

水の電気分解はどこまで分かったか？

— 第一原理計算で見えてくる物理 —

産業技術総合研究所 大谷実

§ 1. はじめに

水の電気分解は理科の授業で行われる代表的な化学実験の一つである。反応式は



と表され非常に単純である。この反応は電子の授受を伴う酸化還元反応であり、電気化学反応の一つである。水の電気分解は基礎的な電気化学反応であるが、見方を変えると非常に重要な反応である。なぜならば、この反応は将来的なエネルギー源として期待される水素の製造方法の一つであり、また、この逆反応が燃料電池で利用される反応だからである。つまり、近年の環境・エネルギー問題への関心の高まりを背景として、基本的な電気化学反応という側面以外に我々の生活にも重要な反応といえる。効率よく電気エネルギーを取り出すには反応の素過程を正しく理解し、反応を促進・抑制している要素を見出す必要がある。これは電極の高性能化や新たな電極触媒の物質探索にもつながるために、理論と実験の両面で現在精力的に研究が行われている。

電気化学反応は電子の授受を伴うために、本質的に量子力学的な取り扱いが必要であるが、固体と液体の界面をまるごとそのような扱いをすることは困難であった。なぜなら、反応式の見目の単純さとは逆に、反応の場に登場する“もの” (水、イオン、金属電極、電場、電子) が多く、それらが複雑に絡み合っただけで反応が起こっているために、反応そのものを計算で追うことが難しいからである。我々はこのような状況を打破するべく新たな計算手法 (Effective screening medium method: ESM 法) を開発し[1]、電気化学反応系のシミュレーションを可能にした[2-4]。本サブゼミでは、密度汎関数(DFT)法を基にした第一原理分子動力学法の解説を行い[5]、ESM 法及びシミュレーションの詳細を紹介する。ESM 法は一言でいうと“鏡像電荷”を使う方法であり、学部学生でも簡単に理解できる方法である。このような簡単な方法であっても、固液界面における電気化学反応という未開拓分野に切り込んで行けるということを感じて頂き、物性若手の方々がそれぞれの分野で新たなチャレンジをするきっかけになれば幸いである。

§ 2. 電気化学反応

水の電気分解の実験では、硫酸などの水溶液に電極を入れて電流を流すと、陰極と陽極からそれぞれ水素と酸素が発生するのを観察するが、電極上ではど

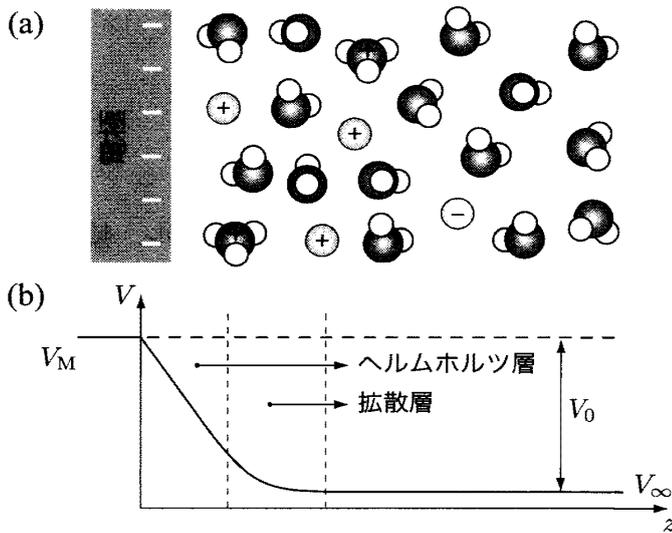


図 1: 電気二重層の概念図. 電圧が印加された電極-溶液界面の, (a)水, 電解質イオン, の分布, (b)静電ポテンシャルプロファイル. V_M , V_∞ , V_0 はそれぞれ電極の静電ポテンシャル, 溶液バルク領域の静電ポテンシャルおよび印加電圧を示す.

のような反応が起こっているであろうか. 教科書的には, 陰極ではヒドロニウムイオン(H_3O^+)が電極から電子を受け取り, 還元されて水素分子が発生する. また, 陽極では水分子が電子を電極に渡し, 酸化されて酸素分子が発生する. しかし, それ以上の反応の詳細は原子・分子レベルできちんと理解されているとは言い難い状況である.

では, 反応が起こる電極付近の様子はどうなっているであろうか. 電気化学の教科書[6]によると, 電極と溶液の界面に電圧を印加するとまず電気二重層が形成される(図 1(a)参照). 電気化学的な電気二重層は, 溶液側に生じる電荷分布の不均一な領域の事である. この層の厚みは電気化学反応を行う環境下では通常 1 ~ 数 nm 程度である. 電気二重層はグイ・チャップマンモデル[7,8]を用いて定性的には次のように理解できる. 電気二重層はヘルムホルツ層と拡散層で構成される(図 1(b)参照). ヘルムホルツ層とは, 電極表面に吸着した反応種や電解質イオンの層で, この層には図 1(b)のように急峻な電位勾配ができる. 拡散層とは, ヘルムホルツ層で完全に遮蔽されなかった電場によってイオンが電極に近づこうとする(あるいは離れようとする)力と, 熱運動による拡散で電解質イオンが均一に広がろうとする力が釣り合っている領域である. この電気二重層によって電極と溶液のバルク領域間の電位差(図 1 (b)中の V_0)が固液界面に集中し, 前述の大きな電位勾配を生み出す. これが駆動力となり電極反応が進行する. このようにグイ・チャップマンモデルを使って電圧が印加された固液界面の様子は説明されるが, 肝心の界面で起こる電極反応のミクロスコピックな反応機構に立ち入っていない.

§ 3. モデリング

上述のような反応場を記述し, 電極反応の素過程を明らかにするためにはど

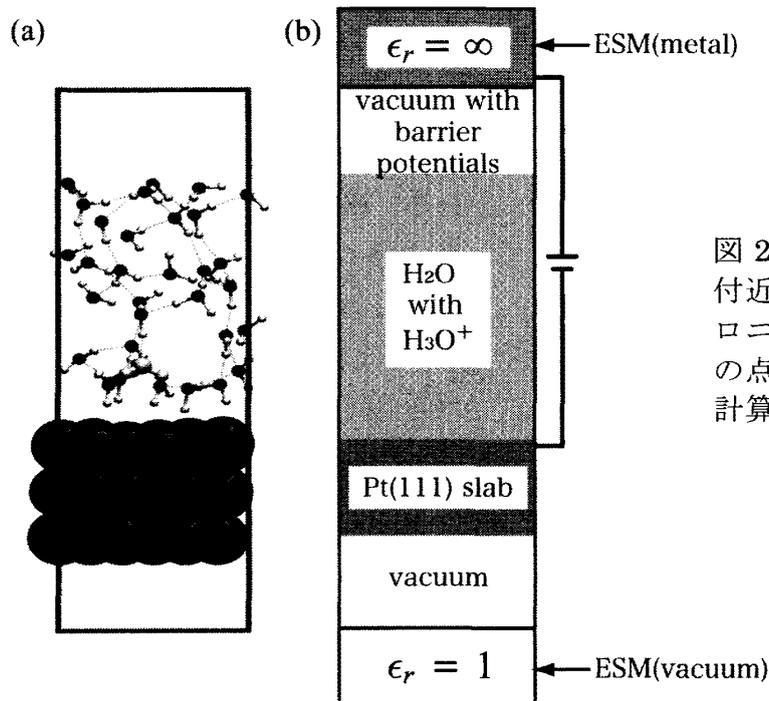


図 2：水/Pt(111)界面モデル。鏡面付近の大きな玉を含む分子がヒドロニウムイオンを表す。水分子間の点線は水素結合を示す。右図は計算セルと ESM の概略図。

