

## 界面構造の座標化による油水界面のイオン輸送の解析

(東北大院・理<sup>1</sup>、京大 ESICB<sup>2</sup>) ○吉川 信明<sup>1</sup>、王 聆鑑<sup>1</sup>、森田 明弘<sup>1,2</sup>

## Study of ion transport through water-oil interface

## by using proper coordinate of interfacial structures

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.<sup>1</sup>, ESICB, Kyoto Univ.<sup>2</sup>)

○ Nobuaki Kikkawa, Lingjian Wang, Akihiro Morita

【序】 油水界面におけるイオン輸送では、実験的に測定される界面通過の反応速度定数 (TEA<sup>+</sup> において~0.1cm/s) は拡散による反応速度定数 (~100cm/s) よりも小さくなることが知られている<sup>[1]</sup>。この結果はイオンの界面通過に活性化障壁が存在することを強く示唆するが、MD 計算からはこの差を説明できる活性化障壁は見つけれられていない<sup>[2,3]</sup>。この矛盾を解消する糸口として、イオンが液体界面を通過する際に形成される water finger と呼ばれる水の柱が注目され、MD 計算による water finger の発見以来<sup>[4]</sup>、理論的<sup>[8,9]</sup>、計算科学的<sup>[2-7]</sup> 解析が試みられている。

water finger が輸送に与える影響の理論的解析として、イオンの界面に対する位置と water finger の構造変化の2つを座標とした二次元の自由エネルギー曲面が仮定した研究が行われてきた<sup>[8,9]</sup>。しかしながら、この自由エネルギー曲面の実際の形状は知られておらず、理論解析からは water finger の役割は仮定した曲面の形状によって異なるという玉虫色の結果しか得られていない。そこで我々はこの現状を改善するため、water finger の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てきた。

【方法】 本解析を行う上で鍵を握るのは water finger の構造変化を射影した座標の開発である。我々は近年この座標としてグラフ理論を利用して計算したイオン周りの水和クラスターと水界面との間の距離  $w$  (図 1) を利用することを提案した<sup>[10]</sup>。個の座標は図に示す通り大小によって water finger の切断・形成を区別することができるものになっている。

自由エネルギーの計算はレプリカ交換アンブレラサンプリング法を用いた。バイアスポテンシャルとしては、

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

を用いた。ここで  $z$  は界面垂直方向のイオンの位置であり、 $z < 0$  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。また  $U^0$  は(事前の)

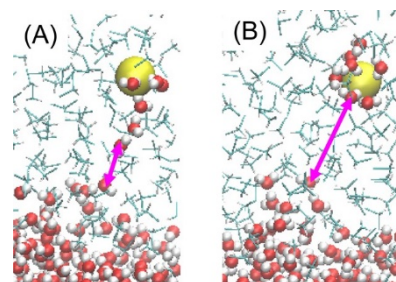


図 1 水和クラスターと水界面との間の距離

短いシミュレーションから得られた自由エネルギー面の形状であり、サンプリング効率を向上させる為に追加したものである。

【結果と考察】0.2V/nmの電圧を印加した水-dichloromethane界面におけるCl<sup>-</sup>の界面通過についての自由エネルギー計算の結果を図2に示す。図の左側はイオンが水相中にある状態、右側は油相中にある状態を表わしており、また、図の下側はwater fingerが形成した状態、上側はwater fingerが切断した状態を表わしている。

結果からイオン輸送の活性化障壁はおよそ11 kcal/molと見積もられる。この活性化障壁の値はz方向のみの自由エネルギー計算から得られた活性化障壁の値(およそ7 kcal/mol)に比べ4 kcal/mol程大きくなっている。これは活性化障壁がz方向に対してほぼ水平な位置に存在しており一次元の自由エネルギー計算では正しい活性化障壁を見積もれないことを表わしている。この両者の差はボルツマン因子に直すとおよそ10<sup>-3</sup>になり、実験と計算の間の反応速度定数の値の違いに合致している。このことは油水界面のイオン輸送はwater fingerの形成切断が律速となり拡散よりも遅くなることを強く示唆している。

当日は上記結果の議論に加え、可能ならば摩擦の影響等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。

[1] Z. Samec, *Electrochim. Acta* 84 (2012) 21

[2] L. X. Dang, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8195

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

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

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

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

[7] M. Darvas, et. al, *J. Phys. Chem. B* 117 (2013) 16148

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

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

[10] N. Kikkawa, L. Wang, A. Morita, *J. Am. Chem. Soc.*, 137(2015) 8022

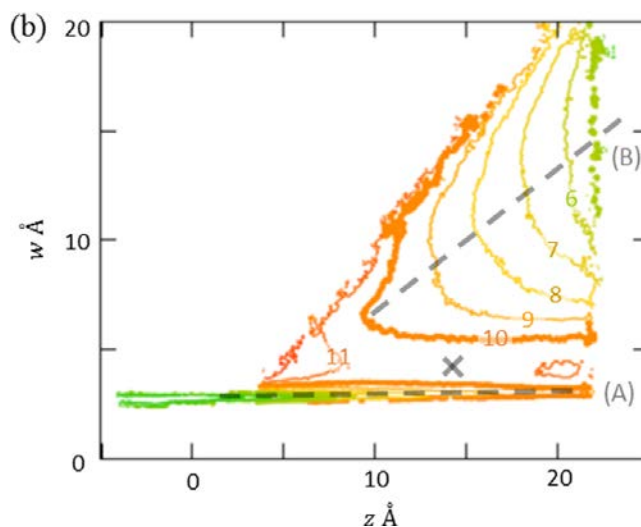


図2 計算された自由エネルギー曲面. 等高線は1kcal/mol間隔であり、点線は谷線を表わす. 2つのパスの間に活性化障壁が存在することが分かる.