

### 3E10

## 化学ポテンシャルを指定した電子状態計算による電気化学反応解析手法の開発

(総研大\*, 分子研\*\*) ○白鳥和矢\*, 信定克幸\*\*

**【序】** 電気分解や電池反応に代表されるように、電気化学は化学における重要な領域を占めてきた。近年ではエネルギー問題解決に対する糸口の一つとして期待される燃料電池や生体内での酸化還元反応など、電気化学がかかわる分野の重要性は益々高まっている。電気化学反応の理解を深めるためには、分子レベルでの反応機構解明が重要となってくる。真空中の分子に対する反応機構の理解には量子化学計算による第一原理的な解析が非常に有力であることが示されてきたが、電気化学反応では反応分子と外界との相互作用が複雑であることから、これらの相互作用を考慮するための新たな方法論の開発が必要となる。本研究では、電極に対する吸着を伴わない外圏型電子移動反応に対して反応経路を決定し、鞍点における構造や活性化自由エネルギーを求めるための方法論を構築することを目的とした。

**【計算手法】** 電気化学系の模式図を図1に示した。電極-溶液界面が存在することで表面に電荷の偏りが生じて電気二重層を形成し、この固液界面付近に存在する反応分子は電極、溶液それぞれと相互作用する。さらに単なる表面系とは異なり、電極に加えられる電極電位によって電極の仕事関数が実験的に制御される点が重要である。これは反応分子の電子の化学ポテンシャルを指定することに相当する。本研究では反応分子は電極表面及び電気二重層から十分離れている場合を考えることで電極を化学ポテンシャルを指定する電子溜めとみなし、また溶媒は連続体モデルの一種である self-consistent reaction field (SCRf) モデルで記述した(図2)。注意しなければならないことは、通常 SCRf モデルでは平衡溶媒和を仮定しているが、本研究の様に分子の電荷が変化する系などでは溶媒分子が反応分子の急激な変化に追従できずに非平衡溶媒和が生じる可能性があることである。結局、このモデル化により解決すべき問題は (i) 化学ポテンシャルを指定した電子状態計算手法の開発及び (ii) 非平衡溶媒和の考慮の二点となる。

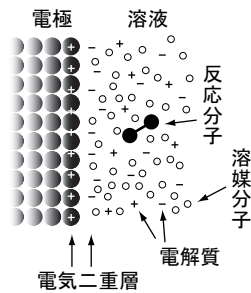


図1: 電気化学系の模式図

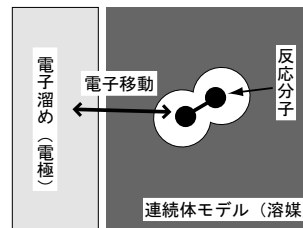


図2: 本研究で用いるモデル

**化学ポテンシャルを指定した電子状態計算** 本研究では Mermin により提唱された有限温度密度汎関数理論 [1] に基づいて、化学ポテンシャルを指定した電子状態計算を行った。粒子数の異なる状態もゼロでない確率を持つとするグランドカノニカルアンサンブルの方法に基づけば、系の平衡状態はグランドポテンシャル  $\Omega$  を最小化する。有限温度密度汎関数理論によれば、 $\Omega$  は電子密度の汎関数として表すことが可能であり、 $\Omega[\rho]$  に対する変分原理から平衡状態の電子密度を得ることが出来る。しかし通常の密度汎関数理論と同様、 $\Omega[\rho]$  の電子密度に対する明示的な表式は不明である。そこで Kohn-Sham による近似法を用いると、解くべき方程式は以下の様になる。

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$
$$v_{eff}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) + v_{out}(\mathbf{r})$$
$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$
$$f_i = \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \mu)/(k_B \theta)} + 1}$$

ここで通常の密度汎関数理論における Kohn-Sham 法との相違点は、交換-相関ポテンシャルが温度にも依存する点と、占有数がフェルミ-ディラック統計に従う点である。従って、化学ポテンシャルの効果は占有数のセット  $\{f_i\}$  を通じて電子密度に反映される。ここで、交換-相関ポテンシャルが絶対零度の物で近似できると仮定すれば、通常の Kohn-Sham 法のプログラムに占有数を計算するルーチンを加えるだけで有限温度密度汎関数理論に基づいた計算が可能となる。

**非平衡溶媒和を考慮した連続体モデル** 電子移動反応では溶媒分子は常に平衡構造にあるとは限らず溶媒構造の揺らぎが重要となってくるため、溶媒に関する自由度を導入する必要がある。その際、時間スケールの違いから原子核の位置に由来する自由度と電子の運動の自由度との分離が可能であると考えられる。これを実現するために本研究では平衡溶媒和を仮定した SCRf モデルではなく、溶媒分子の核の位置に起因する誘電率  $\epsilon_0$  と電子の運動に起因する部分  $\epsilon_\infty$  に分割する拡張を行った SCRf モデルを用いた [2]。これにより平均場ポテンシャル  $v_{eff}(\mathbf{r})$  は

