

1P121

### 三重項-三重項消滅に基づく

## フォトン・アップコンバージョン機構に関する理論的研究

(筑波大・計算セ<sup>1</sup>, 産総研・無機機能<sup>2</sup>, 阪大院・基礎工<sup>3</sup>)

○佐藤竜馬<sup>1</sup>, 鎌田賢司<sup>2</sup>, 岸 亮平<sup>3</sup>, 北河康隆<sup>3</sup>, 中野雅由<sup>3</sup>, 重田育照<sup>1</sup>

### Theoretical Studies on Photon Up-conversion Mechanisms via Triplet-Triplet Annihilation in Solution

(Center for Computational Science, Tsukuba Univ<sup>1</sup>, Inorganic Functional Materials  
Research Institute, AIST<sup>2</sup>, Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ<sup>3</sup>.)

○Ryuma Sato<sup>1</sup>, Kenji Kamada<sup>2</sup>, Ryouhei Kishi<sup>3</sup>, Yasutaka Kitagawa<sup>3</sup>,  
Masayoshi Nakano<sup>3</sup>, Yasuteru Shigeta<sup>1</sup>

【序】 低エネルギーの光を高エネルギーの光へ変換する技術としてフォトン・アップコンバージョン (UC) 過程がある。近年、三重項-三重項消滅 (TTA) に基づくアップコンバージョン (TTA-UC) 過程に対しては、可視領域から近赤外領域の光を効率良く吸収し三重項状態へ変換する増感剤 (ドナー)、および、TTA を介して一重項励起 ( $S_1$ ) 状態からの強い蛍光を発する発光体 (アクセプター) の組み合わせが数多く見出され、太陽光レベルの弱い光を利用できるようになってきた。TTA-UC は、三重項励起 ( $T_1$ ) 状態にあるアクセプター同士が拡散・衝突することで TTA が生じ、 $T_1$  よりもエネルギー状態の高い  $S_1$  から発光する機構である<sup>1</sup>。TTA-UC は主に分子の拡散が容易な溶液系を中心に研究が進められてきた<sup>2</sup>。しかし、溶液系では溶存酸素による失活など実用化に向けて解決しなければならない問題がある。近年、この問題を解決するために新たな誘導体が提案され、それらを用いることで反応効率が向上するという実験結果が得られたが、溶存酸素による失活を防ぐという理由だけでは説明できない結果も得られている<sup>3</sup>。そこで本研究では溶液系における TTA-UC のメカニズムを分子動力学 (MD) シミュレーションと電子状態計算を用いて理論的に調べた。

【理論】 本研究では溶液系において研究が進められている白金オクタエチルポルフィリン (PtOEP) と 9,10-ジフェニルアントラセン (DPA) の組み合わせを中心

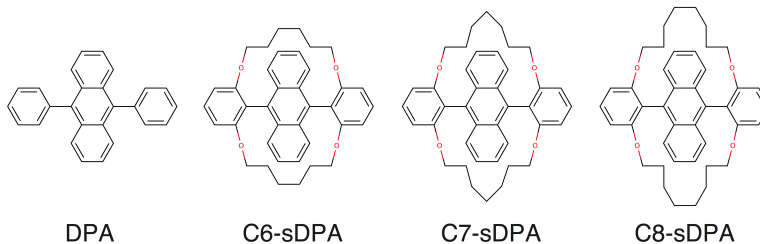


図 1. DPA および  $C_n$ -sDPA の構造

に研究を進めた。図 1 に示すように近年新たに提案された DPA の二つのフェニル基にエーテル結合を介して炭素鎖数  $n$  のアルキル基で架橋した  $C_n$ -sDPA についても解

析を進めた。TTA が生じるためにはエネルギー整合条件として、アクセプター分子の励起三重項状態のエネルギーの2倍が励起一重項状態のエネルギーよりも大きくなる  
ことが必須である ( $\Delta E > 2 \times E_{T1} - E_{S1}$ )。そこで、各分子に対して  
PCM-(TD-)CAM-B3LYP-D3/6-311+G(d,p)//PCM-B3LYP-D3/6-31G(d) レベルで  $\Delta E$  を調  
べた。次に各分子の溶液中での挙動を調べるために MD シミュレーションを実行し各  
分子の拡散係数を見積もった。さらに、TTA-UC の過程における TTET、TTA は電子  
交換機構によって生じるため、本研究では分子間の距離および分子配向を調整したモ  
デル構造に対して下記の式 (1) を用いて電子カップリング ( $T_{DA}$ ) を見積もった。

$$T_{DA} = C_D^i C_A^f (H_{DA} - E_{S_{DA}}) + C_D^i C_A^f \sum_{\mu\nu} D_{\mu}^{\dagger} G_{\mu\nu} A_{\nu} \quad (1)$$

$C_D^i, C_A^f$  は始状態、終状態の分子軌道係数、 $H_{DA}$  は系のフォック行列、 $E$  はトンネリ  
ングエネルギー、 $S_{DA}$  は重なり積分である。 $D_{\mu}^{\dagger}, A_{\nu}, G_{\mu\nu}$  はそれぞれ Stuchebrukhov と Marcus  
にならって表記している<sup>4</sup>。

**【結果・考察】** エネルギー整合  
条件は DPA, C6-, C7-, C8-sDPA それ  
ぞれ、0.27, 0.22, 0.23, 0.23 eV となり  
条件を満たすことが確認できた。し  
かし、 $\Delta E$  の値からは TTA の反応  
効率に対する優位性が確認できな  
かった。次に各分子の溶液中での拡  
散係数は、DPA, C6-, C7-, C8-sDPA  
それぞれ  $0.983 \times 10^{-10}$ ,  $0.752 \times 10^{-10}$ ,  
 $0.803 \times 10^{-10}$ ,  $0.867 \times 10^{-10}$  ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )とな

った。このことから DPA が最も拡散・衝突が起こりやすいことが確認できた。しかし  
実験結果では、DPA よりも C7-sDPA のほうが、反応効率が良いことが示されてお  
り<sup>3</sup>、反応効率は拡散係数のみで決定されていないことがわかった。各分子に対する  
 $T_{DA}$  の値を図 2 に示す。 $T_{DA}$  の結果から C7-sDPA が他の分子に比べ大きな値を示すこ  
とが確認できた。以上よりアルキル鎖が溶存酸素による励起三重項状態の失活を防ぐ  
ことと、拡散係数、 $T_{DA}$  の計算結果から総合的に C7-sDPA が最も反応効率が高くなる  
ことが示唆できる。さらに、TTET における PtOEP から DPA、Cn-sDPA への  $T_{DA}$  の解  
析も進めている。詳細ならびに結果については当日発表する。

#### 【参考文献】

1. S. Balushev *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 97, 143903.
2. F. N. Castellano *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 2560.
3. 櫻井亮彦, 鎌田賢司, 藤原 寛, 小林健二, 2013 年光化学討論会, 3A08.
4. A. A. Stuchebrukhov and R. A. Marcus., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 2946.

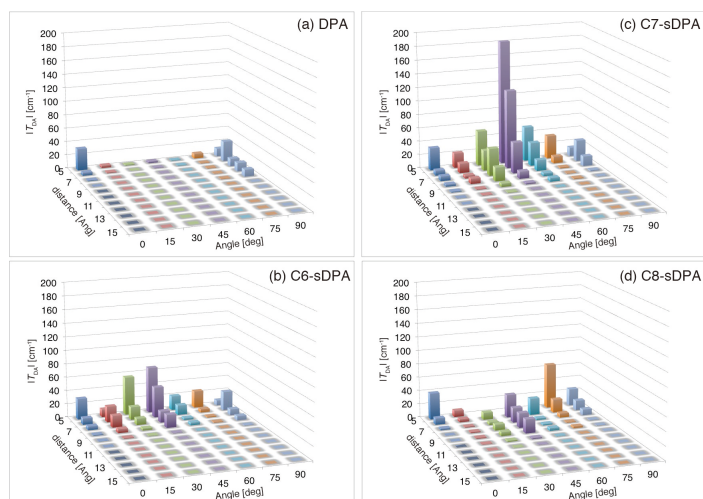


図 2. 各分子における電子カップリングの値

## 液体ピレンの分子動力学シミュレーションと理論的解析

( 京都大院・理<sup>1</sup>, 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点<sup>2</sup> )

○山本 裕生<sup>1</sup>, Lu Fengniu<sup>2</sup>, 中西 尚志<sup>2</sup>, 林 重彦<sup>1</sup>

### Molecular dynamics simulations and theoretical analysis of liquid pyrenes

(Kyoto Univ.<sup>1</sup>, NIMS.<sup>2</sup>)

○Yuki Yamamoto<sup>1</sup>, Lu Fengniu<sup>2</sup>, Takashi Nakanishi<sup>2</sup>, Shigehiko Hayashi<sup>1</sup>

#### 【序】

アルキル- $\pi$  エンジニアリングによる光・電子機能性分子材料は、 $\pi$  共役分子間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用とアルキル鎖のファンデルワールス相互作用のバランスを調整することにより、得られる構造、形態、さらには光・電子物性など多様な結果を導くことができる。近年の  $\pi$  共役系分子の常温液状化手法確立により、これらの化合物群は不揮発性蛍光液体への応用など分子組織化制御の新たな技法としても注目を集めている。

図に示した **Liquid Pyrenes (LP1-4)** は常温でニュートン流体の性質を示すアルキル- $\pi$  共役分子である。機能性  $\pi$  共役部位として導入されたピレンには長寿命蛍光や  $\pi$ - $\pi$  相互作用によるエキシマー形成、距離応答性の発光波長の変化といった物性があり、 $\pi$  共役部位の孤立環境、組織化構造解明への手掛かりとなることが期待されている。

さらに **LP1-2, 3-4** はアルキル鎖の置換位置の違いのみで発光特性や粘性が大きく変化するため、興味が持たれ多くの解析が行われた。しかし、詳細な組織化構造には未だ不明な点も多く、更なる知見を得るためには分子論的な解析が不可欠であった。

そこで我々は **LP** の原子レベルシミュレーションを行うため、分子力学(MM)力場の開発と分子動力学 (MD) シミュレーションを行い、理論的解析と実験結果の説明を試みた。

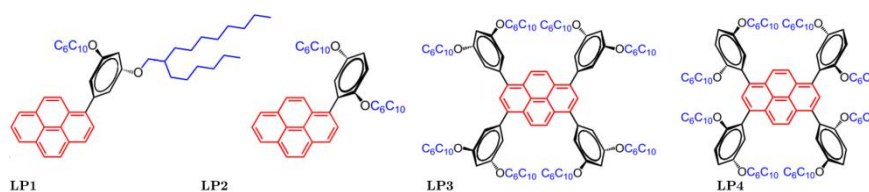


図 1. 液体ピレンの分子構造

#### 【結果と考察】

初めにより正確なシミュレーションのため 1-phenylpyrene の量子化学計算を行い、MM 力場の補正を行なった。MM 力場の妥当性はメトロポリス・ヘイスティングス法によって検証し、MD 計算は AMBER を用いて行った。

**LP1-4** について 200 分子のバルク構造を作成し、初期構造依存性を解消するため NPT アンサンブル下で 1000 K で 10 ns 間の加熱、5 ns の冷却、300 K で 5 ns の平衡化を行った。

その後 300 K でのサンプリングを行ったが、その高い粘性のため計算時間に対し十分なサンプルが得られなかったため、再び上記の加熱、冷却、平衡化のプロセスを繰り返して得た多数の構造を解析のためのサンプルとした。

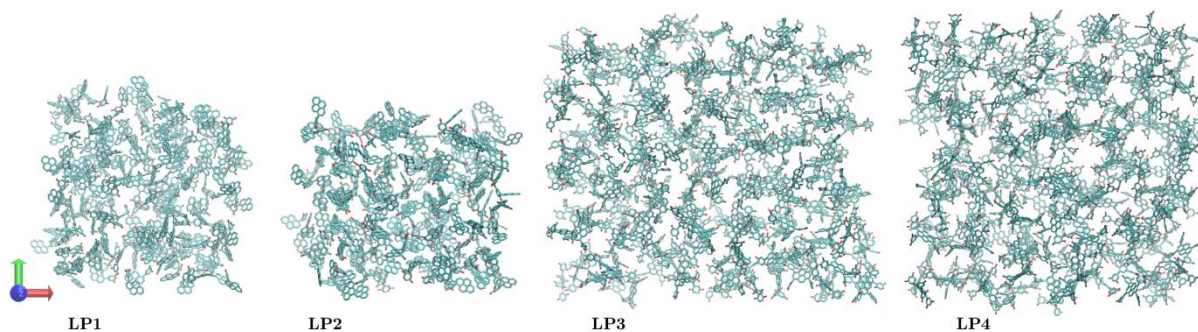


図 2. LP1-4 の平衡化後のバルク構造。脂肪鎖を除く非水素原子のみを示してある。

得られた構造からピレン部位、ベンゼン部位の重心間の動径分布関数を求め、 $\pi$  共役部位間の孤立状態について解析を行った。LP1 にはピレン-ピレン間 3 Å 付近に  $\pi$  平面のスタッキングを示す鋭いピークが観測された。LP2 にも同様のスタッキングの弱いピークは観測されたが、むしろピレン-ベンゼン間のスタッキング構造が有利になっており、これはアルキル鎖がピレンの片面を完全に覆ってしまう分子構造に起因していると考えられる。

また、アルキル鎖が多い LP3 のピレン-ピレン間にも 8 Å 付近に弱い構造があるのに対し、LP4 にはそれが全くなく、ピレン部位は完全な孤立状態に近いことが示唆された。

LP1 はエキシマー発光に代表される凝縮溶液系のピレンに近い発光特性、LP4 は支配的なモノマー発光が時間分解分光実験により観測されており、同様の結果を示唆する。しかし LP3 のような柔らかな組織化構造を説明するには、更なる理論的解析が必要だと考えられる。

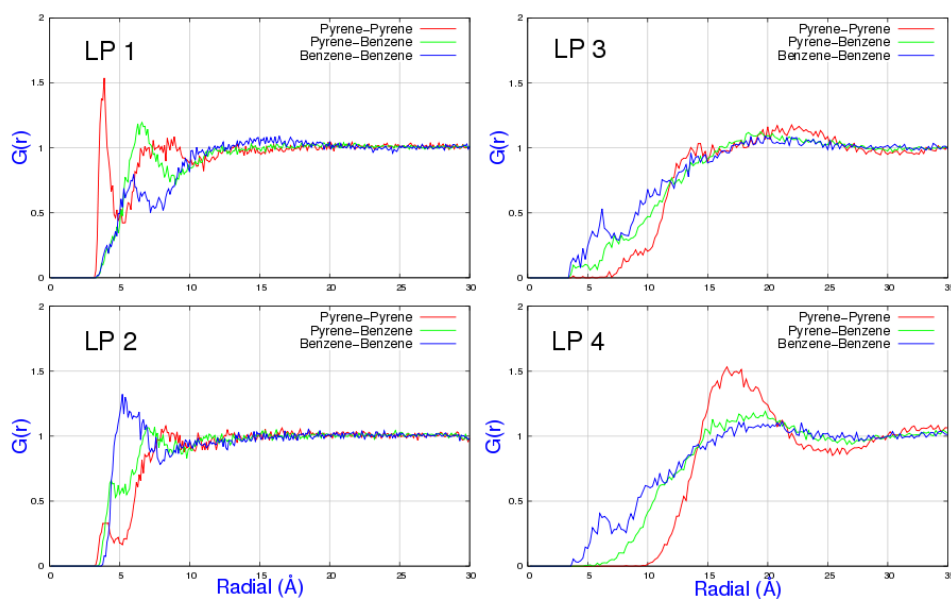


図 3.  $\pi$  共役部位間の動径分布関数。LP1-2 は 100 構造、LP3-4 は 80 構造のアンサンブルから算出。

### 【まとめ】

液体ピレンの分子論的シミュレーションを行った。本会ではこれらの結果に加え、双極子-双極子相互作用のモデリングなどから得た知見と実験結果の解釈を報告する。

また高温、長時間の MD シミュレーションによる LP の流動性の違いについても解析を行ったので、それについても報告する。

1P123

## 固体高分子中の水の再結晶化に関する分子動力学研究

(富山大院・工1) ○八十島 亘宏<sup>1</sup>、源明 誠<sup>1</sup>、石山 達也<sup>1</sup>

### Molecular dynamics study on recrystallization of water in solid polymer

(Univ. of Toyama<sup>1</sup>) ○Nobuhiro Yasoshima<sup>1</sup>, Makoto Gemmei-ide<sup>1</sup>, Tatsuya Ishiyama<sup>1</sup>

#### 【緒言】

示差走査熱量計(DSC)は物質の相転移現象や発熱・吸熱反応を検知する装置として広く用いられている。DSC を用いて固体高分子である poly(2-methoxyethyl acrylate) (PMEA) 中に存在する水の昇温過程での熱量を測定すると、0°C以下の低温で発熱ピークが観測され、水が結晶形成(低温結晶化)することが知られている<sup>1)</sup>。さらに、この再結晶化現象が高分子の生体適合性に関与する可能性があるとして報告されている<sup>1)</sup>。しかしながら具体的な結晶化過程は明示されておらず、生体適合性と低温結晶化との関係は曖昧になっている。一方、我々は温度可変赤外分光(IR)法により、水分子の拡散現象によってこの再結晶化が説明できる可能性を示した<sup>2)</sup>。つまり低温結晶化とは、低温下で高分子によって拘束されている水分子が温度上昇に応じて高分子による拘束が弱まることで拡散運動が大きくなり、水分子同士が集まることで発生すると説明できる。しかし、この仮説の妥当性を検証するには水分子の dynamics を解析する必要がある。そこで分子動力学(MD)シミュレーションを用いて拡散運動の大きさの指標である拡散係数の計算を行い、仮説の妥当性を議論する。また、結晶化過程の詳細を議論するために、各温度での水素結合数の推移を計算し、高分子のどの基と相互作用している水分子が低温結晶化に関与しているかを明らかにする。

#### 【計算手法】

本研究の計算において、高分子は PMEA、poly(tetrahydrofurfuryl acrylate)(PTHFA)、poly(methyl acrylate)(PMA)、poly(methyl methacrylate)(PMMA)の4種類を選択した。力場には、水分子は TIP4P2005<sup>3)</sup>、各高分子は Generalized Amber Force Field (GAFF)<sup>4)</sup> を用いた。また、MD 計算は GROMACS version 4.6.1 を用いて行った<sup>5)</sup>。各高分子 77unit8 分子を温度 300K の NPT アンサンブルで 30n 平衡化させ、そこに水分子をランダムに配置したものを初期構造とした。配置した水分子数は、温度可変 IR 法で用いた含水率と対応するように設定した<sup>6)</sup>。統計サンプリングを増やすために5つの異なる初期構造の平衡化を行ったのち、PMEA では 100K から 300K、PTHFA および PMA では 100K から 400K、PMMA では 100K から 500K までの範囲で 20K 毎に温度制御して MD 計算を行った。各温度におけるシミュレーションボックスの体積からガラス転移温度 ( $T_g^{MD}$ ) の推定を行った。さらに、得られたデータから拡散係数と水素結合数の計算を行った。水素結合 donor – accepter 間の距離が 2.5 Å にあるペアを水素結合しているものとした。

## 【結果と考察】

各温度における拡散係数を Arrhenius プロットで表したものを Figure 1 に示す。Figure 1 から、拡散係数がある温度で転移することがわかる。ここで、この温度を $T_D^{MD}$ と定義する。さらに、MD 計算によって求めた $T_g^{MD}$ との比較により、 $T_g^{MD}$ と $T_D^{MD}$ に一定の相関が見られる。温度可変 IR 法によって実験でのガラス転移温度 $T_g$ と再結晶化温度 $T_{rc}$ に相関が確認されているため<sup>2)</sup>、 $T_{rc}$ と $T_D^{MD}$ にも一定の相関があると結論付けることができる。すなわち、本研究の結果は、低温結晶化が水分子の拡散運動上昇によるものであることを支持している。水素結合数の計算においては、水と強く相互作用する代表的なサイト (1) 水分子同士、(2) エーテル基、(3) カルボニル基、(4) その他 (孤立水分子) の 4 つに分類した。例として、PMEA における分類を Figure 2 に示した。結果として、各温度での production run 10ns ~ 11ns における PMEA の水素結合数は Figure 3 のようになった。この図から、 $T_D^{MD}$ より高温側でエーテル基(番号 2)およびカルボニル基(番号 3)と水素結合する水分子の割合が減少していることがわかる。また、それらの減少に対応して水分子同士(番号 1)の水素結合の割合と孤立分子成分(others)が上昇していることがわかった。これらの結果は、エーテル基およびカルボニル基と水素結合していた水分子が  $T_D^{MD}$ 以降で結合を切断して拡散し、それらが集合して低温結晶化することを示している。

## 【参考文献】

- (1) M. Tanaka et al., *Polym. Int.* **2000**, 49, 1709.
- (2) M. Gemmei-Ide.; H. Kitano. *J. Phys. Chem.*, **2008**, 112, 12863.
- (3) J. L. F. Abascal.; C. Vega. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 234505.
- (4) J. Wang et. al., *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 1157.
- (5) B. Hess et. al., *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4, 435.
- (6) M. Gemmei-Ide et al., *J. Phys. Chem. B.* **2012**, 116, 1850.

