

# 自前のシミュレーションで学ぶ サイクリックボルタンメトリーⅡ

中 川 邦 明

Cyclic Voltammetry as Learned by Your Own Simulation Ⅱ

NAKAGAWA Kuniaki

2021年11月 5 日受理

## 抄 録

昨年度本紀要に発表した陽解法による電気化学シミュレーションに代わる、陰解法の Crank-Nicolson 法によるシミュレーションについて、前報と同様にプログラムを自ら開発しながら理解を進めた。連立一次方程式の LU 分解による解法を巧妙に適用して計算時間を短縮した。

## Abstract

As a second step for the learning process of digital simulation in electrochemistry presented in the last issue of this journal, further hands-on self learning was reported. The implicit method by Crank and Nicolson was used and the computing time was reduced by some tricks in LU decomposition to solve the linear simultaneous equations.

キーワード：電気化学シミュレーション、Cyclic Voltammetry、陰解法、Crank-Nicolson 法、LU 分解

## 1. はじめに

昨年度の本紀要で、電気化学の基本的手法である cyclic voltammetry（以下、CV と略記する）を、自らシミュレーションプログラムを作成しながら理解する過程を報告<sup>1)</sup>した（以下「前報」として引用する）。用いた方法は 1 次元拡散方程式の陽解法 (explicit method) で、手順の理解とプログラミングが容易なことから、初学者が CV の基本的原理を自ら手を動かして学んでゆく入門には最適である反面、陽解法に本質的に伴う制約のため、現実の実験で遭遇する様々な系について実用的に適用するには問題があることが分ってきた。そして、このような制約のない陰解法 (implicit

methods) と呼ばれる方法があることを知った。基本的な成書<sup>2)</sup>には拡散方程式の陰解法の具体的な説明はなく、どのように学んでいこうかと考えていたところ、電気化学シミュレーションを広い視点から詳細にまとめた Britz と Strutwolf による成書<sup>3)</sup> (以下、BS と略記する) に出会い、まずはその通読から始めた。

BS のほぼ半ば、8 章までを読んで、様々な陰解法に関する一通りの理解と見通しができた感じがしたので、BS で紹介されたプログラム例を Springer の web サイトの Extra Materials Archive<sup>4)</sup> からダウンロードして実行してみた。しかし必要なサブルーチンが全部は含まれてはおらず、最初のいくつかのプログラムしか実行できなかった。そんなことから今回も前報と同じく、自らの手でプログラムを作成して自学自習により学びを進めることとした。BS を読んで学んだことを基礎に、数値計算の基本的手法、特に連立 1 次方程式の LU 分解による解法は、伊理らによる解説<sup>5)</sup> と web 上に公開されている大学の講義資料等<sup>6)</sup> が参考となった。

本報では、次節 2. でまず簡単な常微分方程式を例に陽解法と陰解法の基本的な考え方とそれぞれの得失を理解する。3. で一般的な取扱いのために拡散方程式を無次元化し、4. で、陰解法のひとつ Crank-Nicolson 法を用いてまず Cottrell 系を扱う。5. で電極での不可逆反応速度を含む形に進め、それを 6. で電極電位を変えて電流を測定する LSV のシミュレーションへと展開する。以上の準備の下に、酸化体と還元体の両者を考えた可逆反応系に進む。7. で準可逆系の CV を扱い、8. の可逆系の CV の扱いと関係づけて考察する。プログラミングは FORTRAN 言語により行い、陰解法で必要となる連立一次方程式の解法である LU 分解法の手順を問題の状況に応じて使い分けて計算時間の短縮を工夫した。

陽解法によるシミュレーションの基本には比較的簡単に入ることができるが、次の陰解法に進むには抵抗が大きい。その抵抗を減じるための一助になればと、以上の学びの過程の記録を前報の続編として報告する。

## 2. 陽解法と陰解法—常微分方程式を例に

陽解法では前報で述べたように、時間の刻み  $\Delta t$  と座標の刻み  $\Delta x$  は任意に決めることができず、拡散係数  $D$  を用いた  $\lambda = \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2}$  が 0.5 を超えない範囲で選択する必要があった。従って、精度を上げるために  $\Delta x$  を小さくしようとすると、 $\Delta t$  を必要以上に小さくとる必要があり、計算時間が増大する。加えて陽解法には、より本質的な問題が存在する。その問題点をまず、偏微分方程式よりも簡単な常微分方程式を例に明らかにしていこう。

ここで常微分方程式

$$\frac{dy(t)}{dt} = f(t) \quad (1)$$

を数値的に解くことを考えよう。(1)の左辺を差分で  $\frac{(y(t+\Delta t)-y(t))}{\Delta t}$  のように近

似するまでは異論なかろうが、右辺の  $f(t)$  として区間  $[t, t+\Delta t]$  のどの  $t$  での値をとるかは、選択の余地がある。最も簡単には、区間左端での値  $f(t)$  をとり、

$$y(t+\Delta t) = y(t) + f(t)\Delta t \quad (2)$$

のようにする。(2)式の右辺に含まれるのはいずれも時刻  $t$  での"現在の"値で、それをもとに左辺の時刻  $t+\Delta t$  での"未来の"値を計算する形、即ち explicit (陽) な式となっている。(2)式に従って常微分方程式を数値的に解く方法は Euler 法と呼ばれ、陽的公式による陽解法の一つである。しかし(1)を積分した  $\int f(t)dt$  を区分求積法で求めるという視点から見ると、例えば台形公式に相当するものとして、

$$y(t+\Delta t) = y(t) + \frac{f(t) + f(t+\Delta t)}{2} \Delta t \quad (3)$$

を用いるのがより適当であると思われる。これは(1)式の右辺として区間の両端での値の平均をとったことに相当する。

ところで常微分方程式としては、(1)のように右辺が  $t$  の関数として表現されるのではなく、 $y$  の関数として間接的に  $t$  の関数になっていることが多い。

$$\frac{dy(t)}{dt} = g(y(t)) \quad (4)$$

そのような場合、(3)式の右辺にも"未来の"値  $y(t+\Delta t)$  が含まれるため、(3)式を  $y(t+\Delta t)$  について解く過程が必要となる。具体的に最も簡単な常微分方程式の一つ

$$\frac{dy(t)}{dt} = -y(t) \quad (5)$$

を例にとると、(2)式の Euler 法では、

$$y(t+\Delta t) = y(t) - y(t)\Delta t \quad (6)$$

となる。一方、台形公式に相当する (3)式は、

$$y(t+\Delta t) = y(t) + \frac{y(t) - y(t+\Delta t)}{2} \Delta t \quad (7)$$

となり、これを  $y(t+\Delta t)$  について解くと、

$$y(t+\Delta t) = \frac{1 - \frac{\Delta t}{2}}{1 + \frac{\Delta t}{2}} y(t) \quad (8)$$

