

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630056

研究課題名(和文)電荷移動を伴う吸着脱離過程に関する分子流動モデル

研究課題名(英文)Molecular flow dynamics model of adsorption and desorption processes via charge transfer

研究代表者

土井 謙太郎(Doi, Kentaro)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：20378798

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、分子やイオンの輸送現象と電極表面における電荷移動に着目し、酸化還元反応や水和構造を介した分子やイオンのダイナミクスを扱うための新しい理論モデルおよびシミュレーション手法の開発に着手した。

極性有機溶媒におけるリチウムイオンの溶媒和構造と拡散係数の関係に着目し、理論モデルを構築して分子動力学シミュレーションを行った結果、溶媒和構造間の相互作用により流動性に変化がもたらされることが明らかとなった。

電荷移動による電流電圧特性の変化を解析するための理論モデルを構築した。プラチナ表面における酸素分子の還元反応を取り上げ、量子力学の不確定性原理に基づく電流電圧特性を評価した。

研究成果の概要(英文)：In this study, focusing on molecule and ion transport phenomena and charge transfer at electrode surfaces, a novel theoretical model and simulation technique have been developed to treat dynamics via redox reactions and solvation structures. As a result of molecular dynamics simulations based on the theoretical model, focusing on a relationship between the diffusion coefficient of solvation structures of lithium ions in an organic polar solution, it was found that interactions between solvation structures caused to change the fluidity. Furthermore, we developed another model to evaluate current-voltage characteristics in electron transport phenomena. Focusing on the oxygen reduction reaction near platinum surfaces, we analyzed the current-voltage characteristics in terms of the quantum uncertainty principle.

研究分野：分子流体力学

キーワード：流体工学 分子流体力学 量子力学 電荷移動 電気化学反応

1. 研究開始当初の背景

固液界面や固気界面に見られる流れの中で、電荷移動を伴う反応が様々な系で知られている。最も身近なところでは、電池の電極反応に見られる酸化還元反応が挙げられる。近年、微小スケールで生じるイオンの流れと反応を制御することにより、巨視的な出力を最大限に引き出す技術が注目を集めている [W. Guan and M. Reed, *Nano Lett.*, Vol.12 (2012), pp.6441–6447]. そのような技術は、深刻なエネルギー問題の改善に大いに貢献することが期待される。先行研究において、我々は、電解質溶液におけるイオン流動や、特異な電子状態を考慮した分子スケールの素過程に関する動力学解析に成功している [S. Kawano and F. Nishimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.44 (2005), pp.448–455; K. Doi et al., *Compt. Theor. Chem.*, Vol.994 (2012), pp.54–64].

上述のような系を想定し、溶媒の流れに乗って輸送される分子やイオンが電極表面で電荷移動の影響を受けて吸着脱離するメカニズムを解明するために有用な一手段を提案する。実験系において、取得できる電流電圧特性は電子の流れ（電流）であり、分子やイオンの直接的な流れを計測しているわけではない。実際には、電極表面で分子やイオンの流れが電子の流れに変換されている結果を観測していることになる。このような電極表面で生じる現象は電気化学反応と呼ばれるが、そのダイナミクスは多岐の時空間スケールにわたるため、詳細は未だ解明されていない。

2. 研究の目的

本研究では、流体／原子・分子・イオン／電子の多層構造を考慮し、各スケールで生じる現象を連成させることにより、分子・イオンの流れが電流に変換される一連のメカニズムを説明する理論モデルを構築することを目的とする。特に、溶媒（流体）、原子・分子・イオンおよび電子が混在する系を想定し、溶液中の分子輸送と電極表面における電荷移動の連成を理論的にモデル化する。

