

測定法 Q & A 電気化学そこを知りたい, 議論したい

量子化学計算による酸化還元電位の算出法

Redox Potential by First-principles Calculation

測定法小委員会

Modified on December 13, 2003

Q 30. 「量子化学計算による酸化還元電位の算出法特に, 種々の量子化学計算手法, 電気化学系に応用した場合の問題点等について, 初心者にとっても分かり易いように説明してほしい。」

A30:酸化還元電位を理論的に求めることは, 酸化還元電位が何により決定されているのかという基本的な問題を明らかにする点だけにとどまらず, 例えば二次電池の起電力を理論的に予測するという実用的な観点からも興味深いように思います。

酸化還元電位の算出法, その近似の程度により幾つかの方法があるかと思えます。狭義な意味での量子化学 (QC) 計算 (すなわち, LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital) 基底系でのクラスター計算) ではなく, 平面波基底系を用いた周期格子系に対するバンド計算 (BC: Band Calculation) も含めた第一原理計算 (第一原理計算とは量子力学の基礎方程式から出発するという意味で, ab initio 計算とも言います。狭い意味で使う場合は, 密度汎関数理論に基づく電子状態計算のことです。) でいかに計算するかについて最近の研究も含めて解説します。

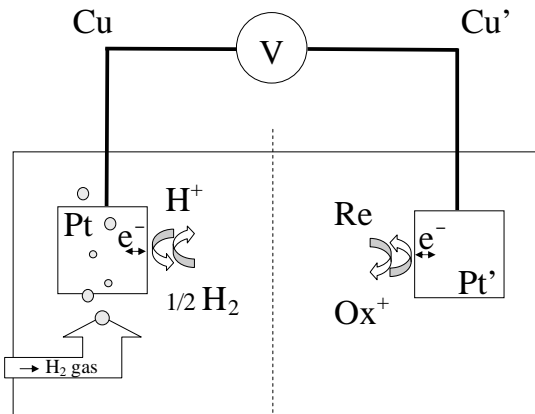
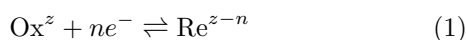


Figure 1: Schematic diagram of the cell to measure the standard electrode potential of the redox reaction.

まず, 計算方法を述べる前にその定義を復習しましょう。このシリーズの Q7 の標準電極電位測定法 [1] にあるように Fig.1 に示したような電極で右側のセルでの酸化還元反応



(簡単な為に, 以後 $z = +1, n = 1$ とします。) の酸化還元電位を左側のセルの水素電極を基準にとって, 開回路電圧 (OCV) すなわち平衡電位として計算します。Cu | Pt | H₂ ($P = P^\circ = 10^5 \text{ Pa}$) | H⁺ ($a_{\text{H}^+} = 1$) || Ox⁺ / Red | Pt' | Cu' のセルでの開回路電圧 E は, これまでこの Q&A シリーズで詳細に検討されているように [2, 3], 半電池反応 Eq.(1) および



の半電池反応に対する平衡関係から

$$E = \phi_{\text{Cu}'} - \phi_{\text{Cu}} = \phi_{\text{Pt}'} - \phi_{\text{Pt}} \quad (3)$$

$$e\phi_{\text{Pt}} = \mu_{\text{H}^+}^\circ + k_B T \ln a_{\text{H}^+} + e\phi_{\text{H}^+} + \mu_{\text{Pt}/e}^\circ - \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^\circ - \frac{k_B T}{2} \ln(P_{\text{H}_2}/P^\circ) \quad (4)$$

$$e\phi_{\text{Pt}'} = \mu_{\text{Ox}^+}^\circ + k_B T \ln a_{\text{Ox}^+} + e\phi_{\text{Ox}^+} + \mu_{\text{Pt}'/e}^\circ - \mu_{\text{Re}}^\circ - k_B T \ln a_{\text{Re}} \quad (5)$$

