

令和元年8月30日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2018

課題番号：26288003

研究課題名(和文) 液液界面における相間移動触媒の輸送機構の理論

研究課題名(英文) Microscopic theory of phase transfer catalysis at liquid-liquid interfaces

研究代表者

森田 明弘 (Morita, Akihiro)

東北大学・理学研究科・教授

研究者番号：70252418

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：液液界面でのイオン輸送を、従来の現象論を超えた新たな視点で解明した。界面をイオンが通過する際には、油相中に入ったイオンが水和水を引き連れてwater finger構造を作ることが計算化学で予想されていたが、本研究ではそのwater finger構造の形成と切断を表す適切な座標を、水の水素結合ネットワークの連結性に基づいてグラフ理論から簡便に定義できることを示した。その座標上を用いた自由エネルギーを分子シミュレーションによって計算し、その構造遷移に伴って隠れた自由エネルギー障壁が存在することを明らかにした。これによって、液液界面のイオン移動速度が拡散律速よりも数桁遅くなる理由を解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水-油界面は、化学や生物化学、化学工学などの分野でしばしば現れる環境で、物質移動の機構は分野にまたがる基礎的な意義がある。これまで測定の困難さから分子レベルの解明が遅れており、本研究で明らかにされた知見および微視的な視点は分析化学や合成化学、さらに工学など関連分野の現象を解明するうえで十分に意義が大きく、広く興味を引くと考えられる。今後の液液界面の効率的な利用を設計するうえでも参照される知見である。

研究成果の概要(英文)：The present work elucidated the microscopic mechanisms of ion transfer through liquid-liquid interfaces. It has been predicted by MD simulation that the ion transfer could induce transient interfacial structure, called "water finger". This work defined a proper coordinate w to describe the structure of water finger formation, and thereby revealed free energy profiles of ion transport using the newly defined coordinate w . We revealed that the structural transition associated to the water finger formation/break has a hidden barrier of free energy. By considering the hidden barrier, we have successfully elucidated the experimentally observed rate constants of interfacial ion transport, which are significantly smaller than that of the diffusion-limited process.

研究分野：化学

キーワード：表面・界面 イオン輸送 分子シミュレーション

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機溶媒相と水相の二相共存下の溶媒中で疎水(親油)性と親水性の試薬を反応させる際、そのままでは二相に分離して反応の進行が著しく遅いが、相間移動触媒を加えることで反応物や生成物の界面透過を促進し、反応速度を大きく向上させることが可能である。これまでにその速度論的な解析は多くなされ、工業的な応用も進められている。しかしその速度論を支配する界面物質輸送のメカニズムを、分子レベルの第一原理から解明する試みはこれまで未開拓であった。その最大のボトルネックは、液液界面の分子を選択的に観測する手法が殆ど無いために、界面構造の知見が極めて欠けていたことによる。

代表者は近年和周波分光と分子シミュレーションとの共同研究を国際的に先導し、溶液界面の構造を精緻に明らかにしてきた。水 - 有機溶媒の液液界面に応用するに至り、これらの研究で解明されてきた液液界面の知見をもとに、界面での活性化障壁や拡散係数などの詳細な情報を定量的に解明し、界面物質移動や相間移動触媒の機能、さらには界面をまたいだ不均質系の反応機構を新たな視点で解明することが可能な段階にきていたと考えられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、液液界面構造の実体をふまえて、界面でのイオン輸送の速度論を支配する要因を分子レベルで明らかにすることである。液液界面でのイオン移動にはしばしば平衡構造では見られない非常に大きな構造ゆらぎを伴うことが理論計算で予測されている。water finger と呼ばれる構造には、大きなヒステリシスも存在するが、このような液液界面の大きなゆらぎは、実験で観測することが困難なため、あまりその実体が解明されていなかった。我々はその構造の形成・切断を理論計算で詳細に調べることによって、イオンの輸送効率に強く関わる要因になると考えており、その機構を分子動力学計算によって解明することを目指す。

液液界面の速度論を分子レベルで扱う際、まともな分子シミュレーションでは追跡できる時間・空間スケールに限界があり、新たな理論の枠組みが求められる。本研究では界面でのイオンペア形成、水和水と界面のゆらぎを同時に取り扱う新たな理論を開発する。

