

### 3E11

## 酸化還元反応に対する ab initio 自由エネルギー計算手法の開発

(物質・材料研究機構\*, Cambridge大\*\*)

○ 館山佳尚\*, Jochen Blumberger\*\*, 大野隆央\*, Michiel Sprik\*\*

[序] 酸化還元反応 (電子移動を伴う化学反応:  $A + B^{m+} + n e^- \leftrightarrow AB^{m-n}$  など) はエネルギー・環境問題に関わる多くの現象—例えば燃料電池、光触媒、光合成など—において重要な役割を果たしている。従ってこのような実在現象を定量的に解析しさらに有用な反応設計を行っていくためには、酸化還元反応のエンダジエティクスおよびカイネティクスを定量的に評価可能でしかも非経験的な理論計算手法が必要となる。しかし残念ながらそのような手法は最近までなかった。そこで我々は酸化還元反応の自由エネルギーを計算可能な ab initio MD 手法の開発と実証を行った。

[理論・計算手法] 酸化還元反応の基本物理量は基本的に自由エネルギーで表される。レドックスポテンシャル  $\varepsilon$  は  $\varepsilon = -nF\Delta A$  の関係を持つ ( $n$  は移動電子数、 $F$  はファラデー定数、 $\Delta A$  は酸化還元反応自由エネルギー)。電子移動定数  $k$  は活性化自由エネルギー  $\Delta A^\ddagger$  を用いて、 $k = C \exp(-\Delta A^\ddagger/k_B T)$  と表される。従って異なる電荷状態を持つ反応系と生成系の間の自由エネルギー計算が必要となり、その際電荷変化に伴うターゲット (solute) と環境 (solvent) の熱揺らぎや再配置プロセスを考慮しなければならない。さらに多くの酸化還元反応では電子移動に伴って化学結合の開裂や形成が起こる。そのような結合変化に対する自由エネルギーも考慮しなければならない。化学結合変化の記述には電子状態計算の利用は必須である。つまりこの問題は量子力学と統計力学の両者とも必要不可欠なものとなっている。

まず電子移動部分の自由エネルギー変化については Marcus 電子移動理論のエネルギーギャップによる定式化をベースに構成する [1,2,3]。これは反応座標として垂直イオン化エネルギー  $\Delta E\{\mathbf{R}\} = E_{Ox}\{\mathbf{R}\} - E_{Red}\{\mathbf{R}\}$  を用いるというもので、多次元空間 ( $\{\mathbf{R}\}$ ) をエネルギーの次元を持つパラメーター ( $\Delta E$ ) に落とすという意味では、最近提案された溶媒和自由エネルギーのエネルギー表示法 [4] らと同じカテゴリーといえる。最終的に Marcus の線形応答レジームの範囲 [5] で酸化反応  $Red \rightarrow Ox + e^-$  の  $\Delta A$ 、 $\Delta A^\ddagger$  および再配置自由エネルギー  $\lambda$  は

$$\Delta A = \frac{1}{2}(\langle \Delta E \rangle_{Red} + \langle \Delta E \rangle_{Ox}), \quad \lambda = \frac{1}{2}(\langle \Delta E \rangle_{Red} - \langle \Delta E \rangle_{Ox}), \quad \Delta A^\ddagger = \frac{(\Delta A + \lambda)^2}{4\lambda}$$

と表せる。我々は熱力学摂動法や熱力学積分法からも同様の式を導出できることを示した [3,6]。

この定式は我々の電子状態計算で用いている DFT ともコンパチブルとなっている。つまり  $n-1$  電子系 (Ox 系) と  $n$  電子系 (Red 系) の Kohn-Sham '全' エネルギーのみを用いた表式となっているため、系の電子数が非整数の場合に対する DFT の記述可能性の問題 [7] をうまく回避している。また原理的には物理的意味がない Kohn-Sham '軌道' エネルギーを用いた議論も回避しているので HOMO-LUMO ギャップの過小評価などの影響も受けない。

化学結合変化に対する ab initio 自由エネルギー計算手法はすでに幾つか提案されているが [8,9,10]、そのなかで我々は Blue-moon ensemble の拘束 MD 法を採用した。この手法は通常の統計力学をベースに自由エネルギー (または mean force) の表式を導出しているため、自由エ

エネルギーの定量的計算が比較的容易である。一方複雑な化学反応に対する拘束パラメーターの選択が難しいというデメリットもある。これに対して我々は反応を律速する全ての素過程に関する反応座標の '線形結合' を用いることを提案しその実証を行った [11]。

