特集

電極界面のナノ領域 シミュレーションの最先端

電極反応のシミュレーションは、膨大な数の電子を持つ電極金属、電極電位、溶媒、支持電解質、電気二重層の効果を取り入れねばならず、非常に複雑である。このため、従来は帯電していない表面での計算が主に行われていた。近年、計算手法の進歩や計算機の計算速度の向上により、電位を取り入れた現実に近い系での第一原理計算が行われている。これにともない、Pt上の水素発生反応や酸素還元反応のメカニズムに対して重要な知見が得られつつある。また、燃料電池触媒として重要なPtクラスター／炭素界面系に関する計算も進んでいる。電極界面のシミュレーションを一般の電気化学者に分かり易く解説してもらうために、一線の研究者の方々に最先端の研究成果を紹介していただいた。

(千葉大学 星 永宏)

1 第一原理シミュレーションから 見た電極界面と電荷移動反応 —燃料電池・水電解の水素極を 対象として—

池庄司民夫, 杉野 修, 森川 良忠,
大谷 実, 濱田幾太郎, 岡本 穂治

1 緒 言

電極反応すなわち電極上での電荷移動反応は、どのように電極で進むのだろうか？電流と電位に関するButlerの理論や電気二重層の理論など、その熱力学および速度論的理論には100年、200年の長い歴史があるが、そのような理論、あるいはそれに基づく実験からはどのように答えられるであろうか。電流電位曲線の詳しい解析で、反応機構や電極表面のことがわかると電気化学の教科書に書かれている¹⁾。このようにして得られるのは、統計力学的な平均描像である。また、

電気化学STM、表面増強赤外およびラマン散乱、SFGなど表面選択的な測定法で電極側と溶液側の表面構造がわかってきた²⁾。でも、ほんとに電極表面はどのような構造で、どのように分子が動いて電子移動するのであろうか。それを知るためには計算科学的なシミュレーションが有効であろう²⁾。しかし、電極反応における原子や分子の動きを見ようとする、これまでの電気化学における電解シミュレーションのようにButler式や拡散方程式と溶液の流体力学を組み合わせたような方法は使えない。フェムト秒(fs)単位で原子の動き

を迫りかける分子動力学, 特に第一原理分子動力学が必要となる. 分子動力学の時間ステップごとに量子力学に基づいて電子状態を計算するのが, 第一原理分子動力学である. 電子状態から各原子を動かす力が得られる. このような第一原理によるシミュレーションは, いわゆるカー・パリネロ法³⁾が発表された1985年以降, 固体, 液体, 表面・界面, 分子, 化学反応⁴⁾など種々の系に適用されてきた. 電気化学系への適用は, 水溶液⁵⁾や電解質膜⁶⁾, 均一系でのレドックス反応⁷⁾に始まり, 最近電極系への適用⁴⁾が始まったところである.

電極反応が普通の化学反応と異なる最大の特徴は, 反応する化学種の電気化学ポテンシャルを外部から制御できることである. 電荷移動反応の進む電極と溶媒 (一般的には水) の間には, Fig. 1のように大きな電位勾配の電気二重層が存在し, さらに溶液内部に向けて電位の拡散層が存在すると言われている. 電極系に第一原理シミュレーションを適用するには, このような電極界面の状況を正確に表現して, かつ第一原理シミュレーションで電位制御する方法論の発展が必要であった. そのような正確な方法論に基づくシミュレーションにより初めて, 実験で表面の原子や分子を見れるにもかかわらず, 理論的には表面張力や界面電位のようなマクロな量で解釈していた電気化学が, 真に分子や原子のオーダーで理解できるであろう.