3. 研究の方法

3.1. Li⁺溶媒和構造の分子動力学シミュレーション

極性溶媒中のイオンは溶媒和構造を形成し、周囲との相互作用のため、拡散係数に濃度依存性が見られる。このことについて、ポリプロピレン中の Li⁺イオンを取り上げ、分子動力学 (MD) シミュレーションにより拡散係数を導出し、溶媒和構造の詳細と塩濃度依存性について調べる。溶媒中で熱揺動の影響を受ける粒子の運動は Brown 運動として知られ、Langevin 方程式で記述される。ここでは、MD シミュレーションにより解析される Li⁺の運動を Langevin 方程式で置き換え、溶媒和構造の影響を加味することにより、拡

散係数の濃度依存性についてモデル化する。計算方法の詳細と条件は、文献[雑誌論文(4)]に示されている。

3.2. 電気泳動する高分子の粗視化モデル

溶媒中の粒子の運動は Langevin 方程式により表現されることから、ここでは、水溶液中における DNA 分子の電気泳動に注目し、粗視化モデルを構築する。DNA は塩基、糖、リン酸基からなる長鎖の高分子であることから、MD 法による計算は現実的ではない。そこで、塩基・糖・リン酸基の組 (ヌクレオチド) を数個単位で粗視化し、拡散係数と電気泳動移動度について実験値を再現するモデルを構築する。これを用いることで、48,500 塩基対からなる λDNA を粗視化し、実際の時空間スケールでのシミュレーションを可能とする。詳細は、文献[雑誌論文(1),(5)]に示されている。

3.3. 化学反応系における電流電圧特性

液中における分子・イオンの輸送現象は外部より電場を印加することにより促進される。このとき、電極表面では活性化された種の酸化還元反応により電極材料との間で電荷移動が生じている。電極から沖合で生じる電気流体力学現象において、電極表面での電気化学反応は無視することができない。そこで、本研究では、量子化学計算による電子状態計算をもとに、電場存在下の非定常状態を評価する手法として、エネルギー E と時間 t の不確定性が Planck 定数 \hbar の程度以上であるとする Heisenberg の不確定性原理

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (1)$$

より、電流 I が電荷 Q の時間変化 ($\Delta Q / \Delta t$)

$$I \leq \frac{2}{\hbar} \Delta E \Delta Q, \quad (2)$$

として、 ΔE と ΔQ を量子化学計算により導出して電流値とする。式(1)について、平衡状態と非平衡状態の差が ΔE であるとき、状態変化に要する時間が Δt として、式(2)の変形により電流電圧 (I - V) 特性が得られる。不確定性が最小に抑えられるとき式(2)の等号が成り立つとした。 ΔE は、外部電場が印加されたときの双極子モーメントの変化とし、 ΔQ は、そのときの電子数の変化から見積もられる。系両端の電位差の変化を V とし、 V に対する I をプロットする。計算方法の詳細については、先行研究 [P. Szarek et al., *J. Phys. Chem. C*, Vol.117 (2013), pp.10809–10817] に示されている。上述の手法を、プラチナ表面における酸素分子の還元反応に適用し、両者の配置と I - V 特性の関係について調べる。 [雑誌論文(2)]

4. 研究成果

4.1. 極性溶媒中における Li⁺溶媒和構造の拡散係数

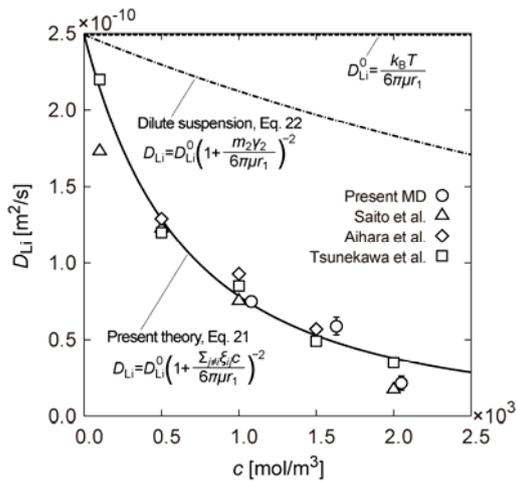


図1. PC 溶媒中における Li⁺イオンの塩濃度と拡散係数の関係. 塩濃度の増加に伴って拡散係数は減少する. 他者の実験結果, 本課題の MD シミュレーションおよび溶媒和構造の理論モデルの間で良い一致が見られる. [雑誌論文(4)]

