

3D03

## 液液界面のイオン輸送における水和と蒸発の効果

(東北大学\*, 京都大学 ESICB\*\*)

Lingjian Wang\*, 吉川信明\*, 森田明弘\*,\*\*

### **The role of hydration and evaporation in the ion transfer process through water/oil interface**

(Tohoku Univ. \*, Kyoto Univ. ESICB\*\*)

○Lingjian Wang\*, Nobuaki Kikkawa\*, Akihiro Morita\*,\*\*

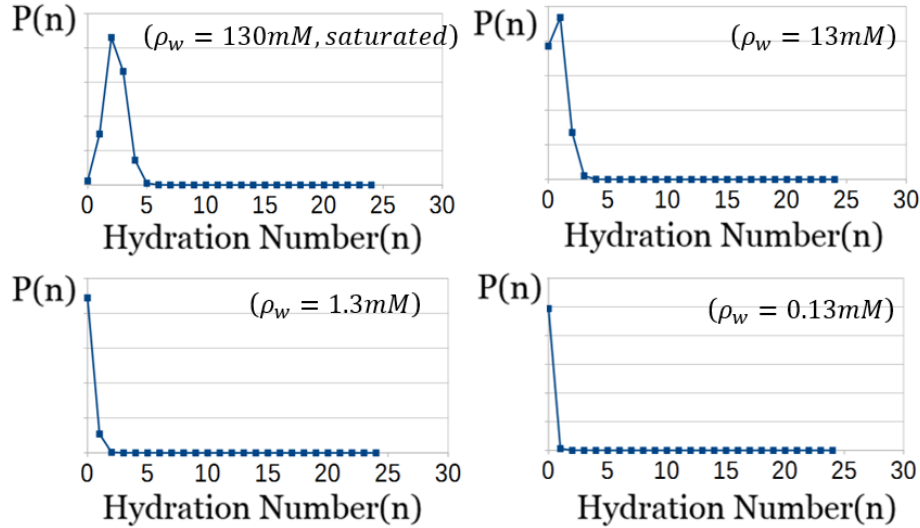
Ion transfer process through liquid-liquid interface is of great importance for many electroanalytical applications such as sensors, batteries and filtrations. Molecular dynamics (MD) simulation is quite powerful to investigate the microscopic transfer mechanism. It revealed a transient interfacial structure caused by the ion “dragging” some of the solvent molecules, typically water, which is called “water finger”.<sup>1</sup> We found that the formation and break of the water finger accompany a free energy barrier, which affects the efficiency of the transfer process.<sup>2</sup>

A successful transfer of ion from water to oil phase requires the break of the water finger at a certain point. After the break, usually a hydrated ion cluster is formed near the interface. One of the important issues is the role of hydration on the ion transfer. Recent experiment using micropipette apparatus revealed that the efficiency of ion transfer through water-oil interface is sensitive to the trace amount of water concentration in the oil phase.<sup>2</sup> Since the bulk concentration of water governs the hydration state of the transferred ions, it is important to understand the effect of hydration state on the interfacial transfer mechanism.

For the purpose, the distribution of hydrated ion clusters in terms of different hydration number and location is investigated by free energy calculations. If we treat the clusters dispersed in bulk oil as individual  $\mu VT$  ensembles, the distribution of cluster with hydration number  $N$  can be calculated from grand canonical distribution as

$$P(N) \propto \frac{e^{-\beta(G^*(N)-N\mu_w)}}{N!\Lambda_N^3}. \quad (1)$$

Here,  $\Lambda_N$  is the thermal de Broglie wavelength of the cluster,  $\mu_w$  is the chemical potential of water in the bulk oil that can be calculated from the concentration of water  $\rho_w$ . The distribution in bulk oil for water density  $\rho_w = 130mM, 13mM, 1.3mM$  and  $0.13mM$  is shown below (Figure 1).



**Figure 1.** Distribution of hydration number around  $Cl^-$  in liquid dichloromethane including water concentration  $\rho_w$

Our result shows that the distribution of hydrated ion clusters near the interface is largely different from the distribution in the bulk oil. The much higher average hydration number near the interface<sup>3</sup> suggests that evaporation also plays an important role in the transfer process. The kinetics of evaporation can be affected by the relative density of water dissolved in the bulk oil. This in turn explains previous experimental observation of facilitated ion transfer process by staining oil with water.

## References

1. Benjamin, L. Mechanism and Dynamics of Ion Transfer Across a Liquid-Liquid Interface. *Science* **261**, 1558–1560 (1993).
2. Sun, P., Laforge, F. O. & Mirkin, M. V. Role of Trace Amounts of Water in Transfers of Hydrophilic and Hydrophobic Ions to Low-Polarity Organic Solvents. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12410–12411 (2007).
3. Kikkawa, N., Wang, L. & Morita, A. Microscopic Barrier Mechanism of Ion Transport through Liquid-Liquid Interface. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 8022–8025 (2015).

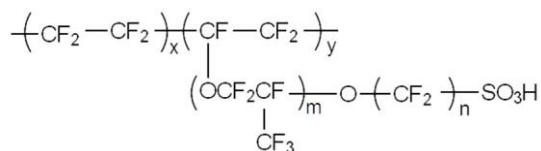
### 3D04

## Molecular dynamics study on the morphology of hydrated perfluorosulfonic acid membranes

(Nagoya Univ.) ○An-Tsung Kuo, Wataru Shinoda, Susumu Okazaki

#### [Introduction]

The perfluorosulfonic acid (PFSA) ionomers composed of a hydrophobic polytetrafluoroethylene backbone with pendant side chains terminated by a sulfonic acid (Fig. 1) are widely used as proton exchange membranes. Since the phase-segregated morphology of the hydrated



PFSA membrane is supposed to directly influence the proton conductance, many morphological models, such as cluster-network model, fibrillar structure model, parallel cylinder model, and film-like model, have been proposed to describe the water swelling behavior and proton transport mechanism through the experimental studies. However, the ongoing structural debate has not been completely resolved yet.