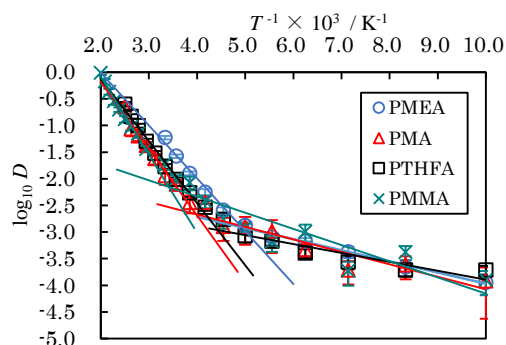


Figure 1. The calculated diffusion constants as a function of the inverse temperature.

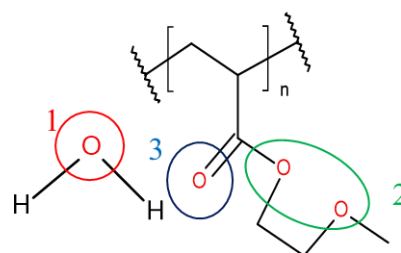


Figure 2. Hydrophilic sites in the present MD system.

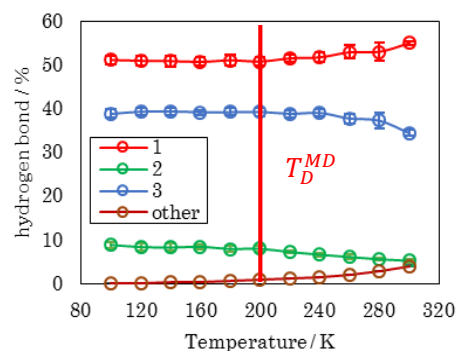


Figure 3. Number of water hydrogen -bonding with the sites shown in Fig. 2.

## 1P124

### Friedel-Crafts アルキル化反応の位置選択性における助触媒効果の理論研究

(<sup>1</sup> 北大院総合化学, <sup>2</sup> 北大院理) ○三瓶 匡史<sup>1</sup>, 住谷 陽輔<sup>1</sup>, 前田 理<sup>2</sup>, 武次 徹也<sup>2</sup>

Theoretical study on Friedel Crafts alkylation: the effect of co-catalyst on regioselectivity

(Hokkaido Univ.) ○Masashi Sampei, Yosuke Sumiya, Satoshi Maeda, Tetsuya Taketsugu

**【序論】** Friedel-Craftsアルキル化反応は、ルイス酸触媒下で芳香環にアルキル基を導入する芳香族求電子置換反応 (EAS) である[1]。この反応は多くの実験結果から次の2つの素反応からなることが提唱されている。初めにハロゲン化アルキルとルイス酸である塩化アルミニウムの複合体が生じ、その複合体の炭素が芳香族化合物の炭素に求電子付加する。次にカチオン化した中間体からプロトンが引き抜かれ、ハロゲン化水素が生成する。また、実験から提唱された反応の律速段階は求電子付加の素反応である[1]。

理論の先行研究では、塩化アルミニウムは単量体 ( $\text{AlCl}_3$ ) ではなく二量体 ( $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ) が反応を触媒することを提案している[2]。この結果を受けて、二量体が反応を触媒する際の反応経路、および自由エネルギープロファイルが明らかにされている[3]。この研究で明らかとなった律速段階は求電子付加ではなく、プロトン引き抜きであり、実験から提唱された律速段階と一致しない。

ルイス酸触媒である塩化アルミニウムは無極性溶媒であるベンゼンにはほとんど溶解しないため、反応速度を測定することができない。そこでニトロベンゼンを助触媒として加えることで塩化アルミニウムを溶解し、均一溶液で反応を起こすことが可能となった[4]。

塩化アルミニウム触媒下、トルエン、塩化 $t$ -ブチルを4.9 時間反応させると、生成物として $t$ -ブチルトルエンが得られ、メタ位置換体が主生成物となる[5]。しかし、助触媒としてニトロベンゼンを加え、4.5 時間反応させると、パラ位置換体が主生成物となる[5]。実験条件、結果はTable 1 に示す。

本研究の目的は次の2点である。

1. 律速段階が求電子付加とプロトン引き抜きのどちらであるかの検討
2. 助触媒であるニトロベンゼンが位置選択性に与える影響の解明

Table 1. 基質の比と生成物の異性体比[5]

	Agent / Catalyst				Time / Temp.	Product (%)		
	Toluene	$t$ -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	AlCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>		<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> なし	50	10	1	-	4.9 h / 0°C	0	70	30
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> あり	50	10	1	2	4.5 h / 0°C	0	15	85

**【計算手法】** Fig.1の反応について単成分人工力誘起反応 (SC-AFIR) 法[6]を用い、中間体 (Int.) の構造、遷移状態 (TS) 構造、固有反応座標 (IRC) をB3-LYP/6-31Gで系統的に求めた。得られた構造をB3-LYP+D3/6-31+G\*\*で最適化した。計算プログラムにはGRRMの開発者版を用い、電子状態計算にはGaussian09を用いた。

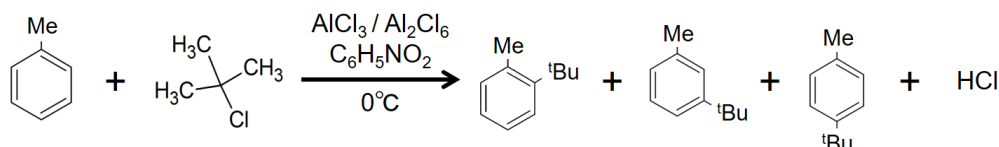


Fig.1 計算を行った反応

**【結果】** 塩化アルミニウムとニトロベンゼンの複合体の安定性を計算し、比較した。その結果、塩化アルミニウム単量体 ( $\text{AlCl}_3$ ) はニトロベンゼンにより大きく安定化されることが明らかとなった (Table 2)。したがって、塩化アルミニウム単量体が反応を触媒する可能性を考える必要がある。そこで、ベンゼンと塩化イソプロピルを基質とし、塩化アルミニウム単量体が反応を触媒する反応経路を求めたところ、Fig.2のような自由エネルギープロファイルが得られた。このとき、律速段階は求電子付加の素過程であり、反応障壁は45.0 kJ/molである。一方、二量体の律速段階であるプロトン引き抜きの反応障壁は81.3 kJ/molであった。よって単量体のほうが有利に反応を触媒することが示唆された。また、単量体の律速段階は実験から提唱されたものと一致する。ニトロベンゼンの助触媒作用と選択性についての詳細は当日報告する。

Table 2. ニトロベンゼンと塩化アルミニウムの複合体の安定性  
(B3LYP+D3/6-31+G\*\*/CPCM (Solvent: Toluene))

	$2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{Al}_2\text{Cl}_6$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	$2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{AlCl}_3)$
$\Delta G^{273.15\text{K}}$ [kJ/mol]	0	-50.2	-89.6

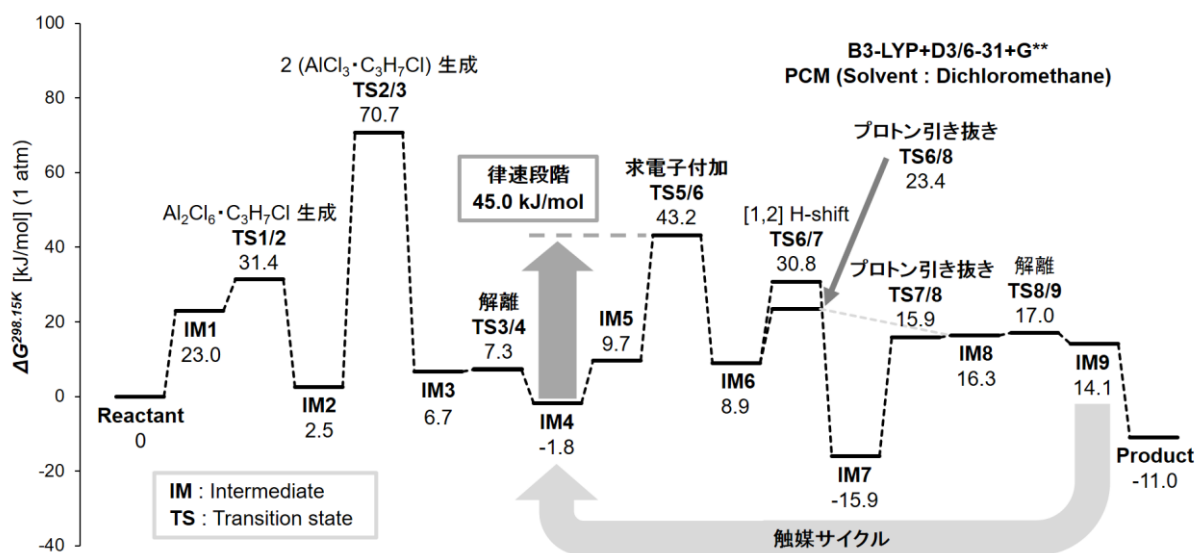


Fig.2 塩化アルミニウム単量体の触媒機構

- [1] R. Nakane, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **29**, 11, (1971).
- [2] P. G. Jasien, *J. Phys. Chem.*, **99**, 6502 (1995).
- [3] S. Yamabe and S. Yamazaki, *J. Phys. Org. Chem.*, **22**, 1094 (2009).
- [4] H. C. Brown and M. Grayson, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6285 (1953).
- [5] M. J. Schlatter and R. D. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 361 (1953).
- [6] S. Maeda and K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.*, **7**, 2335 (2011).



## 1P125

### 第一原理計算による化学蓄熱材 (X(OH)<sub>2</sub>, XCO<sub>3</sub> (X=Mg, Ca, Sr, Ba))の蓄熱量、蓄熱密度、蓄熱温度の評価

(産総研<sup>1</sup>、未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合<sup>2</sup>、トヨタ自動車<sup>3</sup>)

○塚本 晋也<sup>1,2</sup>、大橋 良央<sup>2,3</sup>、石切山 守<sup>2,3</sup>、石田 豊和<sup>1,2</sup>

A theoretical study of heat storage capacity, density, and temperature of thermal energy storage materials (X(OH)<sub>2</sub>, XCO<sub>3</sub> (X=Mg, Ca, Sr, Ba))

(AIST<sup>1</sup>, TherMAT<sup>2</sup>, Toyota Motor Corporation<sup>3</sup>)

○Shinya Tsukamoto, Yoshio Ohashi, Mamoru Ishikiriyama, Toyokazu Ishida

#### 【背景及び目的】

近年、未利用熱を有効活用し CO<sub>2</sub>削減へと繋げる社会的需要が高まっている。未利用熱を化学エネルギーへ変換する化学蓄熱は未利用熱の有効的な活用手段として期待される。化学蓄熱材に必要な条件に、1. 高蓄熱密度、2. 蓄熱温度操作が挙げられる。化学蓄熱材の蓄熱密度と蓄熱温度は実験で多数報告されているが、詳細なメカニズムは解明されておらず、分子科学的視点からのアプローチが望まれる。

本研究では第一原理計算による蓄熱量、蓄熱密度、蓄熱温度の評価を行う。これらの熱力学諸量は実験値の年代、測定精度のばらつきが大きい。一方、第一原理計算は計算精度により誤差が系統的に表れるため、材料の体系的な評価が可能である。熱力学諸量が第一原理計算によりどの程度定量的に評価可能であるか検証を行う。計算対象には代表的な化学蓄熱材であるアルカリ土類水酸化物と炭酸塩(X(OH)<sub>2</sub>, XCO<sub>3</sub> (X=Mg, Ca, Sr, Ba))を選択した。これらは実験値が豊富に存在し第一原理計算との比較に最適である。また、蓄熱温度操作の方法について理論計算の結果から提案する。

#### 【計算方法】

計算プログラムは QUANTUM ESPRESSO 5.0.2 (以後 QE) , phonopy 1.9.2.1 (以後 phonopy)を使用した。蓄熱量 (kJ/mol)は反応 A(s) + B(g) ⇌ AB(s)における反応物と生成物のエンタルピー差ΔHで計算し、蓄熱密度(kJ/kg)は生成物(AB)の分子量で換算した。蓄熱量の計算式は式1で表される。

$$\begin{aligned} \Delta H = & E_{el}(AB) - E_{el}(A) - E_{el}(B) \\ & + E_{vib}(AB) - E_{vib}(A) - E_{vib}(B) \\ & - (E_{trans}(B) + E_{rot}(B) + RT) \end{aligned} \quad \text{式 1}$$

ここで E<sub>el</sub> はポテンシャルエネルギーであり QE で計算した。E<sub>vib</sub> は振動エネルギーであり、バルク A(s), AB(s)についてはフォノン分散計算から、分子 B(g)については振動数解析から求めた。フォノン分散計算は QE と phonopy で行い、振動数解析は QE で行った。E<sub>trans</sub>(B), E<sub>rot</sub>(B)は気体分子の並進、回転エネルギーであり、分配関数から解析的に求められる。蓄熱温度は二種類の近似方法で評価した。第一近似では蓄熱温度を標準状態 (300K, 1atm) のエンタルピーΔH, エントロピーΔS を用いて式2で評価する。

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad \text{式 2}$$

第二近似では、反応自由エネルギー  $\Delta G(T,P)$  をバルク自由エネルギー、表面自由エネルギー、水蒸気的自由エネルギーの和で表し、 $\Delta G(T,P) = 0$  となる温度で蓄熱温度を評価する。反応自由エネルギー  $\Delta G(T,P)$  は式 3 で表される。

$$\Delta G(T,P) = \Delta G_{bulk}(T) + \Delta G_{surf}(T) + \Delta G_{H_2O}(T,P) \quad \text{式 3}$$

$MgO$ ,  $Mg(OH)_2$  の表面自由エネルギーはスラブモデルから計算した。水蒸気的自由エネルギーは  $RT \ln(P_{H_2O}/P_0)$  で評価出来る。これは水蒸気の圧力の 1 気圧からのずれにより生ずる自由エネルギー変化を表す。表面自由エネルギーは材料の粒径に依存して変化し、水蒸気的自由エネルギーは水蒸気圧で変化する。蓄熱温度に第二近似を適用し粒径と水蒸気圧による蓄熱温度の影響を調べることで、蓄熱温度操作の可能性を検討した。

### 【結果と考察】

図 1、2 に  $X(OH)_2, XCO_3$  ( $X = Mg, Ca, Sr, Ba$ ) の蓄熱量、蓄熱温度の計算値と文献値の比較を示す。計算値は文献値の大小関係を良く再現した。このように第一原理計算から蓄熱量、蓄熱温度が定量的に評価可能である。第一原理計算では構成元素と結晶構造を与えれば未知の材料への適用評価も可能である。第一原理計算による既存材料の定量評価は新規蓄熱材の理論設計の可能性を示している。図 3、4 に粒径と蓄熱温度の関係、水蒸気圧と蓄熱温度の関係を示す。図 3 から粒径が増大すると蓄熱温度が低下、図 4 から水蒸気圧が減少すると蓄熱温度が低下することが分かった。第一原理計算の結果から蓄熱材粒径と水蒸気圧により蓄熱温度が操作可能であることが示された。

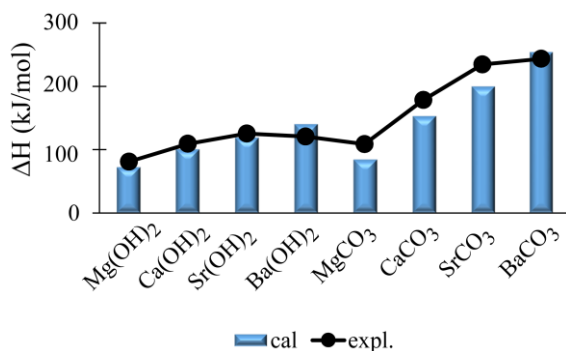


図 1 蓄熱量 (kJ/mol)

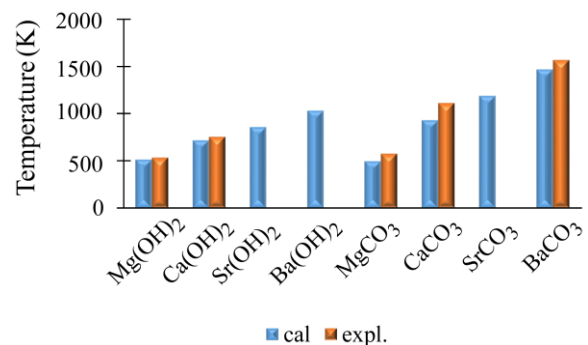


図 2 蓄熱温度 (K)

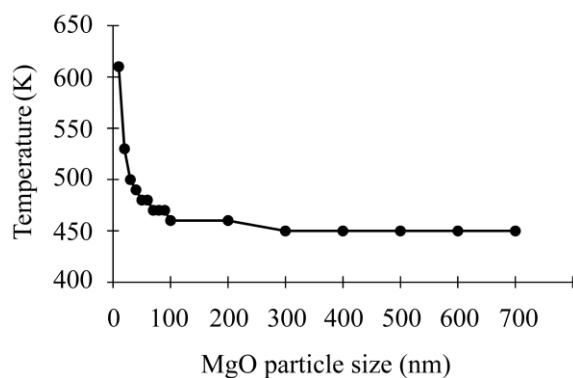


図 3 粒径と蓄熱温度の関係

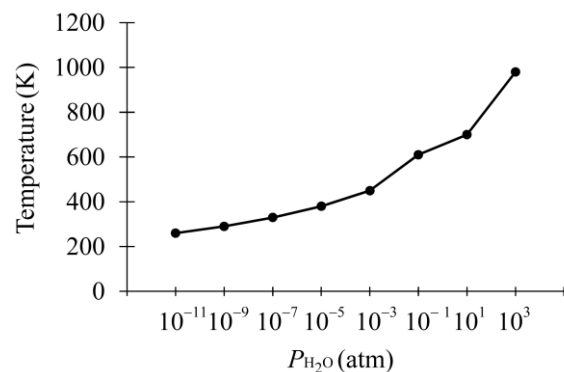


図 4 水蒸気圧と蓄熱温度の関係

1P126

## 量子マスター方程式アプローチによるシングレットフィッション

### ダイナミクスの理論研究

(阪大院基礎工<sup>1</sup>、阪大院理<sup>2</sup>) ○中野雅由<sup>1</sup>、永海貴識<sup>1</sup>、伊藤聡一<sup>1</sup>、久保孝史<sup>2</sup>

