

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K03562

研究課題名(和文) 電解質溶液における排除体積効果の理論的研究—ホフマイスター系列の解明に向けて—

研究課題名(英文) Theoretical study of steric effects in electrolyte solutions: Toward thorough understanding of Hofmeister effect

研究代表者

岡本 隆一 (Okamoto, Ryuichi)

岡山大学・異分野基礎科学研究所・特任講師

研究者番号：10636385

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：水のような溶媒にイオン(塩)を加えた場合の溶液の物性は、塩濃度が小さいときには Debye-Huckel 則に代表されるような塩の種類に大きく依存しないような普遍則が存在する。しかし塩濃度が大きくなるにつれて塩の種類による違い(イオン固有性)が顕著になる。本研究課題における主たる成果は、(1)塩溶液の活量係数、浸透係数、塩部分体積のイオン固有性をイオン・溶媒の排除体積効果とイオンの電縮効果(イオンの電荷によって溶媒が"縮む"効果)の競合によって生じることをシンプルな粗視化理論によって明らかにした。(2)疎水性分子の溶解度に対する塩効果と有効相互作用に対する塩効果の間の単純な関係を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、計算機の発展とともにイオン固有性の分子的詳細の様々な側面が明らかになってきた。反面、シンプルな物理的描像による理論的理解は(それが可能であるかどうかも含めて)得られていなかった。この成果は今後の理論のみならず、計算機による分子的詳細の研究、実験研究にも指針を与えると期待される。特に、塩溶液中における疎水性分子の溶解度と疎水性相互作用の間の単純な関係式は今後の計算機シミュレーションによる検証が待たれる。また、タンパク質やDNA溶液への塩効果のようなは生物学や化学工学において重要な研究の端緒となることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：In dilute electrolyte solutions, there exist universal laws such as the Debye-Huckel law of the activity coefficient. As the ion concentration increases, ion-specificity becomes more noticeable; ion-specificity means ions with the same valence numbers have different effects on the properties of solutions. The two major achievements are as follows. (i) we showed that the ion-specificities in the ion activity coefficient, osmotic coefficient, and salt partial volume are explained as a result of combination of steric effects of the ions and the solvent and the electrostriction of ions. (ii) For solutions of hydrophobic molecules, we found a simple relationship between the ion effects on the solubility and the hydrophobic interaction. The latter is relevant to the conformation of macromolecules, e.g., DNAs, proteins in salt solutions.

研究分野：化学物理，ソフトマター物理

キーワード：電解質溶液 排除体積効果 イオン 静電相互作用 溶媒誘起相互作用

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

過去、イオン固有効果(あるいはホフマイスター系列)の機構解明の試みは膨大になされ、多くの知見が得られてきた。たとえば溶媒が水の場合、実験あるいはコンピュータシミュレーションによる研究によって、タンパク質表面付近のイオン分布、水の水素結合のネットワーク構造などが、イオン種によって異なる。一方で、過去の研究の多くは個別の現象を対象にしているという意味で各論的であり、なぜ多くの異なる現象に対して共通したイオン順列がみられるのかという疑問に対する回答はなかった。イオン順列の実験的研究は多くの場合において溶媒は水であるが、いくつかの物理量に関しては水以外の溶媒に対しても同じ順列が見られる。このことと、様々な現象で共通に見られるという経験事実は、イオン順列の本質的な部分は水のミクロなネットワーク構造といったことよりも、もっと単純な要因で説明可能であることを示唆しているように思われる。

2. 研究の目的

本研究においてはイオンおよび溶媒の自由度と、それらの分子サイズをあらわに考慮した連続体理論を構築し、イオン順列の機構解明を目指した。特にイオンサイズと排除体積効果を軸として、なぜ様々な現象で共通した順列がみられるのか、を理解することに重点を置く。

3. 研究の方法

過去の多くの塩溶液の理論においては、イオンを荷電剛体球として扱う一方で、溶媒は一樣な誘電率をもつ媒体として扱い、その自由度(密度)を無視してきた。本研究においてはイオンと溶媒分子の排除体積効果を考慮するために、溶媒密度も変数として扱った。具体的には、排除体積を適切に取り扱うため、剛体球系の良いモデルである Boublik-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland モデルを用いた。研究開始時点での計画では、排除体積効果が一番本質的であろうと考えていたが、これだけでは実験を説明することが不可能であることに気づいた。排除体積効果に加えて、イオンと水のような極性分子と極めて強い静電相互作用をし、電縮効果と呼ばれる効果が生まれる。この効果を取り入れるために Born モデルを組み合わせた。全体として、モデルはイオンと水の密度を変数としている。このモデルに基づいて実験観測量である活量係数、浸透係数などの表式を統計力学・熱力学的に導き、そのイオンサイズ依存性などを調べた。これらに加え、全原子古典分子動力学シミュレーションを行い、分子モデルによる検討・検証も行った。