このような界面の理解は, 燃料電池やリチウム電池, さらに有機電気化学などにおける反応の電極材料の依存性, すなわち電極触媒の機能を理解する上にも役立つ. 電極表面の触媒機能が反応活性を高めると言われているが, 具体的にはどのようなことなのかは依然として不明である. 一方, 溶媒の構造・機能も反応の促進・抑制に寄与し, これらの因子によっても電極反応は大きな影響を受ける可能性がある. 電極反応がどのように起こるかを第一原理シミュレーションから見ることは, このような複雑な場の中でどのように電荷移動反応が進むのかを分子の立場から理解することであり, 工学的には燃料電池の電極触媒の開発につながり, サイエンスとしては界面とそこでの電気化学反応の本質を解明することにつながる. そのようなシミュレーションで観測される量はこ

れまで電気化学では使われなかったことが多く, これらを熱力学的な観測量につなげることも必要である.

電極反応系の第一原理シミュレーションとその手法は, ここ2, 3年に複数のグループから報告されている. Anderson^{8,9)}, Neurock¹⁰⁾, Ishikawa¹¹⁾, Nørskov¹²⁾らのグループは, 燃料電池の水素極と酸素極を中心に, 界面での水構造や反応の活性化エネルギーなどを第一原理シミュレーションから明らかにしようとしている. また, Schmickler¹³⁾らは電荷移動をパラメータ化した系で, 電荷移動反応を分子レベルで理解しようとしている. 我々は, より電極表面を正確に表現できる手法を開発して, 白金の水素極の界面とそこでの反応をなるべくリアルな系で理解しようとした¹⁴⁻¹⁶⁾. それにより, どのような世界が見えてきたかを, ここで将来展望とともに紹介する.

2 シミュレーション方法

第一原理計算として一般的な方法は, 平面波基底を使った密度汎関数理論 (DFT) による電子状態計算である. この方法では, 3次元の周期境界条件を使うので, 固体や液体のような連続系をユニットセル内の少数の原子・分子で表せる. 表面や界面のある系では, 表面・界面が2次元方向に広がったスラブモデルを使うのが一般的である (表面垂直方向には真空を挟んで周期境界条件下に置く). 電位制御 (正確には電荷制御) に我々は, 大谷・杉野が提案したESM法¹⁷⁾を使ったが, その詳しい説明は原論文あるいは他の解説記事¹⁸⁾を見てもらうとして, まずはどのような系でシミュレーションしたかをFig. 2に示す. 電極としては, (111)面を表面とする白金3層36原子を周期境界条件下に置いて用いた. 2次元状に無限に広がったスラブと等価であり, その結果金属としての電子構造 (バンド構造) を表現できる. その上に液体としての水分子を32個載せる. これも周期境界条件のためにスラブ状になる. これをユニットセルとして有効遮蔽媒質 (Effective Screening Medium, ESM) を用いて電場をかけて電子状態計算する. すなわち, 白金電極と水の間に電場をかけるために, Fig. 2のようにこの水層の上にESM (metal)

Fig. 1 Schematic view of electric double layer in the electrode-solution interface.

Fig. 2 Representative configuration of the computational cell. A semi-infinite medium (ESM (metal)) with $\epsilon_r = \infty$ (conductor) is placed over the cell containing the Pt(111)/water slab. Red, white, and tan spheres are O, H, and Pt atoms, respectively, and green (yellow) indicates the O(H) site of H_3O^+ . Atom radii are chosen arbitrarily. See the text for ESM, Effective Screening Medium.

を置く．ESM (metal) は，無限大の誘電率として作用する仮想的な金属であり，周期境界条件の外側にある．対象とする系と ESM との静電相互作用をグリーン関数で表し，電子状態計算と組み合わせる理論が，大谷・杉野によって 2006 年に提案された¹⁷⁾．これによってこれまで試みられてきた他の電場をかける方法と比べて計算負荷が減り，かつ理論的背景がしっかりした電気化学セルの計算ができるようになった．

