

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2009～2014

課題番号：21245004

研究課題名(和文) 表面・界面での化学反応理論とシミュレーション

研究課題名(英文) Theoretical and Computational Studies on Chemical Reactions at Surfaces/Interfaces

研究代表者

山下 晃一 (Yamashita, Koichi)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40175659

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,200,000円

研究成果の概要(和文)：表面・界面における化学反応を、(1) 局所励起ダイナミクス、(2) 反応量子ダイナミクス、(3) 緩和過程ダイナミクス、の観点から研究する分子論とシミュレーション手法を開発し、光電エネルギー変換過程に応用した。

有機薄膜太陽電池の異種界面での電子ダイナミクスの解析から、界面配向の最適化により電荷移動の高効率が可能であることを明らかにした。また色素増感太陽電池について、色素と酸化チタン表面との電子移動反応を振電相互作用に着目した解析を行い、電子移動の特性を予測することに成功した。酸化チタン表面の光誘起エキシトンについて、電子と正孔の分布を解析し、光触媒作用との関連を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have developed the theoretical and computational methods for chemical reactions at surfaces/interfaces. The methods are applied to photoinduced energy conversion reactions. For organic solar cells, we have found that to achieve high efficiency the packing of organic donor and acceptor molecular heterojunction should be optimized. Recombination processes of surface complexes with TiO<sub>2</sub> are treated as internal conversion, we have successfully predicted the characteristics of electron transfer from the dyes to TiO<sub>2</sub>. The determination of the spatial behavior of photoinduced excitons provides a possible explanation of the observed enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> anatase nanostructure.

研究分野：理論化学

キーワード：局所励起ダイナミクス 反応量子ダイナミクス 緩和過程ダイナミクス 有機薄膜太陽電池 色素増感型太陽電池 光触媒反応 酸化チタン表面 エキシトン

## 1. 研究開始当初の背景

触媒、電極反応などに代表される表面・界面での化学反応は基礎科学、工学的応用双方の面で注目されている。理論・計算化学の側面からは、第一原理電子状態計算や、第一原理分子動力学法の適用が試みられており、あわせて様々な計算手法が提唱されているが、通常、系が「表面」であること、つまり表面物性である表面状態やバルクサイドのバンド電子が反応に寄与しうること、また吸着反応系から表面へのエネルギー緩和、電子緩和の過程等は考慮されていない。さらに吸着反応系や表面を構成する核の運動は古典的に取り扱われている。

ところが、最近の詳細な実験研究により、表面反応での吸着分子運動はこれら表面基盤中の電子運動と強く結合し、非常に効率的なエネルギー変換をおこなうことが明らかとなった。すなわち表面基盤での電子-正孔対生成、エネルギー移動・散逸や、電子、正孔の吸着反応系への注入が触媒反応の引き金となりうる。また固体酸触媒や水素吸蔵などに関連して工学的応用面からも注目されているプロトン移動表面反応において、プロトンの軽さゆえに量子効果を無視できない。さらに色素増感太陽電池に代表される光誘起電子移動反応においては、色素分子から酸化チタン表面の伝導バンドへの電子注入過程における電子緩和が電池のエネルギー変換効率を決定する重要な要因として注目されている。

このように表面・界面における熱反応あるいは光化学反応は、(1) 吸着分子極微空間への表面電子、表面フォノンによる超高速な局所励起ダイナミクス、(2) 吸着分子内あるいは吸着分子間化学反応といった中間的速さの反応量子ダイナミクス、(3) 表面・界面における種々の速度の緩和過程ダイナミクス、というように様々な時間スケールを持った物理化学的過程が競争・競合する現象と捉えるべきであると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、表面・界面での物理化学的過程を統合的にシミュレーションすることを最終目的として捉え、その基礎となる表面・界面における (1) 局所励起ダイナミクス、(2) 反応量子ダイナミクス、(3) 緩和過程ダイナミクス、に対する新たな化学反応理論とシミュレーション体系の構築を目的とする。