4. 研究成果

主な研究成果を以下に記す。

(1) 塩溶液の熱力学的性質におけるイオン固有性の理論

3で述べた方法により、溶媒誘起効果を含むイオン間の(短距離)相互作用を計算することが可能になる。実験的には塩活量係数や浸透係数の密度依存性と関係づいている。我々の理論計算の結果は、イオン間相互作用のイオンサイズ依存性は、Collins の経験則と一致した。また、図1に示すように、アルカリハロゲン塩における活量係数や浸透係数のイオン種依存性を半定量的に説明できることもわかった。特に、正負どちらか一方のイオンのサイズが溶媒分子サイズとほぼ等しいときに、対イオンサイズ依存性が反転するという実験結果を説明できる。排除体積効果と水和効果の競合が本質的に重要である。モデルは多数のパラメタを含むが、上記の傾向はパラメタ値には敏感に依存しないことを理論的に示した。さらに、水以外の多くの溶媒種でも同様の反転現象が予言される。

(2) 塩溶液中における疎水性分子の溶解度と疎水性相互作用の理論

水などの極性溶媒における疎水性溶質の溶解度は、溶質の過剰化学ポテンシャルの溶質濃度希薄極限で特徴づけられる。塩を添加することにより過剰化学ポテンシャルは変化する。過剰化学ポテンシャルの塩濃度微分の塩濃度希薄極限はセチェノフ係数 K_S と呼ばれ、溶質に対する塩析・塩溶効果の特徴付ける。セチェノフ係数は様々な溶質種、イオン種の組み合わせに対して実験値が分かっているが、その溶質種・イオン種依存性の物理的メカニズムは未だによく理解されていない。本研究ではセチェノフ係数に関する新たな熱力学的恒等式を導き、溶媒・溶質・イオン間の排除体積効果、およびイオンの電縮効果を取り入れた新しい連続場モデルを組み合わせることで、セチェノフ係数の溶質・イオンサイズ依存性の一般的傾向を再現・説明することに成功した。またこの理論的研究および分子動力学シミュレーションによる研究により Li イオンと Na イオンの例外的挙動の要因も明らかにした。一方、溶質分子同士の溶液中の有効相互作用は浸透第二ビリアル係数で定量化できる。浸透第二ビリアル係数も塩濃度に依存する。この量は、例えば塩添加による高分子鎖のコイル・グロビュール状態間の遷移の理解に重要である。過剰化学ポ

テンシャルは溶質分子一個に対して定義可能であるのに対し、浸透第二ビリアル係数 B は疎水性溶質間の平均力ポテンシャルと関係している。本研究では浸透第二ビリアル係数の塩濃度微分の塩濃度無限小極限として salt enhanced association (SEA) 係数を定義した。新たに導いた SEA 係数の熱力学的表式と、理論モデル(セチェノフ係数を議論したのと同じモデル)に基づく計算により、SEA 係数とセチェノフ係数の間の単純な近似的関係式

$$C_I \equiv - \left(\frac{\partial B}{\partial n_s} \right)_{T,p} \approx K_S^2/4$$

を導き、モデル計算でも確認をした(図2)。メタン-NaCl 溶液の分子動力学シミュレーションの結果もこの近似的関係式を満たしていることを確認した。この式は塩溶液中の疎水性分子に対して導かれたものであるが、それに限らず、コロイド溶液に対する非イオン性ポリマーの添加など、いわゆる枯渇効果などにも拡張可能であり、今後の発展が期待できる。

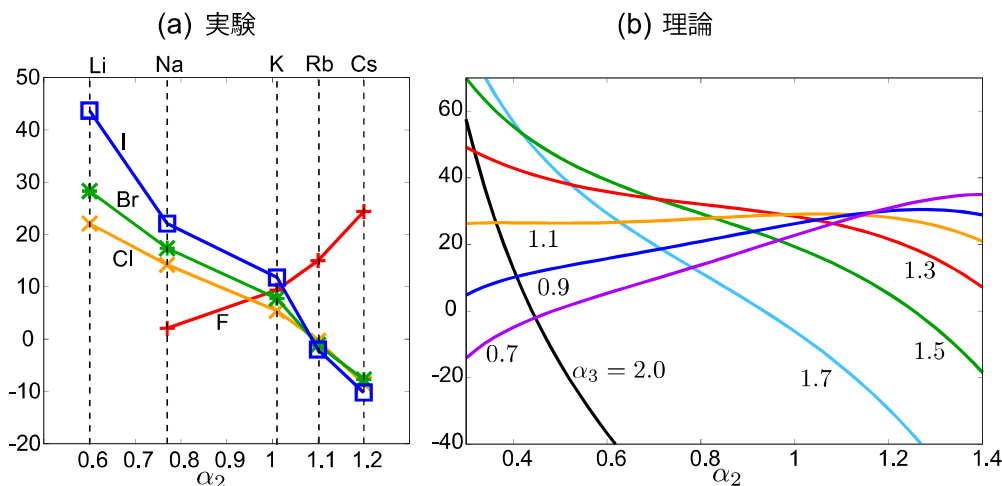


図 1. イオン間の短距離有効相互作用. (a)実験値. (b)理論値. 横軸 α_2 は溶媒分子サイズで規格化した陽イオンサイズ. α_3 は陰イオンサイズ.