ここで, ϕ_i は i でのポテンシャル, μ_i° は i の標準状態での化学ポテンシャル, k_B は Boltzmann 定数, T は温度, a_i は i の活量です。化学ポテンシャルはモル数単位ではなく粒子数単位で示されています [4]。平衡電位なので溶液内の IR ドロップはゼロで, もし液間電位が無視できるとするなら, $\phi_{\text{H}^+} = \phi_{\text{Ox}^+}$ であり, また $\mu_{\text{Pt}/e}^\circ = \mu_{\text{Pt}'/e}^\circ$ ですので

$$E = \frac{1}{e}(\mu_{\text{Ox}^+}^\circ - \mu_{\text{Re}}^\circ - \mu_{\text{H}^+}^\circ + \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^\circ) + \frac{k_B T}{e} \ln \frac{a_{\text{Ox}^+}(P_{\text{H}_2}/P^\circ)^{1/2}}{a_{\text{Re}}a_{\text{H}^+}} \quad (6)$$

標準電極電位 E° は, すべての活量が 1 mol dm^{-3} で水素圧が 10^5 Pa である時の E として定義されるので

$$E^\circ = \frac{1}{e}(\mu_{\text{Ox}^+}^\circ - \mu_{\text{Re}}^\circ - \mu_{\text{H}^+}^\circ + \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^\circ) \quad (7)$$

となります。化学ポテンシャルの定義から, 標準状態での化学ポテンシャルは,

$$\mu_i^\circ = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right) \quad (8)$$

標準状態で i を無限小増減させた時 (すなわち, 1 粒子増減させた時) の自由エネルギー変化です。水素ガスの標準状態での, $\mu_{\text{H}_2}^\circ$ は, 剛体回転子-調和振動子モデルで統計力学で求められているのでそれを用い [5], 水素分子の電子エネルギーは経験的なパラメータのない第一原理計算から求めま

す。電子エネルギーの基準の取り方は任意であるので、例えば、電子を持たない真空中にあるプロトンをエネルギーゼロの基準にとります。それぞれの化学種の標準状態における化学ポテンシャル $\mu_{\text{Ox}}^\circ, \mu_{\text{Red}}^\circ, \mu_{\text{H}^+}^\circ$ を理論的に求めることは、第一原理計算に基づいて系の自由エネルギーを高精度に求めることであり、後述するように困難な問題です。扱う系によって近似のレベルも異なってくるので以下は個々の場合を考えます。

酸化還元電位がリチウムイオン電池（酸化物とグラファイト）のような固相反応で決定される場合は、リチウムイオン濃度（サイトの占有率） θ での全エネルギー $U(\theta)$ （即ち内部エネルギー。固体の場合は内部エネルギーはエンタルピーにほぼ等しい。）を θ について何点か計算し、その微分値 $dU/d\theta$ より化学ポテンシャルを求めます。97年に報告された Aydinol らの計算では、Li 基準の $0 \leq \theta \leq 1$ における平均の電位を $U(\text{LiMO}_2) - U(\text{MO}_2) - U(\text{Li})$ で計算しました [6]。（ここで、M はコバルト等の金属を意味する。）この際、簡単のために U は絶対零度の値を用い、エンタルピー項は熱エネルギー程度（30 meV）なので無視したようですが、実験で求めた開回路電圧（OCV）と一致しました。また、Mの種類を変えて OCV を理論的に予測しそれを実験的にも確認しました [7]。このときの計算法はバンド計算（BC）タイプの計算です。BCタイプの計算法についての詳細は後ほど述べます。

難しいのは液相での酸化還元反応です。 μ_i° は活量が1の時（活量係数が1であれば濃度が 1 mol dm^{-3} ）の液相での化学ポテンシャルを求める必要があります。この場合、溶媒相が液体であるには温度は融点以上でなければならず、絶対零度の ab-initio 計算では不十分です。また、真空中でイオンの周りに溶媒分子を配置するようなクラスター量子化学計算が数多く報告されてますが、溶媒分子の数を増加していった時、エネルギーが収束しないので、溶媒和エネルギーを量子化学計算で理論的に求めることは困難であることが以前から知られてました [8]。

