

固体と有機物界面の電子物性と機能

(分子研) ○飯田 健二、野田 真史、信定 克幸

Electronic Property at Solid/Organic Interface and its Functions

(Institute for molecular science) ○Kenji Iida, Masashi Noda, Katsuyuki Nobusada

【緒言】 チオラート保護金クラスターはセンサーや光触媒への応用が期待されており、種々のサイズや構造を持つクラスターの合成が行われ、その電子物性、光物性の研究が進められている。最近では、ナノメートルサイズの金チオラートクラスター $\text{Au}_{133}(\text{SPh-tBu})_{52}$ の合成が報告されている[1]。この様なナノサイズの系では、金とチオラート保護膜、2つの界面での電子的相互作用が光電子物性に大きく影響を及ぼすと考えられるが、そのような観点からの理論研究は殆ど行われていない。

我々のグループではナノ構造体の光誘起電子ダイナミクスを扱うことができる超並列第一原理計算プログラム(GCEED)の開発を行い[2]、銀電極上に吸着した有機分子の表面増強ラマン散乱等の機構解明を進めてきた[3]。本研究では $\text{Au}_{133}(\text{SPh-tBu})_{52}$ を対象として、金とチオラート保護膜の界面領域の電子状態が光吸収に及ぼす影響について解明を行った。以下では簡単に $\text{Au}_{133}(\text{SPh-tBu})_{52}$ を $\text{Au}_{133}(\text{SR})_{52}$ と略記する。

【計算方法】 GCEED で用いられる時間依存コーンシャム方程式は以下の様に与えられる。

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\varphi_i(\mathbf{r}, t)\rangle = [H_{iso} + V_{laser}] |\varphi_i(\mathbf{r}, t)\rangle, \quad (1)$$

ここで H_{iso} は孤立系のハミルトニアン、 V_{laser} はレーザー電場である。GCEEDでは実時間・実空間において(1)式を差分法を用いて直接的に解く方法を採用しており、フーリエ変換や対角化のアルゴリズムを用いていない為に、非常に高い並列度の計算が可能である。

【結果と考察】 図 1 に振動子強度(光吸収強度に対応)を示す。比較の為に、コアの金と同程度のサイズの Au_{146} の計算結果と実験の光吸収スペクトル[1]も示した。 $\text{Au}_{133}(\text{SR})_{52}$ に対する計算及び実験の何れでも、1.5~2 eV に小さなピークが存在し、2~3 eV に広い分布が存在しており、実験を定性的に再現する結果が得られた。

次に $\text{Au}_{133}(\text{SR})_{52}$ を Au_{146} と比べると、振動子強度がおおよそ 2 倍程度増大していることが分かる。一方、チオラート(SHPh-tBu)単体では、4 eV 以下には殆ど光吸収を持たないことが分かっている。以上のことから、光吸収強度の増大はチオラートと金コアの間の界面電子状態に由来すると考えられる。

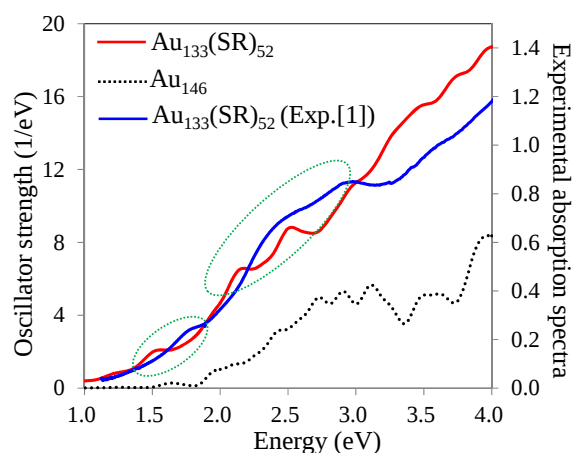


図 1. $\text{Au}_{133}(\text{SR})_{52}$ と Au_{146} の振動子強度及び実験から得られた吸収スペクトル[1]

そこで、チオラートと金コアの間の電子的相互作用の詳細を明らかにする為に、以下の(2)式で定義される光誘起電場分布を計算した。

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \int \{ \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{E}(\mathbf{r}, t=0) \} e^{i\omega t} dt \quad (2)$$

