

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007-2008

課題番号：19350006

研究課題名（和文） 界面における電子輸送と化学反応の量子ダイナミクス

研究課題名（英文） Quantum Chemical Dynamics and Electron Transport at Interfaces

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：40175659

研究成果の概要：従来の量子化学的手法を越えて、（1）固体-分子吸着系（より一般に界面）は量子力学的開放系である、（2）原子核の運動と電子の運動の分離性が明確でない点、を考慮に入れた第一原理計算スキームを確立し、界面での電子移動・電子輸送とそれに誘起される化学反応量子ダイナミクス、具体的には、①表面吸着分子のコンダクタンスの定量的計算、②表面における電子格子相互作用と電子密度波の解析、③色素増感型太陽電池における電子移動機構の分子論的描像、の定量的シミュレーション計算を実施した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2008年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
年度			
年度			
年度			
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：固体界面、電子輸送、化学反応、量子ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

分子が吸着した固体表面に光を照射すると、固体中の電子-正孔励起がおり、固体から吸着分子への電子移動やそれに伴う分子脱離など、非熱的な化学反応が引き起こされる現象はよく知られている。また、最近、WodtckeやNienhausらのグループにより吸着分子の反応と固体・ナノ粒子の電子-正孔励起による非断熱的なエネルギー変換が観測され、触媒反応そのものに対する電子-正孔励起による非熱的な促進、あるいは触媒反応による定常的な電流（化学電流：chemicurrent）の生成が示されている。これらの非断熱的過程は、表面化学反応一般、あ

るいは光触媒・光電気分解・光電子移動（太陽電池）などの中心的径路であり、定量的な理論計算の必要性は工学的見地からも求められている。同様に界面における電子輸送は、①金属-分子-金属ナノ接合における電子トンネル、②有機発光デバイスにおける電荷注入と輸送、③表面における酸化還元反応と電気化学、④熱電子励起による表面光化学、⑤色素増感太陽電池、における重要な素過程であり、これらの基礎的研究は新奇材料の設計とも関連して、材料工学、触媒工学、半導体工学、電子工学など先端技術の根幹をなす。

2. 研究の目的

本研究では下記 (1) (2) を考慮に入れた第一原理計算スキームを確立し、「**界面における電子輸送と化学反応の量子ダイナミクス**」と題して、具体的に界面での電子移動・電子輸送とそれに誘起される化学反応量子ダイナミクスの定量的シミュレーション計算を目指す。

(1) 固体-分子吸着系 (より一般に界面) は量子力学的開放系である：固体表面は半無限系であり、電子 (正孔) のドナーあるいはアクセプターになりうる。光触媒や光電子移動で代表される界面の電子輸送は、量子多体系の非平衡状態と量子輸送過程である。従って光励起された電子状態と基底状態は異なる数の電子をもち、かつ、吸着分子などの反応中心における電子の総数は必ずしも整数個とは限らない。

(2) 原子核の運動と電子の運動の分離性が明確でない：固体-分子吸着系 (より一般に界面) では、電子励起状態は連続的に存在する。そのため化学反応ダイナミクスを考察する際、少数のポテンシャル曲面上での原子核の運動といった素朴な描象はもはや成立しない。従って、原子核の運動を規定する勾配を再定義し、かつ電子へのエネルギー散逸を評価しなければならない。

以下の3テーマを具体的研究対象とした。

- ① 表面吸着分子のコンダクタンスの定量的計算
- ② 表面における電子格子相互作用と電子密度波の解析
- ③ 色素増感型太陽電池における電子移動機構の分子論的描像