溶液中での溶媒和の理論計算では、実験結果に fit させた経験的なパラメータを用いた分子動力学計算により行われてきており、fitting された環境以外へのパラメータの移植可能性（transferability）が問題となり計算の信頼性に乏しいことが度々指摘されてきました。現在の最先端の第一原理計算では、問題となっていた原子・分子間力を経験的なパラメータのない第一原理計算から求め、系の統計的な熱平均量を分子動力学計算から導くことが可能になりました。その詳しい手法は、Marx と Hutter の 150 ページにおよぶ review に詳しく [9]、また、これまで計算された結果は Tse の review [10] にもありますのでそれらをご参照下さい。報告された溶媒和の第一原理分子動力学計算には以下のものがあります。水 [11, 14]、溶媒和電子 [27]、プロトン・水酸化物イオン [12, 13, 26]、水の解離定数 [21]、 Li^+ [22]、 Na^+ [20]、 K^+ [19]、 NH_4^+ [18]、 Br^- [24]、 Be^{2+} [16]、 Ca^{2+} [23]、グルコース [17] の溶媒和、強酸 HCl [15]、 HF [25] の溶媒和などです。それらの計算では、32-120 分子を周期境界条件をもつ基本セル内に置き（水分子 56 個に対しイオン 1 分子でほぼ 1 mol dm^{-3} になります。）、単位時間ステップあたり 0.15fs で 10ps までの計算を行っています。イオン周りの水（酸素）の動径分布、配位数、配位角、溶媒和ダイナミクス、振動スペクトルが実験結果とよく一致しました。ただし、溶媒和自由エネルギーに関してはその計算が簡単ではありません。拡張アンサンブル法 [22] や、始状態から終状態までの間のいくつかの中間状態における平均力ポテンシャルを計算してそれを積分する必要があります [10]。残念ながら、現在のところ第一

原理計算でこれらの方法により溶媒和自由エネルギーを計算した例はないようです。 Li^+ イオンの場合 Lyubartsev らは [22]、第一原理分子動力学計算の結果からリチウムと水の間の有効ポテンシャルを求め、それを用いて 1000 水分子のより大きな系で熱力学的な積分をすることで溶媒和自由エネルギーを求めました。溶媒和自由エネルギーは、 -419 kJ/mol となり、これまで報告された理論計算に比較して、より実験結果 -480 kJ/mol [8] に近い値となりました。

また、溶媒和のエンタルピー項（プロトンで $+30 \text{ kJ/mol}$ ）を考慮せずにエンタルピー（プロトンで -1094 kJ/mol ）だけを議論するときは、Fig.2 に示したよう各状態間の内部エネルギー差で議論できるかもしれませんが、この場合、(7) 式での化学ポテンシャルは系のエンタルピーをイオンの数で割ったものにほぼ等しいと近似するという事です。即ち、水素分子・水素原子の全エネルギー、水素イオン（又は酸化体・還元体）+ 電荷補償用の background 負電荷系の全エネルギー（計算には周期境界条件を用いるので、基本セル内で電荷が中性でないとはほど大きなセルを用いない限り全エネルギーが収束しなくなります。従って、イオンの電荷に等しい逆符号の均一な電荷を基本セル内に人為的に導入して計算を行っています。他の方法では、同数のカウンターイオンを系に導入する方法もあります。溶質が電荷を持たない場合は必要ありません。）、液体の水の全エネルギー、水素イオン（又は酸化体・還元体）+ 電荷補償用の background 負電荷 + 水系の全エネルギーが計算できたとします。（これは推測ですが、上で紹介した計算において系のエネルギーを議論している報告例はありません。系の水分子数が少ないので溶媒和エネルギー（エンタルピー）は収束してないかもしれませんが。）水素の場合と今着目している酸化体/還元体の場合でそれぞれこれらの系の全エネルギーを計算しその差をとれば、水素基準の酸化還元電位を求めることが可能なはずで

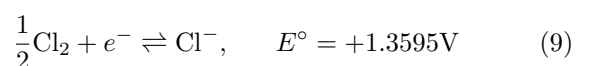
す。現実には、酸化還元電位を求めるには、より粗い近似、すなわち溶媒の効果を全く無視する (A) か溶媒を連続体で近似するか (B)、量子系と古典系を組み合わせる (C) 方法がとられます。

