

電子の往復運動に駆動されるプロトンポンプの化学的な機構について:

非断熱電子動力学による解析

○山本 憲太郎¹, 高塚和夫¹¹京大福井センター

kyamamoto@fukui.kyoto-u.ac.jp

【序】プロトンポンプは、生物系における基本的な機構のひとつであり、その動作原理は化学的にも極めて興味深い。たとえば cytochrome *c* oxidase は、この機構によって、細胞膜を隔てたプロトン濃度勾配を生じさせ、それは ATP 生成に利用される。プロトンポンプは proton-coupled electron transfer のひとつと考えられている。[1] このとき、一般には、プロトンと電子はそれぞれ別々の方向に移動する。しかしながら、プロトン移動に一方向性をもたらす分子レベルの機構は、まだ明らか

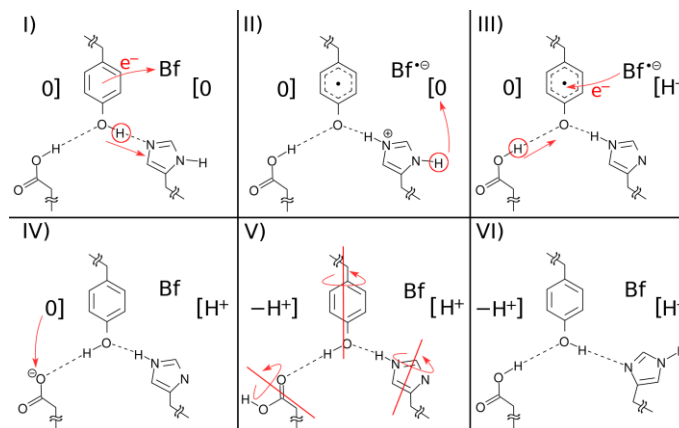


図 1 プロトン濃度勾配を誘起するラチェット的な機構の概念

になっていない。我々はこれまでに、生物系から着想を得たモデル系において、プロトンの運動とカップルする「電子の」一方向的な移動の機構を提案した。[2] この機構では、関係する分子の逐次的な衝突に誘起されて、電子が一方向的に移動する。このとき、プロトンの往復運動が電子の運動と非断熱的にカップルする。自明ではないが、この機構のプロトンと電子の関係を逆にすれば、一方向的なプロトン移動の機構が得られるはずである。本研究では、この方針に基づいて、プロトンポンプの基本的な化学的機構の一つを提案する。

【計算方法】図 1 に示すような、5 つプロセス (I→II のように表す) からなる単純なスキームを考える。この系は、局所的に一次元的な水素結合ネットワークに挿入されているとする。そのネットワークの左側を m 、右側を n と表す。ここで、 m, n はそれぞれネットワークに含まれるプロトンの数の変化を示す。Bf は電子のバッファで、プロトン移動とカップルして、一電子の受け渡しを担うとする。このスキームの実現可能性を示すために、具体的なモデル分子系を構築し、その電子状態を計算する。また、電子移動を伴う I→II および III→IV については、非断熱の電子波束動力学を計算する。モデル分子は、Glu, His, そして Tyr のモデルを含むように構築し、Bf としてセミキノンのカチオンを用いる。

【結果と考察】I から VI の間の全てのモデル分子系について、図 1 に概念的に示す電子状態が基底状態として得られた。これらの中で、I→II および III→IV は、プロトンポンプの機構の鍵となるプロセスである。プロトン移動の一方向性を理解する上で重要なのは、Bf と Tyr の距離によって、電子のコヒーレンスの on, off が切り替えられることである。この性質によって、プロトン移動の一方向性がもたらされる。このとき、非断熱遷移がラチェット的な役割を担う。本講演では、計算に用いたモデル分子系、およびこの機構の詳細について述べる。

参考文献

[1] S. Yoshikawa and A. Shimada, Chem. Rev. **115**, 1936–1989 (2015).

[2] K. Yamamoto and K. Takatsuka, Chem. Phys. Phys. Chem., DOI: 10.1039/C8CP00520F (2018).

Jahn-Teller, Hellmann-Feynman, 多次元非断熱動力学

○高塚和夫

京大福井センター

kaztak@fukui.kyoto-u.ac.jp

分子の電子状態の対称性の破れに関する、最も著名かつ重要で良く研究されているのは、Jahn-Teller 効果（初出 1934 年）とそれに関連する現象である。これは振電結合の言葉で語られることが多い。一方、Landau-Zener-Stueckelberg の非断熱遷移の一次元理論（振電結合はその特別な場合）は、1932 年ごろ創始された。しかし、2 原子分子には Jahn-Teller 効果が存在しないことから分かるように、非断熱遷移の一次元理論を対称性の破れの問題に適用するには、最初から限界がある。そもそも、Surface Hopping 法などのような非断熱遷移の便法には、「電子状態の混合」という概念が最初から視野に入っていないのではないかと疑わせるものが多い。逆に、多次元非断熱遷移の立場から Jahn-Teller 効果の解説・説明を垣間見ると、理論的に危ういものが散見される。

以上を踏まえて、分子の電子状態の対称性の破れを、非断熱動力学の立場、特に、非断熱電子動力学理論の枠組みにおける原子核に働く力（非断熱力）の行列[1]の観点から、できるだけ統一的に議論し、未知の現象の発見に備えたい。

本講演では、今後の研究の展開の可能性を含めて、以下の項目を議論する。

1) Symmetry allowed conical intersection の制御：序論

- a) 非断熱過程（avoided crossing, symmetry-allowed conical intersection）のレーザーなど外場による制御とそれに伴う新しい現象の発見。[2]
- b) 化学的修飾による非断熱過程の対称性の破れを通じた制御。[3]

2) 非断熱電子動力学と力の行列

- a) Hellmann-Feynman 定理の非対角項の物理的意味の非断熱電子動力学理論による解釈と応用。[4]
- b) Jahn-Teller 効果の「原子核に働く力」による理論的扱いについて。
- c) 非断熱電子過程から生み出される、対称性を破る新しい「力」の発見とその解釈。

さらに、可能であれば、

- 3) 多次元非断熱電子動力学理論の立場から見た、対称性の破れに関する新しい現象
- 4) 古典動力学における「非断熱過程」[5]に現れうる対称性の破れと現象、

について言及したい

[文献]

- [1] “Fundamental approaches to nonadiabaticity: Towards a chemical theory beyond the Born-Oppenheimer paradigm.” Takehiro Yonehara, Kota Hanasaki, Kazuo Takatsuka, *Chemical Reviews*, **112**, 499-542 (2012).
- [2] “Optical conversion of conical intersection to avoided crossing”, Yasuki Arasaki and Kazuo Takatsuka, *Phys. Chem. Chem. Phys. (Communication)*, **12**, 1239 (2010).
- [3] “Chemical modification of conical intersections in photoisomerization dynamics of butadiene derivatives”, H. Ichikawa and K. Takatsuka, *J. Phys. Chem. A*, **121**, 315 (2017).
- [4] “Lorentz-like force emerging from kinematic interactions between electrons and nuclei in molecules. A quantum mechanical origin of symmetry breaking that can trigger molecular chirality.” K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **146**, 084312 (2017).
- [5] “Adiabatic and nonadiabatic dynamics in classical mechanics for coupled fast and slow modes: Sudden transition caused by the fast mode against the slaving principle” K. Takatsuka, *Mol. Phys.* accepted for publication (2018), <https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1430389>

溶媒存在下における励起寿命

○小林 理¹, 南部 伸孝², 立川 仁典³¹横浜市大, ²上智大院, ³横浜市大院

osamu@yokohama-cu.ac.jp

【序】レチナールのモデル分子における励起寿命は溶液中で2つの時定数を持つこと、特にその1つはピコ秒オーダーの長い時定数であることが実験的に知られている。図1で表されるPSB3は計算でよく用いられるモデル分子であり非断熱遷移は主にC2=C3がねじれるChannel-1とN=C1がねじれるChannel-2の2つの機構により起こることが知られている。近年我々は溶媒をあらわに考慮した非断熱分子動力学によりピコ秒オーダーの時定数を理論的に再現することに初めて成功し、遅い時定数と速い時定数はそれぞれChannel-1、Channel-2に対応していると報告した[1]が、溶媒と寿命の関係は明らかではなかった。本発表では溶質と溶媒の相互作用を検討するために時間分解した自由エネルギーを求め、溶媒の挙動と比較することにより溶媒と励起寿命の関係を議論する。