Fig. 2 で最初は電子の数と原子核の電荷量はバランスがとれているが，系内に電子を例えば 0.1 個余分にいれると（本計算ではユニットセル内の電子の総数は整数である必要はない¹⁹⁾），0.1 の正の電荷が ESM (metal) 内に誘起されて，全電荷は中性になる．ESM はそのように作用するように設計されている．本系ではフェルミ準位の軌道は水でなく白金側にあるので，追加された電子は白金スラブに入る．正電荷が ESM (metal) に誘起されるので，これとキャパシタを形成して電場がかかり，白金内で電子は水側の表面に集まる．このようにして，白金と水層の間に電気二重層が形成される．白金の反対の面の側には，真空の誘電率として作用する ESM (vacuum) を置く．その結果，この面は無限遠まで電荷のない空間に接していることになる．真空準位から白金のフェルミエネルギーを計算すると， -5.8 V で常に一定であり，実験的に観測される仕事関数 5.9 ± 0.2 eV とよく一致する²⁰⁾．

なお，本解説で紹介するシミュレーションでは温度は燃料電池の動作環境に相当する 80°C に設定した．分子動力学計算における時間ステップはなるべく長い方がいいので，原子量 2 の重水素を用いて， 1.21 fs とした．計算プログラムには，森川らが開発している平面波基底ウルトラソフト擬ポテンシャル DFT 計算コード STATE²¹⁾ に ESM 法を組み込んで用いた．

3 界面構造と界面電位

まず，余分の電子を与えていない状態を見ると，表面上の水分子は Fig. 3 (a) のようにランダムに配向している．ゼロ電荷点 (PZC) である．この状態での 4 ps のシミュレーションから水分子の平均的な配向を調べると，Fig. 4 のように，酸素原子が白金側に向いた構造 (O-down) や，水素原子が白金側に向いた構造 (H-down) など種々の構造があることがわかる．この時， z 軸方向の電位分布は Fig. 5 (a) のようになる．この電位は，系の電子と核が作る静電的な電位であり，テスト電荷が感じる電位である．（電子は，これ以外に量子力学的な交換相互作用のエネルギーを感じる．）この時に，白金の外側の真空の電位と水層の外側の電位の差は，界面電気化学で定義されるボルタ電位差 $\Delta_s^M \Psi$ に相当する．こ

Fig. 3 Water orientation near the Pt surface. (a) on the neutral Pt surface (at PZC). (b) on the negatively charged Pt surface.

れは，実験的に測定可能な量であり，白金 | 水の系で -1.07 V と報告されている²²⁾．今回の計算では， $-1.1 \sim -1.4$ V であり，実験値と非常によい一致がある．このことは，本計算の信頼性が高く，表面を正確に表現していることを示している．

4 電極表面上の水分子の向きと表面電荷量

以上の計算ではイオンは含まれていない．次に，水の電気分解における水素発生という電極反応として最も基本的かつ燃料電池の負極としても重要な水素極

の電極反応を調べよう．本シミュレーションでは水素発生反応を対象とする．まず水中にヒドロニウムイオンを入れるために，この系に中性の水素原子 1 個を入れる（実際には水分子の隙間に）．これはすぐに自動的にヒドロニウムイオン H_3O^+ となり，白金電極の水側の表面に負の電荷が誘起される．その結果， H_3O^+ は白金に近づく．この時， H_3O^+ として

Fig. 4 Water molecule configurations for various orientations. The black and gray spheres represent oxygen and hydrogen atoms, respectively. The thin sticks represent the lone pairs of electrons.

Fig. 5 Static electric potential profile in the cell (average of 2 ps simulation). Potential of a negative unit charge is in the + direction. (a) with the neutral interface without H^+ , w/o H^+ (pzc). (b) with excess charge 0.70 per the supercell, the bias being determined as -0.81 V from that of the neutral surface (pzc), H^+ (-0.81 V). (c) an atomic configuration at PZC.

動くのではなく、水中のプロトン伝導のメカニズムとして良く知られたグロタス機構でプロトンがホッピングして、 H_3O^+ が実質的に移動する。白金表面は負に帯電しているの、白金表面上の水分子は水素原子を白金原子に向けたFig. 3 (b)のような構造をとる。いわゆるH-downの構造 (Fig. 4 G2)である。このような状況で、系に電子を少しずつ加える (Fig. 6 (a) の赤線)。加えた電子は白金表面に局在し、前に述べたように同じ量の正の電荷がESM (metal) に誘起される。すなわち、白金電極に負の電位をかけたことに相当する。

Fig. 6 Time evolution of various properties during the simulation of the charge transfer reaction. (a) excess charge density and average dipole moment of water molecules μ_z . (b) minimum Pt-H distance. (c) charge (per surface atom) over the topmost Pt layer. (d) charge of the H atom directly involved in the adsorption process. Values were calculated every 20 steps (24fs). The arrow shows the time at which the H adsorption with the charge transfer process takes place.