(A) では真空中に酸化体又は還元体を置き i) HOMO-LUMO レベルの差が化学ポテンシャルの差になると近似し酸化還元電位を見積もる。ハートリーフォック法 (HF 近似で、電子間の相関を考慮して物性値を計算するときには さらに Møller-Plesset の摂動計算等が必要です。密度汎関数理論では、電子間の相互作用に相関の項も含めて計算しているので摂動計算は必要ありません。) では、計算された軌道の 1 電子エネルギーはその軌道から電子を取り去るのに必要なエネルギー (Koopmans の定理) に対応するので HOMO-LUMO エネルギーレベルの計算から直接求めることができます。

ii) 密度汎関数法 (DFT) では、1 電子の軌道エネルギーは系から無限小の電荷を取り去った時の全エネルギーの変化に相当します。(Janak の定理) DFT では、むしろ、系の全エネルギーが精度よく計算できるので酸化体の全エネルギーと還元体の全エネルギーの差を標準化学ポテンシャルの差に近似して酸化還元電位を求めます。

i), ii) の両方の手法を用いて宇恵氏らは最近注目されている常温溶融塩の酸化電位を量子化学計算を用いて見積もり、実験結果とのよい相関を示しました。[28]

(A) の計算法では、標準電極電位の絶対値は求められないことを、



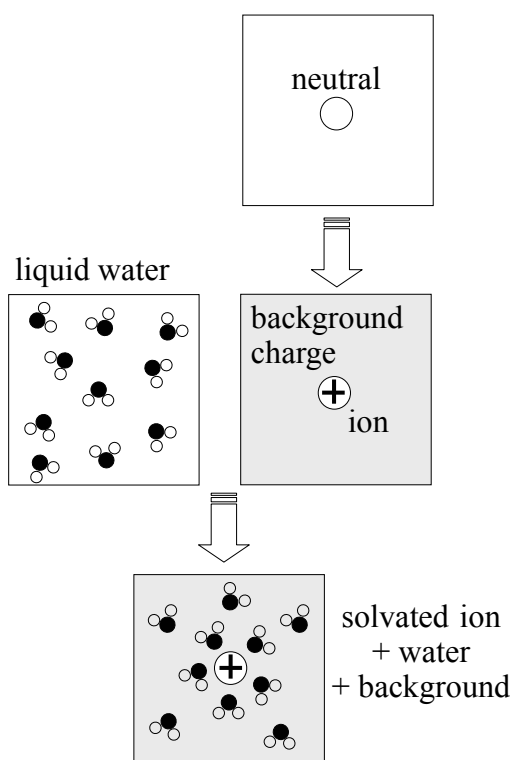


Figure 2: Schematic diagram of the periodic unit cell to calculate the solvation energy of ion.

の例を挙げて示しましょう。計算は、ガウシャン 98 を用い B3LYP/6-311+G** レベルで行いました。(記号の意味は、後述します。)全電子数が偶数の時、スピン多重度 $2S+1 = 3$ に、奇数の時は $2S+1 = 2$ にしました。(1/2)H₂, H⁺, (1/2)Cl₂, Cl⁻ の原子あたりの真空中での内部エネルギーはそれぞれ eV 単位で、-15.912, 0.0, -12522.793, -12525.501 となりました。Eq.(7) より、 E° は、-13.204 V となり、実験結果とは全く値が異なります。計算では、水素原子のイオン化エネルギー 13.664(実験値 13.598 eV)、塩素原子の電子親和力は 3.723 eV (実験値 3.617 eV) とよく一致しているので、問題は溶媒和のエネルギーにあります。実験で求めたプロトン及び塩化物イオンの溶媒和自由エネルギーは、-10.944 eV, -3.596 eV [8] であるので、その効果を入れると標準電極電位は +1.696 V となり実験値 +1.3595 V に近い値となります。以上のことから、第一原理計算において溶媒和のエネルギーを見積もることが酸化還元電位の絶対値を見積もる上では必要不可欠であることが明らかとなりました。

B) では、分子を誘電率をもつ連続媒体に挿入し量子化学計算を行うもので、反応場 (RF:reaction field) 自己無撞着反応場 (SCRF:self-consistent reaction field) モデルがあります。ガウシャンでもこの種の計算が可能です。[29]

