

超強酸の電離過程の第一原理シミュレーション

森一樹、岡崎一行、西原慧径

アドバンスソフト株式会社

[目的]

近年、燃料電池のメカニズムを解明しようと理論計算を用いて様々な研究が行われている。中でも、白金触媒と水の系の第一原理計算計算や、燃料電池用電解質膜として用いられているプロトン伝導性膜 Nafion®と水などの分子動力学計算が挙げられる。そこでまず我々は、Nafion®の先端骨格となるトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH)と水との電離過程及びプロトンホッピング（グロータス機構）が行われるのかを第一原理計算を用いて解析を行った。

[方法]

第一原理計算及び第一原理分子動力学（MD）計算には、密度汎関数理論を用いている Advance/Phase を使用した。全ての原子にはウルトラソフト擬ポテンシャルを使用し、エネルギーのカットオフには 12.5 Hartree、ブリュアンゾーン内のサンプリングは Γ 点のみで計算を行った。初めに構造最適化を行った後、300K 及び 353K、刻み幅 0.2 fs の条件で第一原理 MD 計算を行った。

[結果]

第一原理 MD 計算を行うと、TfOH のプロトン解離と水分子のプロトン解離は同時に観測され (Figure1)、 H_3O^+ となった水分子はシミュレーションを続けていくとさらに隣り合う水分子にプロトンを移動していった。このようなプロトンが移動していく現象であるプロトンホッピングを第一原理 MD 計算で計算することができた。さらにプロトンホッピングが起こるエネルギーダイアグラムを特定個所の構造を最適化して求め、プロトンホッピングにかかるエネルギー障壁を見積もった。

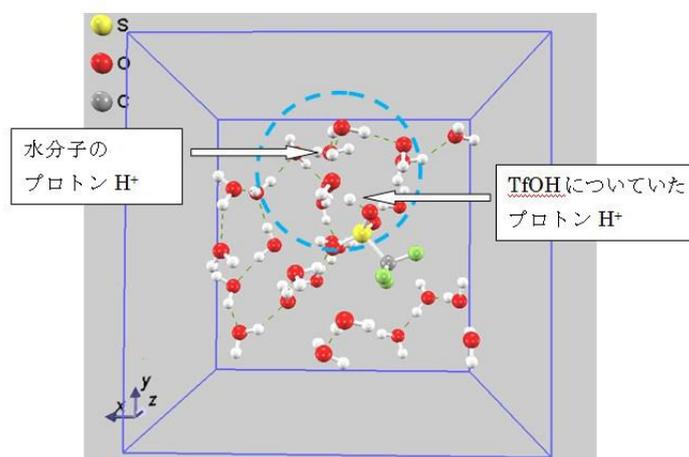


Figure1. TfOH を入れた水でのプロトンホッピングの第一原理 MD 計算