

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 29 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2011～2014

課題番号：23340122

研究課題名(和文) 界面相転移および不均一溶液の理論

研究課題名(英文) Theory of Surface Phase Transitions and Inhomogeneous Fluids

研究代表者

甲賀 研一郎 (Koga, Kenichiro)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：10315020

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,100,000円

研究成果の概要(和文)：界面の濡れは一般に広く知られているが、その多様性の起源については未解明であった。私たちは解析的に計算が可能なモデルを構築し、どのような条件でどのような濡れ転移が起こるのかを明らかにした。さらに濡れ転移に対する熱ゆらぎの影響についても検討した。水溶液中のメタン分子間に働く疎水性相互作用を精密に計算することに成功し、メタン分子の浸透第二ビリアル係数をこれまでになく精度で求めた。低温ではメタン分子間相互作用はむしろ斥力的であり、温度の上昇とともに引力的相互作用に変化することを明らかにした。その他、水の気液界面付近における疎水性分子の溶解度とその温度依存性を計算することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Various kinds of wetting phenomena are commonly observed. The origin of the variety, however, has long been unknown. Here we built an analytically solvable model of wetting transitions, solved it, and found the conditions under which the model gives the first-order, second-order, continuously varying order, and infinite-order wetting transitions. We also studied the effect of thermal fluctuations on wetting transitions. We proposed the method for calculating the second osmotic virial coefficient  $B$  of hydrophobic molecules in water. For an aqueous solution of methane, we found that  $B$  is positive at low temperatures, decreases with increasing temperature, and becomes very negative at high temperatures. This indicates that the hydrophobic molecules in water, overall, repel each other at low temperature and they attract each other at high temperature. We also studied how far the hydrophobic effect persists as a hydrophobic solute approaches the liquid-vapor interface of water.

研究分野：化学物理

キーワード：界面 溶液 液体 不均一流体 濡れ転移 統計力学 分子シミュレーション

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 界面が濡れる現象は極めて身近な現象であるにもかかわらず、多様な濡れ現象の理解は十分ではなく、濡れの制御技術や利用法は未だ経験則の集積に依存する部分が多い。また、濡れ転移は、バルク系の相転移には見られない特異な臨界現象を示す。このように、界面制御技術の確立のためにも、相転移の統計力学の発展のためにも、濡れ転移の理論研究の意義は大きいものである。

(2) 溶液中における溶質分子間に働く相互作用は条件により引力的にも斥力的にもなり、短距離力の場合も長距離力の場合もある。しかし、温度、圧力、塩濃度、界面効果などの影響が十分に理解されているとはいえない。殊に、水溶液中の疎水性分子または疎水性部位の間に働く疎水性相互作用は、生体高分子のコンフォメーションや凝集体形成に重要な役割を果たしているが、相互作用の強さを実験で直接測定することは困難であり、理論的アプローチの進展が望まれている。

## 2. 研究の目的

(1) 流体界面が濡れるとき、それが一次転移か連続転移かは混合流体の成分等に依存する。また連続転移の場合における臨界指数も分子間相互作用に大きく影響を受けることが知られている。そこで、理論モデルを構築し、濡れ転移を包括的に理解することを目指す。

(2) 水溶液中の溶質分子の溶解度および分子間相互作用を様々な条件下で計算し、温度効果および界面の影響を明らかにする。また、溶質の溶解度と溶質分子間相互作用との関係を明らかにする。

## 3. 研究の方法

(1) 2成分流体界面における濡れ転移の微視的モデル(平均場近似密度汎関数モデル)は、一次、二次、連続、および無限次の濡れ転移を示す。これは精密な数値計算の結果であり、

解析的に解けるモデルを調べることは重要である。そこで、微視的モデルと関係のある新しい界面変位モデルを構築し、その解析を行う。さらに界面ゆらぎを考慮に入れたモデルを構築し、臨界指数等を計算する。

(2) 典型的な疎水性相互作用の例としてメタン水溶液を取り上げ、メタン分子間の平均力ポテンシャルを分子シミュレーションにより計算し、2体相関関数から浸透第二ビリアル係数を求める。2体相関関数の積分は分子中心の選択に依存しないことは一般的議論から知られているが、本課題ではこの点について、1、2、3次元剛体球で解析的・数値的にそれを示し、水+プロパン系においてMDシミュレーションにより数値計算で例示する。さらに、水の気液界面における疎水性溶質の溶解度を分子シミュレーションにより求め、界面付近における疎水効果について考察する。

