

信 定 克 幸 (准教授) (2004 年 6 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：分子物理学，理論化学，計算物質科学

A-2) 研究課題：

- a) ナノ構造体の光応答理論の開発と光・電子機能物質の理論設計
- b) ヘテロ界面系の電子物性と光励起ダイナミクスの理論
- c) 不均一系触媒の第一原理分子動力学計算
- d) 金属クラスターの光電子物性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 実験技術の飛躍的な進展の結果，最近では，極めて精密な高次ナノ構造体を数 nm 程度以下の精度で作成することが可能となってきた。この様なナノ構造体と光が相互作用すると，従前の光応答では見られなかった局所ナノ領域での近接場光励起ダイナミクスが起り，そのダイナミクスに起因する新たな光・電子機能が発現することが期待できる。我々は，十数 nm 程度以下の実在系ナノ構造体の光応答を記述するためのナノ光応答理論を開発し，更にその理論に基づく実時間・実空間光励起電子ダイナミクス法 (GCEED: Grid-Based Coupled Electron and Electromagnetic field Dynamics) を開発してきた。近接場光励起に起因する二次高調波を用いて，物質を二倍波励起できることを実証した。また，近接場光を用いると，間接バンドギャップ型半導体 (例えば，シリコン) を直接的に光励起できることを明らかにした。
- b) 金属，半導体，絶縁体等の異なる物質が接するヘテロ界面が生み出す電子物性は，その多彩な電子的特性解明のための基礎学的研究に留まらず，多彩さ故に様々な機能発現の鍵を握っていることが多く，新規機能デバイス開発に関わる応用科学，さらには産業開発の分野でも高い注目を浴びている。しかし，その理論的解明は非常に遅れている。我々は，ナノ構造体の光応答の研究において開発してきた計算手法 GCEED を用いて，ヘテロ界面の電子物性を明らかにした。更に，ヘテロ界面系への電圧及び光の印加による電子物性の変化や外場に対する電気応答特性を記述するための理論及び計算手法の開発を進めた。
- c) 数 nm 程度以下の固体表面担持金属ナノクラスターは，有用な触媒として働くことが多くの研究において指摘されている。しかし，貴金属やレアメタル等の非常に高価な原子を使っていることが多く，豊富に存在する安価な原子で代替した触媒の開発が望まれている。本研究課題では第一原理 (カー・パリネロ) 分子動力学計算を用いて，固体表面担持金属クラスターの触媒反応メカニズムの解明とその代替クラスターの理論設計の研究を行った。また，セリア表面での効果的な CO 酸化，NO 還元触媒反応のメカニズム解明を行った。
- d) 金とチオラートから構成されるクラスターは，その安定性と機能材料への応用の期待から盛んに研究が行われている。昨年に引き続き本年も国内外の実験グループと共同で，金チオラートクラスターの構造や光電子物性の研究を行った。本年度は，異種金属原子のドーピングによる電子物性及び光励起ダイナミクスの変化を明らかにした。

B-1) 学術論文

M. YAMAGUCHI and K. NOBUSADA, "Large Hyperpolarizabilities of the Second Harmonic Generation Induced by Nonuniform Optical Near Fields," *J. Phys. Chem. C* **120**, 23748–23755 (2016).

S. SHARMA, S. YAMAZOE, T. ONO, W. KURASHIGE, Y. NIIHORI, K. NOBUSADA, T. TSUKUDA and Y. NEGISHI, “Tuning the Electronic Structure of Thiolate-Protected 25-Atom Clusters by Co-Substitution with Metals Having Different Preferential Sites,” *Dalton Trans.* **45**, 18064–18068 (2016).

K. KOIZUMI, K. NOBUSADA and M. BOERO, “The Absence of a Gap State and Enhancement of the Mars-van Krevelen Reaction on Oxygen Defective Cu/CeO₂ Surfaces,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 20708–20712 (2016).

Y. NIIHORI, M. EGURO, A. KATO, S. SHARMA, B. KUMAR, W. KURASHIGE, K. NOBUSADA and Y. NEGISHI, “Improvements in the Ligand-Exchange Reactivity of Phenylethanethiolate-Protected Au₂₅ Nanocluster by Ag or Cu Incorporation,” *J. Phys. Chem. C* **120**, 14301–14309 (2016).

K. IIDA and K. NOBUSADA, “Electric Field Effects on the Electronic Properties of the Silicene–Amine Interface,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 15639–15644 (2016).

M. YAMAGUCHI and K. NOBUSADA, “Indirect Interband Transition Induced by Optical Near Fields with Large Wave Numbers,” *Phys. Rev. B* **93**, 195111 (9 pages) (2016).

M. ZHOU, H. QIAN, M. Y. SFEIR, K. NOBUSADA and R. JIN, “Effects of Single Atom Doping on the Ultrafast Electron Dynamics of M₁Au₂₄(SR)₁₈ (M = Pd, Pt) Nanoclusters,” *Nanoscale* **8**, 7163–7171 (2016).

C. ZENG, Y. CHEN, K. IIDA, K. NOBUSADA, K. KIRSCHBAUM, K. J. LAMBRIGHT and R. JIN, “Gold Quantum Boxes: On the Periodicities and the Quantum Confinement in the Au₂₈, Au₃₆, Au₄₄, and Au₅₂ Magic Series,” *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 3950–3953 (2016).

