

# 銀表面に吸着した酸素分子のプラズモン誘起解離反応の理論解析

○竹中 将斗<sup>1</sup>, 岩佐 豪<sup>2,3</sup>, 武次 徹也<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> 北大院総化, <sup>2</sup> 北大院理, <sup>3</sup> 北大 WPI-ICReDD

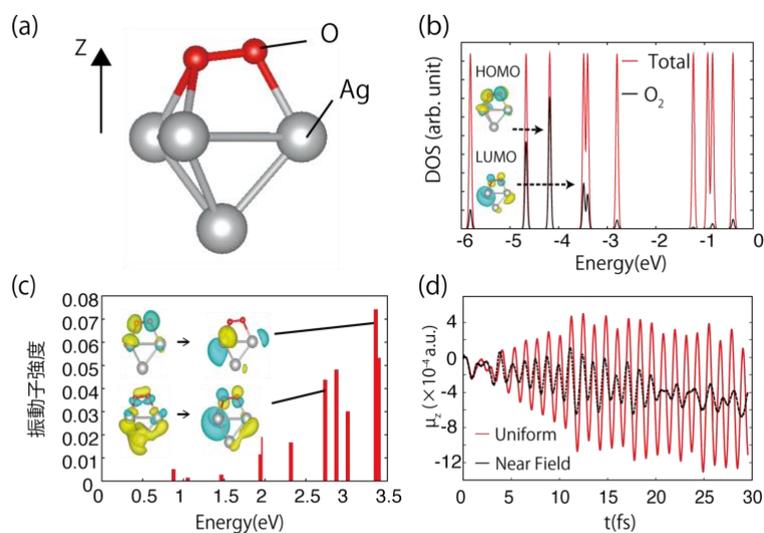
s02122020x@eis.hokudai.ac.jp

【序】金属ナノ粒子のプラズモン共鳴を用いた触媒反応は、反応選択性が高いことに加えて、プラズモンによって増強された光を用いるため、光エネルギー変換効率が高い。先行研究では、Ag(100)面上の酸素の解離反応の機構として、銀から酸素に電子が移動し過渡的な陰イオンを経由して反応が起きると言われており<sup>[1]</sup>、最近では Ag(110)面と STM 探針を用いた実験が行われ、酸素分子への正孔の注入が主に反応を促進していることが提唱されている<sup>[2]</sup>。しかし、プラズモン場によってどのような励起状態が誘起されているかなど詳細な反応機構は明らかになっていない。私たちのグループでは多重極ハミルトニアンを用いて、空間的に非一様なプラズモン場を考慮した研究を行ってきた。本発表では、クラスターモデルを用いて銀表面に吸着した酸素の近接場による電子励起の計算を行い、解析を行った結果を報告する。

【計算詳細】酸素分子の吸着構造の計算には GRRM17 に実装されている SC-AFIR 法を用いた。構造最適化と吸収スペクトルの計算には TURBOMOLE を使い、計算レベルは PBE/def-SV(P)とした。近接場光励起による誘起双極子モーメントの時間発展計算には Octopus を使い、汎関数は PBE とした。近接場として、x, y 軸方向にガウス分布の広がりを持つスカラーポテンシャルを用いた。

$$\phi(x, y, z) = \exp(-x^2/2) \exp(-y^2/2) z$$

【結果】図(a)に得られた銀 4 量体への酸素の吸着構造を示す。図(b)の状態密度からは、HOMO と LUMO のどちらも酸素と銀が相互作用していることがわかり、先行研究の結果<sup>[2]</sup>と一致している。図(c)の吸収スペクトルより、2.7 eV 付近に銀から酸素、3.5 eV 付近に酸素から銀への電荷移動励起状態があることがわかった。そこで、3.5 eV の一様電場と近接場光励起による誘起双極子モーメントを計算し、図(d)に示した。どちらの場合も、電荷移動の結果、誘起双極子モーメントが負に大きくなっている。両者の傾向は同じだが、近接場光励起では複雑な運動が起きている。近接場光励起では様々な励起状態が許容となり、今の場合はエネルギーが近い他の励起状態が混成した結果、一様電場での双極子許容励起と異なる振る舞いを示していると考えられる。



図(a)Ag<sub>4</sub>O<sub>2</sub>の最適化構造、(b) 状態密度、(c) 吸収スペクトル、(d) 誘起双極子モーメントの z 成分の時間発展。

【参考文献】 [1] P. Christopher, H. Xin, S. Linic, *Nat. Chem.* 2011, 3, 467–472. [2] E. Kazuma et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 7960-7966.