が得られる。

初期条件を  $y(0) = 1$ 、 $\Delta t = 0.1$  として Euler 法 (陽解法) に基づく (6) 式と台形公式 (陰解法) に基づく (8) 式にそれぞれ従って計算した結果を、解析解  $y(t) = e^{-t}$  と併せて図 1 に示す。計算に要する時間は両解法とも大きな違いはなかった。陰解法の方が陽解法より解析解に近い結果を与えており、前者の方が優れていることが理解できる。

常微分方程式では(7)式を解いて(8)式を得るのは上のように容易であるが、偏微分方程式の陰解法では、座標  $x$  の各点についての(7)式に相当する式を連立させて数値的に解く過程が必要となり、陽解法に比べて煩瑣な計算となる。

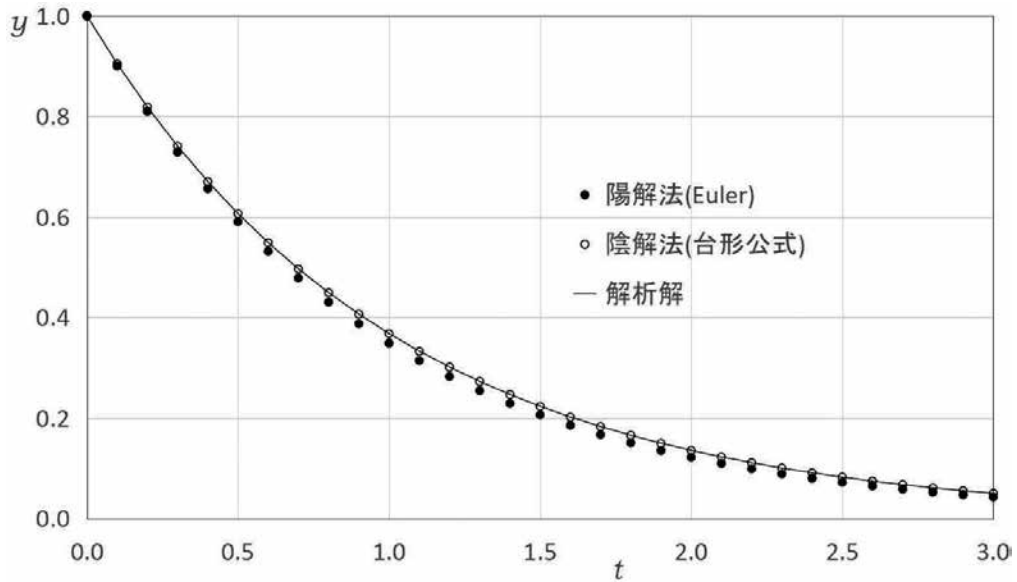


図1 常微分方程式  $\left(\frac{dy}{dt} = -y, t=0 \text{ で } y=1\right)$  の  $\Delta t = 0.1$  とした Euler 法と台形公式による解の比較

### 3. 1次元拡散方程式の無次元化

前報でも指摘したように、計算機は数値しか扱えないが、物理化学における関係式は物理量（＝数値×単位）の間の関係を表わしている。次の(9)式の1次元拡散方程式も座標  $x$ 、時間  $t$ 、およびそれら2変数の関数である濃度  $C(x, t)$  という3つの物理量を拡散係数という物理量を介して結びつけたものである。

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (9)$$

計算機によるシミュレーションを進めていくためには、このような物理量の間の関係式ではなく、これらの物理量を適切に定めた基準量で除して無次元とした数値の間の関係としておくのが便利である。いま時間の基準量として  $\tau$  をとり、長さの基準量としての  $\delta$  を

$$\delta = \sqrt{D\tau} \quad (10)$$

によって定め、無次元化した時間  $T$  と無次元化した座標  $X$  をそれぞれ、

$$T = \frac{t}{\tau} \quad (11)$$

$$X = \frac{x}{\delta} \quad (12)$$

のようにとることにしよう。(11)、(12)をそれぞれ  $t, x$  について解いて(9)に代入し、(10)を用いると、

$$\frac{\partial C(X, T)}{\partial T} = \frac{\partial^2 C(X, T)}{\partial X^2} \quad (13)$$

のような無次元化した 1 次元拡散方程式が得られる。なお濃度については、既に前報でも無次元化して  $f$  と表記したが、(13)式の両辺を基準濃度  $C^*$  で除しても(13)式の形は変わらないので、以降は  $C$  を無次元化濃度の表記として扱うこととする。

#### 4. Cottrell 系のシミュレーション

1 次元拡散方程式の陰解法によるシミュレーションとして、まず Cottrell 系と呼ばれる単純な系から始めよう。Cottrell 系とは、均一濃度の状態にある 1 次元系の一端で突然その濃度がゼロになって、そのまま持続するという系で、一様な濃度の系の電極に突然大きな電位がかかって、電極界面での反応が迅速に進み、以降は電極界面での濃度が常にゼロに保たれるという状況に相当する。

1 次元拡散方程式を解くと、電極界面での濃度ゼロが、溶液全体に拡散していく様子が求められる。厳密な解析解が知られており、それとの比較でシミュレーションの評価もできる。

さて(13)式の左辺は  $T$  についての差分

$$\frac{C(X, T+\Delta T) - C(X, T)}{\Delta T} \quad (14)$$

となる。陽解法ではこれと等置する右辺として時刻  $T$  の  $X$  についての差分

$$\frac{1}{\Delta X} \left[ \frac{C(X+\Delta X, T) - C(X, T)}{\Delta X} - \frac{C(X, T) - C(X-\Delta X, T)}{\Delta X} \right] \quad (15)$$

をとる。陽解法については前報で詳細に述べたので、ここでは繰り返さない。

陽解法に代えて、右辺を時刻  $T$  での  $X$  についての差分と時刻  $T+\Delta T$  での  $X$  についての差分の平均

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\Delta X} \left\{ \left[ \frac{C(X+\Delta X, T+\Delta T) - C(X, T+\Delta T)}{\Delta X} - \frac{C(X, T+\Delta T) - C(X-\Delta X, T+\Delta T)}{\Delta X} \right] \right. \\ \left. + \left[ \frac{C(X+\Delta X, T) - C(X, T)}{\Delta X} - \frac{C(X, T) - C(X-\Delta X, T)}{\Delta X} \right] \right\} \quad (16) \end{aligned}$$

