

## 硫酸水溶液の第一原理分子動力学シミュレーション

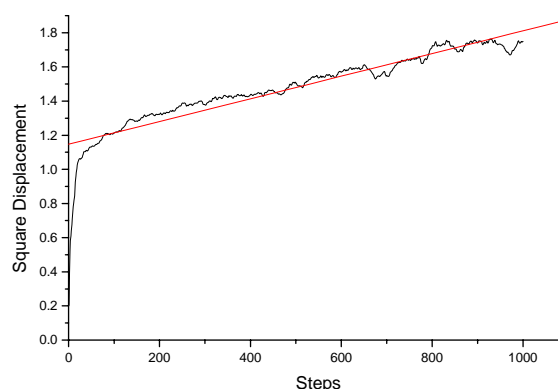
(産総研,CREST) 崔 隆基, 土田 英二, 池庄司 民夫

### 1. 目的

水溶液中のプロトンは Grötthuss 機構によるプロトンホッピングで移動することが知られており、このことはプロトン 1 個を含む系での第一原理分子動力学による各原子の軌跡の計算からも確認されている。これまでのシミュレーションでは、計算サイズの制約から対イオンを含めることができなかったが、高濃度溶液や電解質膜中のプロトン伝導では、この対イオンの影響が重要である。現在我々は燃料電池などの電気化学系を第一原理から理解するプロジェクトを行っている[1]。実際の燃料電池では電解質膜としてナフィオンが用いられることが多いが、この膜はスルホン酸基をもっておりこれと水との相互作用によりプロトンの伝導が起こると信じられている。この相互作用を分子レベルで理解するために、本講演では硫酸水溶液に関する第一原理分子動力学計算の結果を報告する。

### 2. 方法

第一原理分子動力学シミュレーションでは、周期境界条件下でユニットセル中に 200 原子程度を、硫酸濃度が 0.84M および 10.2M となるように調整した系を対象にした。計算は当部門で開発された第一原理分子動力学プログラムである FEMTECK[2]で行った。本プログラムは、第一原理計算として、有限要素基底を用いた密度汎関数法による電子状態計算に特徴があり、並列計算の効率が高く、AIST スーパークラスタの 32cpu で計算した。汎関数は PBE を用いた。本プログラムでは、周期系に均一電場をかけることも可能であり、濃い系 (10.2M) に対して  $-1.03\text{V/nm}$  の電場をかけたシミュレーションも行った。シミュレーションは  $25^\circ\text{C}$  で 40ps 行い、平衡化したあとの 25ps のトラジェクトリーを解析した。単位時間ステップを長くするために水素原子は重水素にし、ステップは 1.21 fs とした。



### 3. 結果および検討

図は濃い系でのプロトンの自乗変位であり、これを基に得られたプロトンの拡散係数  $0.17 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  であった。本計算では、プロトンの量子効果は考慮されておらず、実験値より小さな値になっている。硫酸水溶液の動径分布関数及びプロトン拡散の詳細は当日報告する予定である。

[1] <http://www.nano-energy.jst.go.jp/>, [2]例えば : E. Tsuchida, J. Chem. Phys. 121, 4740 (2004). ([http://staff.aist.go.jp/eiji.tsuchida/jp\\_index.htm](http://staff.aist.go.jp/eiji.tsuchida/jp_index.htm))