

電極界面での酸化還元反応を扱うための理論的手法の開発

(1 京大院工, 2 京大 ESICB) ○松三勇介¹, 中農浩史^{1,2}, 佐藤啓文^{1,2}

Development of a theoretical method to deal with redox reactions close to a polarizable electrode

(1Kyoto Univ. , 2Kyoto Univ. ESICB) ○Yusuke Matsumi¹, Hiroshi Nakano^{1,2}, Hirofumi Sato^{1,2}
matsumi.yusuke.44m@st.kyoto-u.ac.jp

【緒言】

電池内で起こる酸化還元反応は酸化還元体が電極に近づき、バルクの溶液とは大きく異なる溶媒和を受けながら電極と電子をやり取りする。本研究はその過程のエナジェティクスを QM/MM 法を用いて定量的に調べる方法の開発を行っている。まず電極界面の溶媒構造とその溶媒和による酸化還元分子の電子状態変化を調べるために、以下の理論的手法のプログラム実装と開発に取り組んだ。

[1] 金属電極表面の誘電分極の効果を考慮した溶媒構造を得るため、Petersen らによる鏡像法⁽¹⁾と Siepmann らによる方法(以下、誘起電荷法と呼ぶ)⁽²⁾を全原子分子動力学(MD)プログラムに実装した。この二つの異なる方法を用いて、それぞれ電極界面の微視的な溶媒構造を調べ、結果を比較した。

[2] 電極界面における酸化還元体の電子状態を調べるため、上記の方法と QM/MM 法を組み合わせ電子状態を決定する手法の開発に取り組んだ。ただし QM/MM 法としては溶媒構造に対して十分な統計量(>10 ns)をとることのできる平均場 QM/MM 法^{(3),(4)}を用いた。

【手法】

[1] Petersen らによる鏡像法では、電極表面に対して溶液中の原子と面対称な位置に逆符号の鏡像電荷を置き、それらと電解質との静電相互作用を考える。さらに電位差一定条件を実現するため、MD 計算の 1 ステップ毎に次のガウスの法則を元に計算される電荷を電極の 1 層目に与える。

$$q_{LE} = \sum_{i=1}^{solution} \frac{q_i z_i}{D} + \frac{\epsilon_0 A}{D} V_0, \quad q_{RE} = \sum_{i=1}^{solution} q_i \left(1 - \frac{z_i}{D}\right) - \frac{\epsilon_0 A}{D} V_0$$

q_{LE}, q_{RE} はそれぞれの電極に与える電荷, D は電極間の距離, A は電極の面積
 ϵ_0 は真空の誘電率, z_i は i 番目の原子の z 座標, V_0 は電位差

二つ目の Siepmann らの誘起電荷法では、電極原子上にガウス分布を持つ電荷を置き、MD 計算の 1 ステップ毎にその電荷を次の電位差一定条件の下で決定する。

$$V_i + \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0\sqrt{\pi}\xi} = V_0$$

$$V_i = \sum_a^{solution} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_a \operatorname{erf}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a|/\sqrt{2}\xi)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a|} + \sum_j^{electrode} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_j \operatorname{erf}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|/2\xi)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

V_i は i 番目の電極原子が受ける電位, q_i は i 番目の電極原子の電荷
 ξ はガウス分布の広がりを決めるパラメータ

電極電荷 q_i はこれらを系全体の電荷一定の条件のもとで自己無撞着に解くことによって得る。

[2] 平均場 QM/MM 法は通常の QM/MM-MD 法のように 1 ステップ毎に QM 計算を行うのではなく、MM 計算で得られた静電ポテンシャルのトラジェクトリー平均を QM 計算に取り入れる手法である。

酸化還元体の電子状態を決定する式は、次の自由エネルギー汎関数 \tilde{A} を波動関数 $\tilde{\Psi}$ について最小化することによって得る。

$$\tilde{A}[\mathbf{R}, \tilde{\Psi}] = -\frac{1}{\beta} \ln \int d\mathbf{R}' e^{-\beta[\langle \tilde{\Psi} | \hat{H}_{QM} + \hat{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{v}_{MM} | \tilde{\Psi} \rangle + \mathcal{E}_{MM}]}$$

$$\left[\hat{H}_{QM} + \hat{\mathbf{Q}} \cdot \langle \mathbf{v}_{MM} \rangle \right] |\tilde{\Psi}\rangle = \mathcal{E}_{QM} |\tilde{\Psi}\rangle$$

