

3L01

量子化学計算によるナトリウムイオン伝導体のマテリアルデザイン

○大西 拓

三重大院工・極限ナノエレクトロニクスセンター

taku@chem.mie-u.ac.jp

【イントロダクション】

現状のナトリウム硫黄二次電池の固体電解質としてベータアルミナが用いられている。しかしながら、動作温度は高温であり、ポストリチウム二次電池として用いるために、更なるナトリウムイオン伝導性の向上が期待されている。この研究では、新しいナトリウムイオン伝導体として、アルミニウム系シアノ化合物に着目した。具体的には、 $\text{Na}_x\text{Al}_{1-x/3}(\text{CN})_3$ 及び $\text{NaAlO}(\text{CN})_2$ を、ナトリウムイオン伝導体として理論的にデザインした[1]。

【計算方法】

これまでの研究において、ペロブスカイトなどのキュービック構造を有する遷移金属固体に対して、キュービック 8 核クラスターを計算モデルとして適用し、磁氣的相互作用、バンドギャップ、イオン伝導性などの物性値を定量的に議論することに成功した[2]。なお、計算手法にはハイブリッド DFT のうち BHLYP 法を用いた。

【計算結果】

これまでの実験研究において、キュービック構造を有する $\text{Al}(\text{CN})_3$ が合成されている。全体のチャージバランスから、アルミニウム部位の一部に空孔を導入すれば、キュービック構造の中心部位にナトリウムを導入することが可能である。 $\text{NaAl}_8(\text{CN})_{12}$ モデルにおいて、ナトリウムを x 軸方向に伝導させた際の活性化エネルギーは 0.71eV となった。従来のリチウムイオン伝導性ペロブスカイトにおけるリチウムイオン伝導の活性化エネルギーと比較して、大きな値となった[3]。伝導ナトリウムが形成する化学結合を考慮することによって、 $\text{NaAlO}(\text{CN})_2$ を理論的にデザインした。この発表では、 $\text{Na}_x\text{Al}_{1-x/3}(\text{CN})_3$ のみならず、 $\text{NaAlO}(\text{CN})_2$ の計算結果の詳細を紹介する。

【参考文献】

- [1] T. Onishi, Int. J. Quant. Chem. 112, 3777-3781 (2012)
- [2] T. Onishi, Adv. Quant. Chem. 64, 31-81 (2012)
- [3] T. Onishi, Solid State Ionics, 180, 592-597 (2009)

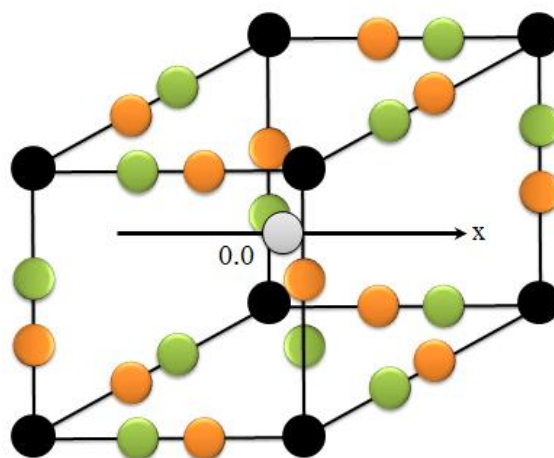


図 $\text{NaAl}_8(\text{CN})_{12}$ モデル

開放系に対する量子化学的手法を用いた金電極への
銀イオンのアンダーポテンシャルデポジションに関する理論的研究

○飯田健二, 安池智一, 信定克幸

分子科学研究所

iida@ims.ac.jp

[序論] 電気化学の対象は電池・電気分解・腐食等に代表されるように多くの化学分野と関わるものである。近年ではエネルギー変換効率の高さから、電気化学系の開発はより一層盛んに行われており、その分子レベルでの理解が強く求められている。

