



Title	有機非線形光学結晶MNBAおよびDNBBに関する実験的ならびに理論的研究
Author(s)	恒川, 哲也
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/38462">https://hdl.handle.net/11094/38462</a>
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、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名 恒 川 哲 也

博士の専攻分野の名称 博 士 (理 学)

学 位 記 番 号 第 1 0 9 5 0 号

学 位 授 与 年 月 日 平 成 5 年 10 月 4 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 有機非線形光学結晶 MNBA および DNBB 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 徂 徠 道 夫 教 授 蒲 池 幹 治

## 論 文 内 容 の 要 旨

ドナー・アクセプター分子 (DA 分子) からなる 2 次非線形光学結晶の設計では, 所望の非中心対称性の分子パッキングに 2 種の様式 A, B がある。様式 A は, 分子が一方向に整列し, 強い分極異方性を有するパッキングである。この様式は 2 次非線形光学定数 ( $\chi^{(2)}$ ) の対角項を大きくする。様式 B は, 分極異方性が適度に抑制されたパッキングであり, 最適の分子配向角 (結晶の分子の極性軸をなす角) は  $54.75^\circ$  である。この様式はバルク位相整合 SHG に寄与する  $\chi^{(2)}$  の非対角項を大きくする。本研究では, 結晶状態でこれらのパッキングを形成する分子を新規に設計し, その 2 次非線形光学性能を明らかにした。

まず, DA 含窒素ポリエンの一次超分極率 ( $\beta$ ) と双極子モーメント ( $\mu$ ) に関する ab-initio 計算を行い,  $\pi$  電子供役系の窒素置換の効果を明らかにした。アクセプター基から数えて偶数番目の位置で窒素置換は, 比較的大きな  $\beta$  と小さな  $\mu$  を実現する上で有効であることがわかった。

次いで, DA ジフェニル共役分子について半経験的分子軌道計算を行った。上記偶数位置での窒素置換による DA ベンジリデンアニリンは, p-ニトロアニリンと比較して  $\beta$  大,  $\mu$  小であり, 結晶探索において有望な分子系であることが示唆された。そこで, この分子系に対して水素結合性基による化学修飾を施し, 合成検討した。その結果, 4'-ニトロベンジリデン-3-アセトアミノ-4-メトキシアニリン(MNBA)分子の結晶が, 既存最大の  $\chi^{(2)}_{11}$  を有する 2-メチル-4-ニトロアニリンを凌ぐ大きな粉末 SHG を発現することがわかった。MNBA 分子は, 上記様式 A に対応する, 強く極性配向したパッキング構造を形成し, 大きな  $\chi^{(2)}_{11}$  を有することを単結晶構造解析および計算により明らかにした。

分子パッキングによる分極異方性を抑制するために, 2 つのニトロアニリンを  $SP_3$  炭素により “く” の字形に連結した 2 分子連結構造体を設計し, 合成検討した。その結果, 3, 9-ジニトロ-5a, 6, 11a, 12-テトラヒドロ [1, 4] ベンズオキサジノ [3, 2-b] [1, 4] ベンズオキサジン (DNBB) 分子の結晶が, 代表的なバルク位相整合性結晶として知られている N-4-ニトロフェニル-L-プロリノール結晶を凌ぐ大きな位相整合 SHG を発現することがわかった。DNBB 分子は, 上記様式 B に対応するパッキングを形成し, 最大の  $\chi^{(2)}$  が非対角成分であることを

単結晶構造解析および計算により明らかにした。

MNBA および DNBB 分子は、結晶状態において分子間水素結合を形成する。そこで、DNBB クラスターをモデルとして、集合体構造の形成における水素結合の重要性を分子軌道計算により調べた。DNBB の分子パッキングは、2つのニトロアニリンフラグメントが各々隣接分子間で形成する2種の水素結合により支配されることがわかった。

## 論文審査の結果の要旨

恒川君は分子軌道計算による分子設計指針に基づき、有機結晶 MNBA および DNBB を合成し、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発見した。また、上記光物性が水素結合を媒介とする特異な分子集合体構造に起因することを実験および理論的研究により解明した。さらに、集合体の第一原理計算より、同物性を電子状態レベルで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。