To provide the details of the membrane structure and function, a number of computer simulations of model PFSA systems have been studied. However, less atomistic simulation studies focused on the morphology of the membranes. We here conducted a series of molecular dynamics simulations of the hydrated PFSA membrane to probe the phase-segregated morphology of the membrane. The quantitative characteristics of the geometry, such as Euler characteristic and surface-to-volume ratio, were calculated to evaluate the morphological change at different water contents ( $\lambda$ ; the number of water molecules per sulfonic group).

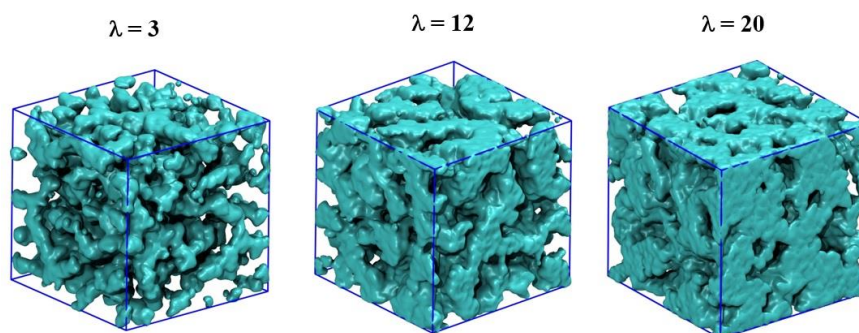
#### [Simulation method]

We examined two different equivalent weight (EW = 844 and 1144 g/equiv) PFSA ionomers consisting of 10 monomers. The monomers are composed of 10 (EW 844) and 16 (EW 1166)  $\text{CF}_2$  groups in the main chain with  $m = 1$ ,  $n = 2$  (See Fig. 1). Sulfonic groups in the pendant side chains are assumed to be fully ionized to  $\text{H}^+$  and  $\text{SO}_3^-$  at all hydration levels and all protons exist in water as hydronium ions ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Simulation systems consisted of 200 polymer chains, 2000 hydronium ions, and water molecules. Six different water contents ( $\lambda = 3, 6, 9, 12, 15,$  and  $20$ ) were considered. The modified DREIDING force field by Mabuchi and Tokumasu [1] for PFSA together with the F3C water model and classical hydronium model were adopted. All-atom MD simulations were carried out by using the Gromacs package version 5.04. Each system has been thermalized by the annealing procedure proposed

by Mabuchi and Tokumasu [1]. After the annealing process, a production MD run was conducted in the NPT ensemble at  $T = 300$  K and  $P = 1$  bar for 300 ns.

#### [Results and Discussion]

The snapshot of the water region in the PFSA membrane (Fig. 2) showed that the water molecules and sulfonic groups of polymer tend to form the random water channels in the membrane at  $\lambda = 3$ . The water region gradually grows up and forms a large water cluster with increasing water content. We calculated the Euler characteristic and surface-to-volume ratio and found that a connected network structure of the aqueous domain is formed at  $\lambda = 3$  and gradually turned into a layered structure to separate the hydrophobic region with increasing water content to  $\lambda = 9$ . Through the analysis of structure factor, we found that the cluster spacing in sulfonic groups is smaller than that in water molecules at the high water content. This provides an evidence for the layered structure of the aqueous domain. The morphological behavior observed in this study is similar to the film-like model [2]. However, the irregular continuum water cluster was observed in the snapshot of the membrane, reflecting that the water cluster forms a tortuous layered structure instead of a film-like structure. Thus, we concluded that the morphology change of the hydrated PFSA membrane with increasing water content is from a channel-network structure at  $\lambda = 3$  to a tortuous layered structure at  $\lambda = 9$ . The tortuous water layer then increases its thickness with further increasing water content. Furthermore, a comparison between the EW 844 and EW 1144 PFSA membranes showed that water molecules in the higher EW PFSA membranes prefer to form a local aggregated water cluster. This demonstrated the strongly aggregated behavior of the aqueous domain in the higher EW PFSA membranes.



**Figure 2.** Isosurface representations of water regions including sulfonic group in the EW 844 PFSA membranes.

#### [Acknowledgement]

This research was supported by Impulsing Paradigm Change through Disruptive Technologies (ImpACT) Program.

#### [References]

- [1] T. Mabuchi and T. Tokumasu, *J. Chem. Phys.*, **141**, 104904 (2014).
- [2] K.-D. Kreuer and G. Portale, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 5390 (2013).

3D05

接着界面における水分子の役割に関する理論的研究  
(九大先導研) ○村田裕幸、瀬本貴之、田中宏昌、吉澤一成

Theoretical study on roles of surface water on adhesion interface

(IMCE) ○H. Murata, T. Semoto, H. Tanaka, K. Yoshizawa

## 1. 緒言

接着は様々な工業分野で利用されており、重要な技術のひとつとなっている。そのため、接着界面に関する様々な研究が行われているが接着がどのような界面相互作用によって引き起こされているのかという問題に関しては未だ不明確な点が多い<sup>1)</sup>。接着界面の相互作用としては機械的結合、静電氣的結合、分子拡散、化学結合、分子間力、水素結合等が提案されている<sup>2)</sup>。これまでの研究で工業的に重要な金属の一つであるアルミニウムとその接着剤として最もよく用いられるエポキシ樹脂との接着のメカニズムに関する理論的な解析を行い、水素結合が金属表面の接着において重要な役割を果たすことが明らかとなった<sup>3)</sup>。本研究では、より現実的な接着界面モデルとしてより大規模なモデルを作成し接着に関する理論的な解析を行った。アルミニウムは常温常圧の空气中で容易に酸化され表面に $\gamma$ -アルミナ相を形成する。その後空气中の水分子を吸着することで、表面にヒドロキシル基を形成し、更に水分子を吸着することで表面に水分子層を形成する<sup>3,4)</sup>。水分子は接着界面において水素結合に影響を与えると考えられている。エポキシ樹脂は分子構造内にエーテル基やヒドロキシル基を多く持っており、アルミナ表面のヒドロキシル基や水分子と水素結合を形成すると考えられる。そのため、この系の接着において水分子層は重要な役割を果たすと考えられる。本研究ではより現実的なモデルで接着における水分子の役割を調査することを目的とし、量子化学計算を用いて水分子層を含むアルミナ/エポキシ樹脂界面の接着相互作用を解析した。

