

イオン輸送に伴う液体界面の構造変化の役割

(東北大学大学院理学研究科) ○吉川信明, 森田 明弘

Structural Fluctuation of Liquid Interface
caused by Ion Transport

(Tohoku Univ. Graduate School of Science) ○Nobuaki Kikkawa, Akihiro Morita

【序】 親水性の物質が液体界面を通過する際、water finger と呼ばれる水の柱が形成する。water finger の形成は物質の界面通過速度の決定因子であることが疑われ、MD による water finger の発見以来^[1]、理論的^[5,6]、計算科学的^[1-4] 解析が試みられてきた。

我々は近年、イオン輸送を促進する相間移動触媒の MD シミュレーションにより、触媒として働く tetrabutylammonium cation (TBA⁺) が water finger の切断を促進し、Cl⁻の輸送自由エネルギーを下げることを見出した^[3]。この結果は water finger の形成切断と輸送自由エネルギー曲線との間の関連を示唆する。そこで我々はさらなる解析のため、water finger の構造を座標化し、その座標を用いた自由エネルギー曲面を用いることを考えた。

【方法】 本解析を行う上で鍵を握るのは water finger の形成切断をどのように射影するかである。特にこの形成切断は遅いプロセスであることから、拡張アンサンブル法による制御が可能な座標でなければならない。具体的には、(a) 瞬間の値をトラジェクトリーから厳密に定義できること、(b) 微分 (ヤコビアン) の計算ができること、が必要となる。また、(c) 水和核との区別ができること も重要である。

我々は上記の条件を満たす座標として、water finger を作る水分子間 (または水分子-輸送分子間) の界面垂直方向の間隔の最大値 z_{wf} を利用する (図 1)。 z_{wf} は小さいときは water finger が形成している状態、大きいときは切断された状態を射影している。

自由エネルギーの計算法としては、ハミルトニアンのレプリカ交換 MD 法^[7]を用いた。バイアスポテンシャルは

$$U_i^{\text{bias}}(z, z_{wf}) = \frac{k_B T}{2} \left[\frac{(z - z_i^0)^2}{\sigma_{z,i}^2} + \frac{(z_{wf} - z_{wf,i}^0)^2}{\sigma_{z_{wf},i}^2} \right]$$

を用い、WHAM^[8]により界面垂直方向 z と water finger の座標 z_{wf} の 2 次元の自由エネルギー曲面を作成した。

なお、 i はバイアスの番号、 z_i^0 、 $z_{wf,i}^0$ 、 $\sigma_{z,i}$ 、 $\sigma_{z_{wf},i}$ はバイアスのパラメータである。また、 $z \approx 0$ を界面の位置にとる。

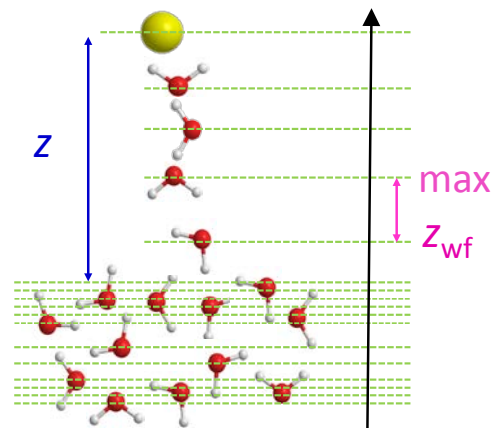


図 1 water finger を射影した座標. 赤の分子は水分子, 黄色の分子は輸送分子.

【結果と考察】 水気液界面における Γ の輸送を解析した例を図 xxx に示す。結果からイオンが水中から気相中へ移動する際、water finger がすぐ切断されるパスと切断されないパスの2つが存在することがわかる。両者のパスの自由エネルギーが同程度となる $z \approx 20 \text{ \AA}$ では、両者の間におよそ 4 kcal/mol の活性化障壁が存在する。この障壁は z のみの自由エネルギー曲線では観測することができない。

過去に行われた輸送自由エネルギー計算により、water finger が形成切断する位置付近、物質輸送の向きによるヒステリシスの存在すること^[1-3]や摩擦係数が大幅に増大すること^[4]等が知られている。これらの現象は、イオンの移動に2種類のパスが存在することや、water finger の形成切断方向の障壁が z への射影で見えなくなり、代わりに摩擦の項として現れることを考えるとうまく説明できる。

当日は可能ならば液液界面の系について議論する。

【謝辞】 本研究は日本学術振興会特別研究員奨励費の支援を受けて行われた。

[1] I. Benjamin, Science 261 (1993) 1558

[2] K. J. Schweighofer, I. Benjamin, J. Phys. Chem. 99 (1995) 9974

[3] N. Kikkawa, T. Ishiyama, A. Morita, Chem. Phys. Lett. 534 (2012) 19

[4] A. Gupta, et al., Phys. Rev. E 78 (2008) 041605

[5] R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 113 (2000) 22

[6] A. A. Kornyshev, M. Urbakh, et al., J. Chem. Phys. 117 (2002) 8

[7] H. Fukunishi, O. Watanabe, S. Takada, J. Chem. Phys. 116 (2002) 9058

[8] S. Kumar, D. Bouzida, R. H. Swendsen, P. A. Kollman, J. M. Rosenberg, J. Comput. Chem. 13 (1992) 1011

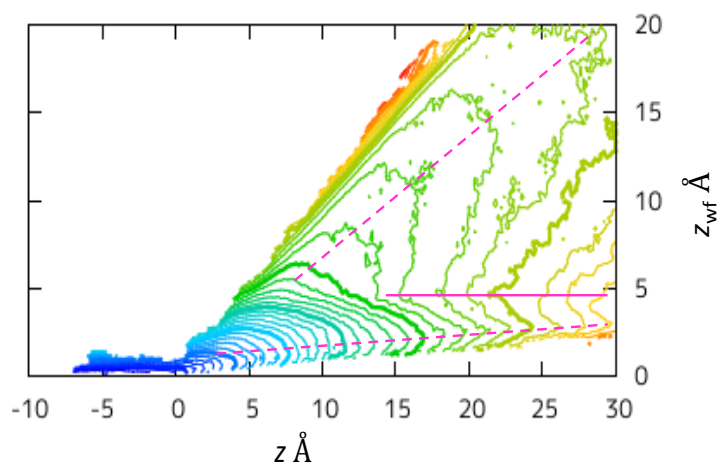


図2 自由エネルギー曲面。
 $z \approx 0$ が界面であり、 $z < 0$ の領域ではイオンは水相中に存在する。実践は山線、点線は谷線を意味する。