分子反応理論を基盤に、電子-正孔対等、素励起の運動論及び素励起運動と原子核運動間の非断熱的エネルギー移動という要素を取り込み、表面・ナノ触媒等不均一系での反応ダイナミクスに適用する。本研究では「化学反応」に対する「反応論」に重点を置いた上で、「表面・界面」としての物性の役

割を明らかにすることのできる理論、計算シミュレーションを目指す。

## 3. 研究の方法

「表面物性」を常に考慮に入れ、(1) 局所励起ダイナミクス、(2) 反応量子ダイナミクス、(3) 緩和過程ダイナミクスについて理論、計算スキームを開発し、表面・界面系に特有の物性と反応をシミュレーションするための方法論を展開する。

### (1) 局所励起ダイナミクス

表面吸着分子の光電子励起過程、及びその直後の脱励起過程を研究する。マクロな半無限表面と電子的・力学的に相互作用する吸着分子における電子励起過程とその後の脱励起過程を、非平衡グリーン関数理論と量子化学を融合する事、及びその理論を実在系に適用する事により研究する。

### (2) 反応量子ダイナミクス

第一原理分子動力学計算によって、プロトンの持つ量子性を取り込むための計算方法(多自由度量子計算法・量子古典混合法・半古典計算手法等の方法論の開発)を確立する。固体表面での化学反応における核の量子効果の程度とその及ぼす影響を調べ、実験結果との比較を通し、精度的にもコンピュータコスト的にも実用に耐えられる、理論化学的手法に基づいた固体表面化学反応のシミュレーションスキームを確立する。

### (3) 緩和過程ダイナミクス

表面・界面に光が照射されると電子-正孔対がクーロン相互作用したエキシトンが生成し、このエキシトン状態の表面電子・正孔分布や寿命が光誘起過程を理解するための鍵になると考えられる。エキシトン状態は密度汎関数法といった一体近似の電子状態理論では記述できないため、電子-正孔間の二体相互作用を考慮した多体摂動論による取り扱う。

## 4. 研究成果

### <反応量子ダイナミクス：電子供与分子/電子受容分子の異種界面での電子ダイナミクス>

電子供与分子と電子受容分子の異種界面を利用した有機薄膜太陽電池では、エキシトンの拡散速度、寿命、電荷分離確率といったエキシトン・ダイナミクスが光エネルギー変換効率を律する重要な要因である。量子 Master 方程式による解析手法を開発し、Donor/Acceptor の配向変化に伴うエキシトン・ダイナミクスの解析により、Donor(TFB)/Acceptor(F8BT)の配向を変化させた際の電荷移動状態(D+/A-)の強い配向依存性が見られた。これらの電子移動ダイナミクスの違いは、配向の変化にともなう、Donor/Acceptor の分子軌道の相互作用の違いによる励起状態の変化で定性的に説明できた。またドナー分子として tetrabenzoporphyrin (BP) アクセプター分子として bis(dimethylphenylsilyl)methyl [60] fullerene (SIMEF) からなる分子複合

系をマーカー理論により解析したところ、ドナーの低励起状態ほど電荷移動速度が速いことがわかった。これは有機薄膜太陽電池が利用可能な可視光エネルギー領域がマーカーの逆転領域に相当するためである。また界面におけるドナーとアクセプターの分子間配向を変化させたところ、ドナーの励起状態毎に最適な分子間配向が異なることがわかった。つまり、光電変換に利用するエネルギー領域毎に最適な界面配向を用意することで電荷移動をより高効率に起こすことが可能であることを明らかにした。

#### <緩和過程ダイナミクス：色素増感太陽電池における電子注入過程>

色素から酸化チタンへ電子注入が起こる一般的な色素増感型太陽電池と異なり、界面錯体型の太陽電池では色素あるいは表面吸着分子から酸化チタンへ直接電子注入が起こる。まず酸化チタンと吸着分子の複合系について TDDFT/B3LYP/6-31G\* 計算により界面錯体型の電荷移動遷移を明らかにした。一方、酸化チタンへ注入された電子の色素分子への逆電子移動は IPCE の効率を下げる。この現象の要因の1つとして振電相互作用による内部転換を指摘し、TCNE, TCNQ, TCNAQ の逆電子移動反応について励起状態における振電相互作用に着目した解析を行った。パイ共役の増長による光吸収量の増加と、分子サイズ増大に伴う低振動数振動寄与による逆電子移動の増加のトレードオフにより、TCNQ が最も高い IPCE をもつという実験結果を説明することに成功した。

