

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

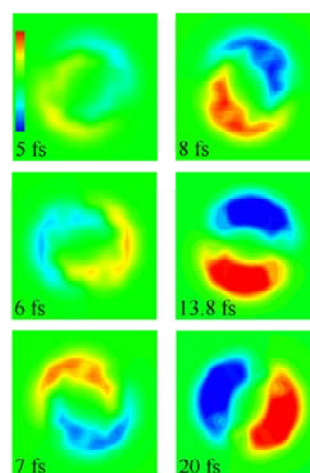
大項目	1. 理論化学
中項目	1-2. ダイナミクス
小項目	1-2-2. 電子ダイナミクス

概要（200字以内）

理論化学の研究においては既存の高精度・大規模第一原理計算では解明できない分子の諸性質や現象を概念化し理解するための新たな理論の構築や方法論の開発を行うことが非常に重要である。

今後理論化学が取り組むべき課題としては特に1) 光と物質の非局所相互作用を考慮に入れた光学応答理論の構築と2) 散逸系多電子ダイナミクス理論の構築が考えられる。

図：リング状分子に円偏光レーザー光を照射したときの電荷密度分布の時間的变化。



現状と最前線

計算機演算能力の飛躍的な向上と効率的な計算手法の開発が進んだおかげで、最近では生体分子やナノメートルサイズの金属-分子複合系錯体・クラスター等の非常に複雑な物質の高精度電子状態計算が行われている。また、定常的な電子物性だけでなく、固体表面上や溶液中での分子の動的な変化も第一原理的に計算することも可能になってきた。このような状況を見ると理論化学における第一原理計算の重要性は非常に高い。しかし既存の高精度・大規模第一原理計算では解明できない分子の諸性質や現象を概念化し理解するための新たな理論の構築や方法論の開発を行うことが理論化学の最も重要な課題であると考えられる。今後、理論化学が取り組むべき課題としてここでは特に1) 光と物質の非局所相互作用を考慮に入れた光学応答理論の構築と2) 散逸系多電子ダイナミクス理論の構築を挙げたい。

1) 光と物質の相互作用を理論的に扱う場合、入射光の波長は対象とする物質のサイズに比べて十分に長いとする長波長近似を使っていることが殆どである。すなわち入射光と物質中の点電荷が局所的に応答すると考え、更にこの応答の結果物質系に生じる分極は入射光に影響を与えないとする。しかしながら、入射光の波長が物質と同程度の長さになるともはや長波長近似は使えず、物質系に生じる分極は新たな電磁場を生成し、その電磁場は入射光に回帰的に影響を与える。結局、光と物質の相互作用が自己無撞着的に繰り返された結果、最終的な光学応答

が得られる。自己無撞着な光学応答が起こると、これまでの局所的かつ自己無撞着性を無視した光学応答とは本質的に違う分子科学的現象を引き起こす。実際にこのような光学応答が重要であることは以前から知られており、例えば最近では表面増強ラマン散乱との強い関連性も指摘されているが、その詳細はまだ十分に理解されていない。

2) 散逸系多電子ダイナミクスは電極に挟まれた分子の伝導性、表面吸着分子系の電子励起過程、電気化学反応等非常に興味深い分子科学的現象の中に普遍的に現れる重要な動的変化であるが、その詳細は殆ど分かっていない。通常このような分子と周りの環境(ここでは、電子溜めの役割を果たしている)と相互作用する系においては、分子と電子溜めの間で電子エネルギーのやり取りが行われているが、この電子エネルギーの量子散逸を記述するための理論は未だ十分に確立していない。また、電子相関や可干渉性等の多電子系特有の問題が露骨に現れることや一般的に電子が関わる現象は非常に短い時間スケールで起こること等が加わるため、散逸系多電子ダイナミクスの理論的取り扱いが格段に難しくなる。多電子ダイナミクスを扱うために、最近では時間依存密度汎関数理論が盛んに用いられているが、所謂 Kohn-Sham 軌道を基にヒルベルト空間で展開される理論では量子散逸の問題を議論することは困難である。時間依存密度汎関数理論をリュウヴィル空間へ拡張し、散逸の問題を取り込むことが必要であると考えられる。

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

光と物質の非局所相互作用を考慮に入れた光学応答理論の構築とそのモデル系分子への適用及び散逸系電子ダイナミクス理論の開発とそのモデル系分子への適用。いずれの理論も実時間・実空間領域で定式化することが望ましい。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

上記理論及びモデル系分子への適用の知見を基に、機能性を持った光・電子デバイス設計への指針を与えることが望まれる。

キーワード

非局所応答理論・散逸系電子ダイナミクス・光デバイス・電子デバイス

(執筆者: 信定 克幸)