【計算】PSB3のメタノール溶液に対し非断熱分子動力学を実行した。分子動力学の時間刻みは0.5 fsとし、NVEアンサンブルを用いた。各時刻において系のポテンシャル及び力はParticle-mesh Ewald our Own *N*-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics (PME-ONIOM)法[1]で評価した。量子化学計算はCAS(6e, 6o) SCF/MIDI4*で行い、分子力場計算はGeneral Amber Force Field (GAFF)力場とRestrained Electrostatic Potential (RESP) chargeを用いた。非断熱遷移はZhu-Nakamura version Trajectory Surface Hopping法により評価した。初期構造と擬交差でのポテンシャルとそれぞれの構造で溶媒を除去したときのポテンシャルから溶媒の静的な影響を解析した。また64 fsごとに分割した運動量のフーリエ変換から各時刻の自由エネルギーを計算した。自由エネルギーと各時刻の溶質の窒素原子とメタノールの酸素原子の動径分布関数と比較し、自由エネルギーと構造との動的な相関を解析した。

【結果】Channel-1において、初期構造と擬交差での第1励起状態のポテンシャルはそれぞれ4.54 eV, 0.98 eVであった。気相中ではそれぞれ4.46 eV, 3.04 eVであり、溶媒効果により擬交差が安定化された。一方、図1に示した自由エネルギーの時間発展には6 eV程度変動し、特に点線で示した非断熱遷移の時刻以外でも大きな変動が見られた。変動の大きい部分と時間分解した動径分布関数との比較から、自由エネルギーが大きい点で溶質の窒素原子とメタノールの酸素原子が接近する傾向が見られた。一方Channel-2では自由エネルギーはChannel-1と異なり非断熱遷移に伴い減少したが、擬交差はChannel-1と同様に安定化された。

【考察】溶媒の存在はChannel-1, -2共に擬交差を安定化させ、静的な観点からは非断熱遷移を促進すると考えられた。一方Channel-1とChannel-2の自由エネルギーの比較から、動的な観点からは擬交差への接近を阻害していると考えられた。PSB3の場合、Channel-1では動的効果が大きく回転が遅くなり、Channel-2では静的効果が有利であり非断熱遷移が加速されたものと考えられる。動径分布関数の解析からChannel-1では末端が大きく擬交差への接近が妨げられ、Channel-2では末端が小さいので容易に擬交差に接近できたためであると考えられた。

【参考文献】 [1] O. Kobayashi and S. Nanbu, *Chem. Phys.*, **461**, 47-57 (2015)

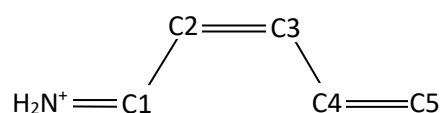


図1. PSB3の構造式

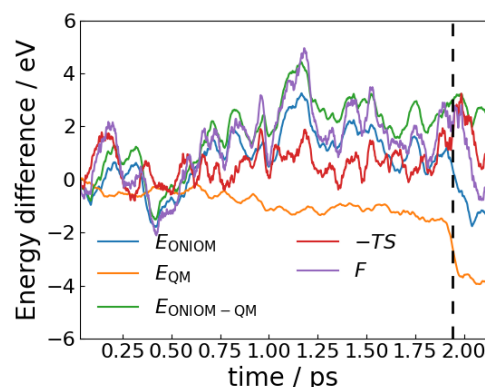


図2. 自由エネルギーの時間変化

量子電磁力学(QED)による二重スリット現象ならびに EPR 観測における粒子の位置情報の決定論的予言

○立花 明知¹

¹京大院工

tachibana.akitomo.43s@st.kyoto-u.ac.jp

【序】アルファ振動子理論を量子電磁力学（Quantum Electrodynamics, QED）に応用し、従来の量子力学ではありえなかった双対コーシー問題とその解法を定式化した。その結果、予知不能とされてきた二重スリット現象を時々刻々予言できる理論を構築し、量子力学のミステリー（ファインマン曰く）を解消した。双対コーシー問題を取り扱うことにより初めて、隠れた変数を議論することなく、初期条件を全く同じにそろえても違った結果が決定論的に導かれる。本理論をアインシュタインーポドルスキーーローゼン（Einstein-Podolsky-Rosen, EPR）観測で知られるエンタングルメントに適用すると、全く新しい完全な形での決定論が予言される。従来の予想に反し、二重スリット現象で観測される干渉パターンは、量子力学の波動関数では再現できない（Fig. 1 参照）。量子力学の波動関数で与えられる干渉パターンは、真の干渉パターンとは似て非なるものである。「定性的」かつ「不正確」な Bohr-Einstein の “gedanken” experiment を越える「定量的」かつ「正確」な新世代の実験的検証が待たれる。

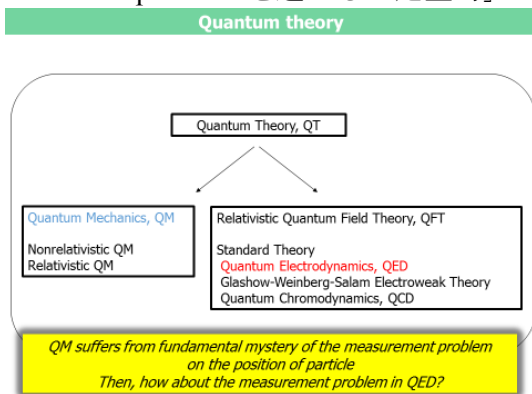


Fig. 1 量子力学の予知不能な確率的力学観

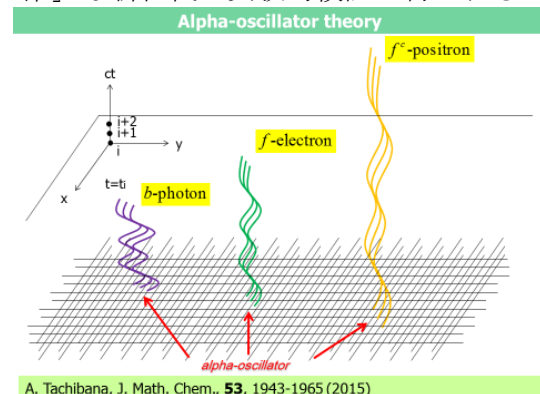


Fig. 2 量子力学のミステリーを解消するアルファ振動子理論

【理論】うへの理論を任意の個数の粒子のエンタングルメントに適用する。任意の時刻における任意のイベント（event, 事象）の粒子数は、たかだか可算濃度の無限集合の部分集合であると考えられる。従って、ミンコフスキー時空において任意の時刻における連続体濃度の集合として存在するアルファ振動子（Fig. 2 参照）は、これらの粒子の場の基準振動に繰り返すことが常に可能である。このようにして、量子力学波動関数の『確率分布』の名の下に隠された電子構造とダイナミクスの新しい一般的かつ定量的理論の道が開かれる。アルファ振動子エネルギーは、既知の粒子の形をとらず全エネルギーに寄与しうる。この意味において、アルファ振動子理論は、我々の宇宙に我々の知っている粒子の形ではなく偏在し宇宙の加速膨張の原因とされるダークエネルギーの自然な候補を与えるとも考えられる[1]~[3]。

参考文献

- [1] インタビュー記事「ついに解けた！量子力学 100 年のミステリー」, 月刊「化学」, ㈱化学同人, 2016 年 12 月号, 50 頁~57 頁
- [2] 立花明知, 「新講 量子電磁力学」, SGC ライブラリ, ㈱サイエンス社, 2017 年 4 月刊
- [3] A. Tachibana, “New Aspects of Quantum Electrodynamics,” Springer, 2017

DFTによる原子間力顕微鏡の探針と結晶表面の原子間の化学結合力評価

○福田 将大¹, 馮 凌瑜², 藪押 慶祐², 杉本 宜昭², 尾崎 泰助¹¹東大物性研, ²東大新領域

masahiro.fukuda@issp.u-tokyo.ac.jp

従来、化学結合力や結合解離エネルギーを評価する方法としては、気体の反応熱の測定といった多数の原子集団に対する平均量を用いる方法や分光学的な方法などに限られていた。しかし、原子間力顕微鏡(AFM)の発明によって、結晶表面の原子と探針の先の原子の間の化学結合力を直接測定することが可能となり、その力の検出感度は 10 pN に達し、精度 10 pm で位置合わせが可能なまでに技術開発が進んでいる。これにより、原子間の化学結合に関する諸概念（結合次数、共有結合性・イオン結合性・金属結合性、電気陰性度など）の検証が可能になると期待され、物質表面の構造観測や個々の原子の元素同定などの分析手法開発、原子レベルの制御・設計へと応用が進むと考えられる。

