

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：32508

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750028

研究課題名(和文) 開放系電子状態理論による界面光分子科学の基礎研究

研究課題名(英文) Interfacial photo-molecular processes by open-system electronic structure theory

研究代表者

安池 智一 (Yasuike, Tomokazu)

放送大学・教養学部・准教授

研究者番号：10419856

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：近年特にその発展が顕著な界面光分子科学の理論研究に必要な方法論として、開放系クラスターモデルに基づいた第一原理電子状態計算の実行を可能とするプログラムを開発した。開放系クラスターモデルは、吸着分子近傍のモデルクラスターを開放系として扱うことにより、低コストで物理的に正しい結果を与える理論モデルである。

Cs/Cu(111)系の電子励起状態および光誘起ダイナミクスの問題に適用し、励起状態の帰属を正しく与えること、またフォノン系とは異なる光誘起ダイナミクスの励起機構が明らかとなった。さらに、グランドカノニカル系への拡張、誘電体モデルとの融合により、電気化学現象への適用も可能となった。

研究成果の概要(英文)：Recently, the interfacial photo-molecular science have largely been expanded from the viewpoint of photocatalysis and photo-energy conversion. To appropriately model complicated interfacial systems in reasonable computational costs, we developed the novel code that calculate physically correct electronic structures of general interfacial systems on the basis of the open-boundary cluster model. In this model, a model cluster is treated as the open system.

The excitation energy and electronic lifetime of excited states for Cs/Cu(111), calculated with the developed code, were reasonable as compared with the experimental values. Moreover, the novel excitation mechanisms for photo-induced coherent dynamics of adsorbates on metal surfaces were revealed on the basis of the computational results. Moreover, it was shown that the electrode chemical phenomena are also properly modelled with our methodology by the combination of grand-canonical generalisation and dielectric modelling of liquid.

研究分野：理論分子科学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：電子状態理論 界面科学 光科学 開放系 クラスター 電子移動 電気化学

1. 研究開始当初の背景

近年の非線形分光学や近接場光学の進歩に伴い、光触媒や光エネルギー変換を視野に入れた界面光分子科学の発展が著しい。実験的な知見が飛躍的に増大する一方で、対応する理論研究は遅々として進んでいない。従来界面分子系に用いられてきた理論モデルには、大きく分けてクラスターモデルとスラブモデルの2種類がある。前者は全系から吸着分子近傍の重要な部分系を切り出し、大きな孤立クラスターとして量子化学計算を行うものであるが、計算結果がクラスターの切り出し方に強く依存する欠点があり、一方でブロッホ関数に基づく後者は、表面垂直方向にも周期性を仮定する点が非物理的であり、電子励起状態計算への拡張も困難である。

このような状況に鑑み、本研究代表者は「開放系クラスターモデル」を提案した。このモデルにおいては、クラスターを開放系として扱い周辺環境との間で電子の流入出を許す。これによって、計算結果のクラスターサイズ依存性を抑えることができるだけでなく、励起吸着分子から表面への電子移動速度の直接的評価が可能となる。しかしながら、研究開始当初までに適用された系は、一電子ハミルトニアンに基づく簡単なモデル系であり、第一原理的なハミルトニアンに基づく多電子理論への拡張が強く望まれる状況にあった。

2. 研究の目的

- (1) 任意の表面吸着系について、開放系クラスターモデルの計算が可能な第一原理電子状態計算プログラムの開発を行う。特に太陽電池や光触媒において光吸収を担う吸着種が比較的大きな分子やクラスターであることを考慮し、並列計算環境での実装を行い、大規模計算を可能とする。
- (2) 開発したプログラムを用いて、界面光分子科学における基礎的な問題を扱い、方法論の有効性を実証する。
- (3) その他、酸化物表面などイオン性固体表面や固体液体界面を扱うためにモデルの拡張を行い、開放系クラスターモデルの適用範囲を拡大する。

