

課題名(タイトル):

## 人工光合成に向けた遷移金属酸化物表面の第一原理電子状態計算

利用者氏名: ○坂本裕紀(1)、野田祐輔(1)

理研における所属研究室名: (1)科技ハブ産連本部 バトンゾーン研究推進プログラム 中村特別研究室

### 1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

エネルギー・環境問題への解決策の一つとして、人工光合成反応技術の開発が盛んに行われている。人工光合成技術により実現・工業化を目指す反応には、主に水を酸化して酸素を取り出す反応や、二酸化炭素を有用な有機化合物に変換するといったものがあり、これらそれぞれの反応を可能にする触媒の探索や反応系の構築が強く望まれている。このうち、今年度は二酸化炭素の電気化学的還元反応に関する研究に注力した。

二酸化炭素の電気化学的還元には、銅を電極触媒として用いることが有用であることが1970年より知られているが、この反応の生成物はCO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHと多様であり、どのような条件でどれが生成物となるか、という点に関する知見はまだ十分ではない。この反応を実用化するためには、リアルタイムでの反応のモニターや、反応選択性の向上といったことが望まれる。

近年、この反応系の研究に、表面増強ラマン散乱分光(Surface Enhanced Raman Spectroscopy; SERS)が活用されている。SERSは、金属粒子の形状などを強く反映したスペクトルを示すため、その反応機構や、反応条件に関する詳細な構造情報が得られることが期待される。

これまでに、SERS現象の増強メカニズムやスペクトルの予測・解釈を目標とする多数の理論的・実験的研究が行われてきた。しかし、これらの理論研究で行われてきた計算のほとんどは、孤立系を対象としたものである。

一方で、触媒反応のような系の理論計算では、周期境界条件を仮定し、結晶の周期性を取り入れた計算により反応機構などが考察されるが、このような系でのSERSの計算はほとんど行われていない。そこで、本研究は、周期系における計算でのSERSスペクトルの計算方法を確立し、それを銅の電極表面におけるSERSスペクトルの計算に適用することを目的として研究を進めるものである。

### 2. 具体的な利用内容、計算方法

SERS現象においては、考慮すべき効果が主に以下の2種類に分けられることが知られている。

(1) 入射レーザーが表面プラズモンを誘起することで、分子が感じる局所的な電場を増強することで得られる(物理的相互作用)

(2) 界面付近の分子と金属表面の間で起こる吸着や電子移動によって起こる基準振動モードの変化(化学的相互作用)

これらのうち、現在は、(1)の局所的な電場の増強について考察することに注力している。

固体において、外部からの電場と、それにより固体に誘起される局所的な電場は、ミクロスコピックな誘電関数によって関連づけられる。この誘電関数は、二つの空間座標( $r_1$ ,  $r_2$ )と電場の向き・大きさ、波長( $\omega$ )に依存する関数であり、この振る舞いを包括的に理解することを現在目指している。計算には、密度汎関数計算プログラムTOMBOをベースとし、G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>計算に用いるコードを改変したものを用いている。これにより、基底状態の波動関数を得たあとで、局所的な誘電関数の計算を試みる。

### 3. 結果・まとめ

現在、銅電極の(100)面が露出した系を対象として、プログラムのテスト計算を走らせている。得られた計算結果の妥当性などを評価した上で、論文化の予定である。

### 4. 今後の計画・展望

これまでに開発してきたプログラムを利用し、最終的には銅表面におけるCO<sub>2</sub>還元系の計算を行ってスペクトルの予測を行い、実験的に得られたスペクトルとの比較を行うことを目指す。