

氏 名 (本 籍)	いわ た じゅん いち 岩 田 潤 一 (愛 媛 県)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 2841 号
学位授与年月日	平成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	物理学研究科
学 位 論 文 題 目	Nonlinear Optical Response of Molecules in Time-Dependent Density-Functional Theory (時間依存密度汎関数法による分子の非線形光応答)
主 査	筑波大学教授 理学博士 押 山 淳
副 査	筑波大学教授 理学博士 戸 嶋 信 幸
副 査	筑波大学助教授 理学博士 野 村 晋太郎
副 査	筑波大学助教授 理学博士 矢 花 一 浩
副 査	筑波大学講師 理学博士 橋 本 幸 男

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

原子・分子の光応答は、摂動的に扱うことが許される範囲で、分極率および超分極率（非線形分極率）により記述される。これらは光応答を特徴付ける基本的な観測量であることともに、光学材料としての特性を定める応用上も重要な量である。これらの物理量を計算によって非経験的に予言し、光応答の機構を定量的に理解するため、多くの試みがなされてきた。

本論文では、時間依存密度汎関数法を用いた原子・分子の非線形光応答の計算が行われている。密度汎関数法は、物質の電子基底状態の性質を第一原理的に計算する理論として広く用いられている。同理論を電子ダイナミクスの記述へ向けて拡張した時間依存密度汎関数法は、これまで線形光応答の記述に成功を収めてきた。本論文は時間依存密度汎関数法を非線形分極率の計算に適用し、非線形光応答の第一原理的な記述を目指している。

論文ではまず、分子の非線形応答を量子力学的に記述する一般論を提示した後に、時間依存密度汎関数法に基づく密度-密度応答関数が導出されている。3 次までの任意の非線形光学過程を記述する遷移密度に対する一般的な表式が導かれている。また、時間依存密度汎関数法による系の励起エネルギーは応答関数の極に現れるが、励起エネルギーと非線形光応答の関係を、コーン=シャム軌道関数の摂動展開に基づく表式から議論している。これは後に、2 光子吸収スペクトルを議論する際に役立つ。

次に、実空間法を用いた具体的な計算手法が説明されている。従来、量子化学計算による分子の非線形光応答計算では、電子相関効果の取り込みとともに、空間的に広がった基底関数を用いることの重要性が知られていた。本論文では、基底関数を用いることなく直接 3 次元空間での差分近似から非線形応答を計算する新しい手法が提案されており、これが本論文の特色となっている。この方法により、時間依存密度汎関数法の枠内で、空間自由度に関して収束した超分極率の計算が可能となった。また実空間法は計算量が分子の大きさの 2 乗にスケールすることが示され、応用上興味を持たれるサイズの大きい分子に対して有効であることが期待される。

次に、幾つかの系に対する具体的な計算結果が示されている。まず希ガス原子の超分極率に対して球対称性を利用した 1 次元計算と対称性を用いない 3 次元実空間計算が比較され、新しく開発された 3 次元実空間法の有効性が検証されている。また、局所密度近似と、漸近的に正しいポテンシャルを与える勾配補正を含めた計算が比較され、超分極率に対して勾配補正が非常に重要であることが示されている。次に幾つかの小さい分子 ( $N_2$ ,  $H_2O$ ,

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>等) に対する計算結果が示されている。本論文において実空間法で求められた結果は、報告されている基底関数を用いた結果と良い一致を示している。大きな系の例としてC<sub>60</sub>分子の超分極率が計算されており、実空間法によりこのサイズの分子に対しても収束した超分極率の計算が可能であることが示されている。

最後に原子と小さな分子に対して、非線形応答関数の虚部から得られる2光子吸収断面積が示されている。希ガス原子に対して、時間依存密度汎関数法は、測定値や既存の量子化学計算と定性的に一致する結果を与えることが示されている。2光子吸収断面積の非経験的計算は超分極率の実部に比べると限られており、線形光吸収に対しての実績のある時間依存密度汎関数法を用いた分析は今後の進展が期待される。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

著者は、第一原理的に励起状態や光応答を記述する理論として注目を集めている時間依存密度汎関数法を用いて、分子の非線形光応答を計算する新しい理論を発展させた。いくつかの分子の超分極率や2光子吸収過程の計算から得られた結果は、同理論の有効性を示しており、今後応用上興味を持たれる様々な物質への適用が期待されるものである。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。