#### Quantum master equation approach to singlet fission dynamics

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University and Graduate School of Science, Osaka University) ○Masayoshi Nakano, Takanori Nagami, Soichi Ito, Takashi Kubo

**【序】**一重項分裂 (Singlet fission (SF)) は光照射により生成した1つの一重項励起子 ( $S_1S_0$ ) が2つの三重項励起子に分裂する光物理化学過程の一つであり、その初期過程は2つの相関した三重項からなる一重項状態 (double triplet 状態、TT と表す) へのスピン許容過程であるため極めて高速な過程である。これより一重項励起子のエネルギーが分裂した2つの三重項励起子によって効率よく保持され、また生成された三重項励起子の寿命が長いことから、近年、太陽電池の光電変換効率向上の観点からその機構解明や高効率に一重項分裂を起こす物質の設計について盛んに研究が行われている[1]。最近は、分子の基底・励起電子状態、分子間相互作用、振電相互作用等に関する実験・理論研究、及びそれらを基にしたダイナミクスの理解が急速に進展しており、次々と新しい知見が得られつつある。SF の研究は、(i) 関係する各励起状態のエネルギー準位整合条件 ( $2E(T_1) < E(S_1)$  or  $\sim E(S_1)$ ;  $2E(T_1) < E(T_2)$ ) を満たす単分子レベルの研究、(ii) SF 過程の遷移確率に関する分子間相互作用 (電子カップリング) についての研究、(iii) 振電相互作用 (振電カップリング) を含むエキシトンダイナミクスの研究の三段階に分けられる。我々は以前の研究で、(i)については「ジラジカル因子に基づく設計原理」(比較的小さなジラジカル因子  $y_0$  ( $0 < y_0 < \sim 0.4$ ) とずっと小さなテトララジカル因子  $y_1$  ( $y_1 < \sim 0.2y_0$ ) を持つ分子が候補となる) を提案し、それに基づいた幾つかの具体的な実在候補系を設計し[2]、さらに最近、(ii)、(iii)についても第一原理計算に基づいた解析を進めている[3]。一方、各段階での構造-特性相関の関係は未だ十分に解明されておらず、SF 系により統一的な設計指針の構築のためにはこれら三段階に亘る(単分子から分子集合系に至る)研究を推進する必要がある。その第一段階として本研究では、典型的な SF 分子であるペンタセンの二量体モデルについて、振電相互作用を含む量子マスター方程式を用いて数値シミュレーションを実行し、エネルギー準位整合条件、エキシトンカップリング、振電カップリング等の因子と SF ダイナミクス (レートと収率) との関係を明らかにすることを目的とする。

**【モデルと方法】**まず、ペンタセン二量体の構造としては実在結晶に見られる herringbone タイプを考える。エキシトン基底としては、diabatic 状態の  $\{|S_1S_0\rangle, |S_0S_1\rangle, |CA\rangle, |AC\rangle, |TT\rangle\}$  の5つを考える。ここで、 $\{|S_1S_0\rangle, |S_0S_1\rangle\}$  は、一重項フレンケルエキシトン状態、 $\{|CA\rangle, |AC\rangle\}$  は、電荷移動エキシトン状態、 $\{|TT\rangle\}$  は double-triplet エキシトン状態を表す。結晶構造より抽出した座標を用い、各モノマーの HOMO と LUMO を用いて、エキシトンハミルトニアン  $H_{ex}$  の非対角要素である電子カップリングを RB3LYP/cc-pVDZ 法により算出した。また、対角要素に関しては、 $E(S_1S_0) \approx E(S_0S_1) \equiv E(FE)$  (モノマーの一重項励起エネルギー)、 $E(CA) \approx E(AC) \equiv E(CT)$ 、 $E(TT) \approx 2E(T_1)$  (モノマーの三重項励起エネルギーの2倍) と近似し、

各値には、従来の理論及び実験研究から得られた典型的な値 ( $E(\text{FE})=2120$  meV,  $E(\text{CT})=2320$  meV,  $E(\text{TT})=1720$  meV) を採用した。

エキシトンダイナミクスは以下に示す time-convolutionless(TCL)型の量子マスター方程式 [4]を数値的に解くことで実行する。

$$\frac{d}{dt}\rho_{\text{ex}}(t) = -\frac{i}{\hbar}[H_{\text{ex}}, \rho_{\text{ex}}(t)] + \sum_{\omega, m} \gamma_m(\omega, t) \left( A_m(\omega)\rho_{\text{ex}}(t)A_m(\omega)^\dagger - \frac{1}{2}\{A_m(\omega)^\dagger A_m(\omega), \rho_{\text{ex}}(t)\} \right) \quad (1)$$

ここで、 $H_{\text{ex}}$  はエキシトンハミルトニアン、 $\rho_{\text{ex}}(t)$  はエキシトン縮約密度行列、 $A_m(\omega) = \sum_{E_\beta - E_\alpha = \hbar\omega} |\alpha\rangle\langle\alpha|A_m|\beta\rangle\langle\beta|$  は Lindblad 演算子 (ここで、 $\{|\alpha\rangle\}$  は  $H_{\text{ex}}|\alpha\rangle = E_\alpha|\alpha\rangle$  の固有状態(adiabatic エキシトン状態)) である。 $\gamma_m(\omega, t)$  は緩和レートを表し、 $m$  番目の diabatic エキシトン基底に関する振動モード (本研究では Holstein カップリングを考える) のスペクトル密度  $J_m(\omega)$  の関数であり、本研究では Lorentz-Drude カットオフをもつオーム型を用いる[4]。従来の研究では、この関数形を特徴付ける再配置エネルギー $\lambda_m$  やカットオフ周波数  $\Omega_m$  には近似的に単一の値が用いられる (FE 状態の値を代表値として用いる) ことが殆どであるが、本研究では、これらの diabatic 状態依存性を考慮し、ダイナミクスに与える効果を検討する。これらの緩和過程解析には、 $H_{\text{ex}}$  を対角化した adiabatic エキシトン状態モデルに基づく相対緩和因子(RRF)[5]を用い、緩和レートと TT 収率の起源を解明する。

**【結果】** diabatic エキシトン状態のポピュレーション  $\{P(\text{FE}), P(\text{CT}), P(\text{TT})\}$  の時間変化について、一重項エキシトンカップリング依存性、 $E(\text{CT})-E(\text{TT})$  依存性、 $E(\text{FE})-E(\text{TT})$  依存性 (エネルギー整合条件との関係) 等について解析する。また、振電相互作用の diabatic 状態依存性については、すべての diabatic 状態について同じ振電相互作用パラメータ ( $\lambda, \Omega$ ) を用いた場合と、これらアセン系の特徴を定性的に反映した各状態依存の値を用いた場合について検討した。300fs での  $P(\text{TT})$  値のプロットから、状態依存 ( $\lambda_m, \Omega_m$ ) を用いた場合に、 $E(\text{CT})$  の高い superexchange (Spx<sup>+</sup>(TT)) 領域において、単一の ( $\lambda, \Omega$ ) を用いた場合に比べて TT 収率が増大し、SF が促進されることが判明した (図 1)。他の結果も含めた詳細は当日報告する。

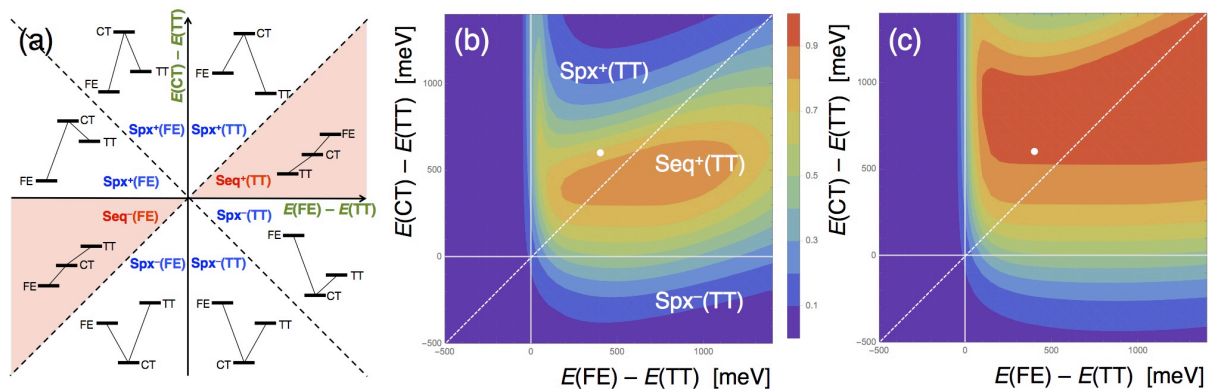


図 1. (a)  $E(\text{FE})-E(\text{TT})$ ,  $E(\text{CT})-E(\text{TT})$  面上での diabatic エキシトン相対準位モデル領域; (b) と (c) は各々、同じ振電相互作用パラメータ ( $\lambda, \Omega$ ) を用いた場合、各状態依存の ( $\lambda_m, \Omega_m$ ) を用いた場合の 300fs での  $P(\text{TT})$  分布。図中の白丸は実在ペンタセン結晶のパラメータ値に対応。

**【参考文献】** [1] (a) Smith, M. B.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891. (b) Smith, M. B.; Michl, J. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 361. [2] (a) Minami, T.; Nakano, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145. (b) Ito, S.; Minami, T.; Nakano, M. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 148. [3] Ito, S.; Nagami, T.; Nakano, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4972. [4] Breuer, H.-P.; Petruccione, F. *The Theory of Open Quantum Systems*. Oxford Univ. Press, Oxford, 2002. [5] (a) Takahata, M.; Nakano, M.; et al. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *363*, 422. (b) Nakano, M.; Takahata, M.; et al. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2359.

1P127

## $\pi$ ラジカル二量体の非線形光学物性に対する静電場印加効果の理論研究

(阪大院基礎工)

○松井啓史, 松下尚之, 福田幸太郎, 南田有加, 永海貴識, 中野雅由

### Theoretical study on the effect of static electric field application on nonlinear optical properties of $\pi$ -radical dimer

(Osaka University) ○Hiroshi Matsui, Naoyuki Matsushita, Kotaro Fukuda, Yuka Minamida,  
Takanori Nagami, Masayoshi Nakano

非線形光学(NLO)現象は将来のフォトンクスやオプトエレクトロニクスにおける応用が期待されることからこれまで実験・理論両面から精力的に研究されてきた。より高効率に NLO 現象を起こすためには、より大きな NLO 特性をもつ分子の設計が必要となる。従来、NLO 材料の探索は閉殻系に限られていたが、これまでの我々の理論研究により、一重項開殻性( $y$ )と非線形光学(NLO)物性の間に顕著な相関があることが明らかとなり、それに基づき従来の閉殻系を凌駕する一重項開殻 NLO 分子系が提案されている [1]。さらに、非対称開殻系については対称開殻系よりも大きな NLO 物性を示す可能性があることが理論モデルの解析から予測されている [2]。しかしながら、実在分子系を対象とした非対称性の NLO 物性に及ぼす効果の系統的解析はまだ十分に行われていない。そこで本研究では、静電場下にある  $\pi$  ラジカル二量体を対象にして、 $y$  と非対称性の NLO 物性に与える効果の検討を行った。本系においては分子間距離によって  $y$  を、印加する静電場の大きさによって非対称性をそれぞれ連続的に変化させることができ、開殻 NLO 系に基づく外場誘起 NLO スイッチのモデルとしても期待できる。

【計算手法】  $\pi$  ラジカル分子として 1,2,3,5-dithiadiazolyl (DTDA)[3]を採用し、単量体の構造最適化を UMP2/6-311+G\*レベルで、 $y$  および NLO 物性値 (第一超分極率 $\beta$ , 第二超分極率 $\gamma$ ) の算出を LC-UBLYP( $\mu = 0.33$ )/6-31+G\*レベルで行った。二量体の構造としては単量体を分子間距離  $d$  ( $3.0 \leq d \leq 4.8\text{\AA}$ ) だけ離して平行に配置した構造を検討した。静電場  $F$  は DTDA のスタック方向に印加し、その方向の NLO 物性について検討した。

【結果】  $y$  の  $d$  依存性を図 2 に示す。 $y$  は  $d$  の増加につれて単調増加し、 $3.0 \leq d \leq 4.8\text{\AA}$  の範囲では中間開殻領域( $0 < y < 1$ )から完全開殻に近い領域( $y \approx 1$ )まで変化した。 $\beta$  の  $d$  および  $F$  に対する依存性を図 3(a)に示す。 $F = 0$  においては対称性から $\beta = 0$  となるが、 $F$  の増大とともに $\beta$ は符号と

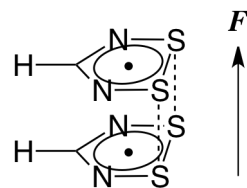


図 1. DTDA 二量体と静電場の印加方向

大きさが顕著に変化した。特に  $0.015 \leq F \leq 0.020$  a.u. の領域では  $\beta$  は  $F$  に対して極めて急激な変化を示し、その変化の度合は  $d$  の増大率につれて大きくなることが明らかとなった。次に  $\gamma$  の  $d$  および  $F$  に対する依存性を図 3(b) に示す。  $F$  の増大とともに  $\gamma$  は符号と大きさが急激な変化を示し、変化の度合も  $d$  増大につれて大きくなった。また、いずれの  $d$  においても極小値(負の  $\gamma$  値)は極大値(正の  $\gamma$  値)よりも大きな絶対値をもつことが明らかとなった。  $\gamma$  値の大きさについては、  $d = 4.8 \text{ \AA}$  の系において、  $F = 0$

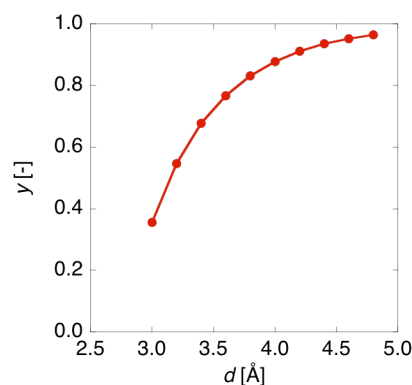


図 2.  $\gamma$  の  $d$  依存性

の場合に比べて極大値で  $9 \times 10^4$  倍、極小値で  $3 \times 10^5$  倍を示した。これらの傾向は過去の理論モデルによる予測と良い一致を示しており、分子系における理論モデルの有効性を示すと同時に、静電場印加による NLO 物性の制御の可能性を示している。

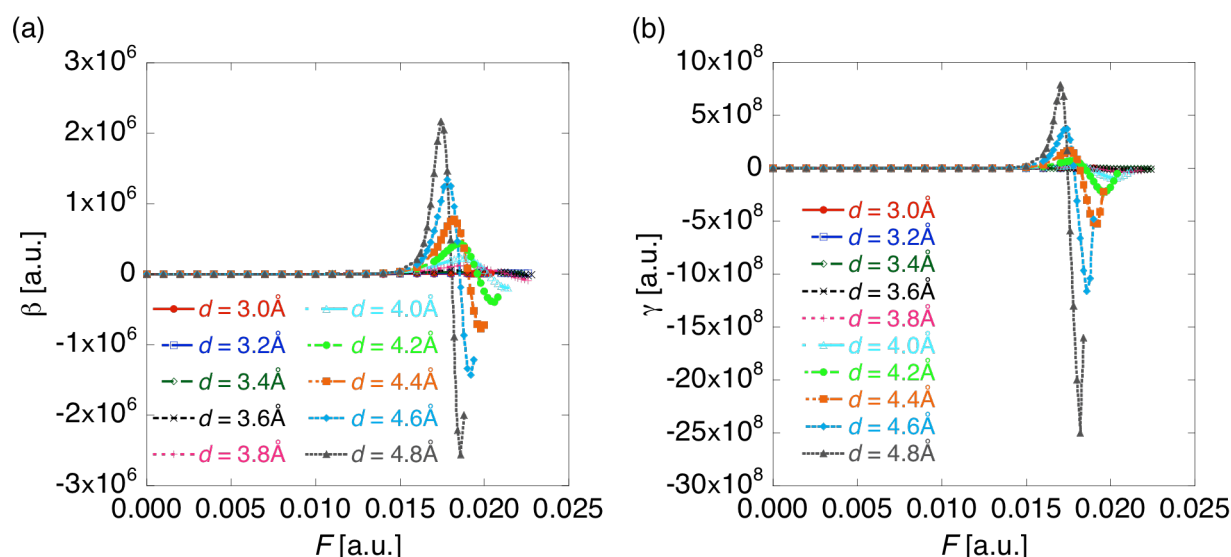


図 3. NLO 物性の  $d$  および  $F$  依存性: (a)  $\beta$ , (b)  $\gamma$ .

#### 【参考資料】

- [1] (a) M. Nakano *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 033001; (b) M. Nakano, B. Champagne, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3236; (c) M. Nakano, B. Champagne, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2016**, *6*, 198; (d) M. Nakano, *Chem. Rec.* **2016**, in press. DOI: 10.1002/tcr.201600094.  
 [2] M. Nakano, B. Champagne, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 244306.  
 [3] A. Cordes *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7232.

