

利用第一性原理分子動態模擬方法研究質子在溶液中傳遞行爲

洪英傑 林祥泰

國立台灣大學 化學工程學系

一、研究動機

質子傳遞(proton transfer)在許多反應中皆扮演重要角色，如在生物體內的訊息傳遞，或是在燃料電池中內電路的電路傳遞等。因此各界學者對於質子傳遞的研究一直沒有中斷過，然而其真實的傳遞機制卻還不甚清楚，目前最廣被接受的傳遞機制為Grotthuss mechanism，不過卻只適用於描述質子在純水環境下的傳遞模式。然而近幾年來第一性原理分子動態模擬方法(ab initio molecular dynamics)的出現提供了一個新的研究方法來研究這樣的機制，第一性原理分子動態模擬是一種結合量子力學第一性原理計算以及分子動態模擬的方法，它打破了傳統分子動態模擬無法模擬化學反應的限制，目前已有許多學者成功利用第一性原理分子動態模擬方法觀測到Grotthuss mechanism。因此本實驗室希望利用這樣的方法進行質子傳遞的相關研究，進一步模擬質子在有其他溶質環境下對於其傳遞機制之影響。

二、研究目的

本研究目的為希望藉由第一性原理分子動態模擬(ab initio molecular dynamics)得到質子在溶液中的運動軌跡，初步研究其質子在水中的傳遞機構、擴散係數、及傳遞時對於整體溶液的結構性質有何影響。而進一步將考慮水溶液中有燃料電池質子交換膜-Nafion 存在時，對於質子運動的影響。

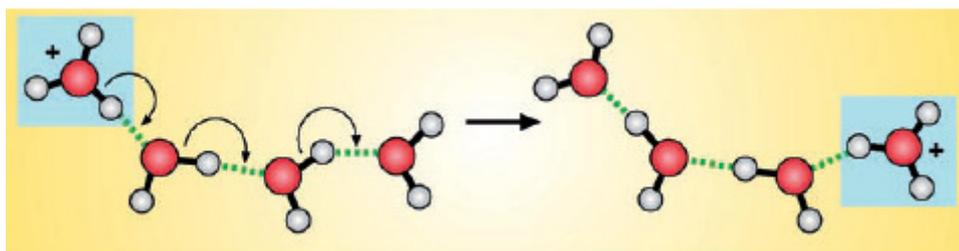


Fig. 1 質子在水中的傳遞【1】

三、研究方法

3-1 論文回顧

目前最爲大家接受的質子傳遞機制Grotthuss chain mechanism【2】,指的是當質子要傳遞時,欲接受質子的水分子外層的氫鍵需斷裂,當質子傳遞過去後,後方的氫鍵再補上,因此質子傳遞時反應速率決定步驟在於氫鍵的斷裂,如圖所示。

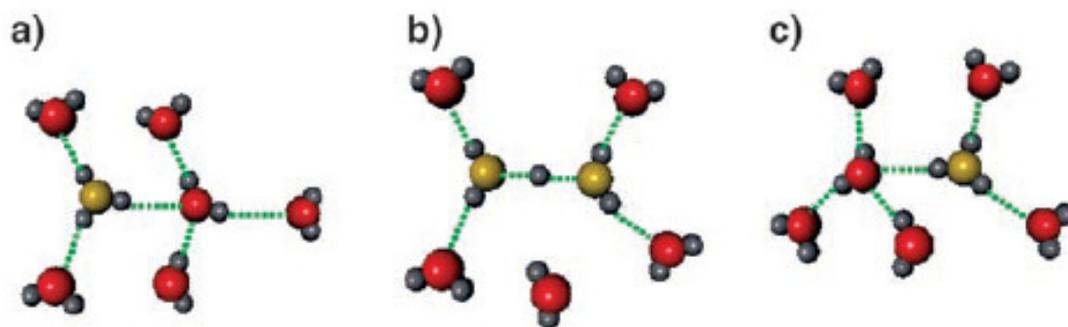


Fig. 2Grotthuss chain mechanism【1】

而Car-Parrinello (CP)【3】方法的出現提供了一個全新的方法來研究這樣的反應機制,CPMD即是根據這個方法所發展出來的一套軟體,這個方法是以密度泛函理論(density functional theorem)來描述電子運動,而原子運動的部份則是遵循古典分子動態模擬-牛頓第二運動定律。Eric Schwegler,【4】等人成功運用CPMD計算出在純水系統下整體結構性質以及水分子的擴散係數,更進一步探討不同的電子質量對其結構與運動的影響。Mark Tuckerman【5】等人則成功描述出在水中存在H₃O⁺以及OH⁻時其質子傳遞機制的差異,也完整的觀測到Grotthuss mechanism。Barbara Kirchner【6】則設計了一個63個水分子以及一個不帶電的氫原子的模擬,由於氫原子本身具疏水性,因此模擬結果發現此疏水性的原子在水中的擴散係數較其他水分子大了3倍左右。【7】 Joseph A. Morrone則進一步模擬不同濃度甲醇水溶液中質子傳遞的現象,其在甲醇溶液中傳遞的方式還是接近Grotthuss type的機制,不過質子的傳遞速率卻較純水中來的快。