C) では、例えばイオンと第一水和圏にある分子のみを量子化学系で解き、その外側にある分子を古典的な分子動力学(又はモンテカルロ)計算で行う QM(Quantum mechanics)/MM(Molecular Mechanics) 計算があります。量子系と古典系をどのように結合させるかという困難な問題もありますが、実用的には今後この方法が採用されていくでしょう。イオンの水和自由エネルギー [30]、酵素の酸化還元電位 [31] を QM/MM 法で求めた報告が最近なされています。

その他、(i) 電極からのトンネリングによる電子移動、(ii) 電気 2 重層効果等の電極表面での効果も考慮しなくてはならないでしょう。その意味で、電気化学を理論的に取り扱うには空間スケールでは電子レベルから連続体モデルまで、時間レベルでは fs から秒・分まで関わるマルチスケールでの理論解析が必要です。酸化還元電位が理論から正確に求めることが不可能ではなくなってきた現在、電気化学は Nernst 以来のパラダイムシフトを迎えているのかも知れません。

計算ソフトウェア

密度汎関数理論 (DFT) に基づいた計算が主に行われています。Schrödinger 方程式に相当する Kohn-Sham 方程式を 3次元で解くわけですが、実空間で解くかフーリエ変換された逆空間で解くかで QC 系と BC 系に大きく分かれます。

自分で一から作成できれば良いのですが、数値計算の手法・プログラミングには過去の膨大な蓄積があるので以下に示すようなソフトウェアを入手して使用するの望ましいと思います。可能な限り、ソースコード(基本的には Fortran90) が入手できるようなソフトウェアが良いように思います。

プログラムや数値計算の手法を完全に理解する必要はないかもしれませんが、第一原理計算でも種々の近似がなされておりその計算の原理およびその限界を十分理解した上でないと大きな間違いをする危険性もあります。(たとえば、HF 法では一酸化炭素の双極子の向きは逆になります。もちろん、基底系の精度を上げ DFT を用いれば実験値に近づきます。)例えば、F. Jensen "Introduction to Computational Chemistry" (Wiley, 2000) では(非理論家で)新たに計算を始めようとする者に対して良い解説を与えていますので、一読をお勧めします。

第一原理計算の精度は、1-10 meV (0.1 - 1 kJ mol⁻¹) 程度だと思えます。

量子化学計算 (QC) 系 : (LCAO 基底, クラスタ計算)

1) ガウシャン (Gaussian inc.) [32]: 最近 03 バージョンになり周期系の計算等かなり拡張されたようです。どのような計算をさせるのかを指定し(1行)、電荷、多重度(1行)、原子座標(原子数行)を指定するだけです。初心者でも入力をグラフィックインターフェースを用いればすぐに計算可能で使いやすいように工夫されていますが、実際に計算しているかは、一般のユーザーは闇のなかにあると言って良いかもしれません。近年、ハイエンドパソコン用の CPU とワークステーション・スパコンの CPU の差はなくなりつつあります。その意味でガウシャン等の第一原理計算もお手元の PC 上で十分計算可能です。対象とする物質にもよりますが、筆者の研究室では B3LYP タイプ密度汎関数法を用い、基底関数はなるべく精度の高いもの 6-311+G** を用いています。

分子系に密度汎関数理論が適用されるようになったのは、汎関数に、局所密度近似 (LDA: Local Density Approximation) に加えて一般化された勾配近似 (GGA: Generalized Gradient Approximation) が導入されて計算の精度が良くなってから以降のことです。電子の交換・相関相互作用の汎関数の一つである B3LYP は、Becke's 3 parameters Hybrid Functional using Lee, Yang, and Parr correlation Functional という意味で、Hartree-Fock (HF) の計算に含まれている交換項と DFT での交換・相関項を混合して汎関数をつくったもので、そのエネルギー E_{B3LYP}^{XC} は

$$E_{B3LYP}^{XC} = c_0 E_{HF}^X + (1 - c_0) E_{Slater}^X + c_1 \Delta E_{Becke}^X$$

$$\begin{aligned}
& +c_2 E_{\text{LYP}}^C + (1 - c_2) E_{\text{VWN}}^C \\
E_{\text{Slater}}^X &= -\frac{2}{3} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int dr \rho^{4/3} \quad [33] \\
\Delta E_{\text{Becke}}^X &= -\beta \sum_{\sigma} \int dr \frac{\rho_{\sigma}^{4/3} x_{\sigma}^2}{1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} \\
x_{\sigma} &= \rho_{\sigma}^{-4/3} |\nabla \rho_{\sigma}|, \quad \beta = 0.0042 \text{au} \quad [34]
\end{aligned}$$

