用いられるのは、結晶が点群 m に属することを考慮すると、 d テンソルの 18 個の成分で 0 でないものは 10 個であり、独立な値は 6 個である。具体的には $d_{11}, d_{12} = d_{26}, d_{13} = d_{35}, d_{24} = d_{32}, d_{15} = d_{31}, d_{33}$ である。このときメーカーフリンジの測定で得られた d は

$$d_{eff} = d_{11} \cos^3 \theta' + d_{33} \sin^3 \theta' + 2d_{31} \cos^2 \theta' \sin \theta' + 2d_{13} \sin^2 \theta' \cos \theta' \quad (3.2.2)$$

であった。ただし θ' は X 軸と結晶表面のなす角度であり、 78° である。

d_{eff} はフィッティングパラメータとして $40 \pm 7 \text{ pm/V}$ という値を得た。ここでは結晶中では、偏光の向きが回転に伴ってずれていくと考えられるが、その効果は小さいとして無視してある。

さてこのままでは d テンソル成分は求めることができない。

一方、SHEW 法によって得られる d は、結晶が点群 m に属することを考慮すると式(2.3.8)は簡単になり

$$\begin{aligned} \langle (d_{(NEBT)})^2 \rangle &= 1/7(d_{11}^2 + d_{33}^2) + 9/35(d_{12}^2 + d_{13}^2 + d_{31}^2 + d_{32}^2) \\ &\quad + 6/35(d_{11}d_{12} + d_{11}d_{13} + d_{33}d_{31} + d_{33}d_{32} + d_{32}d_{31} + d_{13}d_{12}) \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

図3.2.5にEBNT と m-NA のSHEW強度を示す。m-NA との比較から、 $\sqrt{\langle (d_{(NEBT)})^2 \rangle} = 35 \pm 4 \text{ pm/V}$ と算定された。