さらにこれら 2 種類の自由エネルギー計算手法を組み合わせることにより、電子移動にカップルした化学結合変化の自由エネルギープロファイルや反応経路の記述が可能な新しい自由エネルギー計算手法を提案した [11]。これは mechanical 拘束パラメータ  $\xi$  と電子移動用のカップリングパラメーター  $\theta$  を用いて熱力学的積分法を再定式化したものであり、一般的な表式となっている。

$$A(\xi_b, \theta_b) - A(\xi_a, \theta_a) = \int_{\xi_a}^{\xi_b} d\xi' \frac{\langle Z^{-1/2} [-\eta + k_B T G] \rangle_{\xi', \theta_a}}{\langle Z^{-1/2} \rangle_{\xi', \theta_a}} + \int_{\theta_a}^{\theta_b} d\theta' \frac{\langle Z^{-1/2} \Delta E(\mathbf{R}^N) \rangle_{\xi_b, \theta'}}{\langle Z^{-1/2} \rangle_{\xi_b, \theta'}}$$

うまく  $\xi$  を選択し、さらに Marcus レジームを仮定すると次のような簡単な表式になる。

$$A(\xi_b, 1) - A(\xi_a, 0) = - \int_{\xi_a}^{\xi_b} d\xi' \langle \eta \rangle_{\xi', R} + \frac{1}{2} \left( \langle \Delta E(\mathbf{R}^N) \rangle_{\xi_b, R} + \langle \Delta E(\mathbf{R}^N) \rangle_{\xi_b, O} \right)$$

[結果] 開発した手法の実証計算として水溶液中の遷移金属酸化物イオンにおける水分解反応のモデル系  $\text{RuO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow [\text{RuO}_3(\text{OH})_2]^{2-}$  の自由エネルギープロファイルや反応経路等を求め、実験と比較した。例として Fig.1 に自由エネルギープロファイルを示す。その結果我々が開発した新手法は十分な精度を持つことが実証された。

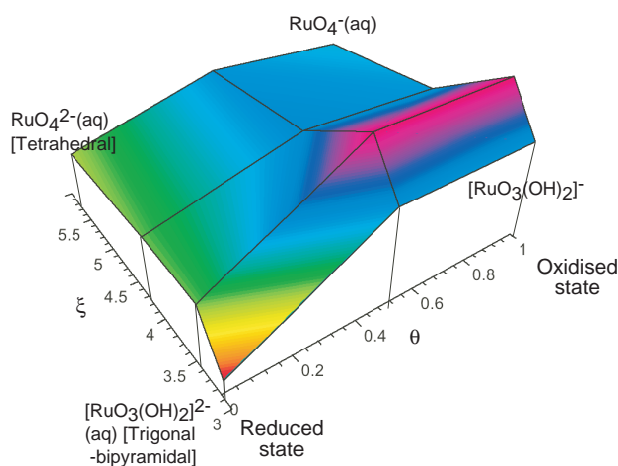


Fig. 1: Helmholtz free energy profile of the redox reaction,  $\text{RuO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow [\text{RuO}_3(\text{OH})_2]^{2-}$ . The symbols,  $\xi$  and  $\theta$ , denote the reaction coordinates w.r.t. the water dissociation and the electron transfer, respectively. The overall reaction free energy is calculated to be -0.65 eV, in good agreement with the experimental value (-0.59 eV). Owing to the lower activation free energy, the reaction pathway via  $\text{RuO}_4^{2-}$  is more favourable than that through  $[\text{RuO}_3(\text{OH})_2]^-$ .

- [1] A. Warshel, JPC86, 2218 (1982). [2] M. Tachiya, JPC93, 7050 (1989). [3] Y. Tateyama, J. Blumberger, M. Sprik, I. Tavernelli, JCP122, 234505 (2005). [4] N. Matubayasi, M. Nakahara, JCP113, 6070 (2000). [5] R. A. Marcus, JCP24, 966 (1956). [6] J. Blumberger, I. Tavernelli, M. L. Klein, and M. Sprik, JCP124, 064507 (2006). [7] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J. L. Balduz, Jr., PRL49,1691 (1982). [8] E. A. Carter, G. Ciccotti, J. T. Hynes, R. Kapral. CPL156, 472 (1989). [9] M. Sprik, G. Ciccotti, JCP109, 7737 (1998). [10] A. Laio, M. Parrinello, PNAS99, 12562 (2002). [11] Y. Tateyama, J. Blumberger, T. Ohno, M. Sprik, JCP124, 204506 (2007).

The calculations were done on the supercomputers (Hitachi SR11K) at NIMS and ISSP, The University of Tokyo.