AFM による力の測定は、結晶表面の原子と探針の先の原子の間の距離に応じて、化学結合力として斥力が働く Contact 領域、大きな引力が働く Near-contact 領域、表面構造をほとんど変化させない程度の引力が働く Non-contact 領域における測定に分けられる。AFM の実験において表面構造を壊さずに観察したい場合、Non-contact 領域で測定を行う必要があるが、Ag 表面上のシリセンのように基板表面との相互作用が非常に弱い構造では測定時に探針を近づけすぎて構造を大きく変化させてしまっている可能性があり、注意が必要である[1]。そのため、密度汎関数法(DFT)などの計算結果と比較しながら、測定結果の妥当性を検討していく必要がある。一方、電子状態計算により AFM シミュレーションを行う場合には、探針の先の構造をいかにモデリングするかという問題があるため、安定に存在し、且つ実験により得られるポテンシャルエネルギーカーブをよりよく再現する構造を実験と比較しながら構成する必要がある[2]、理論計算と実験の両方からの検討が重要となる。

本研究では、密度汎関数法(DFT)による電子状態計算[3]を用いて Ag(111)単結晶表面上に生成された $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ シリセンの構造を明らかにし、AFM 実験結果と一致することを確認した。さらに表面原子と探針との化学結合力を調べ、探針との相互作用によって生じる表面構造の変化や結合状態の計算結果について議論する予定である。

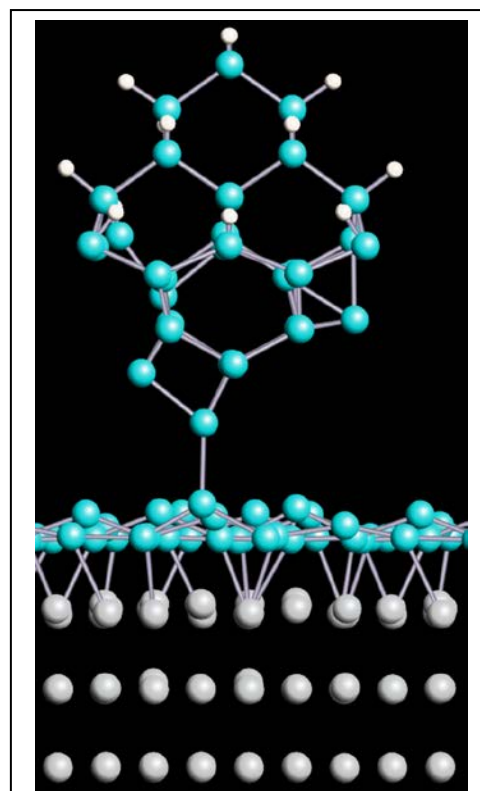


図: AFM シミュレーションモデル。
Ag 表面上のシリセンと相互作用する AFM の Si 探針。

参考文献

- [1] J. Onoda, K. Yabuoshi, H. Miyazaki, and Y. Sugimoto, Phys. Rev. B 96, 241302 (2017).
 [2] A. Yurtsever, Y. Sugimoto, H. Tanaka, M. Abe, S. Morita, M. Ondráček, P. Pou, R. Pérez, and P. Jelínek, Phys. Rev. B 87, 155403 (2013).
 [3] OpenMX, <http://www.openmx-square.org/>.

熱浴自由度と結合した非断熱動力学の経路積分定式化

○ 花崎 浩太¹, 河野 裕彦²¹ 京大福井センター, ² 東北大院理

hanasaki@fukui.kyoto-u.ac.jp

熱浴と結合した励起状態ダイナミクスの経路積分定式化を論じる。非断熱遷移を含む励起状態ダイナミクスに、溶媒分子等の擾乱が働く場合、量子力学的コヒーレンスの喪失等、クリーンリミットとの定性的な違いが生じる。この問題は光捕集を担う生体分子における量子コヒーレンスの有無の問題 [1, 2] 等にも関連し、興味を持たれるところである。

この問題に対し、非断熱動力学の経路積分定式化 [3] を応用することで、非断熱遷移の効果を顕に含んだ影響汎関数を構築する。核座標 \mathbf{R} と電子状態で表される分子系の非断熱経路積分の表式 [3] において、電子ハミルトニアン H^{el} に、一次近似できる熱浴自由度 \mathbf{q} の弱い結合を仮定 ($H^{el}(\mathbf{R}, \mathbf{q}) \approx \mathbf{q} \cdot \frac{\partial H^{el}(\mathbf{R}, \mathbf{0})}{\partial \mathbf{q}}$) し、熱浴自由度を積分することにより、密度行列の時間発展に関する影響汎関数 [4, 5, 6] $F = \exp(\Phi)$,

$$\Phi = \sum_a \frac{1}{m_a \hbar \omega_a} \int_{t_i}^{t_f} ds' \int_{t_i}^{t'} dt'' \coth\left(\frac{\omega_a \beta \hbar}{2}\right) (\cos(\omega_a(t' - t'')) J_A^a(t') J_A^a(t'') - i \sin(\omega_a(t' - t'')) J_A^a(t') J_S^a(t'')) \quad (1)$$

が得られる。但しここでは、電子自由度の非断熱遷移を含む c 数の場を $J^a(t) = \sum_{IJ} c_I^*(t) \left(\frac{\partial H^{el}}{\partial q^a}\right)_{IK} c_K(t)$ とし、密度行列の2成分に対応する量を J^a , \bar{J}^a と区別して、 $J_A^a(t) \equiv (J^a(t) - \bar{J}^a(t)) / \sqrt{2}$, $J_S^a(t) \equiv (J^a(t) + \bar{J}^a(t)) / \sqrt{2}$ である。この定式化に関する形式的な議論に加え、数値計算による検証についても論じる。

参考文献

- [1] G. S. Engel *et al.*, Nature **446**, 782 (2007).
- [2] V. Tiwari, W. K. Peters, and D. M. Jonas, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **110**, 1203 (2013).
- [3] K. Hanasaki and K. Takatsuka, Phys. Rev. A **81**, 052514 (2010).
- [4] R. P. Feynman and F. L. Vernon, Ann. Phys. **24**, 118 (1963).
- [5] A. O. Caldeira and A. J. Leggett, Ann. Phys. **149**, 374 (1983).
- [6] Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **141**, 044114 (2014).

光励起ピラジンの超高速無輻射失活過程：
核波束動力学と光電子スペクトル計算による解析

○菅野 学¹, Benoît Mignolet², Françoise Remacle²,
島倉 紀之³, 小関 史朗⁴, 河野 裕彦¹, 藤村 勇一^{1,5}

¹東北大院理, ²University of Liège, ³新潟大理, ⁴阪府大院理, ⁵台湾国立交通大

kanno@m.tohoku.ac.jp

【序】ピラジン $C_4H_4N_2$ はヘテロ芳香環を有する生体分子のプロトタイプとして古くから注目され、超高速無輻射失活を起こす典型例として盛んに研究されてきた[1]。ピラジンには光学許容 S_2 (${}^1B_{3u}, \pi\pi^*$)状態と光学禁制 S_1 (${}^1B_{2u}, n\pi^*$)状態の間に円錐交差が存在し、超高速無輻射失活はこの円錐交差を経由して進行すると考えられている。近年になって、時間依存密度汎関数 (TDDFT) 法を用いた半古典動力学計算により、 S_2 から S_1 へ直接遷移する経路に加えて別の光学禁制状態である S_3 (${}^1A_u, n\pi^*$)および S_4 (${}^1B_{2g}, n\pi^*$)へ非断熱遷移が起こる可能性が報告された[2]。一方、摂動論に基づく XMCQDPT2 法を使った計算では、 S_3 の寄与は大きいが S_4 へは遷移しないと示唆された[3]。これらの先行研究に対し、我々は多参照配置間相互作用 (MRCI) 法を採用して、ピラジンの超高速無輻射失活の過程を核波束動力学計算と光電子スペクトル計算の2通りの方法で解析した。

