

## 信 定 克 幸 ( 助 教 授 ) \* )

A-1) 専門領域：分子物理学、反応動力学

A-2) 研究課題：

- a) 分子系における多電子ダイナミクスの実時間解析
- b) 有機分子で保護された金属クラスターの電子物性
- c) 量子化学計算に基づく内殻励起分子の分光学的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 素粒子などの原子核の内部構成粒子を考慮に入れなければ、分子は多数の原子核と多数の電子から構成される複合粒子系とみなすことができ、更に分子に関わる問題を現象として分類すれば、定常状態の問題とダイナミクスの問題に区別できる。過去の分子科学におけるダイナミクスの研究では、主として多数の原子核を対象として、そのダイナミクスの問題に焦点が絞られていた。(正確に言えば、断熱近似の範囲内で電子系の自由度を消去してしまい、多数の原子系の問題を取り扱うこと、すなわち多原子ダイナミクスの問題に帰着する。) 当然ながら電子ダイナミクスも研究の対象に成り得るが、通常その変化は多原子ダイナミクスと比べると圧倒的に速く、実験的にも理論的にもその実時間観測・解析が難しく、十分に研究が行われていない。そこで、多電子系の実時間ダイナミクスの本質を理解すべく研究を行った。今回は、強レーザー場中における銀クラスターの高次高調波発生と多重イオン化の理論的・数値計算的解析を行った。多電子ダイナミクスを理論的に取り扱うためには、電子相関を出来る限り正しく取り込みながら、電子の時間発展を記述しなければならないが、ここでは時間依存密度汎関数理論(TDDFT)に基づく数値的解析方法を採用した。その結果、銀クラスターのように価電子(s電子)と内殻電子(d電子)から構成されるような系では、s電子の動的変化を遮蔽するようにd電子が集団的に動き、この遮蔽効果のために高次高調波の発生効率や多重イオン化率が抑制されることが分かった。高次高調波発生の成果は既に発表しており[*Phys. Rev. A* **70**, 043411 (2004)]、多重イオン化に関しては現在投稿準備中である。現在、数十原子程度までの貴金属クラスターを対象として、電荷移行の実時間解析を行っている。
- b) 複数の有機分子で保護(又は修飾)された金属クラスターは、しばしばMonolayer-Protected Metal Cluster(MPC)と呼ばれている。一般的にMPCは、裸の金属クラスターとは異なる化学的・物理的性質(例えば、線形・非線形光学応答、伝導性、磁化率、触媒作用、化学反応性など)を示すことから基礎理学・応用科学両方の観点から盛んに研究されている。本研究では、チオラート分子によって保護された金クラスター[Au<sub>13</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]<sup>3+</sup>を対象として、その電子構造と光学的性質の解明を行った。その結果、チオラート分子中の硫黄原子が複数の金原子を架橋配位し、裸の金クラスターを非常に安定化させることが分かった。また、吸収スペクトルの詳細な同定を行った[*J. Phys. Chem. B* **108**, 11904 (2004)]。更に、様々な大きさの金チオラートクラスターの吸収スペクトルを計算し、吸収スペクトルパターンを系統的に分類・解析することに成功した。およそ4 eVを境にして、低エネルギー側の吸収スペクトルは金原子の6s、6p電子が関与する軌道間での遷移(固体物理の言葉では、spバンド内遷移)に分類でき、一方、高エネルギー側の吸収スペクトルは金原子の5d軌道もしくは金-硫黄結合性軌道から金原子の6s、6p電子が関与する空軌道への遷移(同じく固体物理の言葉では、バンド間遷移)に分類できることが分かった。これらの遷移に対する吸収スペクトルのパターンは、クラスターのサイズが大きくなるに従って、全体として低エネルギー側にシフトし、かつ幅広くなることが分

かった。これは、金属クラスターのサイズが大きくなるに従い電子状態が稠密になり、バルクの性質が次第に現れてくることを反映している。この成果については現在投稿中である。また、パラジウム - チオラート錯体の電子物性の研究も行った [*J. Phys. Chem. A* **108**, 1813 (2004)]。

