

ナノ界面のイオン流動シミュレーション

(豊田中研・京大触媒電池) 鷲津仁志, 金城友之, 吉田広顕

【はじめに】

マイクロ・ナノスケールの固液界面における高効率のエネルギー輸送・変換のため, 長距離クーロン力が活用される事例は多い. 生体系では, 関節における超低摩擦や, 生体分子モーターにおけるエネルギー変換は, 高分子電解質溶液において実現する. 人工系では, 二次電池の効率を高めるために電解液へのコロイド粒子の添加が考案されたり, 電解質溶液を用いたナノフルイディクスによるエネルギー輸送現象が注目されている. これらの系の特徴は, 界面におけるイオンの流動性が重要であることと, サブミクロンスケールの広大な空間におけるイオン分布の粗密が大きいこと, 通常分子シミュレーションの枠組みで扱いにくいことである. たとえば, 典型的な高分子電解質である DNA の周囲には対イオンが高濃度で凝縮し, その周囲を散漫なイオン雰囲気を取り囲み, さらに外側にバルク塩が存在し, それぞれの領域におけるイオンの動的役割が異なる⁽¹⁾. 広大なイオン環境のダイナミクスを扱いつつ, Na^+ と Li^+ との違いといった対イオンの個性を議論できるシミュレーション手法の開発が望まれる. 筆者らは, 分子～メソスケールにおけるシミュレータの作成に着手した.

【結果と考察】

手始めとして, 超低摩擦を発現する高分子電解質ブラシを題材に, 屈曲性高分子鎖のグラフト系のシミュレーション手法を作成した. 高分子鎖は結合および結合角を加味した単純なモデルを, 長距離クーロン力の粗視化手法として, PPPC(Particle-Particle, Particle Cell)法を周期境界系に拡張したものを用い, Monte Carlo Brownian Dynamics 法¹により計算した. 添加塩による高分子鎖の凝集(膜厚の減少)という実験の傾向が少なくとも定性的に再現された. つぎに, 溶媒の効果をとり入れるために以下の取り組みを行った.

まず, 高分子や対・副イオンの溶媒効果を適切にあらわすための溶媒モデルを作った. ブラウンあるいは DPD (散逸粒子動力学)² 粒子において極性溶媒の分子集団の誘起双極子能率を再現するため, 分極を振動子としてあらわしたところ, 外部電場への応答や緩和過程を正しく再現した. この手法により, 溶媒和などに起因する誘電率の不均一性を取り込める.

つぎに, 溶媒の流れを適切に考慮するために, 粒子の運動をランジュバン動力学で扱い, 溶媒の流れを LBM (格子ボルツマン法)³ で扱う手法を作成した. 本手法では, ブラウン粒子をストークス源から力を受ける点として表現するため, 膨大な数のイオンの運動を扱うことが可能となった.

以上は基本的にイオンを粒子的に扱う計算手法であるが, さらに, 大きいスケールでの系の特性評価のために, イオンの分布, 溶媒の流れ, 外部電場とをカップルさせる連続体の計算手法を作成した. イオンの分布は通常はボルツマン分布を仮定するが, 非平衡過程や, バルク状態を定義できないナノチャンネル系において不適切である. このため, Nernst-Planck 方程式を直接解析し, ナノチャンネルにおける電気浸透流のダイナミクスを再現することができた.

【参考文献】

- (1) Washizu, H.; Kikuchi K., *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*(6), 2855.
- (2) Kinjo, T.; Hyodo, S., *Phys. Rev. E* **2007**, *75*, 051109.
- (3) Yoshida, H.; Nagaoka, M., *J. Comput. Phys.* **2010**, *229*, 7774.