OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Development of Theoretical Method for Electron Dynamics and Its Application to Energy Migration and Optical Responses
Author(s)	岸, 亮平
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/54249
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【98】

氏名	岸　亮平
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学位記番号	第　２３３０６　号
学位授与年月日	平成21年７月28日
学位授与の要件	学位規則第４条第２項該当
学位論文名	Development of Theoretical Method for Electron Dynamics and Its Application to Energy Migration and Optical Responses （電子ダイナミクスを扱う理論的手法の開発とエネルギー移動および光学応答特性への応用）
論文審査委員	（主査） 教　授　中野　雅由 （副査） 教　授　宮坂　博　　教　授　平井　隆之　　教　授　奥村　光隆 准教授　高橋　英明　　主任研究員（産業技術総合研究所）　太田　浩二

論文内容の要旨

本博士学位論文では、量子化学の方法に基づく電子ダイナミクスを扱うための新しい理論的手法を開発し、超分子や分子集合体におけるエネルギー移動や光学応答特性の解析へ適用した。本論文は3部構成となっており、第1部では一般的な理論と本研究で開発した手法に関する基礎式の導出を、第2部ではエネルギー移動過程への応用とその結果を、第3部では非線形光学効果への応用とその結果を述べた。

非線形光学特性や光励起移動などの光物性を有する超分子・分子集合体の設計は、将来の光エレクトロニクス等への応用の観点から精力的に研究がなされている。これら超分子・分子集合体の動的光物性を論じる際には、系の幾何・電子構造的特徴と、系を取り巻く環境の効果の両方を考慮することが重要となる。本研究では、散逸環境下にある実在分子およびその集合体の電子ダイナミクスを扱う理論的手法と解析法を構築し、中性、荷電、スピンなど多様な化学構造におけるエネルギー移動ダイナミクスや（非）線形光学応答へ適用し、その機構や構造-機能相関を理論的に解明することを目的とした。

この目的達成のため、本研究では電子-ホール対（エキシトン）密度の運動方程式である量子マスター方程式 (QME) と量子化学の*ab initio*分子軌道 (MO) 法とを融合させたMOQME法を新たに開発した。本手法は、電子状態の第一原理に基づく精密な記述と緩和過程の両方を考慮した手法であり、その適用により、超分子や分子集合体の有する複雑な幾何・電子構造と、光により誘起される電子ダイナミクスとの関係を詳細に明らかにすることに成功した。具体的には、光励起直後に実現される重ね合わせ状態と、それに引き続いておこる緩和過程を、分子軌道法に基づいて定義されたエキシトン分布の時間的・空間的変化から詳細に記述し、フェニルアセチレンデンドリマーやアントラセン二量体など、実在分子系におけるフェムト- ピコ秒スケールの電子ダイナミクスの機構解明や予測が可能となった。本手法の特筆すべき点は、これまでの電子ダイナミクスに関する理論的手法では記述が困難であった、荷電およびスピン状態を扱うことができる点にある。またこれまで殆ど未解明であった、ジラジカル分子系の光学応答特性についての有効な計算方法を見出したが、これは前述のダイナミクス手法との結合により、開殻分子系のコヒーレント／インコヒーレント電子ダイナミクスへの展開が期待できる。

荷電やスピン状態は近年の新規機能物質の設計だけでなく、自然界の複雑な化学反応においても重要かつ不可欠な因子である。本研究で開発した手法は、化学の立場から、メゾスコピック系での電子物性の解析や電磁場照射による新規な反応場制御など、物理との境界分野、融合分野における新しいブレークスルーに寄与できると期待される。

公表論文

[1] R. Kishi, M. Nakano, S. Yamada, K. Kamada, K. Ohta, T. Nitta, and K. Yamaguchi, Structure-Property Relation in Two-Photon Absorption for Symmetric Molecules involving Diacetylene π-Conjugated Bridge, *Chem. Phys. Lett.* **393**, 437-441 (2004).

[2] R. Kishi, M. Nakano, S. Yamada, K. Kamada, K. Ohta, T. Nitta, and K. Yamaguchi, Theoretical Study on Two-Photon Absorption for Symmetric Molecular Systems Composed of Charged Groups Linked with π-Conjugated Bridges, *Synthetic Metals* **154**, 181-184 (2005).

[3] R. Kishi, M. Nakano, N. Nakagawa, T. Nitta, K. Kamada, K. Ohta, B. Champagne, E. Botek, and K. Yamaguchi, Spin State Dependence of Second Hyperpolarizabilities of Diradical Molecules, *Nonlinear Optics, Quantum Optics* **34**, 33-36 (2005).

