

## 論文内容の要旨

論文題目      Theory of quantum dynamical properties of molecules  
(分子の量子力学的性質に関する理論的研究)

氏      名      甲田   信一

本論文は2部構成となっている。第1部(第2章)では、半古典近似されたプロパゲータの理論を取り扱う。第2部(第3, 4章)では、集光デンドリマー中の励起エネルギー移動を取り扱う。ここでは紙面の都合上、第1部は概要の説明に留め、第2部を詳述する。

【第1部】これまでの分子動力学シミュレーションの大部分においては、原子核(以下、核)は古典力学に従うものとされ、核の量子性は無視されてきた。しかし、プロトンなどの比較的軽い核が量子性を示す現象も多々あり、核の量子性を見積もることのできる動力学的手法も求められてきた。ただ、核の動力学を厳密に計算することは、計算量の観点から現実的ではない。というのも、計算量が自由度に関し指数関数的に増加してしまうからである。そこで、量子動力学のひとつの近似手法として発展してきたのが半古典力学である。半古典力学では、古典力学から得られる物理量を用いて量子的な様々な値を近似する。古典力学は、分布関数ではなく質点の動力学なので、計算量は現実的であり、半古典近似は量子動力学の計算量を大幅に削減することができる。

本論文では、半古典力学のうち、特に、半古典プロパゲータと呼ばれる手法を取り扱う。プロパゲータとは、時刻0において任意に与えられた波動関数を、時刻 $t$ まで時間発展させる量子力学的演算子であるが、半古典プロパゲータは、それを半古典近似したものである。さて、この半古典プロパゲータだが、先行研究において、これまで多くの種類が提案されている。しかし、これらは互いに無関係に導出され、また、技巧的、変則的な手順を経て導出されたものも多く、互いの関連性はよくわからない状態が続いていた。これにより、各手法の近似精度を系統的に比較できないなどの問題が生じていた。

そこで第2章では、これらの多くの半古典プロパゲータが、より一般的な手順から、系統的に導出できることを示した。具体的には、まずコヒーレント状態経路積分と呼ばれる量子力学の一種の表現を一般化した(経路積分の中に自由に設定できるパラメータを導入した)。次に、その経路積分でプロパゲータを書き表し、積分を鞍点法で近似評価した後、自由に設定できるパラメータを適

当に調節するだけで、既存のものも含めた各種の半古典プロパゲータが導かれることを示した。これにより、それらの半古典プロパゲータに共通する理論的な土台を築いたと言える。例えば、先行研究において数値計算によって示唆されていた、半古典プロパゲータの近似精度の良し悪しに関し、その理由を説明することができた。

【第2部】ここでは集光 dendroimer 中の励起エネルギー移動を扱う。Dendroimer とは、枝分かれ繰り返す構造（階層的な樹状構造）を持つ分子である (図 1)。この特殊な分子構造は多様な機能をもたらす。集光 dendroimer は、枝葉の部分（末梢部）に光を吸収する色素分子が埋め込まれており（枝そのものが光を吸収するタイプもある）、末梢部で吸収した光のエネルギー（励起エネルギー）を、高い移動効率で根元に結合した分子（コア分子）にまで輸送する“アンテナ効果”を持つ。この機能は例えば人工光合成や太陽電池などへの応用が期待されている。さて、このエネルギー移動の効率は、Dendroimer の分子構造に強く依存することが実験的に知られている。これは、Dendroimer の樹状構造という特殊な構造が、何らかの形で、エネルギー移動という機能に影響を及ぼしていることを示唆している。そこで本論文では、分子の構造と機能の関係性という観点に重きを置いて、集光 dendroimer 中の励起エネルギー移動を研究した。