#### <局所励起ダイナミクス：エキシトン・ダイナミクスと光触媒作用>

酸化チタンに光が照射されると電子正孔対がクーロン相互作用したエキシトンが生成し、このエキシトン状態の表面電子・正孔分布や寿命が光誘起過程を理解するための鍵になると考えられる。エキシトン状態は密度汎関数法といった一体近似の電子状態理論では記述できず、電子正孔間の二体相互作用を考慮した多体摂動論による取り扱いではじめて記述できる。アナターゼ型 TiO<sub>2</sub>(001) 表面の密度汎関数法(DFT)および多体摂動論 Bethe-Salpeter 方程式(BSE)による第一原理計算により、表面エキシトンと、その電子分布を理論的に検討した。DFT バンド構造に対する自己エネルギー補正を GW 法で評価した。最後に電子正孔2体グリーン関数についての Bethe-Salpeter 方程式(BSE)を解いてエキシトン状態を求めた。3.1eV エキシトンの場合、電子は正孔のある酸素原子から離れた Ti 原子に局在している様子が見られた。この電子分布の局在性は光触媒作用としての酸化還元反応に有利であると予測された。一方 3.6eV エキシトンの場合、電子は完全に非局在し、光触媒反応に有効ではないと予測された。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 88 件)「全て査読有り」

- [1]“Quantum computing using molecular vibrational and rotational modes of open-shell 14N16O molecule”, K. Mishima and K. Yamashita, Chem. Phys. 367, 63-74 (2010).
- [2]“On the chemical origin of the gap bowing in (GaAs)<sub>1-x</sub>Ge<sub>2x</sub> alloys: a combined DFT+QSGW study”, G. Giorgi, M. van Schilfgaarde, A. Korkin and K. Yamashita, Nano Research Lett., 5, 469-477 (2010).
- [3]“A model for the dissociative adsorption of N<sub>2</sub>O on Cu(100) using a continuous energy surface”, Sergei Manzhos and Koichi Yamashita, Surf. Science, 604, 555-561 (2010).
- [4]“Real-time electron dynamics simulation on the adsorption of an oxygen molecule on Pt and Au clusters”, Yasumitsu Suzuki and Koichi Yamashita, Chem. Phys. Lett., 486, 48-52 (2010).
- [5]“Three-body interactions in clusters CO-(pH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>”, Sergei Manzhos, Kosuke Nakai, and Koichi Yamashita, Chem. Phys. Lett., 493, 229-233 (2010).
- [6]“Theoretical Studies on the Mechanism of Proton Transfer at the Surface of Zirconium Phosphate”, Takaya Ogawa, Hiroshi Ushiyama, Koichi Yamashita, Ju-Myeong Lee, Takeo Yamaguchi, Chem. Lett. 39, 736-737 (2010).
- [7]“Theoretical and Experimental Studies on Reaction Mechanism for Aerobic Alcohol Oxidation by Supported Ruthenium Hydroxide Catalysts”, F. Nikaidou, H. Ushiyama, K. Yamaguchi, K. Yamashita, N. Mizuno, J. Phys. Chem. C, 114, 10873-10880 (2010).
- [8]“Argon Solid Response upon Rydberg Photoexcitation of the NO Chromosphere: Case of Using ab Initio Potential Energy Surfaces and Comparison to Similar Studied Systems”, J. Castro Palacio, K. Ishii, F. Ayala, J. Rubayo Soneira, K. Yamashita, J. Phys. Chem. A, 114, 9673-9680 (2010).
- [9]“Possibility of Multi-Conformational Structure of Mismatch DNA Nucleobase in the Presence of Silver(I) Ions”, Hideaki Miyachi, Toru Matsui, Yasuteru Shigeta, Koichi Yamashita, Kimihiko Hirao, Chem. Phys. Lett., 4, 125-130 (2010).
- [10]“DFT-based Theoretical Calculations of Nb- and W-doped Anatase TiO<sub>2</sub>: Complex Formation between W dopants and Oxygen Vacancies”, Hideyuki Kamisaka, Takahiro Suenaga, Hisao Nakamura, Koichi Yamashita, J. Phys. Chem. C, 114, 12777-12783 (2010).
- [11]“First-principles study of charge-density waves on Cu surfaces covered by In, Pb, and Bi atoms: Analysis of electronic structure and surface phonons”, T. Ohto, A. Nojima, K. Yamashita and H. Nakamura, Phys. Rev. B, 82, 155415 (1-12) (2010).
- [12]“Ionization of the H atom in ultrashort chirped laser pulses”, Vinod Prasad, Brijender Dahiya and Koichi Yamashita, Phys. Scr. 82, 055302(7pp) (2010).
- [13]“Redox-responsive molecular helices with highly condensed  $\pi$ -clouds”, E. Ohta, H. Sato, S.

