



Title	Theoretical studies on linear and nonlinear optical response properties for atoms and molecules : Application of response theory based on the quasienergy derivative method
Author(s)	小林, 高雄
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/41565">https://hdl.handle.net/11094/41565</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=" <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> ">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	小 林 高 雄
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 14392 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 studies on linear and nonlinear optical response properties for atoms and molecules: Application of response theory based on the quasienergy derivative method (原子・分子に対する線形及び非線形光学応答量に関する理論的研究： 擬エネルギー微分法に基づいた応答理論の適用)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 山口 兆
	(副査) 教 授 川合 知二 教 授 小林 光

### 論 文 内 容 の 要 旨

レーザー技術の目覚ましい発達により非線形光学は今や極めて重要な分野となり、光高調波発生や信号制御のための実用的な光デバイスを構成するのに適切な非線形光学物質の探求が盛んに行われている。物質の非線形光学特性を基礎的に理解し、正確に予測する上で孤立原子分子に関する研究は重要な役割を果たす。また気相中での超分極率の測定値と孤立原子分子の超分極率の理論計算を比較することは非常に興味深い。超分極率の測定は実験に用いた光の波長に依存しているので、これと直接超分極率の理論計算を比較するためには周波数依存性を考慮しなければならない。

分極率・超分極率に対する分子軌道計算には大きく分けて以下の2種類の手法が用いられる。その一つは有限場摂動 (finite-field) 法と呼ばれ、エネルギーの静電場に関する数値微分により(超)分極率を計算する。もう一つは解析的な微分表式に基づいて(超)分極率を計算する解析微分法である。数値微分 (finite-field) 法による(超)分極率の算出はエネルギーさえ求まつていれば可能であるので容易である。しかしながら、エネルギーからの数値微分法では静電場に対する静的応答量しか求めることができず、動的電場(光)に対する周波数依存の応答量を計算するにはその解析的な微分表式に基づく必要がある。本論文において、正確な場合及び近似レベルでの動的応答量の定義は擬エネルギー微分 (quasienergy derivative [QED]) 法と呼ばれる一般的な方法に基づいている。本研究では以下の3つの近似レベルでの周波数依存分極率・超分極率を計算するための *ab initio* (非経験的) 分子軌道計算プログラムを開発し、比較的小さな原子・分子を対象としてその計算を実行した。

1. 閉殻系に対する擬エネルギー微分 (QED) 法に基づいた Møller-Plesset 摂動論の2次 (MP2) レベルにおける周波数依存第1超分極率

$\text{FH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$  分子を対象として QED-MP2 レベルでの dc-Pockels 効果 (EOPE) に対する第1超分極率  $[\beta(-\omega; \omega, 0)]$  及び第2高調波発生 (SHG) に対する第1超分極率  $[\beta(-2\omega; \omega, \omega)]$  を計算した。 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  及び  $\text{NH}_3$  分子の SHG に対する第1超分極率  $[\beta(-2\omega; \omega, \omega)]$  は実験値と極めて良好な一致を示した。さらに  $\text{FH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$  分子及び  $\text{Ne}$  原子を対象として解析的微分表式に基づいて決定された静電場存在下における QED-MP2 レベルでの  $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$  の静電場に関する数値微分により直流電場誘導第2

高調波発生 (ESHG) に対する周波数依存第 2 超分極率 [ $\gamma (-2\omega; \omega, \omega, 0)$ ] の計算を行った。QED-MP2 レベルにおける  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$  分子及び  $\text{Ne}$  原子の ESHG に対する第 2 超分極率 [ $\gamma (-2\omega; \omega, \omega, 0)$ ] は実験値と良好な一致を示した。閉殻系に対して QED-MP2 応答理論は周波数依存超分極率において特に重要な動的電子相関 (dynamical electron correlation) 効果を効率よく取り込むことができ、また他の電子相関手法と比較してより大きな系に適用できる。

## 2. 時間依存制限付き開殻 Hartree-Fock (TDROHF) 近似レベルでの周波数依存第 2 超分極率

開殻系に対しては全ての周波数成分が 0 でない、すなわち解析的微分表式に基づいた周波数依存第 2 超分極率の *ab initio* 計算はこれまで報告されていなかった。本論文において TDROHF 近似レベルでの周波数依存第 2 超分極率を解析的微分表式に基づいて計算した。基底状態において S 状態にある開殻原子  $\text{Li}({}^2\text{S})$ ,  $\text{Na}({}^2\text{S})$ ,  $\text{K}({}^2\text{S})$  及び  $\text{N}({}^4\text{S})$  原子を計算対象とし、様々な 3 次の光学過程に対する周波数依存第 2 超分極率の計算を実行した。

## 3. 開殻系に対する擬エネルギー微分 (QED) 法に基づいた Møller-Plesset 摂動論の 2 次 (MP2) レベルにおける周波数依存分極率

これまで開殻系の周波数依存分極率に対して動的電子相関を取り込む手法による計算は報告されていなかった。本論文において動的電子相関を取り込む (TDROHF 近似を出発とした) MP 摂動論の 2 次レベルでの周波数依存分極率を計算した。計算は  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$  及び  $\text{K}$  原子を対象として実行された。 $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$  及び  $\text{K}$  原子の MP2 レベルでの静的分極率は実験値と良い一致を示し、周波数依存分極率の結果も信頼できると期待される。

さらに本論文において、電気双極子相互作用だけでなく、さらに磁気双極子相互作用の下での電磁場に対する (すなわち一様な電場及び一様な磁場に対する) 動的応答量を QED 法に基づいて導出した。

## 論文審査の結果の要旨

本研究において動的応答量を定義する一般的な方法である「擬エネルギー微分 (quasienergy derivative [QED]) 法」に基づいた以下の 3 つの近似レベルでの周波数依存分極率・超分極率を *ab initio* 分子軌道法を用いて解析的に計算するプログラムの開発を行い、原子及び小さな分子を対象としてそれらの計算を実行した。

(1) 開殻系に対する Møller-Plesset 摂動論の 2 次 (MP2) レベルでの周波数依存第 1 超分極率

(2) 開殻系に対する時間依存制限付き Hartree-Fock (TDROHF) 近似レベルでの周波数依存第 2 超分極率

(3) 開殻系に対する Møller-Plesset 摂動論の 2 次 (MP2) レベルでの周波数依存分極率

(1) における  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$  分子の第 2 高調波発生に対する周波数依存第 1 超分極率の計算結果は実験値と極めて良好な一致を示し、QED-MP2 応答理論は動的電子相関 (dynamical electron correlation) が支配的に重要な閉殻系に対する周波数依存第 1 超分極率の計算に極めて有効であることが示された。(2) の計算は開殻系に対する周波数依存第 2 超分極率の初めての解析的計算である。また、その計算プログラムは単色光だけでなく複数の異なる光が関与した 3 次の光学過程に対する第 2 超分極率の計算が可能である点が大きな特色である。(3) の計算は開殻系の周波数依存分極率に対してその電子相関効果を MP 摂動論 (の 2 次レベル) によって取り込んだ初めてのものである。

以上のように、本論文は (非) 線形光学応答量の *ab initio* 計算の分野において重要な貢献をするものであり、博士 (理学) の学位論文として十分価値があるものと認める。