

液々界面での電子移動反応の研究

Theory of electron transfer at Liquid-liquid interface

東北大学大学院 理学研究科 化学専攻 計算分子科学研究室 平野 智倫

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、分子動力学シミュレーションおよび量子化学計算を行うことで、液々界面における電子移動反応の反応機構を明らかにすることを目標とした。

液々界面における電子移動反応は電極反応や光合成タンパク質中での反応のモデルとして特に重要視されている。しかし液々界面を選択的に観測することのできる実験手法は極めて乏しく、本研究では自由エネルギー計算および量子化学計算の観点から液々界面電子移動の微視的な描像を得ることを目標とした。

本研究では Marcus 理論に基づいたエネルギー差座標  $X$  を用いることで溶媒和構造を表す反応座標とした。また、疎水性溶質の界面からの距離  $z$  および溶質間距離  $r$  を用いて溶質配置座標とすることで、3次元反応座標  $(z, r, X)$  上の自由エネルギー面を計算することで、フェロセン/フェリシアン化物イオン間での電子移動の反応経路を特定した。

さらにこれらの結果と電気化学実験の測定結果との対応を考察するため、界面に電場が存在する場合の反応経路および活性化障壁の大きさを計算した。これらの結果により、中性の疎水性分子を用いる場合、電荷分離反応の反応速度は電場に依存せず、電荷結合反応の反応速度のみが電場に依存することが明らかになった。このようなふるまいは実験的には既に観測されていたが、微視的な描像としては帰属されていなかった。本研究により、界面電子移動の反応経路および反応の電場依存性が原子・分子レベルの分解能で初めて明らかとなった。

現在はさらに反応種間の電子的カップリングの量子化学計算を進めており、溶媒和構造やカップリングが界面電子移動に与える影響を、より詳細に明らかにしていく予定である。

発表論文(謝辞あり)

"Electron Transfer Mechanism at Oil/Water Interface Revealed by Multidimensional Free Energy Calculations"

Tomonori Hirano and Akihiro Morita, submitted for publication (2020).