## 4. 研究成果

### (1) 濡れ転移の界面変位モデル

2成分流体界面における濡れ転移の微視的平均場密度汎関数モデル(微視的モデル)を元にして、新しい界面ポテンシャルモデルを構築した。このモデルは解析的に解くことができるものである。計算の結果、微視的モデルが示す全種類の濡れ転移を与えることがわかった。

### (2) 熱ゆらぎを考慮した濡れ転移の界面変位モデル

平均場密度汎関数モデルで見つかった無限次および連続的に次数が変化する濡れ転移に対する熱ゆらぎの効果を検討した。局所界面ハミルトニアンにおける線形関数型繰り込み群計算を行った結果、無限次の濡れ転移は依然として存在することが確かめられた。連続的に次数が変化する濡れ転移については熱ゆらぎを考慮に入れると、熱ゆらぎの強さを与える無次元パラメータに依存した結果が得られ

る．すなわち、この場合には熱ゆらぎにより臨界挙動が変化する．

### (3) メタンの浸透第二ビリアル係数

メタン水溶液の分子シミュレーションを無限希釈に近い条件で行い、メタン分子間の2体相関関数を求め、その積分から浸透第二ビリアル係数を計算することを試みた．相関関数の短距離領域を精密に計算する方法と長距離からの寄与を考慮に入れる方法を組み合わせ、高精度で浸透第二ビリアル係数を計算することに成功した．その結果、メタンの浸透第二ビリアル係数は273 K付近では正の値をとり、温度上昇とともにほぼ単調に減少し、373 K付近では絶対値の大きな負の値をとることが明らかになった．

(4) 2体相関関数の積分は分子中心の選択に依存しないことを以下の系について解析的または数値的に証明した．<sup>1</sup> 1、2、3次元剛体球流体、<sup>2</sup> 気体プロパン、<sup>3</sup> 水、<sup>4</sup> プロパン水溶液．

### (5) 気液界面における疎水性分子の溶媒和

<sup>1</sup> 気液界面における溶質の溶媒和自由エネルギーを精密に計算する方法を確立した．

<sup>2</sup> 水の気液界面付近における疎水性分子の局所溶解度を界面からの距離の関数として計算し、界面の気相側に極大が現れ、界面の液相側に極小があることを明らかにした．

<sup>3</sup> 単純液体の気液界面における剛体球分子の局所溶解度と水の気液界面におけるを比較した．溶媒局所密度をバルク液体の密度でスケールした無次元密度を採用すると、単純液体界面と水界面でのが広い密度範囲でほぼ一致することが明らかになった．

### 5．主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計9件) 全て査読有り．

<sup>1</sup> Osmotic Second Virial Coefficient of Methane in Water

K. Koga, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 12619-12624 (2013).  
[dx.doi.org/10.1021/jp4085298](https://doi.org/10.1021/jp4085298)

<sup>2</sup> Renormalization group calculations for wetting transitions of infinite order and continuously varying order: Local interface Hamiltonian approach

J. O. Indekeu, K. Koga, H. Hooyberghs, and A. O. Parry, *Phys. Rev. E*, **88**, 022122 (12pp)(2013).  
[dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.88.022122](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.88.022122)

<sup>3</sup> Thermodynamic functions as correlation-function integrals

K. Koga and B. Widom, *J. Chem. Phys.*, **138**, 114504(8pp) (2013).  
[dx.doi.org/10.1063/1.4795498](https://doi.org/10.1063/1.4795498)

<sup>4</sup> Note on the Calculation of the Second Osmotic Virial Coefficient in Stable and Metastable Liquid States

B. Widom and K. Koga, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 1151-1154 (2013).  
[dx.doi.org/10.1021/jp311800p](https://doi.org/10.1021/jp311800p)

<sup>5</sup> Inclusion of Neon Inside Ice Ic and its Influence to the Ice Structure

L. Hakim, M. Matsumoto, K. Koga, and H. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, SA018(7pp) (2012).  
[dx.doi.org/10.1143/JPSJS.81SA.SA018](https://doi.org/10.1143/JPSJS.81SA.SA018)