のような計算モデルが必要であろうか。もう一度、水の電気分解に戻って考えてみよう。ここでは簡単のために陰極による水素発生過程を考える。反応種である H_3O^+ は周りを水で囲まれた水和構造で存在するために十分な数の水分子を用意する必要がある。また、プロトンはグロタス機構[9]で水の水素結合ネットワーク中を拡散する。グロタス機構とは水中のプロトン伝導機構であり、プロトンは H_3O^+ の形で水中を拡散せずに $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_5\text{O}_2^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$ のように、中間状態として二つの水分子で共有される形で隣の水分子に移動する。従って、水分子間の水素結合を正しく記述しなければならない。さらに、電極上で電子の授受を伴う反応をシミュレートするためには、水と金属そしてその界面の電子状態を同時に同等に扱う必要がある。現時点で、これらの問題を現実的な計算量で扱える方法は、DFT を基にした電子状態計算と分子動力学を組み合わせた第一原理分子動力学法である。

電極反応のシミュレーションにおける重要な問題は界面に誘起される電場勾配をいかにシミュレーションに取り込むかである。系に一定電場を与える方法はこれまでも存在するが[10,11]、外部電池より与えられた電極表面の過剰電荷を記述することはできない。この過剰分を相殺する背景一様電荷あるいは対電荷を同時に系に導入する方法[12]も提案されたが、背景一様電荷と溶液の相互作用の解釈や分子動力学シミュレーションを行う際の計算コストの問題がある。我々はモデルの物理的意味付けが容易で、電子状態計算への負荷を極力抑えた ESM 法の開発を行い、電極反応のシミュレーションに対する一つのモデルを提案した。

今回注目する電極反応は Volmer 反応といわれる水素吸着反応である。これは陰極で起こる水素発生反応の第一段階の反応であり、後述の反応式(2)で表される。図 2(a)にシミュレーションで用いた計算セルを示す。金属電極として $3 \times 2 \sqrt{3}$ の Pt(111)を 3 層 36 原子用いた。最下層の Pt のみを結晶の格子定数に固定し、それ以外の層はフリーにしてある。Pt 層の上に溶液として 32 個の水分子の層を載せた。この水層には H_3O^+ が含まれており、ここでは反応種であり電解質イオンである。図 2(a)を見ると分かるように、水分子は水素結合ネットワークを形成し、 H_3O^+ は水和されている。

図 2(b)に(a)に対する ESM 法のセッティングを示す。ESM 法の説明は Appendix で行うが、ESM 法では図の様に計算セルの上下に仮想的な金属(ESM(metal))や真空(ESM(vacuum))を置くことができることが特徴である(Appendix 中の境界条件 (iii)参照)。このような配置で Pt 電極に電子を n_{ex} 個入れると、電子は Pt の一番上の層に蓄積される。この追加された電子の鏡像電荷が ESM(metal)内に誘起される。これはちょうど図 2 に描いたように、仮想的な電池が Pt と ESM(metal)をつないでいることと等価である。つまり、このモデルは電気二重層をキャパシターモデルで表したことになる。ESM 法が他の手法より優れている点は計算セルの中で必ずしも電荷中性条件が満たされる必要がない点である。このおかげで計算セルの境界にダイポール層を導入する必要はないし、一様背景電荷を導入する必要もない。電荷中性条件は計算セルの外の ESM まで含めて考えると満たされているために、全エネルギーが発散するという困難も回避されている。

シミュレーションは第一原理分子動力学計算が行える計算パッケージ STATE[13]に ESM 法を組み込んで行われた。系の温度は燃料電池の動作環境に相当する 350K に設定した。分子動力学計算の時間ステップは、水素を重水素に置換することにより 1.2fs と大きく取った。電子状態計算は平面波を用いた標準的な方法で行った。水分子が ESM(metal)へ到達しないようにバリアポテンシャルを導入している。

§ 4. 水の応答と界面構造の変化

まず、界面に電圧を印加すると水はどのように外場に応答するかを見ていこう。図 3(a)に σ_{ex} と $\langle \cos\theta \rangle$ のシミュレーション時間依存性をプロットした。 $\sigma_{\text{ex}} (= -n_{\text{ex}}/12)$ は表面 Pt 原子あたりの追加された電荷量であり、 $\langle \cos\theta \rangle$ は水のダイポールモーメントの表面垂直方向への射影を取った量を水層全体で平均した値である。中性状態で数 ps のアニーリングを行った後に、 $\sigma_{\text{ex}} = -0.02$ から徐々に電子を増やしていき -0.08 まで増加させた。 $\sigma_{\text{ex}} = -0.02$ の時、Pt 表面は負に帯電しているために、電極表面の水分子はその二個の水素原子の内一つの水素原子が Pt 表面方向に平均的に向いた H-down 構造を取っている。しかし、電場が弱いため

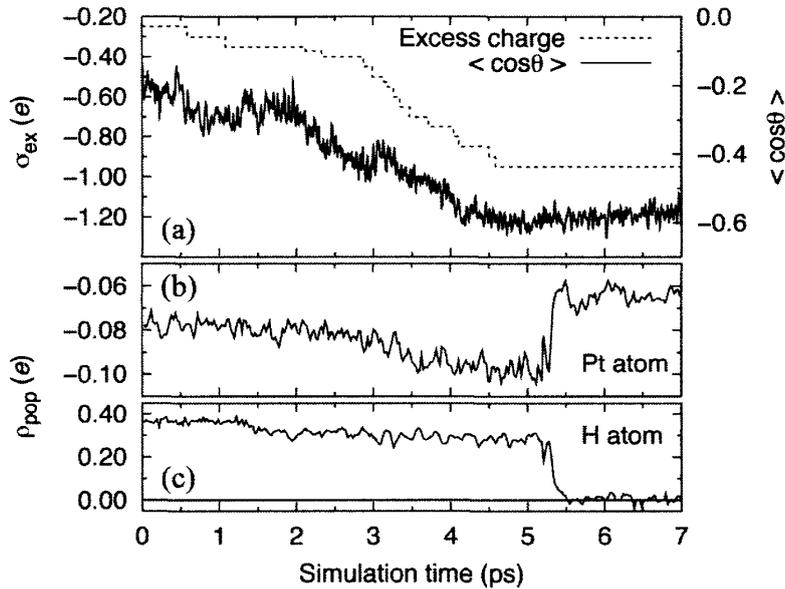


図 3 : (a)電極に加えた電子数(実線), 系内の水分子のダイポールの向きの平均(点線)の時間変化. 角度 θ は電極表面の垂直方向と水のダイポールのなす角. (b) Pt 表面の電荷量(ρ_{pop}), (c) 反応する水素原子の ρ_{pop} の時間変化. Pt 表面の ρ_{pop} は表面 Pt 原子あたりの平均値である.

に水層の真ん中あたりの水分子はまだランダムな配向をしている. H_3O^+ は負に帯電した Pt 表面に引き寄せられ表面第一層(接触層)に收容されるが, xy 方向へはグロタス機構で自由に移動できる.