【核波束動力学計算】MRCI/6-311++G**レベルのポテンシャル曲面を用意し、 S_2 と S_3 の非断熱結合を考慮した2自由度モデルの下で Franck-Condon 波束の時間発展を求めたところ、 S_3 に生じた分布は0.03未満であった[4]。我々のMRCI法による結果とは対照的に、TDDFT法やXMCQDPT2法は S_3 を S_2 より低く(前者は S_4 も S_2 に近く)見積もってしまう。結果として、これらの計算法に立脚した先行研究[2,3]では、 S_2 に励起した波束は S_1 との交差より先に S_3 との交差(TDDFT法では更に S_4 との交差)へ到達し、非断熱遷移が誘起されていた。

【光電子スペクトル計算】堀尾らは真空紫外領域(9.3 eV)のプロブ光を用いてピラジンの時間分解光電子スペクトルを測定し、ポンプ-プロブ遅延時間の経過と共にピークの数が増えることを見出した(図2a)[5]。これを受けて、我々は S_4 までの各励起状態からのイオン化に対応する光電子スペクトルを計算した(図2b)[6]。 S_2 と S_1 の結果はそれぞれピーク減少前と後の実測スペクトルと似ているが、 S_3 と S_4 の結果は実測と全く異なる位置にピークを示している。

【結論】ピラジンの超高速無輻射失活に S_3 と S_4 は寄与せず、従来の2状態描像($S_2 \rightarrow S_1$)が有効である。

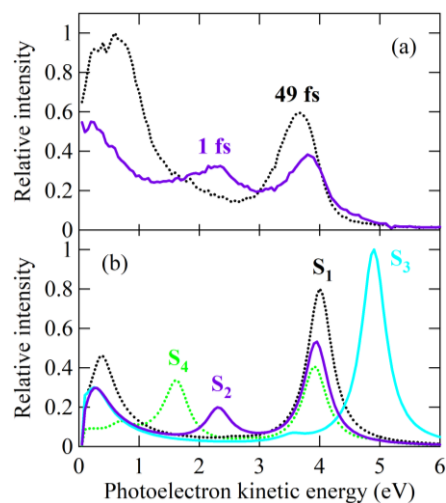


図1 : (a) 遅延時間 1 fs と 49 fs における光電子スペクトル (実験[5])。 (b) 各励起状態からのイオン化に対応する光電子スペクトル (計算[6])。

- [1] W. Domcke, D. R. Yarkony, and H. Köppel, *Conical Intersections* (World Scientific, Singapore, 2004).
 [2] U. Werner, R. Mitrić, T. Suzuki, and V. Bonacić-Koutecký, *Chem. Phys.* **349**, 319 (2008).
 [3] M. Sala, B. Lasorne, F. Gatti, and S. Guérin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 15957 (2014).
 [4] M. Kanno, Y. Ito, N. Shimakura, S. Koseki, H. Kono, and Y. Fujimura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 2012 (2015).
 [5] T. Horio, R. Spesyvtsev, K. Nagashima, R. A. Ingle, Y. Suzuki, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **145**, 044306 (2016).
 [6] B. Mignolet, M. Kanno, N. Shimakura, S. Koseki, F. Remacle, H. Kono, and Y. Fujimura, *Chem. Phys.* (submitted).

3L08

非対称コマ分子の最適整列制御と時間分解 X 線回折像のシミュレーション

○吉田 将隆, 大槻 幸義, 河野 裕彦

東北大院理

masataka.yoshida.p8@dc.tohoku.ac.jp

【序】高い光子フラックスの超短 X-FEL パルスを用いれば、化学反応に伴う分子構造の変化を時間分解 X 線回折像のスナップショットとして直接観測できる[1]が、測定ごとに新しい測定ごとに新しい試料分子を用意する必要がある。しかし、試料分子の向きを揃えなければ、高い分解能で分子構造情報を得ることは難しい。分子の 3 次元整列には複数の偏光方向を取り入れる必要がある[2,3]が、3 次元整列制御に最適な機構は明らかになっていない。本研究では SO₂ 分子を例に、我々が開発した非共鳴の最適制御シミュレーション法[4]により、高い整列度合いを実現するためのレーザーパルスを数値設計する。さらに整列分子から得られた回折パターンと分子構造の関係をシミュレーションする。

【理論】剛体モデル化した SO₂ 分子に、Z 軸上を伝播するレーザーパルスを照射する。レーザーパルスの偏光条件は楕円偏光や直線偏光の組み合わせなどあらゆる条件を考え、振幅の X 軸、Y 軸方向成分をそれぞれ $E_X(t)$ 、 $E_Y(t)$ と表す。各慣性主軸とパルスの偏光方向 (図 1) のなす角をそれぞれ θ_{ax} 、 θ_{by} 、 θ_{cz} とすると、整列度合いは $\cos^2\theta_{ax}$ 、 $\cos^2\theta_{by}$ 、 $\cos^2\theta_{cz}$ の期待値で評価する。整列度合いを最大化するレーザーパルス $E_X(t)$ 、 $E_Y(t)$ は、変分法により導出されるパルス設計方程式から求められる。最適制御シミュレーションでは、最適パルスを偏光条件もあわせて数値設計しながら系の時間発展を計算する。また、(1)式の微分散乱断面積を用いて、整列分子より得られる回折パターンをシミュレーションする。

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \propto \int_0^\infty dt A(t) \sum_{m,n} F_m(\mathbf{Q}) F_n(\mathbf{Q}) \text{Tr}[\cos\{\mathbf{Q}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)\} \rho(t)] \quad (1)$$

ここで $F_m(\mathbf{Q})$ 、 \mathbf{R}_m はそれぞれ原子形状因子、核座標であり、 $A(t)$ 、 $\rho(t)$ は X 線の包絡線関数、および回折波束の時間発展を表す密度演算子である。

【結果】制御時刻は回転定数の逆数で与えられる回転周期 $T_{\text{rot}}=26.3$ ps を用いて 4 周期分とし、系の温度を 1 K とした。このときの最適なレーザーパルス波形を図 2(a)(b)に、 a, b, c 軸方向に対するそれぞれの整列度合いを図 2(c)に示す。なお回転温度を 1 K とした。最適レーザーパルスは a, b, c 軸方向の整列度合いをそれぞれ 0.79, 0.77, 0.75 まで高められる。最適パルスの照射時刻は X 方向成分と Y 方向成分で時間的重なりを持たないことから、最適パルスは互いに直交する直線偏光パルスの組み合わせからなる。また、目的時刻に X 線パルスを照射して得られる時間分解 X 線回折像のシミュレーションを行った。X 線の光子エネルギー $|k_{\text{in}}|$ は 20 keV (0.63 Å) とした。整列制御の前後における回折像の差を逆フーリエ変換することで分子構造の情報 (図 3) を得ることができる。

【参考文献】 [1] M. P. Minitti et al., *Phys. Rev. Lett.* **114**, 255501 (2015) [2] S. S. Viftrup et al., *Phys. Rev. A* **79**, 023404 (2009) [3] X. Ren et al., *Phys. Rev. Lett.* **112**, 173602 (2014) [4] M. Yoshida and Y. Ohtsuki, *Phys. Rev. A* **90**, 013415 (2014)

