論　文　内　容　要　旨

氏　　名	吉川 信明	提出年	平成２７年
学位論文の 題　　目	油水界面におけるイオン輸送に関する理論・計算化学的研究		

論　文　目　次

CHAPTER 1

Preface: Theoretical and Computational Study of Ion Transport through Water-Oil Interface 3

REFERENCES 5

CHAPTER 2

Computational Study of Effect of Water Finger on Ion Transport through Water-Oil Interface 9

I. INTRODUCTION 10

II. METHODS 12

A. Coordinate of Water Finger 12

B. Principle of Calculation of Reaction Rate Constant 14

C. REUS Calculation 15

D. Random Force Calculation 18

E. Force Fields 21

F. Determination of External Electric Field 24

G. MD conditions 24

III. RESULTS AND DISCUSSTION 26

A. Free Energy Landscapes under No External Electric Fields 26

B. Free Energy Landscapes under External Electric Fields 28

C. Time Correlation Function of Random Force 28

D. Reaction Rate Constants 29

E. Hydration Number 30

IV. CONCLUSIONS 31

ACKNOWLEDGEMENT 31

APPENDIX 31

A. Generalized Langevin Equation for Generalized Coordinates 31

B. Moore-Penrose Pseudo Inverse Matrix 35

C. Reorganization Energy 35
TABLES AND FIGURES 37
REFARENCES 56

CHAPTER 3
A New Extended System Method for Constant Potential Drop Molecular Dynamics Simulation 61
I. INTRODUCTION 62
II. THEORY 63
A. Derivation of NVTΦ Hamiltonian 63
B. Modification for Simulation under Periodic Boundary Condition 65
III. DEMONSTRATION 67
IV. CONCLUSION 68
ACKNOWLEDGEMENT 68
APPENDIX 68
A. NVTΦ Partition Function 68
FIGURES 70
REFERENCES 76

CHAPTER 4
Postface: Acknowledgements to My Coworkers……..79

論 文 内 容 要 旨

油水界面における物質輸送の理解は、電池や化学センサをはじめ、物質抽出や膜分離、相間移動触媒反応、さらには生体中の物質移動や大気反応まで非常に広い分野の基礎となる。 しかし、油水界面を選択的に測定する方法が限られるため、その理解は十分とは言えない。 例えば、油水界面のイオン輸送では、界面通過の速度定数が測定・解析方法により 5 桁も異なってしまうことが知られている。 これは実験で測定される電圧・電流等の巨視的な制御量・測定量と、化学反応や溶媒和構造といった分子レベルの現象、電気二重層や界面の変形のようなメソスケールの現象が複雑に関わり合い、測定結果が何に起因するのかを判断することを困難にしているためである。この困難を取り除くには、関連するすべての現象を考慮できるマルチスケールな理論・計算モデルが求められる。本研究ではこのような階層横断的な計算を実現するため下記の 2 つの手法を試みた。

1. 油水界面のイオン輸送における water finger の影響の解析

油水界面におけるイオン輸送では water finger と呼ばれるイオン輸送時特有の界面構造が輸送

速度の決定因子になると考えられている。[1-2] そこで実際に water finger 構造変化がイオン輸送に与える影響を分子動力学シミュレーションにより解析するため、water finger 構造を適切に射影する座標の開発を試みた。 その結果、グラフ理論による水素結合ネットワークの解析から適切な座標を定義できることを見出した。 この座標を用いて自由エネルギー曲面の計算を行ったところ、water finger の形成切断において、従来の分子動力学計算では見逃されていた活性化障壁が存在することが明らかとなった。[3] 続けて、この自由エネルギー曲面上のダイナミクスを分子動力学計算から求めたランダム力の時間相関関数を利用して解析した。その結果、water finger の構造変化による特異なダイナミクスは存在しないことを明らかにした。 これは water finger の形成切断による活性化障壁が輸送速度の決定要因であることを意味する。 実際に今回得られた結果からイオン輸送の反応速度定数を見積もったところ、従来の手法から見積もられる値よりも２桁程小さな値が得られ、最新の実験結果とよい一致を示した。