最初の 2ps の間, $\langle \cos\theta \rangle$ の値はゆっくりしか変化せず, 電子もゆっくりしか追加できない. この段階で無理矢理電子を注入すると, Pt 表面に電子が收容されず, 真空中に漏れ出し電子状態計算が収束しない. しかし, 2ps を過ぎたあたりから急激に $\langle \cos\theta \rangle$ が減少し, 電子も急激に追加できるようになるのが分かる. この様に, 水分子の外場に対する応答が遅れるのは, 水素結合ネットワークをグローバルに組み替える必要があるためである. 今回のモデルでは約 2ps でこの組み替えが起こり, その後外場を遮蔽するように水分子が向きを変え始めたと考えられる. 水分子が電場を遮蔽する方向へ向きを変えると, 水層の実効的な誘電率が大きくなる. するとさらに Pt 表面へ電荷を注入することが可能になり, 印加される電場も増大する. その電場を遮蔽するようにさらに水分子が回転する. というように水分子の応答と電荷の注入が連鎖していることが分かる. 本シミュレーションでは電荷一定の計算のもとで電荷を徐々に増やしているが, 実際の実験は電位一定のもとで行われる. 従って図 3 の時間スケールは現実のものとは厳密には対応しないが, 電気二重層のミクロスコピックな充電過程はこのシミュレーションで再現できている.

次に電圧印加による接触層の構造変化を見てみよう. 図 4 に低電位($\sigma_{\text{ex}}=-0.02$) および水素吸着反応直前の高電位($\sigma_{\text{ex}}=-0.08$)における接触層のスナップショットを示す. 低電位の時には接触層の水は水素結合を形成しているが, 所々水素結合が切れており完全にはネットワークを形成していない. 一方, 高電位では全ての水分子が水素結合で結ばれ, Pt 表面を 2 次元的な水素結合ネットワーク

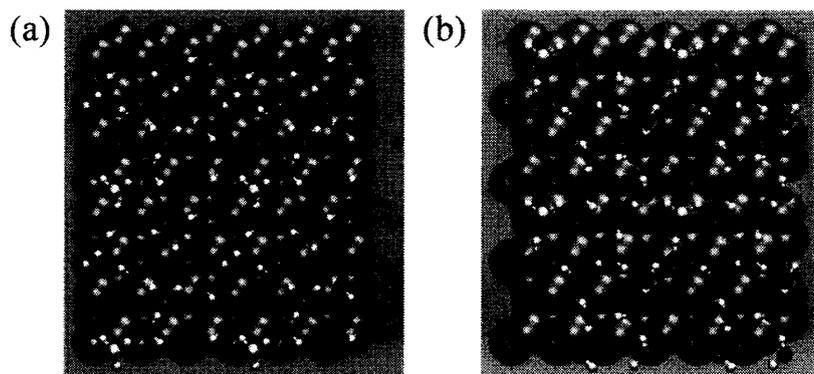
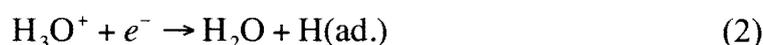


図 4：接触層の構造変化．電極に注入する電荷量はそれぞれ，(a) $\sigma_{\text{ex}}=-0.02$ ，(b) $\sigma_{\text{ex}}=-0.08$ である．

で覆っている．この層は，H-down 構造の水分子と，それら 2 つの水分子を水素結合でつなぐように少し上の方に配置した水分子で構成されており，bilayer 構造になっている．プロトンはこのネットワークに沿って容易に吸着サイトへ移動することが可能であり，bilayer 構造の形成が反応の促進につながっていると考えられる．接触層に収容されている水分子の数から密度を見積もると，低電位では 1.3g/cm^3 ，高電位では 1.7g/cm^3 となり，電圧を印加することにより接触層の水の密度が増大することが分かった．このような現象は表面 X 線回折の実験でも実際に観測されており，Ag 表面において 1.4g/cm^3 [14]，Cu 表面において 1.7g/cm^3 [15]と報告されている．

§ 5. 電気化学反応（Volmer 反応）

電荷量を $\sigma_{\text{ex}}=-0.08$ まで増やし，MD シミュレーションを続けることにより約 5.3ps のところで，プロトンに電荷が移動して水素原子として Pt 表面に吸着する Volmer 反応



を起こすことに成功した．実際の反応の様子は図 5 のようになっている．図 5(a) では二次元的な水素結合ネットワークに取り込まれた反応直前の H_3O^+ がある．つぎに(b)では OH 結合が伸びて Pt-H の結合ができている様子が分かる．最後に(c)では，水素原子が Pt 原子の真上に吸着して反応が完了している．

次に，Pt 表面から H_3O^+ への電荷移動の過程を詳しく見てみよう．図 3(b)，(c) に表面 Pt および反応(吸着)する水素原子の電荷量(ρ_{pop})[16]をそれぞれ示す．値は中性状態の原子からの電荷の増減を表し，(b)では表面 Pt 原子あたりの平均値が示されている．水素吸着反応が起こる直前まで，Pt 表面では ρ_{pop} が徐々に減少していることが分かる．これは図 3(a)に示したように，電極に電子を徐々に注入しているからであり，電極が充電される様子が見て取れる．一方，水素原子の ρ_{pop} は 0.30~0.35 で正電荷を帯びている．これは分子内で水素原子から酸素原子へ電荷が移動しているためであり，水素が水分子または H_3O^+ 内に存在することを示している．反応が起きる 5.3ps 付近では Pt 表面の ρ_{pop} が急激にプラスの方向へ

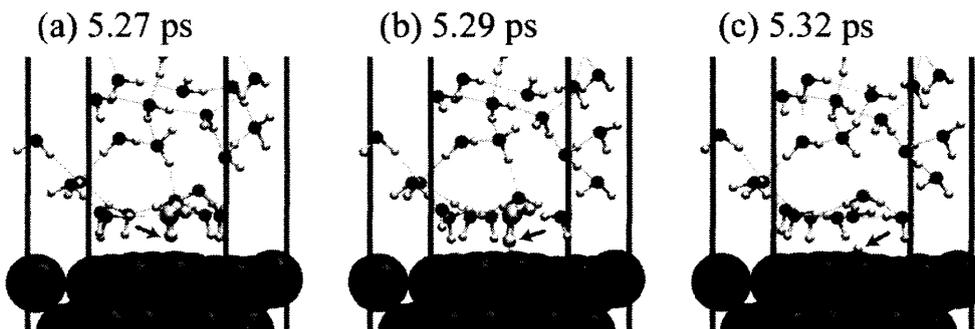


図 5 :
水素吸着反応
のスナップシ
ョット。

変化し、逆に水素原子の ρ_{pop} はマイナス方向に変化して中性状態になる. この ρ_{pop} の連動した動きがまさに反応の瞬間であり、電極から反応種へと電子移動が起きている. これは、図 5 のスナップショットとも対応しており、電子移動と原子移動がほぼ同時に起きていることが分かる.