<sup>6</sup> Diffusivity of Liquid Argon in Carbon Nanotubes

H. Akiyoshi and K. Koga, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81**, SA022(8pp) (2012).  
[dx.doi.org/10.1143/JPSJS.81SA.SA022](https://doi.org/10.1143/JPSJS.81SA.SA022)

<sup>7</sup> Model of Freezing Behavior of Liquid Monolayers Adsorbed in Cylindrical Pore

K. Abe and K. Koga, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81**, SA021(8pp) (2012).  
[dx.doi.org/10.1143/JPSJS.81SA.SA021](https://doi.org/10.1143/JPSJS.81SA.SA021)

<sup>8</sup> Solvation of hydrophobes in water and simple liquids

K. Koga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 19749-19758 (2011).  
[dx.doi.org/10.1039/C1CP22344E](https://doi.org/10.1039/C1CP22344E)

<sup>9</sup> How much does the core structure of a three-phase contact line contribute to the line tension near a wetting transition?

J. O. Indekeu, K. Koga, and B. Widom, *J. Phys.:Condens. Matter*, **23**, 194101(10pp) (2011).

〔学会発表〕(計16件)

1 (招待) K. Koga, Demystifying the Hydrophobic Effect, XLIII Winter Meeting on Statistical Physics (Taxco, Mexico)  
2014年1月10日.

2 甲賀研一郎, 疎水性相互作用の温度依存性について, 第3回ソフトマター研究会(首都大学東京)  
2013年12月15日.

3 甲賀研一郎, 浸透第2ビリアル係数でみる疎水性相互作用, 日本物理学会2013年秋季大会(徳島大学)  
2013年9月27日.

4 (招待) K. Koga, The osmotic second virial coefficient of hydrophobic solutes in aqueous solution, The 7th Mini-Symposium on Liquids (Kyushu University, Japan)  
2013年6月6日.

5 (招待) K. Koga, Hydrophobes in Water / Water in Nanotubes, International Center for Quantum Materials (Peking University, China)  
2012年12月19日.

6 (招待) K. Koga, Methane in cold and hot water, The Third Symposium in Commemoration of International Exchange Agreement between University of Copenhagen, Denmark and Okayama University (Okayama, Japan)  
2012年11月22日.

7 (招待) 甲賀研一郎, 濡れ転移の多様性について, 新化学技術推進協会(JACI)先端化学・材料技術部会 コンピュータケミストリ分科会(愛知県)  
2012年11月1日.

8 (ポスター) K. Koga, Hydrophobic Solvation and the osmotic second virial coefficient, Gordon Research Conference (Holderness, USA)  
2012年8月12日.

9 (ポスター) K. Koga, Do methane molecules attract each other in water? Mini-Symposium on Liquids (Kyushu University, Japan)  
2012年6月23日.

10 (招待) 甲賀研一郎, 生体系における水の役割: 疎水効果を中心に, スーパーコンピュータ「京」と生命科学(岡山大学)  
2012年6月1日.

11 甲賀研一郎, 疎水効果と4°Cの水の関係, 溶液化学シンポジウム(名古屋)  
2011年11月15日.

12 (招待) 甲賀研一郎, 疎水性水和の熱力学, 日本化学会西日本大会(徳島大学)  
2011年11月12日.

13 (招待) 甲賀研一郎, 疎水性水和の微視的描像のアンサンブル依存性, 第63回コロイドおよび界面化学討論会(京都大学)  
2011年9月7日.

14 (招待) K. Koga, A general view on Hydrophobicity, The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics, ISTCP-VII Congress (Waseda)  
2011年9月4日.

15 甲賀研一郎, General View on Solvation in Water and Simple Liquids, ソフトマター研究会(京都)  
2011年8月3日.

16 (ポスター) K. Koga, A general view on solvation of apolar solutes in water and in simple liquids, 5-th Mini-Symposium on Liquids (Okayama University)  
2011年6月25日.

〔図書〕(計0件)  
該当なし

〔産業財産権〕  
該当なし

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://phys.chem.okayama-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

甲賀 研一郎 (Kenichiro Koga)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号: 10315020