とするのが前節の台形公式による陰解法に相当する方法で、拡散方程式や熱方程式などの偏微分方程式の数値解法では Crank-Nicolson 法（以下、CN 法と略記する）と呼ばれている<sup>7)</sup>。左辺の(14)式と右辺の(16)式を等置し、未知である  $T+\Delta T$  に関する濃度を左辺に集めて整理すると次の (17) 式のような形になる。但し、 $C(X, T+\Delta T)$  などの"未来の"時刻  $T+\Delta T$  での濃度は  $C'(X)$ 、 $C(X, T)$  などの"現在の"時刻  $T$  での濃度は  $C(X)$  のように略記した。

$$\begin{aligned} \lambda C'(X-\Delta X) - 2(\lambda+1)C'(X) + \lambda C'(X+\Delta X) \\ = -\lambda C(X-\Delta X) + 2(\lambda-1)C(X) - \lambda C(X+\Delta X) \quad (17) \end{aligned}$$

ここで  $\lambda = \frac{\Delta T}{(\Delta X)^2}$  である。(10)~(12)式を用いると、前報での  $\lambda = \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2}$  と同じであることが確認できる。

電極からの座標を  $\Delta X$  刻みで  $n_X$  個に分割し、電極界面を  $i = 0$ 、バルクとの境界を  $i = n_X + 1$ 、のように番号付けをし、各点での時刻  $T$  での濃度を  $C_i$ 、時刻  $T + \Delta T$  での濃度を  $C'_i$  と置くと、両端では境界条件より

$$C_0 = C'_0 = 0 \quad (18)$$

$$C_{n_X+1} = C'_{n_X+1} = 1 \quad (19)$$

また  $i = 1 \cdots n_X$  については(17)より、

$$\lambda C'_{i-1} - 2(\lambda + 1)C'_i + \lambda C'_{i+1} = -\lambda C_{i-1} + 2(\lambda - 1)C_i - \lambda C_{i+1} \quad (20)$$

が成立し、 $n_X + 2$  個の未知数  $C'_0 \cdots C'_{n_X+1}$  についての  $n_X + 2$  個の連立方程式となっている。この連立方程式を行列  $\mathbf{A}$  とベクトル  $\mathbf{c}'$ 、 $\mathbf{z}$  を用いた形で、

$$\mathbf{A}\mathbf{c}' = \mathbf{z} \quad (21)$$

のように表現すると、 $\mathbf{A}$  の零でない行列要素は

$$A_{0,0} = 1 \quad (22)$$

$$A_{n_X+1, n_X+1} = 1 \quad (23)$$

および  $i = 1 \cdots n_X$  については、

$$A_{i, i-1} = \lambda \quad (24)$$

$$A_{i, i} = -2(\lambda + 1) \quad (25)$$

$$A_{i, i+1} = \lambda \quad (26)$$

ベクトル  $\mathbf{z}$  の成分は、

$$z_0 = C_0 = 0 \quad (27)$$

$$z_{n_X+1} = C_{n_X+1} = 1 \quad (28)$$

$i = 1 \cdots n_X$  について、

$$z_i = -\lambda C_{i-1} + 2(\lambda - 1)C_i - \lambda C_{i+1} \quad (29)$$

となる。

これらの連立方程式を数値的に解くと、時刻  $T$  での既知の濃度  $C_i$  から、時刻  $T + \Delta T$  での未知の濃度  $C'_i$  が求められる。初期条件  $C_i = 1$  ( $i = 1, \cdots, n_X$ ) を出発に上記の手順で時刻を  $\Delta T$  ずつ進めて濃度を求めていくことによって、拡散方程式(13)を数値的に解くことができる。なお CN 法では、最初の分割  $\Delta T$  をさらに  $m$  個に分割する Pearson の方法<sup>8)</sup>がしばしば用いられるので、その分割数  $m$  を指定できるようにプログラムした。

連立方程式の数値解法には LU 分解法<sup>5)</sup>を用いた。まず行列  $\mathbf{A}$  を単位左下三角行列 (対角要素がすべて 1 の左下三角行列)  $\mathbf{L}$  と右上三角行列  $\mathbf{U}$  の積  $\mathbf{A} = \mathbf{LU}$  に分解す

る。これにより (21) 式は  $\mathbf{L}\mathbf{U}\mathbf{c}' = \mathbf{z}$  の形になり、まず  $\mathbf{L}\mathbf{y} = \mathbf{z}$  は  $\mathbf{L}$  が単位左下三角行列であるために単純に前進代入を繰り返すだけで  $\mathbf{y}$  が得られ、続いて  $\mathbf{U}\mathbf{c}' = \mathbf{y}$  も  $\mathbf{L}$  が右上三角行列であるために単純な後退代入で  $\mathbf{c}'$  が求められるというものである。ここで (22)～(26) 式を見ると、行列  $\mathbf{A}$  は時間  $\Delta T$  のステップごとに全く変化しないので、各時間の繰り返しに先立って 1 回だけ LU 分解を実行し、あとは各時間ごとには (27)～(29) 式に従って  $\mathbf{z}$  を変えて  $\mathbf{c}'$  を求める後半の手順のみを繰り返せば良い。FORTRAN 言語により作成したプログラムが prog01.f<sup>9)</sup> である。

CN 法では連立方程式の行列  $\mathbf{A}$  が対角要素とそれに隣接する要素だけからなる三重対角行列であるので、それを利用した Thomas 算法<sup>10)</sup> と呼ばれる方法が広く用いられている。それによるプログラム prog02.f も作成し、上記 prog01.f による結果と比較したところ、完全に一致し、上記の prog01.f の算法が適切であることが確認できた。またこれららのプログラムで  $\Delta X$  と  $\Delta T$  を小さくしていくと、誤差関

数 erf を用いた解析解  $C(X, T) = \text{erf}\left(\frac{X}{2\sqrt{T}}\right)$  とほぼ一致する結果が得られた。

