

平成 22 年 6 月 4 日現在

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

研究成果の概要（和文）： 通常、実在する分子系は、有限温度の条件下において周りの環境と相互作用しており、必然的に分子と周りの環境の間では振動・回転エネルギーの出入りや電子エネルギーの出入りが起こっている。本研究では特に電子エネルギーの散逸を伴う分子系、すなわち電子溜めと相互作用している分子系における電子ダイナミックスの理論的解明を目標とした。散逸系電子ダイナミックスを理解するための理論構築とその理論に基づく数値計算方法の実在分子系への適用を試みた。また、電子物性及び電子ダイナミックスと物質が持つ機能性やその制御との関係を調べた。

研究成果の概要（英文）： We have developed a simple embedded-cluster model approach to investigate adsorbate-surface systems. In our approach, the physically relevant subsystem is described as an open-quantum system by considering a model cluster subject to an outgoing-wave boundary condition at the edge.

A generalized theoretical description of a light-matter interaction beyond a dipole approximation is developed on the basis of the multipolar Hamiltonian with the aim of understanding the near-field excitation of molecules at the 1 nm scale.

We have theoretically demonstrated that circularly polarized laser pulses induce electric currents and magnetic moments in ring-shaped molecules Na₁₀ and benzene. The time-dependent adiabatic local density approximation is employed for this purpose, solving the time-dependent Kohn-Sham equation in real-space and real-time.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	4,000,000	0	4,000,000
2007年度	4,900,000	0	4,900,000
2008年度	4,500,000	0	4,500,000
2009年度	2,700,000	0	2,700,000
年度			
総計	16,100,000	0	16,100,000

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. 研究開始当初の背景

通常、実在する分子系は、有限温度の条件下において周りの環境と相互作用しており、必然的に分子と周りの環境との間では振動・回転エネルギーの出入り（熱的揺らぎ）や電子エネルギーの出入り（電子数の揺らぎ）が起こっている。振動エネルギーや回転エネルギーの緩和過程に関しては多くの優れた研究例があるが、電子エネルギーの散逸を露に考慮に入れた電子ダイナミックスの研究は、理論的にも実験的にも十分に行われていないのが現状である。多電子系の場合、電子相関や可干渉性等の量子多体系特有の問題が露骨に現れること、一般的に電子に関わる現象は非常に短い時間スケールで起こること等が相俟って、散逸を含む電子ダイナミックスの理論的取り扱いが格段に難しくなる。

2. 研究の目的

本研究では特に電子エネルギーの散逸を伴う分子系、すなわち電子溜め（例えば電極や表面、溶媒等）と相互作用している分子系における電子ダイナミックスの理論的解明を目標とした。具体的には、散逸系電子ダイナミックスを理解するための理論構築とその理論に基づく数値計算方法の実在分子系への適用、更には電子物性及び電子ダイナミックスと物質が持つ機能性やその制御との関係を調べることを目的とした。

3. 研究の方法

時間依存密度汎関数理論に基づく実時間・実空間電子ダイナミックス法を開発し、この数値計算プログラムに基づいて電子ダイナミックスの計算を行った。この手法は、計算空間を多数個のグリッドに分割し差分法に基づいて Kohn-Sham 方程式を解くため、アルゴリズムが非常に簡便であり、また時間発展のダイナミックスを解析することにも適している。

吸着原子と金属表面との間で起こる電子エネルギーの散逸を考慮に入れた新しいクラスターモデル (Open-boundary Cluster Model: OCM) 理論の開発を行い、金属表面吸着系の非平衡電子状態計算を行った。このクラスターモデルにおいては金属表面を有限個のクラスターで近似しているが、クラスターの端において適切な境界条件を課すことで半無限系であるはずの表面を正しく記述することができる。

ナノ構造体と電磁場との相互作用においては、電磁場の空間的非一様性とナノ構造体間で起こる電磁場の再帰的生成を記述するための理論開発が必須である。我々はミニマルカップリングハミルトニアンから正準変

換して得られる多極子ハミルトニアンを基に理論の定式化を行った。この理論に基づく、光と物質の相互作用が分極と電場との積で記述することができ、しばしば使われるベクトルポテンシャルと運動量項を使ったミニマルカップリングハミルトニアンに基づく定式化に比べ、数値的取り扱いが容易になる。また無限次までの分極を積分で取り込んでいるために空間的非一様な電磁場と物質の相互作用も取り込むことができ、双極子近似を越えた理論を構築することができる。この電磁場-物質相互作用の理論を我々がこれまで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ックス法と組み合わせることによって、ナノ構造体における局所電子励起ダイナミックスの数値計算を行った。