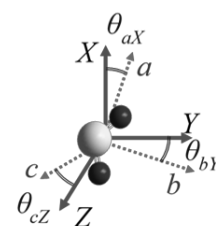


図 1: 空間固定 XYZ 慣性主軸 abc

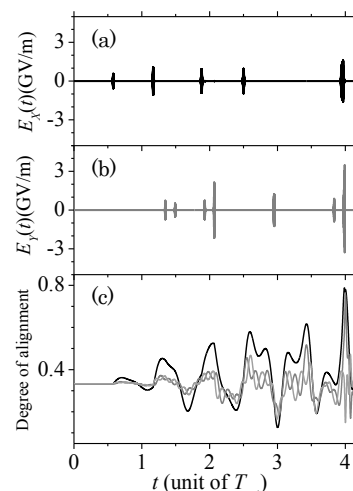


図 2: 最適化シミュレーションの結果 (a) (b) 最適なレーザーパルス波形 (c) 整列度合いの時間発展

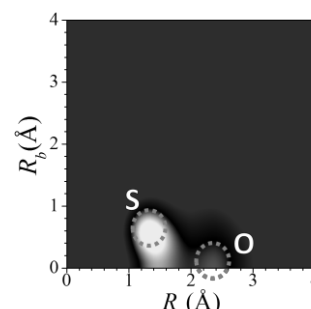


図 3: 整列制御した SO₂ の X 線回折像より得られる各々の核間距離の情報

分子集合系における光励起電子動力学の解明に向けた量子動力学法の開発

○米原丈博¹, 中嶋隆人¹¹理化学研究所 計算科学研究センター

takehiro.yonehara@riken.jp

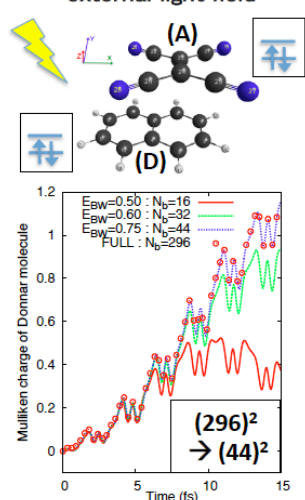
光化学, 光合成, 太陽電池等の特徴付ける光エネルギー変換機構において, 構成分子集合体に生じる励起電子の動力学は主因子の一つと考えてよい. 光と物質, 分子運動, 非断熱やスピン軌道結合と関連し励起電子が集合体の構成分子間を変遷する過程を, 量子動力学の立場から解明したい.

自然界にみられる機能性分子の多くは, 複雑ながら疎な化学結合・分子間相互作用ネットワークを持つ超分子系であり, その励起状態において電子の量子動力学がどのように進行し, そして, より広域に渡って発現するエネルギー変換や輸送と連動しているかを知る事は, 基礎化学的にも応用的にも極めて重要である. 一方で, 露に電子状態を考慮した上で簡便性と拡張性を有する理論計算手法はこれまで不十分であった.

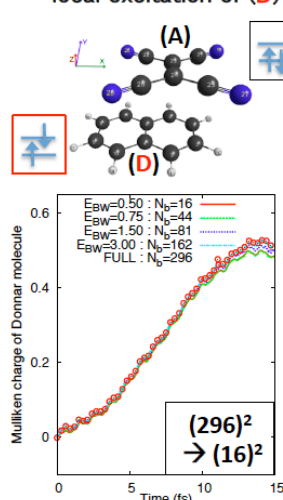
以上を鑑み, 我々は分子集合体に対して様々なパターンの電子励起の直後に生じる電子動力学を簡便に記述できる汎用的な理論手法を提案し, その有用性を示してきた. [1] 現在, 手法の拡張を進めている. 本発表では, 対象とする系に重要な寄与をする軌道(活性軌道)を射影抽出することで, 精度を保ちつつ計算コストを大幅に削減できる事を見いだしたので紹介する.

分子構成に応じて相互作用部位に対応した活性軌道を抽出する事により, 複雑な分子集合系における光励起電子の伝搬, 相互干渉, 干渉破壊等を簡潔に記述していく上で本手法は有用である. 電子状態計算には当チーム開発の NTChem[2]を改変して用いている. 詳細は当日報告する. 時間があれば分子運動と非断熱結合の影響[3-6]についても言及したい.

Charge migration induced by external light field



Charge migration driven by local excitation of (D)



GDF 電子動力学法[1]で得られる光誘起電荷移動動力学の活性軌道数に対する収束の様子. E_{BW} は, 各グループにおいて全系の HOMO-LUMO エネルギー中間値を基準とした局所活性軌道空間切り出しに用いるエネルギー幅 (単位:Hartree), N_b はこれに対応し抽出される活性軌道の総数. 左図は外場, 右図は電子供与体(D)側の局所電子励起によりおこる電子移動量時間変動を D 側の電荷を用い表示している. 全 296 軌道を用いた動力学は実質的に左の例では 44 個, 右については 16 個の活性軌道で記述できる. 動力学に関与する電子自由度の見解を与える. $(N_b)^2$ は複素密度行列要素数.

参考文献

- [1] T. Yonehara and T. Nakajima, *J. Chem. Phys.* **147**, 074110 (2017).
- [2] T. Nakajima, M. Katouda, M. Kamiya and Y. Nakatsuka, *Int. J. Quant. Chem.* **115**, 349 (2015).
- [3] T. Yonehara and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **144**, 164304 (2016).
- [4] T. Yonehara, K. Hanasaki and K. Takatsuka, *Chem. Rev.* **112**, 499 (2012).
- [5] *Chemical Theory beyond the Born-Oppenheimer Paradigm*, K. Takatsuka, T. Yonehara, K. Hanasaki, and Y. Arasaki (2015) World Scientific
- [6] K. Takatsuka and T. Yonehara, *Adv. Chem. Phys.* **144**, 93 (2010).

多電子ダイナミクスのための時間依存結合クラスター理論の開発

○佐藤 健¹, パサック ヒマドリ¹, 織茂 悠貴¹, 石川 顕一¹¹東大院工

sato@atto.t.u-tokyo.ac.jp

超短パルス高強度光源を活用した高強度場科学・アト秒科学が発展し注目を集めている。高強度レーザー実験は原子・分子の高励起や多重電離、電子相関の絡む複雑な現象を観測するため、実験単独ではその解釈や予測が極めて難しい。確実な予言力のある精密な理論・計算手法が不可欠である。これまで、レーザー場中の多電子ダイナミクスの第一原理シミュレーションを目的として、時間依存多配置 Hartree-Fock (MCTDHF) 法 [1, 2] を筆頭に多くの手法が提案されてきた [3-6]。これらは強力な計算手法だが、(時間に依存するアクティブ軌道空間内の) 完全配置間相互作用 (CI) 波動関数に基づくため厳密だが計算コストが電子数に対して指数関数的に増加するか [1-3]、または打ち切られた CI 波動関数に基づくためコストスケールリングは多項式的だがサイズ無矛盾性を満たさないか [4-6]、のいずれかの問題が本質的に避けられない。本発表ではこの問題を解決するために定式化した時間依存最適化結合クラスター理論 (TD-OCC) [7] について実空間コード実装と応用計算結果 (Fig. 1) を報告する。

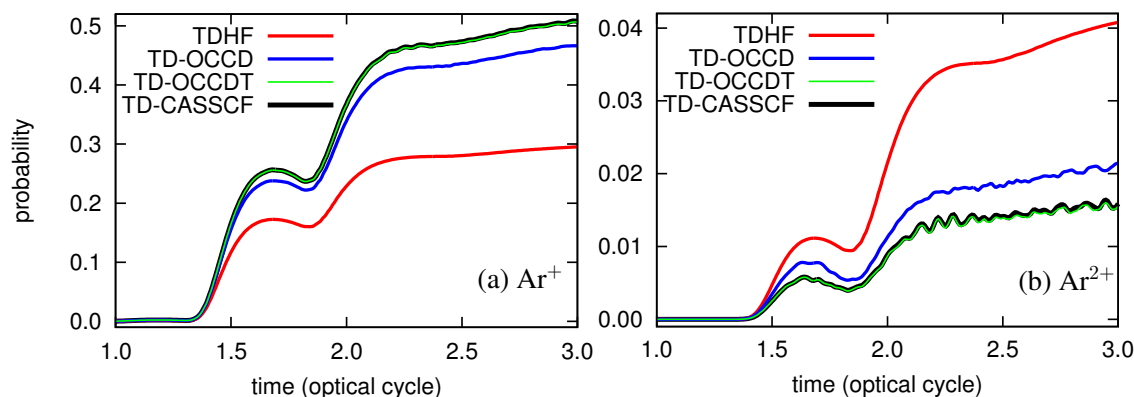


Figure 1: Single (a) and double (b) ionization probabilities, as a function of time, of Ar atom exposed to a laser pulse with a wavelength of 800 nm and an intensity of 6×10^{14} W/cm², computed with time-dependent Hartree-Fock, TD-OCCD, TD-OCCDT, and time-dependent complete-active-space self-consistent-field methods. For the latter three methods, eight valence electrons are correlated among 13 time-dependent active orbitals. The FEDVR basis parameters are calibrated to achieve convergence with the radial box size of 320 atomic units (with an absorbing boundary) and the maximum angular momentum of 63.