ここで $\mathbf{E}$ は時刻 t で位置 $\mathbf{r}$ においてクラスターの電子分極により生じる電場である。

図 2 は、x 偏光のレーザーを照射した時の $\Delta \mathbf{E}$ の x 成分の x-z 平面での断面図である。Au₁₃₃(SR)₅₂ 及び比較の為により小さなサイズの Au₂₅(SCH₃)₁₈ の結果を示した。入射レーザー光の振動数は光吸収のピーク位置(Au₁₃₃(SR)₅₂: 2.50 eV, Au₂₅(SCH₃)₁₈: 2.52 eV)とした。赤及び青の分布は、それぞれレーザー電場に対して同方向及び逆方向の電場がクラスターの分極により生じている事を示す。

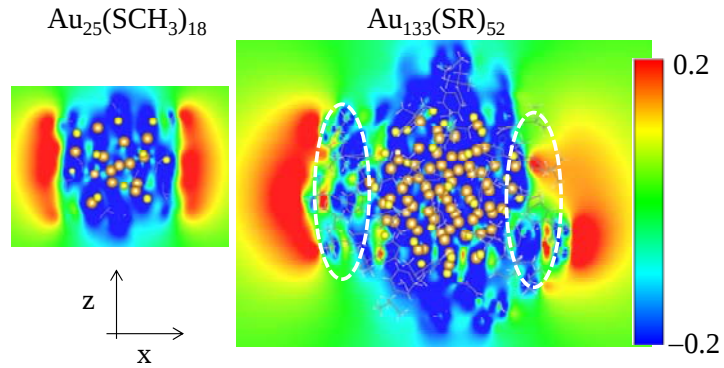


図 2. x 偏光のレーザーを照射した時の Au₂₅(SCH₃)₁₈ (左図) 及び Au₁₃₃(SR)₅₂ (右図) の光誘起電場分布の x 成分

Au₂₅(SCH₃)₁₈ では、クラスター内部で青い分布が、そのすぐ外側では赤い分布が主となっている。これは光により誘起された電子分極で図 3 に示す様な双極子放射場が形成された事を示す。

一方、図 2 の右側に示した Au₁₃₃(SR)₅₂ では白で囲んだチオラート保護膜の領域で電場の絶対値が小さくなっている。これは、図 4 に示すように、金コアの分極がチオラートによりスクリーニングされ、金コアとチオラートにより作られる電場がキャンセルし合うのである。そしてチオラートの分極は金コアの分極を更に促進する。

次にチオラートと金コア間の電子的相互作用がどの程度光吸収強度に寄与するのかを評価する為に、チオラート保護膜をシェルとみなしたコアシェル型の誘電体モデルについて、光吸収強度を求めた。その結果、Au₁₃₃(SR)₅₂ の吸収強度は Au₁₄₆ の 2.5 倍となり、数値計算結果 (図 1) を定性的に再現することができた。これは、金コアとチオラート間の静電相互作用で互いの分極が促進される為に光吸収の強度が増大する事を示す。

この光吸収の増強機構についての知見は金チオラートクラスターだけではなく、様々な固体と有機物の界面の光電子物性の理解にも繋がると期待される。

[文献] [1] C. Zeng, et al., *Sci. Adv.*, **1**, e1500045, (2015). [2] M. Noda, et al., *J. Comput. Chem.* **265**, 145 (2014). [3] K. Iida, et al., *J. Chem. Phys.*, **141**, 124124 (2014).

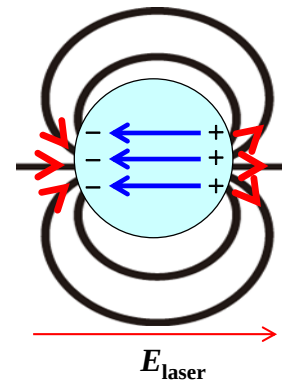


図 3. 分極とそれによる誘起電場分布

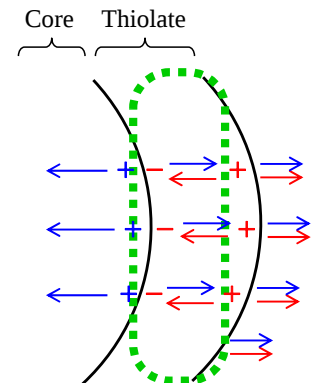


図 4. 金のコアとチオラートの相互作用