極性溶媒として用いられる propylene carbonate (PC)中の Li⁺イオンの拡散係数を導出するために全原子の MD シミュレーションを行った. PC 分子と Li⁺イオンの割合を変えて塩濃度依存性を調べた. MD シミュレーションの結果について, Li⁺イオンの平均二乗変位を計算し, Einstein の関係から拡散係数を見積もった. 図 1 は, 塩濃度に対する Li⁺イオンの拡散係数を示す. MD 解析の結果に対して, Langevin 方程式によりモデル化し, 塩濃度による拡散係数の差異を溶媒和の大きさとそれらの間の相互作用を考慮した. その結果, 溶媒和構造には, 第一溶媒和殻の外側に第二溶媒和殻の存在が示され, 塩濃度が高くなるほど, 第二溶媒和殻の重なりが増加することが明らかになった. 他者による実験結果に対して, MD シミュレーションの結果と本理論モデルによる解析結果の良い一致が確かめられた.

本課題では, 溶媒分子とイオンの相互作用を原子スケールで扱い, 拡散係数を再現することに成功した. さらに, 拡散係数の濃度依存性と溶媒和構造の関係を明らかにした.

4. 2. 液中を電気泳動する DNA の粗視化モデル

図 2 に示すように, 48,500 塩基の長さに対応する一本鎖および二重鎖 DNA を粗視化し, ナノ流路中に置かれたナノポアを電気泳動により通過する過程を Langevin ダイナミクスによりシミュレーションした. 計算結果より, DNA がナノポアを通過する際に, 高分子の屈曲した構造が見られ, 通過時間との相関がみられた (図 3). 屈曲が少ない分子鎖ほどナノポアを通過するために要する時間が長くなることが示された. また, ナノポアの断面積を変えることにより, 屈曲構造の分布に

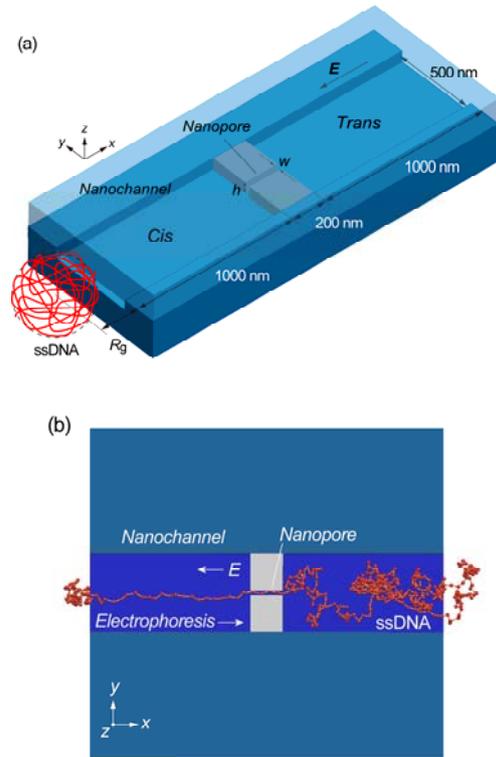


図 2. (a)実験で用いられるナノポアが設置されたナノ流路の寸法および(b)電気泳動によりナノポアを通過する粗視化された一本鎖 DNA のイメージ. [雑誌論文(1),(5)]

変化が見られた. 本解析結果は, 実験結果をよく再現するものであり, 実験では可視化されないナノポア内部の分子構造をシミュレーションにより明らかにした.

本課題により, 流体中における分子運動について, 拡散係数と電気泳動移動度を再現し, 現実の時空間スケールで扱うことを可能とした.