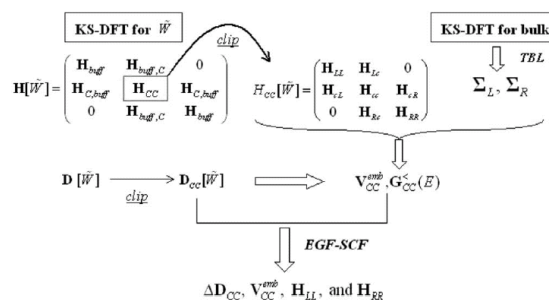
3. 研究の方法

密度汎関数法に基づく界面・表面吸着系の電子状態計算と非平衡グリーン関数法に基づく電子輸送計算を行った。

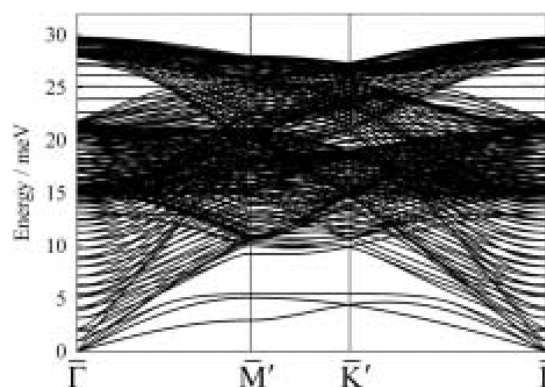
4. 研究成果

① 表面吸着分子のコンダクタンス：単一分子電気伝導の詳細な電子輸送・移動機構についての知見を得るためには、単純なモデル計算ではなく、表面の寄与を正しく含んだ現実的なコンタクト領域に対する電子輸送過程での第一原理計算が必要である。そこで NEGF 法とハートレー・フォック法との組み合わせによる非経験的かつセルフ・コンシステントな方法論を開発した。また密度汎関数法と組み合わせ、(1) 埋め込みポテンシャルの導入による散乱領域のサイズダウン、(2) 分子軌道を基底としたグリーン関数の摂動展開による SCF 計算、(3) 分子軌道基底の、不活性軌道、活性軌道、空軌道への分割、等によりグリーン関数行列の大幅なサイ

ズダウンと SCF 計算の高速化を実現し、大規模な分子系への応用を可能とした。

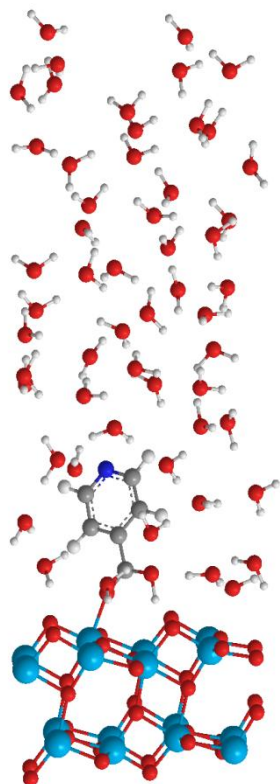


② 表面における電子格子相互作用：第一原理計算及びモデル計算を用いて表面吸着種に誘起された格子振動と表面に局在した電子状態との結合に関して検討を行った。アルカリ金属/金属表面系では表面吸着種に誘起されたモードにより表面励起状態の寿命が強く支配されることを示した。水素/金属表面は第一原理計算手法 (DFPT 法) を用いて Kohn 異常が確認されている系で表面フォノンの電子格子相互作用による寿命について計算を行った。水素局在モードは表面モードよりも電子格子相互作用による影響をより強く受け、また、水素モード間でもその対称性によりフォノン寿命が大きく異なることを示した。電荷密度波の形成に関しては密度汎関数法に基づいた第一原理計算を行った。これまでの光電子分光実験で確認されたフェルミ面のネスティングを再現することに成功した。さらに表面でのポテンシャルが吸着種により変化を受けることでバルクバンドギャップに電子状態がシフトすることで、表面電荷密度波が形成されることを理論的に明らかにした。



③ 色素増感型太陽電池における電子移動機構の分子論的描像：アナターゼ型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面へのピリジンの吸着構造を密度汎関数法 (DFT) によって検討した。アンカーの電子移動に与える影響を調べるために、リン酸基とカルボキシル基を用い、また溶媒効果を調べるために、真空中での吸着構造と溶媒水分

子が存在する場合の構造変化を調べた。様々な大きさの TiO₂ 薄膜モデルの清浄表面を、DFT によって最適化し、得られた表面にアンカーを吸着させて DFT 計算を行った。さらにピリジンをアンカーに結合させて最適化を行い、真空中での吸着構造を得た。続いて溶媒水密度から計算される個数の水分子を加え、古典分子動力学計算(MD)を行った。生成した MD トrajジェクトリからサンプルした構造を初期構造として、さらに DFT 計算により最適化を行った。得られた結果の動径分布関数、ボルツマン分布解析から溶媒水がある場合でのピリジンの吸着構造を定量的に検討し、TiO₂(101)表面との接合への溶媒の影響を議論した。