## 2. 計算方法

アルミニウム表面のモデルとして、ヒドロキシル基で被覆された $\gamma$ -アルミナ(001)面を作成した。Amorphous Cellを用い、厚さ3, 6, 9 Åの水分子層を作成した。エポキシ樹脂についても同様に密度1.1 g/cm<sup>3</sup>、厚さ12 Åのモデルを作成した。アルミナ表面、水分子層、エポキシ樹脂の順に重ね接着界面モデルを作成した(図1)。この際、水分子層がないモデルと水分子層が3, 6, 9 Åとなるモデルを作成した。これらの接着界面モデルについて量子シミュレーションソフトウェアのDFTB+を用いて構造最適化を行った。DFTB+のSlater-Koster libraryにはmatsciを用いた。最適化構造からアルミナ表面に対して垂直方向に接着剤分子を引き離していきながら、水分子の構造最適化を行い、接着剤分子の変位に対する全エネルギーをプロットし

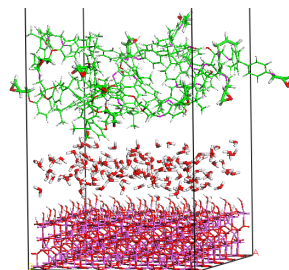


図1. 接着界面モデル.

た。得られたプロットをモースポテンシャルに近似し、変位について微分することで接着力を求めた。単位面積あたりの接着力を接着応力とし、接着強度の評価を行った。

### 3. 結果および考察

DFTB+による最適化構造（図2）から、アルミナ/エポキシ樹脂界面で水分子を介して水素結合が多数形成されていることが確認される。このことからアルミナ/エポキシ樹脂間の接着において水素結合が重要な役割を持っていると考えられる。最適化構造において、水分子層がないモデルではエポキシ樹脂/アルミナ界面の結合エネルギーを、水分子層が3, 6, 9 Åのモデル

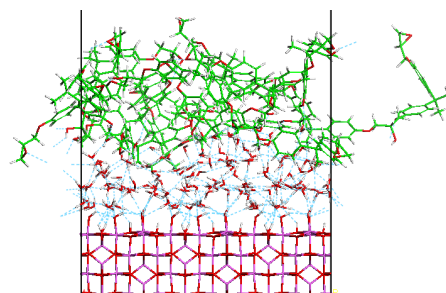


図2. 最適化構造（水分子層6 Å）。

では水/エポキシ樹脂界面と水/アルミナ界面の結合エネルギーを求めた。水分子層がないモデルの樹脂/アルミナ界面の結合エネルギーは319.8 kcal/molであった。また、水分子層が3, 6, 9 Åのモデルで、水/エポキシ樹脂界面での結合エネルギーはそれぞれ288.6 kcal/mol, 257.5 kcal/mol, 255.4 kcal/molであり、水/アルミナ界面での結合エネルギーはそれぞれ355.3 kcal/mol, 347.1 kcal/mol, 349.7 kcal/molであった。水分子はエポキシ樹脂と

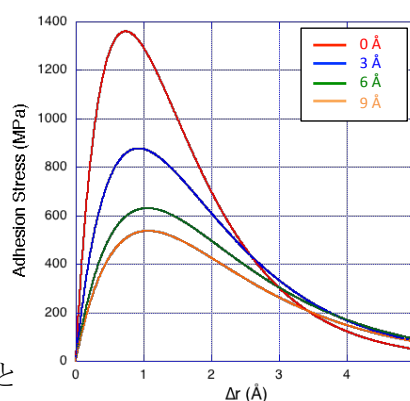


図3. 接着応力-変位曲線。

の相互作用がアルミナとの相互作用より弱いため、接着の破断はエポキシ樹脂側で起こり、水分子層が厚くなるほど相互作用が小さくなっていることが考えられる。また、接着剤分子を引き離していくと、水分子層が分裂しアルミナ表面に多く吸着している様子が確認された。さらに、各モデルに関して接着応力-変位曲線を求めた（図3）。接着応力のピーク位置は水分子層がないモデル、水分子層が3 Å, 6 Å, 9 Åのモデルでそれぞれ0.74, 0.93, 1.06, 1.07 Åであり、最大接着応力はそれぞれ $1.4 \times 10^3$ ,  $8.8 \times 10^2$ ,  $6.4 \times 10^2$ ,  $5.4 \times 10^2$  MPaであり、アルミナ表面の水分子が多くなると接着応力が小さくなることが明らかになった。この結果は接着の相互作用エネルギーと一致している。これらの結果から、接着界面における水分子が接着力を著しく低下させており、接着力の一般的な観察結果と一致している。

- 1) 大迫文裕, 吉澤一成, 高分子論文集 **68**, 72 (2011).
- 2) A. J. Kinloch, J. Mater, *Sci.* **15**, 1 (1980).
- 3) T. Semoto, Y. Tsuji, K. Yoshizawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **85**, 672 (2012).
- 4) T. Semoto, Y. Tsuji, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C* **115**, 11701 (2011).



## 印加電圧を用いた電子注入と電界効果で誘起される ヘテロ界面系の電子状態変化

(分子科学研究所) ○飯田 健二、野田 真史、信定 克幸

### Electronic Structure Change of Hetero-Interface System Induced by Electron Injection and Electric-Field Effect with Applied Bias

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

**[緒言]** ヘテロ界面系への電圧印加はトランジスターやダイオード等の多くの電子デバイスで利用される事から、これまで広く研究が進められてきた。近年ではグラフェンや遷移金属カルコゲナイド等の二次元層状物質の開発が進むにつれ、それらを組み合わせたナノ界面系のデバイスへの応用が進められている[1]。しかし応用工学的な研究の急激な広がり比べ、そのメカニズムについての基礎的理解は余り進んでいない。

電圧印加による電子状態変化は、フェルミレベルシフト及び電極電場の二つの寄与によるとみなす事が出来る。例えば、フェルミレベルシフトが酸化還元反応の起因であり、電極電場により二層グラフェンのバンドギャップが制御できる事が知られている。これら個々の寄与に着目した理解は徐々に進められてきたが、ヘテロ界面系では両者が何れも大きく寄与する。従って、新奇デバイスの開発の為に、両者の複合的な作用の機構を解明する事が求められるが、その複雑さから理論的解明はこれまで殆ど進んでこなかった。