## 5. 電極反応速度が有限の場合

前節の電極反応は、ある時刻に突然電極界面の濃度が 0 となるという設定で、現実の有限の電極反応速度の下では実現できない。そこで、界面で物質濃度に比例した有限の反応速度で反応が進むとしたシミュレーションを試みよう。電極界面反応の反応速度は電極の単位面積、単位時間あたりに反応する物質質量として与えられる。この反応速度は界面の溶液濃度に比例し、 $kC$  と書かれ、比例係数  $k$  が界面反応の速度定数である。電極界面の微小部分の体積  $A\Delta x$  より、濃度変化  $\Delta C$  は物質質量変化  $A\Delta x \times \Delta C$  に相当し、反応速度は  $\frac{A\Delta x \times \Delta C}{A\Delta t} = \frac{\Delta x}{\Delta t} \times \Delta C$  と書ける。これを  $kC$  に等しいと置いて整理すると、電極反応による濃度変化は

$$\Delta C = k \frac{\Delta t}{\Delta x} C \quad (30)$$

と書くことができる。ここで (11)、(12) 式を用いて無次元の  $\Delta T$ 、 $\Delta X$  の関係とし、さらに  $k$  を無次元化した  $\kappa = \frac{\tau}{\delta} k$  を用いると、次の式を得る。

$$\Delta C = \kappa \frac{\Delta T}{\Delta X} C \quad (31)$$

電極界面  $X = 0$  においては、(16) 式の  $X - \Delta X$  との物質移動の項がなくなり、代わりに (31) の分だけ減少するので、CN の式は

$$\frac{C'(0) - C(0)}{\Delta T} = \frac{1}{2\Delta X} \left[ \frac{C'(\Delta X) - C'(0)}{\Delta X} + \frac{C(\Delta X) - C(0)}{\Delta X} \right] - \frac{\kappa}{2\Delta X} [C(0) + C'(0)] \quad (32)$$

となり、これを整理すると次の (33) 式となり、これが前節の (18) 式に代わる。

$$-\left(\lambda + \kappa \frac{\Delta T}{\Delta X} + 2\right)C'(0) + \lambda C'(\Delta X) = \left(\lambda + \kappa \frac{\Delta T}{\Delta X} - 2\right)C(0) - \lambda C(\Delta X) \quad (33)$$

従って、(18)式に代えて次の(34)式となる。(19)、(20)式はそのまま成立する。

$$-\left(\lambda + \kappa \frac{\Delta T}{\Delta X} + 2\right)C'_0 + \lambda C'_1 = \left(\lambda + \kappa \frac{\Delta T}{\Delta X} - 2\right)C_0 - \lambda C_1 \quad (34)$$

よって、**A** の零でない行列要素についての(23)～(26)式はそのまま成立し、(22)式は

$$A_{0,0} = -\left(\lambda + \kappa \frac{\Delta T}{\Delta X} + 2\right) \quad (35)$$

$$A_{0,1} = \lambda \quad (36)$$

となり、ベクトル **z** の成分についての(28)、(29)式はそのまま成立し、(27)式は

$$z_0 = \left(\lambda + \kappa \frac{\Delta T}{\Delta X} - 2\right)C_0 - \lambda C_1 \quad (37)$$

となる。

以上の考え方に基づいて、無次元反応速度  $\kappa$  を与えて無次元化した電流  $I = \kappa C_0$  が、無次元化した時間  $T$  に依存して変化する様子を計算する FORTRAN プログラム prog03.f を作成した。無次元速度定数  $\kappa$  の 3 つの値に対する結果を図 2 に示す。 $\kappa$  が大きくなると無次元化した Cottrell 電流  $\frac{1}{\sqrt{\pi T}}$  に近づいていく様子が分る。

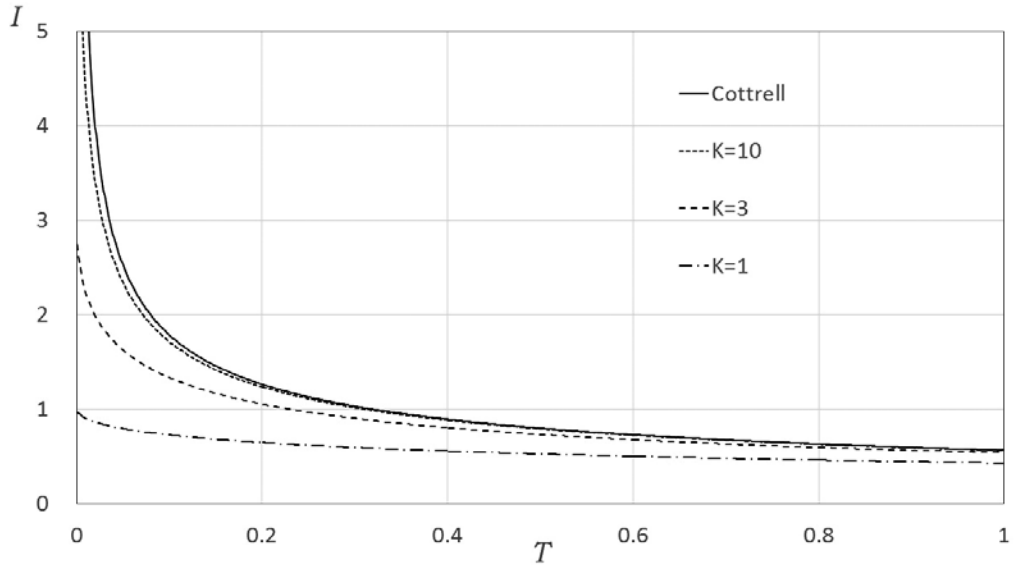


図 2 電極での不可逆反応速度  $\kappa$  の違いによる無次元電流  $I$  の無次元時間  $T$  に対する変化 (いずれも prog03.f により、 $\Delta T = 0.001$ ,  $\Delta X = 0.01$  として計算した。)



## 6. 不可逆反応系の LSV

前節のシミュレーションは電極に一定電圧をかけて電流の時間変化を測定する chronoamperometry の実験に対応していたが、次に同じ反応系で電極にかかる電圧を掃引して電流の変化を測定する、linear sweep voltammetry (以下 LSV と略記する) の実験のシミュレーションを試みよう。

電極反応について最も基本的なモデルは、還元体 Red と酸化体 Ox との間に



のような電極界面での電子授受の可逆反応があり、その反応の速度定数は、電極電位  $E$  が変わると、右向きの反応速度定数  $k_{\rightarrow}$  と左向きの反応速度定数  $k_{\leftarrow}$  は、それぞれ次式によって与えられる。

$$k_{\rightarrow} = k_0 e^{\alpha\zeta} \quad (39)$$

$$k_{\leftarrow} = k_0 e^{-(1-\alpha)\zeta} \quad (40)$$

ここで  $\zeta$  は、標準電極電位を  $E^\circ$  として

$$\zeta = \frac{nF(E - E^\circ)}{RT} \quad (41)$$

で与えられる定数、 $k_0$ 、 $\alpha$  は反応ごとに定まった定数である。通常  $\alpha$  は 0.5 とされる。このような系は電気化学では可逆系と呼ばれるが、酸化体と還元体の両方の濃度分布を考える必要があり、陰解法の取扱いは少し複雑になる。従って、とりあえず可逆系は次節以降の課題とし、本節では (38) 式の右向きの電極反応で還元体が酸化されて生成した酸化体が、溶液内の別の反応によって電気化学的に不活性な別の化学種に不可逆的に変化し、(38) 式の左向きの反応は起こらない場合（電気化学では不可逆系と呼ばれる）についてまず考察しよう。前節で取り扱った系は、実はこの不可逆系に他ならないものであった。