最後にこの電子移動反応を分子軌道の立場から眺めてみよう. H_3O^+ の最低非占有軌道(LUMO)のエネルギー分布を見るために Gross population 解析[17]を行った. この解析方法は分子系で行われるマリケン電荷による解析を、金属表面と吸着した分子から成る系に拡張した方法で、LUMO に射影した状態密度を計算することができる. 図 6 にそのエネルギー分布を示す. 縦軸のエネルギーの原点は Pt のフェルミレベルである. 赤い領域が LUMO の状態密度が存在する位置であり、反応前にはフェルミレベルの上約 10eV 付近に存在している. この段階では図 5(a)に対応した状態である. 反応が進むと LUMO の位置がフェルミレベルに近づいていき、図 5(b)のように H_3O^+ の OH 結合が伸びて、Pt-H 結合が始める. さらに、5.3ps あたりからフェルミレベルよりも下に状態を持ち始める. LUMO は Pt の *d* 軌道と混成するためにエネルギー的にはブロードな分布となるが、-2eV あたりに顕著なピークを持つ. 5.32ps には図 5(c)のように、水素は Pt 表面に吸着して反応は終了する. Volmer 反応の反応式は単純だが、その詳細は非常に複雑である. まず、電圧印加によって生じる電場を水分子(や溶質イオン)が遮蔽し電気二重層が形成される. 同時に接触層の密度が増し、電極表面を二

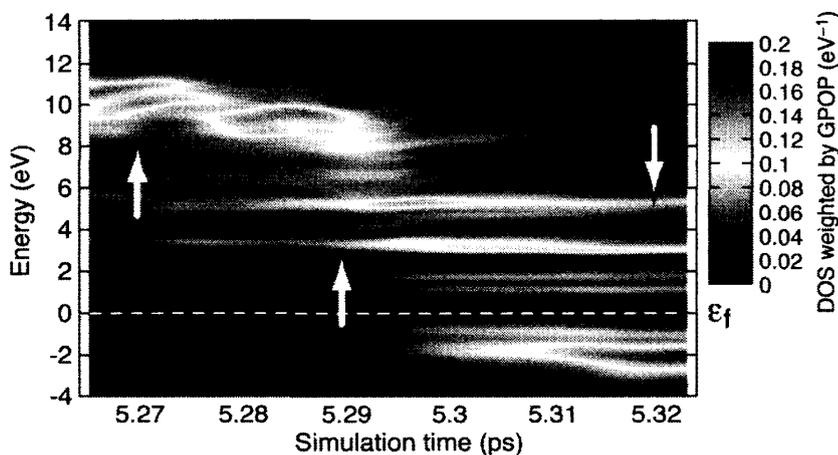


図 6: 反応中の H_3O^+ の LUMO 軌道に射影された状態密度の時間変化. 縦軸の原点は Pt のフェルミレベルを表す. 白色矢印はそれぞれ、図 5 のスナップショットの点である.

次元的な水素結合ネットワークが覆う。さらに、 H_3O^+ の LUMO が Pt の d 軌道と混成しながら、Pt から電子を受け取り表面に吸着する。これら反応の詳細は第一原理分子動力学シミュレーションで初めて明らかになったものである。

§ 6. 今後の展開

ESM 法を用いることにより、初めて第一原理分子動力学シミュレーションを現実の電極反応の問題に適用できるようになった。このことの意義は大きく、今後多くの現実の化学工業、電気化学などで、今まで明らかにされていなかったミクロスコピックな反応機構の解明に重要な貢献をすると期待される。

しかしながら、まだ課題も多く残されている。例えば、本研究では電極に与える電荷量を一定にしてシミュレーションを行った。しかし、実際の実験環境では電位一定の元で種々の反応が起こる。従って、反応のダイナミクスを追うためには“電位一定”の計算手法を適用したシミュレーションがより適切である。現在、様々な研究グループと議論を重ねながら、ESM 法を用いた電位一定のシミュレーションに挑戦しているところである。さらに、反応自由エネルギーや活性化エネルギーを計算するために、ブルームーンアンサンブル法[18]を用いた計算も共同研究者によって始められており、今後は定量的に実験結果との比較が可能になってくる。今後も活発な研究が行われることにより、燃料電池、太陽電池やリチウム電池などの電極表面でどのような反応が起こるかを第一原理シミュレーションから理解し、電極触媒の開発や高機能・高効率化への道筋が付けられることを期待する。

[参考文献]

- [1] M. Otani and O. Sugino: Phys. Rev. B **73** (2006) 115407.
- [2] O. Sugino, I. Hamada, M. Otani, Y. Morikawa, T. Ikeshoji and Y. Okamoto: Surf. Sci. **601** (2007) 5237.
- [3] M. Otani, I. Hamada, O. Sugino, Y. Morikawa, Y. Okamoto and T. Ikeshoji: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 024802.
- [4] M. Otani, I. Hamada, O. Sugino, Y. Morikawa, Y. Okamoto and T. Ikeshoji: Phys. Chem. Chem. Phys. **25** (2008) 3609.
- [5] 過去の夏の学校に第一原理計算に関する非常に良いテキストがある：小口多美夫, 物性研究 **83**, (2004) 571; 押山 淳, 物性研究 **87**, (2007) 664.
- [6] 例えば, 玉虫 伶太:「電気化学」(東京化学同人, 1991), 渡辺 正, 中村 誠一郎:「電子移動の化学-電気化学入門」(朝倉書店, 1996).
- [7] G. Gouy, J. Phys. (France) **9** (1910) 457.
- [8] D.L. Chapman, Philos. Mag. **25** (1913) 475.
- [9] D. Marx, M.E. Tckerman, J. Hutter and M. Parrinello: Nature **397** (1999) 601.
- [10] J. Neugebauer and M. Scheffler: Phys. Rev. B **46** (1992) 16067.
- [11] L. Bentosson: Phys. Rev. B **59** (1999) 12301.
- [12] A.Y. Lozovoi, A. Alavi, J. Kohanoff and R.M. Lynden-Bell: J. Chem. Phys. **115** (2001) 1661.
- [13] 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).
- [14] 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** (1994) 444.
- [15] M. Ito and M. Yamazaki, *Phys. Chem. Chem. Phys* **8** (2006) 3623.
- [16] 各原子の電荷量は, 空間を多面体で分割して原子が属する多面体の中の電荷量を計算する fuzzy cell 法を用いて計算した. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 2547.
- [17] H. Aizawa and S. Tsuneyuki, *Surf. Sci.* 399 (1998) L364.
- [18] M. Sprik and G. Ciccotti, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 7737.
- [19] *Electrochemistry (電気化学および工業物理化学)*, **77** (2009) 241.