です。ここで、 X は交換、 C は相関を意味します。3つのパラメータは、Becke[35] によって $c_0 = 0.20$, $c_1 = 0.72$, $c_2 = 0.81$ と与えられています。 ρ は電子密度、 σ は電子スピンの上向き、下向きを示します。 $E_{\text{LYP}}^C, E_{\text{VWN}}^C$ の汎関数 $E^C[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})]$ については紙面の関係で省略しますが、興味のある方は参考文献 [36, 37] と [38, 39] をそれぞれ参照下さい。

基底関数 6-311+G** は、次の意味を持ちます [40]。内殻軌道に6個のガウス型関数、価電子には3/1/1の3重の大きさの異なる分割価電子軌道、**はd分極関数とp分極関数を加え、さらに+は大きく広がったsまたはp軌道を加える事を意味します。計算で得られた結果を、基底系に分解して議論するような特殊なことをするのでなければ、基底系が適用できる範囲(6-311+G**の場合水素からKrまで)、計算時間にはほぼ3乗で比例する全クラスターでの基底関数の数(6-311+G**の場合炭素は22個の基底関数)、基底関数の種類に依存する計算の精度(実験値からの平均絶対偏差(MAD: Mean Absolute Deviation from experiment)がForesmanとÆ. Frishの本にMAD値として与えられています。B3LYP/6-311+G**では3.1 kcal/molです。HF/STO-3Gでは、93.3 kcal/molですから30倍の精度差があります。)を基準にして、計算コストと計算精度のtrade-offでDFTの関数系/基底系を選択されるのが良いかと思えます [29]。

2) その他 GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System, M. S. Gordon research group, Iowa State Univ., Academic ではfree, ソースコード有)[41] がQC系のソフトウェアではあります。

バンド計算(BC)系:(平面波基底, 周期境界セル)

バンド計算(BC)系ソフトウェアは、従来研究者の間でopen sourceとして出回っていたものをユーザーフレンドリーな形に書き換えられたヨーロッパ系ソフトが使いやすいようです。ウルトラソフト擬ポテンシャル法としてはVASP(Vienna Ab-initio Simulation Package) [42]、内殻レベルまで考慮した全電子計算であるFLAPW(Full-potential Linearized Augmented Plane Wave)法の計算コードではWIEN2k[43]があります。どのような計算を行っているかを知るには、固体物理の知識が少々必要ですが、それぞれのマニュアルの参考文献から遡っていけば解ると思えます。これらの計算を行っている研究者が近くにおればその方に相談頂くのが一番手っ取り早いように思います。最近では、自力でBC系の計算を行い実験結果と詳細な比較をされている電気化学系の研究室もあると伺っています。[44] ab-initio擬ポテンシャル法及びウルトラソフト擬ポテンシャル法の解説は <http://fm.ehcc.kyoto-u.ac.jp/japanese.html> のself-study Notesにもあります。平面波基底系であるので、計算はLCAO系基底と異なり平面波の数を増やしていけば単純に収束していきます。その他、計算に用いる逆格子点の数、FFT格子点の数、計算するバンドの数、用いる密度汎関数法の種類(LDA, GGA)、電子ポテンシャルの性質に精度は依存します。

この文章を書くにあたり御議論頂きました加納健司先生(京大院農)、前田耕治先生(京都工織大院物質)、垣内 隆先生(京大院工)に感謝致します。

キーワード酸化還元電位, 第一原理計算, 分子動力学, 量子化学計算

〈文責〉山本雅博 (京都大学大学院工学研究科)