(36) 式の右向きの電極反応により  $k_{\rightarrow} \frac{\Delta t}{\Delta x} C_0 = k_0 \exp(\alpha\zeta) \frac{\Delta t}{\Delta x} C_0$  だけ  $C_0$  が減少するので、前節(34)式に次の(42)式がとって代わる。

$$-\left(\lambda + \kappa_0 \exp(\alpha\zeta) \frac{\Delta T}{\Delta X} + 2\right) C'_0 + \lambda C'_1 = \left(\lambda + \kappa_0 \exp(\alpha\zeta) \frac{\Delta T}{\Delta X} + 2\right) C_0 - \lambda C_1 \quad (42)$$

但し、反応速度定数  $k_0$  は

$$\kappa_0 = \frac{\tau}{\delta} k_0 \quad (43)$$

によって無次元化した。また(19)、(20)式はそのまま成立する。よって、**A** の零でない行列要素の式のうち、(35)式は

$$A_{0,0} = -\left(\lambda + \kappa_0 \exp(\alpha\zeta) \frac{\Delta T}{\Delta X} + 2\right) \quad (44)$$

となり、(23)～(26)、(36)式はそのまま成立する。ベクトル **z** については、(27)式は

$$z_0 = \left( \lambda + \kappa_0 \exp(\alpha \zeta) \frac{\Delta T}{\Delta X} - 2 \right) C_0 - \lambda C_1 \quad (45)$$

となり、(28)、(29)式はそのまま成立する。

LSV では時間とともに電極の電位  $\zeta$  を一定の速さで変化させる。従って(41)式より  $\zeta$  が一定の速さで変化する。ここで時間の無次元化の基準時間  $\tau$  を  $\zeta$  が 1 だけ変わるのにかかる時間とすると、 $\Delta T = \Delta \zeta$  となる。ここで注意すべきことは、前節までとは違い、行列  $A$  が時間  $\Delta T$  のステップごとに変化するということである。従って LU 分解を各時間  $\Delta T$  のステップごとに実行せねばならない。計算時間が 1 秒よりはるかに短い場合には、計算時間が数倍になってもその違いは殆ど感じないが、十秒程度以上の時間がかかる場合には、計算時間の短縮が重要となってくる。そのような視点から改めて行列  $A$  を見ると、時間変化するのは左上の  $A_{00}$  要素だけで、それ以外の要素はすべて時間によらないことがわかる。ところで LU 分解は通常、行列  $A$  の左上端の 1 行 1 列から順に右下端の  $n$  行  $n$  列に向けて順に計算を進め、計算は次に進む右または下の隣接する行あるいは列にしか影響を及ぼさない。よって、これを逆に行列  $A$  の右下端の  $n$  行  $n$  列から左上端の 1 行 1 列に順に計算を進める算法で進め、最後の一つ手前、2 行 2 列までの時間に依存しない部分を、時間ループの外で予め一回だけ計算しておく。各時間ステップではその結果を用いて、時間に依存する左上端の 1 行 1 列の最後の計算をつけ加えて LU 分解を完成させれば計算時間の短縮が図れる。さらに行列  $A$  が三重対角行列であることを利用し、対角項とそれに隣接する項以外の計算をプログラミングの段階で除外すること、また三重対角行列の LU 分解で得られた行列  $L$  と行列  $U$  も対角要素とそれに隣接する要素のみが零でないので、

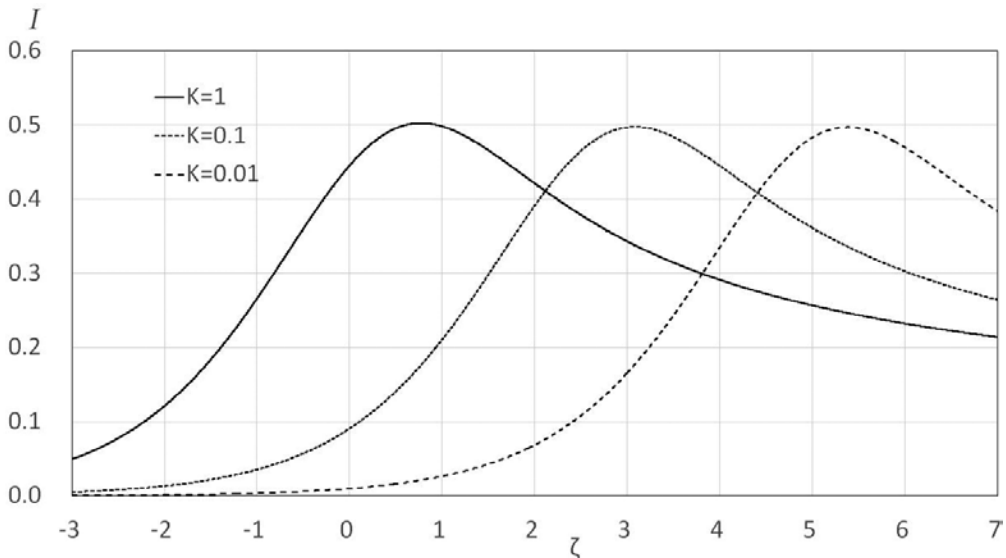


図3 電極での不可逆反応速度の違いによる LSV の変化 (いずれも prog04.f により、 $\Delta T = 0.001$ ,  $\Delta X = 0.01$  として計算した。)

$\mathbf{Ly} = \mathbf{z}$  と  $\mathbf{Uc}' = \mathbf{y}$  を解く過程でも不用の計算を予め除くことができる。このような算法でプログラム prog04.f を作成した。4.節におけると同様、Thomas 算法によるプログラム prog05.f も作成して結果を比較したところ今回も完全に一致した。無次元速度定数  $\kappa$  の 3 つの値に対する結果を図 3 に示す。

## 7. 準可逆系の CV

さていよいよ、前節から懸案の可逆系、即ち(38)式の電極反応が左右いずれの向きにも起こる系を考えよう。電気化学的には電極反応が拡散に比べて十分速い場合とそうでない場合を区別し、前者を可逆系、後者を準可逆系と呼ぶ。本節では準可逆系から考察を進める。また、前節の LSV に代えて、電極電位を正方向に掃引し、予め指定した上限値に達した後、逆方向に掃引するという、cyclic voltammetry (以下 CV と略記する) の実験をシミュレートしてみよう。