3. 研究の方法

本研究の当初に液液界面の構造ゆらぎを表面過剰量に基づいて的確に表す座標を新たに導入して、イオンペア形成と界面ゆらぎを表す2次元自由エネルギー面の理論を構築する。それに基づいて分子シミュレーション計算を実行し、イオン輸送の機構と動力学、および後続反応における水和の役割を具体的に明らかにする。上記のような一般化座標上での自由エネルギー面を計算する分子シミュレーションプログラムを合わせて開発し、本研究で使用する。

4. 研究成果

液液界面における物質移動を分子レベルで扱う理論を創るうえで、我々が最初に鍵と考える点は界面の構造ゆらぎを記述する座標の定義であった。とくにイオンが水和水を引き連れて有機溶媒相に移動する過程ではwater finger と呼ばれる特徴的な構造が現れる。我々は計画申請段階では、その構造ゆらぎを規定する座標として、界面のギブス面から有機相側にはみ出した水の個数をとることを想定していたが、もっと適切な座標を取ることができることを見出した。水の水素結合ネットワークをグラフ理論で扱い、水和水クラスターとバルク水とのネットワークのボトルネック長として、ゆらぎ座標を定義することが可能であることを見出した。

上で確立した界面ゆらぎ座標 w および輸送するイオンの位置座標 z の両方を考慮した2次元自由エネルギー面の計算を実施した。そのために2次元空間上の異なる点にアンブレラ・ポテンシャルをおいた分子動力学計算を並列に行い、そのアンブレラを適宜交換するレプリカ交換法を使用した。得られた2次元自由エネルギー面をもとにして、イオン通過の際に現れる自由エネルギー障壁が界面ゆらぎに関わるものであることを明らかにした。これは液液界面の電気分析化学においても新たな知見であり、当初の研究目的を具体化することができた。

以上の計算を通して、液液界面でのイオン輸送の機能を、従来の現象論的な速度論や計算化学を超えた新たな視点で解明することができた。液液界面をイオンが通過する際に生じると予想されるwater finger 構造の形成と切断を表す座標を導入してその座標上での自由エネルギー面を計算化学的に求めることに成功し、その構造遷移に伴って自由エネルギー障壁が存在することを明らかとした。これは、液液界面のイオン移動速度が拡散律速よりも数桁遅くなる理由となることを解明した。さらに、water finger 形成・切断に伴うダイナミクスを解明するため、その自由エネルギー面上のランダム力や摩擦係数を分子シミュレーションから求め、その摩擦係数の振る舞いには界面での異常性が存在しないことも示した。界面イオン輸送は、界面近傍で拡散係数に異常性が現れるのではなく、従来知られていなかった自由エネルギー障壁によって遅くなることを結論づけた。

また、油相中に移動したイオンのwater finger が切れた直後の水和水の状況を示し、バルク中での水和水クラスターの分布よりも水和水を過剰に伴っていることも明らかとした。それは後続過程として水和水クラスターの蒸発・吸着のダイナミクスが存在することを示唆している。その過程がイオン輸送に与える影響を分子レベルで明らかにする前提として、有機相内で存在するイオンの水和水の平衡分布を自由エネルギーに基づいて計算し、有機バルク相中での水和水の蒸発・凝縮の速度論を分子レベルで明らかにした。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 46 件)