- Ando, A. Kosaka, T. Fukushima, D. Hashizume, M. Yamasaki, K. Hasegawa, A. Muraoka, H. Ushiyama, K. Yamashita and T. Aida, *Nature Chem.*, 14 Nov. (2010).
- [14] "Calculation of vibrational frequencies of H<sub>2</sub>O on Pt(111) including anharmonicity and coupling and directly from ab initio points with a molecule-independent method", S. Manzhos, T. Carrington Jr. and K. Yamashita, *Surf. Science*, 605, 616-622 (2011).
- [15] "Derivative coupling constants of NK1, NK7 dyes and their relation to excited state dynamics in solar cell applications", S. Manzhos, H. Segawa, and K. Yamashita, *Chem. Phys. Lett.*, 501, 580-586 (2011).
- [16] "Functionalization of atomically flat, hydrogen terminated, 1x1 and 2x1(100) silicon surfaces via reaction with 1-alkyne; a DFT study". P. Belanzoni, G. Giorgi and K. Yamashita, *Science of Advanced Materials*, 3, 436-443 (2011).
- [17] "Stress analysis of silicon nanosheets with nanotechnological functionalization". G. Giorgi and K. Yamashita, *Science of Advanced Materials*, 3, 455-465 (2011).
- [18] "Free-time and fixed end-point multi-target optimal control theory: Application to quantum computing", K. Mishima and K. Yamashita, *Chem. Phys.*, 379, 13-22 (2011).
- [19] "A model for recombination in Type II dye-sensitized solar cells: catechol-thiophene dyes", Sergei Manzhos, Hiroshi Segawa, Koichi Yamashita, *Chem. Phys. Lett.* 504, 230-235 (2011).
- [20] "Theoretical Study of the Surface Complex of TiO<sub>2</sub> and TCNQ: Interfacial Charge Transfer Transitions", Ryota Jono, Jun-ichi Fujisawa, Hiroshi Segawa, Koichi Yamashita, *J. Phys. Chem. Lett.*, 21167-1170 (2011).
- [21] "Theoretical Studies on Proton Transfer among High Density of Acid Groups: Surface of Zirconium Phosphate with Adsorbed Water Molecules", T. Ogawa, H. Ushiyama, J-H. Lee, T. Yamaguchi, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, 115, 5599-5606 (2011).
- [22] "Theoretical study of interstitial oxygen atom in anatase and rutile TiO<sub>2</sub>: Electron trapping and elongation of the r(O-O)bond", H. Kamisaka and K. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, 115, 8265-8273 (2011).
- [23] "Clustering and octet-rule violating effect impact on the bandgap bowing: Ab initio calculation on the electronic and optical properties of (GaAs)<sub>1-x</sub>(Ge<sub>2</sub>)<sub>x</sub> alloys", H. Kawai, G. Giorgi, and K. Yamashita, *Chem. Lett.*, 40, 770-772 (2011).
- [24] "Ab initio study of Xe-NO(X<sub>2</sub>Σ) and Xe-NO(A<sub>2</sub>Σ<sup>+</sup>) potential energy surfaces", Juan Carlos Castro-Palacio, Keisaku Ishii, Jesus Rubayo-Soneira, and Koichi Yamashita, *Procedia Computer Science*, 4, 1135-1144 (2011).
- [25] "Amphoteric behavior of Ge in GaAs: an LDA analysis", G. Giorgi, and K. Yamashita, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 19, 035001 (2011).
- [26] "First-principle study of electronic structure and charge transport at PTCDA molecular layers on Ag(111) and Al(111) electrodes", T. Ohto, K. Yamashita and H. Nakamura, *Phys. Rev. B* 84, 045417 (2011).
- [27] "Theoretical studies on new pattern of laser-driven systems: towards elucidation of direct photo-injection in dye-sensitized solar cells", K. Mishima and K. Yamashita, *Theoretical Chemistry Accounts*, 130, 227-236 (2011).
- [28] "On the advantages of a rectangular matrix collocation equation for computing vibrational spectra from small basis sets", Sergei Manzhos, Koichi Yamashita, Tucker Carrington, *Chem. Phys. Lett.*, 511, 434-439 (2011).
- [29] "Non-spectral methods for solving the Schroedinger equation for electronic and vibrational problems", S. Manzhos, T. Carrington and K. Yamashita, *J. Phys. Chem. Letters*, 2(17), 2193-2199 (2011). (invited Perspectives)
- [30] "Excitons at the (001) surface of anatase: Spatial behavior and optical signatures", Giacomo Giorgi, Maurizia Palumbo, Letizia Chiodo, Koichi Yamashita, *Phys. Rev. B* 84, 073404 (2011).
- [31] "A new hybrid exchange correlation functional for band-gap calculations using a short-range Gaussian attenuation (Gaussian-Perdue-Burke-Ernzerhof)", Jong-Won Song, Koichi Yamashita, and Kimihiko Hirao, *J. Chem. Phys.*, 135, 071103 (2011).
- [32] "Theoretical study of the origin of the large difference in the visible absorption spectra of organic dyes containing a thienylmethine unit and differing by the methine unit position", S. Manzhos, M. Komatsu, J. Nakazaki, H. Segawa, and K. Yamashita, *Proc. SPIE* 2011, 8109 810908 (2011). (invited article)
- [33] "Packing effects in organic donor-acceptor molecular heterojunctions", Mikiya Fujii and Koichi Yamashita, *Chem. Phys. Lett.*, 514, 146-150 (2011).
- [34] "Study of interfacial charge transfer bands and electron recombination in the surface complexes of TCNE, TCNQ, and TCNAQ with TiO<sub>2</sub>", S. Manzhos, J. Fujisawa, R. Jono, H. Segawa and K. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, 115, 21487-21493 (2011).
- [35] "Impact of short-range order and clusterization on the bandgap bowing: First-principles calculations on the electronic properties of metastable (GaAs)<sub>1-x</sub>(Ge<sub>2</sub>)<sub>x</sub> alloys", H. Kawai, G. Giorgi, and K. Yamashita, *Phys. Status Solidi B* 249, 29-37 (2012).
- [36] "Two different lifetimes of charge separated states: A porphyrin-quinone system in artificial photosynthesis", Ryota Jono and Koichi Yamashita, *J. Phys. Chem., C* 116, 1445-1449 (2012).
- [37] "The effect of ligand substitution and water co-adsorption on the adsorption dynamics and

