

3D10

二次元自由エネルギー曲面を用いた液体界面におけるイオン輸送の解析

(東北大院・理¹、京大 ESICB²) ○吉川 信明¹、王 聆鑑¹、森田 明弘^{1,2}

Analysis of Ion Transports through Liquid Interfaces by using 2D Free Energy Profiles

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.¹, ESICB, Kyoto Univ.²)

○ Nobuaki Kikkawa, Lingjian Wang, Akihiro Morita

【序】 イオン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 は物質の界面通過速度の決定因子であることが疑われ、分子動力学シミュレーション (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、MD シミュレーションを用いた研究により、イオン輸送を促進する触媒である相間移動触媒が water finger の切断を促進することを明らかにした^[3]。また、water finger の切断が輸送自由エネルギー曲線の形状とよく対応していることも見出している。これらの結果はイオン輸送の理解に water finger の理解が不可欠であることを示唆する。

water finger が輸送に与える影響を理論的に解析する場合、water finger の構造変化を座標とした自由エネルギー曲面が仮定される^[5,6]。しかしながら、この自由エネルギー曲面の実際の形状については、研究例^[2]が少なく全貌は明らかになっていない。そこで我々は自由エネルギー面の形状を MD 計算から明らかにすることを目的とし研究を行った。

【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 MD 計算を行う場合、(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となる。

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} を使用した (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する。

自由エネルギーの計算法としては、ハミルトニアンレプリカ交換 MD 法を用いた。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、界面垂直方向のイオンの位置 z と water finger

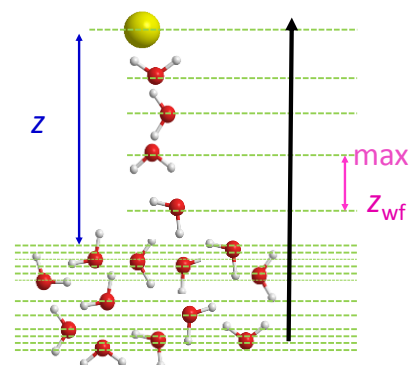


図 1 water finger を射影した座標. 赤の分子は水分子, 黄色の分子は輸送されるイオン.

の座標 z_{wf} を用いた 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、 $z \approx 0$ はイオンが界面に存在する状態を表し、 $z < 0$ のときはイオンが水相に存在する状態、 $z > 0$ のときはイオンが疎水相に存在する状態を表す。

【結果と考察】 水気液界面における I^- の輸送を解析した例を図 2 に示す。青色から赤色の等高線に代わるにつれて自由エネルギーは 2 kcal/mol ずつ大きくなっており、イオンが水相から疎水相に移動するに従い自由エネルギーは上昇している。また、自由エネルギーが極小となるパスが 2 つ存在し、両者の間におよそ 4 kcal/mol の活性化障壁が存在している。これら 2 つのパスは、**water finger** が切断されるパスと切断されないパスであり、両者の間の遷移が液体界面のイオン輸送の理解に重要であることが示唆される。

過去に行われた輸送自由エネルギーの計算により、**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。当日はこれらの現象と計算された自由エネルギー曲面との関連についても議論する。また、可能ならば液液界面の系についても議論する。

【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。

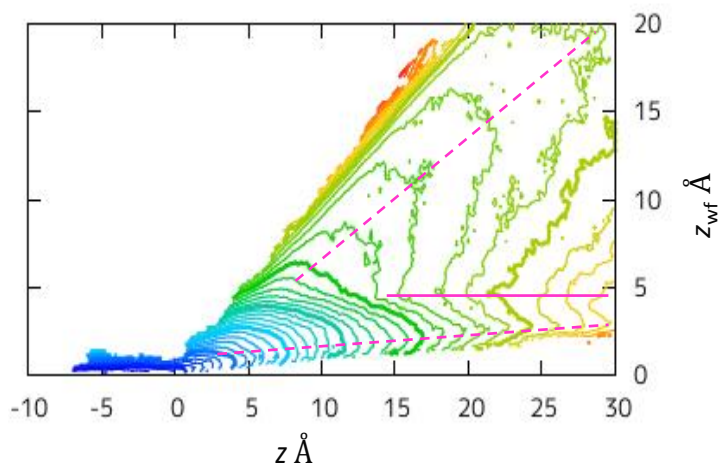


図 2 自由エネルギー曲面。
 $z \approx 0$ が界面であり、 $z < 0$ の領域ではイオンは水相中に存在、 $z > 0$ ではイオンが気相に存在する。各等高線の間隔は 2 kcal/mol であり、青から赤に行くにつれて自由エネルギーが増大する。実践は山線、点線は谷線を意味する。

- [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