

分子動力学シミュレーションと Poisson-Boltzmann 方程式の

組み合わせによる液液界面近傍のイオン輸送現象の解析

(東北大学大学院理学研究科) 吉川信明, 森田明弘

A Study of Ion Transport through Liquid-Liquid Interface by using Molecular Dynamics Simulations combined with Poisson-Boltzmann Equation

(Tohoku Univ. Graduate School of Science)

Nobuaki Kikkawa, Akihiro Morita

【序】液液界面における輸送現象は、液液抽出や界面反応、膜透過等の一過程として重要である。しかし、液液界面を移動する分子を直接観測することは非常に難しく、電気化学や分析化学に基づく間接的な実験と反応速度論や連続体近似によるモデル化により研究が進められてきた。これに加えてここ 20 年では、分子シミュレーションを用いて液液界面における輸送現象を”直接”見ようという試みが盛んに行われている。計算機の進歩もあり、近年ではより実用的かつ複雑な系に注目が集まってきている。

上記のような流れの中、我々は親水性のイオンと疎水性のイオンが共存する界面、特に相間移動触媒反応^{[1], [2]} (図 1) に注目し分子シミュレーションを用いた研究を行っている。相間移動触媒反応では、親水性のアニオン(X^-)が触媒として働く疎水性のカチオン(Q^+)によって水相側から油相側に運ばれることで進行する。溶媒の選択性が高いことや後処理の容易さから工業的に重要な反応である。一方、分子論的な理論研究は近年漸く進められるようになってきたばかりであり^[3]、分子論的な知見が期待されている。

親水性のイオンと疎水性のイオンが共存している系では、界面に電気二重層が形成される。電気二重層が形成されることで界面に強い電場が発生するため、シミュレーションを行う上でこれを考慮することが必要になる。界面電場が影響する空間スケールは分子シミュレーションで扱える範囲よりはるかに広範囲に及ぶことから、これをどう扱うかが問題となる。

【方法】分子シミュレーションと Poisson-Boltzmann 方程式の数値計算を組み合わせる方法^[4]を利用することで、界面電場の影響を考慮した自由エネルギー曲線を作成した。この方

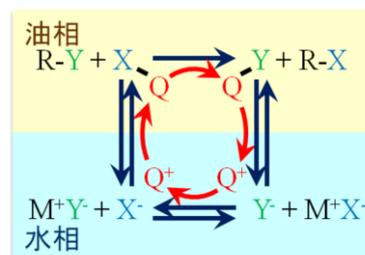


図 1 相間移動触媒反応

法は2つのステップに分かれる。

①各イオンが一分子が存在するときのそのイオンが界面を透過する時の輸送自由エネルギー $-\Delta G_i(z)$ を分子シミュレーションにより計算する。ここで z は界面垂直方向を意味し、 $z < 0$ が水相、 $z > 0$ が油相、 $z = 0$ が界面である。なお本計算では、水-クロロホルム界面のスラブモデルに親水性アニオンである Cl^- 、または疎水性カチオンである tetrabutylammonium (TBA^+ , Bu_4N^+) を1分子加えた系を用いて熱力学的積分法による自由エネルギー計算を行った。分子モデルは Amber の分極モデルを使用した。

②Poisson-Boltzmann 方程式

$$\frac{d}{dz} \left[\varepsilon(z) \frac{d}{dz} \varphi(z) \right] = \sum_{\text{ions}} Z_i e c_0^i \exp \left[-\frac{Z_i e \varphi(z) + \Delta G_i(z)}{k_B T} \right]$$

を数値的に解き、電位 $\varphi(z)$ を求める。ここで、 $\varepsilon(z)$ は誘電率、 $Z_i e$ は各イオンの電荷、 c_0^i は各イオンの水相($\Delta G = 0$)における濃度、 $k_B T$ は Boltzmann 定数と温度の積である。 $\varepsilon(z)$ は分子シミュレーションから決定することも可能だが、今回は適当な関数を用いた。 c_0^i についても適当なパラメータを用いた。

【結果】界面電場の効果を含んだ各イオンの自由エネルギーは $Z_i e \varphi(z) + \Delta G_i(z)$ となる。この自由エネルギーを z に対しプロットしたものを図2に示す。疎水性アニオンの結果に注目すると、界面近傍油相側で自由エネルギーのピークがあり、その透過が油相の律速となることが分かる。このことは、アニオン、カチオン、溶媒などの分子種の

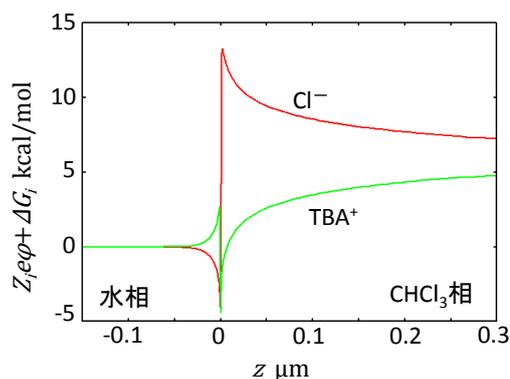


図2 自由エネルギー曲線

違いによる界面構造の違いが輸送速度に大きく影響する可能性を示している。また、界面付近の自由エ

ネルギー差に比べて各バルク間の自由エネルギー差は小さくなっていることもわかる。これは界面電場という巨視的な効果の結果であり、カチオンの疎水性が高まるほどこの効果は大きくなる。水相と油相の自由エネルギー差が小さくなることは、油相中のアニオンが増大することを意味しており、これにより反応が起こりやすくなると考えられる。

ここで示した結果のほかにも、界面の微視的構造が自由エネルギーに与える効果^[5]や $\Delta G_i(z)$ を適当なパラメータを用いた関数とした場合の全体の自由エネルギーと各パラメータの関係など検討しており、当日発表したい。

[1] C. M. Starks, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 195

[2] C. Starks, et. al., *Phase-transfer Catalysis*, Chapman & Hall, 1994

[3] K. V. Nelson, I. Benjamin, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 2290

[4] G. Luo, et al., *Science*, **311** (2006) 216

[5] N. Kikkawa, et al. *Chem. Phys. Lett.* **534** (2012) 19