

## Grand-canonical DFT-MD 法及び DFT-MD + Marcus energy gap 法による水溶液中の酸化還元反応の解析

(物材機構\*, ケンブリッジ大学\*\*) ○ 館山佳尚\*, Michiel Sprik\*\*, 大野隆央\*

[序] 溶液中の酸化還元反応は光触媒・光合成など最近注目を集めている諸現象の重要な素過程の一つである。しかしその微視的過程や諸物理量を精度良くシミュレートできる手法は全くなかったと言ってよいだろう。というのも電解質イオン、その溶媒和（水和）効果、電子移動過程と環境（溶媒分子）の応答、更に場合によっては電極界面状態なども同等の精度で評価する必要があるからである。そのような問題に対して、数年前に grand-canonical スキームを用いた密度汎関数理論 (DFT) ベースの第一原理 MD 手法が開発された [1]。この手法は全系を DFT で取り扱うため、溶質イオンと溶媒分子を電子状態まで含めて同等に評価することが可能であり、実際標準酸化還元電位を精度よく計算できることが示された [2,3]。それに加えて最近、電子移動理論に出てくる energy gap law と通常的第一原理 MD を結合することにより、標準酸化還元電位はもちろん再配置エネルギーなども見積り可能であることが示された [3]。本講演ではこれら 2 つの新しいアプローチの手法論を紹介し、その精度について議論する。

[計算手法] grand-canonical DFT-MD [1] は全系に対して次の大分配関数  $\Xi$  を考える。

$$\Xi(T, \mu) = A \int \exp\left[-\Omega_e^0(T, \mu; \{\mathbf{R}_I\})/k_B T\right] \prod_I d\mathbf{R}_I$$

$$\Omega_e^0(T, \mu; \{\mathbf{R}_I\}) = -k_B T \ln \left[ \sum_{N,j} \exp\left\{-\left(E_j^N(\{\mathbf{R}_I\}) - \mu N\right)/k_B T\right\}\right]$$

ここで  $\Omega_e^0$  は電子系のグランドポテンシャル、 $N$  は電子数、 $j$  は電子系固有エネルギー index、 $\mu$  は電子の化学ポテンシャルを表す。 $\bar{N} \equiv k_B T \left[ \partial \ln \Xi / \partial \mu \right]_T$  を用いて酸化還元状態指標  $x = n - \bar{N}$  ( $n$  は還元状態の電子数) を定義すると ( $x = 0$  for 還元状態、 $x = 1$  for 酸化状態)、電子の化学ポテンシャル  $\mu$  は  $\mu = -\Delta A - k_B T \ln[x/(1-x)]$  と表され、特に  $x = 1/2$  の時、

$$\mu_{1/2} = -\Delta A = -F\epsilon^\ominus$$

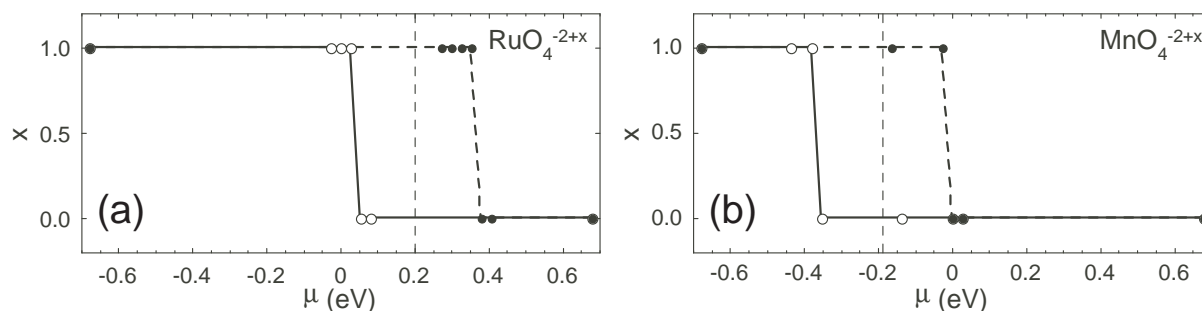
$\mu_{1/2}$  は反応自由エネルギー  $\Delta A$  または標準酸化還元電位  $\epsilon^\ominus$  と等価になる。