3. 研究の方法

- (1) グリッド基底による密度汎関数法に基づく開放系クラスターモデルの計算が可能なプログラムを作成する。並列計算に適したアルゴリズムの採用により、超並列計算環境のもとで効率的な計算の実行を可能とし、大規模計算を実現する。
- (2) 詳細な実験報告のある Cs/Cu(111)系について、電子励起状態および励起吸着種

から表面への電子移動速度の第一原理計算を行い、詳細な比較検討を行う。

- (3) Cs/Cu(111)系の短パルスレーザー照射によって引き起こされるCsの実時間ダイナミクスについて、実験で報告のある入射レーザーの波長および強度とCsの振動位相の間の非自明な関係について、理論的な検討を行う。
- (4) 実用上有用な酸化物などのイオン性固体表面のモデリングを可能とするために、マードルングポテンシャルを考慮できるようにプログラムの拡張を行う。
- (5) 電気化学現象の取扱いを目的として、開放系クラスターモデルをグランドカノニカル系として扱えるような形式を整え、また、誘電体モデルに基づいた液体のモデリングが可能となるようプログラムの拡張を行う。

4. 研究成果

(1) 開放系電子状態計算プログラムの開発

低コストで比較的高精度に電子状態を記述することのできる密度汎関数法を採用し、第一原理に基づく開放系電子状態計算プログラムを開発した。開放系クラスターモデルでは、クラスターの境界領域で外向波境界条件を課すことによって開放系としての取扱いを実現する。この際、グリッド基底を採用することにより、ボックスの境界に非等方的に純虚数の吸収ポテンシャルを配置することができ、固体表面側でのみ外部との電子の流入出があるという適切な境界条件を設定することができる。また、グリッド基底には、並列計算環境で容易に計算効率を向上できるというメリットもある。そのほか計算上のボトルネックに対して、以下の工夫を行うことにより、数十原子からなる大規模な開放系クラスターの計算を実現した。まず、(i)櫻井・杉浦法に基づいてフォック行列の対角化計算を並列化した。これにより、数十万次元数十根の複素対称行列の固有値問題が安定に解けるようになった。また、(ii)ポアソン方程式の求解において行列の疎性を利用した直接解法を採用し、ハートリーポテンシャルの計算を高速に行うことが可能になった。さらに、(iii)非整数占有数状態の線形応答計算に必要な行列要素の積分計算についても並列化を行い、大きな開放系モデルクラスターに対して、電子励起状態計算が可能となった。

(2) Cs/Cu(111)系の電子励起状態の計算

開発したプログラムを用いて、Cs/Cu(111)系の電子励起状態の計算を行った。この系については、詳細な実験結果および理論的な先行研究があり、電子励起状態の帰属に関して多くの議論がある。特に興味を持たれるのは

被覆率の低い極限で、励起エネルギー 3.0 eV に観測される励起状態である。CsCu_n (n = 1, 7, 13, 19, 31) クラスターの計算を行い、フェルミエネルギー・CsCu 距離・吸着エネルギーの収束性の観点から、Cs/Cu(111)系は開放系電子状態理論を用いることで CsCu₁₃ という小さなクラスターによって適切にモデル化できることが明らかとなった。