- c) 理論化学の分野では分子の高精度電子状態計算が盛んに行われているが、本研究では特に、内殻励起分子の電子状態計算を行い、その分光学的性質を明らかにすることを目標とした。通常、高精度量子化学計算の対象とする系は基底状態もしくは低い価電子励起状態の分子であるが、これは一般的な量子化学計算の理論が変分原理に基づいて構築されているためである。従って、内殻励起状態のように非常に高いエネルギー状態に励起された分子の高精度計算を実行することは容易ではない。これまでに、内殻励起分子の電子状態を計算するための方法を開発し、小さな孤立分子(水分子や二酸化炭素分子)を対象として内殻励起分子の振動分光スペクトルの解析を行ってきた。通常、内殻励起分子の寿命は非常に短く(数フェムト秒から十数フェムト秒)、速やかにオーグメント崩壊等の電子的緩和を起こすことが多いが、本研究ではそのような非常に短い寿命の間でも、内殻励起分子が振動運動を起こしていることを明らかにした。さらに、内殻励起状態での振動運動は、オーグメント崩壊生成物の生成比にも大きな影響を与えていることを明らかにし、内殻励起分子の動的挙動が重要であることを示した。

#### B-1) 学術論文

**K. NOBUSADA and K. YABANA**, "High-Order Harmonic Generation from Silver Clusters: Laser-Frequency Dependence and the Screening Effect of *d* Electrons," *Phys. Rev. A* **70**, 043411 (7 pages) (2004).

**K. NOBUSADA**, "Electronic Structure and Photochemical Properties of a Monolayer-Protected Gold Cluster," *J. Phys. Chem. B* **108**, 11904–11908 (2004).

**K. NOBUSADA and T. YAMAKI**, "Electronic Properties of Palladium-Thiolate Complexes with Tiara-like Structures," *J. Phys. Chem. A* **108**, 1813–1817 (2004).

**K. TANAKA and K. NOBUSADA**, "Theoretical Study of Bending and Symmetric Stretching Vibrational Levels of the Lowest Five Quintet and Two Triplet States of FeH<sub>2</sub>," *Chem. Phys. Lett.* **388**, 389–394 (2004).

#### B-4) 招待講演

**K. NOBUSADA**, "Real-time electron dynamics in nanometer-sized metal clusters," NAREGI Workshop on Electronic Transport, Excitation and Correlation in Nanoscience, Sapporo, October 2004.

#### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本物理学会領域(原子・分子分野)世話人 (2003-2004).

学会の組織委員

分子構造総合討論会プログラム委員 (2001).

#### B-8) 他大学での講義、客員

産業技術総合研究所客員研究員, 2003年8月 - .

筑波大学計算科学研究センター共同研究員, 2004年8月 - .

#### B-10)外部獲得資金

奨励研究(A),「ヘムタンパク質に結合した一酸化炭素分子の振動エネルギー緩和の動力学」, 信定克幸 (2000年-2002年).  
岩崎ファンド海外研究助成,「DYNAM 2000 REACTIVE AND NON REACTIVE QUANTUM DYNAMICS」, 信定克幸 (2000年).

第1回理学未来潮流 Grant,「有限少数多体系における特異な現象の発見とその解釈」, 信定克幸 (2001年-2002年).

松尾学術研究助成金,「貴金属クラスターの電子・イオンダイナミクスの理論的研究」, 信定克幸 (2002年-2004年).

#### C) 研究活動の課題と展望

これまでの分子科学におけるダイナミクスの研究では、多原子系のダイナミクスが主たる研究テーマであったが、最近の実験の目覚ましい進歩により、数フェムト秒からアト秒に至る超高速の多電子ダイナミクスの実時間観測が可能になってきた。しかしながら、多電子ダイナミクスの基礎理学的理解は全く十分ではなく、ましてや多電子ダイナミクスが今後、分子科学一般や応用科学へどのように展開していくのかは、ほとんど分かっていない。そこで我々の研究グループでは、基礎理学的理解を目標として、理論的・数値的解析両方の観点から、多電子ダイナミクスの研究を行っている。これまでのところ、孤立系分子を対象として多電子ダイナミクスの研究を行ってきたが、今後は周りの環境と相互作用している分子系、特に電子的エネルギーの量子散逸を含む系の多電子ダイナミクスの理論的研究を行うことを計画している。例えば、表面吸着分子や溶媒と相互作用している分子、ヘテロな分子を多数含む大きな金属クラスターなどの系において、多電子がどのような振る舞いをするのか、特に超高速の多電子ダイナミクス(非線形光学応答や電荷移行反応)の過程に注目して研究を進めたいと考えている。また、MPCの電子物性の研究では、発光メカニズムの解明が非常に重要になると考えられる。現在のところ、定常電子状態の情報を基に発光スペクトルを解析しているレベルであるが、今後は多電子・多原子の動的変化に力点を置いた方向から、発光メカニズムの解明が必要になると考えられる。

\* 2004年6月1日着任