## マルチカノニカルモンテカルロ法による氷の残余エントロピーの算出 II

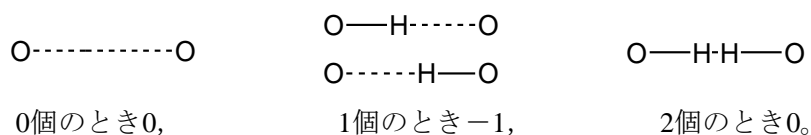
(中京大<sup>A</sup>, 名古屋大<sup>B</sup>, フロリダ州立大<sup>C</sup>)○六車千鶴<sup>A</sup>, 林 卓弥<sup>B</sup>, B. A. Berg<sup>C</sup>, 岡本 祐幸<sup>B</sup>Residual entropy of ordinary ice calculated  
from multicanonical Monte Carlo simulations II(Chukyo University<sup>A</sup>, Nagoya University<sup>B</sup>, Florida State University<sup>C</sup>)○Chizuru Muguruma<sup>A</sup>, Takuya Hayashi<sup>B</sup>, B. A. Berg<sup>C</sup>, Yuko Okamoto<sup>B</sup>

【序】熱力学第三法則では純物質の完全結晶のエントロピーは絶対零度では0になるが、結晶氷では絶対零度でも水分子の配向が完全な秩序状態にないために残余エントロピーをもつことが知られている。我々はこれまでにマルチカノニカルモンテカルロ計算を行い、水分子が 2880 個までの系での残余エントロピーを求めた<sup>1,2</sup>。異なる初期値で再計算をしたところ、1600 個以下の小さな水分子系でも計算ごとにその値は異なった。また、4704 水分子系ではマルチカノニカル重み因子  $w_{mu}$  が決定できなかった。そこで、最適な計算結果を選別することと 4704 水分子系のマルチカノニカル重み因子を決定する方法を模索することを目的として研究を行った。今回は、4704 個までの水分子系の計算結果を報告する。

【計算方法】周期的境界条件を課した基本セルに氷  $I_h$  の結晶構造に合わせて酸素原子を配置して固定し、Pauling の ice rule に基づいた 2 つのモデルから水素原子の位置を決めた。

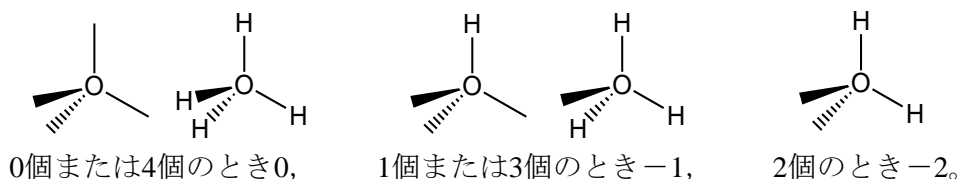
## (1) 6-state model

このモデルでは、1 個の酸素原子の周りには 2 個の水素原子が共有結合していることを前提とする。それぞれの水分子がもつ 6 通りの配向を変化させて、隣り合う酸素原子間の水素原子の数に応じてエネルギーを決定した。



## (2) 2-site model

このモデルでは、隣り合う 2 個の酸素原子間に 1 個の水素原子が存在していることを前提とする。それぞれの水素結合で水素原子と共有結合している酸素原子を変化させ、1 個の酸素原子が共有結合している水素原子の数に応じてエネルギーを決定した。



いずれのモデルでも  $N$  粒子系での最安定構造のエネルギー  $E_{\min}$  は  $-2N$  となる。

今回は、 $N=360, 576, 896, 1600, 2880, 4704$  の水分子系でマルチカノニカルモンテカルロ計算を行った。マルチカノニカル重み因子  $w_{\text{mu}}$  のアップデートには Wang-Landau recursion 法<sup>3</sup>を用いた。32 回の long production run を行った結果をもとに jackknife 法を用いて、それぞれの粒子系での 1 分子あたりの最安定構造の配列の数  $W_1$  を求めた。計算には自作のプログラムを改良して用いた。このとき、(a) 直前の計算で決定したマルチカノニカル重み因子  $w_{\text{mu}}$  を初期値として再計算した、(b) 重み因子  $w_{\text{mu}}$  を決めるエネルギー範囲を 2 つに分割した、(c) recursion の回数を 20→25 回とした、の 3 つを試みた。

【結果と考察】図 1 に 6-state model で得られた  $N=1600$  での  $W_1$  の値を示す。重み因子  $w_{\text{mu}}$  の誤差は累積して現れると考えると、横軸には  $\Delta \ln w_{\text{mu}} = \ln w_{\text{mu}}(E_{\text{max}}) - \ln w_{\text{mu}}(E_{\text{min}})$  を選んだ。図中の  $\circ$  はオリジナルのプログラムの結果、 $m$  は修正プログラムの結果、 $rx$  は(a) 直前の計算の重み因子  $w_{\text{mu}}$  を初期値とした  $x$  番目の再計算の結果である ( $r1$  の初期値には  $m$  の重み因子  $w_{\text{mu}}$  を用いた)。  $W_1$  の値、  $\Delta \ln w_{\text{mu}}$  の値、 得られたヒストグラムの形を比較し、  $r5$  の結果が  $N=1600$  の  $W_1$  として最適だろうと判断した。

今回用いた修正プログラムでは、6-state model の  $N=2880$  と  $4704$ 、2-site model の  $N=4704$  の水分子系の重み因子  $w_{\text{mu}}$  が決定できなかった。そのため (a)に加えて、(b) 重み因子  $w_{\text{mu}}$  を決めるエネルギー範囲を 2 つに分割した、(c) recursion の回数を 20→25 回とした、の組み合わせを試みた。その結果、6-state model の  $N=2880$  系および 2-site model の  $N=4704$  系では、(a) だけおよび(c)だけでは効果が得られなかったが、(a)と(b)および(a)と(b)と(c)の組み合わせにより、重み因子  $w_{\text{mu}}$  が決定できた。また、(a)で用いる初期値のうち大きく外れた値を初期設定に戻すことで、重み因子  $w_{\text{mu}}$  が決定できそうだとわかった。これまでに得られた  $W_1$  の値を図 2 に示す。6-state model の  $N=4704$  系の計算結果および詳細は当日報告する予定である。

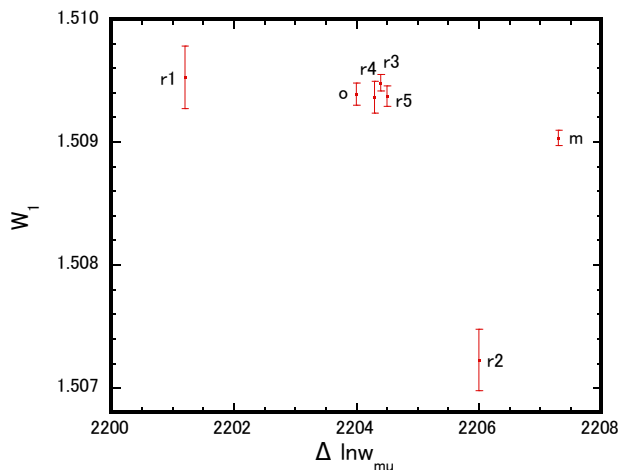


図 1  $N=1600$  での  $W_1$  の値 (6-state model)

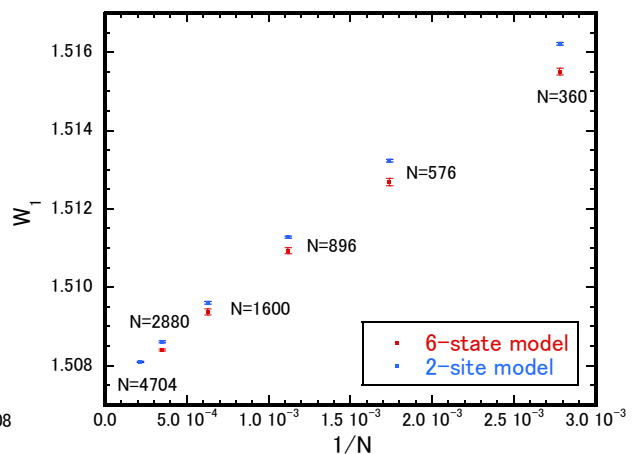


図 2 粒子数による  $W_1$  の値の変化

#### 【参考文献】

1. B. A. Berg, C. Muguruma, Y. Okamoto, Molecular Simulation **38**, (2012) 856-860.
2. C. Muguruma, Y. Okamoto and B. A. Berg, Phys. Rev. E **78**, (2008) 041113.
3. F. Wang and D. P. Landau, Phys. Rev. Lett. **86**, (2001) 2050.



1P129

## 長距離補正密度汎関数法を用いた結晶系の計算

(理研 AICS) ○川島 雪生、平尾 公彦

### LC-DFT calculations on crystal systems

(RIKEN AICS) ○Yukio Kawashima, Kimihiko Hirao

化学現象の解釈や化学実験の検証に不可欠な存在となりつつある量子化学の主要理論となっているのが、密度汎関数理論(DFT)である。DFT は、化学を再現するのに必要な精度の計算を高速に行うことが出来る上、並列化効率が高く、Order-N 化が比較的容易なアルゴリズムを用いている。しかし、従来の DFT は、電子移動励起が関与する励起状態への励起エネルギーなど大規模系計算で重要である物性値を正確に計算できないという問題があった。

上記の DFT の問題を解決したのが長距離補正密度汎関数法(LC-DFT)である。励起エネルギーのみならず、超分極率や反応障壁の計算精度を大幅に向上させた。LC-DFT 法では電子相互作用  $1/r_{12}$  を誤差関数の導入により、式(1)のように短距離成分と長距離成分に分割する。

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (1)$$

右辺第一項の計算には DFT の交換汎関数、第二項には HF 交換積分を用いる。DFT 計算に電子間の長距離相互作用を取り込む事により、計算精度を向上させた。その一方で、物性値の精度を大きく改善する HF 交換積分の導入は計算量を増加させ、より大規模な孤立分子系に適用する上で大きな障害となる。(1)式の右辺第一項は比較的収束が速く、これまでもこの項を高速に計算するアルゴリズムが開発されているのに対して[1]、右辺第二項は収束が遅く、短距離成分である第一項で可能となるような距離に基づく計算量の削減を行う事が難しいことから、孤立系分子のための高速アルゴリズムの開発はより困難となる。しかし、右辺第二項の収束が遅いのは、あくまで実空間で計算した場合である。古典力学に基づく分子シミュレーションなどでクーロン力の計算に用いられているエワルドの方法では第二項は収束が速くなる逆格子空間で計算しており、逆格子空間では速やかに収束する。電子相互作用  $1/r_{12}$  をフーリエ変換すると  $4\pi/k^2$  ( $k$  は逆空間の格子点) であるのに対して、 $\text{erf}(\mu r_{12})/r_{12}$  は  $4\pi/k^2 \cdot \exp(-k^2/(4\mu^2))$  である。後者の方が逆格子空間において速やかに収束することが分かる。

結晶の電子状態計算は DFT が主流であるが、近年、HF 交換積分の導入が進められている[1]。HF 交換積分の導入は、バンドギャップの計算精度を大きく改善した。しかし、平面波を用いた結晶の電子状態計算において HF 交換積分を導入した場合、HF 交換積分を用いない、いわゆる pure functional の計算と比較して、計算コストは劇的

に高くなってしまいます。さらに、金属系結晶の精密な計算には、計算する物理量がなかなか収束せず、 $k$  点サンプリングを丁寧に行う必要があり、非常に多くの計算コストを必要とするため、HF 交換積分を用いた結晶の電子状態計算は適用範囲が制限されているのが現状である。HF 交換積分を用いた結晶の DFT 計算では、実空間で収束の早い HSE などの hybrid DFT が用いられている[1]。もし、LC-DFT を用いれば、HF 交換積分は逆空間で速やかに収束することから、金属系結晶の精密な計算においても、計算する物理量が収束しやすく、少ない  $k$  点サンプリングで高精度計算を実現できる可能性がある。

HF 交換積分を逆空間で計算する上で、最も大きな困難は  $1/r$  をフーリエ変換した  $4\pi/k^2$  が  $k=0$  で発散してしまう、いわゆる singularity の問題である。Singularity の問題を解決するために、様々な手法が提案されている[2-4]。LC-DFT を用いた結晶の電子状態計算においても、 $\text{erf}(\mu r_{12})/r_{12}$  をフーリエ変換した  $4\pi/k^2 * \exp(-k^2/(4\mu^2))$  も同様に  $k=0$  で発散する。そこで、LC-DFT を用いた結晶の電子状態計算を実現するためには、この singularity の問題を解決することが必要不可欠となる。

そこで、本研究では、singularity の問題を解決し、結晶の LC-DFT 計算を可能にする計算手法を開発する。現在、長距離 HF 交換積分を用いた平面波のプログラムを開発し、計算プログラム CPMD と quantum espresso に実装し、singularity の問題を解決する手法を複数試しながら、様々なテスト計算を行っている最中である。また、その他にも gauss 基底を用いた結晶の LC-DFT 計算を可能にするための手法とプログラムを開発中である。開発した計算手法を用いた物理量の計算の精度、計算時間などの解析結果や singularity の問題をどのように解決したか、などの進捗状況を当日報告する。

#### 【参考文献】

- [1] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2003).
- [2] F. Gygi, A. Balderechi, Phys. Rev. B **34**, 4405 (1986).
- [3] P. Broqvist, A. Alkauskas, A. Pasquarello, Phys. Rev. B **80**, 085114 (2009).
- [4] P. Broqvist, A. Alkauskas, A. Pasquarello, Phys. Rev. B **81**, 039903(E) (2010).

## Ta系ペロブスカイト型酸窒化物光触媒の

## キャリア拡散に関する理論的研究

(東大院・工<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>) ○入口 広紀<sup>1,2</sup>, 渡部 絵里子<sup>1</sup>, 山下 晃一<sup>1,2</sup>Theoretical Studies of Carrier Diffusion in Tantalum Oxynitride  
Perovskite Photocatalyst(School of Engineering, The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, CREST-JST<sup>2</sup>)○Hiroki Iriguchi<sup>1,2</sup>, Eriko Watanabe<sup>1</sup>, Koichi Yamashita<sup>1,2</sup>

## 【緒言】

水分解光触媒反応による水素生成のため、可視光応答性を持つ光触媒材料が求められている。BaTaO<sub>2</sub>Nは価電子帯上端・伝導体下端が水の酸化還元電位を挟む上に可視光応答に適したバンドギャップを持つため注目されている。これまでの実験で犠牲試薬下での水素生成および酸素生成反応が確認されており[1]、水全分解反応の達成には主にキャリア拡散に関する物性の改善が必要であると考えられる。本研究では、ペロブスカイト型酸窒化物のアニオン原子の配列に注目し、第一原理計算に基づくキャリア緩和時間の計算によって、BaTaO<sub>2</sub>Nの構造とキャリア拡散特性の関係を考察した。

## 【理論・計算手法】

光励起キャリアの失活過程の一つであるフォノンを介した熱緩和に注目した。この系において電子・フォノン相互作用を考慮するためにハミルトニアンを

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (1)$$

と原子核座標に対して Taylor 展開する。 $\hat{H}_0$ は最安定な座標における電子ハミルトニアン、 $\hat{H}_1$ と $\hat{H}_2$ は座標によって微分されたそれぞれ一次及び二次の項となる。ここで、 $\hat{H}_1$ と対応する Fan の自己エネルギーと呼ばれる項は、

$$\Sigma_{nk}^{\text{Fan}}(i\omega, T) = \sum_{n'q\lambda} \frac{|g_{nn'k}^{q\lambda}|^2}{N_q} \left[ \frac{N_{q\lambda}(T) + 1 - f_{n'k-q}}{i\omega - \varepsilon_{n'k-q} - \omega_{q\lambda} - i0^+} + \frac{N_{q\lambda}(T) - f_{n'k-q}}{i\omega - \varepsilon_{n'k-q} + \omega_{q\lambda} - i0^+} \right] \quad (2)$$

と表される。自己エネルギーが静的であるという on mass shell 近似のもとで、キャリアの緩和時間は

$$\tau^{-1} = 2 \text{Im} \Sigma_{nk}^{\text{Fan}}(i\omega, T) \quad (3)$$

と表される[2]。 $g_{nn'k}^{q\lambda}$ は電子・フォノンカップリング定数、 $N_q$ はフォノンの q 点サンプリング数、 $f_{nk}$ はフェルミ分布関数、 $N_{q\lambda}(T)$ はボーズ分布関数である。すなわち、電子・フォノンカップリング定数を計算することによってキャリアの緩和時間が求められる。

計算パッケージ Quantum Espresso[3]に含まれるプログラム PWscf と Phonon により、それぞれ電子状態計算とフォノンおよび電子・フォノンカップリング定数の計算を行った。これらの計

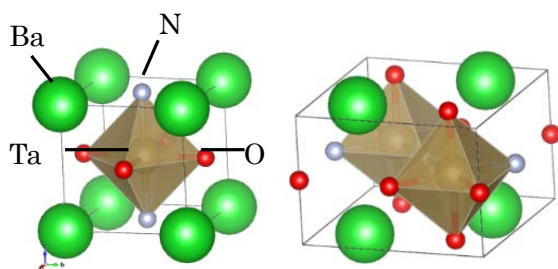


図 1 : BaTaO<sub>2</sub>N の trans 型(左)と cis 型(右)構造

算結果を用いて Yambo [4]によってキャリア緩和時間を計算した。交換相関汎関数に GGA-PBE を、ノルム保存型擬ポテンシャルのもとでカットオフエネルギー120 Ry の平面波基底を用いた。

ペロブスカイト型酸窒化物はアニオン原子の配列によって電子状態が変化することが報告されているため[5]、trans 型と cis 型 (図 1) でキャリアの緩和時間を計算し、比較検討を行った。

### 【結果・考察】

図 2 に trans 型と cis 型の BaTaO<sub>2</sub>N のキャリア緩和時間を示す。この結果より、BaTaO<sub>2</sub>N のキャリア緩和はおよそ 10~100 fs 程度のスケールで起こることがわかる。trans 型と cis 型の結果を比較すると、特に価電子帯上端近傍でキャリアの緩和時間が大きく異なることが明らかになった。BaTaO<sub>2</sub>N の伝導帯下端、価電子帯上端を構成する軌道はそれぞれ Ta の 5d 軌道、O および N の 2p 軌道であることから、アニオンの原子配列がキャリア拡散に影響を与えることが明らかになった。

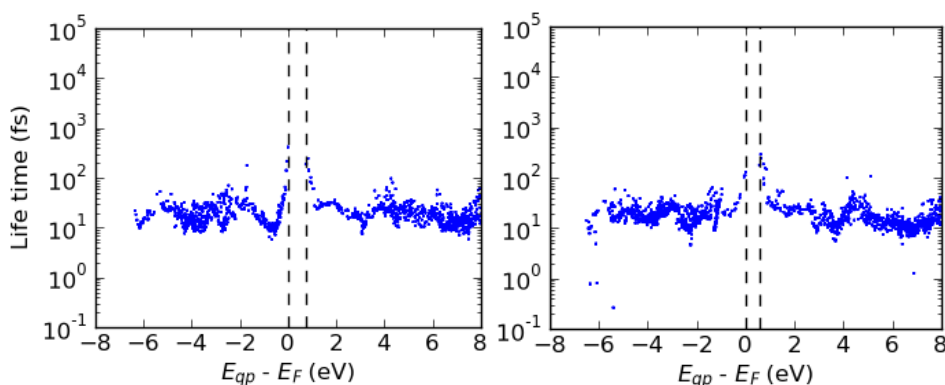


図 2 : trans 型 (左) と cis 型 (右) の BaTaO<sub>2</sub>N キャリア緩和時間

以上に加えて当日は BaTaO<sub>2</sub>N のキャリア緩和に関する物性の詳細な考察、さらには欠陥を含む系による欠陥準位へトラップされるキャリア寿命について議論する予定である。

### 【参考文献】

- [1] M. Hojamberdiev, K. Yubuta, J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, S. Oishi, K. Domen, K. Teshima, *Cryst. Growth Des.*, **15**, 4663 (2015)
- [2] H. Kawai, G. Girogi, A. Marini, K. Yamashita, *Nano Lett.*, **15**, 3103 (2015)
- [3] P. Giannozzi, et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 395502 (2009)
- [4] A. Marini, C. Hogan, M. Gruning, D. Varsano, *Comput. Phys. Commun*, **180**, 1392 (2009)
- [5] A. Fuertes, *J. Mater. Chem.*, **22**, 3293 (2012)

1P131

## 人工力誘起反応法を用いた窒化ホウ素の結晶構造探索

(北大院総合化学<sup>1</sup>, 北大院理<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>)

○高木 牧人<sup>1</sup>, 前田 理<sup>2,3</sup>, 武次 徹也<sup>2</sup>

## Exploration of Boron Nitride Crystal Structures by Artificial Force Induced Reaction Method

(Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>)

○Makito Takagi<sup>1</sup>, Satoshi Maeda<sup>1,2</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>1</sup>

**【序論】** 結晶はダイヤモンドやグラファイトに代表されるように、同じ組成であっても様々な多形を持ち、その構造に応じた特異な性質を持つ。BNは炭素と等電子構造を持ちダイヤモンド構造である*c*-BNやグラファイト状の*h*-BN、カーボンナノチューブと同様の構造のBNナノチューブなど多くの構造が知られている。

材料のスクリーニングを理論計算で行うことができれば、効率的な材料開発が実現できる。理論計算による結晶構造予測はポテンシャル曲面上の極小点を探索することに対応するが、その構造数は膨大であり、効率的な結晶構造探索法が望まれている。また、近年はグラファイトやカーボンナノチューブなどの2次元または1次元の周期構造にも触媒や材料としての観点から注目が集まっており、低次元の周期構造についても探索の需要が高まっている。

