

令和 4 年 6 月 1 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15513

研究課題名（和文）光と印加電圧の相乗効果によって発現する薄膜とナノ粒子間の電子移動の機構解明

研究課題名（英文）Elucidating the mechanism of electron transfer between a nanoparticle and a thin film induced by light and voltage bias

研究代表者

飯田 健二（Iida, Kenji）

北海道大学・触媒科学研究所・准教授

研究者番号：20726567

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：不均一な構造を有する物質の光や印加電圧に対する応答の機構について理論計算研究を行った。そして、光誘起電子移動の効率や電圧の印加で生じるキャリア分布が界面での相互作用によって大きく変化することを明らかにした。さらに、量子力学と統計力学の方法論を融合して、固液界面の光と電圧に対する応答を計算できる手法を開発した。開発した手法を用いて、貴金属ナノ粒子と水の間の光誘起電子移動や不均一な電気二重層の特性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

不均一な構造をもつ物質の光や電圧に対する応答の理論的研究は容易ではなく、これまで進んでこなかった。しかし、本研究によって方法論の開発が大きく進展した。そして、ナノ物質や単原子層状物質に特有の光や電圧に対する応答機構が明らかになった。さらに、光電場や電極電場によって界面に誘起される相互作用で電子移動の効率が大きく変化することが見いだされた。得られた知見は、界面と光や電圧の相互作用を制御するという観点から光電変換能を改変する指針を得ることに繋がる。希少な元素を用いた化学的性質の制御とは全く異なっており、潤沢に存在する物質を用いた光電極や光電子デバイス設計に貢献すると期待される。

研究成果の概要（英文）：We have studied the response mechanism of heterogeneous materials to light and voltage bias. Our theoretical and computational study revealed that the interface region in heterogeneous systems governs the efficiency of the photoinduced electron transfer and the carrier distribution generated by bias voltage. Furthermore, a theoretical method based on quantum and statistical mechanical theories has been developed to investigate a heterostructure-solution interface. The developed method was applied to elucidate the photoinduced electron transfer from water to a metal nanoparticle and the property of the heterogeneous electric double layer.

研究分野：量子化学、統計力学、計算物質科学

キーワード：光励起 電圧 ナノ物質 界面 電子ダイナミクス 溶媒和 電子移動

1. 研究開始当初の背景

光エネルギーを電気エネルギーへ変換する光電極について盛んに研究が行われている。これまでの研究から、半導体薄膜と貴金属ナノ粒子からなる電極系に低電圧を印加すると、光との相乗効果によって電流値が数倍増減することが報告されている。この現象では、薄膜と金属ナノ粒子が接するヘテロな構造において、各々が電子ドナーとアクセプターとして働いていると考えられている。しかし、金属ナノ粒子と薄膜の界面の役割は良く分かっていない。また、金属ナノ粒子の光励起について、疎視化モデルを用いた理論解析は広く行われているが、原子や電子のレベルの知見は極めて限られている。ヘテロな系と光や電圧で発現する電子移動の機構について、理解の深化が求められている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、薄膜や金属ナノ粒子からなるヘテロな系について、光や電圧によって効率的に電子が移動する機構を明らかにすることである。そのためには、金属ナノ粒子の光励起や界面の役割を解析することが不可欠である。そこで本研究では、金属ナノクラスターや薄膜からなる複合系の光励起や電圧依存性についての理論計算を行い、電子が移動する機構を原子レベルで明らかにする。さらに、超並列化が可能な第一原理計算手法を、溶媒和を考慮することが出来るように拡張する。この手法を用いて、不均一な構造を有する固液界面の大規模計算を行い、光と電圧によるキャリアの生成や電子移動の機構を解明する。

3. 研究の方法

これまで開発に携わってきた超並列第一原理計算プログラム SALMON を用いて、ナノ粒子や薄膜からなるヘテロな構造体の光や電圧に対する応答の大規模計算を行った。さらに、電子ダイナミクスの計算結果より、準位間遷移から電子移動の経路を追跡する独自法を用いて電子移動の機構を解析した。また、固液界面を扱うために、溶媒和を分子レベルで扱う液体の統計力学理論 (3D-RISM 法) と SALMON を融合した手法を開発した。この手法を用いて、水中での貴金属ナノクラスターの光励起や担持金属クラスターと電解質溶液の界面の電圧依存性を計算した。