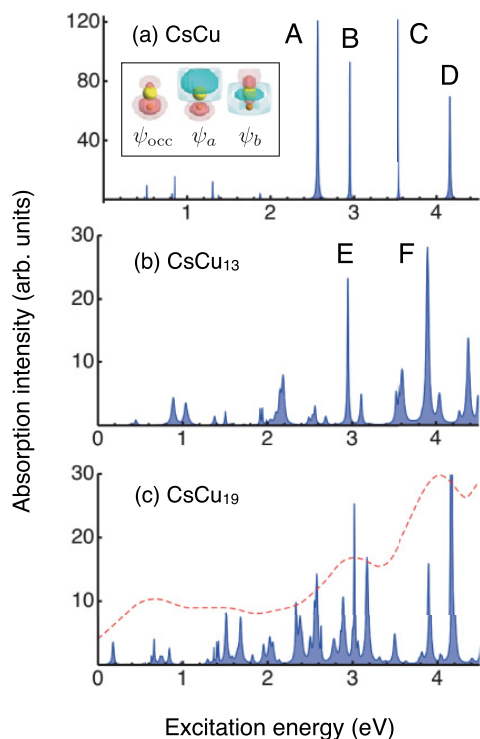


図 1. CsCu_n (n=1, 13, 19) のスペクトル

CsCu₁₃ に対する線形応答計算の結果、2.95, 3.90 eV (図 1b の E, F) に強い励起の存在が示され、実験結果 (図 1c, 赤点線) とよく一致する。帰属が問題となっていた 3.0 eV 付近の電子励起状態は、Cu 基板から Cs(5dσ)への励起であることが明らかとなった。この状態は従来 Cs(6spσ)への励起であるとされてきたが、近年 Cs(5dσ)への励起の可能性が指摘されていたものである。また、この状態の電子寿命は 42 fs と計算され、実験値の 50 fs を定量的に再現することからも、我々の帰属は正しいものと考えられる。以上のことから、界面分子の励起状態は、開放系電子状態理論によって低い計算コストで適切に記述できることが実証できたと考えられる。

(3) Cs/Cu(111)系における Cs の光誘起ダイナミクス理論研究

Cs/Cu(111)系に短パルスレーザーを照射すると、Cs と Cu 表面の間のコヒーレントな振動を誘起することができ、そのような運動は時間分解第 2 高調波分光によって実時間観測が可能である。表面吸着系における吸着種のコヒーレントなダイナミクスは、しばしば

フォノンについて提案された「誘導ラマン散乱機構」もしくは「変位励起機構」によって誘起されると理解されてきたが、実験で観測されたダイナミクスの励起光強度依存性、励起波長依存性をこれらの機構で解釈することはできない。表面吸着系を開放系として取り扱うことで、フォノン系とは異なる以下の 2 種類の特徴的な励起機構が存在していることを理論的に明らかにした。

第一の励起機構は、「吸着種に局在した励起状態」を経由する機構である (図 2)。金属表面において、吸着種に局在した状態に共鳴励起をすると、フェムト秒のオーダーの時間スケールで速やかな脱励起が起こる (図 2 緑 → 赤)。これに伴い、吸着種は励起状態でポテンシャル形状に応じた運動量を獲得したのち、速やかに図 2 の赤い曲線で示された基底状態と同等のポテンシャル上で振動することとなる。このとき、振動の時間プロファイルは sin 関数で与えられる。

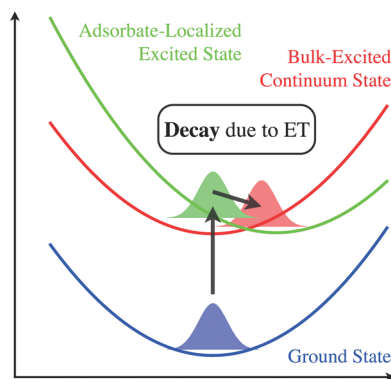


図 2. 局在励起によるコヒーレント振動

第二の励起機構は「熱電子状態」によるものである。短パルスレーザーでバルク励起を行うと、実効的に電子温度が数千ケルビンのいわゆる熱電子状態が生成する。この場合に系のダイナミクスを支配するのは、熱電子状態の有効ポテンシャルであり、レーザー照射後、吸着種は元のポテンシャルとは異なるポテンシャルを感じて運動する。このような機構で誘起される振動の時間プロファイルは cos 関数となる。