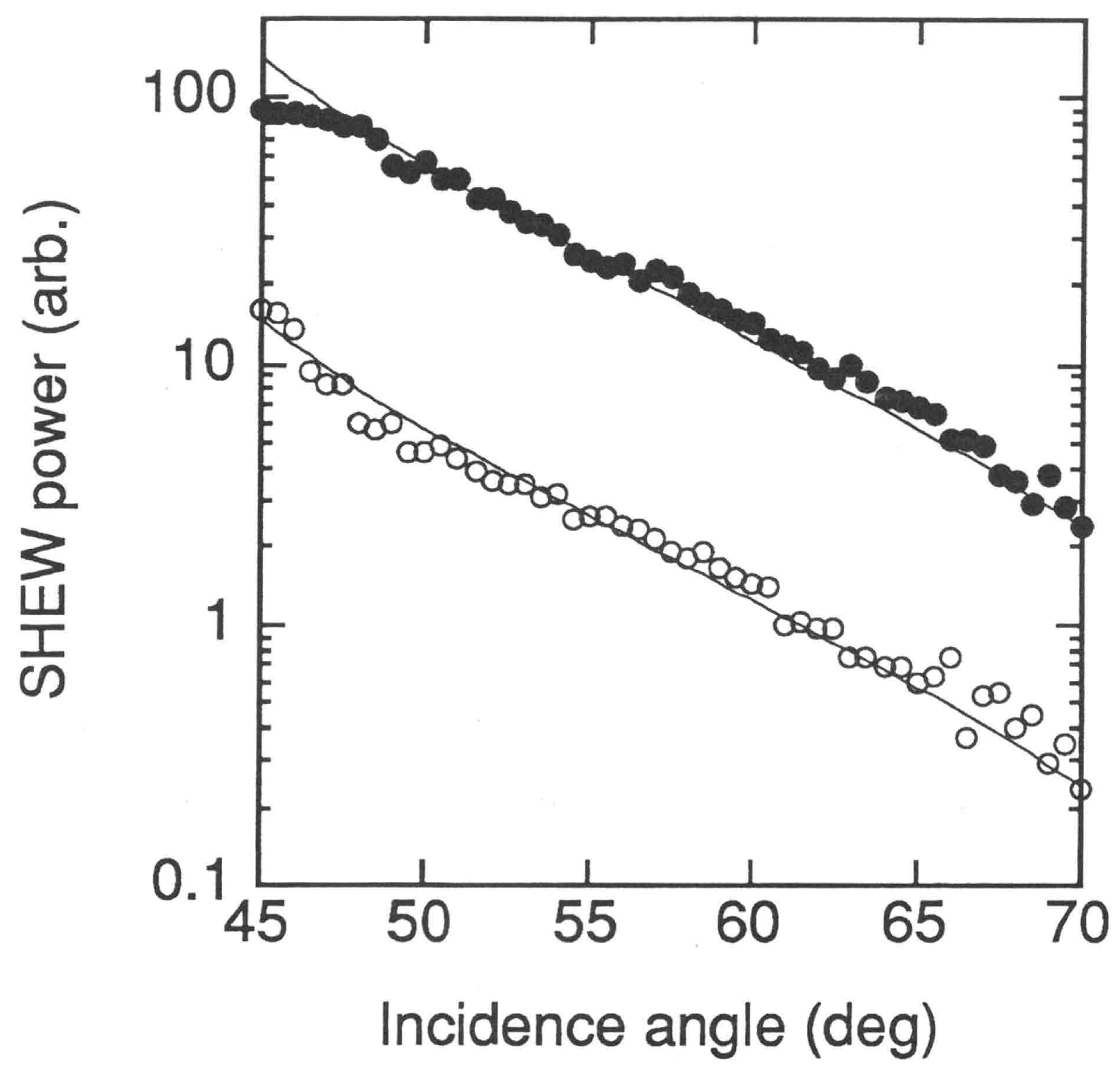


図3.2.5 EBNT α 型と m-NA のSHEW強度。○がm-NA, ●がEBNTを示す。

これらメーカーフリンジとSHEW, 二つの測定結果の違いを議論する。

EBNT はもともと π 電子系のトランの骨格の両端にドナーとアクセプターをつけ, 分子内電荷移動を大きくし, 分子の非線形性が大きくなるように設計された分子である。したがって, 超分子分極率 β はトランの骨格すなわち 3 重結合でつながれたベンゼン環の方向に非常に大きいと考えられる。これを確かめるために SHEW 法の結果とメーカーフリンジ法の結果を比較してみる。分子の方向に一次元的な分極があると仮定すると, 2 次非線形光学定数 d_{IJK} は

$$d_{IJK} = N \cdot f_I(2\omega) f_J(\omega) f_K(\omega) \frac{1}{Z} \sum_s^Z \cos(I,s) \cos(J,s) \cos(K,s) \beta_{sss} \quad (3.2.4)$$

となる。ここで N は単位体積当たりの分子の数, f は local field factor, Z は単位セル当たりの分子の数, s は分極の方向, (I,s) は光学軸 I と s のなす角度である。この式の中で IJK によらない係数を A とまとめると $\sqrt{\langle (d_{(EBNT)})^2 \rangle} / A$, $d_{eff(EBNT)} / A$ は, X 軸と, 分子を X-Z 平面に射影したときの方向とのなす角 θ で書き表すことができる。それぞれを θ に関してプロットしたものが図3.2.6である。

図にあるとおり, SHEW 法で得られる結果は分子が光学軸に対してどのような角度を持っているあまり変わらないことがわかる。一方, メーカーフリンジ法では, 適当な結晶面が出せないと, 観測される 2 次高調波強度は弱い。

X 線回折の結果よりこの θ は 74° と得られた。これを式 (3.2.2), (3.2.3), (3.2.4) に代入することより (あるいは図3.2.6より) $| d_{eff(EBNT)} / \sqrt{\langle (d_{(EBNT)})^2 \rangle} |$ は 1.4 となる。測定値から得られる値は, $(40 \pm 7) / (35 \pm 4) = 1.1 \pm 0.3$ であり, これらは誤差の範囲内で一致している。よって分極がほぼ 1 次元的であるとした仮定は正しいと言える。このとき d テンソルの中で最大である成分は d_{33} で, メーカーフリンジの結果を用いると 39 ± 8 pm/V が得られた。そのほかの成分はそれぞれ $d_{11} = 0.59 \pm 0.10$, $d_{31} = 2.4 \pm 0.4$, $d_{13} = 9.4 \pm 1.7$ pm/V であった。