- (1) H. Takahashi, H. Kambe, and A. Morita, "Calculation of Solvation Free Energy Utilizing a Constrained QM/MM Approach Combined with a Theory of Solutions" *J. Chem. Phys.* 150, 114109 (2019).
DOI: 10.1063/1.5089199
- (2) T. Sugimoto, Y. Otsuki, T. Ishiyama, A. Morita, K. Watanabe, and Y. Matsumoto, "Topologically Disordered Mesophase at Topmost Surface of Crystalline Ice between 120 and 200 K", *Phys. Rev. B* 99, 査読有, 121402 (2019).
DOI: 10.1103/PhysRevB.99.121402
- (3) S. Kishinaka, A. Morita, and T. Ishiyama, "Molecular Structure and Vibrational Spectra at Water/Poly(2-methoxyethylacrylate) and Water/Poly(methyl methacrylate) Interfaces: A Molecular Dynamics Simulation Study", *J. Chem. Phys.*, 査読有, 150, 044707 (2019).
DOI:10.1063/1.5074144
- (4) Q. Peng, J. Chen, H. Ji, A. Morita, and S. Ye, "Origin of the Overpotential for the Oxygen Evolution Reaction on a Well-defined Graphene Electrode Probed by in situ Sum Frequency Generation Spectroscopy", *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 140(46) 15548-15571 (2018).
DOI:10.1021/jacs.8b08285
- (5) T. Le, A. Morita, K. Mawatari, T. Kitamori, and T. Tanaka, "Metamaterials-Enhanced Infrared Spectroscopic Study of Nanoconfined Molecules by Plasmonics-Nanofluidics Hybrid Device", *ACS Photonics*, 査読有, 5(8), 3179-3188 (2018).
DOI:10.1021/acsp Photonics.8b00398
- (6) T. Joutsuka and A. Morita, "Electrolyte and Temperature Effects on Third-Order Susceptibility in Sum Frequency Generation Spectroscopy of Aqueous Salt Solutions", *J. Phys. Chem. C*, 122(21), 11407-11413 (2018).
DOI:10.1021/acs.jpcc.8b02445
- (7) S. K. Reddy, R. Thiriaux, B. A. Wellen Rudd, L. Lin, T. Adel, T. Joutsuka, F. M. Geiger, H. C. Allen, A. Morita, and F. Paesani, "Bulk Contributions Modulate the Sum-Frequency Generation Spectra of Interfacial Water on Model Sea-Spray Aerosols", *Chem*, 4(12) 1629-1644 (2018).
DOI:10.1016/j.chempr.2018.04.007
- (8) T. Hirano, L. Wang, and A. Morita, "Singularity-Free Constraint on Molecular Dynamics beyond Lagrange Multiplier", *Mol. Sim.*, 44(12) 965-972 (2018).
DOI: 10.1080/08927022.2018.1467012
- (9) L. Wang, L. Xin, T. Ishiyama, Q. Peng, S. Ye, and A. Morita, "Microscopic Investigation of Ethylene Carbonate Interface: A Molecular Dynamics and Vibrational Spectroscopic Study", *Acta Phys. Chim. Sin.*, 34(10), 1124-1135 (2018).
DOI: 10.3866/PKU.WHXB201801291
- (10) H. Takahashi, H. Kambe, and A. Morita, "A Simple and Efficacious Solution to the Constrained QM/MM Simulations", *J. Chem. Phys.*, 査読有, 148, 134119 (2018).
DOI: 10.1063/1.5019874
- (11) L-j. Wang, N. Kikkawa, and A. Morita, "Hydrated Ion Clusters in Hydrophobic Liquid: Equilibrium Distribution, Kinetics and Implications", *J. Phys. Chem. B*, 査読有, 122(13), 3562-3571 (2018).
DOI 10.1021/acs.jpcc.7b10740:
- (12) T. Ishiyama, S. Shirai, T. Okumura, A. Morita, "Molecular Dynamics Study of Structure and Vibrational Spectra at Zwitterionic Lipid/Aqueous KCl, NaCl, and CaCl₂ Solution Interfaces", *J. Chem. Phys.*, 査読有, 148, 222801 (2018).
DOI:10.1063/1.5006543
- (13) T. Joutsuka, T. Hirano, M. Sprik, and A. Morita, "Effect of Third-Order Susceptibility in Sum Frequency Generation Spectroscopy: Molecular Dynamics Study in Liquid Water", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 20(5), 3040-3053 (2018). (PCCP HOT Article)
DOI:10.1039/C7CP01978E
- (14) L. Wang, T. Ishiyama, and A. Morita, "Theoretical Investigation of C-H Vibrational Spectroscopy. 2. Unified Assignment Method of IR, Raman and SFG Spectra of Ethanol", *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 121(36), 6701-6712 (2017).
DOI:10.1021/acs.jpca.7b05378
- (15) L Wang, T. Ishiyama, and A. Morita, "Theoretical Investigation of C-H Vibrational Spectroscopy. 1. Modeling of Methyl and Methylene Groups of Ethanol with Different Conformers", *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 121(36), 6687-6700 (2017).