- [1] T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 533 (2004).
- [2] J. Caillat *et al*, *Phys. Rev. A* **71**, 012712 (2005).
- [3] T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **88**, 023402 (2013).
- [4] H. Miyagi and L. B. Madsen, *Phys. Rev. A* **89**, 063416 (2014).
- [5] D. J. Haxton and C. W. McCurdy, *Phys. Rev. A* **91**, 012509 (2015).
- [6] T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **91**, 023417 (2015).
- [7] T. Sato, H. Pathak, Y. Orimo, and K. L. Ishikawa, *J. Chem. Phys.* **148**, 051101 (2018).

変分経路積分分子動力学法の開発と分子系への応用

○三浦 伸一¹

¹金沢大理工

smiura@mail.kanazawa-u.ac.jp

現在の多自由度系の基底状態に関する精密計算手法のデファクトスタンダードは拡散モンテカルロ法である。講演者のグループでは、次世代の精密計算手法として変分経路積分法[1]に着目して、その動力的なシミュレーション手法の開発を行っている。この手法を変分経路積分分子動力学法と呼ぶ[2]。この方法はこれまでに液体ヘリウム[2, 5]、固体ヘリウム[3]、分子振動[4, 8]、水素分子クラスター[6, 9, 10]、水分子[4, 7, 9]に適用され、その有用性を示して来た。また方法論的にも密度行列を経路積分表示する際に高次のプロパゲーターを用いることによりシミュレーションの効率化を図っている[5, 9, 10]。本講演では様々なサイズの水素分子クラスターに変分経路積分分子動力学法を適用し、その基底状態の魔法数安定性とクラスターの構造ゆらぎについて議論した例を紹介する。

【参考文献】

- [1] D. M. Ceperley, *Rev. Mod. Phys.* **67**, 279 (1995).
- [2] S. Miura, *Chem. Phys. Lett.* **482**, 165 (2009).
- [3] S. Miura, *Comp. Phys. Commu.* **182**, 274 (2011).
- [4] S. Miura, *Mol. Simul.* **38**, 378 (2012).
- [5] S. Miura, in: S. Tanaka, S. Rothstein, W. Lester (Eds.), *Advances in Quantum Monte Carlo*, 177 (American Chemical Society, Washington DC, 2012).
- [6] S. Miura, in: K. Nishikawa, J. Marauni, E. J. Brandas, G. Delgado-Barrio, and P. Piecuch (Eds.), *Progress in Theoretical Chemistry and Physics* **26**, 427 (Springer, Dordrecht, 2012).
- [7] S. Miura, *J. Phys.: Conf. Ser.* **454**, 012023 (2013).
- [8] Y. Kamibayashi and S. Miura, *Mol. Simul.* **41**, 808 (2015).
- [9] Y. Kamibayashi and S. Miura, *J. Chem. Phys.* **145**, 074114 (2016).
- [10] S. Miura, *J. Chem. Phys.* **148**, 102333 (2018), an invited article to the Special Topic Issue on “Nuclear Quantum Effects”.

経路積分分子動力学法を用いたミュオニウム化合物の解析

○大場 優生¹, 小林 理¹, 立川 仁典^{1,2}¹横浜市大院 生命ナノ, ²横浜市大 DS センター

yoba.yokohama@gmail.com

近年、正ミュオン(μ^+)やミュオニウム (Mu; μ^+ と電子から成る水素様原子) を利用した様々な検査手法が開発され、Mu と分子が結合した「ミュオニウム化合物」が多く分野で注目されている[1]。分子内構造変化に関わるプローブ法であるミュオンスピン回転 (μ SR) 法では、電子と原子核磁場とのカップリングに起因するスペクトル分裂が観測される[2]。そこから

超微細結合定数(HFCC) が決定されるが、HFCC の値の起源を実験のみで解明することは困難である。そのため計算化学的なアプローチが望まれるが、計算は定性的にすら実験値に一致しないことが問題であった。そこで我々はこれまでに経路積分分子動力学(PIMD)法を用いてミュオニウム化アセトン(Mu-ACE)の HFCC を理論的に算出することで、HFCC の再現には主に μ^+ の量子効果を計算に取り込むことが必要であることを見出し、ここ数十年来の謎を紐解くことに成功した[3, 4]。しかしながら、ミュオニウム化合物の HFCC に関しては未だ系統的で詳細な解析がされておらず、同族体効果や置換基効果、同位体効果、溶媒効果が HFCC に及ぼす影響はほとんどわかっていない。そこで本研究では、Mu-ACE およびミュオニウム化チオアセトン(Mu-TACE) の HFCC を計算し、それらの HFCC に対する系統的解析を行うことを目的とした。

計算により、Mu-ACE の HFCC の期待値は 32.1 MHz であるのに対し、Mu-TACE の HFCC の期待値は 56.3 MHz となった。この顕著な同族体効果の起源を調べるために、結合長および電荷に着目した解析を行った。その結果、Mu-TACE では Mu-ACE に比べて、 μ^+ がラジカル電子とともに中性解離する分布がより多いことにより、O→S 置換で HFCC の期待値が増大することがわかった。即ち、同族体置換によるわずかな分子構造の違いが、 μ^+ 上の電子状態に大きな変化をもたらし、超微細相互作用に対する顕著な同族体効果を示すことが明らかになった。

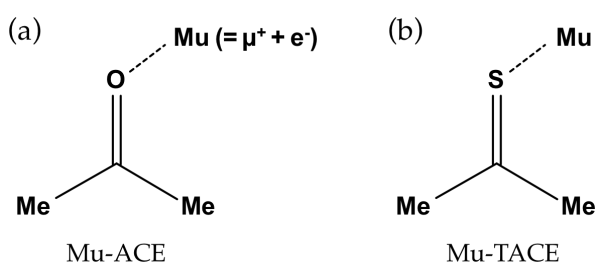
[1] I. McKenzie, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 10600 (2014).[2] P. W. Percival, *Radiochemica Acta*, **26**, 1 (1979).[3] Y. Oba, T. Kawatsu, and M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.*, **145**, 064301 (2016).[4] Y. Oba, T. Kawatsu, and M. Tachikawa, *AIP Conf. Proc.*, **1790**, 020022 (2016).

Fig. 1: Chemical structures of (a) muoniated acetone radical (Mu-ACE) and (b) muoniated thioacetone radical (Mu-TACE).

酸化イリジウム表面でのメタンの C-H 結合活性化についての理論的研究

○辻 雄太¹, 吉澤 一成¹¹九大先導研

yuta@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

メタンは天然ガスの主成分であるが、強固な C-H 結合のため、直接的にメタンを有用な基礎化学品や化成品に変換することは非常に困難である。メタンを反応基質として、高付加価値化成品への直接合成反応を実現するための高活性・高選択性反応触媒の開発が望まれている。メタン変換において、最も重要なプロセスは C-H 結合の解離反応である。工業的には水蒸気改質反応が実用化されているが、C-H 結合開裂のためには 700 度以上の高温が必要である。このような高温での反応ではエネルギーを大量に消費するだけでなく、副反応などの制御も難しく、選択性の観点からも好ましくない。

最近、Weaver らはメタンが IrO_2 の(110)面に非常に強く吸着し、さらにその C-H 結合は表面上で室温以下という低温でも容易に開裂するという見出し、低温での高選択的なメタンの高付加価値化学製品への転換の端緒を開いた[1]。 IrO_2 の結晶構造はルチル型であり、 TiO_2 をはじめとして様々な金属酸化物がこのような結晶構造をとっているにも関わらず、 IrO_2 以外でこのような高触媒活性を示すものは知られていない。そこで、本研究では量子化学計算に基づき、メタンと IrO_2 の(110)面との相互作用を明らかにし、メタン活性化触媒の設計指針を得ることを目的とした。

図 1 には VASP を用いて、密度汎関数法により構造最適化された CH_4 の IrO_2 表面上での吸着構造を示す。C-H1 結合が 1.15 Å と伸びており、結合が活性化されていることが示唆されている。さらに、H1-C-H2 の角度は 122.6° となっておりメタンが表面上で大きく歪んでいることがよく分かる。

