

氏 名	中 島 啓 造
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3521 号
学位授与の日付	平 成 12 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	A Theoretical Study on the Electronic Structures of Silicon and Related Compounds ケイ素ならびに関連化合物の電子構造に関する理論的研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 山 邊 時 雄 教 授 田 中 一 義 教 授 玉 尾 皓 平

論 文 内 容 の 要 旨

有機ケイ素高分子やケイ素化合物は近年、導電性や発光現象など極めて多彩な電子物性を示すことが明らかになってきた。本論文は、これら有機ケイ素高分子やケイ素化合物の電子構造に関して、半経験的あるいは非経験的分子軌道法を用いて考察した結果をまとめたものであり、序文、3編7章および結論から構成され、さらに各編には序論が設けられている。

第1編は2章からなっており、炭素 π 電子系を含む有機ケイ素高分子の電子構造に関する研究がなされている。第1章では高分子主鎖骨格の単位ユニット中にジシラン骨格を有する σ 電子系と種々の炭素 π 電子系が交互に存在する系での電子構造に関して、一次元強結合結晶軌道法を用いた理論的解析を行っている。この高分子ではエチル基やフェニル基などの炭素 π 電子系が存在するにも関わらず、フロンティア結晶軌道は常にジシランに由来する σ 性を示し、ポリシランと同様な電子物性を有することを予測している。また主鎖のケイ素と側鎖の置換基との間で特異的な π 結合性を示すことも明らかにしている。第2章では、有機ケイ素高分子に及ぼす炭素 π 電子系の影響を検討するために、モデル高分子として、 $[\text{SiH}_2(\text{CH}=\text{CH})_x]_n$ ($x=1-5$)を取り上げ、それらの電子構造を同様の手法で解析している。その結果、炭素 π 電子系がある一定の共役系を有する場合 ($x=3$) に、 π - π^* バンドギャップが σ - σ^* バンドギャップと同等になることを示し、またこれらのバンドギャップの x による変化の様子を、モデル高分子の単位骨格であるエチレンやジシランの分子軌道レベルを解析することによって説明できることを示している。

第2編は3章からなっており、狭バンドギャップ高分子の分子設計に関する研究がなされている。第1章では電子材料として広範囲に利用されている種々のポリイミドに着目し、その中で四員環構造を有するポリイミドが、狭バンドギャップの σ 共役性高分子となることを一次元強結合結晶軌道法を用いた解析より明らかにしている。また第2章では、軌道相互作用に基づく考察によって、いくつかの新規な狭バンドギャップのポリイミド類似骨格を含む σ 共役性有機ケイ素高分子を設計し、ポリシランよりもバンドギャップが小さくなることを予測している。さらに第3章では軌道相互作用の考えを種々の高分子の分子設計のための手法として活用することにより、窒素 π 電子系を含むケイ素高分子が、炭素 π 電子系を含む場合より、バンドギャップがさらに小さくなることを、非経験的分子軌道法を用いた解析により明らかにしている。

第3編は2章からなっており、ケイ素化合物の励起構造に関する理論解析がなされている。第1章では、直鎖型、分岐鎖型、はしご状型、および立方体型のケイ素化合物の基底状態ならびに励起状態の構造を、一電子励起の配置間相互作用を加味した非経験的分子軌道法により理論的に求め、これら化合物の光吸収特性、けい光特性を解析している。その結果、ストークスシフト値と振動子強度の結果が、実験結果と良く一致することを示している。各化合物の軌道相やエネルギーレベルの変化を詳細に解析することによってこれらの現象を説明している。また高対称性を有する立方体構造のケイ素化合物は、低エネルギー側での振動子強度がすべてゼロとなり、他の化合物と極めて異なる光学特性を示すことを指摘している。第2章では、1章で検討した立方体構造を有するケイ素化合物に注目し、メチル基を種々の部位に置換し、対称性を変化させた場合の電子構造の変化の様子を同様の手法で解析している。その結果、実測されている低エネルギー側の吸収スペクトルが対

称性の歪みに起因することを明らかにしている。またこの立方体構造を有するケイ素化合物は他の構造に比べ置換基により電子構造が大きく影響されることを明らかにし、メチル基の置換数が増加するに従ってストークスシフト値が増加し、その傾向が実験結果をよく説明できることを示している。

結論では、第1編から第3編までの総括を行っている。

論文審査の結果の要旨

有機ケイ素高分子やケイ素化合物は近年、導電性や発光現象など極めて多彩な電子物性を示すことが明らかになってきた。本論文はこれら有機ケイ素高分子やケイ素化合物の電子状態を理論的に解析した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 高分子主鎖骨格の単位ユニット中にジシラン骨格を有する σ 電子系と炭素 π 電子系の交互共重合体の電子構造に関する理論的解析を行い、エチル基やフェニル基などの炭素 π 電子系が存在するにも関わらず、フロンティア結晶軌道はジシラン骨格に由来する σ 性を示し、ポリシランと同様な電子物性を有することを明らかにしている。

2. 電子材料として広範囲に利用されているポリイミドが、狭バンドギャップの σ 共役性高分子となることを理論的に示し、軌道相互作用に基づく考察によって、新規な狭バンドギャップのポリイミド類似骨格を含む σ 共役性有機ケイ素高分子を設計し、その電子物性を予測している。さらに窒素 π 電子系を含むケイ素高分子が、炭素 π 電子系を含む場合より、バンドギャップがさらに小さくなることを示している。

3. 直鎖型、分岐鎖型、はしご状型、立方体型のケイ素化合物の一電子励起状態の構造を理論的に求めることによりこれら化合物のけい光特性を解析し、ストークスシフト値と振動子強度の結果が、実験結果と良く一致することを示している。さらにメチル基を立方体構造のケイ素化合物に導入することにより、実験的に得られる低エネルギー側の吸収ピークの原因を明らかにしている。

以上、本論文は、高分子主鎖骨格中にケイ素と種々の炭素 π 共役系を含む交互共重合体の構造と電子物性を予測することにより、新規な有機ケイ素高分子の設計指針を提供するとともに、ケイ素化合物が示す特異な発光挙動を理論的に明らかにしたものであり、その成果は学術上、応用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12年2月18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。