実験的な測定との対応で言えば、前者は振動の時間プロファイルは sin 関数的であると同時に、共鳴励起であるので、レーザー光強度を増していくと、誘起される振動の初期振幅は飽和傾向を示す。後者の場合は時間プロファイルは cos 関数的になると同時に、非共鳴励起であるので、レーザー光強度に対する飽和傾向は示さないということが予想される。Cs/Cu(111)系では、800 nm 励起によって前者が、400 nm 励起によって後者のふるまいが観測される。事実、800 nm に相当する励起エネルギーには、吸着種に局在した励起状態が存在し、400 nm に相当するエネルギーには

そのような状態は存在しないことも、今回提案した上記二つの励起機構の正しさを支持するものとなっている。

フォノンで提唱されてきた機構で言えば、sin 関数的な振動は、非共鳴の誘導ラマン機構、cos 関数的な振動は、共鳴的な変位励起機構から生じることになるが、これらはいずれもCs/Cu(111)系の実験結果とは合致しない。このようなことから、吸着種を開放系として捉えることは、単なる計算上の都合だけでなく、界面光分子科学にとって本質的なモノの見方であると結論づけることができよう。

(4) マーデルングポテンシャルの導入によるイオン性固体表面のモデリング

クラスターモデルは局所的に中性な金属表面の記述に優れる一方、周期性を課していないことから、イオン性の表面で重要なマーデルングポテンシャルが考慮されない。実用上有用な酸化物はイオン性であり、開放系クラスターモデルにマーデルングポテンシャルを導入することには単に適用範囲を広げる以上の意味がある。

3次元的なバルク結晶の場合には、エヴァルド法の有効性がよく知られている。一方で、2次元版のエヴァルド法については幾つかの報告があるものの、必ずしも効率的でない。このため本研究では、適切なグルーピングに基づく直接和の方法によってマーデルングポテンシャルを開放系クラスターモデルに導入した。例えば、ルチル(110)面の励起エネルギーは、量子力学的に扱う $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$ の開放系クラスターの周囲に $\text{Ti}_{1436}\text{O}_{2872}$ に相当する点電荷を置く (図3) ことで適切に計算できることが明らかとなった。点電荷からのポテンシャル計算に係る時間はほぼ無視できることから、このような拡張によって開放系クラスターモデルは、実用上有用な酸化物などのイオン性固体表面についても有効なモデリング手法となることが示された。

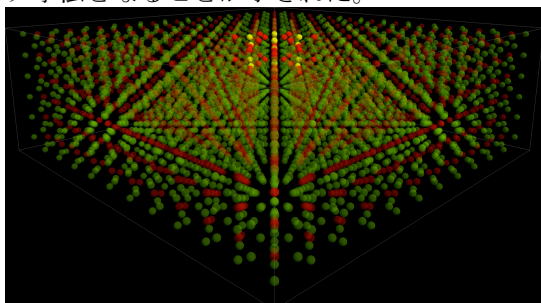


図3.ルチル(110)表面のモデリング：量子開放系クラスター(Ti 濃黄, O 濃赤)と周囲に配置した点電荷(Ti 黄緑, O 薄赤)

(5) 連続誘電体モデルとの融合による電気化学系への展開

本研究課題では界面光分子科学の基礎研

究を主眼としているが、このために開発した開放系クラスターモデルは、電気化学系を扱う方法論を包含している。電気化学で議論される現象は、電極表面で電子移動を伴う形で生じ、この状況は界面光化学現象と共通である。

ここで注意すべきは、電気化学系において系を特徴付けるのが、電子数ではなく化学ポテンシャルであるという点である。この観点から従来よりグランドカノニカル密度汎関数法が提案されてきた。しかしながら、孤立系として電子状態を扱うことに起因して、その状態密度はデルタ関数となり、電子数と化学ポテンシャルの変換が不安定となるなどの難点があり、広くは利用されてこなかった。一方で、本研究課題で開発してきた開放系クラスターモデルには、ローレンツ関数の重ね合わせとして状態密度が与えられるという特徴がある。このため、グランドカノニカル統計に従う開放系クラスターモデルを考えれば、滑らかな関数によって電子数と化学ポテンシャルの変換を行うことが可能となる。このような考え方に基づいて、グランドカノニカル系への拡張を行い、電気化学現象を扱うための実用的な方法としての展開を行った。この際、電気化学系においては、液体・固体界面を扱う必要があることから、同時に連続誘電体モデルによる液体のモデリングが行えるようなプログラムの拡張を行った。