前節で言及した通り、酸化体と還元体の二つの化学種を考える必要がある。電極からの座標はこれまでと同様に  $\Delta X$  刻みで  $n_X$  個に分割し、電極界面が  $i = 0$ 、バルクとの境界が  $i = n_X + 1$ 、の番号付けを踏襲し、各点において時刻  $T$  での還元体の濃度を  $C_{R,i}$ 、酸化体の濃度を  $C_{O,i}$ 、時刻  $T + \Delta T$  での還元体の濃度を  $C'_{R,i}$ 、酸化体の濃度を  $C'_{O,i}$ 、とそれぞれ表わすことにする。(38)式の右向きの反応により  $C_{R,0}$  は  $k_0 \exp(\alpha\zeta) \frac{\Delta t}{\Delta x} C_{R,0}$  だけ減り、同じ分だけ  $C_{O,0}$  は増える。同様に左向きの反応により  $C_{O,0}$  は  $k_0 \exp[-(1-\alpha)\zeta] \frac{\Delta t}{\Delta x} C_{O,0}$  だけ減り、同じ分だけ  $C_{R,0}$  は増える。従って界面

での CN の式は還元体と酸化体のそれぞれについて、

$$\begin{aligned} \frac{C'_R(0) - C_R(0)}{\Delta T} &= \frac{1}{2\Delta X} \left[ \frac{C'_R(\Delta X) - C'_R(0)}{\Delta X} + \frac{C_R(\Delta X) - C_R(0)}{\Delta X} \right] \\ &\quad - \frac{\kappa_0 \exp(\alpha\zeta)}{2\Delta X} [C_R(0) + C'_R(0)] + \frac{\kappa_0 \exp[-(1-\alpha)\zeta]}{2\Delta X} [C_O(0) + C'_O(0)] \end{aligned} \quad (46)$$

$$\begin{aligned} \frac{C'_O(0) - C_O(0)}{\Delta T} &= \frac{1}{2\Delta X} \frac{D_O}{D_R} \left[ \frac{C'_O(\Delta X) - C'_O(0)}{\Delta X} + \frac{C_O(\Delta X) - C_O(0)}{\Delta X} \right] \\ &\quad - \frac{\kappa_0 \exp[-(1-\alpha)\zeta]}{2\Delta X} [C_O(0) + C'_O(0)] + \frac{\kappa_0 \exp(\alpha\zeta)}{2\Delta X} [C_R(0) + C'_R(0)] \end{aligned} \quad (47)$$

となる。還元体の拡散係数  $D_R$  と酸化体の拡散係数  $D_O$  が異なる場合、無次元化に際して(10)式で  $D_R$  を用いたとして立式した。それぞれ整理すると

$$\begin{aligned}
 & -\left(\lambda_R + \kappa_0 \exp(\alpha\zeta) \frac{\Delta T}{\Delta X} + 2\right) C'_{R,0} + \lambda_R C'_{R,1} + \kappa_0 \exp[-(1-\alpha)\zeta] \frac{\Delta T}{\Delta X} C'_{O,0} = \\
 & \left(\lambda_R + \kappa_0 \exp(\alpha\zeta) \frac{\Delta T}{\Delta X} - 2\right) C_{R,0} - \lambda_R C_{R,1} - \kappa_0 \exp[-(1-\alpha)\zeta] \frac{\Delta T}{\Delta X} C_{O,0} \quad (48)
 \end{aligned}$$

および

$$\begin{aligned}
 & \kappa_0 \exp(\alpha\zeta) \frac{\Delta T}{\Delta X} C'_{R,0} - \left(\lambda_O + \kappa_0 \exp[-(1-\alpha)\zeta] \frac{\Delta T}{\Delta X} + 2\right) C'_{O,0} + \lambda_O C'_{O,1} = \\
 & -\kappa_0 \exp(\alpha\zeta) \frac{\Delta T}{\Delta X} C_{R,0} + \left(\lambda_O + \kappa_0 \exp[-(1-\alpha)\zeta] \frac{\Delta T}{\Delta X} - 2\right) C_{O,0} - \lambda_O C_{O,1} \quad (49)
 \end{aligned}$$

を得る。無次元化の(10)式で  $D_R$  を用いた場合、 $\lambda_R = \frac{\Delta T}{(\Delta X)^2}$ 、 $\lambda_O = \frac{D_O}{D_R} \lambda_R$  である。

また最初の溶液中に還元体のみが存在するとすると、バルクとの境界  $i = n_X + 1$  では、

$$C_{R,n_X+1} = C'_{R,n_X+1} = 1 \quad (50)$$

$$C_{O,n_X+1} = C'_{O,n_X+1} = 0 \quad (51)$$

となる。また  $i = 1 \cdots n_X$  については還元体、酸化体、それぞれの拡散だけなので、

$$\lambda_R C'_{R,i-1} - 2(\lambda_R + 1) C'_{R,i} + \lambda_R C'_{R,i+1} = -\lambda_R C_{R,i-1} + 2(\lambda_R - 1) C_{R,i} - \lambda_R C_{R,i+1} \quad (52)$$

$$\lambda_O C'_{O,i-1} - 2(\lambda_O + 1) C'_{O,i} + \lambda_O C'_{O,i+1} = -\lambda_O C_{O,i-1} + 2(\lambda_O - 1) C_{O,i} - \lambda_O C_{O,i+1} \quad (53)$$

となる。以上、 $2n_X + 4$  個の未知数  $C'_{R,0}, \dots, C'_{R,n_X+1}, C'_{O,0}, \dots, C'_{O,n_X+1}$  についての  $2n_X + 4$  個の連立方程式となっている。この連立方程式を上記の順に並べたベクトル、即ち  $0 \leq i \leq n_X + 1$  については  $i$  番目が  $C_{R,i}$ 、 $n_X + 2 \leq i \leq 2n_X + 3$  については  $n_X + 2 + i$  番目が  $C_{O,i}$ 、のように番号づけて、それに対する行列  $A$  で表現すると、 $A$  の零でない行列要素とベクトル  $z$  の成分は、

電極界面の還元体について(48)式より、

$$A_{0,0} = -\left(\lambda_R + \kappa_0 \exp(\alpha\zeta) \frac{\Delta T}{\Delta X} + 2\right) \quad (54)$$

$$A_{0,1} = \lambda_R \quad (55)$$

$$A_{0,n_X+2} = \kappa_0 \exp[-(1-\alpha)\zeta] \frac{\Delta T}{\Delta X} \quad (56)$$

$$z_0 = \left(\lambda_R + \kappa_0 \exp(\alpha\zeta) \frac{\Delta T}{\Delta X} - 2\right) C_{R,0} - \lambda_R C_{R,1} - \kappa_0 \exp[-(1-\alpha)\zeta] \frac{\Delta T}{\Delta X} C_{O,0} \quad (57)$$

