

## 油水界面における電子移動反応機構の 多次元自由エネルギー計算による理論的解析

<sup>1</sup>東北大院・理, <sup>2</sup>京都大・ESICB

○平野智倫<sup>1</sup>, Wang Lingjian<sup>1</sup>, 田原寛文<sup>1</sup>, 小泉愛<sup>1</sup>, 森田明弘<sup>1,2</sup>

### Theoretical Analysis on Mechanism of Electron Transfer at Oil/Water Interfaces by Multidimensional Free Energy Calculations

○Tomonori Hirano<sup>1</sup>, Lingjian Wang<sup>1</sup>, Hirofumi Tahara<sup>1</sup>, Ai Koizumi<sup>1</sup>, Akihiro Morita<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

<sup>2</sup> ESICB, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** Electron transfer reactions at oil/water interfaces play important roles in electrochemistry and biochemistry as they are the simplest model of an energy conversion as photosynthesis. The theory established by Marcus states that reaction barriers of electron transfer reactions are determined by fluctuation of solvation [1]. The purpose of this work is to clarify the microscopic role of solvent for electron transfer reactions at soft and heterogeneous environment such as liquid-liquid interfaces from theoretical analysis.

An interfacial electron transfer reaction between a ferrocene in oil phase and a ferricyanide in aqueous phase is reported by electrochemical experiments [2]. It is a typical interfacial electron transfer reaction between a hydrophobic molecule in oil phase and a hydrophilic molecule in aqueous phase. We performed molecular dynamics simulations of the system and calculated multidimensional free energy surfaces on the reaction coordinates.

#### 【序】

油水界面をはじめとする液液界面での電子移動反応は、光合成初期過程におけるエネルギー変換のモデルとして電気化学や生化学の分野で注目を集めてきた。Marcusにより提唱された電子移動反応の理論は、反応の活性化障壁が溶媒和構造の熱ゆらぎにより決定されることを明らかにし、それは油水界面のように不均一な環境においても有効である[1]。均一系での電子移動の場合には、反応分子の相対配置に応じて溶媒和の活性化障壁が表されるが、界面近傍での電子移動反応においては、それに加えて界面をまたぐ不均一な環境が重要な役割を果たすと考えられる。とくに液液界面はゆらぎの大きな構造を有し、実際の界面電子移動反応には界面ゆらぎの効果が大きく現れることが予想される。

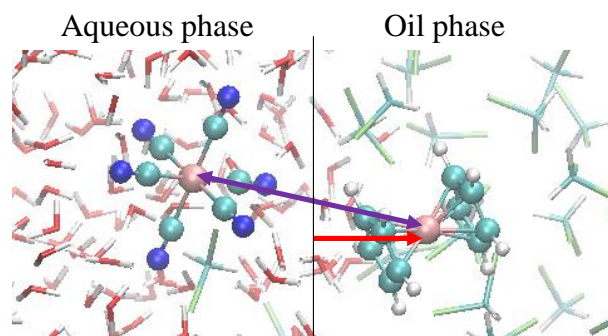
界面での電子移動反応を捉えるには、ゆらぎを含めた界面での溶媒和の効果を適切に表せる理論が必要であり、本研究ではその微視的な描像を与えることを目標とする。そこで、油中のフェロセンと水中のフェリシアン化物イオン間での電子移動反応[2]を例に取り、分子動力学シミュレーションを用いた自由エネルギー計算により、電子移動反応に対する界面構造や溶媒和構造の影響を詳細に解析した。

## 【方法 (理論)】

油水界面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つの過程に分割することができる。本研究ではこれらの各過程に対する自由エネルギー変化を記述するため、溶質配置座標として界面とフェロセンの垂直距離  $z$ 、フェロセンとフェリシアン化物の距離  $r$  を定義した (Fig. 1)。また、Marcus 理論に基づくと、電子移動は溶媒の熱ゆらぎにより特定の溶媒和構造が達成された時に実現する。本研究では溶媒和構造を表す座標として Marcus のエネルギー差座標  $X$  を用い、 $z, r, X$  の3次元の反応座標上での自由エネルギー面を計算することにより反応機構を解析した。

①、③の過程において、フェロセンおよびフェリシアン化物をそれぞれ油相、水相のバルクから界面付近まで接近・解離させる際の自由エネルギー変化は  $z$  に関する自由エネルギー面として計算することができる。また、 $z, r, X$  に関する3次元の自由エネルギー面を計算することで、溶質配置 ( $z, r$ ) において電子移動が達成される溶媒和構造への変化 (過程②) に必要な活性化障壁を得ることができる。

本研究ではレプリカ交換分子動力学シミュレーション[3]を行い、アンブレラサンプリング法を用いてこれらの自由エネルギー面を計算した。

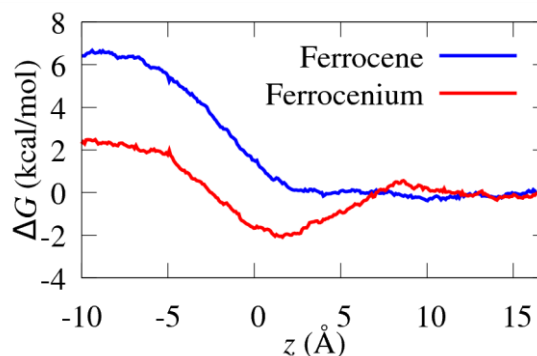


**Fig. 1.** Configuration coordinates. Red line indicates the vertical distance of ferrocene from interface ( $z$ ), and purple line indicates the distance between ferrocene and ferricyanide ( $r$ ).

## 【結果・考察】

$z$  座標に沿った1次元の自由エネルギー曲線をフェロセン/フェロセニウムカチオン (Fig. 2)、フェリシアン/フェロシアン化物に対してそれぞれ計算し、①および③の過程における自由エネルギー変化を計算した。また、溶質間距離  $r$  を固定した際の  $z, X$  に沿った2次元自由エネルギー面や、水のバルク中での  $r, X$  に沿った2次元自由エネルギー面を計算することで、溶質の界面に対する相対配置や溶質間距離が溶媒和構造変化の活性化障壁に大きな影響を与えることを示唆する結果が得られた。

当日はこれらの自由エネルギー面に対する詳細な解析結果や、界面に電場を印加した際の自由エネルギー面の変化も加えて議論する予定である。



**Fig. 2.** Free energy curves for transfer of ferrocene and ferrocenium along  $z$  direction. Negative and positive region of  $z$  represent aqueous phase and oil phase respectively.

## 【参考文献】

- [1] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **94**, 4152 (1990).
- [2] Z. Samec, V. Mareček, and J. Weber, *J. Electroanal. Chem.* **103**, 11 (1979).
- [3] Y. Sugita, A. Kitao, and Y. Okamoto, *J. Chem. Phys.* **113**, 6042 (2000).