

化学ポテンシャル μ を指定した電子状態計算 — 電気化学反応への応用 —

(総研大*, 分子研**) ○白鳥和矢*, 信定克幸*,**

【序】

電気化学反応は燃料電池や生体内反応などの機構の中でも中心的な役割を果たしており、その反応機構の解明は重要であるが、他の化学反応に比べて考慮しなければならない点が多く、実験的にも理論的にも困難な問題となっている。具体的に電解反応について考えてみると、半無限系である電極、電極間にかかる電位差、溶媒が存在し、さらに電極付近には電気2重層と呼ばれる電荷の層が形成されており、理論計算の立場から見ても、これらをすべて取り込んで第一原理的に反応経路を決定することは容易ではない。

ここでは電解反応に話を限って、その中でも電極表面と弱い相互作用を持ちながら進む外圏型電子移動反応の計算を試みる。このような反応では電極を単なる電子溜めとして扱い、フェルミ順位のみを考慮することでその電子構造は露に扱わずに議論することが可能である(図1)。しかしそれでも系の電荷が異なるポテンシャルエネルギー面が交差するため、同時に電荷の異なる系の電子状態計算を行って、ある核配置に対してどの電荷の状態が安定であるかを考慮する必要が生じる。

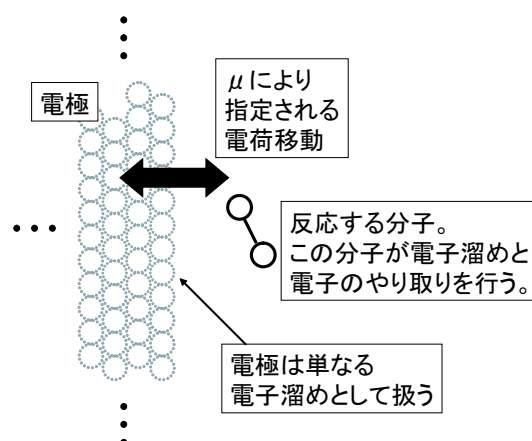


図 1: 外圏型電子移動反応の模式図

Mermin による有限温度密度汎関数理論 [1] は、変分原理に従いグラントポテンシャルの停留点を求めることで、電荷の異なる状態も含めて一枚のポテンシャル面により平衡状態を記述するため、こうした困難を回避できる有力な方法の一つであると考えられるが、実際の系に適用した例は少ない [2]。そこで、有限温度密度汎関数理論に基づく化学ポテンシャル μ を指定した電子状態計算プログラムの開発と外圏型電子移動反応への適用を試みた。

【計算手法】

有限温度密度汎関数理論によれば、グラントポテンシャル Ω 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しうる点と、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、交換-相関ポテンシャルを近似する困難を除けば、通常の Kohn-Sham 法のプログラムにおいて占有数を計算するルーチンを加えることで有限温度密度汎関数理論に基づいた計算が可能である。この計算プログラムを、量子化学計算プログラム GAMESS を基に開発した。

簡単な適用例として、水溶液中での半反応 $\text{Ag}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$ 及び $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ を取り上げた。溶媒である水の効果は分極連続体モデル (PCM) を用いた。PCM では溶質が入る空洞の大きさを、分子を構成する各原子のファンデルワールス半径から決定する事がしばしば行われるが、帯電した分子での空洞の大きさは中性分子とは異なるべきである。そこで本研究では水和エネルギーの実験値を再現するような空洞の半径を決定する経験的な方法を用い、標準電極電位を計算した。標準電極電位は、真空中でのイオン化エネルギーに対応するものである。交換-相関ポテンシャルは実際には温度に依存するが、今回は通常の Kohn-Sham 法で用いられる B3LYP を流用し、基底関数及び有効内殻ポテンシャルには SBKJC を用いた。

さらに、1価と2価のイオンについて空洞の半径を決定し、線形補間することで1価から2価までの非整数電子数の系についても空洞の半径を決定した。この空洞半径の PCM を用いて化学ポテンシャル μ に対する電子数依存性を計算した。

【結果と考察】

決定した PCM の空洞半径を用いて、標準電極電位を決定した。半反応 $\text{Ag}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$ については、1価イオンと2価イオンの自由エネルギー差として 6.43 eV が得られ、Trsatti による絶対電極電位 -4.31 V [3] を差し引いて、2.12 V vs SHE が計算により得られた。この値は実験値 1.98 V vs SHE と良い一致を示し、これは同様の計算を真空中で行ったときのイオン化エネルギーの誤差と同程度である。これにより今回の方法で、標準電極電位を再現できることが確かめられた。

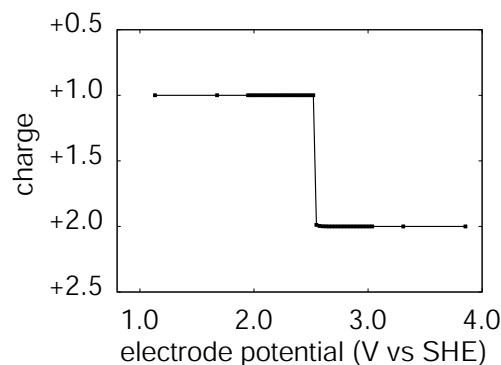


図 2: 電極電位に対する電子数依存性

さらに有限温度密度汎関数理論に基づいた化学ポテンシャル μ を指定した計算で、 μ に対する電子数依存性を計算した。半反応 $\text{Ag}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$ についての結果を図 2 に示す。横軸は μ を絶対電極電位 [3] を用いて電圧に変換したもので、電子系の温度は 298.15K とした。先に得られた標準電極電位付近において電子数が不連続に変化していることが見て取れる [4]。詳細及び今後の展開については当日報告する。

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

[2] Phys. Rev. Lett 88 213002 (2002), I. Tavernelli, R. Vuilleumier, M. Sprik

[3] J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 70 1752 (1974), S. Trasatti

[4] Phys. Rev. Lett. 49 1691 (1982), J.P. Perdew, R.G. Parr, M. Levy and J.L. Balduz, Jr.