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{eff}^0(\mathbf{r}) - \sum_{LL'} \left[ f_{LL'}^\infty \left( \sum_k n_k \langle \psi_k | \hat{M}_{L'} | \psi_k \rangle + \langle \hat{M}_{L'} \rangle_n \right) + (f_{LL'}^0 - f_{LL'}^\infty) \langle \hat{M}_{L'} \rangle^0 \right] \hat{M}_L$$

と書かれる。ここで、 $v_{eff}^0(\mathbf{r})$  は SCRf モデルを用いないときの平均場ポテンシャル、 $f_{LL'}^\infty$  及び  $f_{LL'}^0$  はそれぞれ  $\epsilon_\infty$  及び  $\epsilon_0$  から計算される係数である。 $\hat{M}_L$  はモーメントの演算子で、本研究では双極子モーメントの項まで考慮した。大括弧の中の第一項目は電子の運動に起因する項で、現在のモーメントの期待値に依存する。添え字の  $n$  は分子の原子核からの寄与を表している。最後の項は溶媒の原子核の位置に起因する項で、 $\langle \hat{M}_{L'} \rangle^0$  は参照とする分子のモーメントの値である。この  $\langle \hat{M}_{L'} \rangle^0$  を指定して計算される場を溶媒の自由度として取り扱うことができる。

**【適用】** 以上の方法を量子化学計算プログラム GAMESS を基に開発し、例として半反応  $\text{NO}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{NO}$  に適用した。基底関数として aug-cc-VdZ を使い、交換-相関ポテンシャルは遠距離相互作用補正が入った LC-BLYP を用いた。本研究の様に非整数電子数も考慮に入れた計算では、この様なエネルギー微分不連続性を満たす汎関数を用いる必要がある。さらに誘電率は  $\epsilon_0 = 78.4$  及び  $\epsilon_\infty = 1.8$  を使い、SCRf のキャビティは球として、その半径は  $2.2 \text{ \AA}$  とした。

まず通常の平衡溶媒和における反応物及び生成物に対して、電荷  $Q$ 、双極子モーメントの電子からの寄与  $D_e$  及び原子核からの寄与  $D_n$  を計算し、その結果を補間したところ  $Q(s) = s$ ,  $D_e(s) = 0.130s + 1.11$ ,  $D_n(s) = 0.079s - 1.05$  (a.u.) が得られた。尚、分子軸方向以外で双極子モーメントは値を持たない。ここで  $s = 0$  は中性の NO、 $s = 1$  はカチオン  $\text{NO}^+$  の値に対応する。この  $s$  に対するモーメントの値から計算される場を溶媒の自由度とし、核間距離との二つの自由度に対して、化学ポテンシャル  $\mu = -6.8 \text{ eV}$  (電極電位にすると  $2.56 \text{ V vs SHE}$ 。ただし標準水素電極 (SHE) の絶対電極電位 [3] として  $4.24 \text{ V vs vacuum}$  を使用) におけるグラントポテンシャル曲面を書いた物が図 3 である。

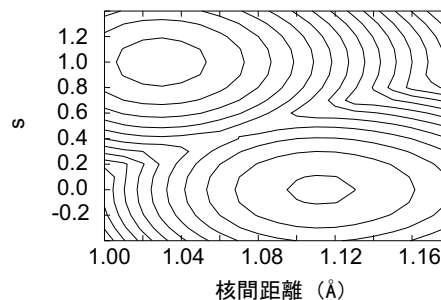


図 3 : グラントポテンシャル曲面

図には二つの極小点が存在する。図の左上では分子の電荷は  $+1$  で、右下では  $0$  となっており、左上の極小が  $\text{NO}^+$ 、右下のそれが  $\text{NO}$  の平衡構造に相当する事が分かった。また、鞍点付近において電子数が変化していることも確かめられた。さらに、図が示すように溶媒もしくは分子内の自由度が固定された場合には、系は高いエネルギー障壁を感じるために、反応が進行するためには分子の核間距離の変化と溶媒構造の揺らぎの双方が重要である事がわかる。この様に、電気化学反応の様な電子数の変化を含む系は通常の電子数を固定した量子化学計算では直接記述できないが、本研究により有限温度密度汎関数理論を用いることで適切に計算できることが確かめられた。

[1] N.D. Mermin, Phys. Rev. 137 (1965) A1441

[2] M.F. Ruiz-López, D. Rinaldi and J. Bertrán, J. Chem. Phys. 103 (1995) 9249

[3] S. Trasatti, Pure Appl. Chem. 58 (1986) 955.