Fig. 7 The wall-oxygen distribution functions $g_O(z)$. The functions are normalized to the bulk density. $w/oH^+(pzc)$, the neutral interface without H^+ ; $H^+(-0.04\text{ V})$, $H^+(-0.36\text{ V})$, $H^+(-0.81\text{ V})$, with excess charge, 0, 0.35, 0.70 per the supercell, respectively, the bias being determined as -0.04 , -0.36 , and -0.81 V from that of the neutral surface (PZC).

それにつれて、水分子は全体としてそのダイポールの方向が白金の方向を向くように変化する (Fig. 6 (a) の緑線)。そのようにして、水分子は電極表面上の電荷を遮蔽して白金 | 水界面に電場が集中する。すなわち、Fig. 1のような電気二重層が形成される。

電解セル内の水の分布関数を Fig. 7に示したが、PZCでも均一な分布でなく電極近傍では構造化している。このような液体の構造化は固液界面で一般的なことであるが、電場を加えて水分子がH-downで揃うと、電極近傍の水分子は整列し、水分子の存在確率の高い場所が局所的に集中する。その密度が増加したようにみえる。Fig. 7では、水分子を酸素原子で代表させてその分布を白金表面から沖合に向けて (+z方向) 表している²³⁾。水の絶対的な密度がこのように高くなったわけではないが、積分値としても表面白金原子12個の上に水分子が5個ある最初の状態から1個増えている。表面X線回折の実験から、銀表面で電位を負にすると同じように密度の高い層ができると報告されているが²⁴⁾、それと類似のものであろう。表面上の水分子2層 (bilayer) だけを抜き出してみると、Fig. 8 (a) のように電極表面平行に、水素結合ネットワークが発達していることがわかる。さらに、大きな電位すなわち白金上の負の電荷を増やすと、Fig. 7と Fig. 8 (b) に矢印で示したように水分子が平均的には存在しない領域もできる。Fig. 8 (b) のように表面に垂直な方向だけに水素結合が存在するようになり、水素結合の数がバルクの平均より少なく疎水的になっているともいえる。このような水表面の疎水性については、白金表面上の水層についてのSTMの測定からも示唆されている²⁵⁾。

Fig. 5を見ると、電極近くに電位勾配の大きな電気二重層に相当する部分があるが、Fig. 1のように明確な形にはなっていない。原子内のポテンシャルや計算上の種々の要因に影響されているからと考えられる。また、Fig. 1のような電気二重層の図は大きな連続系で考えたことをそのまま原子オーダーのサイズで描いた図であり、原子・分子が見えるサイズでは無理があるともいえる。白金側のポテンシャルの大きなうねりも、バルクでみれば金属であるから一定になるべきものであるが、個々の原子の影響を受けて変動しているのもそ

Fig. 8 Water bilayer with excess charge 0.70 per the supercell, $H^+(-0.81\text{ V})$. (a) top view. (b) side view. Four unit cells are combined to show the hydrogen bond network crossing the unit cells. Arrow indicates the hydrophobic part (see the text).

