



Title	Theoretical study on second hyperpolarizabilities of nitroxide and related radical species
Author(s)	山田, 悟
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3155151
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名	山田 悟
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 14398 号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Theoretical study on second hyperpolarizabilities of nitroxide and related radical species (ニトロキシドラジカルおよび関連ラジカル種における第二超分極率の理論的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 山口 兆 (副査) 教授 大野 健 教授 笠井 俊夫

論文内容の要旨

ラジカル種のような開殻系の電子状態は電子相関効果が大きく、その電磁場に対する応答特性は外部からのわずかな物理的・化学的摂動によって大きく変化する可能性があり興味深い。しかし、このような系の理論化学的研究は一般に閉殻系よりも高精度な量子化学計算を必要とし、一方その反応性の高さから、実験的研究も困難であった。特に開殻分子系の非線型光学効果の研究例は数えるほどしかなかった。しかし近年の有機磁性物質の研究から、ニトロキシドラジカル基(NO^\bullet)含有系をはじめ多くの安定な有機ラジカル種が合成され、また高精度量子化学計算を可能とするコンピューター能力の向上もあり、今後安定ラジカル種の理論的・実験的研究は重要性を増していくものと考えられる。そこで本研究では、ニトロキシドラジカル及び小サイズラジカル種における非線型光学効果を量子化学計算に基づいて理論的に解明し、新規非線型光学系の設計指針を与えることを目的とする。

一般に、時間依存摂動論に基づく分子超分極率の表式を整理・分類することで、分子超分極率の符号や大小などを仮想遷移過程により解析できることがわかっている。有機物質においては、マクロスコピックな3次非線型感受率($\chi^{(3)}$)に対応する第二分子超分極率(γ)は正のものがほとんどであるが、この仮想遷移過程に基づく分類から、負の γ を持つ系の構造的特徴を抽出した。それは、対称中心を持ち電荷分極が反転するような共鳴構造(分極反転共鳴構造(Symmetric resonance structure with irreversible polarization: SRIP))である。このSRIPの寄与の大きい系について、電子相関依存性が大きくなることが予測される。またラジカル種においては、その不对電子の存在がSRIPの寄与を大きくさせると予想される。本研究ではこの予測に基づき、基本骨格モデルとして主に対称構造を持つラジカル種を取り上げ、その γ を高精度量子化学計算に基づいて解析した。

第5章において、1中心及び3中心ラジカル系と呼ばれるラジカル種について、電荷の違いが γ に与える影響を検討した。その結果、アニオンにおいては γ に対する正の寄与が負の寄与を上回り γ は正になるが、カチオンではSRIP寄与が大きくなり負の γ を持つことが見い出された。第6章においては、5中心中性ラジカル種、ニトロニルニトロキシド(NN)ラジカルについて γ を算出し、予測通り大きな負の γ を持つことが見い出された。

第7章、第8章では、上記のNNラジカルを構造に含むフェニルニトロニルニトロキシド(PNN)ラジカル種について、 γ の構造依存性を半経験的量子化学計算に基づき検討した。その結果、構造変化に対しても γ は負のままであり、NN骨格における電子密度の変化によりその絶対値が大きく変化することを見い出した。特に実在安定ラジカル分子、パラニトロフェニルニトロニルニトロキシドラジカル(p-NPNN)については、配向ガスモデルに基づき β

相結晶における $\chi^{(3)}$ を算出し、これも大きな負の成分を持つことを予測した。なお、この類似化合物PTIOの溶液中の $\chi^{(3)}$ は、大阪工業技術研究所の鎌田らにより測定され、大きな負であることが実験からも示された。

以上の研究より、理論化学的予測に基づいて、実在安定ラジカル種が新規有機非線型光学材料の基幹物質のモデルとして有望であることが示された。

論文審査の結果の要旨

レーザーのような大強度の入射光により入射周波数と異なる周波数の光が outputされる現象が見られ、これは非線型光学効果と呼ばれる。山田君は、この非線型光学効果のうち分子第二超分極率 (γ) について量子化学計算を用いた研究を行い、これまで未開拓であった開殻系有機分子について負の γ が現れる系を理論に基づいて提案した。また ab initio 法において局所的な電子の寄与や電子相関効果を可視化出来る超分極率密度解析を開発・適用することで、電子相関効果の大きな開殻系分子が特異な γ の構造一特性相関を持つことを明らかにした。このような開殻系分子に関する非線型光学効果の実験的研究は世界的にもほとんど行われておらず、理論先導型の研究であるという点においても本研究の意義は大きい。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。