



飯田健二

北海道大学触媒科学研究所 触媒理論研究部門  
「光や電圧に対するナノ界面の応答機構の解明」

光や電位差に対する物質の応答は、光触媒、電池、電極反応に直接関わることから広く研究されてきた。近年では、数ナノメートルサイズの異種の物質が接する界面(以下ナノ界面と呼ぶ)が精密に設計されている。しかし、ナノ界面を有する系はサイズが大きいため第一原理計算で扱うことは困難であり、また、光や電位差に対する応答を扱う理論的手法の開発は遅れていた。そのため、理論計算研究は進んでこなかった。そうしたなかで、光励起電子ダイナミクスの超並列計算プログラム SALMON の開発に携わるとともに、ナノ界面系の光励起の解析手法を整備してきた。また、電圧を印加した系の電子状態の理論計算手法を開発してきた。そして開発した手法で、ナノ界面系の光や電圧に対する応答の大規模計算を行い、小分子やバルクの物質とは異なるナノ界面系に特有の外場応答機構を明らかにしてきた。

### (1) ナノ界面系の光学応答

光励起電子ダイナミクスの計算としては、世界最大規模となる直径 4 nm の金ナノ粒子の光学応答計算を皮切りに、様々なナノ界面系の光学応答の研究を行ってきた。金のコアと有機保護膜からなるコアシェル型ナノクラスター(図 1)において、保護膜により光吸収強度が 2 倍以上増幅されることを明らかにした。さらに、光誘起電場に着目して機構を解析したところ、有機保護膜と金のコアの界面での電子的相互作用が光によって誘起され、光吸収が強くなるというメカニズムが明らかになった。

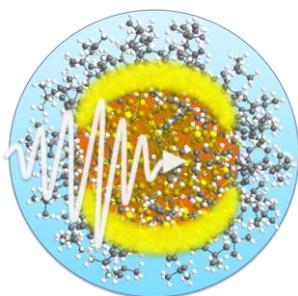


図 1. コアシェル型クラスター界面での光励起.  
*J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 2753.

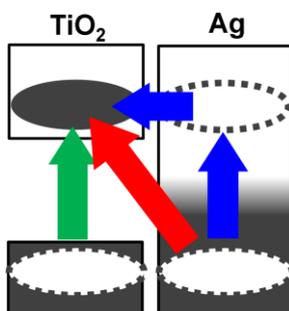


図 2. 銀ナノクラスターと酸化チタン界面での光誘起電子移動のスキーム.  
*npj Comput. Mater.*, 2020, 6, 1

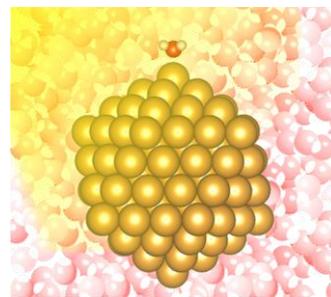


図 3. 水中での金ナノクラスターの光励起.  
*J. Phys. Chem. C*, 2022, 126, 7492.

ついで、ナノ界面での光誘起電子移動へと研究を展開した。銀ナノ粒子/酸化チタン界面での光誘起電子移動について、銀で励起した電子が銀の伝導帯を経ることなく酸化チタンに直接移動することを明らかにした(図2)。さらに、SALMON と液体の統計力学理論(3D-RISM法)を融合して、溶媒和を分子レベルで扱うことができる手法へと拡張した。この手法を用いて、金ナノ粒子と水の間の光誘起電子移動が水和で促進されることを明らかにした(図3)。

## (2) 電圧を印加したナノ界面系

数原子程度の層からなる電極系について、バルクの電極とは異なる電圧依存性が実験的に報告されており、理解の深化が求められている。そこで、電圧一定系を扱うための理論計算手法を開発し、それを適用することで電極系の理解を深めてきた。

固体からなる電極系では、電圧の変化にともなう電子の流出入とともに、対電極から生じる電場も電子物性に大きく影響する。そこで、絶縁膜と対電極をマクロな媒体と近似して、電子の流出入と対電極の電場の両者を取り込むことができる手法を開発した。この手法でグラフェンを用いた電極系を計算し、電子の流出入と対電極からの電場が複合的に作用して電子構造が変化する機構を解明した(図4)。さらに、SALMON と 3D-RISM 法の融合法を帯電した系を扱う方法へと拡張し、不均一な固液界面の電圧依存性を扱う手法を開発した。この手法を担持白金クラスターと電解質水溶液の界面へと適用し、電気二重層の構造が凹凸ある表面の原子レベルの詳細に依存することを明らかにした(図5)。

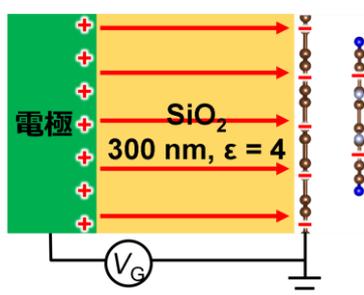


図 4. グラフェンと有機分子界面での電極電場と電子の流出入。  
*Chem. Lett.*, **2020**, *49*, 1117.

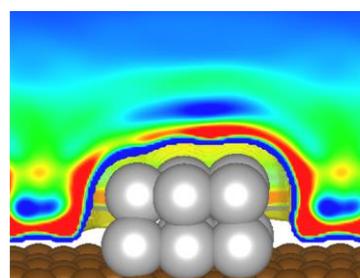


図 5. 正に帯電した Pt<sub>13</sub>/Graphite と 1 M の KCl 水溶液の界面での Cl<sup>-</sup> の密度分布。  
*J. Phys. Chem. C*, **2022**, *126*, 9466.

### 【謝辞】

この度は、このような名誉ある賞をいただき、大変光栄に存じます。本研究は、前所属の分子科学研究所と現所属の触媒科学研究所で行ってきたものです。多くの皆様に支えられてきました。分子研の信定克幸先生には数多くの貴重なご助言を頂きました。また、野田真史博士を始めとする信定グループの方々にも多大なご協力をいただきました。現所属の触媒研でも、長谷川淳也先生ならびに所属メンバーの皆様のおかげで研究を着実に進めることができしております。この場を借りて、厚く御礼申し上げます。本奨励賞の授賞を励みとして、今後も一層研究に邁進していく所存です。どうぞよろしく願いいたします。