DOI:10.1021/acs.jpca.7b05320

- (16) T. Joutsuka and A. Morita, "Efficient Computation of Difference Vibrational Spectra in Isothermal-Isobaric Ensemble", *J. Phys. Chem. B*, 査読有, 120, 11229-11238 (2016). DOI:10.1021/acs.jpca.7b05320
- (17) T. Joutsuka and A. Morita, "Improved Theory of Difference Vibrational Spectroscopy and Application to Water", *J. Chem. Theory Comput.*, 査読有, 12, 5026-5036 (2016). DOI:10.1021/acs.jctc.6b00697
- (18) L. Wang, Q. Peng, S. Ye, and A. Morita, "Surface Structure of Organic Carbonate Liquids Investigated by Molecular Dynamics Simulation and Sum Frequency Generation Spectroscopy", *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 120, 15185-15197 (2016). DOI:10.1021/acs.jpcc.6b03935
- (19) A. Kundu, S. Tanaka, T. Ishiyama, M. Ahmed, K. Inoue, S. Nihonyanagi, H. Sawai, S. Yamaguchi, A. Morita, and T. Tahara, "Bend Vibration of Surface Water Investigated by Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation and Theoretical Study: Dominant Role of Quadrupole", *J. Phys. Chem. Lett.*, 査読有, 7, 2597-2601 (2016). DOI:10.1021/acs.jpcllett.6b00657
- (20) N. Kikkawa, L.-j. Wang, and A. Morita, "Microscopic Barrier Mechanism of Ion Transport through Liquid-Liquid Interface", *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 137(25), 8022-8025 (2015). DOI:10.1021/jacs.5b04375
- (21) T. Ishihara, T. Ishiyama, and A. Morita, "Surface Structure of Methanol/Water Solutions via Sum-Frequency Orientational Analysis and Molecular Dynamics Simulation", *Phys. Chem. C*, 査読有, 119(18), 9879-9889 (2015). DOI:10.1021/acs.jpcc.5b01197
- (22) T. Ishiyama, A. Morita, and T. Tahara, "Molecular Dynamics Study of Two-Dimensional Sum Frequency Generation Spectra at Vapor/Water Interface", *J. Chem. Phys.*, 査読有, 142, 212407 (13 pages) (2015). DOI:10.1063/1.4914299
- (23) T. Imamura, T. Ishiyama, and A. Morita, "Molecular Dynamics Analysis of NaOH Aqueous Solution Surface and the Sum Frequency Generation Spectra: Is Surface OH-Detected by SFG Spectroscopy?", *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 118(50), 29017-29027 (2014). DOI:10.1021/jp502890s
- (24) T. Ishiyama and A. Morita, "A Direct Evidence of Vibrationally Delocalized Response at Ice Surface", *J. Chem. Phys.*, 査読有, 141, 18C503 (4 pages) (2014). DOI:10.1063/1.4895547
- (25) S. Sakaguchi, T. Ishiyama, and A. Morita, "Theory and Efficient Computation of Differential Vibrational Spectra", *J. Chem. Phys.*, 査読有, 140, 144109 (13 pages) (2014). DOI:10.1063/1.4870523
- (26) Y. Tabe, N. Kikkawa, H. Takahashi, and A. Morita, "Surface Acidity of Water Probed by Free Energy Calculation for Trimethylamine Protonation", *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 118(2), 977-988 (2014). DOI:10.1021/cr4004133

[学会発表](計 171 件)

- (1) A. Morita, Microscopic Structure and Dynamics at Liquid-Liquid Interfaces, Melbourne-Tohoku Workshop: combining Materials Science and Chemistry, Melbourne, Australia, Nov. 8-9, 2018.
- (2) T. Joutsuka, K. Obata and A. Morita, Molecular Dynamics Simulations of Amorphous Silica/Water Interfaces, EMLG/JMLG Meeting 2018, Nagoya, Japan, Nov. 5-8, 2018.
- (3) A. Morita, Theory of (3) Effect in Sum Frequency Generation Spectroscopy, 8th SFG Symposium, Saitama, Japan, Oct. 26-27, 2018.
- (4) A. Morita, Recent Topics on Theoretical Analysis of Sum Frequency Generation Spectroscopy, Gordon Research Conference on Vibrational Spectroscopy, Biddeford, ME, USA, Jul. 29-Aug. 3, 2018.
- (5) A. Morita, Theoretical Analysis of Structure and Dynamics at Liquid-Liquid Interfaces, Telluride Science Research Conference on "Hydrophobicity: From Theory, to Simulation, to Experiment", Telluride, CO, USA, Jul. 17-21, 2018.
- (6) A. Morita, Analysis of SFG Spectra of Liquid Interfaces, Telluride Science Research Conference on "Nonlinear Optics at Interfaces", Telluride, CO, USA, Jun. 11-15, 2018.
- (7) A. Morita, "Structure and Reactivity of Aqueous Interfaces"

