Osaka University Knowledge Archive

Title	Lーピログルタミン酸単結晶の非線形光学効果に関する実験的ならびに理論的研究
Author(s)	北澤, 学
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39246
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

氏　　名	北澤　学（きたざわ　まなぶ）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学位記番号	第　11938　号
学位授与年月日	平成7年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	**L－ピログルタミン酸単結晶の非線形光学効果に関する実験的ならびに理論的研究**
論文審査委員	（主査） 教授　山口　兆 （副査） 教授　小林　雅通　　教授　大野　健

論文内容の要旨

有機非線形光学結晶における，2次非線形性，透明性及び安定性の両立を目指して，その非線形性発現がキラリティーの導入ならびにn_π（もしくはn_σ）→π^*遷移に由来し，かつ水素結合のような分子間相互作用により物理的・化学的安定性がもたらされるような化合物の探索をアミノ酸誘導体を中心に行った。その結果，透明領域が紫外波長域にまで及ぶL－ピログルタミン酸（L－PCA）を見い出し，その非線形光学特性に関する評価を行った。

まず，光学特性評価に必要な大型かつ光学的に良質なL－PCA単結晶を，結晶成長シミュレーション式に従って論理的に調製できることを明らかにした。この結晶は室温放置で潮解・風解といった分解は一切なく，融点も162～163℃と高い上，Vickers硬度も約33と，通常の有機単結晶に比べて高い値を示している。このような物理的・化学的安定性は，単結晶中のL－PCA分子が，3次元ネットワーク状の水素結合により互いに結ばれていることによるものと思われる。

光学測定による評価においては，初めに透過スペクトルを測定し，L－PCAは短波長側の透明領域が紫外線領域（260nm）にまで及ぶ，極めて透明性の高い結晶であることを明らかにした。次に，Nd：YAGレーザー光を基本波（1,064nm）とした角度位相整合法による第2高調波発生（SHG）の測定から，L－PCA単結晶の唯一のゼロでない独立な2次非線形光学定数テンソルであるd_{14}の値を0.21pm／Vと決定した。Makerフリンジ法あるいはSHG出力パワー測定法により求めた値も，これとほぼ同等の大きさを示した。さらにその高い透明性を利用して，有機結晶としては，これまで尿素でしか行われていない，SHGによる紫外光発振（波長266nm）を達成した。この波長領域における汎用結晶であるBBOの許容角を大幅に上回ることから，L－PCAの高い応用可能性が考えられる。

一方，半経験的分子軌道計算の結果から，当初の分子設計指針どおり，L－PCAの非線形性は分子中のアミド基におけるn_π→π^*遷移に由来していることを確かめた。また，配向ガスモデルにより求めたd_{14}の値は0.28pm／Vで，実験値と良い一致を示した。さらに，非経験的分子軌道法による分子間相互作用エネルギーの計算から，結晶構造中の分子間水素結合1本により7.8～9.1kcal／molの大きさで結晶構造は安定化しており，これがL－PCA単結晶の物理的・化学的安定性をもたらしているものと思われる。

以上，L－PCAにより，高い透明性及び安定性を保持しつつ，非線形性の発現を実現したことで，n_π→π^*遷移の有機非線形光学結晶が大半を占める中にあって，n_π→π^*遷移による非線形性発現がもたらす有用性を，本研究は示すものであり，これは，有機非線形光学結晶の新たな分子設計指針となるものである。

論文審査の結果の要旨

北澤君は$n_\pi \rightarrow \pi^*$遷移，透明性，物理的安定性を設計指針として，アミノ酸大型単結晶Ｌ－ＰＣＡの創製法を確立し，その非線形光学特性が既知化合物と比較して大変優れていることを見い出した。また上記物性が水素結合を媒介とする特異な結晶構造に由来することを実験的ならびに第一原理計算により解明し，電子構造レベルから非線形特性を説明することに成功している。

よって，本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値のあるものと認める。