そこで本研究では、電圧印加によるフェルミレベルシフト及び電極電場の何れも露わに考慮する事が出来る理論的手法を開発し、これを我々のグループで開発が進められている第一原理計算プログラムGCEED[2]へ実装した。この開発した手法を用いて、グラフェンを用いたヘテロ界面系の電圧印加による電子状態変化の機構解明を行った。

**[方法]** 対象とするヘテロ界面系を図1に示す。導体1, 2及び誘電体A, Bは古典的なマクロモデルとして扱い、印加電圧下での注目領域の電子状態を開放系に対する量子力学に立脚した方程式である有限温度密度汎関数理論(FT-DFT)[3]で記述する。この電極電圧を露わに考慮したFT-DFT方程式は以下の様に与えられる。

$$[H_{iso} + V_{ele}] |\varphi_{i,k}(\mathbf{r})\rangle = \varepsilon_{i,k} |\varphi_{i,k}(\mathbf{r})\rangle \quad (1)$$

ここで $H_{iso}$ は孤立系のハミルトニアン、 $V_{ele}$ が電極電圧による外場である。各状態 $(i, k)$ の占有数 $n_{i,k}$ は以下のフェルミ-ディラック分布で与えられる。

$$n_{i,k} = \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_{i,k} - \mu}{k_B T}\right) \right\}^{-1} \quad (2)$$

ここで $k_B$ はボルツマン定数、 $T$ は温度、 $\varepsilon_{i,k}$ は各状態の固有エネルギーであり、 $\mu$ は電位 $v$ 及び参照電極電位 $v_0$ と次式で関係づけられる。

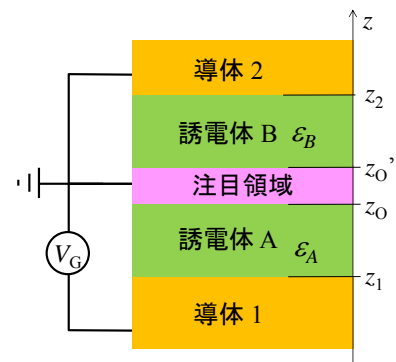


図 1. 対象とする系。

$$v = -\frac{\mu}{e} - v_0 \quad (3)$$

次に、導体が完全導体である事及び印加電圧が $V_G$ に固定されているという条件から、導体1, 2の表面電荷密度 $Q_1, Q_2$ 及び注目系の表面電荷密度 $Q_0$ と分極密度 $M_0$ についての以下の式が得られる。

$$V_{ele}(z) = 2\pi \frac{(Q_2 + Q_0 - Q_1)}{\epsilon_A} (z_0 - z_1) + 2\pi(Q_2 - Q_1)(z_0 - z_0') + \pi Q_0(z_0 - z_0') + 4\pi M_0 \quad (4)$$

$$V_G = 2\pi \frac{(Q_2 - Q_0 - Q_1)}{\epsilon_B} (z_0' - z_2) + 2\pi \frac{(Q_2 + Q_0 - Q_1)}{\epsilon_A} (z_1 - z_0) + 2\pi(Q_2 - Q_1)(z_0 - z_0') - 4\pi M_0 \quad (5)$$

$$Q_1 + Q_0 + Q_3 = 0 \quad (6)$$

$Q_0, M_0$ はFT-DFT方程式から得られるので、式(4), (5), (6)より $V_{ele}$ を求める事が出来る。本手法では、FT-DFT方程式と式(4), (5), (6)を自己無撞着となるまで繰り返し計算する事で印加電圧 $V_G$ 下での電子状態を算出する。

**[結果と考察]** 図2はシリカ-グラフェン-窒化ホウ素からなるヘテロ界面系の電子状態の電圧依存性である。グラフェンと窒化ホウ素一層を露わに扱い、残りは誘電体としている。電圧はシリカを挟んだ電極-グラフェン間に印加している為、シリカの膜厚が電極電場の強さや帯電量に大きく寄与し、ここではこの膜厚は300 nmとしている。青で示したグラフェンのディラック点のエネルギー( $E_D$ )に対するフェルミレベル( $E_F$ )の相対位置は電圧印加に伴い上昇している一方、赤で示した $E_F$ に対するコンダクションバンドのエネルギー( $E_C$ )は下降している。そして両者の変化は絶対値では何れも0.21 eVとなっている。この様なグラフェンを用いたヘテロ界面系の電子状態変化は、電界効果トランジスタへの応用が期待される事から実験的にも研究されており、本結果と定性的に一致する振る舞いをする事が報告されている[1]。

図3は電圧印加による電子状態変化の模式図である。窒化ホウ素が絶縁体である一方でグラフェンが半金属的な電子物性を持つ為に、グラフェンのディラックコーンの占有度で $E_F - E_D$ は主に決定され、この電圧印加による変化はディラック点近傍の状態密度が小さい事に由来する。一方、 $E_C$ は主に窒化ホウ素由来であるので、 $E_C - E_F$ の $V_{ele}$ による変化はグラフェンと窒化ホウ素間の距離にも依存する。ここでは、この距離が電極-グラフェン間の距離に対して十分小さい為に、 $E_C - E_F$ は $E_F - E_D$ と同程度となる。当日は誘電体膜の膜厚に対する依存性についても報告する予定である。

**[文献]** [1] L. Britnell et al., *Science*, **335**, 947 (2012); H. Yang, et al., *Science*, **336**, 1140 (2012); S. Parui, et al., *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 2972 (2015). [2] M. Noda, et al., *J. Comput. Chem.* **265**, 145 (2014). [3] N. D. Mermin, *Phys. Rev.*, **137**, A1441 (1965).