- 3rd International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols, (2017).
- (8) A. Morita, Recent Topics in Theoretical Analysis of Sum Frequency Generation Spectroscopy, Telluride Science Research Conference in China (TSRC2) on Nonlinear Optics at Interface, Dalian, China, Jul. 24-28, 2017.
 - (9) A. Morita, Theory of structure and functions of liquid and polymer interfaces, KAKENHI International Symposium on "Studying the Function of Soft Molecular Systems", Sapporo, Jun. 26-28, 2017.
 - (10) A. Morita, "Theory and Efficient Computation of Difference Vibrational Spectroscopy", 9th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS2017), (2017).
 - (11) A. Morita, "Molecular Theory of Ion Transport at Oil-Water Interfaces" 13th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE2017), (2017).
 - (12) A. Morita, "Theoretical Analysis of SFG Spectroscopy --- Recent Topics", Telluride Science Research Conference on Nonlinear Optics at Interfaces, (2016).
 - (13) A. Morita and T. Ishiyama, "Microscopic Structure and Uptake Kinetics at Aqueous Solution Surfaces", 251st ACS National Meeting, Symposium on "Physical Chemistry of Complex Environmental Interfaces", (2016).
 - (14) A. Morita, "Recent Development of Computational Analysis on Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy", CECAM Workshop "Liquid/Solid Interfaces: Structure and dynamics from spectroscopy and simulations - 3rd Edition", (2016).
 - (15) A. Morita, Lin Wang, and Tatsuya Ishiyama, Computational SFG analysis of organic liquid surfaces, Pacifichem 2015, Symposium on "Recent Experimental and Theoretical Advances in Studies of Liquid Interfaces", Honolulu, HI, USA, Dec. 15-20, 2015.
 - (16) A. Morita, Microscopic Barrier Mechanism of Ion Transport through Liquid-Liquid Interface, 5th Campus Asia Symposium, Shanghai, China, Nov. 5-6, 2015.
 - (17) A. Morita, Molecular Dynamics Study of Heterogeneous Kinetics and Reactions, International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols, Beijing, China, Aug. 9-10, 2015.
 - (18) A. Morita, Recent Computational Studies on Surface Vibrations and Sum Frequency Generation Spectroscopy, Telluride Science Research Conference on Vibrational Dynamics, Telluride, CO, USA, Jul. 27-31, 2015.
 - (19) A. Morita, Theoretical analysis on structure and function of solution and polymer interfaces, International Symposium on Soft Molecular Systems, Tokyo, Japan, Jul. 9-11, 2015.
 - (20) A. Morita, Theoretical Analysis of Sum Frequency Spectra and Microscopic Ion Transport at Liquid-Liquid Interfaces, 48th Heyrovsky Discussion on "Progress in Electrochemistry at Liquid-Liquid Interfaces and Liquid Membranes", Castle Trest, Czech Republic, Jun. 14-19, 2015.
 - (21) A. Morita, Computational Analysis of Surface Nonlinear Spectroscopy, 4th Annual World Congress of Advanced Materials-2015 (WCAM-2015), Chongqing, China, May 27-29, 2015.
 - (22) A. Morita, Theoretical Analysis of Multi-scale Mass Transfer Kinetics in Droplet Flows, EMN Droplets Meeting 2015, Phuket, Thailand, May 8-11, 2015.
 - (23) A. Morita, Recent Computational Analysis of Sum Frequency Generation Spectroscopy, Carnegie Mellon University, Mar. 27, 2015.
 - (24) A. Morita, Theory and Computational Analysis of Surface Nonlinear Spectroscopy, 10th Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2014), Santiago, Chile, Oct. 5-10, 2014.
 - (25) A. Morita, Structure and Solvation at Aqueous Interfaces, Telluride Science Research Conference on Hydrophobicity, Telluride, CO, USA, Jun. 24-28, 2014.
 - (26) A. Morita, Analysis of SFG Spectroscopy of Electrolyte Aqueous Interfaces, Telluride Science Research Conference on Nonlinear Optics at Interfaces, Telluride, CO, USA, Jun. 9-13, 2014

[図書 (計 1 件)]

- (1) Akihiro Morita, "Theory of Sum Frequency Generation Spectroscopy", Lecture Notes in Chemistry, 97, Springer (2018), 264.

[その他]

ホームページ等

<http://comp.chem.tohoku.ac.jp/>