\mathbf{R}, \mathbf{R}' はそれぞれ溶質, 溶媒原子の座標, $\langle \mathbf{v}_{MM} \rangle$ は溶質にかかる静電ポテンシャルのトラジェクトリー平均 \mathcal{E}_{MM} は溶質, 溶媒, 電極から成る系全体のエネルギー, \mathbf{Q} は溶質の電荷分布である。

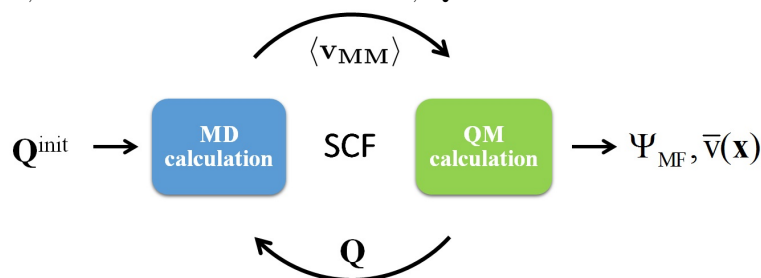


図1 平均場 QM/MM 法の概略図

【結果】

[1] 図2に純水の場合の水分子中の酸素原子と水素原子の分布を示した。水素と酸素の両方とも二つの手法では大きな違いが見られなかった。電位の変化を示した図3をみると、両者とも電極界面では水分子の配向に偏りが生じるため、電位差がない場合であっても電極界面では電位が大きく変化した。電位でも鏡像法と誘起電荷法には大きな違いは見られなかった。一方、既存の MD で過小評価されていた電極との静電相互作用を正しく取り入れることができ、両者とも電極界面での電位の変化が大きくなった。また誘起電荷法では電荷の広がりを決める ξ への依存性は小さいことが分かった。図4は電極に最も近い層の水分子の双極子モーメントの角度分布について既存の MD との差をとったグラフである。既存の MD では、配向が過小して評価されていることが示唆される。また鏡像法では誘起電荷法より水素が電極に引き寄せられるので変化が大きくなった。

[2] 平均場 QM/MM 計算の結果は当日報告する。

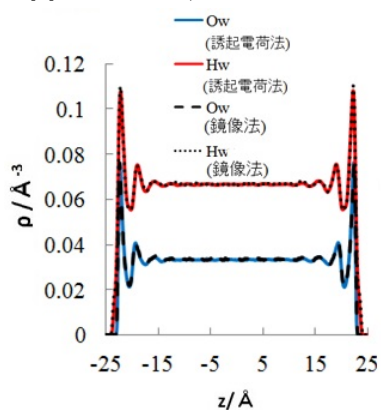


図2 水分子中の酸素原子と水素原子の分布 (電極は±25 Åの位置にある)

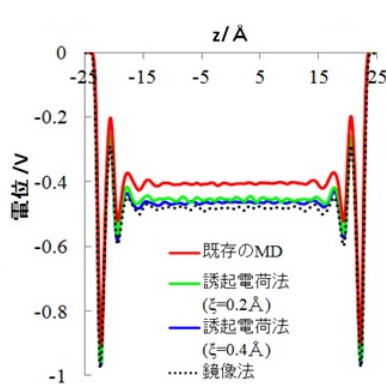


図3 電位変化

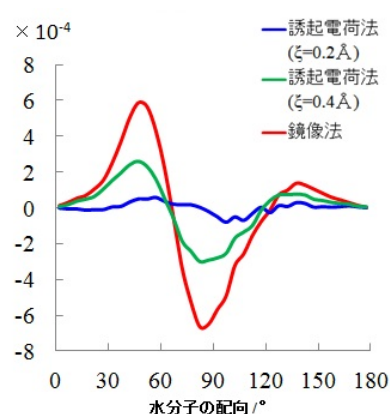


図4 水分子の双極子モーメントの角度分布 (既存の MD との差をとり、電極に向く方向を 0° としている)

【参考文献】

- (1) T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 244104.
- (2) H. Nakano, T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 134107.
- (3) M. K. Petersen, R. Kumar, H. S. White, G. A. Voth, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4903-4912.
- (4) J. I. Siepmann, M. Sprik, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 511-524.