一方で、当研究室で開発を進めている反応経路自動探索法の1つである人工力誘起反応法(AFIR法)<sup>[1,2]</sup>は、反応機構が未知の系に対しても遷移状態構造を決定でき、有機反応の機構解析で顕著な成果を上げている。また、AFIR法を用いることで、反応経路で結ばれた安定構造を芋づる式に探索することも可能である。しかし、従来のAFIR法は分子系の反応経路探索へ向けて開発されており、結晶のような周期系に適用することはできなかった。

本研究ではAFIR法を周期境界条件に拡張することで、窒化ホウ素の結晶構造探索を行った。また、3次元結晶だけでなく、2次元結晶と1次元結晶についての探索も行った。

**【計算手法】** AFIR法を分子内反応に拡張した単成分人工力誘起反応法(SC-AFIR法)では、与えられた構造に対してフラグメントを自動的に定義し、AFIR法を適用する。得られた構造に対してこの操作を繰り返し行うことで、入力構造から出発して様々な安定構造とそれらを結ぶ反応経路ネットワークを明らかにすることができる。

結晶の記述には通常、周期境界条件(PBC)が用いられるが結晶構造探索を実現するためには、単位格子の変形を考慮する必要がある。本研究では応力を変形することで単位格子にかかる力を得た。また、単位格子の取り方には任意性があるため、探索を行うと異なる単位格子で記述される同一の結晶構造が別々の構造として膨大に得られてしまう。AFIR法による探索では得られた構造から芋づる探索を行うため、同一の結晶構造の周りを重複して探索すること

になり、探索の効率が著しく低下する。これを解決するために周期構造の同一判定法を開発し実装した。

構造探索には GRRM プログラム開発者版を用いた。エネルギーとエネルギー勾配及び応力の計算は SIESTA を用いた DFT 計算を行った(PBE + Grimme's dispersion<sup>[3]</sup>/DZP)。探索の際には k 点サンプリングは  $2 \times 2 \times 2$  とし、最終的に  $4 \times 4 \times 4$  で構造最適化を行った。電子温度は 5 K とした。

**【研究結果】** 本手法を用いて窒化ホウ素の結晶構造探索を行った。まず  $B_2N_2$ /単位格子について、ランダムに発生させた 1 つの構造から探索を行った。次に、 $B_2N_2$ /単位格子の探索で得られた構造を初期構造として  $B_4N_4$ /単位格子の探索を行った。

3次元の結晶構造探索では、500 個程度の結晶構造を得た。図 1 に得られた構造の一部を示す。図中に示したエネルギーは最安定構造の *c*-BN を基準としたときの相対エネルギーである。また、B 原子と N 原子の位置が入れ替わった置換型欠陥を持つ構造も得られた(図 2)。



図 1. 探索で得られた構造

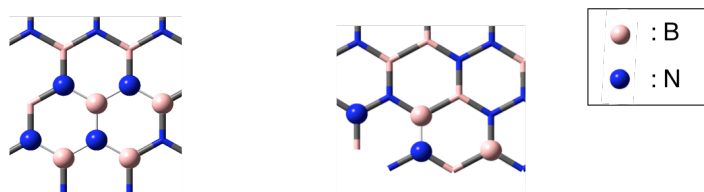


図 2. *h*-BN シート(左)と置換型欠陥を持つ構造(右)

これら以外にも多数の安定な新奇構造が得られた。さらに、2次元の結晶構造探索では *h*-BN や様々なシート状の新奇構造が得られた。同様に 1次元の構造探索では BN ナノリボンや BN ナノチューブなどを含む構造が得られた。詳細な結果については当日報告する。

#### 【参考文献】

- [1] S. Maeda, T. Taketsugu and K. Morokuma, *J. Comput. Chem.*, **35**, 166 (2014).
- [2] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu and K. Morokuma, *Chem. Rec.*, in press.  
DOI: 10.1002/tcr.201600043
- [3] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787, (2006).

経路積分分子動力学計算による氷 Ic の静的性質に対する量子効果の研究  
(奈良女子大学・院人間文化研究科化学専攻)

佐藤直香\*, ○衣川健一

Path integral molecular dynamics study of static properties of ice Ic  
(Division of Chemistry, Graduate School of Humanities and Sciences,  
Nara Women's University)  
Naoka Sato\* and ○Kenichi Kinugawa

【緒言】氷 Ic は 1944 年に König によって発見された立方晶の氷で、13 種の氷の多型の中で氷 Ih と同様の最小の密度を持ち、似た物理的性質を示す。1984 年に Mishima らは氷 Ic または氷 Ih を 77 K で圧縮すると高密度アモルファス(HDA)が生成することを明らかにした[1][2]。また Johari らも氷 Ic から圧縮によって HDA を生成することを示している[3]。水素原子の位置情報は X 線または中性子回折実験から直接得ることが難しく、氷の低温・高圧条件での相図上の多型の出現やその構造についてはミステリアスである。一方で、水素原子のように質量の小さい原子は低温では de Broglie の熱的波長が相当に長く、無視できない波動性・量子性を示すはずである。低温・高圧条件下では、水素核の量子効果と高密度による分子間距離の減少が、相の出現や安定性、配列構造に少なからぬ影響を与えていることが予想される。

このような背景から、本研究では水素および酸素原子核を有限温度の経路積分表示に基づいて量子化した、経路積分分子動力学 (PIMD) 計算を氷に対して行い、氷 Ic 相の安定性や温度・密度に対する安定性、および原子の配列構造などの静的性質を調べた。また、原子の量子効果によって同一の熱力学条件下で古典極限とどのように異なる空間分布・配列構造が現れるかを調べた。

【方法】フレキシブルな水分子モデルである SPC/F<sub>2</sub> ポテンシャル[4]を用いた。分子数は 64 個とし、カノニカルアンサンブルに対して、立方体セルの周期境界条件を課したバルクに対する PIMD 計算および古典極限での MD 計算を行った。初期配置は氷 Ic の結晶配置とした。PIMD の場合、全原子を primitive に離散化経路積分量子化した。温度は Mishima らの HDA 化の実験と同じく 77 K とさらに低温の 10 K に設定した。MD 時間刻みは  $1.0 \times 10^{-17}$  s とした。トルッター分割数は 140 (77 K), 900 (10 K) ととった。クーロン力は Ewald 法による補正を行った。

【結果・考察】図 1 は 77 K における系の分子間相互作用ポテンシャルエネルギー  $V_{\text{inter}}$  をモル体積に対してプロットしたものである。PIMD の結果に併せて古典極限での MD の結果も示した。PIMD の結果では、氷 Ic の実験値モル体積 ( $19.4 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ ,  $\rho = 0.931 \text{ gcm}^{-3}$ ) において  $V_{\text{inter}}$  が最小であり、これは合理的である。最終的に初期配置の氷 Ic の結晶構造を保てたかどうかを各原子種間の動径分布関数から判断した。その結果、PIMD では氷 Ic 構造を保てたモル体積は、実測値を含む  $17.3\text{--}25.7 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  の範囲であった。すなわち、実測よりやや高い密度から低密度側では氷 Ic 構造を平衡状態として保てた。一方、高密度側の  $9.84\text{--}16.2 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  の範囲では、結果として得られた動径分布関数は氷 Ic とは異なって、結晶様の明瞭な分布が消失し、明らかにアモルファス状態であった。この体積範囲の中に Mishima らの HDA のモル体積値が含まれていた。

古典極限の MD でも同様の解析を行った。図 1 に示すように、 $V_{\text{inter}}$  のミニマムを与えるモル体積は実測値よりも高密度側に現れていることがわかる。氷 Ic 構造を保持できるモル体積範囲は PIMD の場合に比べて狭く、一方で、最も低密度の  $25.7 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  では結晶配置を保持できずに

\* 現： (財) 日本食品分析センター

アモルファス化することが動径分布関数の解析からわかった。また高密度側では PIMD と同様にアモルファス化した。古典極限に比べて PIMD で氷 Ic の結晶構造を保つことのできる密度範囲が広い結果は、この相の熱安定性に量子効果が重要であることを示唆している。

次に、図 2 に 10 K の氷 Ic 中の水素原子の位置分布を示す。この図の横軸  $s$  は水素原子から最近接の 2 個の酸素原子 (1 個は共有結合する

酸素原子、もう 1 個は隣接する水素結合する酸素原子) までのそれぞれの距離の差を表す。縦軸  $R$  はそれらの 2 個の O-O 間距離を表す。まず古典極限では、水素原子と、それと共有結合する酸素原子との間の距離が、隣接して水素結合する酸素原子との間の距離より短いことが明らかである。一方、PIMD の結果では水素原子の位置分布が、原子の波動性によって古典極限の場合よりも広がり、かつ  $s=0$  付近にわずかながら生じている。この位置での出現頻度は、このグラフ中の最大頻度の  $7.12 \times 10^{-3}$  % である。これは 2 つの隣接する水分子の酸素原子 O-O 間の中点付近に水素分子が極めて少数ではあるが存在することを示している。明らかにこれは量子化によって水素原子の位置に空間的広がりが出てきたことに由来する。また氷中での水素原子のトンネリングの可能性を示唆するものである。

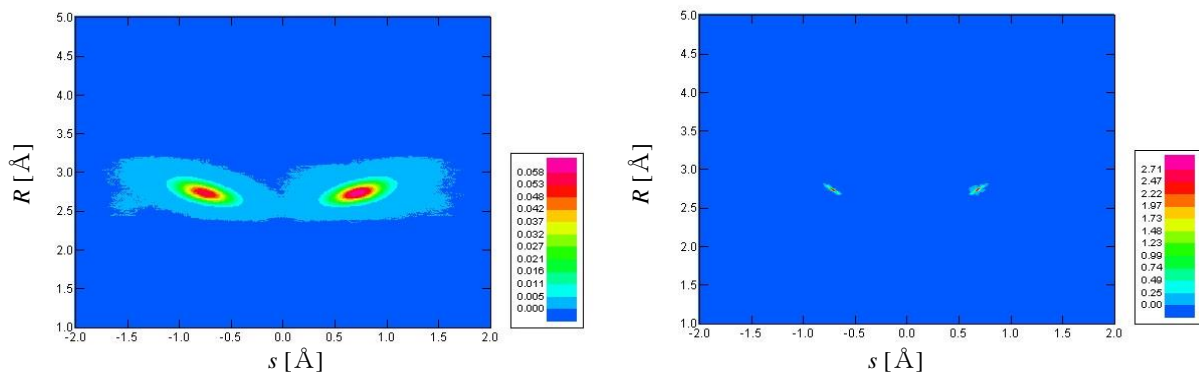


図 2. 氷 Ic 中の水素原子の位置分布図. 10 K,  $19.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (氷 Ic の実測値) で、左図が PIMD、右図が古典極限の MD の結果。

【まとめ】 本計算で採用した SPC/F<sub>2</sub> モデルで、氷 Ic の安定性に及ぼす量子効果が明らかになった。また、原子分布の波動性による広がりによって水素原子は酸素原子間の中間にも小さい確率ではあるが分布することがわかった。その他紙面で示せなかった結果と議論、将来展望については当日の発表に譲る。

【参考文献】 [1] O. Mishima et al., *Nature* **310**, 393 (1984). [2] *ibid.*, 314, 76 (1985). [3] G.P. Johari et al., *J. Phys. Chem.* **94**, 1212 (1990). [4] J. Lobaugh et al., *J. Chem. Phys.* **106**, 2400 (1997).

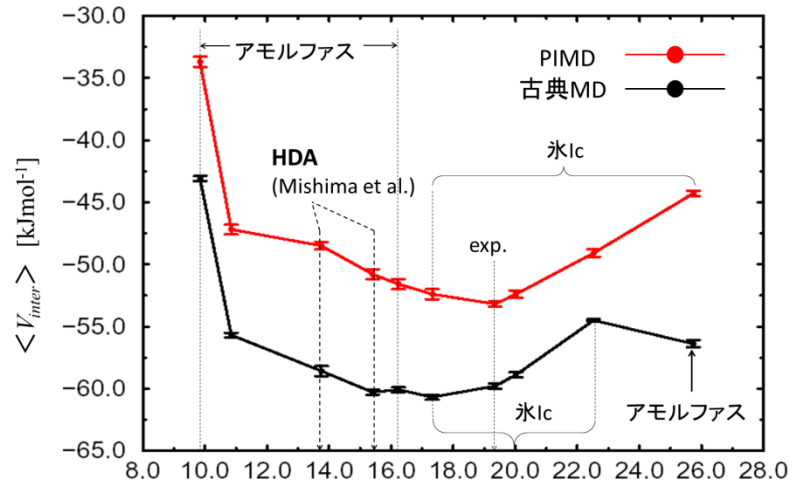


図 1. 77K における分子間相互作用ポテンシャルエネルギーのモル体積依存性. 計算された動径分布関数から判別された状態 (氷 Ic, アモルファス状態) を書き加えた。



## 低次元並進対称性のある SiC の構造探索

(和歌山大学大学院システム工学研究科<sup>1</sup>、和歌山大学システム工学部<sup>2</sup>、量子化学探索研究所<sup>3</sup>、  
東北大学大学院理学研究科<sup>4</sup>)

○箕土路 祐希<sup>1</sup>、山門 英雄<sup>2</sup>、大野 公一<sup>3,4</sup>

## Exploration of structures of SiC having low dimensional and translational symmetry

(Graduate School of Systems Engineering, Wakayama Univ.<sup>1</sup>, Faculty of Systems Engineering, Wakayama Univ.<sup>2</sup>, Institute for Quantum Chemical Exploration<sup>3</sup>, Graduate School of Science, Tohoku Univ.<sup>4</sup>)

○Yuuki Midoro<sup>1</sup>, Hideo Yamakado<sup>2</sup>, Koichi Ohno<sup>3,4</sup>

【序】2004年に大野・前田によって超球面探索法(SHS法)<sup>1</sup>が開発され、化学反応経路の自動探索が可能となった。またSHS法を一般化したGSHS法<sup>2</sup>も考案されている。GSHS法では極小点における放物面近似からのずれが極大となる方向に座標を追跡するADDF手順によって鞍点と、それに続く極小点を探索する方法である。

今回、炭素とケイ素からなるSiC化合物について、1次元並進対称性のある系と2次元並進対称性のある系について構造探索を行った。SiCのハニカム構造の欠陥やSiC鎖について、E. Bekaroglu<sup>3</sup>らが、SiCの構造の変化についてF. Shimojo<sup>4</sup>らが報告している。

【方法】擬1次元系では、並進ベクトルに1変数を与え、1つ目の原子を原点に固定、2つ目の原子に2変数、3つ目以降の原子に3変数を与えている。計算はGaussianプログラム<sup>5</sup>の周期境界条件(PBC)オプションを使用し、計算レベルはRHF/STO-3Gとした。またSCFのオプションとして、maxcyc=512, conver=7を設定した。

擬2次元系では2つの並進ベクトルに3変数を与え、1つ目の原子を原点に固定、2つ目以降の原子に3変数を与えている。計算はGaussianプログラムのPBCオプションを使用して、計算レベルはPBE/STO-3Gとした。

【結果】擬1次元系の計算では、直線・平面・立体構造が得られた。図1に各々の構造の例を示す。擬1次元系の探索においても、原子に3方向の自由度を与えることで立体的な構造を探索できた。

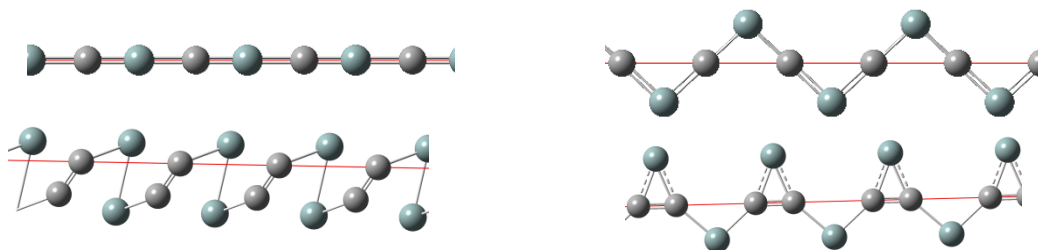


図1: 擬1次元構造の探索結果。ユニット中にSi原子、C原子を2つずつ配置している。左上が直線状、右上が平面状、左下が立体状、右下が今までの計算での最安定構造である。

今までに初期構造を含めて 13 個の極小構造が得られており、現在も計算は継続中である。計算においていくつか同一とみられる構造が発見されている。

擬 2 次元系の計算では、ハニカム構造と正方格子構造の 2 種類の構造が得られた (図 2)。エネルギー的にはハニカム構造の方が安定であった。澤田らのシート状  $C_2/\text{unit}$  の構造探索、シート状  $Si_2/\text{unit}$  の構造探索でもハニカム構造が最安定であったので<sup>6</sup>、Si, C 及びその化合物の 2 次元構造はハニカム型が安定であると言える。

ハニカム構造と正方格子構造間の遷移構造も得られたが、正方格子構造からの相対エネルギーはおよそ 1.1 kJ/mol であり、正方格子構造からハニカム構造への転移は比較的起こりやすいと考えられる。逆にハニカム構造からの相対エネルギーは 237.2 kJ/mol であり非常に高いエネルギー障壁を持つ。

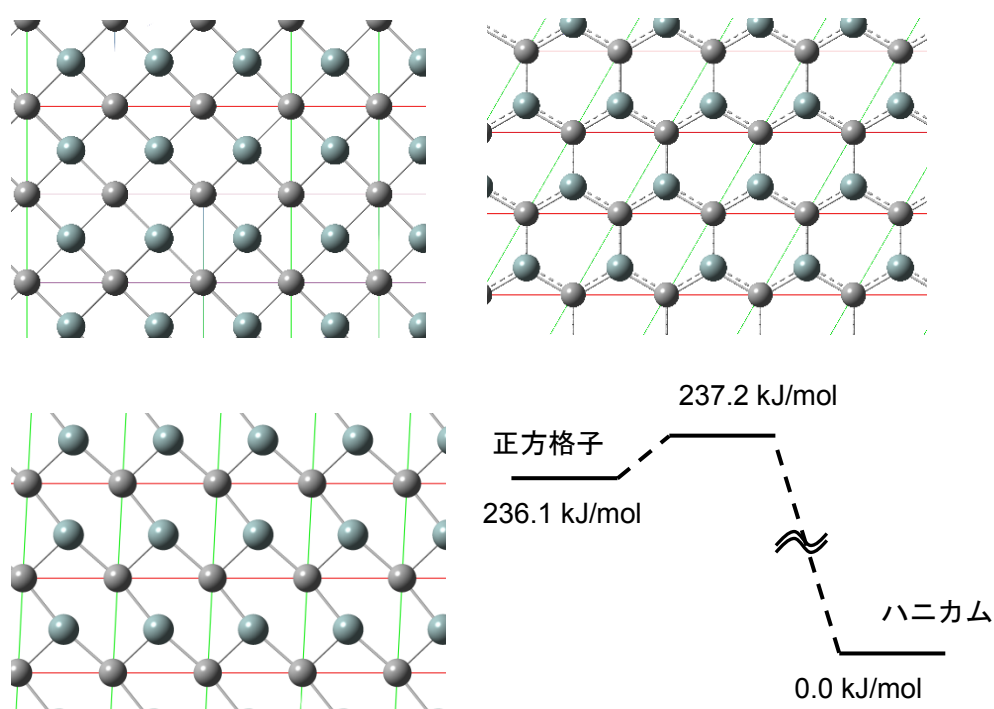


図 2: 擬 2 次元構造の探索結果。ユニットセル中に Si 原子と C 原子を 1 つずつ配置している。左上が正方格子、右上がハニカム、左下が 2 構造間の遷移構造である。最安定構造はハニカム構造で、もう一つの安定構造である正方格子構造に比べ 236 kJ/mol 安定である。

1) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277-282. ; S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5742-5753. ; K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8933-8941.

