

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18066019

研究課題名（和文） エネルギー散逸を伴う電子ダイナミックスの理論と材料物性

研究課題名（英文） Theory of Electron Dynamics in a Dissipative System and its Application to Material Science

研究代表者

信定 克幸 (NOBUSADA KATSUYUKI)

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領域・准教授

研究者番号：50290896

研究分野：理論分子物理学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：電子ダイナミックス、量子散逸、電子数揺らぎ、電子のコヒーレンス

1. 研究計画の概要

実在系分子においては、分子と周りの環境（例えば固体表面、電極、溶媒等）との間で起こるエネルギーの散逸を正しく記述することが必須である。本研究課題では、周りの環境（固体表面や電極等）と露に相互作用している多電子系に注目し、電子エネルギーの散逸を伴う電子ダイナミックス理論の構築及びその数値計算的解法への展開を目的とする。特に、(1) 金属表面吸着分子系における電子移動及びそれに伴う解離ダイナミックス、(2) 半導体ナノ構造における光誘起伝導ダイナミックス、(3) 数ナノメートルサイズ領域における金属クラスターの線形・非線形光学応答、(4) 電気化学反応過程の解析を具体的な研究の対象とする。

2. 研究の進捗状況

(1) 表面吸着種と表面の間で起こる電子エネルギー散逸の効果を考慮に入れた新しいクラスターモデル(OCM)理論の開発を行った。OCM理論に基づいて表面吸着モデル系に対する断熱ポテンシャル曲線を描くと、吸着種由来の電子状態と表面電子状態が透熱的に分離しており、少数の透熱ポテンシャル曲線が系のダイナミックスを支配していることが分かった。実際に少数の透熱ポテンシャルを抜き出し、そのポテンシャル曲線上で核波束ダイナミックスの計算を行い、表面吸着種の光誘起振動励起メカニズムの解明を行った。(2) 電子ダイナミックスを実時間・実空間領域で直接的に解析するための数値計算手法を時間依存密度汎関数理論に基づいて開発した。リング状分子に対して円偏光レーザーパルス光を照射したときの電流発生メカ

ニズムとこの円電流発生に伴う磁気モーメントの誘起に関する理論的・数値計算的解明を行った。その結果、レーザーパルス光による共鳴励起を使うと、効率的に電流を発生させることができ、光誘起電流は電場に対する二次的非線形光学応答過程であることが分かった。

(3) 有限温度密度汎関数理論に基づいた化学ポテンシャル(μ)一定の電子状態計算手法の開発を行い、この計算手法を電気化学環境下におけるNO分子の電子状態計算に適用した。長距離補正を施して微分不連続性を満たした汎関数を用いれば、電気化学的環境下にある分子の電子状態計算を正しく行うことができることを示した。

(4) 量子ドット列におけるエネルギー散逸を伴う励起子移動の理論的研究を行った。過去の学術論文等で頻繁に使われているサイト基底表現は、固有値基底表現を基に低次の摂動展開の結果導き出されることを解析的に示すことができた。また、サイト基底表現では、熱平衡状態が実現しないことやエネルギー的に禁制であっても励起子がポテンシャル井戸の外に飛び出してしまう等の物理的に奇異な結果を導き出す恐れがあることも分かった。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

エネルギー散逸を含む電子ダイナミックス理論の開発及びその理論に基づく数値計算プログラムの開発共に順調に進んでいる。また、実在系分子へ適用した結果も得られている。

4. 今後の研究の推進方策

(1) 前年度までの研究に引き続き、表面吸着分子系を扱うための非平衡定常電子状態理論の構築とその理論に基づく吸着分子の核波束ダイナミクス計算プログラムの開発を行う。これまでに簡単なモデル系において、吸着分子のコヒーレント振動の機構解明を行ってきたが、より実在系に近い表面吸着分子系を対象として化学的性質や吸着分子ダイナミクスの解明を行う。特に前年度後半から進めている実験グループとの共同研究も積極的に進める。

(2) 外部電磁場下において、電子系が運動することによって誘起される分極が生み出す電磁場を外部電磁場に再帰的に取り込む効果を考慮に入れた電子ダイナミクス理論を構築する。ここでは電子系は量子論的に扱い、外部電磁場は古典電磁気学の枠組みで記述する。ナノ構造体の近接場光励起を一例として、この再帰的効果が光学応答に及ぼす影響を明らかにする。また、電場の空間的構造を露に取り込んだ光学応答理論の開発も同時に進め、ナノメートルサイズ分子の光学応答の詳細な解明を行う。

(3) これまでに開発してきた時間依存密度汎関数理論に基づく電子ダイナミクス数値計算手法と複素スケーリング法を組み合わせ、金属表面吸着分子系を対象として電子エネルギーの散逸を伴う電子ダイナミクスの機構解明を行う。特に、吸着分子と金属表面で起こる電子エネルギーの散逸、すなわち電子移動過程が吸着分子ダイナミクスに与える影響について詳細に研究を行う。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 14 件)

① K. Shiratori and K. Nobusada, Development of a Finite-Temperature Density Functional Approach to Electrochemical Reactions, J. Phys. Chem. A **112**, 10681-10688 (2008) 査読有

② Y. Kubota and K. Nobusada, Exciton transfer in quantum dot arrays: Comparison of eigenbasis and site basis representations, J. Chem. Phys. **129**, 094704-1-094704-7 (2008) 査読有

③ T. Yasuike and K. Nobusada, Open-Boundary Cluster Model for Calculation of Adsorbate-Surface Electronic States, Phys. Rev. B **76**, 235401-1-235401-12 (2007) 査読有

④ K. Nobusada and T. Iwasa, Oligomeric Gold Clusters with Vertex-Sharing Bi- and

Triicosahedral Structures, J. Phys. Chem. C **111**, 14279-14282 (2007) 査読有

⑤ K. Nobusada and K. Yabana, Photoinduced electric currents in ring-shaped molecules by circularly polarized laser pulses, Phys. Rev. A **75**, 032518-1-032518-7 (2007) 査読有

[学会発表] (計 32 件)

① K. Nobusada and T. Iwasa, "Vertex-Sharing Oligomeric Gold Clusters", International Symposium on Monolayer-Protected Clusters, Sep 13, 2008 (Jyvaskyla, Finland) Invited Talk

② 信定克幸, "特異な構造を持つ金チオラートクラスターの電子物性", 日本物理学会、札幌、2007.9.22 招待講演

③ K. Nobusada, "Nonlinear electron dynamics induced by femtosecond laser pulses: Electric currents in ring-shaped molecules", International Symposium on Molecular Science of Ultrafast Electronic Dynamics, May 19, 2007, (Sendai, Japan) Invited Talk

④ 信定克幸, "分子科学における量子多体系ダイナミクス", 第13回理論化学シンポジウム、神奈川、2006.9.14 招待講演

[その他]

ホームページ

<http://raphael.ims.ac.jp>