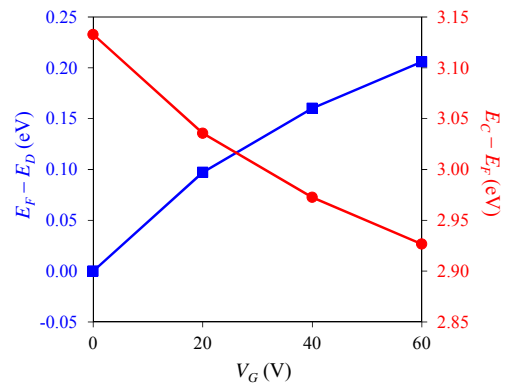


図2. フェルミレベル( $E_F$ )に対するディラック点( $E_D$ : ■)とコンダクションバンド( $E_C$ : ●)の相対エネルギー。

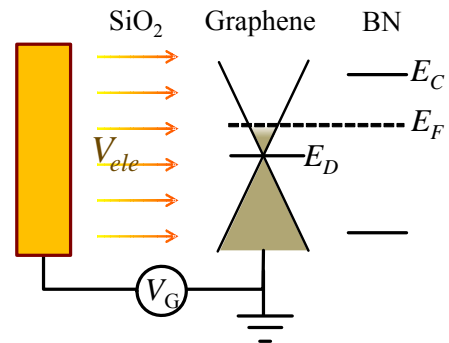


図3. 電圧印加による電子状態変化の模式図。



3D07

P3HT/PCBM 界面における hot process 電荷分離に関する計算化学的考察

(東京大学大学院工学系研究科<sup>1</sup>, CREST, JST<sup>2</sup>)

○藤井幹也<sup>1,2</sup>, 幸田 奨平<sup>1,2</sup>, 川嶋 英佑<sup>1,2</sup>, 山下 晃一<sup>1,2</sup>

Computational study of hot dissociation of electron and hole pairs in

P3HT/PCBM organic photovoltaics

(Graduate School of Engineering, The University of Tokyo<sup>1</sup>, CREST, JST<sup>2</sup>)

○Mikiya Fujii<sup>1,2</sup>, Shohei Koda<sup>1,2</sup>, Eisuke Kawashima<sup>1,2</sup>, Koichi Yamashita<sup>1,2</sup>

## 【序】

有機薄膜太陽電池は次世代のエネルギー材料として注目されているものの、未だ 11%程度と高くなく[1]、今後の高効率化が望まれている。高効率化のためには有機薄膜太陽電池の動作原理の深い理解が必要とされるが、現在に至っても動作原理の十分な理解は得られていない。歴史的には、電荷分離についてはマーカス理論やブラウン・オンサーガー理論といった界面の電荷移動状態で緩和した後に熱ゆらぎによって電荷分離が起きるという考えが主流であった。これは一度電荷移動状態に熱緩和することから Cool プロセスと呼ばれている。しかし、この理論では、一般に電子と正孔の結合エネルギーは 0.5eV と言われており、これを熱揺動 26meV で乗り越えることがいかに可能なのか不明である。さらには、最近の過渡吸収分光によれば、電荷分離は数百フェムト秒程度の高速な電荷分離をしている。このような高速で電荷移動状態に熱緩和しない解離過程はホット・プロセスと呼ばれている。Cool プロセスと Hot プロセスはその有意さをめぐって論争状態にあり、Cool プロセスを指示する報告もあるが、Hot プロセスを支持するものもあり、未だ決着がついていない。Hot プロセスのように電子と正孔のダイナミクスを考察する一方で、電子と正孔が解離する際にエントロピーが駆動力になっているとも言われている[2,3,4]。これは電子と正孔が統計的ランダムな運動をすることが背景にあるが、Hot プロセスと呼ばれるダイナミックな運動とは相異なる運動形態である。以上、概観したように有機薄膜太陽電池の創電メカニズムは未だに十分な解明がされていない。

## 【研究方法】

我々は Cool vs Hot そしてダイナミクス vs スタティスティカルといった相反する論争の最終的な解決を目指して、統計力学粗視化モデル、分子動力学計算、電子状態計算を用いることで電荷分離機構の詳細を複数の時空スケールで解析した。特にドナーとアクセプター分子からなる現実的な界面の atomistic モデルにおける電子励起状態を大規模並列計算によって行い電子と正孔の解離経路を量子化学計算で直接解析した。

## 【結果】

動力学と統計的力学を切り分けるスケールを知るためにデバイススケールの解析から始めた。そのために、電子と正孔が運動する場である BHJ における相分離構造(モルフロジー)を 150nm 立方の空間スケールでモデル化した。このモルフロジーはレピュテーションと呼ばれる手法によって生成した(図 1(a))。この作成したモルフロジー上でエントロピーを含む自由エネルギーを電子と正孔間距離に対して計算した。図 1(b)には電子正孔間距離に対してクーロン相互作用、エントロピー、自由エネルギーがプロットしてある。この図 1(b)から電子と正孔を無限遠に離す

には、クーロン相互作用は非常に大きく、電子正孔間距離に対して単調増加している。その一方で、自由エネルギーを見ると、6nm で自由エネルギーが最大となりそれ以上に電子と正孔が解離するのは自由エネルギーを下げる統計的に可能な解離運動が生じることがわかる。この自由エネルギーが電子正孔間距離の増大にともない自由エネルギーが減少するのは、エントロピーが増大しているためだとわかる。つまり、6nm より電子と正孔が離れる際にはエン

トロピー駆動で解離が生じる。例えば、励起直後の運動によって電子正孔間距離が 3 nm まで到達できれば、自由エネルギー障壁は 25 meV (クーロン相互作用は 130 meV) であり、4nm (クーロン相互作用は 97 meV) まで到達できれば、障壁は 7 meV となりその後は十分に熱ゆらぎ(26 meV) による統計的な解離が可能となる。そのため、以降では電子と正孔が 4 nm まで解離する運動を解析することとした。

図 2 には界面の atomistic モデルにおける電子状態計算の結果にもとづき溶質と溶媒の再配向を考慮した結果を示した。cool process は最低電荷移動エネルギー状態(51th 励起状態)で一度熱平衡状態に達すると考えられるが、その熱平衡状態から 4.0 nm まで電子と正孔が解離するには 0.5 eV 以上のエネルギーが必要であり熱ゆらぎによって解離するという cool process は起きないであろうことがわかる。それでは、最低電荷移動エネルギー状態(51th 励起状態)を経由しない解離がどのようなものか考えると、例えば 600nm(2.07eV)のエネルギー帯で光吸収したのち、生成したキャリアが失活することなく、電子と正孔が解離する経路である。その途中では、電子や正孔が 2 つ以上の有機分子に非局在化した状態(266th, 268th, 282th)を経由する。この後者が hot process と呼ばれる解離経路であろうと考えられる。つまり、電子と正孔が界面で解離するにあたって、両者の距離が閾値に達するまでは、Hot プロセスと呼ばれる高電子励起状態間の遷移による数百フェムト秒以内の解離運動が生じて、閾値以上に解離する時にはエントロピー駆動によって解離が進行する、というメカニズムを提唱する。

