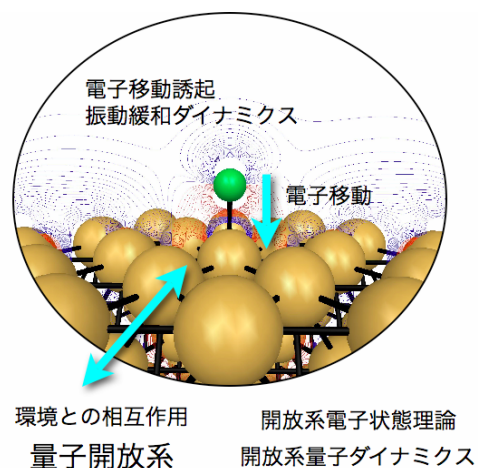


| | |
|----------|----------------|
| ディビジョン番号 | 3 |
| ディビジョン名 | 理論化学・情報化学・計算化学 |

| | |
|-----|------------------|
| 大項目 | 1. 理論化学 |
| 中項目 | 1-1. 電子状態 |
| 小項目 | 1-1-13. 表面化学 (2) |

| | |
|--|---|
| 概要 (200字以内) | |
| <p>実験表面化学は近年、STMの技術の発展に伴って大きな進歩を遂げ、吸着分子の単分子レベルでのプローブができるまでになった。一方で表面の持つ半無限性のために、その理論的な取り扱いは遅れているのが現状である。理論化学者の用いるクラスターモデルは開放系として扱われる必要がある。今後数年間のうちに開放系に対する電子状態理論が開発され、理論による不均一触媒や単分子素子の設計が可能となると期待される。</p> | <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> <p>【現状】 実験表面化学の長足の進歩 現状の表面系電子状態理論の不備</p> </div> <div style="text-align: center; margin-bottom: 10px;">↓</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> <p>表面吸着系に適用可能な 開放系電子状態理論/動力学理論の構築</p> </div> <div style="text-align: center; margin-bottom: 10px;">↓</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p>不均一触媒サイクルの解明・理論支援設計 単一分子素子の理論支援設計</p> </div> |
| 現状と最前線 | |
| <p>表面化学は不均一触媒の工業的重要性に伴い、古い歴史を持つ伝統的な学問である。しかしながら、表面状態を分子レベルで制御しつつ反応を追跡することは実験的に困難である上に、表面の持つ半無限性は理論的な取り扱いを困難なものにする。このため最近まで表面化学は経験的側面が色濃く残る分野の一つであると認識されてきた。このような状況を大きく変えようとするのが、近年の走査型トンネル顕微鏡 (STM) の技術の発展である。STMによって実験家は、局所的に単一の吸着分子の振動分光をしたり、表面で分子の吸着位置を自在に制御することを可能にした。また、STMによって分子を流れる電流自体の特性も、単一分子エレクトロニクス実現の観点から広く研究が行われるようになった。この「新しい実験表面化学」が大きな流れを形成しつつあるなか、対応する理論の発展が強く求められている。</p> <p>表面吸着系の電子状態を記述する従来の理論は、大きく3つに分類できる。(i) クラスターモデル、(ii) バンド理論に基づくスラブモデル、(iii) 行列グリーン関数を用いる埋め込みクラスターモデル。これらのうち、理論化学者は主に(i)を用いてきたが、クラスター末端で波動関数が0となる非物理的な境界条件の為に、必ずしも正しい結果を与えず、モデルクラスターの選択に結果が依存してしまうなどの欠点が知られている。(ii)は表面に平行方向の無限性は取り入れているものの、垂直方向については(i)と同様の問題を抱えている上、計算コストは</p> | |

著しく高い。(iii)が最も正確に表面吸着系の電子基底状態を記述すると考えられるが、この方法も計算コストが高い。また、(ii)(iii)共に、本質的に一体の理論であって、励起状態の記述は不可能である。伝統的な表面化学においても、最近の表面の光励起プロセスの実験においても電子励起状態の理解が欠かせないことを考えると、(iii)として「新しい実験表面化学」と協力し、新しい科学を展開していくには不十分である(ただし、電流は一体の演算子であるからSTMのトンネル電流は(iii)によって適切に求めることができ、実際広くこの方法が用いられている)。(iii)はクラスターを開放系として扱うことにより、半無限性を取り込むことに成功している。クラスターモデルを行列グリーン関数を用いずに開放系として扱うことができれば、量子化学の手法を直接応用することで、表面吸着系の電子状態を正確かつ低コストで記述することが可能であると考えられる。実際にそのような取り組みが一部で始まっている。



量子開放系としての取り扱いにより系のダイナミクスには散逸が伴う。このため、ダイナミクスを扱う基礎方程式は量子リウビル方程式となる。吸着分子におこるダイナミクスも本来は量子リウビル方程式で記述されるべきであるが、そのような研究は著しく少なく、量子リウビル方程式を簡略化したRedfield方程式を用いて現象論的に議論されているに過ぎない。「新しい実験表面化学」と理論表面化学が対峙していくには、量子リウビル方程式に基づいた化学反応理論を展開する必要がある。

【参考文献】 [1] G. P. Brivio, M. I. Trioni, Rev. Mod. Phys. **71** (1999) 231; [2] P. Saalfrank, Chem. Rev. **106** (2006) 4116.

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

量子開放系としての表面吸着系の電子状態理論の確立

量子開放系のダイナミクスの計算手法の確立

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

不均一触媒・光触媒サイクルの第一原理計算による解明および設計

単一分子エレクトロニクス素子の第一原理計算による設計

キーワード

量子開放系・表面光科学・不均一触媒・光触媒・分子デバイス

(執筆者： 安池 智一)