ここでまず励起エネルギー移動の機構の一般論を概説する。励起エネルギー移動は、基本的には緩和過程であると説明される。まず、各色素分子はそれぞれ電子励起状態を持っているが、それらの色素分子が集合体を形成すると、各々の電子励起状態は相互作用し、分子集合体全体としての電子励起状態を複数形成することになる。分子集合体が吸収した光のエネルギーは、これらの複数の電子励起状態間を、高エネルギー側から低エネルギー側へ緩和するが、これを空間的に見直すと、励起エネルギーは、高エネルギー状態が分布する場所から低エネルギー状態の分布する場所へ移動することになる。したがって、励起エネルギー目的の場所にまで効率よく届けるためには、目的の場所に向かうにつれてエネルギー準位が下がる、エネルギー勾配が存在することが望ましい。というのも、もしこのようなエネルギー勾配が無いと、励起エネルギーは緩和過程において、各所をさまようことになり、その間に電子励起が失活してしまう恐れがあるからである。

本論文は、以上の背景をふまえ、上述の「構造と機能の関係性」を明らかにするという大きなテーマの下、Dendroimer 固有の階層的樹状構造が、末梢部から中心部に向かって下るエネルギー勾配を生み出す可能性を示す。以下、その内容を詳述する。

まずエネルギー勾配の様子を知るためには、各々の励起状態の空間分布とエネルギーを調べる必要がある。そしてこれは、各色素分子の励起エネルギー（基底状態と励起状態のエネルギー差）と、色素分子間の相互作用の兼ね合いで決まるので、これを適切に表現することが重要である。そこで本研究では、励起エネルギー移動をモデルする際に有用な理論手法である、下記のフレンケルエキシトンハミルトニアンを用いることにした。

$$\hat{H} = \sum_i E_i |i\rangle\langle i| + \sum_{i,j (i \neq j)} J_{ij} |i\rangle\langle j|. \quad (1)$$

ここで  $|i\rangle$  は  $i$  番目の色素分子だけが励起した状態である。 $E_i$  は  $i$  番目の色素分子の励起エネルギー、 $J_{ij}$  は  $i$  番目と  $j$  番目の色素分子間の相互作用エネルギーである。これらのパラメータを適当に定めた後に、ハミルトニアンの固有状態を求めれば、電子励起状態の空間分布とエネルギーを概算的に見積もることができる。

本論文では、これを用いて集光 dendroimer をモデルした。本論文で使用するハミルトニアンを図示すると図 2 のようになる。ここでは、各色素分子に対応する  $|i\rangle$  が頂点、それらの状態間で 0 ではない相互作用を持つペアを線で結んでいる。パラメータの具体的な値としては、 $E_i$  は全て同じ値に設定し、集光 dendroimer が同一種類の色素分子からなることを想定した。これは系の性質に影響を与え得るファクターのうち、相互作用のネットワークの形状以外のものを除外する意味を持つ。また、このモデル系はコア分子を除外している。コア分子は通常、末梢部の色素分子よりエネルギーが低いので、これもエネルギーを中心部に集める能力を持つが、本論文の目的は、Dendroimer の構造自体がエネルギー捕集能力を持つかどうかを明らかにすることなので、本論文では、あえてモ

デル系からコア分子を除外した。

まず第3章では、上記のデンドリマー様のモデル系の性質を分析する際に助けとなる理論を整備する。デンドリマー様のネットワークを形成するハミルトニアンは一見複雑であり、ハミルトニアンをそのまま対角化しても、その結果と複雑な形状を対応付けることは容易ではない。したがって、もし可能ならば、ハミルトニアンをできるだけ単純な形に変換しておくほうが後の分析のために便利である。幸い、デンドリマーに関する（他分野の）先行研究において、その系のモデルハミルトニアンが単純化可能であることが示されている。ここでは、ハミルトニアンは図3のような1次元的なネットワークの集まりの上で定義されるハミルトニアンに等価に変換される。つまり、一見複雑なデンドリマーの運動も、いくつかの1次元的な運動の重ね合わせに過ぎないという意味である。しかし、このような単純化（以下、直鎖分割と呼ぶ）が可能な系は、いくつかの特殊な系しか知られていない。そこで第3章では、直鎖分割が可能となるための一般的な条件を調べた。結果としては、ネットワークとその上のハミルトニアンがある適当な対称性を持っていれば可能になることがわかった。