K. KOIZUMI, K. NOBUSADA and M. BOERO, “Reducing the Cost and Preserving the Reactivity in Noble-Metal-Based Catalysts: Oxidation of CO by Pt and Al-Pt Alloy Clusters Supported on Graphene,” *Chem. –Eur. J.* **22**, 5181–5188 (2016).

T. YATSUI, T. TSUBOI, M. YAMAGUCHI, K. NOBUSADA, S. TOJO, F. STEHLIN, O. SOPPERA and D. BLOCH, “Optically Controlled Magnetic-Field Etching on the Nano-Scale,” *Light: Sci. Appl.* **5**, e16054 (7 pages) (2016).

M. YAMAGUCHI and K. NOBUSADA, “Photodissociation Path in H₂⁺ Induced by Nonuniform Optical Near Fields: Two-Step Excitation via Vibrationally Excited States,” *Phys. Rev. A* **93**, 023416 (5 pages) (2016).

K. IIDA, M. NODA and K. NOBUSADA, “Interface Electronic Properties Between a Gold Core and Thiolate Ligands: Effects on an Optical Absorption Spectrum in Au₁₃₃(SPh-tBu)₅₂,” *J. Phys. Chem. C* **120**, 2753–2759 (2016).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. KOIZUMI, K. NOBUSADA and M. BOERO, “Theoretical Design of a Novel Copper Doped Gold Cluster Supported on Graphene Utilizing Ab Initio Molecular Dynamics Simulations,” *AIP Conf. Proc.* **1702**, 090055 (4 pages) (2015).

B-3) 総説, 著書

信定克幸, 「ナノ構造体における実時間・実空間光励起電子ダイナミクス」, *分子シミュレーション研究会会誌* **18 (1)**, 24–28 (2016).

B-4) 招待講演

K. NOBUSADA, “Photoelectronic properties of nanostructures at hetero-interface regions,” 252nd American Chemical Society National Meeting & Exposition, DoubleTree by Hilton Hotel Philadelphia Center City, Philadelphia (U.S.A.), August 2016.

信定克幸,「近接場光励起ダイナミクスに現れる2つの本質的な物理素過程」, 理研セミナー, 理化学研究所, 和光市, 2016年6月.

飯田健二,「光や電圧の印加で発現する界面電子的機能の理論」, 7回真空・表面科学若手研究会, 分子科学研究所, 岡崎市, 2016年12月.

野田真史,「近接場光励起ダイナミクスの可視化を用いた解析」, 第1回AVS ユーザーフォーラム, 富士ソフトアキバプラザ, 東京, 2015年8月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本物理学会領域1 (原子・分子分野) 世話人 (2003–2004).

理論化学討論会第3期世話人 (2009–).

次世代スーパーコンピュータ戦略プログラム 運営委員会委員, 戦略課題小委員会 (第2部会) 委員, 人材育成・教育小委員会委員 (2011–2016).

学会の組織委員等

分子構造総合討論会プログラム委員 (2001).

日韓共同シンポジウム実行委員 (2005).

総研大アジア冬の学校実行委員 (2005–2006).

理論化学シンポジウム運営委員会代表 (2006–2008).

The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics, Local Organizing Committee (2009–2011).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

科学技術振興機構地域振興事業評価委員会専門委員 (2005–2006).

文部科学省科学技術・学術審議会専門委員 (2007–2009).

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2013–2015).

その他

筑波大学計算科学研究センター共同研究委員会委員 (2015–).

ハイパフォーマンスコンピューティング研究運営委員会運営委員 (2015–).

ポスト「京」重点課題(7)「次世代の産業を支える新機能デバイス・高性能材料の創成」課題実施準備委員 (2015–2016).

B-8) 大学での講義, 客員

筑波大学計算科学研究センター, 共同研究員, 2004年8月–.

京都大学実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット, 拠点准教授, 2012年9月–.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C),「ナノメートルサイズの分子における多電子ダイナミクスの理論的研究」, 信定克幸 (2005年–2007年).
科研費特定領域研究(計画研究),「エネルギー散逸を伴う電子ダイナミクスの理論と材料物性」, 信定克幸 (2006年–2010年).
科研費基盤研究(B),「近接場光励起による金属表面の局所電子ダイナミクスの理論」, 信定克幸 (2009年–2013年).
科研費基盤研究(B),「光エネルギー変換のナノ光学理論と広帯域可視光応答ナノ構造体設計への展開」, 信定克幸 (2013年–2017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

柔軟な電子構造と化学的性質の多様性を持つナノ構造体は、新規機能を生み出す高い可能性を持っている。更に、ナノ構造体が光と相互作用し、光の自由度を露に取り込むことができれば、従前の電子デバイスや光デバイスとは異なる光・電子融合機能を併せ持った高機能物質の開発へと繋がると期待できる。理論的研究の立場から言えば、実在系に即したナノ構造体を対象として、光と物質(電子系)の露な相互作用を記述するナノ光応答理論の開発を行い、その理論に基づく実用に耐え得る超並列第一原理計算手法の開発が急務である。今後は、これらの理論と計算科学的手法から得られた知見を踏まえ、物質に任意の光・電子機能を付加する指導原理を見出すことが極めて重要になると考える。