水中のAg(111), Au(111)表面におけるAgカチオンの吸着の問題を題材として、方法論の検証を行った。その結果、図4に示すように、幅広い電極ポテンシャルの領域で、Ag(111)表面よりもAu(111)表面においての方がAgカチオンの吸着に伴う安定化が大きく算出され、これは実験結果とよく対応する。

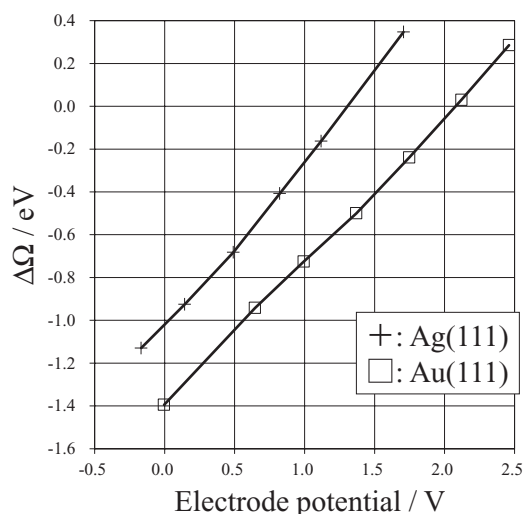


図4. 電極ポテンシャルと Ag^+ 吸着に伴うグランドポテンシャル変化の関係
一方で、図5に示したように、価電子数を横軸にとってグランドポテンシャルをプロット

トすると、図に示された範囲内では常にAg(111)表面に吸着した方が安定という実験結果と相反する結果が得られる。

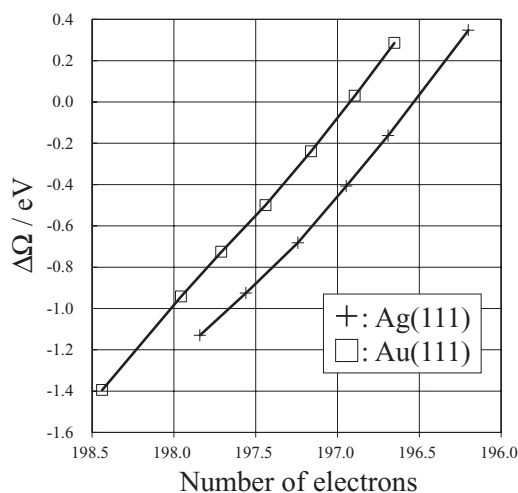


図 5. 電子数と Ag^+ 吸着に伴うグランドポテンシャル変化の関係

これらの違いは、両表面間の仕事関数の違いに帰せられる。 $\text{Ag}(111)$ 表面に比べて $\text{Au}(111)$ 表面の方が大きく、同じ電極ポテンシャルであれば、 $\text{Ag}(111)$ に比べて $\text{Au}(111)$ の方が価電子数は多く負に帯電する。このため、 Ag カチオンはより強く $\text{Au}(111)$ 表面に吸着することとなる。以上の結果は、電気化学現象を扱う上では電極ポテンシャルに基づく議論が欠かせないことを示すとともに、グランドカノニカル系に拡張し、誘電体モデルによって液固界面を記述可能とした開放系クラスターが電気化学シミュレーションのツールとして有用であることを実証したものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① K. Iida, T. Yasuike, K. Nobusada, “Development of open-boundary cluster model approach for electrochemical systems and its application to Ag^+ adsorption on $\text{Au}(111)$ and $\text{Ag}(111)$ electrodes”, *The Journal of Chemical Physics* **139** (2013) 104101-1–104101-7, 査読有
- ② H. Yamamoto, K. Miyajima, T. Yasuike, Fumitaka Mafune, “Reactions of neutral

platinum clusters with N_2O and CO ”, *The Journal of Physical Chemistry A*, **117** (2013) 12175–12183, 査読有