電気化学反応を分子レベルで理解するために、電気化学的環境下にある分子の電子状態を記述するための理論を開発した。電気化学反応には、 μ 一定の電子状態計算以外にも種々の複雑な問題が含まれているが、 μ 一定の電子状態計算手法の開発に焦点を絞る為に、外圏型反応を仮定することによって電極及び電気二重層を明示的に取り扱うことを回避し、更に反応分子と溶媒間の相互作用は誘電体モデルで近似的に取り扱うことにした。通常の電子状態計算では電子数を一定とするが、電気化学反応では反応分子と電極の間で電子の遣り取りが行われる為に、グラントカノニカルアンサンブルに対する電子状態計算を実行しなければならない。そのような電子状態計算を行うために、有限温度密度汎関数理論に基づいて、 μ 一定の電子状態計算手法の開発を行った。

4. 研究成果

OCM 理論に基づいて、表面吸着種の光誘起振動励起過程の核波束ダイナミックスの計算を行った。OCM による断熱ポテンシャル曲線においては、吸着種由来の状態と表面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。そこで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、特に光励起後に引き起こされる吸着種のコヒーレントな振動運動の詳細な解析を行った。OCM 理論を使うと、電子移動（電子エネルギーの散逸）を含む核ダイナミックスを議論することができる。過去に行われた金属表面吸着種の光誘起コヒーレント振動の実験結果とも定性的に良い一致を示し、本理論研究の結果、通常のリマン過程だけではなく吸着種準安定状態を経由するコヒーレント振動も重要な過程であることが分かった。

近接場光を使った局所電子励起によるナノクラスターの電子ダイナミクスを取り扱うための理論の開発に成功した。特に電場の空間的非一様性が電子ダイナミクスに多大な影響を与え、双極子近似を仮定した通常の光学応答では見られない非線形光学応答や分子の対称性を破った光学励起が容易に起こることを明らかにした。非一様励起の場合には、分子の対称性を破った複雑な電子励起が誘起されていることが分かった。このような局所電子励起を使えば、新しい化学反応チャンネルを開く可能性も期待できる。

リング状分子 (Na_{10} 及び C_6H_6) 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。数値計算は時間依存密度汎関数理論に基づいており、時間依存 Kohn-Sham 方程式を実空間領域において差分法を使用して直接数値的に解く方法を採用した。光誘起電流は電場に対する二次の非線形光学応答の結果、引き起こされていることが分かった。リング状分子や半導体ナノ構造物質に電流を誘起する方法としては静磁場を使う方法が良く知られているが、電流を発生するために必要な静磁場はリング状分子の半径の逆数の二乗に比例する。このため典型的な小さな分子 (半径が1ナノメートル程度) の場合、現在の技術では達成不可能な強力な静磁場が必要となるため、静磁場を使って小さな分子に電流を発生させることは事実上不可能である。また本研究課題のようにレーザー光を使うと、超高速かつコヒーレントな電流の制御も可能である。

有限温度密度汎関数理論に基づいて、 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。電気化学反応では、 μ を変えることによって反応分子の電荷状態が変化するが、我々の開発した計算手法を使えば、 μ の関数として電子状態 (ここではNO分子の中性状態と1価陽イオン状態) が計算できることを示すことができた。また、今後この新しい計算手法を実在電気化学反応系へ適用することを見据えて、計算手法の拡張を行った。実在系に適用する場合、特に汎関数の選択と非平衡溶媒和の取り扱いが重要になると考え、より良い汎関数の選び方の一つを提案し、また近似的な反応座標を導入することで、非平衡溶媒和の効果を取り込むことができることも明らかにした。この改良を行った後、電気化学的環境下にあるNO分子の活性化エネルギーを計算したところ、実験値とも良い一致を示す結果を求めることに成功した。

量子デバイスへの応用において量子ドット中の励起子を量子ビットに用いる事が提

案されており、さらに多ビット化を実現する1つの方法として量子ドット列を用いる事が考えられている。そこで、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。量子ドット列の各サイト間のエネルギー移動を議論する場合、しばしば個々のサイトの固有状態を基にしたサイト基底表現が用いられる。しかし、厳密には量子ドット列全系のハミルトニアンを対角化した固有値基底表現を使わなければならない。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。