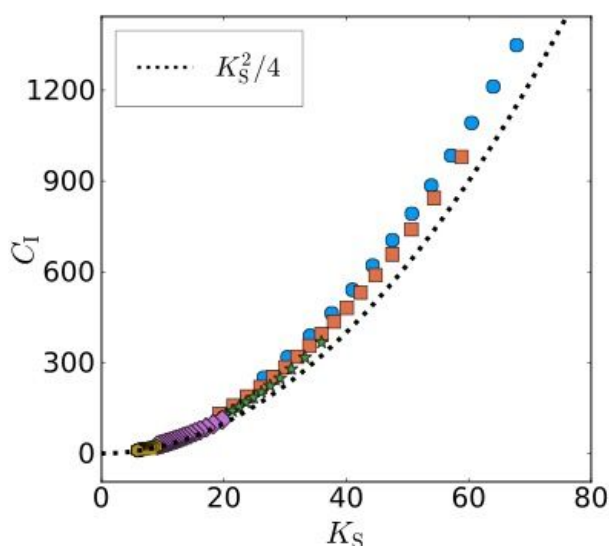


図 2. Sechenov 係数 vs SEA 係数. 両者とも粗視化モデルから計算した.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ryuichi Okamoto, Kenichiro Koga, and Akira Onuki	4. 巻 153
2. 論文標題 Theory of electrolytes including steric, attractive, and hydration interactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 074503-1, -19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0015446	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Okamoto Ryuichi, Onuki Akira	4. 巻 149
2. 論文標題 Theory of nonionic hydrophobic solutes in mixture solvent: Solvent-mediated interaction and solute-induced phase separation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 014501 ~ 014501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5037673	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 岡本隆一、小貴明	4. 巻 74
2. 論文標題 溶媒和効果の物理 密度揺らぎ・ナノバブル・溶質誘起相分離	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本物理学会誌	6. 最初と最後の頁 210 ~ 214
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Okamoto Ryuichi, Koga Kenichiro	4. 巻 125
2. 論文標題 Theory of Gas Solubility and Hydrophobic Interaction in Aqueous Electrolyte Solutions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 12820 ~ 12831
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c08050	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Katsuto Hiroyuki, Okamoto Ryuichi, Sumi Tomonari, Koga Kenichiro	4. 巻 125
2. 論文標題 Ion Size Dependences of the Salting-Out Effect: Reversed Order of Sodium and Lithium Ions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 6296 ~ 6305
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c03388	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Naito Hidefumi, Okamoto Ryuichi, Sumi Tomonari, Koga Kenichiro	4. 巻 -
2. 論文標題 Osmotic Second Virial Coefficients for Hydrophobic Interactions as a Function of Solute Size	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0097547	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 岡本隆一
2. 発表標題 塩溶液中のガス溶解度と疎水性相互作用
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡本隆一
2. 発表標題 塩溶液中のガス溶解度と溶質間有効相互作用の理論
3. 学会等名 第35回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中田乃愛, 岡本隆一, 墨智成, 甲賀研一郎
2. 発表標題 2,2,2-トリフルオロエタノールによるGCN4- p1コイルドコイルヘリックスの安定化の解析
3. 学会等名 第35回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 甲藤寛之, 岡本隆一, 墨智成, 甲賀研一郎
2. 発表標題 電解質水溶液中における疎水性溶質の溶解度の陽イオン直径依存性
3. 学会等名 第35回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平良碧生, 岡本隆一, 墨智成, 甲賀研一郎
2. 発表標題 van der Waals描像による両親媒性分子の溶媒和自由エネルギーの温度・圧力依存性の再現
3. 学会等名 第35回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 内藤秀文, 岡本隆一, 墨智成, 甲賀研一郎
2. 発表標題 疎水性相互作用の溶質分子サイズ依存性: シミュレーションを用いたアプローチ
3. 学会等名 第35回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryuichi Okamoto
2. 発表標題 Theory for bulk thermodynamic properties of simple electrolyte solutions: Interplay of excluded volume and hydration effects
3. 学会等名 The 13th Mini-Symposium on Liquids (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡本隆一
2. 発表標題 イオン固有効果の連続場理論
3. 学会等名 第9回ソフトマター研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡本隆一、甲賀研一郎、小貫明
2. 発表標題 電解質溶液の連続場理論：排除体積・水和とイオン固有効果
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ryuichi Okamoto
2. 発表標題 Density fluctuations and solute-induced phase separation in a fluid mixture composed of a binary solvent and a nonionic hydrophobic solute : Ouzo effect
3. 学会等名 Soft matter physics: from the perspective of the essential heterogeneity (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡本隆一, 甲賀研一郎, 小貴明
2. 発表標題 混合溶媒における疎水性溶質添加効果 -- 密度揺らぎ、溶質誘起相分離--
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関