Appendix: Effective screening medium (ESM) 法

1 はじめに

通常、第一原理計算を行うときは、系に3次元の周期境界条件を課す。表面や界面を扱う場合には2次元方向 (xy 方向) にそれらが無限に広がったスラブモデルを使うのが一般的である。この場合、スラブの表面垂直方向 (z 方向) には真空を挟んで周期境界条件を課す。しかし、電圧を印加した固液界面系のスラブモデルは z 方向の周期境界条件と相性が悪い。なぜなら、図 1(b) のように電極側と溶液側に電位差が存在するために z 方向のポテンシャルは周期的にはなっていないからである。ESM 法はシンプルで計算負荷の軽い方法でありながら、この困難を克服し、電極系をうまくシミュレートできる方法である。

第一原理計算では静電ポテンシャルと電荷密度を関係付ける Poisson 方程式は、あらかじめ3次元周期境界条件の下で解かれている。そこで、我々は Poisson 方程式を3次元周期境界条件ではなく、モデルに適した境界条件を課して解くという方法を考えた。具体的には、表面水平方向には従来通り周期境界条件を課し、表面垂直方向へはモデルに依存した境界条件を課す方法である。 z 方向の計算セルの外側に Effective screening medium (ESM) を置くことにより (図 A.2 参照)、境界条件を任意に取れる自由度を与えている。ESM は誘電率のみで特徴付けられる有効媒質である。 xy 方向にラウエ表示を用いると、 z 方向への1次元問題に帰着できるために、任意の境界条件に対して解析的にグリーン関数を求めることができる。このグリーン関数があらかじめ解けるところが ESM 法のポイントである。 z 方向に任意の境界条件を課したにも関わらず、結果的に通常の第一原理計算の場合と変わらない計算手順が適用できる。しかも、従来と同等の計算量で静電ポテンシャルを計算することができるので、ESM 法を用いることによる計算負荷は非常に小さい。また、ESM 法は基底関数によらない方法なので、既存のどのような計算プログラムに対しても容易に導入することができる。

実際のプログラムへの実装はどのように行われるかを説明する。図 A.1 に計算の流れを示す。原子番号 Z_μ 、原子位置 $\mathbf{R}_{\ell\mu}$ を入力すると、イオン同士の相互作用エネルギー $E_{\text{ion-ion}}$ 、原子のローカルポテンシャル V_{loc} が決まり¹、初期電子配置 ρ_e^{in} を決めてやると、静電ポテンシャル V_H を含む有効ポテンシャル V_{eff} が計算でき、Kohn-Sham (KS) 方程式が完成する。KS 方程式を解いて得られた波動関数 ψ_i から出力電子密度 ρ_e^{out} が得られる。 ρ_e^{in} と ρ_e^{out} を比較して収束しているかどうかを判定する。収束していなければ、自己無撞着ループを継続し、収束していれば、全エネルギーと電子密度を得る。計算の流れを見ると、 $E_{\text{ion-ion}}$ 、 V_{loc} と V_H にグリーン関数が登場しているのが分かる。通常の周期境界条件を用いた電子状態計算ではグリーン関数は $1/r$ 型のをフーリエ変換したものをを用いる。ESM 法ではこのグリーン関数をモデルによって得られたグリーン関数でそれぞれ置き換える。置き換え自体は簡単であり、既存のプログラムへの変更は僅かである。また、電子状態計算で最も時間がかかるのは KS 方程式を解くところであり、ESM 法に置き換えた事による計算時間の増加は実質的にはない。

テキストで紹介したプログラムの中で TAPP, STATE, PWSCF は、図 A.1 で示した3カ所を変更する。これらのプログラムでは、静電相互作用の項を正電荷と電子に分けて計算する伝統的な手法を採用しているからである。これに対して、OpenMX, QMAS, SIESTA では正電荷と電子を同時に扱い、クーロ

¹擬ポテンシャル法または PAW 法ではローカルポテンシャル以外のパートも計算される。

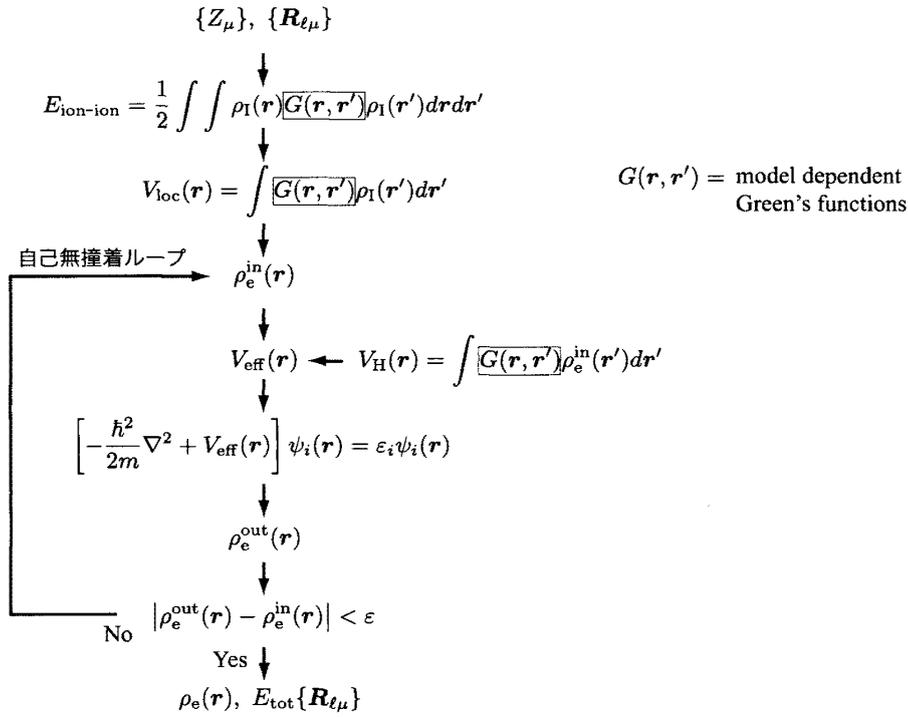


Figure A.1: 第一原理計算の流れ.

相互作用の長距離性があらわに現れない手法を採用しているために、プログラムの変更箇所は V_H に関するところのみであり、さらに ESM 法の適用が容易である。

以下の節では、全エネルギーの定義から Poisson 方程式を導き、いくつかのモデル系に対する境界条件を設定して、それぞれのグリーン関数を導出する。

2 全エネルギー

ESM 法では以下のように全エネルギーを定義する。

$$E_{\text{tot}}[\rho_e, V] = K[\rho_e] + E_{\text{xc}}[\rho_e] + \int d\mathbf{r} \left[-\frac{\epsilon(\mathbf{r})}{8\pi} |\nabla V(\mathbf{r})|^2 + \rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \right] \quad (\text{A-1})$$

ここで、 $\rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}) = \rho_e(\mathbf{r}) + \rho_I(\mathbf{r})$ であり、 ρ_e と ρ_I はそれぞれ、電子とイオンの電荷密度を表す。式 (A-1) を V で変分をとると、Poisson 方程式

$$\nabla[\epsilon(\mathbf{r})\nabla]V(\mathbf{r}) = -4\pi\rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}) \quad (\text{A-2})$$

が得られる。Poisson 方程式の解を与えるグリーン関数を

$$\nabla[\epsilon(\mathbf{r})\nabla]G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{A-3})$$

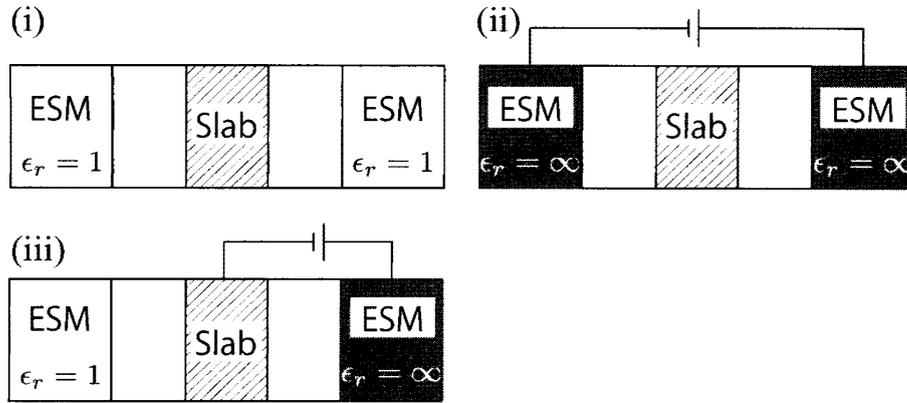


Figure A.2: 模式的な計算セル. (i) 真空中に孤立したスラブ. (ii) キャパシタに挟まれたナノ構造体. (iii) 電極モデル.

