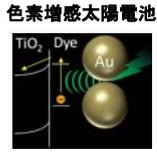


電極表面におけるラマン散乱の超並列第一原理計算

(分子科学研究所) 飯田健二、野田真史、信定克幸

光科学

新規物質の開発が進む

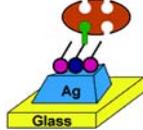


Auナノ粒子による
光電流の増加⁵

ナノ構造体の光学応答を利用

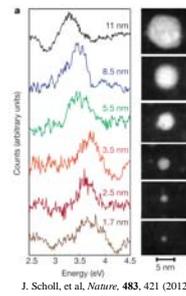
(5) T. Kawasaki, et al., *J. Phys. Chem. C*, 117, 5901 (2013), (6) A. J. Haes, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 10596 (2002), (7) K. M. Mayer, et al., *Chem. Rev.*, 111, 3828 (2011)

バイオセンサー



Plasmonの利用^{6,7}

例) 銀ナノ粒子



強度
ピーク位置・幅
サイズに強く依存
↑
量子化学的性質

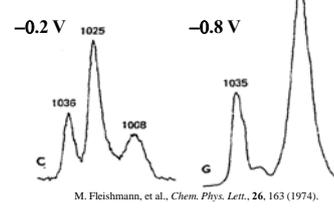
表面増強ラマン散乱 (SERS)

増強機構

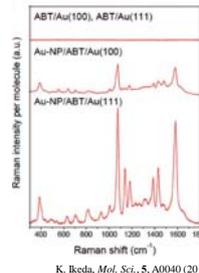
プラズモンによる近接場光: $10^4 \sim 10^{11}$ 倍
化学的要因(電子移動・表面構造 etc.): 数倍-数十倍

近接場に焦点を当ててこれまで研究が進められてきたが...

Pyridine/Ag電極



✓電圧に非常に強く依存



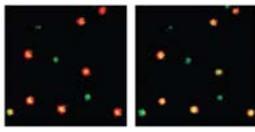
✓表面構造の違いが
大きく影響

化学的要因の理解が必要

電気化学環境における光学応答

Auナノ粒子

-1 V → -1.6 V



C. Novo, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 14664 (2009).

溶媒の種類に対する依存性



S. Underwood, et al., *Langmuir*, 10, 3427 (1994).

✓溶媒和・温度
✓電圧
環境に強く依存

~電気化学環境でのナノ構造体の光学応答現象を記述する理論的手法の開発~

電圧

有限温度密度汎関数法 (FT-DFT)

グラッドポテンシャルΩで系の安定性を記述

$$\Omega = E - TS - \mu N \quad \text{外界の電子のエネルギーを考慮}$$

電子の占有確率

$$f(\epsilon, T) = \frac{1}{1 + \exp[(\epsilon - \mu)/k_B T]}$$

ε: エネルギー
μ: 電子の化学ポテンシャル
T: 温度

$$[\text{電圧}] = -\mu/e - [\text{参照電極電位}]$$

電気化学過程	FT-DFT
電圧	制御変数 ⇔ Input (定数)
電子数	測定量 ⇔ Output (算出量)

電気化学過程に直接対応

固体表面

量子開放系クラスターモデル (OCM)

Yasuike et al., *Phys. Rev. B*, 84, 245408 (2011).

$$(H_{iso} + iv_{ab})|\phi_j\rangle = (\epsilon_j + iy_j)|\phi_j\rangle$$

H_{iso} : 孤立系に対するHamiltonian
 v_{ab} : 電極の半無限性を取り込む

$$iv_{ab} = -i \left\{ \frac{2\pi}{c\omega_{ab}} \left[\frac{2}{1 - \frac{z - z_a}{\omega_{ab}}} + \frac{2}{1 + \frac{z - z_b}{\omega_{ab}}} \right] \right\}$$

虚の吸収ポテンシャル
外向波境界条件



状態密度

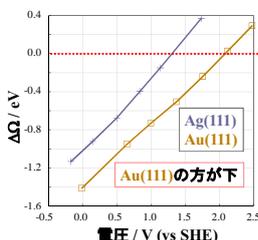
$$D(\epsilon) = \sum_j \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_j}{(\epsilon - \epsilon_j)^2 + (\gamma_j)^2}$$



連続な状態密度を記述可能

電圧一定下での吸着

Iida et al., *J. Chem. Phys.*, 139, 104101 (2013).



ΔΩ=0との交点
⇔ 標準電極電位

	Calc	Exp
Ag	1.3 V	0.8 V
Au	2.1 V	1.3-1.4 V

(UPD)

「金に吸着した方がより安定化」⇔実験結果(アンダーポテンシャル)

T. Hachiya, K. Itaya, *Ultramicroscopy*, 42, 445 (1992).

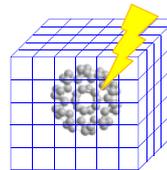
超並列大規模計算



<https://www.hpci-office.jp/>

✓ナノ構造体の
量子化学的性質

実時間・実空間電子ダイナミクス



$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_j(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}, t) + V_{Laser}(\mathbf{r}, t) \right] \psi_j(\mathbf{r}, t)$$

光-電子協奏ダイナミクス

Noda et al., *J. Comput. Phys.*, accepted.

ベンチマーク計算

Au₁₄₁₄



	Time / 1000 Step
7800 node × 8 Threads	1436 sec
15600 node × 8 Threads	946 sec

ナノ構造体の光学応答を検討可能

電気化学系の光学応答

方法論を融合



- ①: Grid-base FT-DFT (超並列←表面構造)
- ②: ①の解を使ってRT-DFT

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_j(\mathbf{r}, t) = [H_{iso} + V_{sol}(\mathbf{r}, t) + V_{Laser}(\mathbf{r}, t)] \psi_j(\mathbf{r}, t)$$

$$n_j = \{1 + \exp[(\epsilon_j - \mu)/k_B T]\}^{-1}$$

電圧を考慮した光応答電子ダイナミクス ⇒ SERSへ適用