[4] M. Nakano, R. Kishi, M. Takahata, T. Nitta, K. Yamaguchi, Exciton Dynamics in Nanostar Dendritic Systems Using a Quantum Master Equation Approach: Core Monomer Effects and Possibility of Energy Transport Control, *J. Luminescence*, **111**, 359-366 (2005).

[5] M. Nakano, R. Kishi, N. Nakagawa, T. Nitta, and K. Yamaguchi, Quantum Master Equation Approach to the Second Hyperpolarizability of Nanostar Dendritic Systems, *J. Phys. Chem. B* **109**, 7631-7636 (2005).

[6] R. Kishi, M. Nakano, S. Ohta, A. Takebe, M. Nate, H. Takahashi, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, E. Botek, and B. Champagne, Finite-Field Spin-Flip Configuration Interaction Calculation of the Second Hyperpolarizabilities of Singlet Diradical Systems, *J. Chem. Theory Comput.* **3**, 1699-1707 (2007).

[7] R. Kishi, S. Umezaki, A. Takebe, M. Nate, H. Takahashi, and M. Nakano, Static Polarizabilities (α) and Second Hyperpolarizabilities (γ) of One-Dimensional Hydrogen-Bonded Formamides, *Computing Letters* **3**, 251-256 (2007).

[8] R. Kishi, S. Umezaki, H. Fukui, T. Minami, K. Kubota, H. Takahashi, and M. Nakano, Cooperative Effects in Static Polarizabilities and Second Hyperpolarizabilities of Hydrogen-Bonded 4-Pyridones, *Chem. Phys. Lett.* **454**, 91-96 (2008).

[9] R. Kishi, T. Minami, H. Fukui, H. Takahashi, and M. Nakano, Core Molecule Dependence of Energy Migration in Phenylacetylene Nanostar Dendrimers: Ab Initio Molecular Orbital–Configuration Interaction Based Quantum Master Equation Study, *J. Chem. Phys.* **128**, 244306-1-8 (2008).

[10] M. Nakano, R. Kishi, T. Minami, H. Fukui, H. Nagai, K. Yoneda, and H. Takahashi, A Novel Dynamic Exciton Expression Based on the Ab Initio MO-CI Based Quantum Master Equation Approach, *Chem. Phys. Lett.* **460**, 370-374 (2008).

[11] R. Kishi, M. Nakano, T. Minami, H. Fukui, H. Nagai, K. Yoneda, and H. Takahashi, Theoretical Study on Exciton Recurrence Motion in Anthracene Dimer Using the Ab Initio MO – CI Based Quantum Master Equation Approach, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 5455-5462 (2009).

論文審査の結果の要旨

非線形光学特性や光励起移動などの光物性を有する超分子・分子集合体の設計には、系の幾何・電子構造的特徴と、系を取り巻く環境の効果の両方を考慮することが重要となる。本学位申請論文では、散逸環境下にある実在分子およびその集合体の電子ダイナミクスを扱う理論的手法と解析法の構築と、多様な化学構造におけるエネルギー移動ダイナミクスや（非）線形光学応答へ適用し、その機構や構造-機能相関を理論的に解明することを目的としている。

本論文では、電子-ホール対（エキシトン）密度の運動方程式である量子マスター方程式 (QME) と量子化学の*ab initio* 分子軌道 (MO) 法とを融合させたMOQME法を新たに開発している。本手法は、電子状態の第一原理に基づく精密な記述と緩和過程の両方を考慮した手法であり、その適用により、光励起直後に実現される重ね合わせ状態と、それに引き続いておこる緩和過程を、分子軌道法に基づいて定義されたエキシトン分布の時間的・空間的変化から詳細に記述し、フェニルアセチレンデンドリマーやアントラセン二量体など、実在分子系におけるフェムト- ピコ秒スケールの分子内・分子間電子ダイナミクスを詳細に解析した。本手法の特筆すべき点は、*ab initio* MO法に基づくことにより、荷電およびスピン状態のような多様な電子状態を扱うことができる点にある。これにより、これまで世界的にも殆ど研究のなされていない開殻分子系の電子ダイナミクスや動的光物性への展開が期待できる。

以上の結果より、本研究で開発した手法は、化学の立場から、メゾスコピック系での電子物性の解析や電磁場照射による新規な反応場制御など、物理との境界分野、融合分野における新しいブレークスルーに寄与できると期待されると考えられ、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。