### 【参考文献】

- [1] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 47). Progress in Photovoltaics: Research and Applications 24, 3 (2016), [2] B. A. Gregg, The Journal of Physical Chemistry Letters, 2, 3013 (2011), [3] P. Giazitzidis, P. Argyrakis, J. Bisquert, and V. S. Vikhrenko, Organic Electronics 15, 1043 (2014), [4] N. R. Monahan, K. W. Williams, B. Kumar, C. Nuckolls, and X.-Y. Zhu, Phys. Rev. Lett. 114, 247003 (2015)

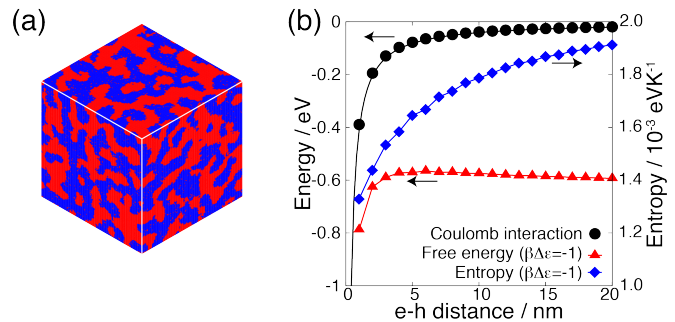


図 1 (a) ドナーアクセプターの相分離構造. (b) 相分離構造における電子・正孔のクーロン相互作用, エントロピー, 自由エネルギー

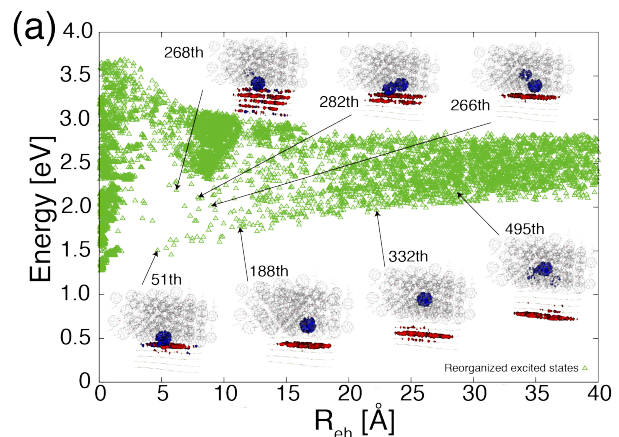


図 2 電子・正孔分離に対する電子状態計算

## 3D08

### Cu/CeO<sub>2</sub> 触媒表面のギャップ状態の消失と酸化反応過程における 第一原理計算からの考察

(分子科学研究所<sup>1</sup>、京都大学触媒・電池元素戦略拠点ユニット<sup>2</sup>、ストラスブール大学<sup>3</sup>)

○小泉健一<sup>1,2</sup>、信定克幸<sup>1,2</sup>、Mauro Boero<sup>3</sup>

#### Absence of gap state and enhancement of reactivity of oxygen atoms on the Cu/CeO<sub>2</sub> surface: A first-principles study

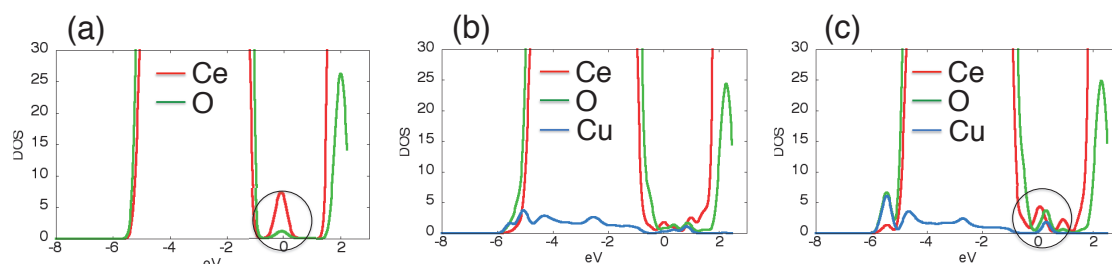
(IMS<sup>1</sup>, ESICB<sup>2</sup>, IPCMS<sup>3</sup>) ○Kenichi Koizumi<sup>1,2</sup>, Katsuyuki Nobusada<sup>1,2</sup>, Mauro Boero<sup>3</sup>

**[序]** 三元触媒は化石燃料の燃焼に伴う有害な排気ガスである CO、NO 等を有効に変換し無害な CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 等に変換する。しかし、高価かつ希少なプラチナ、パラジウム、ロジウムが主成分であり、資源の有効な活用という点では、この一部を汎用元素で置き換えることが重要な課題となっている。CeO<sub>2</sub> は表面の酸素原子が酸化反応を起こし欠陥を生成した後、大気中の酸素分子に補修され酸化反応を繰り返し起こすことが可能である (Mars-van Krevelen 反応機構[1])。銅元素がドーピングされた Cu/CeO<sub>2</sub> はこの CeO<sub>2</sub> の性質を活性化し CO、NO 等を有効に酸化できるため新たな環境浄化用触媒としての応用をめざして研究が進められてきている[2,3]。この系は実験的にキャラクタリゼーションされた後、多くの理論計算が報告されてきているが、なぜ銅のドーピングが触媒活性を強めるのかという基本原理についてはまだ明らかとなっていない。今回は静的な第一原理計算から Cu/CeO<sub>2</sub> の電子状態を明らかにし、動的な第一原理シミュレーションを用いて反応過程を見ることで、Cu/CeO<sub>2</sub> の特異な電子状態と反応性の相関を明らかにした。

