

京都大学	博士 (工学)	氏名	高橋 健
論文題目	Voltage Applied Molecular Simulation Studies on Electrochemical Interface utilizing the Chemical Potential Equalization Principle (化学ポテンシャル平衡法を利用した電気化学界面の電圧印加分子シミュレーション)		
(論文内容の要旨)			
<p>電池や電極触媒など様々な化学現象において電極電解液界面は重要な役割を果たし、その原子レベルの理解に大きな関心が寄せられている。しかし AFM や分光学といった実験的手法から得られる微視的描像には未だ限界があり、全原子的モデルに基づく古典分子動力学(MD)シミュレーションや第一原理 MDシミュレーションなどの計算化学アプローチが有効である。一方、電極界面で電位は複雑かつ急峻に変化し、電解液は不均一で非等方的な溶媒構造を形成する。さらに印加される電圧によって電極を構成する金属は分極し、界面近傍の溶媒構造や電位プロファイルも変化する。その影響は分子の吸着構造や反応そのものに対してさえも及ぶ。こうした複雑な状況を十分な精度でシミュレーションするためには、系を精緻に記述する計算モデルを用い、電場や構成化学種間に働く強いクーロン相互作用を正しく扱いながら、適切な統計集団を構成することが求められる。とりわけ電圧を印加した条件下では多くの技術的な課題も残されているために、信頼にたるシミュレーションを行うことは容易でなく、その課題克服が切望されている。</p> <p>本論文は、古典 MD 法および、その量子化学計算とのハイブリッド法である QM/MM 法を基軸に、化学ポテンシャル平衡法に基づいて電圧印加条件下における分子シミュレーションを実現し、電極電解液界面の分子挙動について解析を行った結果をまとめたものであり、序章と結章および 4 章から構成されている。</p> <p>第一章では、古典 MD 法の枠組みの中で、電圧が印加されることで引き起こされる電極における電子分極を扱うための様々な方法に関して、化学ポテンシャル平衡法を中心に説明している。また QM/MM 法を用いて電極電解液界面を扱うモデルの現状と課題について概説している。</p> <p>第二章では、化学ポテンシャル平衡法に、分子の電子分極を記述する Charge Response Kernel (CRK) 法を組み合わせることにより、電極電解液双方を構成する化学種の電子分極を考慮できる古典 MD 法を開発している。この方法を白金/水系電解液系に適用し、電極界面近傍の電解液の溶媒構造や、モデル酸化還元体の電子移動反応の Marcus 自由エネルギー曲線を解析している。化学ポテンシャル平衡法を用いることで、電極における電子数変化を取り扱うことが可能となり、これに由来するエネルギー変化も考慮されている。</p> <p>計算の結果、分子やイオンにおける電子分極の効果は、電極界面近傍の電解液の分布にはあまり影響を与えないが、電解液の再配列エネルギーを大きく減少させ、Marcus 自由エネルギー曲線を変化させることを見出している。電子移動が起こると、電極と電解液の分極が引き起こされ、電解液を構成する分子の再配列によって新たな平衡状態へ至る。電子分極を考慮しない従来の方法では、分子の配向分極のみが緩和を担い、再配列エネルギーが適切に評価されていないと考えられる。また再配列エネルギーは、酸化還元体の電極からの距離に依存する。界面近傍では、電解液の電子分極の影響は小さくなり、Marcus 理論から予測される距離依存性とも矛盾しないことを報告している。さらに印加電圧による影響についても調べている。2 V の電位差をかけた場合、水分子の非対称性から、陽極(高電位側)は 1.1 V 電位が上がり、陰極(低電位側)では 0.9 V 電位が下がる。電子移動に伴う系全体での自由エネルギー変化 <math>\Delta A</math> は、酸化反応では 1.2 eV 減少し、還元反応では 0.9 eV 減少しており、<math>\Delta A</math> の変化が電位変化と対応していることを報告している。</p> <p>第三章では、化学ポテンシャル平衡法と同様にラグランジュ関数を拡張することで、電</p>			

極における分極を考慮しながら、開回路系を扱える新規の MD 法を開発している。従来法では、系全体の電荷中性条件と電極電位差を一定とする条件から電極電荷を決定するため、閉回路系しか扱うことができなかった。本法では、電位差一定とする代わりに各電極の電荷総量を一定に保つ条件を課すことで、開回路系の取り扱いを実現している。この方法を用いて 2M の NaCl 水溶液を電解液としたシミュレーションを行い、電極界面近傍における平衡溶媒構造と、電圧印加や電荷付与に対する非平衡ダイナミクスに着目し閉回路系と開回路系の比較を行なっている。平衡状態における溶媒構造は回路条件によって大きな違いが認められない一方で、電位差や電極電荷の非平衡ダイナミクスを比較すると、開回路系における緩和は非常に速いことを見出している。