4. 研究成果

(1) まず、貴金属ナノ粒子と半導体からなるヘテロ構造の光励起について研究を行った。貴金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) によって貴金属ナノ粒子内に生じた励起電子が半導体に移動すると考えられている。しかし、そのメカニズムについての微視的理解は深まっていない。LSPR によって貴金属ナノ粒子と半導体の界面に強い電子的相互作用が生じることが知られているが、電子移動における界面の役割はよく分かっていない。

本研究では、SALMON を用いた超並列計算により、銀ナノクラスターを酸化チタン薄膜に担持した系の光誘起電子移動ダイナミクスのシミュレーションを行った。図 1 に Ag_{20} を酸化チタン薄膜に担持した系における光で誘起される電子占有数の変化を示す。 Ag_{20} の価電子帯では電子が減少している。一方で、 Ag_{20} の伝導帯に励起電子が生じていない。これは、 Ag_{20} から酸化チタンへと電子が直接移動したことを示す。

Ag_{20} と酸化チタンを個別に最適化して接合した系や Ag_{34} を用いた系でも、電子が直接移動していた。一方で、 Ag_{20} と酸化チタン薄膜の間の距離を離していくと、 Ag_{20} 中の電子が励起された後に酸化チタンへと移動する 2 段階の過程が優先的に生じた。そこで電子が直接移動する機構を解析したところ、光電場によって銀ナノ粒子-酸化チタン界面に誘起される電子的相互作用に起因していることが明らかになった。

様々な貴金属ナノ粒子と半導体からなる系を対象として、光誘起電子移動の研究が広く行われている。その殆どにおいて、励起された電子が貴金属ナノ粒子内で生じた後に半導体へと移動する 2 段階の過程が考えられていた。しかし本研究の光と物質の相互作用を露わに考慮した電子ダイナミクス計算によって、銀ナノクラスターから酸化チタンへと電子が直接移動する機構が明らかになった。

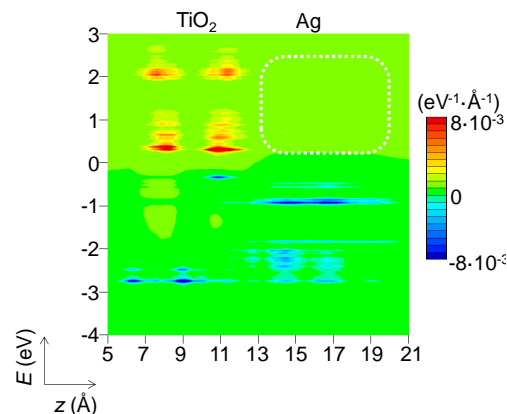


図 1. Ag_{20} と TiO_2 の界面での光によって誘起される電子占有数の変化。

(2) 光励起についての研究を行うとともに、ヘテロな構造を有する電極系についての研究を進めた。グラフェンは状態密度が小さいために、バルクの金属とは電圧依存性が大きく異なることが知られている。実験研究ではグラフェンと様々な有機分子からなる電極系が作成されており、有機分子の種類に応じて光誘起電子移動の電圧依存性が変化することが報告されている。しかし、有機分子によって電極特性が変化する機構は良く分かっていなかった。

我々は、電圧の印加にともなう電子の流出入と電極電場の両者を取り込んで電極系の電子構造を計算する理論的手法を開発し、電圧依存性を原子や電子のレベルで明らかにしてきた。この手法を用いて、p ドーピングに広く使われている有機分子 (F_4TCNQ) をグラフェンに積層した系(図 2)の電圧依存性を計算した。ここで、左側の電極と SiO_2 はマクロな媒体と近似している。計算の結果、電圧の印加によってグラフェンに電子が注入されるにつれて、バンドエネルギーがシフトすることが分かった。このバンドエネルギー変化は、グラフェンの状態密度が非常に小さいことに由来する。更に、電圧の印加による電子密度の変化について、電極電場を取り除いた参照系と比較した。その結果、 F_4TCNQ とグラフェン間の電子移動量が電極電場によって決定づけられていることが明らかになった。