より求める. グリーン関数が得られると式 (A-1) は

$$E_{\text{tot}}[\rho_e, V] = K[\rho_e] + E_{\text{xc}}[\rho_e] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}'), \quad (\text{A-4})$$

と変形できる. これは通常のトータルエネルギーの式と等価である. 式 (A-4) を ρ_e で変分すると Kohn-Sham 方程式が得られる. 変分原理が成り立っているので, 原子座標で微分すると Hellman-Feynman 力が得られる. 通常の第一原理計算の定式化と違うところは, Poisson 方程式があらかじめ周期境界条件の下で解かれていない点である. つまり, ESM 法ではモデルによってグリーン関数を適当に選択できる.

3 境界条件

物理的に興味のあるいくつかの境界条件を紹介する. ESM 法では xy 方向には周期境界条件を課すので式 (A-2) に Laue 表示が適用できる.

$$[\partial_z \{ \epsilon(z) \partial_z \} - \epsilon(z) g_{\parallel}^2] V(\mathbf{g}_{\parallel}, z) = -4\pi \rho_{\text{tot}}(\mathbf{g}_{\parallel}, z), \quad (\text{A-5})$$

ここでフーリエ変換は以下の様に定義している.

$$\begin{aligned} V(\mathbf{g}_{\parallel}, z) &= \int d\mathbf{r}_{\parallel} V(\mathbf{r}_{\parallel}, z) e^{-i\mathbf{g}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \\ V(\mathbf{r}_{\parallel}, z) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int d\mathbf{g}_{\parallel} V(\mathbf{g}_{\parallel}, z) e^{i\mathbf{g}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \end{aligned} \quad (\text{A-6})$$

図 A2 に今回考えるモデルの模式図を示した. これらのモデルの境界条件は次の 3 つである.

(i) Bare coulomb type (bc1)

$$\partial_z V(\mathbf{r}_{\parallel}, z) \Big|_{z=\pm\infty} = 0, \quad \epsilon(z) = 1, \quad (\text{A-7})$$

この境界条件は通常の repeated slab の計算と基本的には同等であるが, 分極した表面を補正無しで扱えるというメリットがある. また, 無限遠をエネルギーの原点に取れるので, 仕事関数などが簡単に求められる.

(ii) Capacitor type (bc2)

$$V(\mathbf{r}_{\parallel}, \pm z_1) = 0, \quad \epsilon(z) = \begin{cases} 1 & \text{if } |z| \leq z_1 \\ \infty & \text{if } |z| \geq z_1 \end{cases} \quad (\text{A-8})$$

これは $z = \pm z_1$ に金属電極をおいたキャパシターモデルに対応している。このキャパシターに電圧をかけて一定電場を発生させた場合は、

$$\begin{cases} V(\mathbf{r}_{\parallel}, z_1) = 0 \\ V(\mathbf{r}_{\parallel}, -z_1) = V_0 \end{cases}, \quad \epsilon(z) = \begin{cases} 1 & \text{if } |z| \leq z_1 \\ \infty & \text{if } |z| \geq z_1 \end{cases} \quad (\text{A-9})$$

となる。従って式 (A-8) は式 (A-9) で $V_0 = 0$ の時に対応する。

(iii) Electrode type (bc3)

$$\begin{cases} V(\mathbf{r}_{\parallel}, z_1) = 0 \\ \partial_z V(\mathbf{r}_{\parallel}, z)|_{z=-\infty} = 0 \end{cases}, \quad \epsilon(z) = \begin{cases} 1 & \text{if } |z| \leq z_1 \\ \infty & \text{if } |z| \geq z_1 \end{cases} \quad (\text{A-10})$$

これは $z = z_1$ の所に金属電極を置いたモデルに対応している。

4 Poisson 方程式を解く (一般論)

3 節で与えられた境界条件の下で Poisson 方程式を解く為に、一般的な微分方程式の解法を復習する。ここでの記述は、G. B. Arfken, H. J. Weber 著、権平 健一郎、小山 直人、神原 武志訳、基礎物理学 (第 4 版) 「関数論と微分方程式」 p347, 講談社に従っている。

次のような非同次シュツルム・リウビル (自己随伴型) 方程式を考える。

$$\begin{cases} \hat{L}y(z) + f(z) = 0, & [a, b] \\ \hat{L} = \frac{d}{dz} \left(p(z) \frac{d}{dz} \right) + q(z) \end{cases} \quad (\text{A-11})$$

\hat{L} は自己随伴型微分演算子である。式 (A-11) を解くために用いるグリーン関数 G の定義は以下の通りである。

(a) $a \leq z \leq b$ をパラメータ z' で分割する。そして $a \leq z < z'$ に対して $G(z) = G_1(z)$, $z' < z \leq b$ に対しては $G(z) = G_2(z)$ とする。

(b) それらの関数 $G_1(z)$ と $G_2(z)$ はそれぞれ、同次シュツルム・リウビル方程式を満たす。すなわち

$$\begin{cases} \hat{L}G_1(z) = 0, & (a \leq z < z') \\ \hat{L}G_2(z) = 0, & (z' < z \leq b). \end{cases} \quad (\text{A-12})$$

(c) $z = a$ または $z = b$ において $y(z)$ に課せられた境界条件を $G_1(z)$ および $G_2(z)$ は満たす。

(d) $G(z)$ は連続であること

$$\lim_{z \rightarrow z'_-} G_1(z) = \lim_{z \rightarrow z'_+} G_2(z)$$

を要求する.

(e) $G'(z)$ は不連続であること

$$\left. \frac{d}{dz} G_2(z) \right|_{z'} - \left. \frac{d}{dz} G_1(z) \right|_{z'} = -\frac{1}{p(z')}$$

を要求する.

この要求を満たす G は 2 変数関数 $G(z, z')$ となる. 式 (A-11) の解はこの G を使って

$$y(z) = \int_a^b G(z, z') f(z') dz' \quad (\text{A-13})$$

と書ける.

次に実際にグリーン関数 G を作る. $\psi_{L/R}(z)$ を $z = a, b$ でそれぞれ (b) を満たす関数とする. そこで

$$G(z, z') = \begin{cases} c_1 \psi_L(z) & (a \leq z < z') \\ c_2 \psi_R(z) & (z' < z \leq b) \end{cases} \quad (\text{A-14})$$

と置く. (d) を満たすように

$$c_2 \psi_R(z') - c_1 \psi_L(z') = 0 \quad (\text{A-15})$$

を要求する. 次に, (e) を満たすように

$$c_2 \psi'_R(z') - c_1 \psi'_L(z') = -\frac{1}{p(z')} \quad (\text{A-16})$$

とする. $\psi_{L/R}(z)$ を独立とするとロンスキー行列式は

$$W(z) = \psi_L(z) \psi'_R(z) - \psi'_L(z) \psi_R(z) \neq 0 \quad (\text{A-17})$$

であり,

$$W(z) = \psi_L(z) \psi'_R(z) - \psi'_L(z) \psi_R(z) = \frac{A}{p(z')} \quad (\text{A-18})$$

である (A は定数). これを式 (A-16) と比べると

$$c_1 = -\frac{\psi_R(z')}{A}, \quad c_2 = -\frac{\psi_L(z')}{A} \quad (\text{A-19})$$

である. これを式 (A-14) に代入すると

$$G(z, z') = \begin{cases} -\frac{1}{A} \psi_L(z) \psi_R(z') & (a \leq z < z') \\ -\frac{1}{A} \psi_L(z') \psi_R(z) & (z' < z \leq b) \end{cases} \quad (\text{A-20})$$

となる. この方法を用いれば, 任意の境界条件に対してグリーン関数を求めることができる.

