

プロジェクト名(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. 本プロジェクトの研究の背景、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  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  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、今年度は(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た。

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 ( $r_1$ ,  $r_2$ ) もしくは逆空間における格子ベクトル ( $G_1$ ,  $G_2$ )、入射電場の波数 ( $q$ )、波長 ( $\omega$ ) に依存する関数であり、マクロスコピックな誘電関数とは、 $G_1 = G_2 = 0$  かつ  $q \rightarrow 0$  の極限を取ることで関連づけられる。

今年度は、このミクロスコピックな誘電関数の空間的な振る舞いを理解することを目指し、プログラムの実装や計算を行った。

計算には、密度汎関数計算プログラム TOMBO をベースとし、 $G_0 W_0$  計算に用いるコードを改変したものを用いた。ミクロスコピックな誘電関数の振る舞いを理解するために、まず基底状態の波動関数を密度汎関数法により計算し、続いて、逆空間における誘電関数の計算を行った。ここで得たミクロスコピック誘電関数に関して、 $G_2 = 0$  とした上で逆フーリエ変換を行うことで、実空間におけるミクロスコピック誘電関数を計算し、その可視化を試みた。

計算には、銅原子を6層積み重ね、銅の(100)面を表面に露出させた構造を用いた (図1)。真空領域は  $20 \text{ \AA}$  とした。

密度汎関数計算には、LDA 汎関数を用い、エネルギーのカットオフは  $15.27 \text{ Ry}$  とした。k 点メッシュは  $4 \times 4 \times 1$  及び  $6 \times 6 \times 1$  で計算を行った。実際にはより多数の k 点メッシュ

の分割が必要であると考えられるものの、計算量の観点から困難であったため、 $4 \times 4 \times 1$  及び  $6 \times 6 \times 1$  の分割で得た誘電関数を元に、 $k$  点分割数を無限にした時の値を外挿した。外装には、誘電関数は  $k$  点分割数に対して下記のような関係を持つとする仮定をおいた。

$$\epsilon^{(k)} = a/k^2 + b$$

この  $k$  が  $x, y$  方向の分割数(4もしくは6)であり、ここから、無限に  $k$  点分割を行った際の誘電関数  $\epsilon^{(\infty)}$  は下記のように表される。

$$\epsilon^{(\infty)} \doteq b = (6^2 \epsilon^{(6)} - 4^2 \epsilon^{(4)}) / (6^2 - 4^2)$$

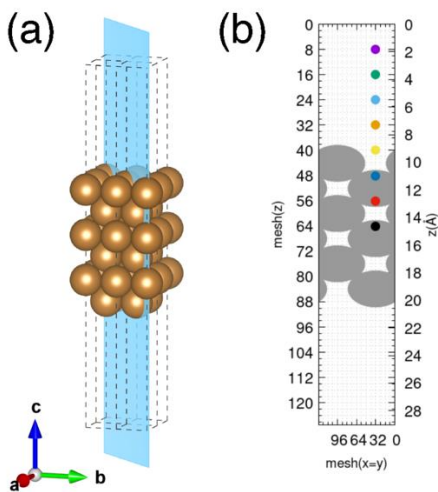


図 1 (a) 計算に用いた構造 (銅(100)面のモデル)  
(b) (a)の  $x=y$  断面図。この図中の点で示した箇所の誘電関数を比較した。

### 3. 結果

入射電場の波数  $q = (0.03, 0, 0)$  としてその誘電関数を計算した。 $G_z=0$  とした上での逆フーリエ変換により実空間における誘電関数の実数部分を図2に示す。これはそれぞれの線の色が図1(b)中に点で示した箇所の誘電関数に対応するものである。

この結果から、特に低い振動数の領域において、スラブから離れるほど誘電関数の絶対値が減衰していく様子が見られた。

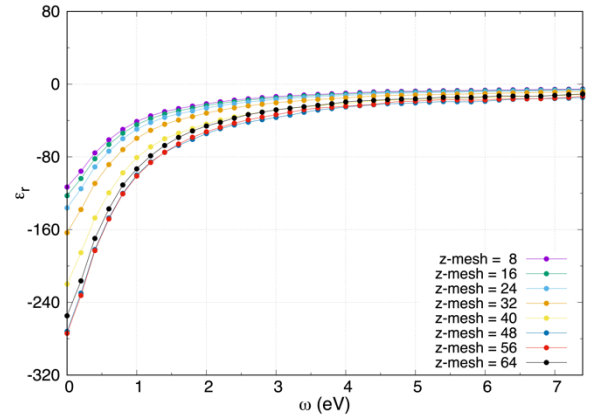


図 2 実空間における銅(100)面の誘電関数

### 4. まとめ・今後の展望

プログラムを実装し、実空間におけるミクロスコピックな誘電関数の振る舞いが評価できるようになった。現在、ここまでの成果をまとめて論文投稿の準備中である。これを用いて、今後は入射電場と表面付近に誘起される電場の振る舞いを理解し、最終的には SERS のスペクトルの計算法の開発を目指したい。なお、本研究は横浜国立大学の 大野 かつお 名誉教授との共同研究として進めている。