のような例である。

5 電 位

このようにして、電荷を加えることで電極電位は制御できる。しかし、その電位を電気化学的に測定される電位と対応づけることは、現状では厳密にはできていない。ESM (metal) から見た白金電極のフェルミ準位は簡単に計算できるが、途中で真空領域と水の表面があり、電極近辺の状況以外のファクターが含まれるので、これを電極電位とするのは問題がある。そこで、水中での静電ポテンシャルを利用することを考えた。Fig. 5 (a,b) でわかるように電極-水界面や水-真空界面のように水が構造化（水分子が層状にならぶ）していると、静電ポテンシャルは時間平均をとっても一定にならずに、電極近傍で変動する。そこで、電極と真空表面近くの酸素原子の位置での静電ポテンシャルの平均値と白金電極のフェルミエネルギーとの差を計算して、その変化が電極電位の変化に対応すると考えた。そのゼロ点としては、PZCの場合を使った。さらにPZCでの真空に対する実験値を参考に、SHE基準の電位を推算した（詳細は原論文¹⁵⁾を参照）。このようにして求めた電位が、電気化学で定義する電位（単位電荷移動当たりの仕事量）にどのように対応するかは、さらに検討の余地があるが、第一近似としては大きくずれていないことはないのであろう。本解説でも、その値を用いている。

なお、Fig. 7, 8に示した白金上の水分子の作る構造については、これは、非常に大きな負の電位を与えた時に相当し、実験的には水素発生領域であり、白金上にはUPD, OPDの水素原子²⁶⁾が吸着していると考えられる。それゆえ、実験的に観測される水構造を厳密には反映していないかもしれないが、高い電位ではこのように特殊な配置になっている可能性はある。

6 電荷移動反応 (Volmer 反応)

さらに電子を0.85個まで加えて、電位をSHE基準で-0.8 Vとすると、水素発生の第一段階であるプロトンが電荷移動反応して水素原子として白金上に吸着するVolmer反応が見られた。ここでPt-Hの距離 (Fig. 6 (b) の青線) が急に小さくなることでわかる。

実際の電解による水素発生では、このように大きな電位をかければUPDの領域をすぎ、OPDから水素発生するはずである。シミュレーションでは非常に大きな過電圧をかけて初めてVolmer反応が起きた。本シミュレーションではピコ秒 (ps) というオーダーで1個のプロトンが電荷移動反応したが、これを電流密度に焼き直すと $2 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$ というとても大きな値である。対称因子を0.5とすると、この電流密度での過電圧は約0.72 Vと見積もれるので、psオーダーの短いシミュレーションでは活性化エネルギーを室温のエネルギー程度（～0.03 eV）まで下げるように高い電位を与える必要があったことがわかる。このような計算からある程度、活性化エネルギーの推測がつく。厳密には、ブルームーンアンサンブル法やメタダイナミクス法などの最近提唱されている統計力学的な方法で、第一原理シミュレーションから活性化エネルギーが計算できるであろう^{4,27)}。計算負荷は増

Fig. 9 Electrode reaction dynamics of the hydrogen adsorption from the hydronium ion accompanying with the charge transfer (Volmer reaction). (a) contact (water) layer and the hydrogen bond network before the reaction. (b) H-adsorption process with superimposed four snapshots at 5.266, 5.284, 5.304 and 5.323 ps. (c) reorientation of the water molecule ($\text{H}^a \text{H}^b \text{O}^c$) after the H^c atom is released. Only the relevant H_2O unit is drawn. A green (blue) arrow shows the initial (final) position of the water molecule at 5.323 ps (6.163 ps).

えるが、全く不可能というわけではない。

この反応の状況はムービーとして見ることができるが²⁸⁾、少し詳しく説明する。最初の電位の低い時は、プロトンがグロタス機構によるプロトンホッピングで電極表面に近づき、Fig. 9 (a) のように表面上をグロタス機構でプロトンを受け渡ししながらたどる。バルクの水の中では、ヒドロニウムイオンの酸素原子は水素結合を持たないが、電極表面の H_3O^+ はH-downとなって、酸素原子にも白金表面上の水分子が水素結合するようになる。最終的にはFig. 9 (b) のように H_3O^+ の1個の水素原子がヒドロニウムイオンから離れて白金上に吸着する。残った水分子はO-downの構造となるため、Fig. 9 (c) のように静電的な反発力で、水中に跳ね返され、向きを変えてH-downとして再び白金上に吸着する。水素は、白金原子の真上 (on-top) にまず吸着し (OPDサイト)、そのあとは平均的にはfccサイト (UPDサイト) にいることが多いが、on-topや白金2原子の間を通過して、白金表面を拡散する。なお、このような白金上の水素原子の振動については、濱田・森川が本解説と同様の方法で計算し、その電位依存性について実験と比較している²⁹⁾。