- energy level matching of amino-phenyl acid dyes on TiO<sub>2</sub>", Sergei Manzhos, Hiroshi Segawa, and Koichi Yamashita, PCCP, 14, 1749-1755 (2012).
- [38]"Decoherence of entanglement in Markov approximation in terms of rotating wave approximation", Kenji Mishima and Koichi Yamashita, J. Comp. Chem. Japan, 11, 17-23 (2012).
- [39]"Electron trapping at the lattice Ti atoms adjacent to the Nb dopant in Nb-doped rutile TiO<sub>2</sub>", H. Kamisaka, N. Mizuguchi, K. Yamashita, J. Mater. Sci. 47, 7522-7529 (2012).
- [40]"Computational dye design by changing the conjugation order: failure of LR-TDDFT to predict relative excitation energies in organic dyes differing by the position of the methane unit", Sergei Manzhos, Hiroshi Segawa, and Koichi Yamashita, Chem. Phys. Lett., 527, 51-56 (2012).
- [41]"Theoretical analysis of the absorption spectra of organic dyes differing by the conjugation sequence: illusion of negative solvatochromism", S. Manzhos, J. Nakazaki, H. Segawa, K. Yamashita, Proc. SPIE 8435, 84351K (2012)
- [42]"Isotopic substitution as a strategy to control non-adiabatic dynamics in photoelectrochemical cells: surface complexes between TiO<sub>2</sub> and dicyanomethylene compounds", S. Manzhos, J. Fujisawa, H. Segawa, K. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys., 51, 10NE03 (6 pages) (2012).
- [43]"Parameterized bases for calculating vibrational spectra directly from ab initio data using rectangular collocation", M. Chan, S. Manzhos, T. Carrington, K. Yamashita, J. Chem. Theory Comput., 8(6), 2053-2061 (2012)
- [44]"Effect of nuclear vibrations, temperature, and orientation on injection and recombination conditions in amino-phenyl acid dyes on TiO<sub>2</sub>", S. Manzhos, J. Fujisawa, H. Segawa, K. Yamashita, Proc. SPIE 8438, 843814 (2012)
- [45]"Theoretical analysis of the solvatochromism of organic dyes differing by the conjugation sequence", Sergei Manzhos, Makoto Komatsu, Jotaro Nakazaki, Hiroshi Segawa, and Koichi Yamashita, J. Photon. Energy, 2, 028001 (2012),
- [46]"Towards accurate spectroscopic identification of species at catalytic surfaces: anharmonic vibrations of formate on AuPt", M. Chan, K. Yamashita, T. Carrington, S. Manzhos, MRS Proceedings, 1484 (2012).
- [47]"Theoretical Studies on Photoinduced Charge Separation of Dye-Sensitized Solar Cells", K. Yamashita, Prepr. Pap. – Am. Chem. Soc., Div. Energy Fuels, 57(2) (2012).
- [48]"Real-time electron dynamics simulation of charge transfer reactions induced by nuclear motion", Yasumitsu Suzuki, Koichi Yamashita, Chem. Phys. Lett. 531, 216-222 (2012).
- [49]"The nature of radiative transitions in TiO<sub>2</sub>-based nanosheets", Maurizia Palumbo, Giacomo Giorgi, Letizia Chiodo, Angel Rubio, Koichi Yamashita, J. Phys. Chem. C, 116, 18495-18503 (2012).