2. シミュレーションセルの電位降下を制御する分子動力学計算手法の開発

分子動力学計算により電気化学的な系をシミュレーションする際の困難の一つは、実際のシステムで印加・測定される電圧と、分子動力学計算で電圧を模倣するために使用される外部電場の間に定量的な関係がない（関係づけることが困難な）ことである。 これは外部電場を印加した際に系が分極するため、その寄与を考慮しないとシミュレーションセルの電位降下を見積もれないためである。 従って、分子動力学計算において外部電場を指定するのではなく、直接電位降下を指定し、その電位降下を再現するように外部電場が自動的に変化すればこの問題は解決される。 このように指定するパラメータの交換する手法に、拡張系の方法と総称される手法があり、分子動力学計算において温度や圧力を制御する際には普通に使用されている。 そこで我々は拡張系の方法の導出スキームに従い、電位降下を制御する分子動力学計算手法の開発を試みた。 検討の結果、系に仮想的なコンデンサを追加し、その電荷 Q を一般化座標として従来のハミルトニアンに追加することで電位降下を制御した分子動力学計算を実行できることが分かった。 このハミルトニアンに従い、水バルクの系にシミュレーションを行い、電位降下と分極との比で定義される比誘電率が正しく再現されるかを確認した。 計算された比誘電率はやや過小評価されたが、十分実用可能であると考えている。

[1] I. Benjamin, Science 261 (1993) 1558.
[2] R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 113(2000) 22.
[3] N. Kikkawa, LJ. Wang, A. Morita, J. Am. Chem. Soc. 137 (2015) 8022.

論文審査の結果の要旨

吉川氏の研究業績は、液液界面におけるイオン移動の理論、および電位差を制御した分子動力学シミュレーション手法の開発の 2 つからなる。どちらも液液界面の電気化学の分野に理論化学の立場から新たな光を当てることを可能とする業績である。

液液界面をイオンが移動する現象は、抽出・センサー・相間移動触媒など多くの現象に共通してみられるが、その微視的な知見は極めて限られていた。イオンの界面移動速度の計測自体が長年難しいとされてきたが、近年明らかにされてきた移動速度は、拡散律速の値よりも数桁遅く、その理由は電気分析化学の分野で数多くの議論を呼んできた。吉川氏はイオンが水相から油相に侵入した直後に、水和した水を引き連れて water finger と呼ばれる特徴的な構造をとることに着目し、イオンの油相への移動に伴う water finger の切断と自由エネルギー面に関係があることを見出した（Chem. Phys. Lett. 2012）。さらに吉川氏は water finger の形成・切断を表すことのできる座標を水素結合ネットワークのグラフ理論をもとに定義し、その構造変化に活性化障壁が存在することを示すことに成功した。この活性化障壁が実測の移動速度が遅くなるメカニズムを与えることを明らかにし、これまでの分野の懸案を解決した（J. Am. Chem. Soc. 2015）。この業績は、理論化学のみならず電気分析化学の分野でも非常に大きな成果として受け止められた。さらにイオンの界面移動と water finger 構造の両方を考慮した 2 次元上でイオン移動の自由エネルギー面を計算し、そのうえでイオンが移動する際の摩擦力やランダム力も併せて分子シミュレーションによって求めて、イオン移動の動力学の包括的な描像を明らかにした（投稿準備中 1）。

実際のイオンの界面通過は、外部から電場を印加して誘起される。しかし実際に界面にかかる電位差は、電極を通して印加される電位差ではなく、界面以外の領域での電位降下を差し引いた分である。しかし分子シミュレーションでは、分子に電場の外力を印加することは容易にできるが、電位差をあらかじめ設定することは困難であった。吉川氏は分子動力学シミュレーションにおいて、界面に印加される電位差を制御する新たな方法論を提案した。これは一般に拡張アンサンブル法と呼ばれる手法の応用で、分子シミュレーションの系に仮想的なコンデンサーを加えてその拡張系を解く手法であり、理論的には妥当性が確立されている。吉川氏はその手法を古典分子シミュレーションに取り入れ、電位差の制御が可能であることを実証した（投稿準備中２）。この手法は、広く電気化学系の計算化学に応用することが可能な手法で、今後の応用が十分に見込まれるものである。

以上のように吉川氏の業績は、液液界面の問題に関して、従来の実験的な手法では観測することが難しかった微視的な知見を明らかにし、イオン移動の速度論についても従来の理解を刷新する成果を得た。またその過程で、分子シミュレーション手法の独自の手法や理論開発を実施し、その可能性を広げる意義を示した。これは十分に博士に値するものと判断された。自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、吉川信明氏が提出した博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。