7 電荷移動過程と電子軌道

次に、詳しく電荷移動の過程を見てみよう。Fig. 10に、電荷移動を伴う水素原子の吸着反応について、その短い時間内の電子軌道等の様子を示した。ここでは、Fig. 6に矢印で示した吸着反応の起こる時間領域を拡大して、 H_3O^+ の最低非占有軌道 (LUMO) に射影した電子軌道の状態密度 (GDOS) を、時間とエネルギーについて2次元プロットした (Fig. 10 (a))。反応前は、LUMOは高いエネルギーにあり (Fig. 10 (a) の中央赤い部分)、電子は入っていない。Pt-Hの距離 (Fig. 6 (b)) が短くなると、LUMOのエネルギーレベルが下がる。さらにPt-Hの距離が短くなると、LUMOのエネルギーは、白金のフェルミエネルギー以下になる。このようになると、この軌道に白金から電子が入る。すなわち、Fig. 6 (c,d) に示したように白金表面の電荷量がプラスの方向に変化し、ヒドロニウムイオンの電荷量がマイナスの方向に変化する。このようにして、白金から水素原子に電子移動が起こる。Pt-Hの距離が短くなった原因は、電位を制御してその吸着反応の活性化エネルギーを小さくしたため、その障壁を

Fig. 10 (a) Time evolution of the DOS weighted by the GPOP during the H-adsorption process. The LUMO state of H_3O^+ cluster (inset) is used for the projection. (b) Electron transfer from LUMO.

乗り越えることができたからである。原子は、ボルツマン分布で運動エネルギーが揺らいでいるが、その揺らぎでこの活性化エネルギーを乗り越えたわけである。十分に長いシミュレーションが可能であれば、今回のような高い過電圧を与えなくても実際の水電解のように、活性化障壁を越えるだけのエネルギーを持つ原子も出てくるし、障壁自体が揺らいでいるので、それが十分に低くなることもあるであろう。そういう意味で、統計力学的な過程であるが、このシミュレーションでは大きな過電圧を与えて無理矢理その障壁を越えるような状況を作りだしている。なお、この電子状態の計算は、各原子配置で電子が定常状態になったものとして行っている。すなわち通常の分子軌道計算と同じ断熱仮定である。時間依存のシュレディンガー方程式を解いているわけではない。

以上のようにして、電荷移動反応の詳細がわかった。まとめると、電位をかけることで、プロトンはグロタス機構で電極に近づき、表面近くを拡散する。十分に障壁を乗り越えられようになると、すなわち、十分にヒドロニウムイオンが変形してLUMOの準位がフェルミエネルギーより低くなると電荷移動がおこる。

水の水電解による水素発生反応ではさらに、Tafel反応

あるいは、Heyrovsky反応

で水素分子が発生する。どちらの過程を通るかは、さらにシミュレーションすることでわかるであろう。

8 終わりに

電位制御下で第一原理シミュレーションを可能にする新たな方法を作り出すことにより、原子・分子が電極上でどのように動いて電荷移動反応するのか、そのダイナミクスとその時

の電子軌道の詳細がわかった。さらに、白金の(100)や(110)面、高指数面などのシミュレーションをすることで、異なる面での反応性の違いが理解できるであろう。触媒反応でのd電子の役割がよく議論されるが、Au, Ni, Hgなど種々の原子との比較でさらに明確になるであろう。

界面電気化学は、STMや分光学のような実験的な面からの追求は進展が大きい、理論面からは少ないようである。シミュレーションを通してこれまでの理論を見直し、それと触媒機構との関連が明らかになれば、現在のエネルギー社会が必要としている燃料電池やリチウム電池などの開発の羅針盤となることが可能である。