還元体の  $i = 1 \cdots n_X$  について(52)式より、

$$A_{i,i-1} = \lambda_R \quad (58)$$

$$A_{i,i} = -2(\lambda_R + 1) \quad (59)$$

$$A_{i,i+1} = \lambda_R \quad (60)$$

$$z_i = -\lambda_R C_{R,i-1} + 2(\lambda_R - 1)C_{R,i} - \lambda_R C_{R,i+1} \quad (i = 1 \cdots n_X) \quad (61)$$

バルクとの境の還元体について(50)式より、

$$A_{n_X+1,n_X+1} = 1 \quad (62)$$

$$z_{n_X+1} = C_{R,n_X+1} = 1 \quad (63)$$

電極界面の酸化体について(49)式より、

$$A_{n_X+2,0} = \kappa_0 \exp(\alpha\zeta) \frac{\Delta T}{\Delta X} \quad (64)$$

$$A_{n_X+2,n_X+2} = -\left( \lambda_O + \kappa_0 \exp[-(1-\alpha)\zeta] \frac{\Delta T}{\Delta X} + 2 \right) \quad (65)$$

$$A_{n_X+2,n_X+3} = \lambda_O \quad (66)$$

$$z_{n_X+2} = -\kappa_0 \exp(\alpha\zeta) \frac{\Delta T}{\Delta X} C_{R,0} + \left( \lambda_O + \kappa_0 \exp[-(1-\alpha)\zeta] \frac{\Delta T}{\Delta X} - 2 \right) C_{O,0} - \lambda_O C_{O,1} \quad (67)$$

酸化体の  $i = 1 \cdots n_X$  について (53) 式より、

$$A_{n_X+2+i,n_X+1+i} = \lambda_O \quad (68)$$

$$A_{n_X+2+i,n_X+2+i} = -2(\lambda_O + 1) \quad (69)$$

$$A_{n_X+2+i,n_X+3+i} = \lambda_O \quad (70)$$

$$z_{n_X+2+i} = -\lambda C_{n_X+1+i} + 2(\lambda - 1)C_{n_X+2+i} - \lambda C_{n_X+3+i} \quad (i = 1 \cdots n_X) \quad (71)$$

バルクとの境の酸化体について (51) 式より、

$$A_{2n_X+3,2n_X+3} = 1 \quad (72)$$

$$z_{2n_X+3} = C_{O,n_X+1} = 0 \quad (73)$$

となる。

行列  $\mathbf{A}$  を見ると、三重対角要素以外で零でない項が  $i = 0$  と  $i = n_X + 2$  の間にあらわれている ((56)、(64) 式参照)。またこれらの項は電極電位、従って  $\zeta$  に依存して変化する。他の  $\zeta$  に依存する項も全て  $i = 0$  または  $i = n_X + 2$  の行または列に関係している。また、還元体の  $0 \leq i \leq n_X + 1$  のブロックと酸化体の  $n_X + 2 \leq i \leq 2n_X + 3$  のブロックは上記非対角要素以外では全て零で互いに切り離されているため、時間ステップのループの外で予め一回計算しておけば良い部分が決まる。即ち、LU 分解の計算を右下の酸化体のブロックの右下の  $i = 2n_X + 3$  から左上に向かってブロック 2 番目の  $i = n_X + 3$  まで順次行ない、 $i = n_X + 2$  要素を飛ばして左上の還元体のブロックに進み、ブロック右下の  $i = n_X + 1$  から左上に向かってブロック 2 番目の  $i = 1$  まで順次行なう、というところまでは、予めループ外で計算できる。その結果をもとに、ループ内では、 $i = 0$  と  $i = n_X + 2$  の関係する部分の LU 分解の計算を完成させれば良い。

正味の電極電流は、 $\kappa_0 \exp(\alpha\zeta) \frac{\Delta T}{\Delta X} C_{R,0} - \kappa_0 \exp[-(1-\alpha)\zeta] \frac{\Delta T}{\Delta X} C_{O,0}$  (酸化電流の向きを正にとった) に比例し、無次元電流  $I$  は

$$I = \kappa_0 \exp(\alpha\zeta) C_{R,0} - \kappa_0 \exp[-(1-\alpha)\zeta] C_{O,0} \quad (74)$$

で与えられる。以上によりプログラム prog06.f を作成した。無次元準可逆電極反応速度定数  $\kappa_0$  の 3 つの値について、 $\zeta$  に対する無次元電流の変化を求め、図 4 に比較した。準可逆反応速度が大きくなるにつれて次節で求める可逆系の CV に漸近していく様子が見てとれる。

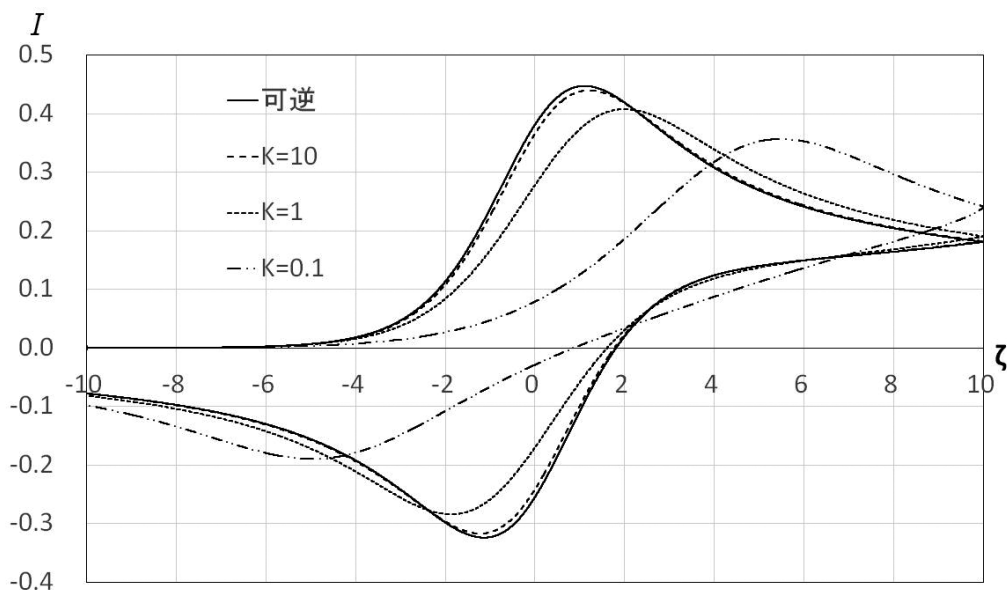


図 4 準可逆電極反応速度の違いによる CV の変化と可逆系の CV (準可逆系は prog06.f により、可逆系は次節の prog07.f により、いずれも  $\Delta T = 0.001$ 、 $\Delta X = 0.01$  として計算した。)