2) 大野公一、長田侑人、前田理、分子科学討論会 **2010**, 1E15.

3) E. Bekaroglu, M. Topsakal, S. Cahangirov and S. Ciraci, *Phys. Rev. B*, **2010**, *81*, 075433-1-075433-9.

4) F. Shimojo, I. Ebbsjö, R. K. Kalia, A. Nakano, J. P. Rino, and P. Vashishta, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *84*, 3338-3341.

5) M. J. Frisch *et al.*, Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

6) 山門英雄、澤田裕、大野公一、分子科学討論会 **2013**, 1E18. ; 澤田裕、山門英雄、大野公一、分子科学討論会 **2013**, 1P116.

## 周期境界量子化学計算に基づく、高誘電率ドナーの理論的設計

(東大院工<sup>\*</sup>、JST-CREST<sup>\*\*</sup>) ○三嶋謙二<sup>\*</sup>、山下晃一<sup>\*,\*\*</sup>

### A Theoretical Modelling of High-dielectric-constant Donors Based on Periodic Boundary Condition Calculations

(The University of Tokyo<sup>\*</sup>, JST-CREST<sup>\*\*</sup>) ○Kenji Mishima<sup>\*</sup>, Koichi Yamashita<sup>\*,\*\*</sup>

【序】前回の報告では、高効率有機薄膜太陽電池設計方針のひとつとして、比誘電率の高い有機材料を開発することが示唆されていることから、量子化学を用いた第一原理計算に基づいて、高比誘電率(約 10)ドナー分子の理論設計を行い、その分子物性・光物性・実現可能性について報告した。その際、比誘電率の理論的計算には、気相分子にのみ適用できる Clausius-Mossotti 公式を用いた。古くから、固相の物質系に対しても Clausius-Mossotti 公式が用いられたが、多くの固相デバイス技術における比誘電率の由来を、実験的・理論的に特定するためには、Clausius-Mossotti 公式では考慮されていない構成分子の配向性・密度・分子間相互作用などの影響を取り入れなければならない。実際に、文献[1, 2]では、周期境界条件を用いた第一原理計算によって、構成分子の配向性・密度・分子間相互作用が、気相分子では予測不可能なバルクの比誘電率に大きな影響を与えることが示された。本報告では、こうした現状を踏まえ、また、実際には有機薄膜太陽電池は固相で作動することを考慮して、周期境界条件を用いた第一原理計算によって、前回の報告で理論設計した分子の構造最適化・バルク比誘電率の評価を行った。

【計算方法】ドナー分子の構造最適化・バルク比誘電率計算には、Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) によって実装された GGA DFT 法を用いた。量子化学計算パッケージとして、QUANTUM ESPRESSO を用いた。

【結果と考察】気相で求めた最適化分子構造一例を、図 1 に示す。主鎖として炭素-炭素三重結合をもつポリベンゼン環を用い、側鎖として

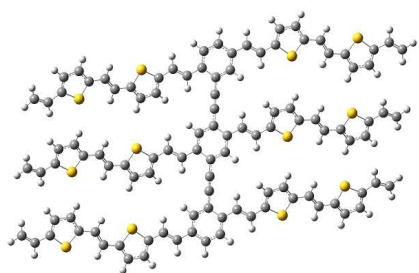


図 1. 比誘電率 13.57 をもつ mol9\_3 分子

polythiophylene-vinylene を用いた。前者は、分子を高次元化し、分子の  $\pi$  共役性を高めるために、また、後者は、分子の伝導性を高めるために用いられる。Clausius-Mossotti 公式を用いると、この分子の比誘電率は、13.57 であり、通常、有機薄膜太陽電池に用いられるドナー分子(P3HT)の 4-6 を上回る比誘電率を持つ。

我々が理論的に設計した分子の結晶構造は実験的に測定されておらず不明なため、比較のために、単位胞はほぼ直方体とし、P3HT と同じ構造をもつと仮定した。

図 2 に、単位胞に一分子を含む P3HT と mol9\_1(主鎖は、炭素-炭素三重結合を持たない)との最適化結晶構造と、それらの周波数依存バルク比誘電率を示す。どちらもほぼ同じ大きさの単位胞を持ち、密度はほぼ同じである。周波数依存バルク比誘電率は、全周波数において P3HT よりも mol9\_1 の方が大きく、エキシトン解離効率と電荷移動効率は、後者の方において向上すると予測される。

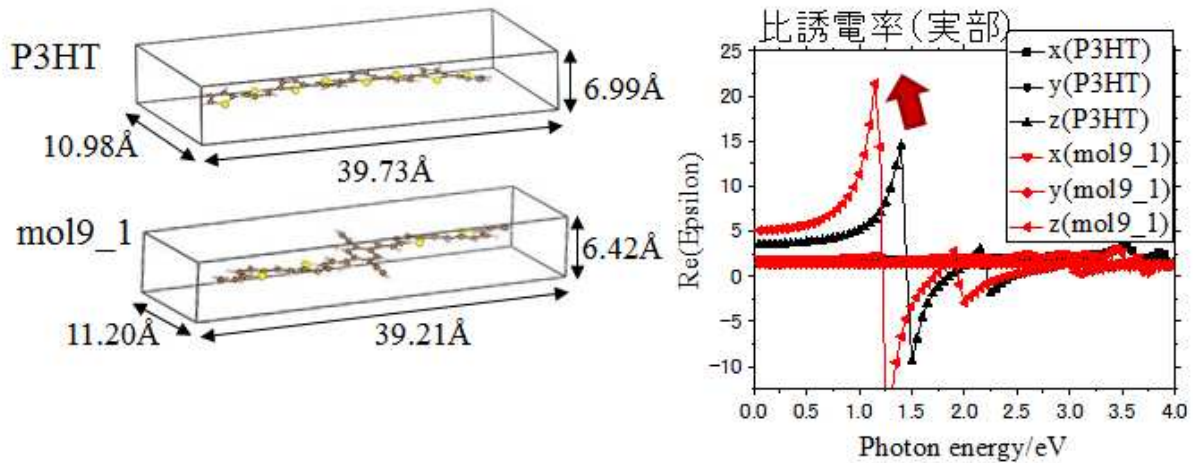


図2.P3HTとmol9\_1との最適化構造と、周波数依存バルク比誘電率

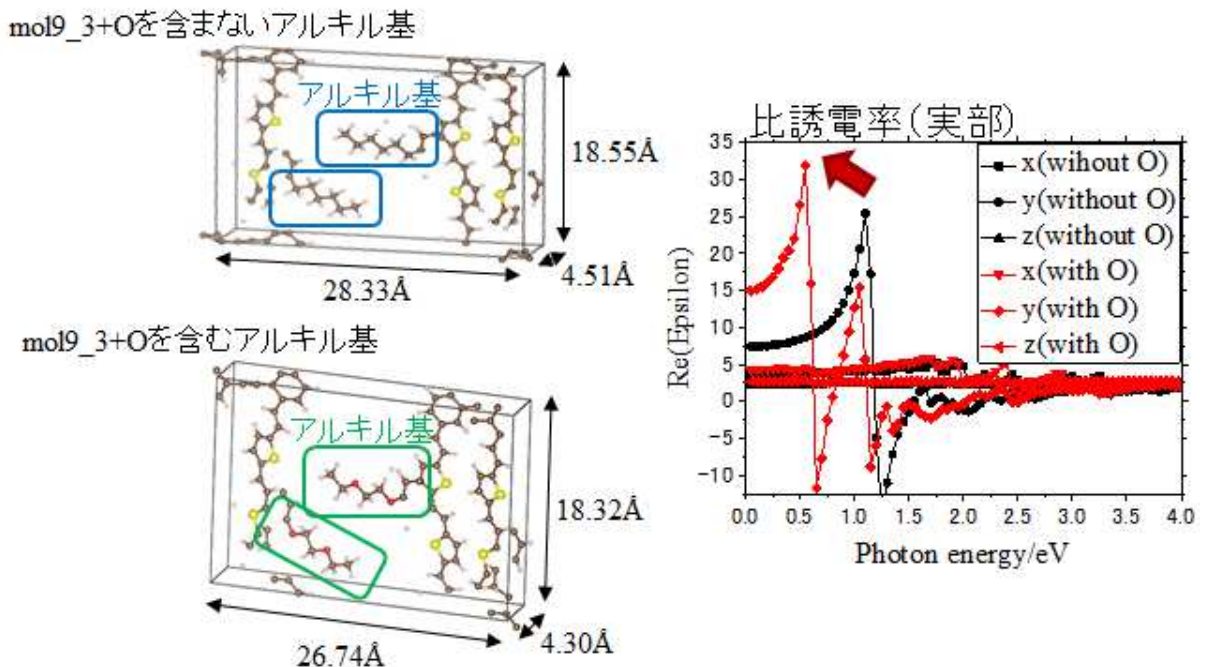


図3. アルキル基を含むmol9\_3の最適化構造と周波数依存バルク比誘電率

図3に、単位胞にアルキル基を含むmol9\_3の最適化結晶構造と、それらの周波数依存バルク比誘電率を示す。それぞれの場合の違いは、アルキル基に、酸素原子が存在するかないかの違いである。アルキル基の種類によって、最適化結晶構造はほとんど変化しないことがわかる。しかし、顕著な違いとして、酸素原子を含むアルキル基をもつmol9\_3の周波数依存バルク比誘電率は、酸素原子を含まない場合に比べて、全周波数領域において、より大きく、エキシトン解離効率と電荷移動効率は、アルキル基によって大いに影響されることがわかった。これは、酸素を含むアルキル基が、分極しやすいためである[3]。

[1] H. M. Heitzer, T. J. Marks, and M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 9753, (2013).

[2] H. M. Heitzer, T. J. Marks, and M. A. Ratner, *ACS Nano*, **8**, 12587, (2014).

[3] F. Jahani *et al.*, *Chem. Comm.*, **50**, 10645, (2014).

# Na イオン電池の固体電解液相間(SEI)膜形成に対する塩濃度効果の理論的解析

(名大院・情報科学<sup>1</sup>, 京大・ESICB<sup>2</sup>, CREST-JST<sup>3</sup>) ○竹中規雄<sup>1,2</sup>, 長岡正隆<sup>1,2,3</sup>

## Theoretical Analyses of Salt Concentration Effect on the Solid Electrolyte Interphase (SEI) Film Formation in Na-ion Batteries

(Graduate School of Information Science, Nagoya University<sup>1</sup>, ESICB, Kyoto University<sup>2</sup>, CREST-JST<sup>3</sup>)

○Norio Takenaka<sup>1,2</sup>, Masataka Nagaoka<sup>1,2,3</sup>

**【序】**近年, 原材料を持続的に安定供給可能なものに切り替えるという元素戦略的観点から, Li イオン電池の代替品として Na イオン電池の研究開発が進められている. この Na イオン電池の性能は, 充電初期過程において負極表面に形成される固体電解液相間 (SEI) 膜の性質に強く依存することが知られている[1]. SEI 膜は, イオン伝導性を持つ一方で電子伝導性を持たないことが理想的である. すなわち, SEI 膜が形成されることにより電解液の還元分解が抑制され, 安定した充放電が可能な二次電池として機能するようになる. 最近の山田らの実験研究[2,3]によると, 電解液の塩濃度を高濃度化することにより, Li イオン電池の SEI 膜形成が改善されてサイクル特性が大幅に向上することが報告された. このような高濃度電解液の利用は, Na イオン電池の高性能化を達成するうえでも非常に有効な戦略であると考えられる. しかしながら, 塩濃度の違いが SEI 膜形成に与える微視的效果についてはまだ良く判っておらず, より詳細な解析が必要である. そこで本研究では, 我々が開発した混合モンテカルロ (MC) /分子動力学 (MD) 反応法[4-7]を用いて, Na イオン電池の負極界面での SEI 膜形成に対する塩濃度効果を原子レベルから吟味した.

**【理論と方法】**本解析では, 溶媒にアセトニトリル (AN), 電解質にナトリウムビス(フルオロスルホニル)イミド (NaFSA) から成る電解液と炭素負極との界面を想定した計算モデル (図 1 左図) を用いた. また, SEI 膜形成の塩濃度依存性を調査するため, 1.0, 2.0, 3.0 および 4.0 molL<sup>-1</sup> の 4 種類の塩濃度の電解液を用意した. 混合 MC/MD 反応法では, 反応の条件を満たす原子対が出現するまで MD 計算を行った後, レアイベントである反応を促進するため, MC 法を用いて反応前後の状態を遷移させる[4-7]. 本研究では, 過去の実験データや量子化学計算の知見に基づいて, 図 1 右図の素反応群過程群を考慮した反応スキームを仮定してシミュレーションを行った.

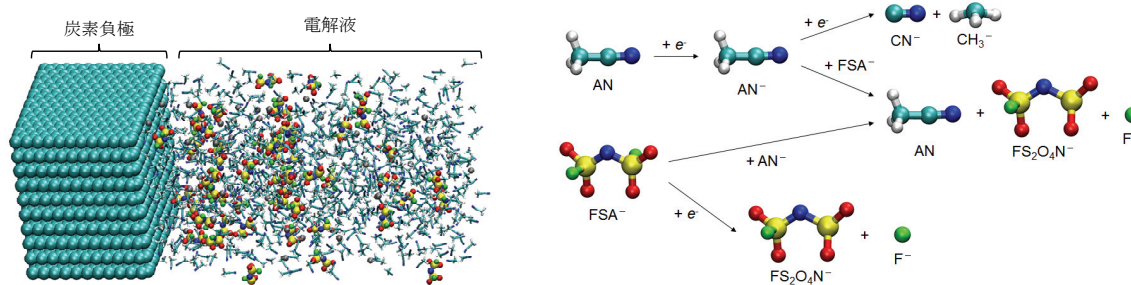


図 1 計算モデル(左図)と本反応シミュレーションで考慮した素反応過程群(右図)

**【結果と考察】** 図 2 では、低濃度 ( $1.0 \text{ molL}^{-1}$ ) および高濃度 ( $4.0 \text{ molL}^{-1}$ ) それぞれにおいて、SEI 膜形成過程における成分の濃度変化を示した。形成過程の最終段階において、反応生成物の成分はほとんど変化しなくなり、定常状態に到達する。このとき、高濃度電解液では、FSA 塩 (水色) の還元分解が急速に進行し、塩由来の生成物 (緑) が大幅に増加した。これは、塩濃度の増加に伴い、負極や  $\text{AN}^-$  との衝突頻度が著しく増加することに起因する。

次に、図 3 では、定常状態における反応生成物の質量密度空間分布を比較した。その結果、溶媒由来の生成物である  $\text{CN}^-$  と  $\text{CH}_3^-$  の分布ピークは内側 (電極側) に存在しており、塩由来の生成物である  $\text{FS}_2\text{O}_4\text{N}^-$  は外側 (電解液側) に存在することが判った。また、高濃度電解液では、低濃度電解液と比較して、 $\text{FS}_2\text{O}_4\text{N}^-$  のピークが相対的にかなり高くなった。実際、SEI 膜構成成分の質量密度 (表 1) を比較すると、溶媒由来の生成物 ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3^-$ ) の密度は塩濃度に拘わらずほぼ同程度であるのに対して、塩由来の生成物 ( $\text{FS}_2\text{O}_4\text{N}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) の密度は塩濃度の増加に伴って高くなることが判った。従って、高濃度電解液では、主に塩由来の生成物が被膜を形成して膜密度が高くなり、安定な SEI 膜が形成されることが原子レベルから理論的に示唆された。

### 【参考文献】

- [1] K. Xu, *Chem. Rev.*, **114**, 11503 (2014).
- [2] Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5039 (2014).
- [3] Y. Yamada, C. H. Chiang, K. Sodeyama, J. Wang, Y. Tateyama, A. Yamada, *ChemElectroChem*, **2**, 1687 (2015).
- [4] M. Nagaoka, Y. Suzuki, T. Okamoto, N. Takenaka, *Chem. Phys. Lett.*, **583**, 80 (2013).
- [5] N. Takenaka, Y. Suzuki, H. Sakai, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 10874 (2014).
- [6] N. Takenaka, H. Sakai, Y. Suzuki, P. Uppula, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 18046 (2015).
- [7] P. Uppula, N. Takenaka, M. Nagaoka, *RSC Advances*, **6**, 65232 (2016).

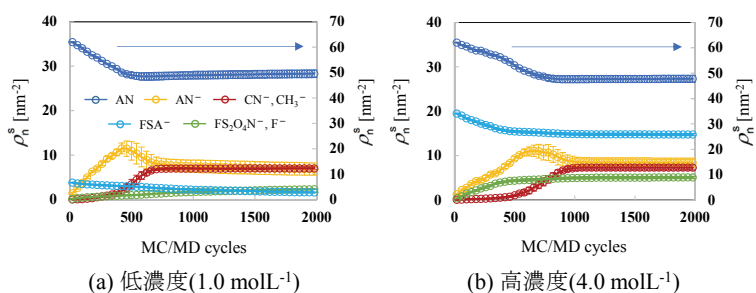


図 2 SEI 形成過程における成分の表面数密度変化 (エラーバーは 10 個の異なる初期構造から得られた値の標準誤差 (95%信頼区間))

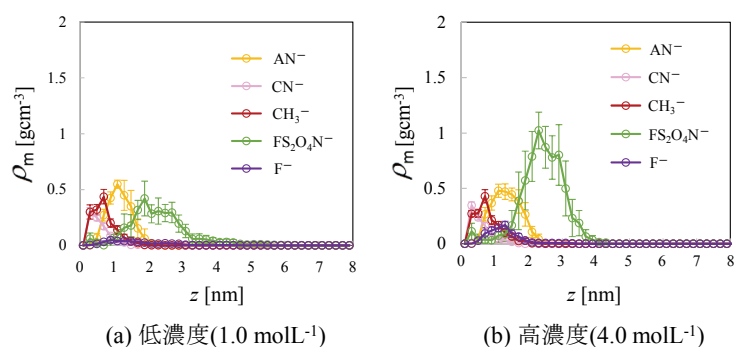


図 3 定常状態における反応生成物の質量密度空間分布

表 1 SEI 膜構成成分の質量密度\*

分子種	塩濃度 [ $\text{mol L}^{-1}$ ]			
	1.0	2.0	3.0	4.0
$\text{AN}^-$	$0.118 \pm 0.023$	$0.152 \pm 0.032$	$0.124 \pm 0.021$	$0.144 \pm 0.017$
$\text{CN}^-$	$0.044 \pm 0.002$	$0.045 \pm 0.002$	$0.043 \pm 0.002$	$0.046 \pm 0.004$
$\text{CH}_3^-$	$0.076 \pm 0.004$	$0.077 \pm 0.003$	$0.075 \pm 0.004$	$0.079 \pm 0.006$
$\text{FS}_2\text{O}_4\text{N}^-$	$0.151 \pm 0.005$	$0.188 \pm 0.014$	$0.258 \pm 0.021$	$0.340 \pm 0.017$
$\text{F}^-$	$0.018 \pm 0.001$	$0.022 \pm 0.002$	$0.030 \pm 0.002$	$0.040 \pm 0.002$

\*SEI膜厚を4 nmとして算出

(単位:  $\text{g/cm}^3$ )

1P136

## QM/MM 法を導入した混合 MC/MD 反応法の開発: 二次電池の固体電解液相間(SEI)膜形成への適用

(名大院・情報科学<sup>1</sup>, 京大・ESICB<sup>2</sup>, CREST-JST<sup>3</sup>)

