

氏 名 ^{はま} 浜 ^だ 田 ^{とも} 智 ^{ゆき} 之
 学位(専攻分野) 博 士 (工 学)
 学 位 記 番 号 論 工 博 第 3356 号
 学位授与の日付 平成 10 年 5 月 25 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 *Ab Initio* Molecular Orbital Study of Nonlinear Optical Materials for
 Optoelectronics Applications
 (非経験的分子軌道法による光エレクトロニクス用非線形光学材料の研究)

(主査)
 論文調査委員 教 授 藤 本 博 教 授 山 邊 時 雄 教 授 田 中 一 義

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、分子軌道計算により非線形光学分子ならびに結晶の材料設計を行うための理論的指針を導く目的から、非経験的分子軌道法による1次非線形分極率(β)の計算精度の検討、新規2次非線形光学分子の設計、分子性結晶の結晶非線形感受率の計算に用いられる配向ガスモデル近似の分子論的検証、配向ガスモデル近似を改良した理論モデルによる第2高調波発生(SHG)結晶の非線形感受率予測、2次非線形分極率の計算に適した基底関数の選択、分子軌道計算による共役高分子およびポリシランの3次非線形感受率の計算などについてまとめたもので、序論、本論2部7章および結語からなっている。

序論では、非線形光学効果について概観し、新規非線形光学材料の設計に分子軌道計算による電子状態の解析が不可欠であることを述べている。

第1章では、典型的な非線形光学分子である尿素、*p*-ニトロアニリン、2-メチル-4-ニトロアニリン、3-メチル-4-ニトロピリジン*N*-オキシドの非線形分極率をHartree-Fock法を用いて計算し、6-31G以上のsplit valence型基底が β 値をよく再現することを示している。

第2章では、8-ヒドロキシキノリン骨格にフッ素、塩素、ニトロ基およびアミノ基を導入した21種の誘導体についてcoupled perturbed Hartree-Fock法による分子軌道計算を行い、2-アミノ-6-ニトロ-8-キノリノールが2-メチル-4-ニトロアニリンの2倍程度の β を有することを見だし、8-ヒドロキシキノリン誘導体の β 発現機構が置換基の種類と位置によって変化することを明らかにしている。

第3章では、典型的な非線形光学分子である2-メチル-4-ニトロアニリンの2量体を例にして、分子性結晶の結晶非線形感受率の計算に用いられる配向ガスモデル近似の妥当性を検討し直し、 β の加成性が成立しないことを明らかにしている。さらに、この結果が分子間に働く静電相互作用に起因することを示し、単純な配向ガスモデルが非線形光学結晶の設計には適切な方法でないとしている。

第4章では、修正型の配向ガスモデル近似法を提案し、この方法とcoupled perturbed Hartree-Fock法とを組み合わせることにより、3-アミノキサントンの2次結晶非線形感受率を求めている。まず、ある程度大きな β 値と青色SHG光に対する透明性を有する有機分子として3-アミノキサントン分子を選び、その β 値の発現機構を解析している。次に、修正型配向ガスモデルを用いて3-アミノキサントン結晶の非線形光学感受率を予測し、実験的に求められた屈折率をよく再現すること、同結晶がSHG素子に必要な位相整合条件を満たす成分を有し、その値が尿素の約10倍になることを示している。

第5章では、2次非線形分極率(γ)の定量的予測は β の場合に比較していっそう困難であり、電子状態をより正確に求めることが不可欠であるが、その算出法は現時点においては確立されていないことを指摘している。摂動計算により γ 値を精度よく求めるためには、励起状態を含む分子の電子状態を正確に計算できる基底関数系が必要であり、 H_2 、 CS_2 、 C_6H_6 分

子についての解析から、 H_2 の場合には、 $2s$ 、 $2p$ や $3s$ 、 $3p$ などを含む基底関数が厳密な波動関数から求められた値をよく再現し、 CS_2 、 C_6H_6 分子の場合には $3s$ 、 $3p$ および $4s$ 、 $4p$ リドベルグ原子軌道関数を用いた基底のみが、これらの分子の γ 実測値をよく再現することを明らかにしている。

第6章では、ポリアセチレン、ポリジアセチレンなどについて、オリゴマーに対して γ 値を計算し、それらの値を無限大に外挿することにより高分子の γ を決定している。さらに、これらの値と修正型配向ガスモデルを利用することにより、高分子結晶の3次結晶非線形感受率を計算し、ポリアセチレンの場合は実測値をよく再現するが、ポリジアセチレンの場合には実測値よりも2桁ほど小さくなることを示している。

第7章では、Si原子が1次元的に結合したポリシラン化合物は可視光に対する透明性に優れているが、ポリシランの光学的性質が主鎖構造により変化することを指摘している。さらに、第6章で用いた方法により解析を行った結果、*trans planar*型ポリシランオリゴマーがもっとも大きい γ を有していること、ポリジメチルシランがポリジアセチレンに匹敵する結晶非線形感受率を有し、3次非線形光学材料としてきわめて有望であることなどを明らかにしている。

最後に、非経験的分子軌道計算法が分子と高分子の電子状態について重要な知見を与え、さらに非線形光学材料の設計に重要な役割を果たしうると結論している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、高い信頼性を有する非経験的分子軌道計算を用いて非線形光学分子および結晶の電子状態を計算し、それらの非線形光学特性を分子論的に予測することを目標として研究した結果をまとめたもので、その概要は次の通りである。

- 1) 尿素、*p*-ニトロアニリン、2-メチル-4-ニトロアニリン、3-メチル-4-ニトロピリジン*N*-オキシドの非線形分極率 β を分子軌道法により計算し、*split valence*基底を採用した場合に β の実測値がよく再現されることを示した。
- 2) 8-ヒドロキシキノリン骨格にフッ素、塩素、ニトロ基およびアミノ基を導入した21種の誘導体について β の大きさを理論的に調べ、2-アミノ-6-ニトロ-8-キノリノールが2-メチル-4-ニトロアニリンの約2倍の β をもつことを示した。また、 β の発現機構が置換基の位置と種類に依存して変化することを明らかにした。
- 3) 分子性結晶の結晶非線形感受率の計算に用いられる配向ガスモデル近似について、2-メチル-4-ニトロアニリンの2量体を例に合理性を検証し、分子間の静電相互作用が β の加成性が成立しない原因であることを明らかにした。
- 4) 分子間相互作用を考慮した修正型配向ガスモデルを提案し、3-アミノキサントン結晶の2次非線形感受率を算出して、第2高調波発生素子として必要な位相整合条件を満たす大きな成分を有することを明らかにした。
- 5) 2次非線形分極率 γ を精度よく計算するための基底関数系について検討し、 CS_2 や C_6H_6 の場合に $3s$ 、 $3p$ および $4s$ 、 $4p$ 原子軌道を含む基底関数系を採用することにより、実験値をよく再現できることを示した。
- 6) アセチレン、ジアセチレン、シラン類オリゴマーの γ を算出し、無限鎖長ポリマーに外挿した γ の値と修正型配向ガスモデルを用いることにより求めた3次非線形感受率が、ポリアセチレン、ポリシランの場合には実測値をほぼ再現するが、ポリジアセチレンの場合にはさらに電子状態を詳細に解析する必要があることを明らかにした。

以上、要するに本論文は、電子状態の計算が分子および結晶の非線形光学特性の予測に有用であることを示したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成10年4月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。