サイエンスとして電極表面をより正確に表現し、電極電位を正確に定義できるようにするには、大きな系でのシミュレーションだけでなく、方法論のさらなる改良が必要である。実験的には、ポテンシostatを使って電位一定とすることが多いが、今回のシミュレーションでは、一度電荷移動反応が起こると、電極上の電荷量が大きく変化して電位も変化する。実際にはそのような変化を打ち消すように電荷が流れて電位一定となるが、そのような電位一定のスキームが今回のシミュレーションにはない。実際には電位も揺らいでいるわけであり、それと電極近くの水分子などの揺らぎなどの影響も考慮に入れた理論の確立がまたれる。第一原理計算と実験との比較では、すでに指摘したようにシミュレーションにおける電位と実験の電位との関係を注意する必要があることのほか、表面電荷密度や濃度の計算にも考慮すべき点がある。電子は空間を連続的に分布しているので、どこまでが表面の原子に所属する電子か、バルクの原子に所属する電子かは厳密な区別はできない。イオンの価数についても同様である。今回紹介した計算では、なるべくもっともらしい方法を使ったが、それでも得られた結果には任意性がある。このような面での理論的な考察も必要である。以上のようにして、電子状態計算から実験的に測定される電位や過電圧との結びつきが明らかになり、その結果真に電気化学反応が理解でき、さらなる工学的な発展も可能であろう。

謝 辞

本研究は、JST-CRESTの藤嶋領域に、「電極二相界面のナノ領域シミュレーション」として途中から参加した3年半の成果³⁰⁾の一部である。そのほかの成果は本号の他の解説にも紹介したが、さらに分子軌道計算(Dipped Adcluster Model)による電極反応の解析、ナフィオンの第一原理シミュレーション、電極表面の第一原理計算とフェイズフィールド法による白金微粒子の成長などの成果もある。本解説の研究では、6人の研究者がそれぞれのアイデアをだしあって、研究を完成させた。地球シミュレータの共同プロジェクトにも採用された。そのほか、阪大、物性研等のコンピュータを利用した。解説記事として6人の著者が並ぶのは異例であるが、6人の密な協力のもとにこのような電気化学の新しいシミュレーションの第一歩を踏み出すことができた。本研究は電気化学会の大会でも招待講演を受け、何回か皆さんと議論することができた。また物理学会の注目論文に選ばれ^{15,28)}、PCCPの表紙を飾る論文¹⁶⁾もでるなど、電気化学分野の内外で多くの注目を集めている。電気化学会からの多大なる支援と、JST、科研費、地球シミュレータを始めとする種々の支援に感謝する。