○藤江拓哉<sup>1</sup>, 竹中規雄<sup>1,2</sup>, 鈴木雄一<sup>1</sup>, 長岡正隆<sup>1,2,3</sup>

### Development of hybrid MC/MD reaction method based on QM/MM method: Application to solid electrolyte interphase (SEI) film formation in secondary batteries

(Graduate School of Information Science, Nagoya University<sup>1</sup>, ESICB, Kyoto University<sup>2</sup>, CREST-JST<sup>3</sup>)

○Takuya Fujie<sup>1</sup>, Norio Takenaka<sup>1,2</sup>, Yuichi Suzuki<sup>1</sup>, Masataka Nagaoka<sup>1,2,3</sup>

【序】一般に、化学合成材料は長時間スケールでの複合的な化学反応群の積み重ねの結果として生じる希少現象として生成されるため、従来の計算化学的な方法でシミュレートすることは非常に困難である。そこで、我々は、大規模な複合化学反応系に対する実用的なアトミスティックシミュレーション手法として、混合モンテカルロ (MC) /分子動力学 (MD) 反応法の開発を行ってきた[1-4]。実際、本手法は、芳香族ポリアミド膜[2]や二次電池の負極表面における固体電解液相間 (SEI) 膜[3,4]の形成過程の解析などに適用され、それらの微視的機構を明らかにした。この際、従来の混合 MC/MD 反応法では、古典力場を用いた分子力学 (MM) 法に基づいたエネルギー評価法によって化学反応の採択・棄却を判定していた。ところが取り扱う化学反応の種類によってはこの評価法をそのまま適用することが困難であることが判ってきた。そこで、本研究では、混合 MC/MD 反応法へ量子力学 (QM) /MM 法を導入した新しいエネルギー評価法を提案し、リチウムイオン電池の SEI 膜形成過程の解析に適用してその有効性を検証した。

【理論と方法】混合 MC/MD 反応法では、反応の条件を満たす原子対が出現するまで MD 計算を行った後、反応を促進するため、MC 法を用いて反応前後の状態を遷移させる。このとき、状態  $r$  から  $s$  への遷移確率  $W_{r \rightarrow s}$  は、メトロポリス法により以下の式で与えられる。

$$W_{r \rightarrow s} = \min\{1, \exp[-\beta \Delta E_{rs}]\} \quad (1)$$

ここで、 $\Delta E_{rs}$  は状態  $r$ ,  $s$  間のエネルギー差である。従来法は、 $\Delta E_{rs}$  を MM 法により次式で評価していた。

$$\Delta E_{rs} = U_s^{\text{MM}} - U_r^{\text{MM}} + \Delta E_{rs}^{\text{react}} \equiv \Delta E_{rs}^{\text{MM}} \quad (2)$$

ここで、 $U_r^{\text{MM}}$ ,  $U_s^{\text{MM}}$  は MM 法による反応前、反応後のポテンシャルエネルギー、 $\Delta E_{rs}^{\text{react}}$  は孤立系の平衡構造間のポテンシャルエネルギー差である。本研究では、QM/MM 法を用いて次式により  $\Delta E_{rs}$  を評価するように変更を行った。

$$\Delta E_{rs} = U_s^{\text{QM/MM}} - U_r^{\text{QM/MM}} \equiv \Delta E_{rs}^{\text{QM/MM}} \quad (3)$$

ここで、 $U_r^{\text{QM/MM}}$ ,  $U_s^{\text{QM/MM}}$  は QM/MM 法による反応前、反応後のポテンシャルエネルギーである。今回は、QM/MM 法の計算レベルとして B3LYP/6-31+G(d)を採用した。

本手法を，エチレンカーボネート（EC）と  $\text{LiPF}_6$  塩から成る  $1.1 \text{ molL}^{-1}$  の電解液と炭素負極との界面のモデルに適用した．この際，過去の実験[5]や量子化学計算に基づいて，図 1 に示す素反応過程群を仮定してシミュレーションを行った．特に，二量体生成物であるジリチウムブチレンジカーボネート（LBDC）とジリチウムエチレンジカーボネート（LEDC）を考慮した．

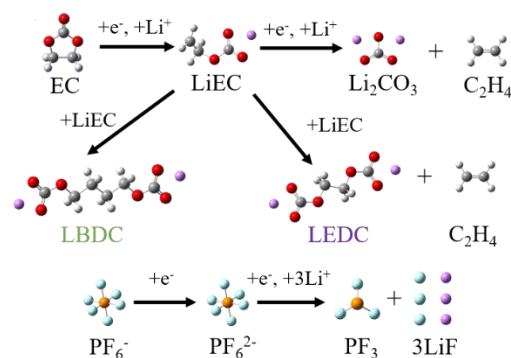


図 1. 混合 MC/MD 反応法で考慮した素反応過程群

【結果と考察】従来のエネルギー評価法 (式(2)) と新しいエネルギー評価法 (式(3)) をそれぞれ用いて，SEI 膜形成シミュレーションを行い，計算結果を比較した．その結果，従来法では，図 2(a) で示すように LBDC が SEI 膜の主成分となるが，新手法では，図 2(b) で示すように LEDC の生成量が大幅に増加することが判った．実験の報告によると LEDC が SEI 膜の主成分であり[5]，本手法は実験結果をより良く再現可能であると言える．

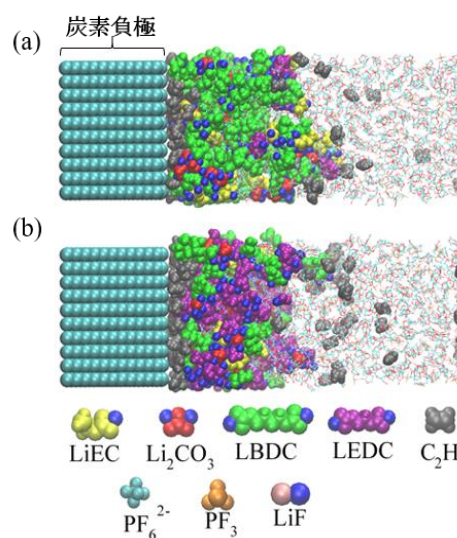


図 2. (a)従来法および，(b)新手法での SEI 膜形成シミュレーション結果

次に，新手法によって LEDC が採択されるようになった理由を調査するため，従来法と新手法の  $\Delta E_{rs}$  をそれぞれ実際に出現した構造群を用いてその平均として評価し，それらの比較を行った (表 1)．その結果，従来法の LBDC では  $\Delta E_{rs}$  が若干安定となり採択されていたが，LEDC の場合には大きく不安定となるため，ほとんど採択されていなかった．一方，新手法では，LBDC，LEDC ともに大きく安定となり，LEDC も採択されるようになった．さらに詳細な解析を行ったところ，QM/MM 法により孤立系の平衡構造のポテンシャルエネルギーが正確に評価されたため，計算結果が改善されることが判った．これは新手法によるエネルギー評価が本質的に重要であることを示しており，QM/MM 法を導入した混合 MC/MD 反応法は，様々な複合化学反応系を汎用的に取扱うことのできる有効な計算手法になり得ることが期待される．

表 1. 従来法，新手法の  $\Delta E_{rs}$  (単位:  $\text{kcal mol}^{-1}$ )

	$\langle \Delta E_{rs}^{MM} \rangle$	$\langle \Delta E_{rs}^{QM/MM} \rangle$
LBDC	-2.4	-95.1
LEDC	116.6	-62.7

### 【参考文献】

- [1] M. Nagaoka, Y. Suzuki, T. Okamoto, N. Takenaka, *Chem. Phys. Lett.*, **80**, 583 (2013). [2] Y. Suzuki, Y. Koyano, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 6776 (2015). [3] N. Takenaka, Y. Suzuki, H. Sakai, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 10874 (2014). [4] N. Takenaka, H. Sakai, Y. Suzuki, P. Uppula, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 18046 (2015). [5] K. Xu, *Chem. Rev.*, **114**, 11503 (2014).



1P137

人工力誘起反応法による Pt(111)表面上での CO 酸化反応の系統的経路探索

(北大理<sup>1</sup>, 北大院総化<sup>2</sup>, 北大院理<sup>3</sup>)

○杉山 佳奈美<sup>1</sup>, 高木 牧人<sup>2</sup>, 住谷 陽輔<sup>2</sup>, 前田 理<sup>3</sup>, 武次 徹也<sup>3</sup>

Exploring pathways of CO oxidation on Pt(111)

by the artificial force induced reaction method

(Hokkaido Univ.)

○Kanami Sugiyama, Makito Takagi, Yosuke Sumiya, Satoshi Maeda, Tetsuya Taketsugu

【序論】不均一触媒を用いた表面反応は、工業的に広く活用される重要な反応である。特に白金は高い触媒活性を持つことで知られ、自動車の排気ガス浄化にも用いられている。また表面反応においては反応分子の吸着サイトや構造欠陥など、表面の状態が反応性に大きな影響を与えることが明らかになっている<sup>[1]</sup>。このような反応の原子レベルでの挙動を実験で追跡することは困難であるため、理論化学からのアプローチが期待される。従来の表面反応解析では、計算者が仮定した構造や反応経路に対して遷移状態や吸着エネルギーに基づく反応性が議論されてきた。しかし、得られる構造や反応経路は計算者の経験に基づく限定的なものであり、重要な経路を見落としてしまう可能性がある。

一方で、当研究室で開発中の人工力誘起反応法(AFIR 法)<sup>[2]</sup>は反応経路を効率よく網羅的に探索できるため、重要な経路を見落とす危険性が少なく、反応機構の推定の難しい系に対しても適用可能である。表面反応に AFIR 法を適用することで、構造を事前に仮定する必要のない、計算者による恣意性を排除した解析が可能となり、より精密で信頼性の高い結果が期待できる。

本研究では例として、清浄表面およびステップのある表面の 2 種類の Pt(111)表面上での CO 酸化反応を対象とした。AFIR 法を用いて反応経路を網羅的に探索することで、表面上での分子の移動や表面の状態が反応性に及ぼす影響を議論した。

【計算手法】単成分人工力誘起反応法(SC-AFIR 法)は、与えられた構造に対してフラグメントを自動的に定義する。このフラグメントに対し人工力を加えることで反応を誘起し、速やかに生成物を求めることができる。ただし、この際にたどる経路は近似的な反応経路である。考慮したい反応障壁のおよその上限はモデル衝突エネルギーパラメータ  $\gamma$  により設定できる。得られた構造に対しフラグメントの再定義と AFIR 法の適用を繰り返し行うことで、1つの入力構造から出発して様々な安定構造とそれらを結ぶ反応経路ネットワークを明らかにすることができる。

本研究では、計算プログラムに GRRM プログラム開発者版および SIESTA を用いた。また、エネルギーとエネルギー勾配の計算には DFT(PBE 汎関数)および基底関数 DZP

を適用した。

計算は次のような手順で行った。まず白金 fcc 結晶の構造最適化を行った。最適化は 4 原子×4 原子が 3 層単位格子中に入った系で行い、これを元に 6 原子×6 原子×3 層の slab モデルを構築し、Pt(111)表面の構造最適化を行った。このとき最下層の原子は固定した。次に、固定した表面での反応経路探索を行った。表面としては例として 6 原子×6 原子からなる層が 2 層積層した清浄表面と、清浄表面の上に 3 原子×6 原子の 1 層を乗せたステップがある表面のモデルを用いた。k 点メッシュは結晶では 2×2×2、表面では 2×2×1、反応経路探索では 1×1×1 とした。

【結果】清浄表面での CO 酸化反応の経路探索の初期構造として、図 1(a)に示すように表面に CO と O<sub>2</sub> がそれぞれ 1 分子ずつ吸着したものを用意し、この構造から SC-AFIR 法を用いて反応経路探索を行った。

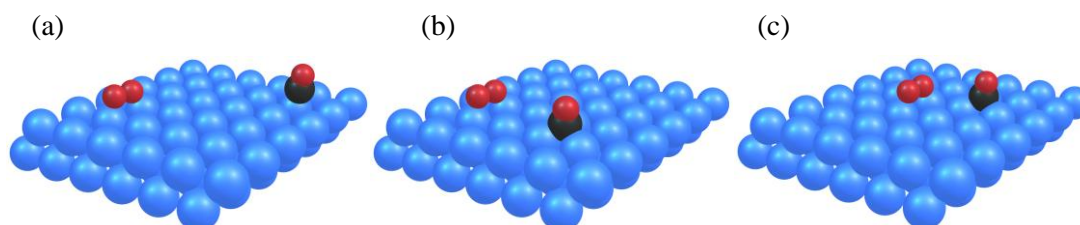


図 1. 清浄な Pt(111)表面上での反応経路探索  
(a)初期構造、(b)(c)探索により得られた構造

図 1(a)で示した初期構造では、CO は atop サイト、O<sub>2</sub> は bridge サイトに吸着している。これに対し、(b)では CO が移動して hollow サイトに吸着している。また、(c)のように O<sub>2</sub> が大きく移動した構造も見つかっている。このように分子が表面を移動する経路が得られた。さらにこの他にも、さまざまな構造及び反応経路が見つかっている。CO<sub>2</sub> 生成に至る結合組み換えと、分子の移動の際の遷移状態を系統的に求めた反応経路ネットワークに対し速度論解析を行う予定である。ステップのある Pt(111)表面上での反応経路探索の結果については当日報告する。

#### 【参考文献】

- [1] C. Buso-Rogero, *et al*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 18671 (2013).
- [2] S. Maeda, *et al.*, *J. Comput. Chem.*, **35**, 166 (2014).

## 有機薄膜太陽電池の電荷分離機構におけるエントロピーの影響

(1東大院・工, 2CREST, JST) ○川嶋英佑,<sup>1,2</sup> 藤井幹也,<sup>1,2</sup> 山下晃一,<sup>1,2</sup>

## Entropic Effect on Charge Separation of Organic Photovoltaics

(1Univ. Tokyo, 2CREST, JST) ○Eisuke Kawashima,<sup>1,2</sup> Mikiya Fujii,<sup>1,2</sup> Koichi Yamashita<sup>1,2</sup>

## 1 研究背景

有機薄膜太陽電池 (organic photovoltaics, OPV) は有機半導体から構成される太陽電池で, 新たなエネルギー変換デバイスとして注目されている. しかしながら OPV の変換効率は最高でも 11 % 程度<sup>[1]</sup> と既存のシリコン系太陽電池 (20 %) より低く, 課題となっている.

## 1.1 モルフォロジー

OPV の微細構造—相分離, ドメインの大きさ, 結晶性—をモルフォロジー (morphology) という. 中でも bulk heterojunction (BHJ)<sup>[2]</sup> は 10 nm 程度で相分離しており, 理想的なモルフォロジーとされている. モルフォロジーは励起子の解離及び電荷の再結合に影響し変換効率を変化させると考えられているが, その効果についての知見は十分でない.

## 1.2 電荷分離過程

電荷分離は光電変換において重要な過程の一つである. OPV の変換効率が低い原因の一つとして, 無機系材料に比べ低い誘電率により, Coulomb 力が強く電荷が十分に分離できないことが考えられている.

電荷分離は古典的には Onsager–Braun 機構<sup>[3]</sup> で記述されてきたが, 熱緩和するか否か (cool vs hot) について議論が続いている.<sup>[4]</sup> 自由エネルギーにより電荷分離が促進されることを示唆する報告がある<sup>[5,6]</sup> もの, それらはモルフォロジーを陽に考慮しておらず, より詳細な解析が必要である.

## 2 研究目的

Helmholtz エネルギーが OPV の電荷分離過程に及ぼす影響を明らかにし, その物理的描像について知見を深める. 最適なモルフォロジーを提案する.

## 3 手法

## 3.0 モルフォロジー

ドナー高分子とアクセプター低分子からなる BHJ モルフォロジーを生成した. Reptation<sup>[7,8]</sup> を用いて生成した熱アニール下におけるモルフォロジーの一部を Fig. 1 に示す.  $\beta$  は逆温度,  $\Delta\epsilon$  は構成分子の相対的な相互作用で, 負であれば高分子は凝集する. したがって,  $\beta\Delta\epsilon$  が大きいほどアニール温度が高い. 格子定数は 1 nm, シミュレーション体積は 150 nm 立方で, 体積

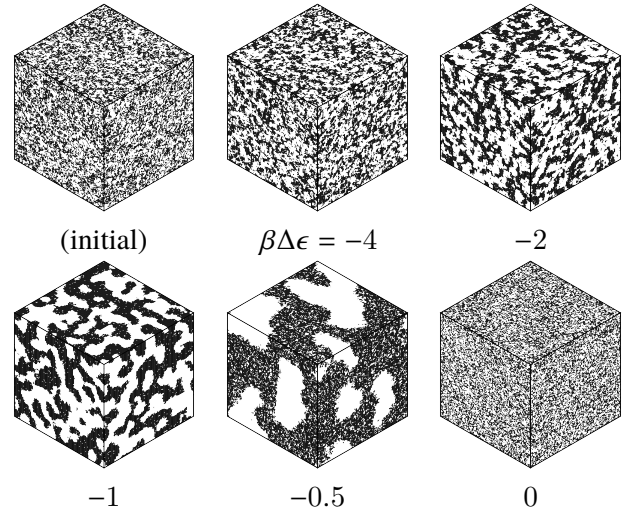


Fig. 1: 初期構造とアニールした BHJ モルフォロジー. 白は電子供与体, 黒は電子受容体を表す.

分率は 1:1 である. 低温だと十分に構造緩和出来ず, 高温だと自由拡散で高分子が遊離するため, 界面面積は  $\beta\Delta\epsilon = -1$  で最小である.

## 3.1 Helmholtz エネルギーとエントロピー

3.0 で生成したモルフォロジーにグラフ理論<sup>[9]</sup> を適用し, エントロピー  $S$  および Helmholtz エネルギー  $F$  を以下の式より計算した:

$$\text{Coulomb 力 } E(\mathbf{r}_h, \mathbf{r}_e) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r|\mathbf{r}_h - \mathbf{r}_e|},$$

$$\text{状態密度 } \Omega(\epsilon, R) = \iint d\mathbf{r}_h d\mathbf{r}_e \delta(\epsilon - E)\delta(R - |\mathbf{r}_h - \mathbf{r}_e|),$$

$$\text{分配関数 } Z(R) = \int d\epsilon e^{-\beta\epsilon} \Omega(\epsilon, R),$$

$$\text{内部エネルギー } U(R) = \frac{1}{Z} \int d\epsilon \epsilon e^{-\beta\epsilon} \Omega(\epsilon, R),$$

$$\text{Helmholtz エネルギー } F(R) = -\frac{1}{\beta} \ln Z(R),$$

$$\text{エントロピー } S(R) = \frac{U(R) - F(R)}{T}.$$

モルフォロジーの各サイトをノードで表現し, 幅優先探索によりある界面から到達可能なドナー–アクセプターサイトの組を全て見つけ, 各組について Euclid 距離から  $E$  を計算し,  $F$  および  $S$  を求めた.

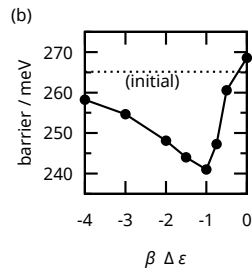
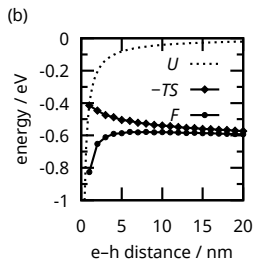


Fig. 2: (a) 電荷分離における内部エネルギー  $U(R)$ , Helmholtz エネルギー  $F(R)$ , エントロピー項  $-TS(R)$ . モルフォロジーは  $\beta\Delta\epsilon = -2$  のもの. (b) Helmholtz エネルギー障壁.