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 27 件)

- [1] “Free-Time and Fixed End-Point Optimal Control Theory in Quantum Mechanics: Application to Entanglement Generation”, K. Mishima and K. Yamashita, J. Chem. Phys., **130**, 034108(11pp) (2009) 査読有
- [2] “Decoherence of intramolecular vibrational entanglement in polyatomic molecules”, K. Mishima and K. Yamashita, Int. J. Quant. Chem., **109**, 1827-1833 (2009). 査読有
- [3] “A theoretical study of molecular conduction: V. Non-equilibrium Green’s function – based Moller Plesset approach”, T. Shimazaki and K. Yamashita, Int. J. Quant. Chem., **109**,

1834-1840 (2009). 査読有

- [4] “First principle calculations of solvated electron at protic solvent-titanium oxide interfaces with vacancies”, Takanori Koitaya, Hisao Nakamura, and Koichi Yamashita, J. Phys. Chem. C, **113**, 7236-7245 (2009). 査読有
- [5] “Using a neural network based method to solve the vibrational Schrödinger equation for H₂O”, Sergei Manzhos, Koichi Yamashita, and Tucker Carrington Jr., Chem. Phys. Lett. **474**, 217-221 (2009). 査読有
- [6] “Impact of the crystal structure of HfO₂ on the transport properties of model HfO₂/Si/HfO₂ silicon-on-insulator field effect transistors: A combined DFT-scattering theory approach”, G. Giorgi, L. R. L. Fonseca, A. Korkin, and K. Yamashita, Phys. Rev. B, **79**, 235308(9pp) (2009). 査読有
- [7] “Quantum Computing Using Molecular Electronic and Vibrational Modes”, K. Mishima, K. Tokumo, and K. Yamashita, Chem. Phys. **343**, 61-75 (2008). 査読有
- [8] “Systematic Study on Quantum Confinement and Waveguide Effects for Elastic and Inelastic Currents in Atomic Gold Wire: Importance of the Phase Factor for Modeling Electrodes”, Hisao Nakamura and Koichi Yamashita, Nano Lett., **8**, 6-12 (2008). 査読有
- [9] “Calculational Aspects of Electron-Phonon Coupling at Surfaces”, A. Nojima, K. Yamashita, and B. Hellsing, Journal of Physics: Condensed Matter, **20**, 224017(5pp) (2008). 査読有
- [10] “Entanglement of Angular Momenta of Atoms and Molecules”, K. Mishima and K. Yamashita, Int. J. Quant. Chem., **106**, 1352-1357 (2008). 査読有
- [11] “*Ab Initio* Study of Temperature and Pressure Dependence of Energy and Phonon-Induced Dephasing of Electronic Excitations in CdSe and PbSe Quantum Dots”, H. Kamisaka, S. V. Kilina, K. Yamashita, and O. V. Prezhdo, J. Phys. Chem. C, **112**, 7800-7808 (2008). 査読有
- [12] “Zirconium and Hafnium Oxide Interface with Silicon: Computational Study of Stress and Strain Effects”, G. Giorgi, A. Korkin and K. Yamashita, Comp. Materials Science, **43**, 930-937 (2008). 査読有
- [13] “Model study of Eliashberg function for surface state”, A. Nojima, K. Yamashita, and B. Hellsing, Applied Surface Science, **254**, 7938-3941 (2008). 査読有
- [14] “Model calculation of the electron-phonon coupling in Cs/Cu(111)”, A. Nojima, K. Yamashita, and B. Hellsing, Phys. Rev. B, **78**,