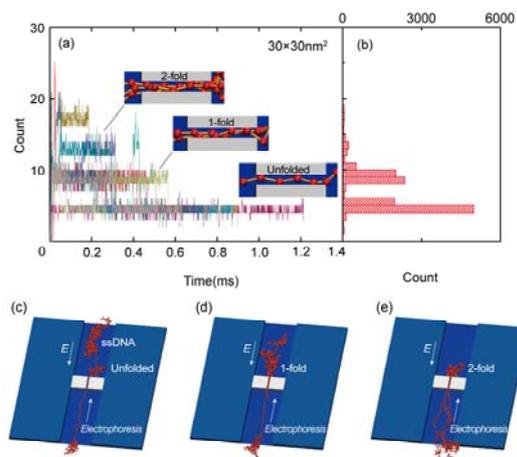


図 3. (a)粗視化された一本鎖 DNA がナノポアを通過するときの通過時間と(b)そのヒストグラム. (c),(d),(e)はそれぞれ, 粗視化モデルのナノポア中における屈曲なし, 1回の屈曲, および 2回の屈曲が見られる構造の代表例. [雑誌論文(1),(5)]

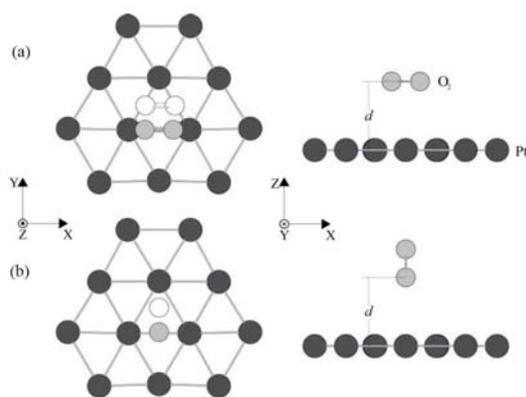


図4. 12個のPt原子(黒色球)からなる表面モデルに対するO₂分子(白色球または灰色球)の配置。(a)表面に対して平行なO₂分子の配置および(b)垂直な配置。白色球と灰色球は、O₂分子の重心がそれぞれ、hollow site および bridge site にあることを示す。[雑誌論文(2)]

4.3. 酸素分子の還元反応における電流電圧特性

図4に示すように、プラチナ表面を12個のPt原子からなるクラスターでモデル化し、その表面上に酸素分子(O₂分子)を配置して、第一原理計算により電子状態を求めた。その基底状態に対して電場を印加したときの双極子モーメントの変化、電位差の変化、最高被占分子軌道および最低空分子軌道によりI-V特性を導出した。その結果、図5に示すように、O₂分子のPt表面に対する配向について、O₂分子軸がPt表面に対して平行の場合よりも垂直の場合に伝導性が高い傾向にあることが示された。これにより、O₂分子を効率よく活性化させるためには、その分子軸が垂直になるようにPt表面に衝突する必要がある、逆に、平行な配置の場合には過電圧が増大することが示唆された。

本課題により、O₂分子の活性化について、従来の基底状態に基づく反応経路解析に加えて、非平衡状態であるI-V特性の意味で現象を解析することを可能とした。

今後は、本手法をMDシミュレーションと組み合わせることにより、化学反応系における動力学シミュレーションが可能になるとともに、電荷移動過程をI-V特性の意味で評価することが可能となる。

4.4. まとめ

本研究では、流体中の分子やイオンの輸送現象について、流体と粒子の相互作用に注目して実時間スケールのシミュレーション手法を構築し、量子力学の視点から電流電圧特性の評価を可能とした。これにより、各スケールにおいて実験値をよく再現する解析手法が確立され、流体/原子・分子・イオン/電子の多層構造を扱うための理論モデルの基盤が構築されたと言える。