- [50]"Electrochromism of Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub> induced by Intervalence Charge Transfer Transition", Sho Furutsuki, Sai-Cheong Chung, Shin-ichi Nishimura, Yusuke Kudo, Koichi Yamashita, and Atsuo Yamada, J. Phys. Chem. C, 116, 15259-15264 (2012).
- [51]"Alternative Approach of Generating Entanglement in Quantum Dots by Spatial Phase", K. Mishima and K. Yamashita, Mol. Physics, 110, 735-742 (2012).
- [52]"Theoretical studies of solvation effects on 2-(2'-hydroxyphenyl) benzimidazole", Ayaka Kuroki, Hiroshi Ushiyama, Koichi Yamashita, Chem. Lett., 41, 672-673 (2012).
- [53]"Neutron generation via the mechanism adsorption of pressurized deuterium on an electron deficient titanium matrix. An MD-DFT combined analysis on the mechanism of the Ti-D bond formation", G. Giorgi, P. Belanzoni, T. Asami, K. Yamashita, Int. J. Hydrogen Energy, 37, 18959-18971 (2012).
- [54]"Redox Reaction Mechanisms with Non-triiodide Mediators in Dye-Sensitized Solar Cells by Redox Potential Calculations", Ryota Jono, Masato Sumita, Yoshitaka Tateyama, and Koichi Yamashita, J. Phys. Chem. Lett. 3, 3581-3584 (2012).
- [55]"Gaussian attenuation hybrid scheme applied to the Ernzerhof-Perdew exchange hole model (Gau-PBEh)", Jong-Won Song, Koichi Yamashita, and Kimihiko Hirao, J. Chem. Phys. 137, 244105 (2012).
- [56]"Effect of nuclear vibrations, temperature, co-adsorbed water, and dye orientation on light absorption, charge injection and recombination conditions in organic dyes on TiO<sub>2</sub>", Sergei Manzhos, Hiroshi Segawa and Koichi Yamashita, Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 1141-1147 (2013).
- [57]"Dynamics of interband transitions in triangular quantum wells due to static and laser fields", Brijender Dahiya, Vinod Prasad, Koichi Yamashita, J. Luminescence, 136, 240-248 (2013).
- [58]"Theoretical studies on the stabilities and reactivities of Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> surfaces", Eriko Watanabe, Hiroshi Ushiyama, Koichi Yamashita, Chem. Phys. Lett., 561-562, 57-62 (2013).
- [59]"Effect of Isotopic Substitution on Elementary Processes in Dye-Sensitized Solar Cells: Deuterated Amino-Phenyl Acid Dyes on TiO<sub>2</sub>", Sergei Manzhos, Hiroshi Segawa and Koichi Yamashita, Computation, 1, 1-15 (2013)
- [60]"Unraveling Adsorption Mechanism of Aromatic and Aliphatic Diols on TiO<sub>2</sub> Surface by Density Functional Theory Analysis", Giacomo Giorgi, Jun-ichi Fujisawa, Hiroshi Segawa, and Koichi Yamashita, Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 9761-9767 (2013).
- [61]"Dynamics of STM-Induced Switching of Melamine Molecule based on First Principles Calculations of Current-Induced Force, Reaction Path, and Inelastic Vibrational Heating",

