



| | |
|--------------|---|
| Title | STUDIES ON THE THIRD-ORDER NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF XANTHONE AND ITS ANALOGUES |
| Author(s) | 杉野, 卓司 |
| Citation | 大阪大学, 1996, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/39752 |
| 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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。 |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

| | |
|---------------|---|
| 氏 名 | 杉 野 卓 司 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博 士 (工 学) |
| 学 位 記 番 号 | 第 1 2 4 6 5 号 |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平 成 8 年 3 月 25 日 |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用精密化学専攻 |
| 学 位 論 文 名 | STUDIES ON THE THIRD - ORDER NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF XANTHONE AND ITS ANALOGUES (キサントンおよび類似化合物の三次非線形光学特性に関する研究) |
| 論 文 審 査 委 員 | (主査) 教 授 園 田 昇 教 授 黒 澤 英 夫 教 授 田 川 精 一 教 授 宮 田 幹 二 教 授 小 松 満 男 教 授 馬 場 章 夫 教 授 坂 田 祥 光 教 授 甲 斐 泰 教 授 村 井 眞 二 |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、キサントンおよびその類似化合物の三次非線形光学特性を縮退四光波混合 (DFWM) 法により測定し、一分子あたりの三次非線形光学特性を示す二次分子超分極率 (γ) を求めることにより、分子構造と三次非線形光学特性との関係を明らかにすることを目的として行われた研究の成果をまとめたものであり、緒言と本論4章および総括より構成されている。

緒言では、本研究の背景と目的、ならびに研究成果の概要について述べている。

第1章では、キサントンおよびその硫黄、セレン同族体の二次分子超分極率 (γ) を測定し、三次非線形光学特性に及ぼすカルコゲン元素の影響を明らかにしている。その中で、パルス幅7 nsのレーザー光を用いた場合、分子中に含まれるカルコゲン元素の種類により γ 値が大きく異なること、また、硫黄化合物の場合、熱効果の寄与が大きいことを示している。

第2章では、種々の置換基を有するチオキサントン誘導体の三次非線形光学特性をDFWM法により測定し、三次非線形光学特性に及ぼす置換基の効果を明らかにしている。その結果、メチル基は γ 値を減少させるが、メトキシ基は γ 値を増大させること、および、同一分子内にドナー性およびアクセプター性の両方の置換基を導入することにより、三次非線形光学特性が大きく向上することを明らかにしている。

第3章では、キサントンおよびチオキサントンの二次分子超分極率 (γ) をレーザー光と共鳴する条件下で求め、その実部、虚部とも負の符号を有することを明らかにしている。実部が負であることから、これらの化合物は光を自己発散する性質があることを示している。また、共鳴効果としては一光子吸収による影響が支配的であることを明らかにしている。

第4章では、キサントンおよびその類似化合物の分極率の異方性を非経験的分子軌道法計算により求めた結果について述べている。その値より、三次非線形光学応答の発現機構の一つである配向効果に基づく非線形応答成分を算出し、分子構造と分極率との関係を明らかにしている。また、分極率の計算における基底関数の影響を詳細に検討するとともに、比較的小さな基底関数である3-21Gを用いた場合にも、分極率の異方性をかなり正確に求めることができることを示している。

総括では、本研究の成果をまとめるとともに、その意義について述べている。

近年、光スイッチ、光変調、波長変換素子など、次世代光産業の中心を担う光学素子として、三次非線形光学特性を有する有機材料の開発に大きな期待が寄せられている。有機化合物の三次非線形光学特性は、その分子構造に依存することから、基本分子骨格ならびに導入される置換基を変化させることにより、優れた三次非線形光学特性を有する有機化合物の創出が可能であると期待される。しかし、その具体的な分子設計指針はまだ確立されていない。本研究は、キサントンおよびその類似化合物の三次非線形光学特性をDFWM法により測定し、一分子あたりの三次非線形光学特性を示す二次分子超分極率(γ)を求めることにより、分子構造と三次非線形光学特性との関係を明らかにすることを目的として行われたものである。その主な成果は以下のとおりである。

- (1)アントロン、キサントンおよびその硫黄、セレン同族体の二次分子超分極率(γ)を測定し、分子中のカルコゲン元素の種類により三次非線形光学特性が大きく変化することを明らかにしている。その中で、パルス幅7 nsのレーザー光を用いた場合には、最大の γ 値を示す硫黄化合物と最小の γ 値を示す酸素化合物(キサントン)の間に100倍近い差異があること、さらに、硫黄化合物は熱効果により大きな γ 値を示すことを明らかにしている。
- (2)チオキサントン骨格に種々の官能基を導入し、置換基と三次非線形光学特性の関係を明らかにしている。特に、同一分子内にドナーおよびアクセプター性の両方の置換基を導入することにより、大きな γ 値が得られることを明らかにし、三次非線形光学特性の場合にもpush-pull効果が重要であることを示している。
- (3)キサントンおよびチオキサントンを共鳴条件下で測定し、いずれの化合物も γ の実部が負の符号を有することを明らかにしている。また、一光子吸収による共鳴効果が支配的であることから、 γ の虚部が負の符号を有することを示している。
- (4)これら実験化学的研究と併せて、三次非線形光学特性と化合物の分子構造との関係を非経験的分子軌道法計算を用いた理論化学的手法により明らかにしている。特に、分極率の計算における基底関数の影響を詳細に検討するとともに、配向効果に基づく非線形応答成分を算出し、分子の三次元構造と分極率との関係を明らかにしている。また、実験値と比較することにより、これらの化合物では配向効果が三次非線形光学特性発現の主要因であることを示している。

以上のように本論文は、キサントンおよび一連の多くの類似化合物について、その構造と三次非線形光学特性との関係を実験化学および理論化学の両面から解明したものである。その成果は、優れた三次非線形光学特性を有する有機材料を設計する上での有用な多くの知見を与えるものであり、有機材料化学の発展に寄与するところが極めて大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。