

新規ナノ物質の設計に向けた第一原理計算研究
First-Principles Study for Designing Novel Nanomaterials

北海道大学触媒科学研究所 触媒理論研究部門 飯田健二

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、ナノ物質の第一原理計算を行う。電子構造や光学特性を原子レベルで明らかにして、得られた知見に基づき光や電圧を利用する不均一系触媒の設計指針を提案するべく研究を進めている。本年度は、PtIn₂ ナノ粒子と Au ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴の機構の違いを解明した。

[序論] 可視域に局在表面プラズモン共鳴(LSPR)吸収を示す材料としては、周期表 11 族の金属(Cu, Ag, Au)のみが使われてきた。しかし近年、B2(塩化セシウム)型や C1 型の合金ナノ粒子が可視域に LSPR 吸収を示すことが京大化研寺西研究室にて見いだされた。我々は、合金ナノ粒子の LSPR 特性を制御するための理論的指針を構築することを目的として、第一原理計算を進めてきた。2023 年度は、C1 型構造を持つ PtIn₂ ナノ合金の光励起の機構を解析し、Au ナノ粒子との違いを明らかにした。

[計算手法] 高い並列化効率を有する第一原理計算プログラム SALMON を用いて、光励起電子ダイナミクスをシミュレーションした。結晶構造から直径約 3 nm の Pt₂₄₉In₄₃₂ ナノ粒子を切り出して計算した。比較のために、Au₅₆₁ ナノ粒子の計算も行った。

[結果と考察] 光吸収スペクトルを計算したところ、Pt₂₄₉In₄₃₂ では 2.8 eV に、Au₅₆₁ では 2.3 eV にて LSPR に由来するピークが見いだされた。LSPR の励起エネルギーは d 電子のバンド間遷移に強く依存する。しかし Pt₂₄₉In₄₃₂ では、In の d 電子のエネルギーが非常に低いため、LSPR に寄与する d 電子の数は Au₅₆₁ より遥かに少ない。従って、電子構造のみからでは Pt₂₄₉In₄₃₂ が可視光にて LSPR 吸収を示すことを説明できない。

LSPR の発現機構を解明するために、光励起電子ダイナミクスを解析した。その結果、Au₅₆₁ と Pt₂₄₉In₄₃₂ のいずれでも、クラスター表面にて LSPR に由来する大きな分極が生じていた。一方、Pt₂₄₉In₄₃₂ クラスターの内部では Au₅₆₁ より大きな変位の分極が見いだされた。この内部での大きな変位の分極は、少ない d 電子で効率的に LSPR のエネルギーを低下させる。PtIn₂ ナノ合金について、原子レベルの幾何的特性が LSPR の機構を決定づけていることが明らかになった [3]。

発表論文(謝辞あり)

- [1] K. Iida, T. Takeuchi, R. Katsumi, T. Yatsui, *J. Phys. Chem. A*, **127**, 7718 (2023).
- [2] T. Chiba, K. Iida, S. Furukawa, J. Hasegawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **25**, 9454 (2023).
- [3] H. Takekuma, R. Sato, K. Iida, T. Kawawaki, M. Haruta, H. Kurata, K. Nobusada, T. Teranishi, *Adv. Sci.*, 2307055 (2024).