

第一原理分子動力学計算による フェロセン自己組織化単分子膜の酸化還元電位の評価

(阪大院・基礎工¹, 阪大院・工²)

○秋山 純人¹, 兼田 有希央¹, 横田 泰之¹, 稲垣 耕司²,
森川 良忠², 福井 賢一¹

First-Principles Molecular Dynamics Study on Redox Potential Evaluation of Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayer

(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.¹,

Graduate School of Engineering, Osaka Univ.²)

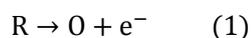
○Sumito Akiyama¹, Yukio Kaneda¹, Yasuyuki Yokota¹, Koji Inagaki²,
Yoshitada Morikawa², Ken-ichi Fukui¹

【序】 特定の局所環境におかれた物質の酸化還元電位を求めることは、基礎研究のみならず、蓄電デバイスの性能向上においても重要である。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]。

0 価 \leftrightarrow +1 価の酸化還元反応を起こすフェロセン(Fc)の誘導体を他のチオールの自己組織化単分子膜(SAM)中に分散して吸着させた電極を用いると、周囲を取り囲む分子鎖の長さや官能基の種類に応じて酸化還元電位が変化することが知られており^[2]、本研究では第一原理分子動力学計算と Marcus 理論を用いて、この依存関係について理論的に評価することを目的とした。

【計算方法と理論】 計算モデルとして、Fc で終端したブタン(Fc-SAM)の周りにそれぞれ直鎖ブタン(Fc_C4)、直鎖ヘプタン(Fc_C7)、先端にヒドロキシル基を有するブタノール(Fc_OH)を配した3種類の SAM に対応するユニットセルに対し、順に 50, 46, 50 個の水分子を加えた系を準備した(Fig. 1)。全ての分子動力学(MD)計算は周期境界条件の下、平面波基底関数、擬ポテンシャル法に基づいた DFT 計算コード STATE-Senri を用いて行い(温度 300 K)、交換相関エネルギーには一般化勾配近似(GGA)を用いた。

ユニットセル全体が還元系(R)から酸化系(O)に変化する一電子酸化の半反応を



と表す。ここで N 原子系の原子座標を \mathbf{R}^N として、垂直エネルギーを以下のように定義する。

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

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(Fig. 2)^[3]。

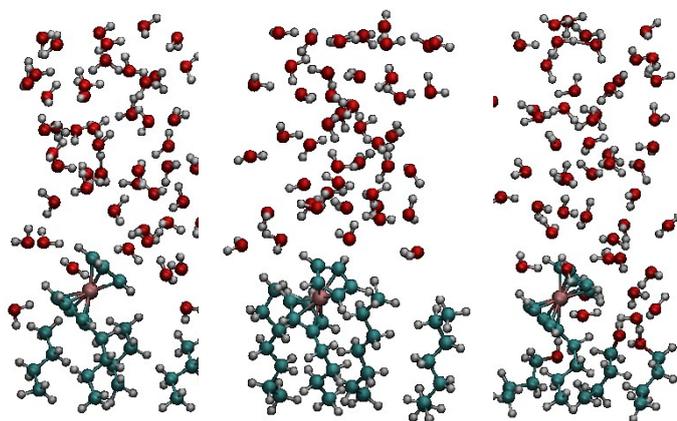


Fig. 1. 各系の構造の MD 中のスナップショット (左から Fc_C4, Fc_C7, Fc_OH)。白は水素、赤は酸素、緑は炭素、紫は鉄原子を表している。

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

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

ここで $\langle \theta \rangle$ は物理量 θ のアンサンブル平均、 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。

具体的には、MDから得られた原子座標のもと電荷のみ変化させて電子状態計算を行い、垂直エネルギー、 ΔA 、 λ を求めた。

【結果と考察】 各系で2 ps以上のMDを行い、水の動径分布関数や表面垂直方向の原子密度解析からMDが適切な条件下で行われているかを検討した。

Fcがアルキル鎖に囲まれたFc_C₇において酸化系と還元系における中心鉄原子-水分子間距離の変化が最も小さく、Fcが水に囲まれたその他の2つの系でより大きな変化が見られた(Table 1)。対応するように、Fc周りで誘電率の低い構造をもつFc_C₇の再配向エネルギー λ が最も小さな値となっており(Table 2)、再配向による安定化が起こりにくいことを表している。一方、 ΔA の値はアルキル鎖が長くより疎水的なFc_C₇がFc_C₄よりも小さくなり、実験事実と異なる結果となった。Fc_C₇では再配向による安定化が起こりにくいこととFc周りで水が少ないために垂直エネルギーが小さくなり、式(3)より ΔA も小さくなる傾向が見られた。一方、より疎水的な環境ではFcの酸化還元電位が対アニオンによって大きく影響を受けることが報告されており^[4]、よって今回の系では本来の電気化学測定における最安定状態を再現できていない可能性が考えられる。

さらに一連の計算では全系の温度は300 Kに設定しているものの、水分子とSAM部分を構成する二つの原子群にわけて各系で温度分布の時間変化を見てみると、Fc_C₄とFc_OHで水部分の温度が高く、逆にSAM部分の温度が低くなっていることがわかった。これによって、Marcus理論の前提となる基底状態付近の適切な座標位置でのエネルギーとは異なる可能性があり、それが実験との相違となったとも考えられる。Fc_C₄の系で水、SAM部分それぞれを設定温度でアニールするとFc-SAMの傾き角の変化が見られた。現在これで得られた構造を初期構造として再び自由エネルギー計算を行っており、Table 2の値と比較して考察する予定である。

Table 1. Fe原子とO原子及びH原子の最近接距離(Å)

	Red state		Ox state	
	R(Fe-O)	R(Fe-H)	R(Fe-O)	R(Fe-H)
Fc_C ₄	4.78	4.18	4.49	4.34
Fc_C ₇	4.99	4.50	4.94	4.75
Fc_OH	4.42	3.80	4.27	4.13

Table 2. 自由エネルギー差(ΔA)と再配向エネルギー(λ)(eV)

	Fc_C ₄	Fc_C ₇	Fc_OH
ΔA	1.86	1.74	1.54
ΔA vs. FcC ₄	-	-0.13	-0.32
ΔA vs. FcC ₄ Exp ^[2]	-	0.25	-0.13
λ	0.72	0.64	0.74

【参考文献】

- [1]. R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24**, 966 (1956).
- [2]. S. E. Creager, G. K. Rowe, *J. Electroanal. Chem.* **291**, 420 (1997).
- [3]. Y. Tateyama, J. Blumberger, M. Sprik and I. Tavernell, *J. Chem. Phys.* **122**, 234505 (2005).
- [4]. G. K. Rowe, S.E. Creager, *J. Phys. Chem.* **98**, 5500 (1994).

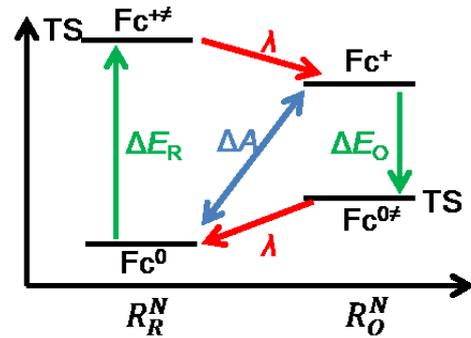


Fig. 2. Franck-Condon 原理に基づく酸化還元半反応のエネルギーダイアグラム