また、開回路系のシミュレーションについては、これまで電極電荷を固定した報告しかなかったが、本法で初めて実現した電極の電子分極の効果についても調べている。平衡状態における溶媒構造は、分極によって界面近傍(4 Å以内)で多少の差異が認められるものの、非平衡ダイナミクスについてはほぼ同様の結果を与えることがわかった。

第四章では、三極測定実験のシミュレーションを念頭に、電極の絶対電位を制御した計算を行なっている。通常の古典 MD 計算では、一方の電極電位のみを一定にすることはできない。本法では電位差一定のシミュレーションを繰り返すことで制御を可能としている。

この方法を用いて 2M の NaF 水溶液を電解液としたシミュレーションを行い、0.1 V の精度で電極の電位を制御することに成功している。さらに計算で得られる電極上の電荷から数値微分によって微分容量を評価し、その電位依存性についても報告している。特に電極の電子状態を特徴づける Hubbard の U パラメーターについて精査し、従来からの完全導体を記述するものの代わりに、量子化学計算の結果に整合するパラメーターを採用することで、微分容量の電位依存性やその極大位置および絶対値を適切に計算できることを示している。併せて電位変化に伴う界面近傍の水分子や電解質の分布や配向についても詳細な解析を行い、微分容量との関係について考察を行っている。

第五章では、化学ポテンシャル平衡法を用いて分子分極を可能とした古典 MD 法を量子化学(QM)計算と組み合わせた QM/MM 法を開発し、電圧印加条件下での電子状態計算を実現している。電解質などを MM 領域として扱い、その統計平均を計算した上で、QM 計算へは平均場として取り込むことで(平均場 QM/MM 近似)、自由エネルギーの高効率な計算を可能としている。

典型的な酸化還元分子である p-ベンゾキノン分子を QM 領域、白金電極とアセトニトリルを溶媒とする電解液は MM 領域とし計算を行い、分子面を電極界面に平行に配置した p-ベンゾキノンの分子構造の最適化を行なっている。電位差のない条件下では、ファンデルワールス相互作用によって酸素原子が白金電極の hollow サイトに引きつけられ、折れ曲がった構造となる。一方、電極電位を下げると静電相互作用が支配的になり、平面構造が安定となる。一電子還元反応における再配列エネルギーの計算も行ない、界面近傍では 0.91eV と観測値 0.94eV と極めて良い一致を示している。また絶対還元電位についても観測値との良好な一致を見出している。

第六章は結章であり、本論文で得られた結果について要約している。

氏名	高橋 健
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文では、電極および電解液とそれらの界面を対象として、古典 MD 法および量子化学計算とのハイブリッド法である QM/MM 法に基づいた新規計算手法を開発している。またこれらを用いて界面近傍における分子挙動について解析を行った結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 化学ポテンシャル平衡法と、分子の電子分極を記述する計算手法を組み合わせた新規の古典 MD 法を開発している。白金/水系電解液系に適用し、電極界面近傍の電解液の溶媒構造やモデル酸化還元体の電子移動反応の Marcus 自由エネルギー曲線を計算している。この結果、電子分極の効果が自由エネルギー計算に大きな影響を与えていることを見出している。
2. 電極の分極を考慮しながら開回路系を扱える新規の MD 法を開発している。電極界面近傍における平衡溶媒構造と、電圧印加や電荷付与に対する非平衡ダイナミクスに関して、閉回路系と開回路系の比較を行ない、特に非平衡ダイナミクスについては開回路系での緩和が大幅に速くなっているなど、両者の顕著な差異を見出している。
3. 三極測定実験のシミュレーションを念頭に、電極の絶対電位を制御できる計算手法を開発している。さらに、この計算で得られる電極上の電荷から微分容量を計算し、電位依存性やその極大位置および絶対値を適切に計算できることを示している。また電位変化に伴う界面近傍の水分子や電解質の分布や配向の詳細について明らかにしている。
4. 化学ポテンシャル平衡法を用いて分子分極の取り扱いを可能とした古典 MD 法を量子化学(QM)計算と組み合わせた QM/MM 法を開発し、電圧印加条件下での電子状態計算を実現している。典型的な酸化還元分子である p-ベンゾキノン分子に対して、電極界面近傍における安定構造を計算している。また、一電子還元反応における再配列エネルギーの計算も行ない、界面近傍では 0.91eV と観測値 0.94eV と極めて良い一致を示している。

以上要するに、本論文を通じて開発された古典 MD 法に基づく種々の手法は、電極電解質界面における現象を解析する上で有用であり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和5年2月14日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。