二次の摂動論に基づいた分子軌道の解析により、メタンの歪みは HOMO ($\sigma_{\text{C-H}}$) のエネルギー準位を上昇させるだけでなく、C-H1 結合における波動関数の振幅を増幅させるという効果があることが明らかとなった。このような軌道の準位や分布の変化の結果、表面における空軌道である Ir の d_{2z} 軌道とメタンの $\sigma_{\text{C-H}}$ 軌道がエネルギー的に接近し、さらにこれらの軌道間の重なりも大きくなるため、非常に強い軌道相互作用が発現する。この軌道相互作用は $\sigma_{\text{C-H}}$ 結合から Ir の d_{2z} 軌道への電荷移動相互作用に相当し、メタンと Ir との間の結合を強めると同時に、C-H 結合を弱める働きがある。従って、メタンは IrO_2 の(110)面に構造を歪ませることで、強く吸着されるとともに、その C-H 結合は強く活性化されるということが電子構造の観点からも明らかとなった。解析の詳細については当日報告する。

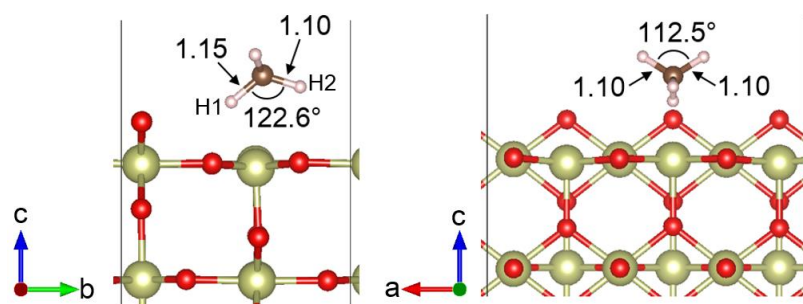


図 1. IrO_2 の(110)面におけるメタンの吸着構造. 結合長の単位は Å.

参考文献

[1] Liang, Z.; Li, T.; Kim, M.; Asthagiri, A.; Weaver, J. F. *Science* **2017**, *356*, 299-303.

3L14

Ru 錯体/N-Ta₂O₅ 複合型 CO₂ 還元光触媒の電子状態に対する Ta₂O₅ 表面 NH₃ 吸着の影響

○白井聡一, 佐藤俊介, 鈴木登美子, 陣内亮介, 大庭伸子, 旭良司, 森川健志 (豊田中研)

shirai[at]mosk.tytlabs.jp ([at]は@)

【緒言】 CO₂ と水を原料とし、光エネルギーを利用して有機物を生成する人工光合成は、地球温暖化とエネルギー問題を同時に解決しうる技術として注目されている。我々は、外部バイアスを必要としない人工光合成を初めて構築し[1]、その効率向上に取り組んできた[2]。その過程で、N ドープ Ta₂O₅ の表面に Ru 錯体を連結した新規な CO₂ 還元光触媒 (Ru/N-Ta₂O₅) を見出した。この光触媒では、N-Ta₂O₅ の光吸収によって生じた励起電子が Ru 錯体に移動後、錯体上で CO₂ 還元反応が起こる。電子移動は、N-Ta₂O₅ の伝導帯下端 (CBM) の準位が Ru 錯体の LUMO より高いために生じると考えられる。一方、Ta₂O₅ の CBM は Ru 錯体の LUMO より低いため、N ドープにより CBM の準位が上昇すると解釈できるが、その詳細な機構は不明である。機構解明の一環として、本研究では N ドープの過程で Ta₂O₅ 表面に吸着する NH₃ に着目し、その影響を量子化学計算により予測した[3]。

【計算の詳細】 Ta₁₆O₄₀ クラスタを Ta₂O₅ のモデルとした。まず、Ta₁₆O₄₀(NH₃)_n (n=0, 4, 8, 12, 16) の構造最適化を行い、n に対する軌道準位の変化を解析した。また、Ru{4,4'-(PO₃H₂)₂bpy}(CO)₂Cl₂ を Ta₁₆O₄₀ および Ta₁₆O₄₀(NH₃)₁₂ のそれぞれに吸着した Ru/Ta₁₆O₄₀, Ru/Ta₁₆O₄₀(NH₃)₁₂ 複合体も同様に計算した。さらに、これらに余剰電子を加えた [Ru/Ta₁₆O₄₀]⁻, [Ru/Ta₁₆O₄₀(NH₃)₁₂]⁻ も一点計算した。計算手法として B3LYP を汎関数とする DFT、基底関数系として 6-31G(d) (P, Cl) および LanL2DZ (P, Cl 以外) を用いた。計算は、プログラム Gaussian09 を使用して行った。

【結果および考察】 Ta₁₆O₄₀(NH₃)_n の軌道準位は n の増加に伴って上昇した (Table 1)。自然電荷が示唆する Ta₁₆O₄₀^{δ-}-NH₃^{δ+} となる分極が原因と考えられる。一方、複合体の LUMO はクラスタ側に分布し、Ru/Ta₁₆O₄₀(NH₃)₁₂ でも錯体上の空軌道 (cLUMO) との逆転は見られなかった (Table 2)。しかし、Ru/Ta₁₆O₄₀(NH₃)₁₂ の LUMO-cLUMO gap は 0.03 eV と小さく、Ru/Ta₁₆O₄₀ の 0.97 eV から大幅に縮小した。また、[Ru/Ta₁₆O₄₀]⁻ の余剰電子は Ta₁₆O₄₀ 上に局在したのに対し、[Ru/Ta₁₆O₄₀(NH₃)₁₂]⁻ では錯体上にも広がった (Figure 1)。以上より、Ta₂O₅ 表面に吸着した NH₃ に、CBM の準位を上昇させ、Ru 錯体への電子移動を促す効果があることが示唆された。実験の結果、Ta₂O₅ 表面 NH₃ の除去によって光触媒活性が低下するなど、計算による予測と対応する傾向が見られた。当日はそれらを比較しながら議論する。また、表面 O 原子の NH 置換が電子状態に及ぼす影響も解析したので、その結果も発表する[3]。

[1] Sato, S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (39), 15240. [2] Arai, T. et al. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (4), 1274. [3] Shirai, S. et al. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (4), 1921.

Table 1. Calculated molecular orbital energies and natural charges of model clusters.

model	n	HOMO (eV)	LUMO (eV)	natural charge	
				Ta ₁₆ O ₄₀	(NH ₃) _n
Ta ₁₆ O ₄₀		-8.16	-4.02	0.000	0.000
Ta ₁₆ O ₄₀ (NH ₃) _n	4	-7.11	-2.96	-1.133	+1.133
	8	-6.27	-1.89	-2.147	+2.147
	12	-5.39	-1.06	-3.069	+3.069
	16	-4.79	-0.43	-3.966	+3.966

Table 2. Calculated molecular orbital energies of model hybrids.

model	^t HOMO ^a (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	cLUMO ^b (eV)
Ru/Ta ₁₆ O ₄₀	-8.33	-6.16	-4.32	-3.35
Ru/Ta ₁₆ O ₄₀ (NH ₃) ₁₂	-6.17	-5.17	-1.99	-1.96

^aThe highest occupied orbital distributed on the Ta₁₆O₄₀ moiety. ^bThe lowest unoccupied orbital distributed on the Ru-complex moiety.

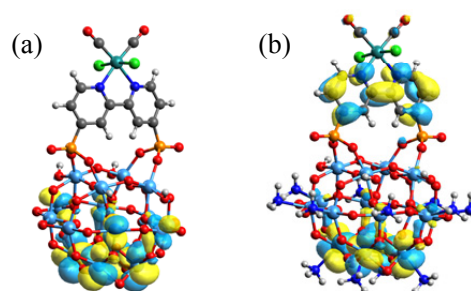


Figure 1. Calculated α -HOMO of (a) [Ru/Ta₁₆O₄₀]⁻ and (b) [Ru/Ta₁₆O₄₀(NH₃)₁₂]⁻.