- ③ T. Yasuike, K. Nobusada, “Raman enhancement by plasmonic excitation of structurally-characterized metal clusters: Au_8 , Ag_8 , and Cu_8 ”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **15** (2013) 5424–5429, 査読有
- ④ M. Noda, T. Yasuike, K. Nobusada, M. Hayashi, “Enhanced Raman spectrum of pyrazine with the aid of resonant electron dynamics in a nearby cluster”, *Chemical Physics Letters* **550** (2012) 52-57, 査読有
- ⑤ 安池 智一, “開放系電子状態理論の開発と応用: 界面分子の光励起過程研究に向けて”, *アンサンブル* **14** (2012) 6–11, 査読無
- ⑥ T. Yasuike, K. Nobusada, “Collectivity of plasmonic excitations in small sodium clusters with ring and linear structures”, *Physical Review A* **83** (2011) 013201-1–013201-7, 査読有
- ⑦ K. Watanabe, Y. Matsumoto, T. Yasuike, K. Nobusada, “Adsorbate-localized versus substrate-mediated excitation mechanisms for generation of coherent Cs-Cu stretching vibration at $\text{Cu}(111)$ ”, *The Journal of Physical Chemistry A* **115** (2011) 9528–9535, 査読有
- ⑧ H. Himeno, K. Miyajima, T. Yasuike, F. Mafune, “Gas phase synthesis of Au clusters deposited on titanium oxide clusters and their reactivity with CO molecules”, *The Journal of Physical Chemistry A* **115** (2011) 11479–11485, 査読有

- ⑨ T. Yasuike, K. Nobusada, “Open-boundary cluster model implemented in first-principles calculations for electronic excited states of an adsorbate-surface system”, *Physical Review B* **84** (2011) 245408-1–245408-8, 査読有

〔学会発表〕(計 7 件)

- ① 安池智一, 信定克幸, “プラズモン増強ラマン散乱を用いた結合選択的単一分子イメージング”, 第 7 回分子科学討論会, 2013 年 9 月 25 日, 京都テルサ
- ② T. Yasuike, K. Nobusada, “Raman enhancement mechanism by a nearby plasmonic cluster: the coupling of plasmonic electron motion with vibrational modes of analyte”, *The XVIth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (TRVS2013)*, 2013 年 5 月 20 日, 別府湾ロイヤルホテル
- ③ 飯田健二, 安池智一, 信定克幸, “開放系に対する量子化学的手法を用いた金電極への銀イオンのアンダーポテンシャルデポジションに関する理論的研究”, 第 16 回理論化学討論会, 2013 年 5 月 17 日, 福岡市健康づくりサポートセンター
- ④ 安池智一, 野田真史, 信定克幸, 林倫年, “Na クラスターのプラズモン励起における集団性とラマン増強機構への寄与”, 第 6 回分子科学討論会, 2012 年 9 月 19 日, 東京大学 本郷キャンパス
- ⑤ 安池智一, 信定克幸, “貴金属クラスターにおける集団電子運動とラマン増強機構”, 第 93 回日本化学会春季年会, 2012 年 3 月 22 日, 立命館大学 びわこ・くさつキャンパス
- ⑥ 安池智一, 信定克幸, “表面吸着系の電子励起状態における界面電子移動: 開放系クラスターモデルによるアプローチ”, 第 5 回分子科学討論会, 2011 年 9 月 20

日, 札幌コンベンションセンター

- ⑦ T. Yasuike, K. Nobusada, “Open-boundary cluster model for electronic excited states of adsorbate-surface systems”, *The 7th Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics*, 2011 年 9 月 4 日, 早稲田大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安池 智一 (YASUIKE TOMOKAZU)
放送大学・教養学部・准教授
研究者番号: 10419856