氏　　名	松　崎　洋　市（まつ　ざき　よう　いち）
学位(専攻分野)	博　士（工　学）
学位記番号	論工博第3924号
学位授与の日付	平成19年1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	THEORETICAL STUDIES ON THE NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF CONJUGATED POLYMERS AND PORPHYRIN ARRAYS （共役高分子とポルフィリンアレイの非線形光学的性質に関する理論的研究）
論文調査委員	（主査）教授 田中一義　教授 中辻　博　教授 榊　茂好

論文内容の要旨

本論文は，有機三次非線形光学材料の設計指針の探索を目的として，一次元共役系の化学構造と三次非線形光学的性質の関係を量子化学的方法により研究した成果についてまとめたものであり，序論，本論（3編9章），結論からなっている。

序論では物質の示す非線形光学応答について整理し，有機材料に関するこれまでの研究と課題，および最近の展開を述べるとともに，本研究の意義について述べている。

第1編第1章ではオリゴエンの主鎖炭素原子の一部を窒素原子に置換した際の三次超分極率（γ）の変化を調べており，無置換時よりもγ値が減少することを明らかにしている。またその原因は，γを支配する励起状態間の遷移モーメントが窒素置換によって減少するためであることを示している。

第1編第2章ではヘキサトリエンの側鎖に電子供与性及び受容性置換基を導入した際のγ値の変化を調べており，主鎖の窒素置換とは対照的に置換基の配置様式によって静的γ値が増大することを明らかにしている。さらに置換基の配置パターンと強度を調整して二重共鳴条件を満足させ，二光子吸収断面積を飛躍的に増大させる方法を提案している。

第1編第3章では，オリゴエンとオリゴシランの三次非線形光学応答を支配する二光子励起状態のキャラクタリゼーションを行っている。オリゴシランの励起エネルギーを補外することにより，ポリシランでは2個の三重項励起子が結合したBiexciton状態をとりうることを明らかにしている。

第2編第1章では，ポリエンについての三次非線形感受率（$\chi^{(3)}$）の配座依存性を解析し，配座依存性の起源が*cis*型C—C—C—Cユニットの両端C原子間の共鳴積分にあることを明らかにしている。

第2編第2章では，含Si共役系高分子であるポリジエチニルシランとポリシロールのγ値について調べており，γ値の変化は第2編第1章に述べた配座依存性に支配されることを明らかにしている。さらにポリシロールの場合には，Si原子の置換基によってγ値を制御できる可能性を示している。

第3編第1章では，2個のポルフィリンが*meso*位で直接連結したポルフィリンダイマーについて，ポルフィリン平面間の二面角が90°から減少する際に見られる線形吸収スペクトルの変化を解析している。ポルフィリンユニット間の電荷移動（CT）励起状態が局在化励起状態であるB帯（Soret帯）と偶然縮退することを見出し，二面角の減少とともにB帯近傍に出現する新しい吸収帯がCT遷移であることを明らかにしている。

第3編第2章では，*meso-meso*直接連結ポルフィリンアレイにおける電場吸収スペクトルの特異なシグナルについて解析している。このシグナルは長波長側に分裂したB帯（B_x状態）が静電場によって第3編第1章に述べたCT励起状態と混合することによる二次Starkシフトであることを明らかにし，この場合はB_x状態とCT励起状態のエネルギー差が小さいために特異な形状をもたらすことを示している。

第3編第3章では，三重連結ポルフィリンダイマーの共鳴ラマンスペクトルを解析しており，励起波長がB帯に共鳴する際はA_gモードのみが増強されるが，CT帯に共鳴する際は振電相互作用によりB_{1g}モードも増強されるため，両者のラ

マンバンド増強パターンが大きく異なることを明らかにしている。

第３編第４章ではπ共役ポルフィリンアレイにおけるγ値について調べており，直接連結型のπ共役アレイは架橋型アレイに比べてγ値が大きくなり，特に三重連結アレイでは３桁増大することを予測している。またその増大は，通常の一次元共役系におけるバンドギャップとγ値の関係から予想される以上であることも明らかにしている。

結論においては，本論文で得られた成果について要約するとともに，今後取り組むべき課題を述べている。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は，有機三次非線形光学材料の設計指針を得ることを目的として，一次元共役系の化学構造と三次非線形光学的性質の関係を量子化学的方法により研究した成果について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．オリゴエンの主鎖及び側鎖の化学修飾が三次超分極率（γ）に及ぼす影響を検討し，その原因をγの発現にとって本質的な電子遷移に着目して考察した。さらに，電子供与性／受容性側鎖の配置と強度を調節して二重共鳴条件を満足させ，二光子吸収断面積を飛躍的に増大させる方法を見出した。

２．オリゴエンとオリゴシランの三次非線形光学応答を支配する二光子励起状態の素励起的性格を解析し，ポリシランでは２つの三重項励起子が結合したBiexciton状態が存在することを明らかにした。

３．ポリエンの配座異性体を記述しうるモデルハミルトニアンを用いて，非線形性因子および三次非線形感受率（$\chi^{(3)}$）の配座依存性を明らかにし，$\chi^{(3)}$の実測結果と整合することを実証した。さらに，π共役炭素骨格を有する４種類の含Si高分子のγ値についても，シリレン部位の置換基効果を利用して最適化できることを示した。

４．ポルフィリン同士が直接に連結した超分子について，線形吸収および共鳴ラマンスペクトルの解析から，局在化励起と電荷移動励起が偶然縮退していることを見出した。さらに電場吸収スペクトルの異常性は，この偶然縮退に起因する二次Starkブロードニングで説明できることを示した。

５．三重連結ポルフィリンアレイについて，他のπ共役ポルフィリンアレイと比較してγ値が特異的に大きいことを見出し，その増大が通常の一次元共役系におけるバンドギャップとγ値の関係から予測される以上であることを明らかにした。

以上要するに，本論文は，ポルフィリン超分子を含む一次元共役系の化学構造と三次非線形光学的性質の関係を量子化学的方法により検討しており，萌芽期にある有機超分子三次非線形光学の基盤技術確立に向けて，学術上，実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18年11月20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。