

Title	Theoretical Study on the Quantum Relaxation Processes and its Application to the Excitation Energy Transfer in Aggregate Systems
Author(s)	高畑, 昌弘
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45619
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について 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 ^{たか}高 ^{はた}畑 ^{まさ}昌 ^{ひろ}弘

博士の専攻分野の名称 博 士 (理 学)

学 位 記 番 号 第 19200 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 17 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 the Quantum Relaxation Processes and its Application to the Excitation Energy Transfer in Aggregate Systems
(量子緩和過程に関する理論的研究と分子集合体系における励起エネルギー移動への適用)

論 文 審 査 委 員 (主査)

教 授 山 口 兆

(副査)

教 授 笠 井 俊 夫 教 授 宗 像 利 明

論 文 内 容 の 要 旨

本博士論文の主要なテーマは次の3点である。

1点目は、励起エネルギー遷移という緩和過程を量子論的に扱うことにより、特異な構造を持った分子集合体系における励起エネルギー移動の発現メカニズムを、明らかにすることである。2点目は、モノマーの集積により集合体を形成した場合を考え、モノマーが持たなかった新たな機能の発現メカニズムを明らかにすることである。3点目は、1点目と2点目の結果として、構造と機能と緩和とのトライアングルな関係について説明することである。本論文では、特異な構造内でのエキシトンのダイナミクスを数値計算により実行し、励起エネルギーの空間的な移動を調べ、構造と緩和の両面から説明している。

1、マスター方程式法の定式化

分子集合体系における励起エネルギー遷移を扱うために、電子-格子相互作用を考慮したマスター方程式を導出し、マスター方程式の緩和項を用いて相対緩和因子という解析手法を開発した。相対緩和因子は任意の2状態間の遷移のしやすさを示す指標であり、緩和の経路を調べることができ、同時に各状態のエキシトンの空間分布を調べることで、空間的な移動とエネルギー緩和との関係を明らかにできる。また解析的に、エキシトンの空間分布の重なりが大きい場合に相対緩和因子は大きくなり、遷移が起こりやすい事が判明した。

2、実在系への適用

樹木状（デンドリティック）構造において発現する吸収した光エネルギーを外縁部から中心部へと集めてくる励起エネルギー移動を扱った。励起エネルギー緩和の経路から、次のように、特異な移動が発現していることが判明した。この構造は、励起エネルギー的に高い状態では外縁部に、低い状態では中心付近に、それらの間の状態では空間的にも中間の領域にエキシトンの分布多く持つことが分かっている。そこで励起エネルギー緩和の起こりやすさを考慮すると、分布の重なりが少ないエネルギー的に高い状態から低い状態へと直接に遷移するのではなく、相対的に重なりが多い中間の状態を経由し、最終的に低い状態へと遷移することがわかる。その結果として、エキシトンは空間的に

外縁部から中心へと段階的に移動していることが解明された。

3、一般的な構造への展開

構造と移動との相関についてさらに深めるために、種々の構造においてダイナミクスを実行した。その中でも本質を把握しやすい直線型の分子集合体について説明した。55 個の分子を等間隔に配列しただけの集合体においてはエキシトンの移動は起こらないが、55 個の分子を順に 1 個、2 個、3 個、…、10 個とセグメント化し、隣接セグメント間の距離を分子間距離の 2 倍にしてやると 2 個の分子上、3 個の分子上、…と順次エキシトンが移動した。直線型について緩和の経路を調べると、主要な経路の各準位は 2 個の分子上、3 個の分子上、…と順次分布の重なりを持つように分布を持っている。そこで、エキシトン移動に対しては(a)部分的には非局在的な状態を形成しながらも、それらがお互いによく分離されていることと(b)それらが順次分布の重なりを作るように配置されていることが重要であると解明された。

論文審査の結果の要旨

本論文は、緩和過程に対する量子論的アプローチのための計算手法の開発から、実在系への適用および理論研究からの提案までを行っている。具体的には、まず特異な構造を有する系の励起エネルギー移動に着目し、励起エネルギー遷移の経路を定量的に解析する為の方法論を開発した。そしてケーリーツリー構造を有するフェニルアセチレンデンドリマーへと適用し、実験的に報告された外縁部で吸収した光エネルギーをその分子の中心へと集めてくる光エネルギー収獲機能に対して、緩和の経路との関係を定量的に示すことに成功した。量子的な状態間の遷移は、実験的にも明らかにする事は難しく、本研究では実験との相補的な研究により、光エネルギー移動に対する構造の重要性を明らかにしてゆく事に成功し、多くの新たな知見を得る事が出来た。また、本研究で開発されたマスター方程式は、現在注目されている位相緩和の効果を調べることもでき、理論計算の発展にも寄与している。

以上のように本論文は、理論的に多分子を有する系の励起エネルギー移動の研究に大きく貢献したのみならず、開発した手法は、今後も様々な緩和過程の研究への寄与が見込まれる。よって博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認める。