**[計算の詳細]** 周期境界条件下において約 440 原子を含む 9 層、7×7 の CeO<sub>2</sub> のスラブモデルを用い、銅をドーピングして一つの酸素原子を表面から取り除いたモデルで計算を行った。このユニットセルのサイズは系が金属的であっても  $\Gamma$  点サンプリングでの状態密度の精度を保證する大きさになっている[4]。セリウムの 4f 軌道は強く局在しているため、密度汎関数法の一電子近似による誤差や自己相互作用に起因する誤差を抑制するため on-site クーロン反発を経験的に導入する強相関系に適した DFT+*U*法[5]を用いて静的な計算を行った。パラメータ *U* は Wang 等の報告に基づいて *U*=7.0eV を用いた[6]。動的なシミュレーションにおいては計算時間の都合から小さい 9 層、4×4 の CeO<sub>2</sub> のモデルを用いて計算を行った。Car-Parrinello 型の分子動力学法を用い、Nosé-Hoover chain 温度コントロール法によって温度を導入して NVT アンサンブルの下でシミュレーションを行った。

**[計算結果]** 構造最適化計算によってドーピングされた Cu 原子は周辺酸素と平面型の配位

構造をとり、表面から第三層付近まで潜り込むことが明らかとなった。酸素欠陥の存在する  $\text{CeO}_2$  表面では、欠陥由来の余剰電子が Ce の 4f 軌道に捕らえられてバンドギャップ中にギャップ状態を作ることが実験、理論計算ともに報告されている[7,8]。今回表面上の Ce を Cu に置換すると、酸素欠陥が Cu に近接している場合、このギャップ状態が消失することが明らかとなった。各原子軌道に射影した状態密度の解析からこれは余剰電子が一つホールを持つ Cu の 3d 軌道に捕らえられるためであること及び Cu 置換により価電子が一つ減るためであることが明らかとなった。Cu の 3d 軌道はすでに周辺の酸素原子の 2p 軌道と混合しているため HOMO (Highest occupied molecular orbital) は Cu および周辺酸素に局在することが明らかとなった。Cu の 3d 軌道は全て占有され一価のイオンになることが明らかとなり、この結果は実験結果との良い一致を見せている[9]。表面上の酸素原子に局在した HOMO は、この原子の活性を上げていることが推測できる。動的なシミュレーションにより NO がこの HOMO が局在した酸素原子を自発的に攻撃し Mars-van Krevelen 反応機構によって  $\text{NO}_2$  に酸化されることが明らかとなった。さらに詳細は当日発表する[10]。



図：DFT+U 計算による PDOS。(a)酸素欠陥のある  $\text{CeO}_2$  表面。(b) 酸素欠陥のある  $\text{Cu/CeO}_2$  表面。欠陥は Cu の第一近接。(c) 酸素欠陥のある  $\text{Cu/CeO}_2$  表面。欠陥は Cu の第三近接。黒丸はギャップ状態を示している。

- [1] P. Mars and D. W. Krevelen *Chem. Eng. Sci.* 1954, **3**, 41-59
- [2] P. Bera *et al. Chem. Mater.* 2002, **14**, 3591-3601
- [3] H. Yoshida *et al. ACS Catal.* 2015, **5**, 6738-6747
- [4] G. Santarossa *et al. J. Phys. Chem.* 2005, **309**, 234703
- [5] S. L. Dudarev *et al. Phys. Rev. B* 1998, **57**, 1505-1509
- [6] Y.-G. Wang *et al. J. Phys. Chem. C* 2013, **117**, 23082-23089
- [7] F. Esch *et al. Science* 2005, **309**, 752-755
- [8] J.-F. Jerratsch *et al. Phys. Rev. Lett.* 2011, **106**, 246801
- [9] W. Liu *et al. J. Catal.* 1995, **153**, 317-332
- [10] K. Koizumi *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, **18**, 20708-20712

## 衝撃波誘起の鉄表面における高速なアンモニア生成

(神戸大院シス情<sup>\*</sup>, 熊大院自然<sup>\*\*</sup>, 南カリフォルニア大<sup>\*\*\*</sup>) ○島村 孝平<sup>\*</sup>, 下條 冬樹<sup>\*\*</sup>,  
Aiichiro Nakano<sup>\*\*\*</sup>, 田中 成典<sup>\*</sup>

### Shock-Wave-Induced Rapid Ammonia Production on Iron Surfaces

(Kobe Univ.<sup>\*</sup>, Kumamoto Univ.<sup>\*\*</sup>, Univ. of Southern California<sup>\*\*\*</sup>) ○Kohei Shimamura<sup>\*</sup>,  
Fuyuki Shimojo<sup>\*\*</sup>, Aiichiro Nakano<sup>\*\*\*</sup>, and Shigenori Tanaka<sup>\*</sup>

**【序】** アンモニアは「ストレッカー反応」のようなアミノ酸の非生物的合成の窒素源となることから、生命の誕生に必須である。このため、原初地球におけるアンモニア生成機構に関し、これまでに多くの実験・理論の両側面からの調査が成されてきた。例えば、代表的なものに深海熱水噴出孔付近における硫化鉄を還元剤とした窒素からのアンモニア生成がある [1]。このような中、物質材料研究機構の中沢らの実験グループが「隕石の海面衝突が引き金となったアンモニアの合成」仮説[2]を提案している。この説では、原初大気中の窒素と原初海の水がそして隕石中に含まれる鉄による還元作用と、衝突に伴って発生する「衝撃波」による高温・高圧によってアンモニアが生成すると述べている。実際に模擬衝突実験により確認されたアンモニア量から原初地球での生成量が概算でき、それは前述の深海熱水噴出孔周囲で起きうる生成量に比するものとなっている [3]。よって当仮説が提案する生成モデルは、他のモデルと比べても遜色の無く妥当に見える。しかしながら、現在のところ以下の問題を抱えている。(1)環境条件が酷似していることからハーバー・ボッシュ反応による生成が仮定されているが、実際に起きている反応過程は明らかになっていない。故に衝突直後なのか、それともその後の冷却過程で生成されているのか定かではない。(2)実験的制約のため模擬実験における衝突速度が実際の隕石の衝突速度に比べて格段に小さい。これらの問題を解決すべく、我々は原子論的な観点から反応過程を調査するために第一原理分子動力学法(*Ab Initio* Molecular Dynamics, AIMD)法に基づく計算機シミュレーションを行っている。今回は、行われた実験[2]の圧力・温度付近で衝突直後の数 ps の短い時間に起こる生成過程に注目して解析を行った。

