

第一原理分子動力学法によるレドックス活性種の酸化還元電位評価

(阪大院・基礎工¹, 阪大院・工²)○兼田 有希央¹, 横田 泰之¹, 森川 良忠², 福井 賢一¹

【序】物質の酸化還元電位を知ることは基礎研究のみならず、電池などの応用研究においても重要なことである。溶液中のイオンの酸化還元電位は、溶媒の配位数や電荷状態の変化による再配向に強く影響を受けることが知られており、Marcus によってその影響が理論的に導かれている⁽¹⁾。近年、密度汎関数法と計算機の発達により、酸化還元反応の分子スケールでの描写が可能になってきている。本研究では、第一原理分子動力学計算と Marcus 理論とを用いて、水溶液中で 0 価 ↔ +1 価で酸化還元されるフェロセン(Fc)の特性を検討した。

【理論と計算方法】一電子酸化の半反応は



と書ける。式(1)の R と O はそれぞれユニットセル全体が還元系か酸化系かを表わしている。ここで垂直エネルギー(原子座標を固定して Redox 活性種の電荷のみを変えた時の全エネルギー変化)

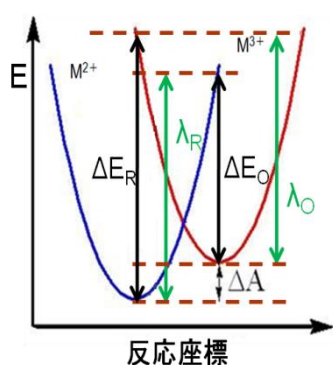


Fig 1. 理論断熱曲線

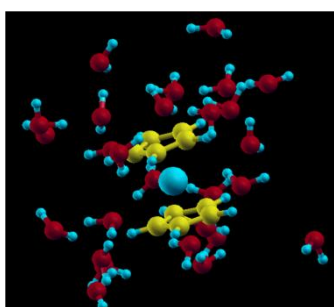


Fig 2. 水溶液中の Fc

を次のように定義する。N 原子系の原子座標を R^N とすると、

$$\Delta E(R^N) = E_O(R^N) - E_R(R^N) \quad (2)$$

と書ける。式(2)の E_O と E_R はそれぞれ酸化系と還元系における電子基底状態の全エネルギーである。Marcus 理論を用いると次の関係式が得られる。

$$\Delta A = (\langle \Delta E_R \rangle + \langle \Delta E_O \rangle) / 2 \quad (3)$$

$$\lambda = (\langle \Delta E_R \rangle - \langle \Delta E_O \rangle) / 2 \quad (4)$$

ここで $\langle \Theta \rangle$ は物理量 Θ のアンサンブル平均を表わし、 ΔA は式(1)の自由エネルギー差、 λ は再配向エネルギーである。

計算は密度汎関数法に基づく Simulation Tool for Atom TEchnology (STATE)を用いた。交換相関エネルギーには一般化勾配近似(GGA)により近似している。また原子核付近の内殻部分のポテンシャルはウルトラソフト擬ポテンシャルで表現し、価電子波動関数は平面波基底を用いて展開される。ユニットセルは、水分子 27 個に対して Fc 分子 1 個(type A)、または水分子 59 個に対して Fc 分子 1 個(type B)を配置した二種類を用いた。それぞれ系が 0 価または +1 価の状態ですり分子動力学計算を行い(300 K)、得られた原子座標のもと電荷のみ +1 価または 0 価

に変えて電子状態計算を行い、式(2)から垂直エネルギーを求めた。type A の計算はそれぞれの系で 4000 fs 以上、type B では 2000 fs 以上の計算を行った。Fig 2.は動力学計算中のスナップショットである。

【結果と考察】Fig.3 に type A の分子動力学計算における、Fc 分子の中心の Fe 原子と水分子の O 原子間の動径分布関数(RDF)と挿入図にその積分値を示した。Fc の酸化により Fe-O 距離はほとん