5 Poisson 方程式を解く (各境界条件)

3節で定義した各境界条件を4節の一般的な解法に従って解く。グリーン関数が求まると、静電ポテンシャルは Laue 表示の下で

$$V(\mathbf{g}_{\parallel}, z) = \int G(\mathbf{g}_{\parallel}, z, z') \rho(\mathbf{g}_{\parallel}, z') dz \quad (\text{A-21})$$

と表せる。

5.1 bare colomb (bc1)

境界条件 (i) を \mathbf{g}_{\parallel} 空間で表すと,

$$\begin{cases} \partial_z V(\mathbf{g}_{\parallel}, z)|_{z=\pm\infty} = 0, \\ \epsilon(z) = 1, \end{cases} \quad (\text{A-22})$$

となる。この境界条件の下でグリーン関数を求める。(A-22) より式 (A-5) は

$$\frac{1}{4\pi} (\partial_z^2 - g_{\parallel}^2) V(\mathbf{g}_{\parallel}, z) + \rho(\mathbf{g}_{\parallel}, z) = 0, \quad (\text{A-23})$$

となる。これは次のように見れば式 (A-11) と等価な微分方程式である。

$$p(z) \rightarrow \frac{1}{4\pi}, \quad q(z) \rightarrow -\frac{g_{\parallel}^2}{4\pi}, \quad f(z) \rightarrow \rho(\mathbf{g}_{\parallel}, z). \quad (\text{A-24})$$

$\psi_{L/R}(z)$ は

$$\begin{cases} (\partial_z^2 - g_{\parallel}^2) \psi_{L/R}(z) = 0, \\ \psi_L(z = -\infty) = 0, \quad \psi_R(z = \infty) = 0. \end{cases} \quad (\text{A-25})$$

を満たす。この微分方程式は簡単に解ける。

$$\begin{cases} \psi_L(z) = ae^{g_{\parallel}z}, \\ \psi_R(z) = be^{-g_{\parallel}z}. \end{cases} \quad (\text{A-26})$$

定数 A は式 (A-18) より,

$$A = \frac{1}{4\pi} \{ \psi_L(z) \psi'_R(z) - \psi'_L(z) \psi_R(z) \} = -\frac{2abg_{\parallel}}{4\pi}, \quad (\text{A-27})$$

となる。以上よりグリーン関数は

$$G^{\text{bc1}}(\mathbf{g}_{\parallel} \neq 0, z, z') = \frac{4\pi}{2g_{\parallel}} e^{-g_{\parallel}|z-z'|} \quad (\text{A-28})$$

となる。この境界条件では電荷をスクリーンする物がないので、 $g_{\parallel} = 0$ の時は発散するので注意が必要である。

5.2 Capacitor (bc2)

まず, キャパシターに電圧がかかっていない時の式 (A-8) を考える. 境界条件を \mathbf{g}_{\parallel} 空間で表すと,

$$V(\mathbf{g}_{\parallel}, \pm z_1) = 0, \quad \epsilon(z) = \begin{cases} 1 & \text{if } |z| \leq z_1 \\ \infty & \text{if } |z| \geq z_1 \end{cases} \quad (\text{A-29})$$

となる. この境界条件の下でグリーン関数を求める. 式 (A-23), (A-24) は境界条件 (i) と同様である. この境界条件では $\psi_{L/R}(z)$ は

$$\begin{cases} (\partial_z^2 - g_{\parallel}^2) \psi_{L/R}(z) = 0, \\ \psi_L(z = -z_1) = 0, \quad \psi_R(z = z_1) = 0. \end{cases} \quad (\text{A-30})$$

を満たす. この微分方程式も簡単に解ける.

$$\begin{cases} \psi_L(z) = a \sinh(g_{\parallel}(z + z_1)), \\ \psi_R(z) = b \sinh(g_{\parallel}(z - z_1)). \end{cases} \quad (\text{A-31})$$

定数 A は式 (A-18) より,

$$A = \frac{1}{4\pi} \{ \psi_L(z) \psi'_R(z) - \psi'_L(z) \psi_R(z) \} = -\frac{abg_{\parallel}}{4\pi} \sinh(2g_{\parallel}z_1), \quad (\text{A-32})$$

となる. 以上よりグリーン関数は

$$G^{\text{bc2}}(\mathbf{g}_{\parallel}, z, z') = \frac{4\pi}{2g_{\parallel}} e^{-g_{\parallel}|z-z'|} + \frac{4\pi}{2g_{\parallel}} \frac{e^{-2g_{\parallel}z_1} \cosh(g_{\parallel}(z-z')) - \cosh(g_{\parallel}(z+z'))}{\sinh(2g_{\parallel}z_1)} \quad (\text{A-33})$$

となる.

次に, 電圧をかけた時の式 (A-9) を考える. 式 (A-8) の時とは違い, \mathbf{g}_{\parallel} 空間での境界条件には注意が必要である. 式 (A-6) より,

$$V(\mathbf{g}_{\parallel} \neq 0, \pm z_1) = 0, \quad \begin{cases} V(\mathbf{g}_{\parallel} = 0, z_1) = 0 \\ V(\mathbf{g}_{\parallel} = 0, -z_1) = V_0 \end{cases} \quad (\text{A-34})$$

となる. $\mathbf{g}_{\parallel} = 0$ の時には

$$\partial_z^2 V(0, z) = -4\pi \rho_{\text{tot}}(0, z), \quad \begin{cases} V(0, z_1) = 0 \\ V(0, -z_1) = V_0 \end{cases} \quad (\text{A-35})$$

を解けばよい. これは $V(0, z) = V_1(0, z) + V_2(0, z)$ と分けて重ね合わせで解くと良い. それぞれの微分方程式と満たすべき境界条件は次の様になる.

$$\partial_z^2 V_1(0, z) = -4\pi \rho_{\text{tot}}(0, z), \quad V_1(0, \pm z_1) = 0 \quad (\text{A-36})$$

$$\partial_z^2 V_2(0, z) = 0, \quad \begin{cases} V_2(0, z_1) = 0 \\ V_2(0, -z_1) = V_0 \end{cases} \quad (\text{A-37})$$

式 (A-34) の $\mathbf{g}_{\parallel} \neq 0$ の部分と式 (A-37) を合わせると

$$\partial_z^2 V_1(\mathbf{g}_{\parallel}, z) = -4\pi\rho_{\text{tot}}(\mathbf{g}_{\parallel}, z), \quad V_1(\mathbf{g}_{\parallel}, \pm z_1) = 0 \quad (\text{A-38})$$