**【計算の詳細】** まず、模擬実験[2]で使われたサンプルと同組成比で作成した計算モデルについて述べる(図1)。モデルは36原子から成る鉄スラブの周囲に16窒素分子と38水分子を配置した後、構造最適化を行って作成した。水分子は液体の密度で配置し、それから16個の水分子を窒素分子と置き換えている。X, Y, Z方向には周期境界条件を適用しており、鉄スラブはYZ面に平行に2つの表面を持つ。このモデルは、大気中の窒素が隕石(鉄スラブ)に巻き込まれて海面に衝突した瞬間の状況を想定している。

この計算モデルを初期原子配置としたが、この200個程度の原子数では隕石衝突時に発生する衝撃波に伴う物理現象を通常のAIMD法では再現できない。このため、AIMD法に「Multi-Scale Shock

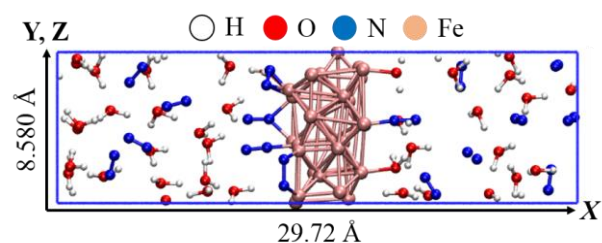


図1 初期原子配置 中央が鉄スラブ。

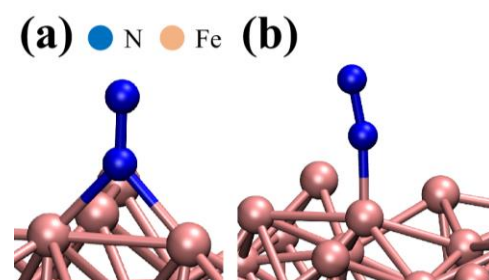


Technique (MSST) 法[4]を組み合わせて用いた (MSST-AIMD 法と以降呼ぶ)。MSST 法は MD 法の 1 つに数えられ、衝撃波通過前後の物理量の間を結ぶ「ユゴニオの関係式」を原子の運動方程式 (もしくはラグランジアン) に直接組み込んでいる。これで衝撃波中を動く原子の運動を再現可能になる。初期温度・圧力を 300 K と 1 atm に設定し、5 と 4 km/s の衝撃波速度を与えた 2 つの MSST-AIMD シミュレーションを各々 4 ps 行った。2 つの衝撃波を与えたのは、実験の圧力・温度を再現するもの(4 km/s)と更にエネルギーの高いもの(5 km/s)を作るためである。

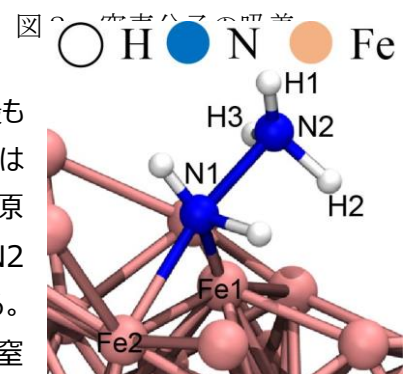
**【結果と考察】** 5 km/s の衝撃波シミュレーションにおいて、4 ps の間に 3 個のアンモニアの生成が確認された。だが一方、実験の圧力・温度を再現する 4 km/s のシミュレーションではこの時間内に生成されなかった。この結果は、より大きなエネルギーを持つ衝突では生成量が実験より上回る可能性を示唆する。

このアンモニア生成の重要な要素の 1 つに、鉄スラブ表面上に吸着した窒素分子の配置がある。図 2 の

(a)と(b)は、いずれもシミュレーション中に見られた窒素分子の鉄スラブへの結合の様子を示しており、アンモニアの生成に至ったのは鉄原子と結合していない上部の窒素原子である。直立した配置では鉄から距離がとれるのでその影響圏からの離脱も容易になる。また、高速な窒素原子の水素化も重要である。主に、鉄スラブ表面に結合した水分子の酸素原子が鉄原子と結合する代わりに水素原子を放出し、それが窒素原子と結合する。アンモニア態窒素(NH<sub>3</sub>-N)になるのに要



する時間は窒素が鉄スラブに吸着してから 0.4 ps 程度である。だが最も重要なのは、鉄原子の易動度である。観測された 3 つの生成反応ではいずれも生成直前に下部の窒素原子が鉄原子と結合することで窒素原子間が解離する。図 3 では N1 (下部) が Fe2 と結合した後 N1-N2 間が解離し、N2 (上部) と H1-H3 から成るアンモニアが生成する。



(詳細には、下部の窒素原子が鉄原子を含めて 4 配位になった際に窒素原子間が解離される。) 5 km/s の衝撃波シミュレーションでは、温度が 2,100 K に達し、純鉄の融点 1,810 K 以上になったため融解し鉄原子が動きやすくなった。このため、鉄原子が窒素原子と結合が容易になりアンモニア生成に結びついたと考えられる。(一方、4 km/s は 1,200 K と融点より低い。)

図 3 アンモニア生成直前の原子配置

上で述べたアンモニア生成機構は「会合機構 [5]」に該当とし、水素化が起こった後に窒素原子間の解離が起こる。このような機構は窒素固定細菌が行うニトロゲナーゼ酵素を触媒にしたアンモニア生成で見られ、ハーバー・ボッシュ法で見られる「解離機構 [5]」による生成とは異なるものである。解離機構では、会合機構とは逆に、窒素原子間の解離が起こった後に水素化が起こる。

### 【参考文献】

- [1] J. Brandes, *et al.*, *Nature*, **395**, 365 (1998).
- [2] H. Nakazawa, *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.* **235**, 356 (2005).
- [3] K. Shimamura, *et al.*, *Sci. Rep. Submitting*.
- [4] E. J. Reed, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 235503 (2003).
- [5] C. J. M. van der Ham, *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 5183 (2014).