

分子動力学シミュレーションによる油水界面での電子移動機構の研究

¹東北大院・理, ²京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット
○平野智倫¹, 杉林敏大¹, 田原寛文¹, 森田明弘^{1,2}

Mechanism of electron transfer at oil/water interfaces investigated by molecular dynamics simulation

○Tomonori Hirano¹, Toshihiro Sugibayashi¹, Hirofumi Tahara¹, Akihiro Morita^{1,2}
¹ Graduate School of Science, Tohoku University, Japan
² ESICB, Kyoto University, Japan

【Abstract】 Electron transfer reaction at oil/water interfaces is important for chemistry and biology as it is a simplest model of an energy conversion as photosynthesis. Marcus theory have been developed as the theory for electron transfer reaction in solution [1]. Outer-sphere electron transfer reaction between ferrocene in nitrobenzene and ferricyanide in water is reported experimentally by Samec et al [2]. Osakai et al. proposed that this reaction is homogeneous electron transfer reaction accompanied with a partition of ferrocene to water [3]. We have performed molecular dynamics simulations and analyzed the free energy surface for this system to reveal the reaction path and physical meanings of the reorganization energy of Marcus theory [4]. In this work, we studied multi-dimensional free energy surface for the energy gap of the reduced and oxidized states, the distance between solute molecules and the distance between a solute molecule and interface.

【序】 油水界面における電子移動反応は、光合成のようなエネルギー変換の基礎的なモデルとして化学や生化学の分野で重要である。溶液内電子移動反応に対する理論的解釈は Marcus 理論[1]として発展してきたが、活性化自由エネルギーや再配向エネルギーが液液界面のような揺らぎの大きな系で溶媒の微視的構造にどのように依存するかは未だに明らかになっていない。

実験的には, Samec らによりニトロベンゼン/水界面におけるフェロセンとフェリシアン化物イオンの外圏型電子移動反応が報告されている[2]。フェロセンは疎水的な分子であり, フェリシアン化物イオンは親水的な分子であることから, 当初この反応は界面をまたいで電子移動が起こる不均一系電子移動であると考えられていた。しかし大塚らはこの系の反応機構として, フェロセンが水相へと分配され, 次いで水相中で電子移動反応が起こる, 均一系電子移動機構を提案した[3]。

油水界面を含む溶液内電子移動反応に対する電気化学測定をはじめとした実験は多数行われてきたが, 実験から原子・分子レベルでの反応機構に対する理解を得ることは難しい。実際, 酸化還元電位等は支持電解質などによって大きく変化し得るが, これらの影響を実験的に取り除くことはしばしば困難である。そこで我々は分子動力学シミュレーションによる自由エネルギー解析を行うことにより, この系における反応経路の特定を行ってきた[4]。本研究では界面からの距離や溶質間距離に対する多次元の自由エネルギー面の解析へ拡張することで, 油水界面における外圏型電子移動反応の微視的機構について考察する。

【方法 (理論)】

溶液内での電子移動反応は、①溶質分子の接近、②溶質分子間の電子移動、③生成物の離散の3つの過程に分けることができる。特に②の過程は電子移動が起こる場所や溶質分子間の距離を決定する過程であり、最も重要である。特に外圏型電子移動反応の反応速度は、溶質分子の溶媒和構造により決定されることが知られており、外圏型電子移動の反応座標には電子移動前のポテンシャルエネルギーと電子移動後のポテンシャルエネルギーのエネルギー差 X を取ることができる。

従って、界面系の電子移動に対する自由エネルギーはエネルギー差 X 、溶質分子の界面からの距離 z 、溶質分子間の距離 r を用いた3次元の自由エネルギー面に縮約できると考えられる。そこで我々はジクロロメタン/水界面系に対してフェロセンおよびフェリシアン化物イオンが存在する系の分子動力学シミュレーションを行い、多次元のレプリカ交換アンブレラサンプリング法を用いた自由エネルギー解析を行った。

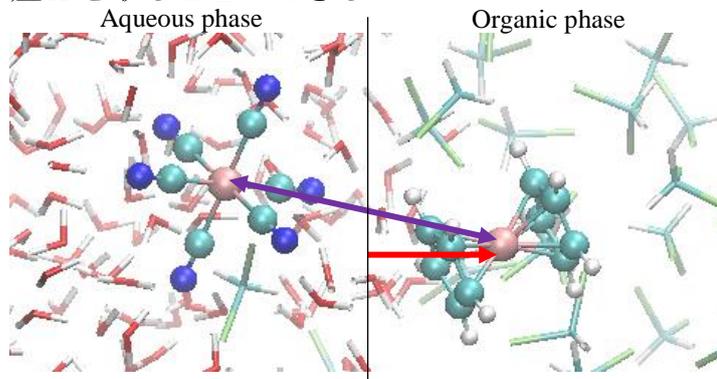


Fig. 1. Simulation system. The vertical distance of ferrocene from interface (red) and the distance between ferrocene and ferricyanide (purple) are shown.

【結果・考察】

溶質分子の界面垂直方向への距離に対する1次元自由エネルギー解析を行い、溶質分子の接近に必要な自由エネルギーを見積もった。また、溶質分子をバルク水相中、バルク有機相中および界面に固定した際の X に対する自由エネルギー面の解析も行った。これにより、反応の活性化自由エネルギーがバルクと界面で大きく変化することを示唆する結果を得た。当日は z と X に対する2次元自由エネルギー面解析の詳細を加えて議論する予定である。

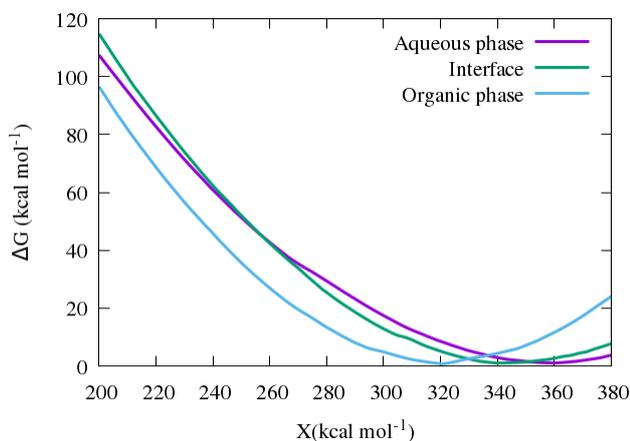


Fig. 2. Free energy surface for the energy gap X at fixed positions of solute molecules.

【参考文献】

- [1] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **94**, 4152 (1990).
- [2] Z. Samec, V. Marecek and J. Weber, *J. Electroanal. Chem.* **103**, 11 (1979).
- [3] H. Hotta, S. Ichikawa, T. Sugihara, and T. Osakai, *J. Phys. Chem. B* **107**, 9717 (2003).
- [4] 杉林, 王, 吉川, 森田, 第10回分子科学討論会, 2P070 (2016).