実験的には Cyclic Voltammetry や Impedance 測定による電気化学過程の検討が古くから行われており、近年では STM や SEIRAS, SFG 等の手法により分子レベルで電気化学過程を捉えることが可能となっている。しかし実験的手法に比べ理論的手法を用いた研究は、これまで余り行われていない。そこで本研究では、近年我々の研究室で開発された量子開放系クラスターモデル(OCM)¹ を有限温度密度汎関数理論(FT-DFT)² と融合することで、電極の半無限性を考慮し電圧一定下にある電気化学系を扱うことが出来る手法を開発した。この手法を用い、Ag⁺ の Ag(111)及び Au(111)電極への吸着について電圧依存性に注目し比較検討を行った。

[方法] FT-DFT では、最安定状態は以下のグランドポテンシャル(Ω)が最小となる状態として決定される。

$$\Omega = E - TS - \mu N,$$

ここで E は内部エネルギー、 T は絶対温度、 S はエントロピー、 μ は電子の化学ポテンシャル、 N は電子数である。対応するハミルトニアン(H)は以下の様を書くことが出来る。

$$H = H_{iso} + iv_{ab} + V_s,$$

ここで H_{iso} は孤立系のハミルトニアン、 iv_{ab} は電極の半無限性を考慮するための吸収ポテンシャル、 V_s は溶媒による静電ポテンシャルである。各状態の占有数(n_j)は以下の様に与えられる。

$$n_j = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right)} \cdot \frac{\gamma_j}{(\varepsilon - \varepsilon_j)^2 + \gamma_j^2} d\varepsilon,$$

ここで ε_j, γ_j はそれぞれ固有値の実部及び虚部である。 H_{iso} 及び V_s は Kohn-Sham 方程式と C-PCM 法³で扱った。DFT 計算にはグリッド基底及び PBE 汎関数を用いた。

[結果] 吸着による Ω の変化($\Delta\Omega$)の電圧($= -\mu/e - 4.36$ V)に対する依存性を Fig. 1 に示す。電圧に依らず Ag(111)より Au(111)に吸着した方が $\Delta\Omega$ はより低い値であり、これは Au(111)表面上で Ag⁺ のアンダーポテンシャルデポジションが起こるといふ実験結果⁴と一致している。一方、比較の為に電子数一定下での吸着エネルギーを計算したところ、Au(111)より Ag(111)に吸着した方が 0.2 eV 安定であった。そこで電圧の影響に焦点を当て解析した結果、Ag(111)より Au(111)に吸着しやすい原因は、同じ電圧では Au(111)の方がより負に帯電している為に Ag⁺ とより強く静電的に相互作用するからであるという事が明らかとなった。

[参考文献] (1) T. Yasuike, K. Nobusada, *Phys. Rev. B*, **84**, 245408 (2011). (2) N. D. Mermin, *Phys. Rev.*, **137**, A1441 (1965). (3) J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.*, **105**, 2999 (2005). (4) E. Herrero, L. J. Buller, H. D. Abruna, *Chem. Rev.*, **101**, 1897 (2001).