### 3.2 電荷分離ダイナミクス

Helmholtz エネルギーが電荷分離に及ぼす影響を Dynamic Monte Carlo 法<sup>[8,10]</sup> で検証した. 素過程として電荷の (i) 移動, (ii) 捕集, (iii) 再結合を確率モデル化し, 速度は (i) および (ii) では Marcus 式より求め, (iii) では定数として与えた. 温度を 300 K に設定し, 励起子解離直後の状態として界面を挟むドナー・アクセプターに正孔・電子を 1 組生成し, それらが分離する (空間的・時間的に十分離れるか電極に捕集されるか) か再結合するかをシミュレートした. これを全界面について行うことで, 電荷分離状態における Helmholtz エネルギー曲線上の正孔・電子の運動を推算した.

## 4 結果と考察

### 4.1 Helmholtz エネルギーとエントロピー

計算した Helmholtz エネルギー  $F$  を Fig. 2 (a) に示す. エントロピーの寄与により, Helmholtz エネルギーが大幅に低下し,  $R = 6$  nm 程度を境に減少することが明らかになった. 励起子が解離した直後の状態 ( $R = 1$  nm) から電荷分離に必要なエネルギー障壁を  $\max F(R) - F(1 \text{ nm})$  と定義し, Fig. 2 (b) に示す. エネルギー障壁はモルフォロジーに依存し, 室温の 10 倍程度であることが明らかとなった.

### 4.2 電荷分離ダイナミクス

各モルフォロジーについて, 再結合率と界面面積を Fig. 3 に示す. 再結合率はモルフォロジーに依存し, 界面面積と相関があることが明らかになった. これは, 界面面積が小さいほどドメインが大きく, 電荷が分離していく輸送経路が多いためである. また, この結果は Helmholtz エネルギー障壁 (Fig. 2 (b)) と整合する.

再結合した正孔・電子間の最大距離を解析すると, 最頻値 (> 99 %) は 1 nm で, 最大値は 3 nm であった.  $\max F(R) - F(3 \text{ nm})$  は室温 26 meV の 1.1–1.6 倍であった. すなわち, 正孔・電子は

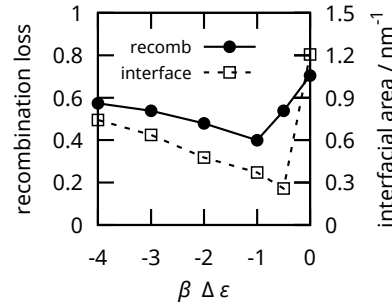


Fig. 3: 各モルフォロジーの再結合率ならびに界面面積.

3 nm 以上離れると熱揺動で Coulomb 引力に打ち勝ち, エネルギー障壁を越えて分離できるということが明らかになった.

界面構造についての考察は当日報告する.

## 5 結論

モルフォロジーを陽に扱うことで, 電荷分離過程において, (i) エントロピー  $S$  の寄与により Helmholtz エネルギー  $F$  が大幅に減少し, (ii)  $F$  が正孔-電子距離 6 nm 程度で極大をとる, という新たな描像を示した.

Dynamic Monte Carlo のシミュレーションにより, 電荷分離と Helmholtz エネルギー障壁との相関が得られ, 上記描像が支持された. 特に, 正孔と電子が 3 nm 以上離れられれば室温でエネルギー障壁を越え, 再結合せずに分離することが明らかになった.

## References

- Green, M. A. *et al. Prog. Photovolt: Res. Appl.* **24**, 905–913 (2016).
- Yu, G. *et al. Science* **270**, 1789–1791 (1995).
- Braun, C. L. *J. Chem. Phys.* **80**, 4157–4161 (1984).
- Bassler, H. & Kohler, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 28451–28462 (2015).
- Ohkita, H. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3030–3042 (2008).
- Giazitzidis, P. *et al. Org. Electron.* **15**, 1043–1049 (2014).
- Frost, J. M. *et al. Nano Lett.* **6**, 1674–1681 (2006).
- Kawashima, E., Fujii, M. & Yamashita, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (submitted).
- Wodo, O. *et al. Org. Electron.* **13**, 1105–1113 (2012).
- Meng, L. *et al. J. Chem. Phys.* **134**, 124102 (2011).

## 第一原理計算による 5V 級リチウムイオン正極 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 界面での電解液分子分解過程の解析

○ 奥野 幸洋<sup>1</sup>、後瀉 敬介<sup>1</sup>

<sup>1</sup>富士フイルム株式会社 解析技術センター

yukihiro.okuno@fujifilm.com

### [序]

リチウムイオン電池(LIB)は正極活物質として遷移金属を含む酸化物が利用されており、負極活物質との組み合わせによって高い電位での電池操作を可能にしている。一方でこの高電位は、正極界面近傍においても有機電解液の化学反応を伴わせ、出力、耐性、安全性の低下をもたらす。電解液分解過程の微視的な機構は電池動作中の詳細な界面観測が難しいため、良くは理解されていない。理論計算はそのような観測が難しい系に対する知見を得るために有効である。実際、先行研究([1],[2])では、典型的な有機電解液分子であるエチレンカーボネート (EC) の正極界面での分解過程を理論計算で取り扱っているが、例えば正極反応由来とされている  $\text{CO}_2$  ガス等の発生[3]などは説明しきれてはいない。そこで、我々は次期 5V 級リチウムイオン電池正極材料として着目されている  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  を正極界面とし、EC 分子の界面吸着構造と化学反応過程を詳細に理論計算によって解析することとした。

### [計算方法]

計算ソフトに PWSCF を用いた平面波基底第一原理計算を行った。計算は、周期境界条件を課したユニットセルを用い、k 点は  $\Gamma$  点のみとする。界面構造として、スピネル構造で Ni/Mn の規則配列をもつ  $\text{P4}_3\text{32}$  の [001] 界面を、表面原子を再構成させて分極構造をなくしたスラブモデルを、Li の充填率の変化を含めて  $\text{Li}_{16}\text{Ni}_8\text{Mn}_{24}\text{O}_{64}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{Ni}_8\text{Mn}_{24}\text{O}_{64}$ 、 $\text{Ni}_8\text{Mn}_{24}\text{O}_{64}$  として採用した。Ni, Mn の d 軌道に +U 補正した GGA(PBE)+U を汎関数として用い、波動関数の平面波エネルギーカットオフは 40Ry に設定した。内殻電子の取り扱いにはウルトラソフト疑似ポテンシャルを利用した。また、電解液の化学反応過程は Nudged Elastic Band (NEB) 法[4]を利用し、反応物と生成物のエネルギー障壁まで求めた。

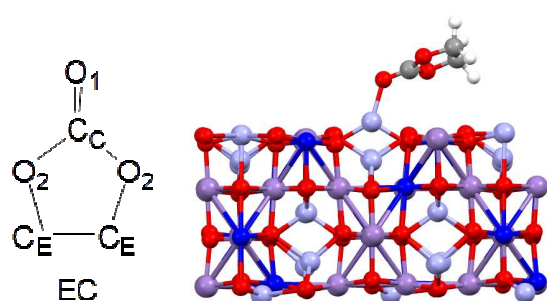


図 1 EC 分子と  $\text{Li}_{16}\text{Ni}_8\text{Mn}_{24}\text{O}_{64}$  [001] 界面への EC 吸着 ( $\text{Li}-\text{O}_1$  吸着)

表 1  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  への EC 分子吸着構造毎の吸着エネルギー (eV 正值が吸着安定)

	Li-O <sub>1</sub>	Li-O <sub>2</sub>	Mn-O <sub>1</sub>	Ni-O <sub>1</sub>
$\text{Li}_{16}\text{Ni}_8\text{Mn}_{24}\text{O}_{64}$	0.63	0.36	0.39	0.37
$\text{Li}_{10}\text{Ni}_8\text{Mn}_{24}\text{O}_{64}$	0.60	0.40	0.36	0.37
$\text{Ni}_8\text{Mn}_{24}\text{O}_{64}$	--	--	0.54	0.52

## [結果と考察]

最初に、正極活物質電解液界面上([100]面)で反応前 EC 1 分子の界面吸着構造を比較した。表面層に Li が存在する場合、EC 分子はカルボニル基酸素  $O_1$  (図 1) で吸着する場合が最もエネルギー的に安定であったが、他の表面遷移金属- $O_1$ 、表面 Li- $O_2$  分子吸着等の構造と比べてその差は約 0.3eV 程度であったため、実際の電解液中では、必ずしも Li- $O_1$  の一つの吸着構造だけが支配的になることはないと考えられる。(表 1) また、完全に Li がなくなった満充電状態では、Mn- $O_1$ (EC 分子)吸着がより安定であり、これは、Li 脱離に伴って活物質中の Mn が酸化されることで、Mn がより正に帯電したためと考えられる。

次に、EC 分子の正極界面上での化学反応を、表面酸素による EC 分子メチレン基水素、カルボニル炭素への求核攻撃を想定し、NEB 法によって化学反応過程を解析した。(図 2)

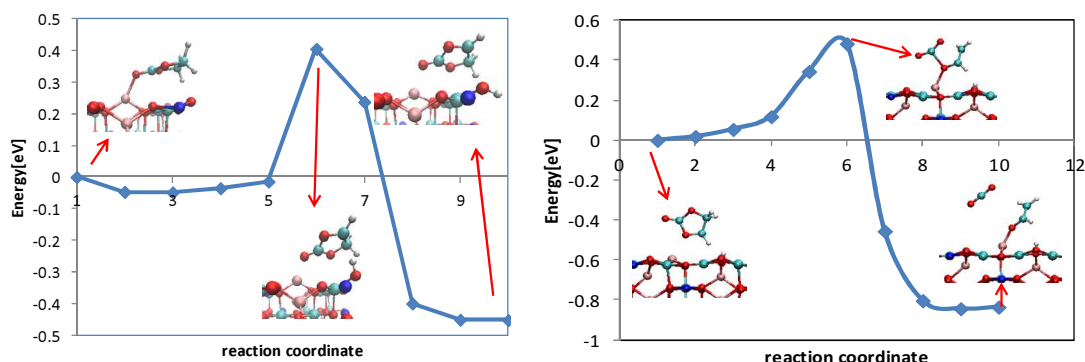


図 2 EC 分子から 2 配位酸素へのプロトン移動反応 (左)、プロトン移動後の EC 分子からの CO<sub>2</sub> ガス発生を伴う分解過程

正極界面で、特に Li 脱離に伴い形成される隣接原子が 2 個しかない 2 配位表面酸素の活性が強く、この表面 2 配位酸素によるカルボニル炭素攻撃による EC 開環分解、EC 分子からの表面酸素へのプロトン移動等の化学反応(図 2 右)は、共に約 0.5eV の比較的大きな反応エネルギーをもつ発熱反応となった。3 配位表面酸素では、特にプロトン移動反応が発熱反応にはならなかった。また EC 分子の吸着構造に依存するが、プロトン移動した後の EC 分子が、CO<sub>2</sub> ガスの発生を伴ってさらに分解する過程を見出すことができた。(図 2 右) この反応は約 0.8eV の反応エネルギーを伴う発熱反応あり、実測されている正極で発生する CO<sub>2</sub> ガスの原因になると考えられる。

本講演では、さらに第一原理分子動力学計算によって、多数電解質が界面に存在する場合の界面への分子吸着構造等も議論する。

本報告は京コンピュータ、産業利用課題(hp150090)を利用して得られたものであることを付記します。

## [引用文献]

- [1] K.Leung J.Phys.Chem.C: 116 9852-9861 (2016)
- [2] N.Kumar, K.Leug, and D.J.Siegel J.Electrochem.Soc:161 E3059-E3065 (2014)
- [3] B.Michalak, et al. Anal.Chemi.: 88 2877-2883 (2016)
- [4] G.Henkelman and H.Jonsson, J.Chem.Phys.: 113, 9978, (2000)

## 1P140

### グラフェン/水界面の不均一水素結合構造に関する理論解析

(九大稲盛セ)

○石元孝佳・古山通久

#### 【序論】

熱エネルギーの輸送特性の向上を目指し、表面微細加工により濡れ性を制御する研究が盛んに行われている。近年グラフェン表面での水の濡れ性がナノスケールで変化するという実験結果が報告されたが[1]、このようなナノスケールで発現する界面特有の濡れ性は電子物性変化に由来するため、電子状態理論に立脚したアプローチが不可欠である。一方、ナノスケールの水液滴に着目すると、水の沸点・融点はバルク状態に比べて著しく低下することが報告されている[2]。つまりバルク水とは異なり、ナノスケールでの水の濡れ性には界面近傍での水の不均一な水素結合ネットワークが強く影響している。原子スケールでのグラフェンと水の界面での電子状態と相互作用構造やナノ液滴の水素結合構造などの理解が、電子状態による濡れ性制御という新たなナノ界面技術の実現を可能にする。本研究では、グラフェンモデル構造と水の相互作用構造や電子状態変化について電子状態計算を用いて解析した。

#### 【方法】

本研究では、グラフェン-水界面構造として 2.5、3.5 nm 四方のグラフェン上に粒径約 1.2、2.4 nm の水のナノ液滴を配置したモデルを作成した。また比較のため、水分子の他、液体、固体のモデルとして  $(\text{H}_2\text{O})_{33}$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_8$ 、水のナノ液滴モデルとして粒径約 1.4、2.4 nm に相当する  $(\text{H}_2\text{O})_{44}$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_{182}$  を作成した。計算には密度汎関数理論に基づく VASP を使用し、交換相関汎関数には GGA-PBE を用い、カットオフエネルギーは 400 eV とした。

#### 【結果】

##### ①各モデルにおける水素結合構造

はじめに各モデルにおける水素結合構造の特徴を抽出するために、構造最適化後の各モデルにおける O-H および O...H 結合長を解析した。得られた結果を図 2 に示す。水 1 分子に比べ他のモデルでは水素結合形成により O-H 結合長は伸張した。氷とバルク水を模したモデルでは、バルク水のほうが O-H および O...H 結合長に大きなばらつきが見られた。なお本計算で得られた構造パラメータは実験で観測された氷と水の構造と比べてよい一致を示した[3,4]。

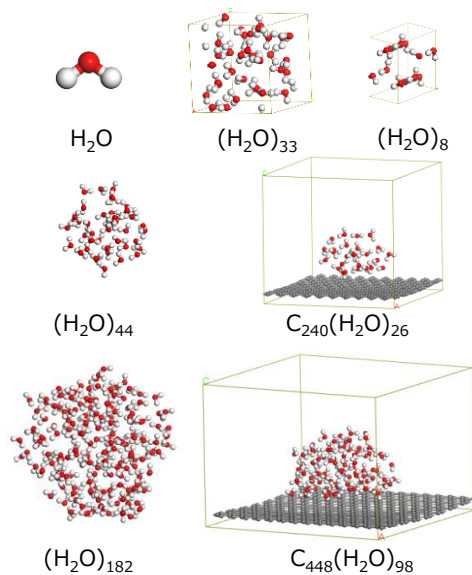


図 1 本研究で取り上げたモデル構造

またナノ液滴モデルではバルク水モデルに比べて O-H および O··H 結合長の分布は大きくなった。この結果からナノ液滴モデルは、不均一な水素結合をより多く有していることが示唆された。

## ②C<sub>448</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>98</sub> モデルの水素結合構造

続いてナノ液滴中の不均一水素結合について C<sub>448</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>98</sub> モデルを用いて解析した。98 個の水分子を気液界面、液滴内部、水-グラフェン界面、水-グラフェン-気相(三相)界面

の 4 種類に分類し、O-H 結合長と水分子の対称伸縮( $\nu_1$ )と逆対称伸縮( $\nu_3$ )振動数の分布をプロットした(図 3)。ナノ液滴内部に比べて気液界面、三相界面に位置する水分子の O-H 結合長分布が大きく、より不均一な水素結合構造を形成していることがわかる。また振動数は O-H 結合長の分布が大きいほど振動数の分布も大きくなる傾向を示した。より詳細な解析結果については当日報告する。

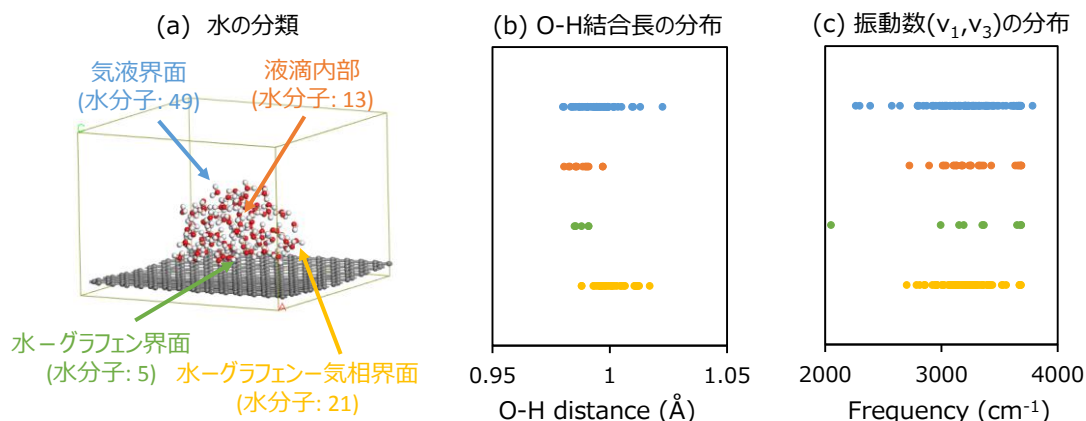


図 3 C<sub>448</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>98</sub> モデルにおける(a)水の分類と(b)O-H 結合長および(c)振動数の分布

### 【謝辞】

九州大学稲盛フロンティア研究センターの研究活動は京セラ(株)の支援により行われた。本研究は科研費(25709012)の助成により行われた。また本研究は九州大学情報基盤研究開発センターの高性能演算サーバー(CX400)を用いて行われた。関係各位に感謝する。

### 【参考文献】

- [1] J. Rafiee, X. Mi, H. Gullapalli, A. V. Thomas, F. Yavari, Y. Shi, P. M. Ajayan, and N. A. Koratkar, *Nat. Mat.*, **11**, 217 (2012).
- [2] A. Endo, T. Yamamoto, Y. Inagi, K. Iwakabe, and T. Ohmori, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 9034 (2008).
- [3] U. Bergmann, A. Di Cicco, P. Wernet, E. Principi, P. Glatzel, and A. Nilsson, *J. Chem. Phys.*, **127**, 174504 (2007).
- [4] V. R. Brill and A. Tuppe, *Acta Cryst.*, **23**, 343 (1967).

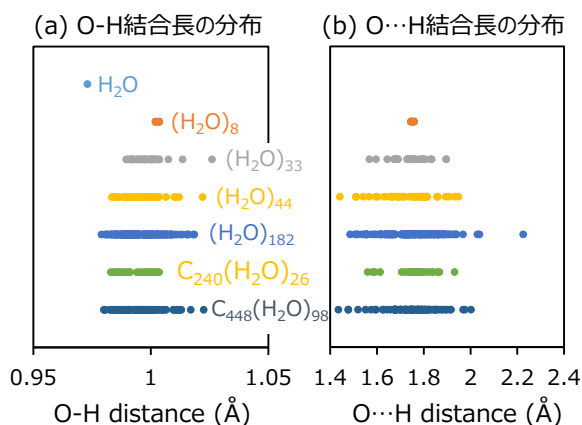


図 2 各モデル構造における(a)O-H 結合長および(b)O··H 結合長の分布