

業績紹介：液液界面のイオン透過の論文が JACS Spotlights で紹介

森田 明弘（東北大理・A01 計画研究代表者）

論文題目："Microscopic Barrier Mechanism of Ion Transport through Liquid-Liquid Interface"

著者：Nobuaki Kikkawa, Lingjian Wang, and Akihiro Morita

雑誌巻号：J. Am. Chem. Soc. **137**, 8022-8025 (2015).(JACS Spotlights **137** (26), 8311-8312 (2015).)

液液界面をイオンが通過する現象は、抽出、分離、センサー、膜透過など化学のさまざまな分野で現れる基本的な現象であるが、微視的な機構に立ち入った分子科学的な研究は非常に未開拓であった。界面透過の速度を測定すること自体が長年チャレンジングな問題であったが、近年の測定技術の進歩で明らかにされた速度(0.1~1 cm/s)は、拡散律速の予想(~100 cm/s)よりも2-3 桁遅い[1]。それは多くの議論をよび、電気分析化学の分野で基本的な問題として残されていたが、本論文はそれを分子レベルで解決することに成功した。

イオンが水相から油相に移動した直後には、水和した水を引き連れて"water finger"[2]と呼ばれる特徴的な構造が現れる

(図 1 (A)).

実際に MD 計算をすると、water finger が形成した状態 (A) と切れた状態 (B) の両方がみられ、顕著なヒステリシスもよく経験する。こ

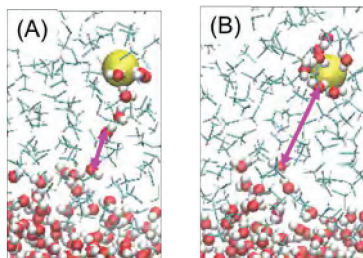


図 1. イオン通過時の 2 状態。(A) water finger 形成、(B) water finger 切断。

Cl⁻イオンは黄色の球、水(H₂O)は赤(O)と白(H)の球、ジクロロメタンは青の棒で示す。

れは 2 状態を別のものとして扱う必要を示している。そこで我々はそれを区別する適切な座標 (water finger coordinate) w を定義した。これはイオンと水の水素結合ネットワークのボトルネック長として一意的に定まり、図 1 のピンクの長さに対応する。

そこで液液界面でのイオン移動を記述する際に、イオンの界面垂直方向の位置座標 z に加えて w も考慮し、2 次元の自由エネルギー面をレプリカ交換アンブレラサンプリング法を用いて計算した。得られた自由エネ

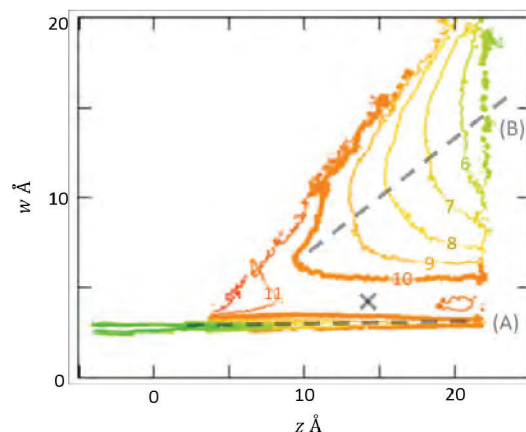


図 2. 水-ジクロロメタン界面での Cl⁻ 移動の 2 次元自由エネルギー面 $G(z, w)$ の等高線図。イオン移動の状況を表すため、外部電場 0.2 V/nm を印加したもの。2 つの谷線 (A), (B) (破線) および鞍点 (x) ($z = 14 \text{ \AA}$, $w = 4 \text{ \AA}$) も示す。

ルギー面 $G(z, w)$ の等高線図を図 2 に示す。この図には 2 つの谷線 (A), (B) がみられ、それぞれ図 1 に示した 2 状態に対応する。

イオンが水相 ($z \ll 0$) から油相 ($z \gg 0$) に移動するには、谷線 (A) から (B) への遷移が必要で、その際に活性化障壁がある。これまでの MD 計算では、イオンの界面からの位置 z に対する 1 次元の自由エネルギー面が議論されていたが、そこには隠されていたバリアが本研究で明らかに示された。water finger 構造の変化は 4 kcal/mol 程度の自由エネルギー障壁を伴うことがわかり、実測のイオン移動速度が遅くなる理由をうまく説明する。

本研究の予備成果は、昨年度に共著者の吉川君のポスター賞として評価された[3]。また、本年の 6 月にチェコで開催された液液界面の第 48 回 Heyrovsky Discussion にて発表し、分野の長年の懸案を解決したものとして国際的に大きなインパクトをもって受けとめられ、JACS spotlights の記事でも紹介された。液液界面の構造の柔らかさが物質移動に果たす機能を明らかにしたもので、今後の液液界面の分野で重要な研究の一つとなるものと思われる。

引用文献

- [1] Z. Samec, *Electrochim. Acta* **84**, 21 (2012).
- [2] I. Benjamin, *Science* **261**, 1558 (1993).
- [3] 森田明弘、ニュースレター No. 16 (2014).