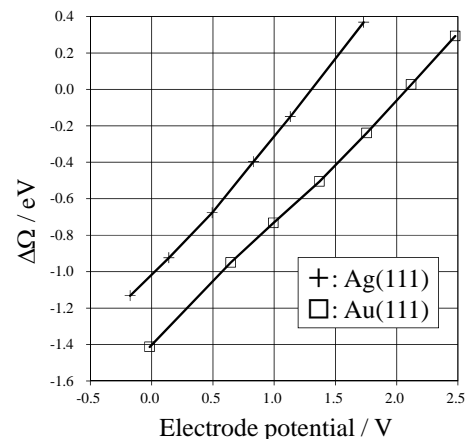


Fig. 1. Ag⁺の吸着によるグランドポテンシャル変化の電圧依存性

二成分超原子クラスターの異種二量体・三量体の構造と電子物性

○岩佐 豪^{1,2}, 中嶋 敦^{1,2}¹慶大理工, ²JST-ERATO

iwasa@ncassembly.jst.go.jp

【序】多成分の原子クラスターはサイズに加えて元素を適切に選ぶことで構造、電子物性、光物性、磁性、そして触媒反応性を制御できる化合物として多くの研究がなされている。とりわけ、二種類の原子から構成される超原子クラスター $M@Si_{16}$ や $X@Al_{12}$ は、 $M=Ti$, $X=Si$ の時にそれぞれ 68 個、40 個の総価電子数となり、希ガス原子のような閉殻電子構造をとり、幾何的にも高い対称性をもち特異的に安定になる。一方、 M を Sc に、 X を B にすると閉殻構造から電子数が一つ減るため、ハロゲン型の超原子と見なすことができる。また、 M を V に、 X を P にすることでアルカリ金属型の電子構造をとることが報告されている[1,2]。我々は $M@Si_{16}$ に対して、異なる内包金属をもつクラスターの異種集積による p-n 接合などの半導体デバイスへの応用の可能性を示した[3]。今回は、 $M@Si_{16}$ に加えて $X@Al_{12}$ 超原子による異種多量体に対してデバイス応用の観点から電子物性を調べた結果を報告する。

【計算】 $M@Si_{16}$ ($M=Sc$, Ti , V)と $X@Al_{12}$ ($X=B$, Si , P)、およびその異種多量構造を RI-PBE/def-SV(P)の計算精度で、TURBOMOLE6.4 を用いて計算した。

【結果】図 1 に MSi_{16} 及び XAl_{12} 異種二量体の構造と電子状態を示す。図 1 a から閉殻の $TiSi_{16}$ に対して $ScSi_{16}$ 、及び VSi_{16} がそれぞれ 1.1 の余剰正孔/電子をもち、図 1 b では BAl_{12}/PAI_{12} がそれぞれ 0.8 の正孔/電子をもつことがわかる。金属クラスターである XAl_{12} の方が電子の非局在化が強く、シリコンケージクラスターに比べて電荷が少なくなっているものの、十分な量のキャリアが存在していると思わせる。状態密度を見ると、図 1 a から HOMO/LUMO が $VSi_{16}/ScSi_{16}$ によく局在していることがわかる。一方、図 1 b では占有側は BAl_{12} 、非占有側は PAI_{12} の成分が多い。発表では、これらの電子状態を超原子の多量体という観点に着目して解析を行った結果とともに、異種三量体に対する結果を併せて報告する。

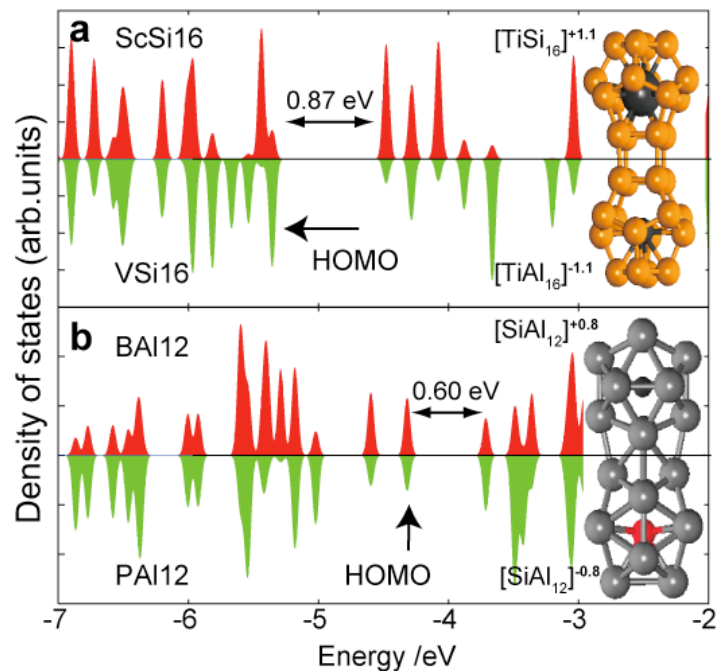


図 1. (a) $ScSi_{16}$ - VSi_{16} 、(b) BAl_{12} - PAI_{12} の構造、 $TiSi_{16}/SiAl_{12}$ を基準にした電荷状態、および状態密度。

[1] K. Koyasu, et al., J. Am. Chem. Soc. 127, 4998 (2005).