ど変わらず、水和構造にも大きな変化が無いことが分かる。水の配位数が大きく変化する $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ の酸化還元反応では、Marcus 理論の前提となる線形応答性(イオンの電荷変化に対して溶媒が線形的に応答する)を示さないことが分かっているが、Fc では特異な水和構造をとらないため Marcus 理論による解析が可能であると見込まれる。

次に、本研究で扱った反応



の垂直エネルギー計算の結果を Fig 4 に示した。シミュレーションから得られた平均値(ΔE)と式(3)、(4)から求めた ΔA 、 λ を Table 1 にまとめた。type A と B でそれぞれの値に違いがあるのは、ユニットセル間の相互作用による誤差(セルサイズが限られているため、セル間での Fc^+ の静電反発力などの余分なエネルギーを含んでいる。) ^(3,4) であり、文献 4 を参考にその誤差の補正を行った値を実験値と共に Table 2 にまとめた。ここで自由エネルギー変化については参照電極を絶対電極電位とするために 4 eV を加えている。これより ΔA の計算結果と実験値の差はある程度の精度で計算できていることがわかった。 λ については良い一致が見れる。

Table 1. $\Delta A, \lambda$ の計算値

	ΔA (eV)	λ (eV)
type A	-0.028	0.333
type B	0.212	0.472

Table 2. 理論と実験の比較

	Theory	Experiment
ΔA (eV)	4.45	4.84 ⁽⁵⁾
λ (eV)	1.00	0.85 ⁽⁶⁾

また、 ΔE の分布を調べて断熱曲線を引くことで、酸化系と還元系が似た曲率を持つことを確認した(Fig. 5)。これは(5)式が線形反応性を有しており、Marcus 理論の適用が妥当であることを示している。

現在我々は、Au 電極上のフェロセン末端自己組織化単分子膜に本手法を適用した計算を行っている。溶媒組成、チオールの炭素数等を変化させることで、酸化還元電位と局所構造の関係を実験結果と比較しながら明らかにして行く予定である。本研究は、最先端・次世代研究開発支援プログラムの助成を受けたものである。

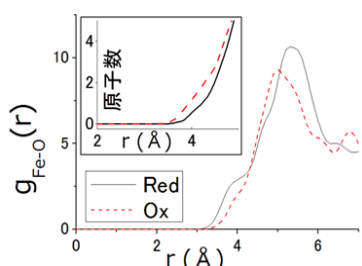


Fig 3. Fe に対する O の RDF と RDF の積分値

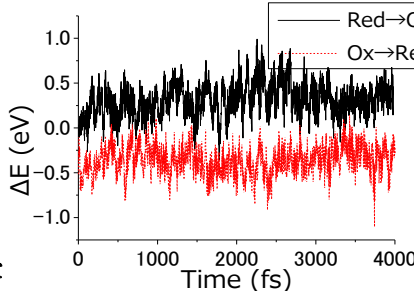


Fig 4. ΔE の計算結果

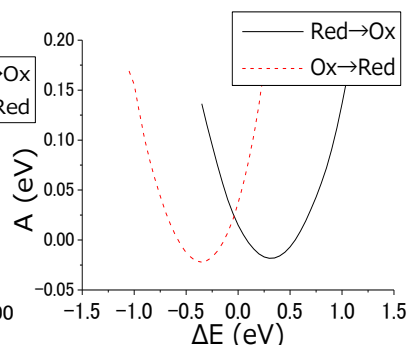


Fig 5. 断熱曲線の曲率

【参考文献】

1. R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24**, 966 (1956).
2. Y. Tateyama, J. Blumberger, M. Sprik, I. Tavernelli, *J. Chem. Phys.* **122**, 234505 (2005).
3. J. Moens, R. Seidal, P. Geerlings, M. Faubel, B. Winter, J. Blumberger *J. Phys. Chem. B* **114**, 9173 (2010).
4. R. Ayala and M. Sprik, *J. Phys. Chem. B* **112**, 257 (2008).
5. J. W. Diggle and A. J. Parker, *Electrochim. Acta* **18**, 975 (1973).
6. C. E. D. Chidsey, *Science* **251**, 919 (1990).