

油水界面における電子移動反応の分子シミュレーションによる探求  
(東北大院・理<sup>1</sup>, 京大 ESICB<sup>2</sup>)

○杉林敏大<sup>1</sup>, 王聆鑑<sup>1</sup>, 吉川信明<sup>1</sup>, 森田明弘<sup>1,2</sup>

Research of electron transfer reaction at oil/water interface  
by molecular dynamics simulation

(Graduate School of Science, Tohoku University<sup>1</sup>, ESICB, Kyoto University<sup>2</sup>)

○Toshihiro Sugibayashi<sup>1</sup>, Wang Lingjian<sup>1</sup>,  
Nobuaki Kikkawa<sup>1</sup>, Akihiro Morita<sup>1,2</sup>

【序】 油水界面における電子移動反応は光合成など、エネルギー変換の基礎過程の重要なモデルとなっている。1979年、Samecらはこの種の反応の最初の例として、ニトロベンゼン (NB) 中のフェロセン (Fc)、水 (W) 中のフェリシアン化物イオン ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ) の間の電子移動反応を報告した[1]。2003年、大塚らがサイクリックボルタンメトリーによってこの系の反応機構が  $\text{Fc}^+$  のイオン移動を伴う均一系電子移動反応であると主張した[2]。しかし、実験による観測では系の微視的な描像を得ることが難しい。我々はこれまで微視的な分子構造を直接得ることができる分子シミュレーション (MD) を用いた自由エネルギー面の解析により、油水界面におけるイオン輸送に関わる water finger の形成・切断の影響を明瞭に記述することに成功している[3]。そこで、我々は新たな界面系の研究対象として、Fc (oil) -  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (W) 系の解析を自由エネルギー面の解析により行った。

【方法】 溶液内電子移動反応は、図1のようなスキームで捉えることができる。すなわち、① 溶質分子が接近する過程、② 溶質分子間の電子移動、③ 電子移動により生じた生成物 (電荷が変化した溶質分子) が離散していく過程の3つに分けて溶液内電子移動反応を理解することができる。溶液内電子移動反応の肝である② 電子移動過程では溶質分子の溶媒和が重要であり、反応座標理論ではこの溶媒構造の変化を記述する座標を、始状態のポテンシャルエネルギー  $V_i$  と終状態のポテンシャルエネルギー  $V_f$  の差として定義する ( $X = V_i - V_f$ ) [4]。通常の MD 計算ではエネルギー差を反応座標とする自由エネルギー面を計算するのは難しい。本研究では  $X$  を反応座標とする自由エネルギー面をアンブレラサンプリング法によって計算するためのプログラムを新たに開発した。これにより、電子移動前後の自由エネルギー面の交点から② 電子移動過程の活性化自由エネルギー  $\Delta G_2$  を計算することができる。ま

た、① 接近過程の自由エネルギー面は溶質分子を運ぶ仕事として計算できるため、① 接近過程の活性化自由エネルギー  $\Delta G_1$  も求めることができる。この2つの過程の活性化自由エネルギーは、電子移動がどの位置で起こるかによって決まる。すなわち、溶質分子の相対配置に依存する。本研究では① 接近過程と② 電子移動過程の活性化自由エネルギーを溶質分子の界面からの距離 ( $z$ ) と溶質分子間の距離 ( $r$ ) の関数として求めることで、油水界面が電子移動反応に与えている影響や、実際に電子移動が起こる溶質分子の配置の特定を試みた (図2 参照)。

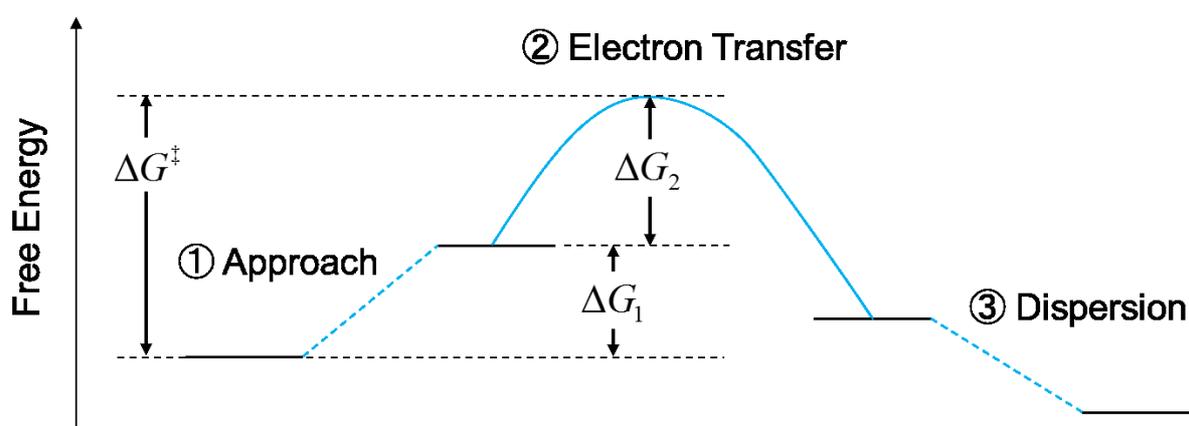


図1. 溶液内電子移動反応の全過程。  $\Delta G_1$  と  $\Delta G_2$  は溶質分子の相対配置 (図2) に依存する。

【結果】 現在、計算を進めており、界面電子移動の自由エネルギー面および反応経路の結果については当日発表する予定である。

- [1] Z. Samec, V. Mareček, J. Weber, *J. Electroanal. Chem.* **103**, 11 (1979).  
 [2] H. Hotta, S. Ichikawa, T. Sugihara, T. Osakai, *J. Phys. Chem. B* **107**, 9717 (2003).  
 [3] N. Kikkawa, L. Wang, A. Morita, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 8022 (2015).  
 [4] R. A. Marcus, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 599 (1993).

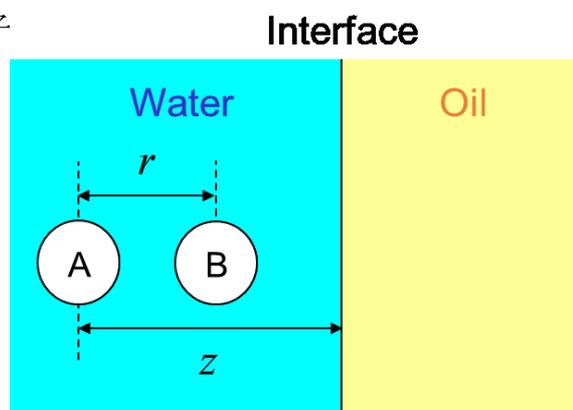


図2. 活性化自由エネルギーの溶質分子の相対配置に対する依存性の記述 (A= $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , B=Fc)