[2] M. Akutsu, et al., J. Phys. Chem. A 110, 12073 (2006).

[3] T. Iwasa and A. Nakajima, J. Phys. Chem. C 116, 14071 (2012).

3L04

量子散逸系における多次元波束動力学の半古典近似

甲田 信一, 高塚 和夫

東大院総合文化

koda@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

【序】凝縮系の中の分子など、周囲の環境と相互作用を持ち、エネルギーをやり取りしあう系（散逸系）の量子的な実時間ダイナミクスは、近年その重要性を増している。例えば、光合成系における光励起エネルギー移動が高い効率で進む理由のひとつとして、系の量子的なコヒーレンスの存在が実験的に示唆される [1] など、興味深い現象が数多く見出されている。したがって、量子散逸系の実時間ダイナミクスを記述できる理論的な計算手法を発展させていくことが望まれている。

本研究では、量子散逸系ダイナミクスの中でも、特に原子核の波束動力学を記述する手法を開発することを目的とした。元来、核波束のダイナミクスの計算は、散逸系・孤立系に関係なく、計算コストが大きいため、適当な近似なしに多自由度の運動を記述することは難しい。そして現在のところ、量子散逸系の波束動力学を記述するには、系を少数の自由度に限定するか、分子の振動固有状態などからいくつかの状態をピックアップして作った行列形式のモデルハミルトニアンを用いなければならないなど、多くの制約が存在する。

一方、孤立系の波束動力学の近似手法の一つとして、半古典プロパゲータと呼ばれる一連の手法がある [2]。これは、古典力学の物理量を用いて波束の時間発展を近似する手法であり、数十次元程度までの波束動力学を記述できる。そこで本研究では、上記の制約を解消すべく、半古典プロパゲータを散逸系に適用できるよう拡張した。

【理論】本研究では、角振動数について連続的に分布する調和振動子の集合が着目系に結合したハミルトニアン (Caldeira-Leggett モデル) を用いた。そして、密度演算子のうち、熱浴の自由度に関してトレースを取った、縮約密度演算子を半古典的に時間発展させる。

この際、着目系の種々の値の時間発展には、熱浴から受ける影響を適宜組み込んだ。その結果として、密度演算子の時間発展の近似に用いる、古典軌道、軌道に沿った作用や安定性行列等の値は、すべて 着目系に関する変数だけで閉じた方程式 (例えば、古典軌道に対する一般化 Langevin 方程式) で計算できるようになった。これにより、古典軌道 1 本あたりの計算コストは、孤立系の半古典プロパゲータと同じオーダーで計算できることになり、扱える系の自由度も、孤立系の場合と同等まで広がることになる。

一方、本研究の半古典プロパゲータは、上記の計算上のメリットを与えるのみならず、波束のデコヒーレンスが生じる過程を見やすい形で描像することがわかった。そもそも、半古典プロパゲータを用いた密度演算子の時間発展は、(i) 初期時刻において密度演算子に、ガウシアン $|q_0, p_0\rangle$ で構成される恒等演算子 $\hat{1} = (2\pi\hbar)^{-1} \int dq_0 dp_0 |q_0, p_0\rangle \langle q_0, p_0|$ を左右から作用させ、ガウシアンで展開することで、2本の古典軌道のペアを複数用意し、(ii) それらのペアの軌道の中点を走るガウシアンを重ね合わせることで表現されるが、本研究の散逸系の半古典プロパゲータにおいては、上記の古典軌道ペアが時間が経つにつれて一致することになる。これは、初期時刻に密度演算子をガウシアンで展開することで得た“行列要素”の“非対角成分”が時間とともに失われ、最終的に“対角成分”だけが残ることを意味しており、波束のデコヒーレンスの半古典力学的表現と解釈することができる。

[1] G. S. Engel, *et. al.* Nature (London) **434**, 625 (2005). [2] S. Koda and K. Takatsuka, Phys. Rev. A, **83**, 032117 (2011).

