



Title	非線形光学材料としての共役 π 電子系を有する有機低分子、及び高分子に関する研究
Author(s)	川辺, 豊
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3070542
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	川 邊 豊
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 0 9 3 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 5 年 9 月 21 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	非線形光学材料としての共役 π 電子系を有する有機低分子、 及び高分子に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 平 木 昭 夫 教 授 青 木 亮 三 教 授 白 藤 純 嗣 教 授 吉 野 勝 美 教 授 佐 々 木 孝 友

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、分子設計、及びデバイス応用の立場から低分子の二次の非線形性を詳細に検討し、また高分子の三次の非線形性については応用の基礎となる電子構造の解明に関して研究した結果をまとめたものである。

本論文は次の 6 章から構成されている。

第 1 章では、共役有機低分子と高分子における光学的非線形性の研究の背景と現状について述べ、本研究の目的と本分野における位置付けを示している。

第 2 章は、低分子化合物の二次の非線形性に関する研究結果をまとめたものである。すなわち、共役鎖の両端に電子供与基と電子受容基を有する一連の化合物について電解誘起第二高調波発生法によって非線形光学定数を求め、あわせてその原理と実験装置、強い吸収が存在する場合の解析方法について説明している。また、非線形光学定数と分子構造の関係、及び二準位モデルにおけるパラメータとの関係を考察した結果、有用な化合物を得るためには共役長を伸ばすよりも電子供与基と電子受容基の組み合わせの選択が重要であること、そのための指針としては振動子強度すなわち光との相互作用の強さよりも励起時の電荷移動の方が重要であることを明らかにしている。

第 3 章では、置換基を導入したレチナール誘導体の三次の非線形光学定数をインコヒーレントなレーザ光を用いた縮退四波混合によって測定し、ポンプ光強度依存性、偏光依存性、応答速度、置換基の効果から、三次の非線形光学効果は共鳴による実励起をとまなう場合、仮想励起過程による場合に比べて 4 桁程度増強されることを示している。

第 4 章では、4 BCMU-ポリジアセチレンの結晶及びアモルファス膜の光学的非線形性を第三高調波発生によって測定した結果と考察を述べている。二層構造の試料の第三高調波発生強度と非線形光学定数 $\chi^{(3)}$ の関係式を s 偏光、p 偏光の場合について導出して実験結果を説明している。また、アモルファスと結晶の $\chi^{(3)}$ の違いを分子鎖の配向によって説明している。

第 5 章では、ポリジアセチレンの一光子禁制の Ag 準位と伝導帯の位置と非線形光学過程に対する影響を調べるため、DCH-ポリジアセチレン薄膜について行っている。実験結果と吸収スペクトルに現れる励起子準位と振電準位の関係について述べたのち、一次元系における電子状態の分子軌道計算から得られる結果との関連について述べたのち、

一時元系における電子状態の分子軌道計算から得られる結果との関連について考察を加え、電界吸収に寄与する電子準位が基底状態、励起子状態、伝導帯の下端、励起子と伝導帯の間の A_g 準位の 4 者であることを示している。また第三高調波発生によって得られた $1.064, 1.319 \mu\text{m}$ における $\chi^{(3)}$ の値の違いについても同様に説明できることを示している。

第 6 章では、本研究の結果をまとめて総括している。

論文審査の結果の要旨

π -電子共役系を有する有機低分子、及び高分子材料は電子の非局在化に起因する大きな光学的非線形性を有することから、将来における光デバイス用材料として期待される。今後、より有用な材料を開発するためには分子構造と非線形光学特性やその他の光学的性質の間の相関や、非線形光学過程に関与する電子状態に関する詳細な知見が求められる。

本論文は、分子設計、及びデバイス応用の立場から数多くの低分子の二次の非線形性を電界誘起第 2 高調波発生法により検討し、分子を設計するために重要な指針を研究している。また高分子の三次の非線形性についても電子構造の解明とその非線形過程への寄与に関して研究しており、それらの主な結果は次の通りである。

- (1) 電界誘起第二高調波発生法を用いて、数多くの電子供与基と電子受容基を有する化合物の二次の非線形光学定数を測定し、分子構造や他の光学特性との比較を通じて検討した結果、有用な特性の化合物を得るためには共役長を伸ばすよりも電子供与基と電子受容基の組み合わせの選択が重要であることを明らかにしている。また、そのための分子設計の指針としては振動子強度すなわち光との相互作用の強さよりも励起時の電荷移動の方が重要であることを示している。
- (2) レチナール誘導体においては、インコヒーレントなレーザー光を用いた縮退四波混合によって実励起を伴う共鳴条件下での三次の非線形光学定数を測定した結果、非共鳴の場合に比べて 4 桁程度大きくなることを示している。
- (3) ポリジアセチレンの一種 4 BCMU-ポリジアセチレンの結晶及びアモルファス膜についても非線形性を第三高調波発生によって測定し、それについての考察において二層構造の試料に関して s 偏光、p 偏光の場合について導出した第三高調波発生強度と非線形光学定数 $\chi^{(3)}$ の関係式を用いて検討している。その結果、アモルファスと結晶の $\chi^{(3)}$ の違いが分子鎖の配向によるものであることを定量的に説明している。
- (4) DCH-ポリジアセチレン薄膜について行った電界吸収分光の結果と一次元系における電子状態の分子軌道計算から得られた結果から、ポリジアセチレンにおける電子準位の位置その非線形性に対する寄与を検討している。その結果主要な 4 準位のみが電界吸収に寄与し、さらに第三高調波に関する $\chi^{(3)}$ の値の違いについても同様の 4 準位で説明できることを明らかにしている。

以上のように本論文は有機材料の非線形光学特性の決定とその応用に関して実用上、有用な指針を与えたもので光エレクトロニクスならびに機能材料化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。