我々は実在系分子の電子物性や電子ダイナミクスに興味を持っており、その一例として金チオラートクラスターの電子物性の研究も行った。金原子とチオール分子から構成されるクラスターにおいては、 Au_{13} を最小ユニットとして多量体化することを見出した。実験では2量体まで確認できているが、理論予測では3量体以上の構造も存在し得ることが分かった。

5. 主な発表論文等

(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19件)

- ① Iwasa, T.; Nobusada, K., Nonuniform light-matter interaction theory for near-field-induced electron dynamics. *Phys. Rev. A* **2009**, 80, 043409-1-043409-11. 査読有
- ② Jiang, D.-e.; Nobusada, K.; Luo, W.; Whetten, R. L., Thiolated Gold Nanowires: Metallic versus Semiconducting. *ACS NANO* **2009**, 3, 2351-2357. 査読有
- ③ Yasuike, T.; Nobusada, K., Photoinduced coherent adsorbate dynamics on a metal surface: Nuclear wave-packet simulation with quasi-diabatic potential energy curves using an open-boundary cluster model approach. *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 035430-1-035430-8. 査読有
- ④ Shiratori, K.; Nobusada, K., Development of a Finite-Temperature Density Functional Approach to Electrochemical Reactions. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 10681-10688. 査読有
- ⑤ Kubota, Y.; Nobusada, K., Exciton transfer in quantum dot arrays: Comparison

of eigenbasis and site basis representations. *J. Chem. Phys.* **2008**, 129, 094704-1-094704-7. 査読有

⑥ Yasuike, T.; Nobusada, K., Open-Boundary Cluster Model for Calculation of Adsorbate-Surface Electronic States. *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 235401-1-235401-12. 査読有

⑦ Nobusada, K.; Iwasa, T., Oligomeric Gold Clusters with Vertex-Sharing Bi- and Triicosahedral Structures. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 14279-14282. 査読有

⑧ Nobusada, K.; Yabana, K., Photoinduced electric currents in ring-shaped molecules by circularly polarized laser pulses. *Phys. Rev. A* **2007**, 75, 032518-1-032518-7. 査読有

[学会発表] (計 48 件)

① 信定克幸, 「ナノ構造体における光誘起電子・核・電磁場ダイナミクス」、第 10 回エクストリーム・フォトンクス研究会「凝縮系における量子の世界」、愛知県蒲郡、(2009 年 11 月 5 日 招待講演)

② K. Nobusada, “Near-Field-Induced Electron Dynamics in Nanostructures”, Japan-Korea Symposium on Molecular Science 2009, Chemical Dynamics in Materials and Biological Molecular Sciences, Awaji, Hyogo, Japan (2009. 7. 13, invited talk)

③ 岩佐豪, 信定克幸, 「電場の空間構造を取り入れた光学応答理論：近接場光励起問題へ向けて」、第 12 回理論化学討論会、東京、(2009. 5. 30)

④ 安池智一, 信定克幸, 「金属表面吸着種の光誘起コヒーレント振動の核波束ダイナミクス」、第 4 回励起ナノプロセス研究会、和歌山、(2008 年 11 月 21 日 招待講演)

⑤ 安池智一, 信定克幸, 「金属表面吸着種の光誘起コヒーレント振動の新しいメカニズム：量子開放系クラスターモデルによる核波束ダイナミクス」、第 2 回分子科学討論会、福岡、(2008. 9. 27)

⑥ K. Nobusada and T. Iwasa, “Vertex-Sharing Oligomeric Gold Clusters”, International Symposium on Monolayer-Protected Clusters, Jyvaskyla, Finland (2008. 9. 13, invited talk)

⑦ 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 年 9 月 22 日 招待講演)

⑧ 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, Sendai, Japan, (2007. 5. 19 invited talk)

⑨ 信定克幸, 「金属 - 分子複合系クラスターの電子物性と散逸系電子ダイナミクス」、コンピューターによる材料開発・物質設計を考える会、東京 (2007 年 4 月 6 日 招待講演)

[その他]

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

安池 智一 (YASUIKE TOMOKAZU)

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究
領域・助教

研究者番号：10419856