今後は、広域で生じるマルチスケール・マルチフジックスの一連の過程を統一的に扱

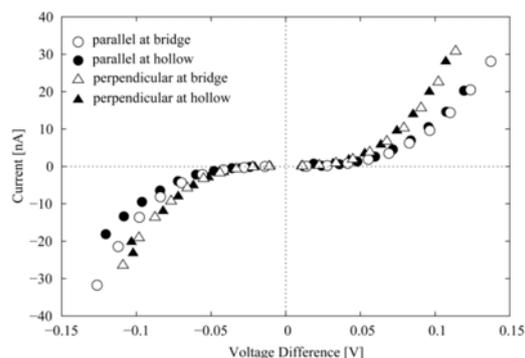


図5. Pt表面のモデルに対してO₂分子の重心が3Åの距離にあるときのI-V特性(式(2))。O₂分子軸が平行な配置よりも垂直な配置にあるときに高い伝導性を示すことが分かる。[雑誌論文(2)]

うことが可能なモデルへと発展させる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- (1) Weixin QIAN, Kentaro DOI, Satoyuki UEHARA, Kaito MORITA, and Satoyuki KAWANO, Theoretical Study of the Transpose Velocity Control of Single-Stranded DNA, International Journal of Molecular Science, Vol.15 (2014), pp.13817-13832.
- (2) Sawanya SUWANNAWONG, Kentaro DOI, and Satoyuki KAWANO, Theoretical Study on Current-Voltage Characteristics of Oxygen Reduction Reaction near Platinum Surfaces, International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol.6 (2015), pp.237-242.
- (3) Kentaro DOI, Hiroki HASHIZUME, and Satoyuki KAWANO, A Theoretical Model of Overpotential at Interface in Polymer Electrolyte Fuel Cells, International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol.6 (2015), pp.243-249.
- (4) Kentaro DOI, Yuzuru CHIKASAKO, and Satoyuki KAWANO, Theoretical Study of Solvation Effect on Diffusion Coefficient of Li ion in Propylene Carbonate, Fluid Dynamics & Materials Processing, Vo.11 (2015), pp.1-26.
- (5) Kentaro DOI, Wixin QIAN, Satoshi UEHARA, Makusu TSUTSUI, Mataseru TANIGUCHI, Tomoji KAWAI, and Satoyuki KAWANO, Langevin Dynamics Study on Electrokinetic Transport of Long-Chain DNA through Nanogap Embedded in Nanochannel, International Journal of Emerging Multidisciplinary Fluid Sciences, (2015) in press.

[学会発表] (計 5 件)

- (1) Sawanya SUWANNAWONG, Kentaro DOI, and Satoyuki KAWANO, Theoretical Study on Current-Voltage Characteristics of Oxygen Reduction Reaction near Platinum Surfaces, 2014 3rd International Conference on Chemical Science and Engineering (ICCSE2014), 2014.12.27–28, Phuket, Thailand.
- (2) Kentaro DOI, Hiroki HASHIZUME, and Satoyuki KAWANO, A Theoretical Model of Overpotential at Interface in Polymer Electrolyte Fuel Cells, 2014 3rd International Conference on Chemical Science and Engineering (ICCSE2014), 2014.12.27–28, Phuket, Thailand.
- (3) 名倉諒, 土井謙太郎, 川野聡恭, イオン濃度によって遷移する荷電粒子周りの流動現象, 日本機械学会 2015 年度年次大会, 2015.9.13–16, 北海道大学, 北海道札幌市.
- (4) 矢野絢子, 土井謙太郎, 川野聡恭, 細孔に誘起される EHD 流れの定量的評価, 日本機械学会 2015 年度年次大会, 2015.9.13–16, 北海道大学, 北海道札幌市.
- (5) Kentaro DOI, Sawanya SUWANNAWONG, Weixin QIAN, Ayako YANO, Ryo NAGURA, and Satoyuki KAWANO, Ionic and Quantum Sensing of Molecules in Liquids, Twelfth International Conference on Flow Dynamics (ICFD2015), 2015.10.27–29, Sendai, Japan.

[その他]

ホームページ等

大阪大学基礎工学研究科機能創成専攻

川野研究室

<http://bnf.me.es.osaka-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

土井 謙太郎 (DOI KENTARO)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：20378798

(2) 研究分担者

川野 聡恭 (KAWANO SATOYUKI)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：00250837