## 8. 可逆系 CV

可逆系は、前節の準可逆系で  $\kappa_0 \rightarrow \infty$  の極限にあたるが、拡散より速く (38) 式の反応が平衡に達している状態でもある。平衡が成立している時には右向きと左向きの反応が釣り合っていることから、

$$\exp(\alpha\zeta) C'_{R,0} = \exp[-(1-\alpha)\zeta] C'_{O,0} \quad (75)$$

が成立している。これはネルンストの関係式  $C'_{O,0} = e^{\zeta} C'_{R,0}$  と同じである。この関係が可逆系の係数行列  $\mathbf{A}$  において還元体ブロックと酸化体ブロックを結ぶ一つの関係式である。もう一つの関係式は、電極界面における還元体あるいは酸化体の収支を考え

て導き出せる。 $i = 1$  から電極界面  $i = 0$  への還元体の拡散による流入  $\frac{\lambda_R}{2}(C'_{R,1} - C'_{R,0} + C_{R,1} - C_{R,0})$  から電極界面の還元体の濃度の増加  $C'_{R,0} - C_{R,0}$  を差し引いたものが還元体の酸化反応による減少分に相当し、同様に電極界面  $i = 0$  から  $i = 1$  への酸化体の拡散による流出  $-\frac{\lambda_O}{2}(C'_{O,1} - C'_{O,0} + C_{O,1} - C_{O,0})$  と電極界面の酸化体の濃度の増加  $C'_{O,0} - C_{O,0}$  を加えたものが酸化体の酸化反応による増加分に相当する。両者を等しいと置いて整理すると、

$$\begin{aligned} & (\lambda_R + 2)C'_{R,0} - \lambda_R C'_{R,1} + (\lambda_O + 2)C'_{O,0} - \lambda_O C'_{O,1} \\ & = -(\lambda_R - 2)C_{R,0} + \lambda_R C_{R,1} - (\lambda_O - 2)C_{O,0} + \lambda_O C_{O,1} \quad (76) \end{aligned}$$

を得る。これが還元体ブロックと酸化体ブロックを結ぶもう一つの関係式である。

以上より行列  $A$  の零でない行列要素とベクトル  $z$  の成分は、前節の(54)～(57)に代えて、

$$A_{0,0} = \exp(\alpha\zeta) \quad (77)$$

$$A_{0,n_X+2} = -\exp[-(1-\alpha)\zeta] \quad (78)$$

$$z_0 = 0 \quad (79)$$

および(64)～(67)に代えて、

$$A_{n_X+2,0} = \lambda_R + 2 \quad (80)$$

$$A_{n_X+2,1} = -\lambda_R \quad (81)$$

$$A_{n_X+2,n_X+2} = \lambda_O + 2 \quad (82)$$

$$A_{n_X+2,n_X+3} = -\lambda_O \quad (83)$$

$$z_{n_X+2} = -(\lambda_R - 2)C_{R,0} + \lambda_R C_{R,1} - (\lambda_O - 2)C_{O,0} + \lambda_O C_{O,1} \quad (84)$$

が成立する。他の行に関しては、全て前節の準可逆系と同じである。

準可逆系では、 $i = 0$  と  $i = n_X + 2$  の間に三重対角から外れる行列要素があったが、可逆系では、これにさらに  $i = 1$  も関係してくる。従って、LU 分解の計算は右下の酸化体のブロックについては前節の準可逆系と同じで良いが、左上の還元体のブロックに進み、ブロック右下の  $i = n_X + 1$  から左上に向っての処理はブロック 3 番目の  $i = 2$  で止め、ループ内で、 $i = 0$ 、 $i = 1$ 、 $i = n_X + 2$  の 3 行 3 列について処理する必要がある。

正味の電極電流は、前節の準可逆系とは異なり、電極反応速度を含んだ式はないが、還元体の電極界面 ( $i = 0$ ) での物質収支から求めることができる。隣接する  $i = 1$  からの還元体の流入分は  $\lambda_R(C_{R,1} - C_{R,0})$  に相当し、このうち  $i = 0$  の濃度が  $C_{R,0} - C'_{R,0}$  分減少しているので、無次元電流は両者の和を  $\frac{\Delta T}{\Delta X} = \sqrt{\lambda \Delta T}$  で除した次式で与えられる。

$$I = \frac{\lambda_R(C_{R,1} - C_{R,0}) + C_{R,0} - C'_{R,0}}{\sqrt{\lambda_R \Delta T}} \quad (85)$$

以上の考察をもとにプログラム prog07.f を作成した。前節図 4 の可逆の CV はこのプログラムによって計算したものである。

## 9. 結び

昨年度の本紀要で、自ら手を動かしてシミュレーションを進め電気化学の基礎を学ぶ道筋を示したが、さらに実際の実験データの分析や検討に実用可能とするために陰解法を学ぶ必要を感じながら、なかなか最初のとっかかりがつかめなかった。しかし昨年同様に、自ら地道にシミュレーションプログラムを作って学びを進めることができた。その過程の報告が、昨年度に引き続き後進の自学自習の一助となれば幸いである。

## 引用文献および注記

- 1) 中川邦明、常葉大学教育学部紀要 41, 373-391(2021).
- 2) A. J. Bard and L. R. Faulkner, "*Electrochemical Methods—Fundamentals and Applications, 2nd Ed.*", Wiley NewYork(2001).
- 3) D. Britz and J. Strutwolf, "*Digital Simulation in Electrochemistry, 4th Ed.*" Springer Switzzland(2016)、本文中では BS と略記した。
- 4) <https://extras.springer.com/2016/> のページ内の該当 ISBN 番号のリンクからダウンロードできる。
- 5) 伊理正夫、藤野和建、「数値計算の常識」共立出版(1985)、第 5 章。
- 6) 例えば、下記 URL のサイトなど。  
<https://ocw.kyoto-u.ac.jp/course/10/>  
<https://ocw.nagoya-u.jp/files/58/05.pdf>  
<http://www.cenav.org/raspi4/>  
<http://www.abc-lib.org/MyHTML/Lectures/UTokyo/OpenLecture/SP20151215.pdf>
- 7) BS(上掲文献3) の p.148.
- 8) BS(上掲文献3) の p.156.
- 9) 本研究で作成した FORTRAN プログラムのソースファイルは、著者の research map (<https://researchmap.jp/read0173563/>) 上の「資料公開」からダウンロードできる。
- 10) BS(上掲文献3) の p.149.