- 035417 (2008). 査読有
- [15] “Bell State Generation of Multi-Level Systems in the Presence of Complex Entangling Interactions”, K. Mishima and K. Yamashita, Chem. Phys., **352**, 281-290 (2008). 査読有
- [16] “Electronic band structure of transparent conductor: Nb-doped anatase TiO₂”, T. Hitosugi, H. Kamisaka, K. Yamashita, H. Nogawa, Y. Furubayashi, S. Nakao, N. Yamada, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, Appl. Phys. Express, **1**, 111203 (3pp) (2008). 査読有
- [17] “An efficient *ab initio* method for inelastic transport in nanoscale devices: Analysis of inelastic electron tunneling spectroscopy”, H. Nakamura, K. Yamashita, A. R. Rocha, and S. Sanvito, Phys. Rev. B, **78**, 235420 (2008). 査読有
- [18] “*Ab initio* ground and excited state potential energy surfaces for NO-Kr complex and dynamics of Kr solids with NO impurity”, Juan Carlos Castro-Palacios, Jesús Rubayo-Soneira, Keisaku Ishii, and Koichi Yamashita, J. Chem. Phys. **126**, 134315 (2007). 査読有
- [19] “A theoretical study of hydrogen adsorption and diffusion on a W(110) surface”, A. Nojima and K. Yamashita, Surf. Science, **601**, 3003-3011 (2007). 査読有
- [20] “Quantum Computing Using Molecular Vibrational and Rotational Modes”, K. Shioya, K. Mishima, and K. Yamashita, Mol. Phys., **105**, 1283-1295 (2007). 査読有
- [21] “Generation and control of entanglement and arbitrary superposition states in molecular vibrational and rotational modes by using sequential chirped pulses”, Kenji Mishima, Kosaku Shioya, and Koichi Yamashita, Chem. Phys. Lett., **442**, 58-64 (2007). 査読有
- [22] “Comparison of the Mechanisms of Enhanced Ionization of H₂ and H₃⁺ in Intense Laser Fields”, N. Suzuki, I. Kawata, and K. Yamashita, Chem. Phys., **338**, 348-353 (2007). 査読有
- [23] “The surface stress of the (110) and (100) surfaces of rutile TiO₂ and the effect of water adsorbents”, H. Kamisaka and K. Yamashita, Surf. Science, **601**, 4824-4836 (2007). 査読有
- [24] “A theoretical study of molecular conduction: IV. A three-terminal molecular device”, T. Shimazaki and K. Yamashita, Nanotechnology, **18**, 424012(9pp) (2007). 査読有
- [25] “*Ab initio* study of KN”, K. Ishii, T.

- Taketsugu, and K. Yamashita, J. Chem. Phys., **127**, 194307 (2007). 査読有
- [26] “*Ab initio* Study of Vibrational Dephasing of Electronic Excitations in Semiconducting Carbon Nanotubes”, B. F. Habenicht, H. Kamisaka, K. Yamashita and O. V. Prezhdo, Nano Lett., **7(11)**, 3260-3265 (2007). 査読有
- [27] “Partitioning of Entangling Interactions in terms of Rotating Wave Approximation: An Approach to the Bell State Generation by Laser Fields”, K. Mishima and K. Yamashita, Chem. Phys., **342**, 141-150 (2007). 査読有

[学会発表] (計 14 件)

- [1] 神坂、末永、山下、酸化チタン系透明導電体の第一原理計算、日本コンピュータ化学会、2008年9月27-28日、高知
- [2] Nojima, Yamashita, Helling, Electron-Phonon Coupling and Surface Electronic States of Cs/Cu(111), WATOC08, Sept. 14-19 2008, Sydney (Australia).
- [3] Nakamura, Yamashita, An Efficient *ab initio* method for inelastic transport in nanoscale devices: Analysis of inelastic electron tunneling spectroscopy, MOLEC08, August 23-28 2008, St. Petersburg (Russia).
- [3] Nojima, Yamashita, Helling, Electron-Phonon Coupling and Surface Electronic States of Cs/Cu(111), 6th Ultra Surface Dynamics, July 20-25 2008, Kloster Bivez (Germany).
- [4] Nakamura, Yamashita, Systematic Study on “Waveguide Effects” for Inelastic Currents in Atomic Gold Wire and “Propensity of Symmetry” for IETS in BDT, March 10-14 2008, APS, New Orleans (USA).

他 10 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：40175659

(2) 連携研究者

牛山 浩 (USHIYAMA HIROSHI)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：40302814
中村 恒夫 (NAKAMURA HISAO)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号：30345095
セルゲイ マンゾス (Sergei Manzhos)
東京大学・大学院工学系研究科・特任助教
研究者番号：90534579