3-2 實驗步驟

爲了解燃料電池內質子傳遞膜(如 Nafion)對質子傳遞的影響,我們規劃進行以下系統的模擬

- 1.純水系統
- 2.純水系統中加上一個帶正電的質子
- 3.含有 Nafion、質子及水的系統

每一個系統的模擬皆從較小的系統開始做起,做完不同溫度下模擬之後將進行下列的分析

- 分子結構分析

在結構分析的部份，首先將利用徑向分佈函數(radial distribution function)來進行結構的分析，徑向分佈函數可針對不同的原子來進行分析，因此我們可利用這個方法來分析我們模擬所得到的軌跡檔，而後與實驗值以及古典分子動態模擬的結果作一比較。

- 分子動力學分析

在動力學分析的部份，則是利用平均平方位移法(mean square displacement)來計算出質子以及水分子的擴散係數，在實驗上水分子的擴散係數大約在 $2.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 【8】，而質子的擴散係數為 $9.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 【9】，因此我們可將模擬出來的值與實驗值作一比較並探討結構以及溫度對於擴散係數的影響。

- 活化能分析

質傳活化能為分子運動時所需跨越的能量障礙，實驗上質子傳遞所需之活化能大約等於一個氫鍵的能量 $\approx 2.5 \text{ kcal/mol}$ (9)，而水分子運動時也有其需跨越的活化能障礙。此活化能可藉由計算系統在數個溫度下之擴散係數，再以 Arrhenius equation $D(T) = D_0 \exp(-E_a / RT)$ 迴歸求得。質傳活化能的變化，可用來說明在有其他溶質(如 Nafion)存在的情況下，質子傳遞難易程度的變化。因此我們也將嘗試分析出這些數據，並與實驗值相比。

四、初步成果

目前已觀測到質子在水溶液中存的兩種型態-Zundal form 以及 Eigen form 的生命週期(lifetime)比大約為 9:1，也建立如計算 H^+ 離子擴散係數的方法。

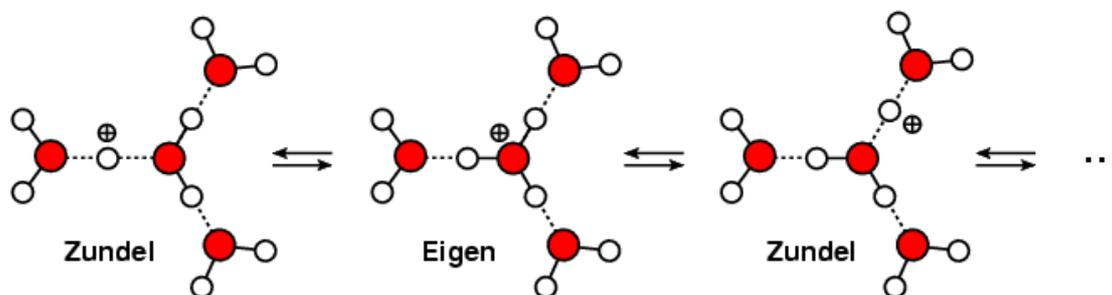


Fig.3 質子的兩種型態-Eigen form 與 Zundel form

而在結構部份，從徑向分佈函數所分析出來的結果也與實驗值相近。

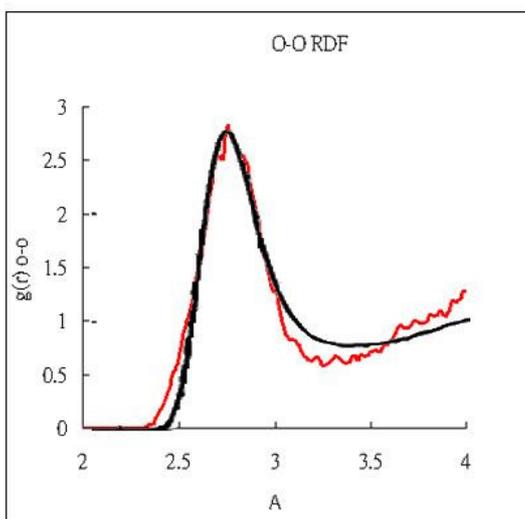


Fig.4 紅色線為我們模擬 15 個水分子與一個質子的系統，黑色線為實驗值【10】

五、參考文獻

1. Dominik Marx, ChemPhysChem 2006, 7, 1848 – 1870
2. Noam Agmon, Chemical Physics Letters 1995, 244, 456-462
3. R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett.1985, **55**, 2471.
4. Jeffrey C. Grossman,a) Eric Schwegler, Erik W. Draeger, Francois Gygi, and Giulia Galli, J Chem phy, 2004 120,300-311
5. Mark Tuckerman Kari Laasonen, Michiel Sprik, and Michele Parrinello *J. Phys. Chem., Vol. 99, No. 16, 1995* 5751
6. Barbara Kirchner, John Stubbs, and Dominik Marx Phys. Rev. Lett, 2002 , 89, 21, 5901-5094
7. Joseph A. Morrone ,Kiryn E. Haslinger Mark E. Tuckerman *J. Phys. Chem. B* 2006, *110*, 3712-3720
8. R. Mills, J. Phys. Chem. 1973, *77*, 685.
9. R.A. Robinson and R.H Stokes, Electrolyte solutions 2nd (Butterworths, London,1959)
- T. Erdey-Gruz, Transport Phenomena in Aqueous Solutions (Adam Hilger, London, 1974).
10. A. K. Soper, Chem. Phys. 2000, **258**, 121