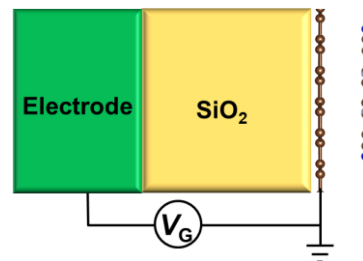


図 2. 対象とした電極系。

(3) 上述の研究を通じて、光電場や電極電場と界面の相互作用によって電子移動が誘起される機構を明らかにしてきた。一方で、化学反応に光電極を用いる場合は、プロトン性溶媒を使うことが多い。従って、溶媒和も光電変換能を左右すると考えられる。しかし、ナノ粒子からなるヘテロな系の溶媒和に関する理論的研究は殆ど進んでこなかった。そこで、溶液内の貴金属ナノ粒子の光誘起電子移動について理解を深めるべく、溶媒和を扱うことが可能な手法へと方法論を拡張した。溶媒効果は統計力学に立脚した解析理論(3D-RISM 法)で取り込み、光励起中心は SALMON を用いて DFT 法で計算する。この方法は 3D-RISM-SCF 法と呼ばれ、広く使われている。ただし従来法は、汎用の量子化学やバンド計算のプログラムをベースとしており、ナノ粒子からなる不均一系に適用することは容易ではなかった。また、汎用のプログラムは基底状態を主な対象としており、光励起電子ダイナミクスの解析は困難である。本手法では SALMON を用いることで、不均一な構造を有する固液界面での光誘起電子移動に適用可能とした。

対象としたのは Au_{147} と水からなる系である。 Au_{147} と水 1 分子は DFT 法にて露わに扱い、残りの周囲の水について 3D-RISM 法で水和の効果を取り込んだ。そして、 Au_{147} ナノクラスターに H_2O が吸着した系の電子構造並びに光励起を計算した。まず電子構造を解析したところ、 H_2O の軌道エネルギーが Au_{147} への吸着や水和によって 1 eV ほど変化することが見いだされた。

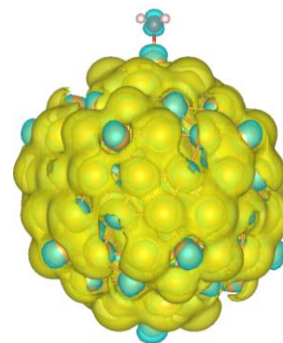


図 3. 水中での Au_{147}/H_2O の可視光励起による電子密度の変化。黄色と緑色はそれぞれ電子密度が増加および減少した領域を示す。

ついで光励起電子ダイナミクスのシミュレーションを行った。図 3 に示したのは、可視光励起による電子密度の変化である。光励起に伴い水分子から金へと電子が移動することが明らかになった。また、電子移動量は水和によって増加していた。そこで、水和の役割を明らかにするために、液体構造を解析した。その結果、 Au_{147} に吸着した水の酸素周りでは水が Au_{147} の表面によって排除されることが見いだされた。吸着した水が周囲の水の酸素と優先的に水素結合することで、水から Au_{147} への電子移動が増幅されることが分かった。

(4) 光と電圧の両者を露わに取り込んで固液界面を計算するために、上述の(3)で開発した手法を更に拡張した。ここでは、電圧の印加によって帯電した系を計算するために、3D-RISM 法の特性を最大限生かした方法を考案した。まず、3D-RISM 法を用いれば、帯電した薄膜上の液体構造を半解析的に求めることができる。また、3D-RISM-SCF 法では、求まる解にて系全体は電気的に中性となる。そのため、DFT 法の静電ポテンシャルは電気的中性の系を扱う標準的な手法で計算できる。従って、SALMON の高い並列化効率を活かすことが出来る。これによって、不均一な構造を有する系と電解質溶液の界面を対象として、光と電圧の両者に対する応答を計算することが可能となった。

開発した手法で、グラファイト、Pt₁₃クラスター、1 MのKCl水溶液からなる系を計算した。ここで、KCl水溶液は3D-RISM法で扱っている。1 Vの電圧印加による電荷の変化を求めたところ、電解質溶液に主に接するPt原子が強く正に帯電していた。さらに、グラファイトに接するPt原子も、KCl水溶液との接触面積が小さいにも関わらず正に帯電していた。そこで、帯電の機構を明らかにするために、液体構造を解析した。図4はCl⁻イオンの密度分布である。白金とグラファイトの境界に沿ってCl⁻イオンが局所的に分布している。不均一な固液界面に形成される電気二重層の構造を原子レベルで解明することに成功した。

