

TSUBAME 共同利用 令和3年度 学術利用 成果報告書

光熱変換機構に関する第一原理計算  
First-principles calculations on photothermal conversion mechanisms江目 宏樹  
Hiroki Gonome山形大学 大学院 理工学研究科 機械システム工学専攻  
Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University  
<http://gonome-lab.yz.yamagata-u.ac.jp>

太陽光は最も有力な再生エネルギーであり、これを効率良く回収・エネルギー変換を行う手段として、太陽電池や光触媒等の利用し光と物質の相互作用の理解を深める必要がある。本プロジェクトでは第一原理計算を用いて励起状態の物質の過渡的エネルギー散逸について評価を行った。イオン温度の過渡的な上昇は1 ps以内で起こっていることが明らかになった。 $\alpha$ -quartz では、非結合性の電子が電子励起によって反結合性軌道を占有し、これが駆動力となって結晶の破壊を引き起こすことが示された。同様に、Rutile-TiO<sub>2</sub> 及び Anatase-TiO<sub>2</sub> でも Fermi 準位近傍の結合電子軌道が反結合性軌道の状態に遷移することが確認された。本プロジェクトは光と物質の相互作用の原理解明に寄与するものである。

Sunlight is the most promising renewable energy source. It is necessary to use solar cells and photocatalysts as a means of efficiently recovering and converting this energy, and to deepen our understanding of the interaction between light and matter. In this project, first-principles calculations were used to evaluate the transient energy dissipation of materials in the excited state. In  $\alpha$ -quartz, it was shown that non-bonding electrons occupy anti-bonding orbitals due to electronic excitation, which acts as a driving force to cause crystal breakdown. Similarly, in Rutile-TiO<sub>2</sub> and Anatase-TiO<sub>2</sub>, it was confirmed that the bonding electron orbitals near the Fermi level transition to the antibonding orbital state.

*Keywords:* 光熱変換, 太陽光エネルギー, 第一原理計算, 分子動力学計算, 時間依存密度汎関数理論

## 背景と目的

現代の化石燃料に代わるエネルギー利用の手段として、いわゆる再生可能エネルギーを利用した技術開発が数多く進んでいる。太陽光は最も有力な再生エネルギーであり、これを効率良く回収・エネルギー変換を行う手段として、太陽電池や光触媒等の利用し光と物質の相互作用の理解を深める必要がある。光の励起によるキャリア輸送や熱散逸といった微視的過程は古典的な電磁場解析では取り扱えないため、量子力学的に定式化を行う必要がある。そこで本プロジェクトでは第一原理計算を用いて励起状態の物質の過渡的エネルギー散逸について評価を行った。

## 概要

密度汎関数理論に基づいて電子状態の解析を行い、さらに励起状態の電子を Fermi-Dirac 分布に従う占有率を与えた。この時の原子の時間発展を古典運動方程

式により計算し、逐次的にこれらのステップを繰り返し解くことで分子動力学計算を行った。また、さらに厳密に励起状態の電子を取り扱うため、時間依存密度汎関数理論の導入も行った。

## 結果および考察

光と物質の相互作用を評価するため、典型的な絶縁体である  $\alpha$ -quartz(SiO<sub>2</sub>)、光触媒及び半導体として Rutile-TiO<sub>2</sub>、Anatase-TiO<sub>2</sub> 及び CuO を選択しそれぞれ分子動力学計算を実行した。その結果、すべての材料でイオン温度の過渡的な上昇は1 ps以内で起こっていることが明らかになった。さらに、結合状態解析を行い電子の結合性を解析した。 $\alpha$ -quartz では、非結合性の電子が電子励起によって反結合性軌道を占有し、これが駆動力となって結晶の破壊を引き起こすことが示された。同様に、Rutile-TiO<sub>2</sub> 及び Anatase-TiO<sub>2</sub> でも Fermi 準位近傍の結合電子軌道が反結合性軌道

の状態に遷移することが確認された。一方で, CuO は Fermi 準位から大きく離れたエネルギー準位に結合性軌道の電子が多く存在していることが確認された。また, Fermi 準位近傍の反結合性軌道の電子が確認されたが, これらの電子励起後の状態も同程度の反結合性を示していた。これに対して分子動力学計算を実行すると, 他の材料より温度の上昇は低い値を示した。これは, 電子励起による結合性軌道の電子の遷移がほとんどなく, また, 遷移した電子もその前後で反結合性の差が小さく, 大きな駆動力が生まれなかったためであることが示唆された。

#### まとめ、今後の課題

本プロジェクトでは, 分子動力学計算及び結合解析により電子と格子の相互作用に対する評価を行った。また, 光と電子の相互作用を評価するために時間依存密度汎関数理論の導入を行った。本プロジェクトは光と物質の相互作用の原理解明に寄与するものである。