文 献

- 1) 例えば：玉虫伶太, 電気化学, 東京化学同人 (1991); P. Delahay, *New instrumental methods in electrochemistry*, Interscience Publishing, Inc. (1954).
- 2) 例えば, 最近の電極触媒についての実験やシミュレーションの特集号: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **25**, (2008); *Faraday Discussions*, **140** (2008).
- 3) R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2471 (1985).
- 4) 池田隆司, ボエロ マウロ, 森川良忠, 物理学会誌 (to be published).
- 5) 寺倉清之, 応用物理, **77**, 1220 (2008).
- 6) Y.-K. Choe, E. Tsuchida, T. Ikeshoji, S. Yamakawa, and S. Hyodo, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 11586-11594 (2008).
- 7) J. Blumberger, L. Bernasconi, I. Tavernelli, R. Vuilleumier, and M. Sprik, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3928 (2004).
- 8) Y. Cai and A. B. Anderson, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 9829 (2004).
- 9) R. Jinnouchi and A. B. Anderson, *J. Phys. Chem. C* (in press).
- 10) J. S. Filhol and M. Neurock, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 402 (2006).
- 11) Y. Ishikawa, J. J. Mateo, D. A. Tryk, and C. R. Cabrera, *J. Electroanal. Chem.*, **607**, 37 (2007).
- 12) E. Skúason, G. S. Karlberg, J. Rossmeisl, T. Bligaard, J. Greeley, H. Jónsson, and J. K. Nørskov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 3241 (2007).
- 13) E. Santos and W. Schmickler, *Ang. Chem., Int. Ed.*, **46**, 8262 (2007).
- 14) O. Sugino, I. Hamada, M. Otani, Y. Morikawa, T. Ikeshoji, and Y. Okamoto, *Surf. Sci.*, **601**, 5237 (2007).
- 15) M. Otani, I. Hamada, O. Sugino, Y. Morikawa, Y. Okamoto, and T. Ikeshoji, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 024802 (2008).
- 16) M. Otani, I. Hamada, O. Sugino, Y. Morikawa, Y. Okamoto, and T. Ikeshoji, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **25**, 3609 (2008).
- 17) M. Otani and O. Sugino, *Phys. Rev. B*, **73**, 115407 (2006).
- 18) 大谷実, 固体物理, **44**, 55-62 (2009).
- 19) 本計算はユニットセルが周期的に無数に並んだ大きな系の計算になっているので, その大きな系での電子数は整数であるが, 部分系(ユニットセル)では実数となりえる.
- 20) H. H. Rotermund, S. Jakubith, S. Kubala, A. von Oertzen, and G. Ertl, *J. Electron. Spectr. Relat. Phenom.*, **52**, 811 (1990).
- 21) 森川良忠, STATE-Senri(基礎編, 応用編), 笠井秀明, 赤井久純, 吉田博編「計算機マテリアルデザイン入門」(大阪大学出版会, 2005), p. 50 及び p. 260 参照.
- 22) A. Cuesta, *Surf. Sci.*, **572**, 11 (2004).
- 23) グローバルな密度でなく, 微小領域での酸素原子の存在確率を表している. 分子が自由に動きまわれば平均として密度 1 になるが, 存在場所が限定されると(構造化すると), 存在確率の高いところと低いところ(密度差)ができる.
- 24) M. F. Toney, J. N. Howard, J. Richer, G. L. Borges, J. G. Gordon, O. R. Melroy, D. G. Wiesler, D. Yee, and L. B. Sorensen, *Nature*, **368**, 444 (1994).
- 25) G. A. Kimmel, N. G. Petrik, Z. Dohnálek, and B. D. Kay, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 166102 (2005).
- 26) 水素発生の平衡電位より低い電位で表面吸着(Under Potential Deposition)している水素原子, および水素発生電位で表面吸着(Over Potential Deposition)している水素原子. 例えば: N. F. Marcovic and P. N. Ross, Jr., *Surface Science Reports*, **45**, 117-229 (2002).
- 27) 例えば次の論文およびその引用文献: M. Boero, T. Ikeshoji, C. C. Liew, K. Terakura, and M. Parrinello, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 628-6286 (2004).
- 28) 日本物理学会の注目論文: <http://www.soc.nii.ac.jp/jps/JPSJselect/electrode08-2-1.pdf>
- 29) I. Hamada and Y. Morikawa, *J. Chem. Phys.*, **112**, 10889 (2008).
- 30) http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/report/sh_heisei14/n9energyn/10ikeshoji.pdf.

●著者プロフィール

氏名：池庄司民夫 Tamio IKESHOJI
 所属：(独)産業技術総合研究所計算科学研究部門
 役職：研究部門長
 趣味：スキー・夏山, ギター

氏名：杉野 修 Osamu SUGINO
 所属：東京大学物性研究所
 役職：准教授
 趣味：将棋

氏名：森川 良忠 Yoshitada MORIKAWA
 所属：大阪大学産業科学研究所
 役職：准教授
 趣味：読書

氏名：大谷 実 Minoru OTANI
 所属：(独)産業技術総合研究所計算科学研究部門
 役職：研究員
 趣味：サイクリング

氏名：濱田幾太郎 Ikutaro HAMADA
 所属：大阪大学産業科学研究所
 役職：特任研究員
 趣味：古寺散策

氏名：岡本 穩治 Yasuharu OKAMOTO
 所属：日本電気(株)ナノエレクトロニクス研究所
 役職：主任研究員
 趣味：ランニング, 読書