Tatsuhiko Ohto, Ivan Rungger, Koichi Yamashita, Hisao Nakamura, and Stefano Sanvito, Phys. Rev. B 87, 205439 (2013).

[62]“Singularity-free hybrid functional with a Gaussian attenuating exact-exchange (Gau-PBE) in a plane-wave basis”, Jong-Won Song, Giacomo Giorgi, Koichi Yamashita, and Kimihiko Hirao, J. Chem. Phys., 138, 241101 (2013)

[63]“Chirality Dependence of Quantum Thermal Transport in Carbon Nanotubes at Low Temperatures: A First-Principles Study”, Tomoyuki Hata, Hiroki Kawai, Tatsuhiko Ohto, and Koichi Yamashita, J. Chem. Phys., 139, 044711 (2013)

[64]“The origin of the strong interfacial charge-transfer absorption in the surface complex between TiO<sub>2</sub> and dicyanomethylene compounds”, Ryota Jono, Junichi Fujisawa, Hiroshi Segawa, Koichi Yamashita, Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 18584-18588 (2013).

[65]“On the dual deuterium/deuteron nature of D charge distribution in the Ti host matrix: A DFT analysis”, Giacomo Giorgi, Paola Belanzoni, Takayoshi Asami, Koichi Yamashita, International Journal of Hydrogen Energy, 38, 16477-16484 (2013).

[66]“Small Photocarrier Effective Masses Featuring Ambipolar Transport in Methylammonium Lead-Iodide Perovskite: Density Functional Analysis”, Giacomo Giorgi, Jun-ichi Fujisawa, Hiroshi Segawa, Koichi Yamashita, J. Phys. Chem. Lett., 4, 4213-4216 (2013).

