The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Theoretical Studies on the Nonlinear-Optical Properties of Organic Substances
Author(s)	中野, 雅由
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3054394
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【64】

氏名・(本籍)	中野雅由（なかの まさよし）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 9779 号
学位授与の日付	平成3年3月26日
学位授与の要件	基礎工学研究科 化学系専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	Theoretical Studies on the Nonlinear-Optical Properties of Organic Substances（有機物質の非線形光学特性に関する理論的研究）
論文審査委員	(主査) 教授 笛野 高之 (副査) 教授 又賀 舜 教授 中戸 義禮

論文内容の要旨

強電場と物質との相互作用は強い非線形性を示し，レーザーなどの種々の分光学的素過程の基礎となる。マクロレベルの非線形性の起源は分子レベルの非線形分極であり，これは分子超分極率で表される。これら非線形光学特性を理論的に解析するため，(1)時間依存摂動論（ＴＤＰＴ）及び(2)変分法に基づき，有機物質の3次超分極率γについて検討した。

まず第一に，時間依存摂動論により，厳密なγの表式を求め，その中に現れる仮想遷移過程を3つに分け，各々の項のγに対する寄与を評価できる3タイプ近似を提案した。その結果，γに対して正の寄与をする項が2つ，負の寄与をする項が1つあることが判明し，また反転対称中心を持つ系では正の寄与をする項のうち1つが零となり，残り2項のバランスにより全体のγの符号，および大きさが決定されることが証明された。

第二に，時間無依存摂動論（＝Rayleigh-Schrodinger perturbation theory；ＲＳＰＴ）に基づき，電場と電子相関をともに摂動として扱う2種摂動論を用い，各次の超分極率の表式を求めるための関係式を導入した。変分法のcoupled-Hartree-Fock（ＣＨＦ）法は電子相関に関する摂動を1次まで含めたものに相当し，また，ＣＨＦ法の結果を使ってMoller-Plesset（ＭＰ）ｎ次摂動論を行ったものは，電子相関の効果をｎ次まで含めたものに対応している。さらに高次の電子相関を有効に取り込むことが可能なcoupled-cluster（ＣＣ）理論に基づいてｎ次の静的・動的超分極率を直接求めることのできる一般式を導出した。

第三に，ＣＨＦ法において，γの空間的特徴を視覚化するため，電子密度の電場による3次微分をプロットする，γ密度解析という方法を提案した。これにより，分子中の各原子サイトからのγの寄与が

わかり，分子構造のγに対する寄与の解析だけでなく，新しい非線形系の設計の際に役立つものと考えられる。

以上のような計算および解析方法を，既存・新規有機系に適用した。第一に，3タイプ近似では，励起状態に関する諸量が必要であり，本研究ではＣＮＤＯ／Ｓ－ＣＩ法によってこれらの量を求めた。これを使って様々なポリマー系のγの鎖長依存性およびγの絶対値の大きさと符号について検討した。帯電ソリトン種ではγの符号が通常のポリエン系とは逆の負の値になり，絶対値は著しく増大する傾向が認められた。第二に，ＩＮＤＯ法を用いたＣＨＦ法により，同様のポリマー系，さらに置換ポリジアセチレン系の鎖長方向γの計算を行った。通常のポリエン系ではＴＤＰＴ３タイプ近似の結果とほぼ同じ傾向が得られたが，ソリトン種のγは負にならなかった。これは，用いたＣＮＤＯ／Ｓ－ＣＩ法が１電子励起しか考慮していないためであると考えらえる。しかし，ＣＨＦ法においてもγ密度解析からソリトン欠陥付近のγは正と負の寄与が同程度あり，欠陥により反対符号のγの寄与が増大するという傾向は正しいように考えらえる。第三に，新たな３次非線形光学系として最近注目されている through-space ＣＴ相互作用を利用する電荷移動錯体系を取り上げ，そのカラム方向γ成分が増大することを理論的に予測した。これらの系は元来，高導電性分子性結晶として研究されてきた系である。ＣＨＦ計算より，良伝導にならなかったものが逆に非線形光学系で望ましいという結果が得られた。このことから，導電性の系と非線形光学系は互いに相対する系であると考えることもできる。最後に，３次有機非線形系を３タイプ近似に基づく基準（反転対称中心の有無），及びＣＴ相互作用による基準（through-bond と through-space）により，４つに分類し，それぞれの典型的な系について検討した。さらに，この分類から新しい３次非線形有機系として，through-space と through-bond 相互作用をともに利用することが可能な分極側鎖を持ったポリマー系の提案を行った。

論文審査の結果の要旨

本論文は，強電場と物質との相互作用に見られる強い非線形性を分子レベルで理論的に解析・予測することを目的として，時間依存摂動論（ＴＤＰＴ）及び変分法に基づき，とくに有機分子および分子集団の３次超分極率γについて検討したものである。

論文は３部から成っている。まず第一に，時間依存摂動論により厳密なγの表式を求め，その中に現れる仮想遷移過程を三つに分け，各々の項のγに対する寄与を検討した。その結果，γに対して正の寄与をする項と，負の寄与をする項があることが判明し，これら各項の寄与の大きさにより全体のγの符号と大きさが決定されることが証明された。

第二に，電場と電子相関をともに摂動として扱う２重摂動論を用い，各次の超分極率の表式を求めるための関係式を導出した。変分法の coupled-Hartree-Fock（ＣＨＦ）法は電子相関に関する摂動を１次まで含めたものに相当している。さらに高次の電子相関を有効に取り込むことが可能な coupled-cluster（ＣＣ）理論を展開し，ｎ次の静的・動的超分極率を直接求めることのできる一般式を導出した。

第三に，ＣＨＦ法において，γの空間的特徴を視覚化するため，電子密度の電場による３次微分をプロットするγ密度解析という方法を提案した。これにより，各種のポリマー系のγの鎖長依存性およびγの絶対値の大きさと符号についての検討；置換ポリジアセチレン系の鎖長方向γの計算；through-spaceＣＴ相互作用を利用する電荷移動錯体系のカラム方向γ成分の予測などを行った。さらに，新しい３次非線形有機系として，through-space と through-bond 相互作用をともに利用することが可能な分極側鎖を持ったポリマー系の提案を行った。

これらの内容は非線形光学特性の本質を明らかにするのみならず，新しい有機非線形材料の設計に有効であり，この分野の研究に多大の寄与をなすものであると思われる。よって，学位論文としての価値が十分に認められる。