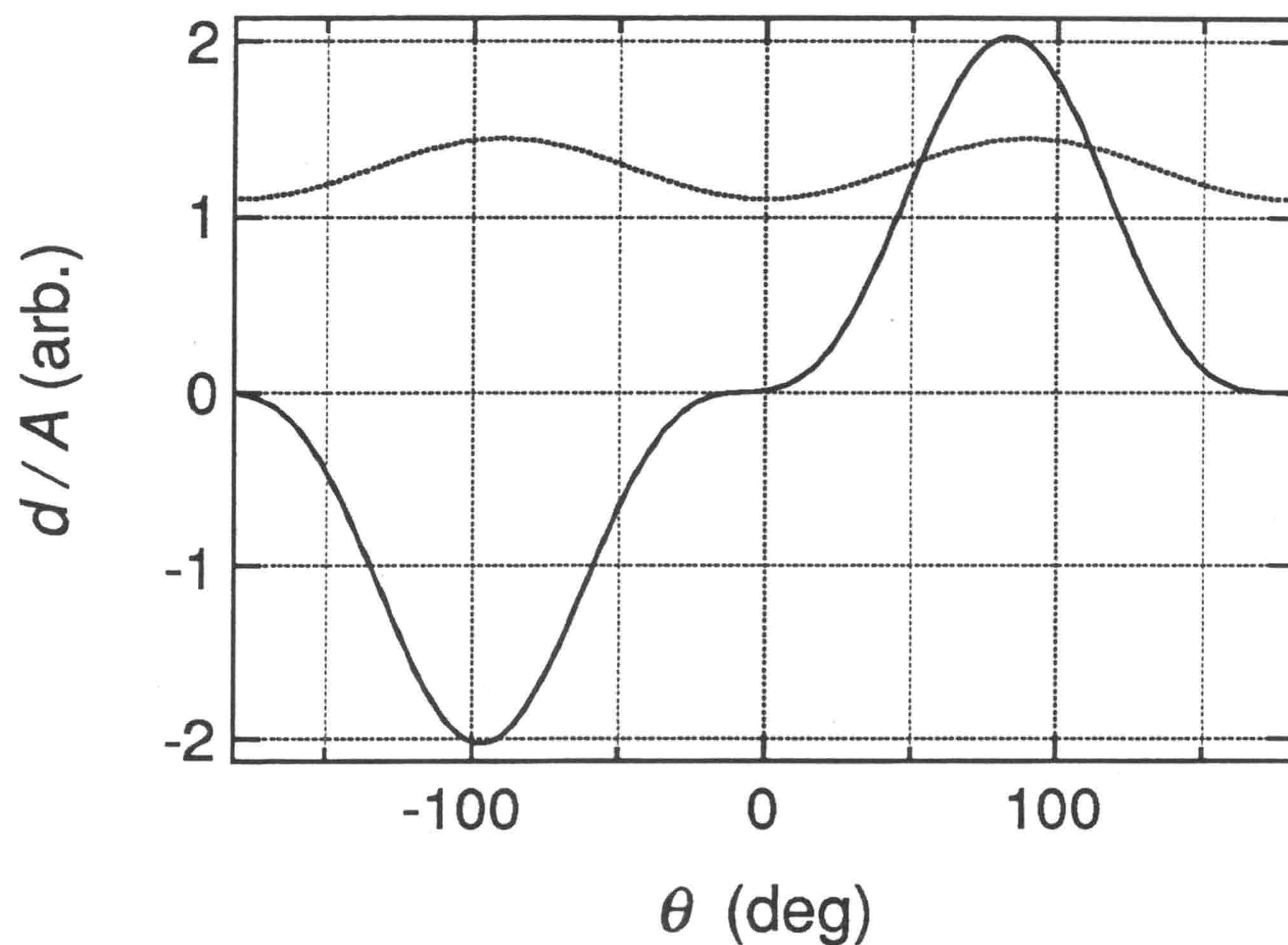


図3.2.6 分子の方向によるSHEW法とメーカーフリンジ法の結果の違い。点線がSHEW法、
実線がメーカーフリンジ法。

3.2.3 まとめ

SHEW法によるスクリーニングで有望とされた新規非線形光学材料のトラン誘導体 2-ethoxycarboxamido-4'-benzyloxy-4-nitrotolan (EBNT) の単結晶を作製し、その構造解析、光学特性を評価した。EBNT は少なくとも 2 種類の結晶系を持ち、ここでも分子間水素結合を有する結晶系の方が反転対称性を持たない、すなわち SH 活性であった。

SH 活性のある結晶は、結晶の最大面に誘電主軸が含まなかつたため、メーカーフリンジを測定しても d テンソルの成分まで同定できなかつた。しかし SHEW 法の結果と合わせて解析することで、各成分を見積もることができた。その結果、最大成分の d_{33} は $39 \pm 8 \text{ pm/V}$ と高い値を持つことがわかつた。

SHEW 法の解析を厳密にすることで、非線形光学材料探索のみならず、テンソルの成分の同定へ応用できることを示した。これにより、自然成長面では対称性が悪く、メーカーフリンジを行っても d テンソルの成分を分離できなかつた場合でも、SHEW 法の結果を補えば求められることを示した。これにより SHEW 法を、材料開発におけるスクリーニングと位置づけていたものから一歩先へ進めることができた。

参考文献

- 1) P. Main, et al. (1978). MULTAN. A Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. Univ. of York, England, and Louvain, Belgium.
- 2) H. Tabei, T. Kurihara and T. Kaino, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1855 (1987).
- 3) 坪井誠太郎著：“偏光顕微鏡”（岩波書店）；柴田秀賢著：“偏光顕微鏡”（朝倉書店）
- 4) Y. Namba, M. Saeki and T. Sasaki, *Conference on Lasers and Electro-Optics*, California, Technical Digest, Vol. 6, CTuK35 (1992).

本章の内容に関する全般的な参考文献として、

M. Kato, K. Kobayashi, M. Okunaka, N. Sugita, M. Kiguchi and Y. Taniguchi, *J. Mater. Chem.* **7**, 705 (1997).

M. Kato and M. Kiguchi, *J. Appl. Phys.* **81**, 550 (1997).