他 2 2 件

#### 【学会発表(国際会議招待講演)(計 25 件)】

[1]“Theoretical Study on the Structural and Electronic Properties of Photocatalytic Materials”, K. Yamashita, SPACEC-18 (San Diego, USA, Nov. 17-21, 2013)

[2]“Structural and Electronic Properties of Photocatalytic Materials”, K. Yamashita, Solar Meeting, Emory University (Atlanta, USA, Oct. 24, 2013)

[3]“Theoretical Study on the Structural and Electronic Properties of Photocatalytic Materials”, K. Yamashita, 246th ACS (Indianapolis, USA, Sept. 8-12, 2013)

[4]“First-Principles Calculations on Switching Mechanism of a Molecule on Metal Surfaces”, Koichi Yamashita, The 6th APCTCC (Gyeongju, Korea, July 10-13, 2013)

[5]“Electronic and Optical Properties of Nitrogen-doped Layered Manganese Oxides”, G. Giorgi, K. Yamashita, PACRIM10 (San Diego, USA, June 2-7, 2013)

[6]“Theoretical study on Nb-doped TiO<sub>2</sub> as transparent conducting materials”, H. Kamisaka, N. Mizuguchi, K. Yamashita, EMN West Meeting (Houston, USA, Jan. 7-10, 2013)

[7]“Electron trapping at the lattice Ti atoms adjacent to the Nb dopant in Nb-doped rutile TiO<sub>2</sub>”, H. Kamisaka, N. Mizuguchi, K.

Yamashita, 4th International Symposium on Transparent Conductor, (Hersonissos, Crete, Greece, Oct. 21-26, 2012)

[8]“Theoretical studies on photoinduced charge separation of dye-sensitized solar cells”, K. Yamashita, 244th ACS (Philadelphia, USA, August 20-23, 2012)

[9]“Theoretical Study on Photoinduced Charge Separated States of Molecules and Molecular Interfaces”, K. Yamashita, ICT-HPCC2012 (Nanjing, China, July 8-12, 2012)

[10]“A Theoretical Study on Electron Injection and Recombination of Surface Complexes with TiO<sub>2</sub>”, S. Manzhos, K. Yamashita, EMN2012 (Orlando, Florida, USA, April 16-20, 2012)

[11]“Electron transfer dynamics and quantum transport at molecules/solid interfaces”, Koichi Yamashita, PACIFICHEM (Honolulu, USA, Dec. 16-20, 2010)

[12]“Quantum Transport and Quantum Information in Molecules”, Koichi Yamashita, Canadian Symposium of Theoretical and Computational Chemistry (Edmonton, Canada, July 25-30, 2010)

他 1 3 件

#### 【図書】(計 13 件)

[1]“Quantum computing and entanglement generation using intramolecular degrees of freedom”, K. Mishima and K. Yamashita, in Advances of Multi-Photon Processes and Spectroscopy (vol. 19), World Scientific, Singapore, (2010).

[2]「入門 量子ダイナミクス - 時間依存の量子力学を中心に (上、下)」山下晃一ほか共訳、化学同人(2011)

[3]“Nonisovalent Alloys for Photovoltaics Applications: Optical and Electronic Properties of IV-Doped III-V Systems”, G. Giorgi, H. Kawai and K. Yamashita, in Third Generation Photovoltaics, ed. V. Fthenakis, In-Tech, 141-166 (2012).

[4]「巨大分子系の計算化学 超大型計算機時代の理論化学の新展開」山下晃一、化学同人 (2012)

[5]「第一原理計算：構造最適化に向けた材料・デバイス別事例集 色素増感型太陽電池」(分担執筆)、城野亮太、山下晃一、(株)情報機構 (2013)

他 8 件

#### 【産業財産権】

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

#### 【その他】

<http://www.tcl.t.u-tokyo.ac.jp/>

#### 6 . 研究組織

(1)研究代表者

山下 晃一(YAMASHITA KOICHI)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：4 0 1 7 5 6 5 9