第4章では、上記のモデル系の熱平衡状態（エネルギー移動が完了した状態）のエネルギー分布を数値的に計算し、実際にエネルギーが中心側に集まることを確認した。これまでの先行研究との違いは、上記のモデル設定の際の工夫（同一色素分子の想定、コア分子の除外）である。つまり、この計算により、デンドリマー様につながる相互作用のネットワークを与えるだけで、エネルギーを中心に集める機能が発現することが示された。次に、エネルギー分布の偏りが生じた理由を、第3章の直鎖分割で単純化した描像の元、ふたつの機構を提案し説明した。ひとつは各直鎖（1次元系）内で外から内へ下るエネルギーの勾配が形成されるという機構、もうひとつは各直鎖の間でも外から内へ下る勾配が形成されるという機構である。例えば後者は、長い1次元系ほどエネルギーが低下（安定化）するが、空間的に見ると、長さが長いほど中心部まで届くことになり、中心側ほどエネルギーが低いというエネルギー勾配が形成される、と説明される。

以上第2部をまとめると、デンドリマーの対称性に起因して、様々な長さの1次元的なモードが形成されるが、その長さや空間分布の違いにより、中心側ほどエネルギーが低くなることがわかった。これは、中心側に向かった一方向的なエネルギー流の発生、及び、それによる移動効率の向上を示唆している。

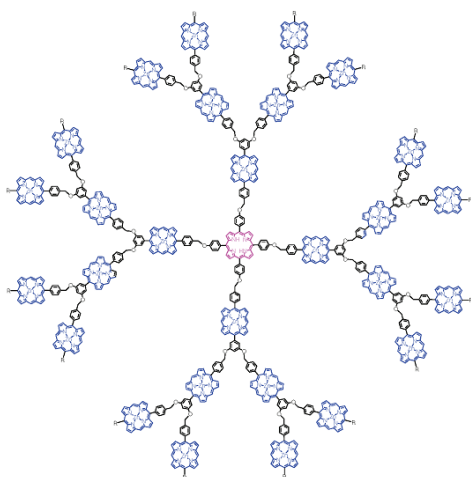


図 1: 集光デンドリマーの一例. W.-S. Li and T. Aida, Chem. Rev. 109, 6047 (2009) より引用.

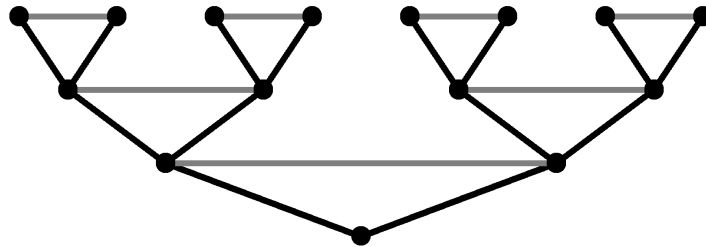


図 2: 色素分子間の相互作用がなすネットワーク.

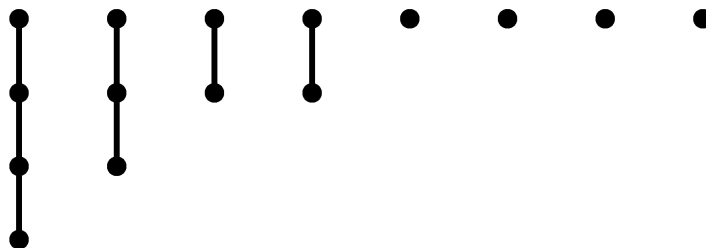


図 3: 直鎖分割されたネットワーク. この上で定義されるハミルトニアンと, 元のモデルハミルトニアンは等価となる.