金属電極 - 電解液界面電子移動に対する QM/MM 自由エネルギー計算

松三 勇介¹, ○中農 浩史^{1,2}, 佐藤 啓文^{1,2}¹京大院工, ²京大 ESICB

hnaka@moleng.kyoto-u.ac.jp

電極-電解液界面で起こる酸化還元反応では、界面の特異な溶媒構造が作り出す溶媒効果を受けながら、電極と酸化還元体間で電子が移動する。このキネティクスを正しく理解するためには、主役である電極と酸化還元体だけでなく、電解液を構成するイオンや分子も顕わに扱い、界面における電子状態変化を考慮しながら、電子移動前後の自由エネルギー変化を決定する必要がある。しかし界面における分子やイオンの運動は遅く、自由エネルギーを求めるには非常に長いトラジェクトリが必要なため、*Ab Initio* MD 法の適用は困難である。

そこで本研究では、金属電極-電解液界面で起こる電子移動に対する自由エネルギー曲線を求めるため、QM/MM 法をベースとした新規手法である MF-IC-QM/MM 法[1]を開発した。この方法では、酸化還元体一分子を QM 領域として扱い、その他のイオン、溶媒分子、金属電極は MM 領域としてモデル化する。金属電極は Siepmann と Sprik の方法[2]で記述することで、電解液の存在により電子分極する効果を考慮し、一定の電圧を印加可能にする。また QM-MM 間相互作用に対し平均場近似と摂動論を適用することで[3,4]、各溶媒構造に対する系のエネルギー評価を高速化する。酸化状態、還元状態、またその間をつなぐ Hamiltonian を用いてサンプリングを行い、各溶媒配置において酸化状態と還元状態のエネルギー差（エネルギーギャップ）を評価し、WHAM により自由エネルギー曲線を求める。

本手法を、向かい合った二枚の Pt 電極と 1 M の $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液から構成される電気化学セル中で起こる $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 還元反応に適用した。電極間に 2 V の電圧を印加し、QM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の重心を負極から一定の距離になるように固定しサンプリングを行った。酸化状態、還元状態、中間状態を合わせて 5 状態用意し、それぞれに対して 10 ns のトラジェクトリを得た。QM 計算レベルは UB3LYP/cc-pVTZ, 6-31+G(d)とした。

図 1 は、 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ アニオン重心と負極間の距離が 6.5 Å における電子移動自由エネルギー曲線である。2 本の曲線は同じ曲率を持つ 2 次曲線で良く近似出来た。これは電極 - 電解液界面という不均質な環境においても線形応答が成り立つことを示唆している。電極からの距離を変えても同様に線形応答が成り立つが、距離が小さく成るほど曲率が大きくなった。また 2 本の曲線は互いに近づき、活性化自由エネルギーは小さくなるが、二状態の平衡自由エネルギー差は複雑に変化した。

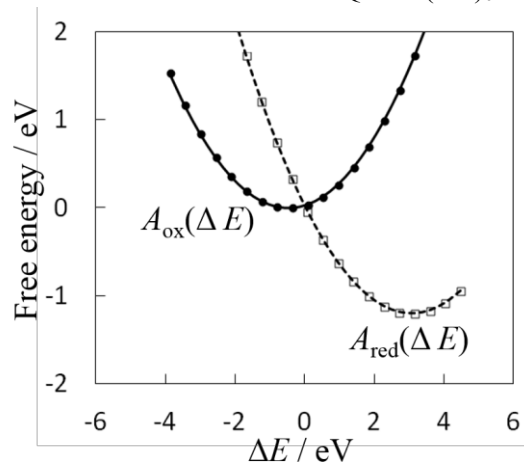


図 1. $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 酸化還元反応に対する電子移動自由エネルギー曲線。横軸はエネルギーギャップ, A_{ox} , A_{red} はそれぞれ酸化状態、還元状態に対する曲線。 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ の重心と負極間の距離を 6.5 Å に固定して計算した。

【参考文献】

- [1] Y. Matsumi, H. Nakano, H. Sato, *in preparation* [2] J. I. Siepmann, M. Sprik, *J. Chem. Phys.* **102**, 511 (1995) [3] H. Nakano, T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **136**, 134107 (2012) [4] H. Nakano, H. Sato, *J. Chem. Phys.* **146**, 154101 (2017)

Na イオン二次電池用高濃度電解液におけるキャリアイオン拡散の理論的解析

○大越 昌樹^{1,2}, 周 建斌³, 中井 浩巳^{1,4}¹早大先進理工, ²京大 ESICB, ³早大理工総研, ⁴JST-CREST

m_okoshi@aoni.waseda.jp

【背景・目的】Na イオン二次電池(SIB)は Li イオン二次電池(LIB)の代替として有望である。LIB に対して提案された高濃度電解液は、電気化学的安定性が極めて高い、キャリアイオン濃度が高く電極反応が高速である、などの特長を有し、従来の電解液とは質的にも異なる新奇電解液として注目を集めている[1]。最近では、SIB での活用も検討されている。

高濃度電解液における基礎的かつ重要な問題として、キャリアイオン伝導メカニズムが挙げられる。高濃度条件では、キャリアイオンに配位していないフリーな溶媒がほとんど存在しないために、 $[\text{Na}(\text{solvent})_n]^+$ で表されるクラスターが溶媒中を拡散する通常の vehicular 型メカニズムによるイオン伝導は、困難であると予想される。本研究では、SIB 用高濃度電解液における溶液構造・キャリアイオンダイナミクスを微視的に解析した。

【計算方法】Dimethoxy ethane (DME; $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$)溶媒中に Na の bis-fluorosulfonyl amide anion (FSA⁻; $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$)塩が 5%, 10%, 40%含まれる系を対象とした。各濃度における密度は古典 MD 法から決定し、それぞれおよそ 220 分子(~3000 原子)のユニットセルを構築した。分割統治型密度汎関数強束縛分子動力学(DC-DFTB-MD)シミュレーション[2]を行った。DFTB 法には有機分子に対して決定された 3OB パラメータを改良して用いた。また、DFT-D3 法に基づいて分散力補正を行った。3次元周期的境界条件を課して、NVT アンサンブル($T = 298.15 \text{ K}$)による 10 ps の平衡化ののち、NVE アンサンブルで 20 ps の本シミュレーションを実行した。

【結果・考察】溶液構造に関して Na^+ に対する DME および FSA⁻の配位様式を検討した。主に DME・FSA⁻の O 原子が配位し、 Na^+ はおよそ 6 配位となった。低濃度(5%, 10%)では DME が支配的に結合していたのに対し、高濃度(40%)では DME と FSA⁻が同程度の寄与を示した。

Figure 1 に DME および FSA⁻を同時に相互作用している Na^+ 原子の数によって分類した結果を示す。配位数が 0 のフリーの DME, FSA⁻の割合は塩濃度の増加に伴って単調減少した。5%溶液では多配位状態に対応する配位数 2 以上の DME/FSA⁻は存在しない。これは、第二近接に別の Na^+ を有する Na^+ が存在しないことと対応する (Table 1)。一方、40%溶液では、87.1%の FSA⁻および 18.4%の DME が多配位構造を示した。また、96.4%の Na^+ が第二近接に別の Na^+ を有することがわかった。結果として、40%溶液においてほぼ全ての Na^+ が主に FSA⁻を介してネットワーク構造を形成していることがわかった。

10%溶液では、75%の Na^+ による部分的なネットワーク構造が見出された。

配位構造の時間変化に対する解析から、10%, 40%溶液に対してネットワーク構造の動的な組み替えに由来する、時定数が 60 ps 程度の配位子交換型の拡散経路が得られた。高濃度条件において、ネットワーク構造の形成によって vehicular 型の拡散が妨げられる一方で、配位子交換反応によってキャリアイオン拡散が担われていることが見出された。

【参考文献】

- [1] Y. Yamada, A. Yamada, *J. Electrochem. Soc.* **162**, A2406 (2015).
 [2] H. Nishizawa, Y. Nishimura, M. Kobayashi, S. Irle, H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **37**, 1983 (2016).
 [3] M. Okoshi, C.-P. Chou, H. Nakai, *J. Phys. Chem. B* **122**, 2600 (2018).

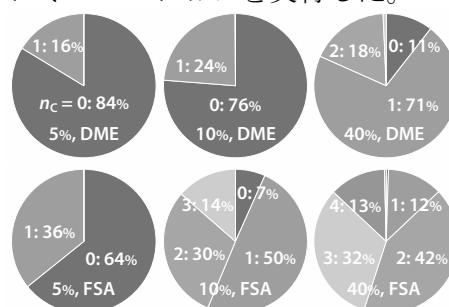


Figure 1. Ratio of solvents/anions classified with the numbers of coordinating Na^+ ions.

Table 1. Ratios of Na^+ ions holding another Na^+ ion in the second neighbor.

Molar ratio	5%	10%	40%
Na^+ w/ another Na^+	0%	75%	96%