を解けば良い。これは電圧をかけていない時と同じなので、式 (A-33) がそのまま使える。式 (A-37) は簡単に解けて

$$V_2(0, z) = -\frac{V_0}{2z_1}(z - z_1) \quad (\text{A-39})$$

となる。以上より、キャパシターに電圧がかかっている時の静電ポテンシャルは

$$V(\mathbf{g}_{\parallel}, z) = V^{\text{bc2}}(\mathbf{g}_{\parallel}, z) - \frac{V_0}{2z_1}(z - z_1)\delta(g_{\parallel}, 0) \quad (\text{A-40})$$

となる。

5.3 Electrode (bc3)

ここでは境界条件 (iii)

$$\begin{cases} V(\mathbf{g}_{\parallel}, z_1) = 0 \\ \partial_z V(\mathbf{g}_{\parallel}, z)|_{z=-\infty} = 0 \end{cases}, \quad \epsilon(z) = \begin{cases} 1 & \text{if } |z| \leq z_1 \\ \infty & \text{if } |z| \geq z_1 \end{cases} \quad (\text{A-41})$$

を考えてグリーン関数を求める。式 (A-23), (A-24) は境界条件 (i) と同様である。この境界条件では $\psi_{L/R}(z)$ は

$$\begin{cases} (\partial_z^2 - g_{\parallel}^2)\psi_{L/R}(z) = 0, \\ \partial_z \psi_L(z)|_{z=-\infty} = 0, \quad \psi_R(z = z_1) = 0. \end{cases} \quad (\text{A-42})$$

を満たす。この微分方程式も簡単に解ける。

$$\begin{cases} \psi_L(z) = ae^{g_{\parallel}z}, \\ \psi_R(z) = b \sinh(g_{\parallel}(z - z_1)). \end{cases} \quad (\text{A-43})$$

定数 A は式 (A-18) より、

$$A = \frac{1}{4\pi} \{\psi_L(z)\psi'_R(z) - \psi'_L(z)\psi_R(z)\} = \frac{2abg_{\parallel}}{4\pi} e^{g_{\parallel}z_1}, \quad (\text{A-44})$$

となる。以上よりグリーン関数は

$$G^{\text{bc3}}(\mathbf{g}_{\parallel}, z, z') = \frac{4\pi}{2g_{\parallel}} e^{-g_{\parallel}|z-z'|} - \frac{4\pi}{2g_{\parallel}} e^{g_{\parallel}(z+z'-2z_1)} \quad (\text{A-45})$$

となる。

6 グリーン関数の実空間表示

bc1 は真空中のクーロン相互作用を表しているだけなので、実空間で表現すると $1/r$ 型になるはずである。bc2 と bc3 のグリーン関数を見ると bc1 のグリーン関数に余分な項が足されていることに気がつく。これらの項がまさに ESM 中の鏡像電荷によるポテンシャルの項である。この事情を理解しやすいように、それぞれのグリーン関数の実空間表示を計算する。

bc1:

$$\begin{aligned}
 G^{\text{bc1}}(\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel}, z, z') &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int G(\mathbf{g}_{\parallel}, z, z') e^{i\mathbf{g}_{\parallel} \cdot (\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel})} d\mathbf{g}_{\parallel} \\
 &= \frac{4\pi}{(2\pi)^2} \int \frac{1}{2g_{\parallel}} e^{-g_{\parallel}|z-z'|} e^{i\mathbf{g}_{\parallel} \cdot (\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel})} d\mathbf{g}_{\parallel} \\
 &= \int_0^{\infty} J_0(g_{\parallel}|\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel}|) e^{-g_{\parallel}|z-z'|} dg_{\parallel} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{|\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel}|^2 + (z - z')^2}}
 \end{aligned} \tag{A-46}$$

bc2: 金属電極が $z = \pm z_1$ にあるので、合わせ鏡の様になり、鏡像電荷は ESM 領域に無限に生成される。

$$\begin{aligned}
 G^{\text{bc2}}(\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel}, z, z') &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int G(\mathbf{g}_{\parallel}, z, z') e^{i\mathbf{g}_{\parallel} \cdot (\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel})} d\mathbf{g}_{\parallel} \\
 &= \frac{4\pi}{(2\pi)^2} \int \frac{1}{2g_{\parallel}} e^{-g_{\parallel}|z-z'|} e^{i\mathbf{g}_{\parallel} \cdot (\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel})} d\mathbf{g}_{\parallel} \\
 &\quad + \frac{4\pi}{(2\pi)^2} \int \frac{1}{2g_{\parallel}} \frac{e^{-2g_{\parallel}z_1} \cosh(g_{\parallel}(z - z')) - \cosh(g_{\parallel}(z + z'))}{\sinh(2g_{\parallel}z_1)} d\mathbf{g}_{\parallel} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{|\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel}|^2 + (z - z')^2}} + \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{\sqrt{|\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel}|^2 + (z - z' - 4(n+1)z_1)^2}} \right. \\
 &\quad + \frac{1}{\sqrt{|\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel}|^2 + (z - z' + 4(n+1)z_1)^2}} \\
 &\quad - \frac{1}{\sqrt{|\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel}|^2 + (z - z' - 2(2n+1)z_1)^2}} \\
 &\quad \left. - \frac{1}{\sqrt{|\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel}|^2 + (z - z' + 2(2n+1)z_1)^2}} \right]
 \end{aligned} \tag{A-47}$$

となる。

bc3: 金属電極が $z = z_1$ にあるだけなので、鏡像電荷は 1 つだけである.

$$\begin{aligned}
 G^{\text{bc3}}(\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel}, z, z') &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int G(\mathbf{g}_{\parallel}, z, z') e^{i\mathbf{g}_{\parallel} \cdot (\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel})} d\mathbf{g}_{\parallel} \\
 &= \frac{4\pi}{(2\pi)^2} \int \frac{1}{2g_{\parallel}} e^{-g_{\parallel}|z-z'|} e^{i\mathbf{g}_{\parallel} \cdot (\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel})} d\mathbf{g}_{\parallel} \\
 &\quad - \frac{4\pi}{(2\pi)^2} \int \frac{1}{2g_{\parallel}} e^{-2g_{\parallel}z_1} e^{i\mathbf{g}_{\parallel} \cdot (\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel})} d\mathbf{g}_{\parallel} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{|\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel}|^2 + (z - z')^2}} + \frac{1}{\sqrt{|\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel}|^2 + (2z_1 - z - z')^2}}
 \end{aligned} \tag{A-48}$$

以上のように、確かに bc1 は $1/r$ の通常の Coulom ポテンシャルになり、bc2 と bc3 では bc1 に鏡像電荷から来るポテンシャルの項が付け加わっただけであることが分かる。このようにして最終的には特に驚くことのない結果が導かれた。今回は示さなかったが、ESM として水の領域を表したければ $\epsilon = 78$ にして計算すればよい。その場合もやはり実空間のポテンシャルは鏡像ポテンシャルで理解できる形式になる。これらの結果は、グリーン関数法を用いなくても静電磁気学の授業で習った幾何学的な鏡像ポテンシャルの求め方を使っても同じ結果が得られる。ESM 法のポイントはこれら非常にシンプルな結果を $(\mathbf{g}_{\parallel}, z)$ 空間で効率よく計算出来ることと、シンプルが故に適用範囲が広いことである。