3L05

Finding chemical bond activation pathway catalyzed by metal clusters: A case study of H_2 dissociation on Au_n ($n = 1 - 11$)

○Min Gao¹, 前田理¹, Andrey Lyalin^{1,2}, 武次徹也^{1,2}

¹ 北大院理, ² 京都大触媒電池

gaomin@mail.sci.hokudai.ac.jp

Chemical bond activation is the first important step in studies of chemical reaction mechanisms. A good guess for TS or product is key point for obtaining important paths by traditional methods. However, there is no guarantee to get the most important path even for small systems. Take H_2 dissociation reactions on small gold cluster as an example. H_2 dissociation has attracted lots of interest because of its wide industrial applications. The number of isomers for chemical and physical adsorption of H_2 on gold clusters increases a lot with the increasing number of gold atoms. It is difficult to get all the possible TSs and products only by conventional geometry optimizations. Consequently, even for this simple single-bond activation reaction, there is still controversy about the factors that influence the catalytic activity of gold clusters.

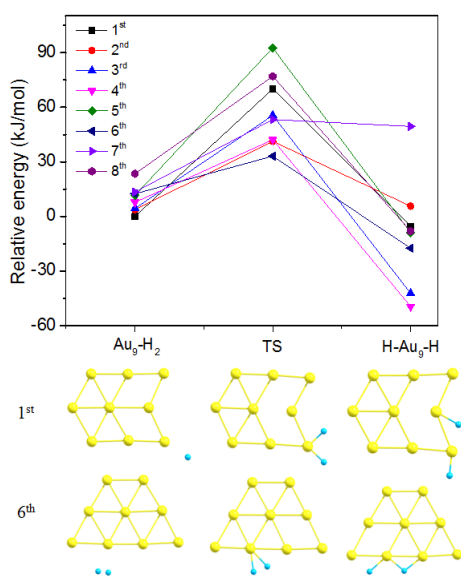


Fig. 1 Energy profiles for H_2 dissociation on planar Au_9 . Eight (1st to 8th) pathways and geometry structures for 1st and 6th are shown.

In the present work, a global reaction route mapping (GRRM) strategy is introduced to find chemical bond activation pathways catalyzed by metal cluster with the use of anharmonic downward distortion following (ADDF) and artificial force induced reaction (AFIR) methods [*Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 3683]. We applied them to the pathways searching for H_2 dissociation on Au_n ($n = 1 - 11$). The calculations were done by the following steps: (1) automated searching for isomers of free gold cluster by ADDF method; (2) physical and chemical adsorption of H_2 on the obtained gold clusters by AIFR method; (3) refining the obtained AFIR paths to find H-H bond dissociation TSs. Many pathways were found for H_2 dissociation on gold clusters. H_2 molecule prefers to bind to the low-coordinated gold atoms. However, in that case, the barrier for H_2 dissociation becomes relatively high. In the case of Au_9 , 23 dissociation paths were found, which include 8 main paths shown in **Fig. 1** occurred on planar Au_9 cluster. The 1st and 6th paths start from the global and the sixth lowest minimum separately. Although the low coordinated Au atoms in the 1st path can stabilize the H_2 molecule adsorption, it does not lower the dissociation energy of H_2 . Interestingly, the high coordinated Au atom in the 6th path was found to be the best site for the H_2 dissociation. The present strategy identified the lowest TS with a systematic procedure. Thus, it can be a promising tool to predict reactivity of various metal clusters. The size dependence of the reactivity will be discussed in the presentation.