文献

References

- [1] 北村房男, *Electrochemistry*, **70**, 295 (2002).
- [2] 加納健司, 大塚利行, 桑畑 進, *Electrochemistry*, **70**, 358 (2002).
- [3] 垣内 隆, *Electrochemistry*, **70**, 821 (2002).
- [4] 通常はモル数で定義しますが、分子シミュレーションの場合、何個単位の分子数で議論することが多いので、粒子数当たりで定義しました。アボガド口数を N_A とすれば、 $R = k_B T$, $F = N_A e$ となります。
- [5] 例えば, D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (Univ. Sci. Book) 2000 p.108 Eq.(6-56).
- [6] M. K. Aydinol, A. F. Kohan, G. Ceder, K. Cho, and J. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **56**, 1354 (1997).
- [7] G. Ceder, Y. -M. Chiang, D. R. Sadoway, M. K. Aydinol, Y. -I. Jang, and B. Huang, *Nature*, **392**, 694(1998).
- [8] Y. Marcus, *Ion Solvation*, Wiley 1985.
- [9] D. Marx and J. Hutter, In *Modern Methods and Algorithms of quantum Chemistry*, Ed. J. Grotendorst, 1, pp.301-449 (John von neumann Institute for Computing, Jülich), NIC Series vol. 1 2000.
- [10] J. S. Tse, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **53** 249(2002).
- [11] K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, and R. Car, *J. Chem. Phys.* **99**, 9080(1993).
- [12] M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **103**, 150(1995).
- [13] M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, and M. Parrinello, *J. Phys. Chem.* **99**, 5749(1995).
- [14] M. Sprik, J. Hutter, and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **105**, 1142(1996).
- [15] K. E. Laasonen and M. L. Klein, *J. Phys. Chem. A* **101**, 98(1997).
- [16] D. Marx, M. Sprik, and M. Parrinello, *Chem. Phys. Lett.* **273**, 360(1997).
- [17] C. Molteni and M. Parrinello, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 2168(1998).
- [18] F. Bruge, M. Bernasconi, and M. Parrinello, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10883(1999).
- [19] L. M. Ramaniah, M. Bernasconi, and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **111**, 1587(1999).
- [20] J. A. White, E. Schwegler, G. Galli, and F. Gygi, *J. Chem. Phys.* **113**, 4668(2000).

- [21] P. L. Geissler, C. Dellago, D. Chandler, J. Hutter, and M. Parrinello, *Science* 291, 2121(2001).
- [22] A. P. Lyubartsev, K. Laasonen, and A. Laaksonen, *J. Chem. Phys.* 114, 3120(2001).
- [23] I. Bako, J. Hutter, and G. Palinkas, *J. Chem. Phys.* 117, 9838(2002).
- [24] S. Raugei and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* 116, 196(2002).
- [25] A. J. Sillanpaa, C. Simon, M. L. Klein, and K. Laasonen, *J. Phys. Chem. B* 106, 11315(2002).
- [26] M. E. Tuckerman, D. Marx, and M. Parrinello, *Nature* 417, 925(2002).
- [27] M. Boero, M. Parrinello, K. Terakura, T. Ikeshoji, and C. C. Liew, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 226403 (2003).
- [28] M. Ue, A. Murakami, and S. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.*, **149** A1572(2002).
- [29] J. B. Foresman and Æ. Frish, in *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* (2nd Ed.) (Gaussain Inc. 1996) Chap. 10.
- [30] T. Shoenib, G. D. Ruggiero, K. W. M. Siu, A. C. Hopkinson, and I. H. Williams, *J. Chem. Phys.* **117**, 2762(2002).
- [31] M. H. M. Olsson, G. Y. Hong, and A. Warshel, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5025(2003).
- [32] G03:<http://www.gaussian.com/> ,
G98:<http://www.lct.jussieu.fr/manuals/Programmes/Gaussian98/index.htm>
- [33] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecular and Solids. Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecular and Solids* (McGraw-Hill, New York, 1974).
- [34] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38** 3098 (1988).
- [35] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98** 5648 (1988).
- [36] C. T. Lee, W. T. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37** 785 (1988).
- [37] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, **157** 200 (1989).
- [38] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** 1200 (1980).
- [39] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, "Density Functional Theory" (Springer, Berlin 1990) Chap. 7.
- [40] T. Clark, *A Handbook of Computational Chemistry* (Wiley, New York 1985) Chap. 5.
- [41] <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
- [42] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- [43] <http://www.wien2k.at/index.html>
- [44] 中山 , 内本 , 私信.