一方電子移動理論の energy gap law を用いると酸化還元反応の  $\Delta A$  は

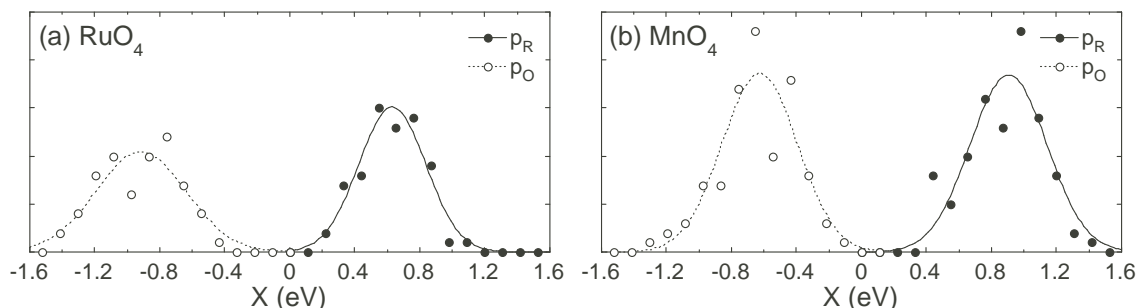
$$\Delta A = \frac{1}{2}(\Delta E_R + \Delta E_O), \quad \Delta E_M = \langle \Delta E(\{\mathbf{R}_I\}) \rangle_M, \quad (M = R, O)$$

と表される [3]。ここで  $\Delta E_M$  は各配置における垂直イオン化エネルギー  $\Delta E(\{\mathbf{R}_I\})$  を状態  $M$  ( $M=R$  for 還元状態、 $M=O$  for 酸化状態) に対して平均を取ったものを表し、DFT-MD にて見積もられる。

[結果と考察] 最初の図は化学ポテンシャル  $\mu$  に対する酸化還元半反応  $\text{MO}_4^- (\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{MO}_4^{2-} (\text{aq})$  ( $M=\text{Ru}, \text{Mn}$ ) の酸化還元指標  $x$  の依存性で grand-canonical DFT-MD で得られたものである。白丸が  $\mu$  を下げていった時の、黒丸が  $\mu$  を増加させたときの  $\mu$ - $x$  曲線を表す。これらをまとめて数値滴定曲線 (numerical titration curve) と呼ぶ。活性化障壁の存在などにより、数値滴定曲線には hysteresis が見られる。この hysteresis の中心で  $x = 1/2$  が実現していると考え、その値を  $\mu_{1/2}$  として採用する。



次の図は DFT-MD によって求められた  $\text{MO}_4^{2-}$  (還元状態)、 $\text{MO}_4^-$  (酸化状態) ( $M=\text{Ru}, \text{Mn}$ ) の垂直イオン化エネルギーの分布である。還元状態分布 ( $p_R$ ) と酸化状態分布 ( $p_O$ ) の平均から反応自由エネルギー  $\Delta A$  が求められる。



以上の結果をもとに、水溶液中の酸化還元反応  $\text{RuO}_4^{2-} + \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{RuO}_4^- + \text{MnO}_4^{2-}$  の標準酸化還元電位を見積もると、grand-canonical DFT-MD で 0.39V, DFT-MD + energy gap law で 0.28V となる。実験値は -0.03V なのでこの反応に対するエラーは今の所 0.3-4V 程度と見なされるが、典型的なエラーは大体 0.2V 程度と見積もられている。まだ改善の余地はあるものの、以上の結果はこれら 2つの新しいアプローチが溶液中の酸化還元反応の解析に対して有望であることを示唆していると考えている。

- [1] I. Tavernelli, R. Vuilleumier, and M. Sprik, Phys. Rev. Lett. **88**, 213002 (2002).
- [2] J. Blumberger, L. Bernasconi, I. Tavernelli, R. Vuilleumier, and M. Sprik, J. Am. Chem. Soc. **126**, 3928 (2004).
- [3] Y. Tateyama, J. Blumberger, I. Tavernelli, and M. Sprik, J. Chem. Phys. **123**, 234505 (2005).