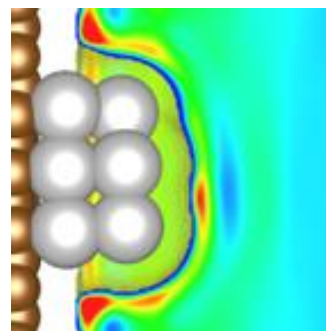


図4. Pt₁₃/graphite 界面近傍でのCl⁻の密度分布の断面図。青色から赤色になるにつれて密度が増加する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Yatsui Takashi, Nakahira Yusuke, Nakamura Yuki, Morimoto Tatsuki, Kato Yuma, Yamamoto Muneaki, Yoshida Tomoko, Iida Kenji, Nobusada Katsuyuki	4. 巻 30
2. 論文標題 Realization of red shift of absorption spectra using optical near-field effect	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 34LT02 ~ 34LT02
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6528/ab2092	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iida Kenji, Noda Masashi	4. 巻 6
2. 論文標題 Electron transfer governed by light-matter interaction at metal-semiconductor interface	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 npj Computational Materials	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41524-019-0269-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yatsui Takashi, Nakamura Yuki, Suzuki Yosuke, Morimoto Tatsuki, Kato Yuma, Yamamoto Muneaki, Yoshida Tomoko, Kurashige Wataru, Shimizu Nobuyuki, Negishi Yuichi, Iida Kenji, Nobusada Katsuyuki	4. 巻 14
2. 論文標題 Increase in CO2 reduction rate via optical near-field effect	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Nanophotonics	6. 最初と最後の頁 46011
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1117/1.JNP.14.046011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iida Kenji	4. 巻 14
2. 論文標題 Theoretical Study on Response of Nanointerface Systems to Light and Voltage Bias	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecular Science	6. 最初と最後の頁 A0110 ~ A0110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3175/molsci.14.A0110	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Iida Kenji	4. 巻 49
2. 論文標題 Electric Field Effect on Graphene/Organic Interface under Bias Voltage	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1117 ~ 1120
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200349	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 飯田 健二	4. 巻 3
2. 論文標題 ナノ物質からなる不均一系の外場応答機構	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Frontier, Journal of the Japan Society of Theoretical Chemistry	6. 最初と最後の頁 59-65
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iida Kenji	4. 巻 126
2. 論文標題 Role of Hydration in Photoexcited Electron Transfer between a Gold Nanocluster and a Water Molecule	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 7492 ~ 7499
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c10756	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iida Kenji	4. 巻 -
2. 論文標題 Atomic-Scale Picture of the Electric Double Layer around a Heterogeneous Solid-Liquid Interface Based on 3D-RISM-SCF Theory	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c00872	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Iida Kenji
2. 発表標題 First-Principles Study of Heterostructures Consisting of Two-Dimensional Layered Materials under Light and Voltage Bias
3. 学会等名 17th Japan-Korea Symposium on Molecular Science 「Advances in Materials and Molecular Sciences」 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Iida Kenji
2. 発表標題 Massively Parallel Calculations for Photoexcited Electron Dynamics in Nanostructures
3. 学会等名 二国間共同研究 オープンセミナー 「Theoretical and Computational Chemistry of Complex Systems」 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯田 健二、野田 真史
2. 発表標題 貴金属ナノ粒子と半導体薄膜の間の光励起電子移動ダイナミクス
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Iida Kenji
2. 発表標題 Photoexcited Electron Dynamics in Nanostructures
3. 学会等名 CCS International Symposium 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 飯田健二
2. 発表標題 プラズモニックエネルギー変換の原子レベルの制御に向けた第一原理計算研究
3. 学会等名 2020年度プラズモニック化学研究会「次世代プラズモニック化学への挑戦」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 飯田健二
2. 発表標題 ナノ物質系の界面の光や電圧に対する応答の理論計算研究
3. 学会等名 京都大学福井謙一記念研究センターオンラインシンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 千葉 卓紘、飯田 健二、長谷川 淳也
2. 発表標題 担持Pt触媒を用いたメタン水蒸気改質反応における電場の役割に関する理論的研究
3. 学会等名 第23回理論化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 飯田健二
2. 発表標題 不均一触媒の光や電圧に対する応答の理論計算研究
3. 学会等名 触媒・電池戦略研究拠点第18回公開シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 飯田健二
2. 発表標題 ナノ界面系の光や電圧に対する応答の理論的研究
3. 学会等名 第15回分子科学討論会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 千葉 卓紘、飯田 健二、長谷川 淳也
2. 発表標題 酸化チタン表面におけるプロトン移動とその触媒への応用に関する理論的研究
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2022年冬季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平瀬ひのき、飯田 健二、長谷川淳也
2. 発表標題 グラフェン担持Ptクラスターの酸素吸着による電子構造変化
3. 学会等名 第24回理論化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 飯田 健二
2. 発表標題 担持金属クラスターと電解質溶液の界面の不均一な電気二重層の理論的研究
3. 学会等名 第24回理論化学討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------