

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25610122

研究課題名(和文) 選択的水和効果・解離現象・化学反応の研究

研究課題名(英文) Study of selective solvation, ionization, and chemical reaction

研究代表者

小貫 明 (Onuki, Akira)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・名誉教授

研究者番号：90112284

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：1)水の誘電分極理論を水素結合を考慮して大規模計算機計算に基づき構築した。水の電場反転に伴う非平衡状態を調べた。2)酸素などのガスを微量に水に混入させてできるナノバブルの物理化学的理論を作った。この現象が酸素分子の水中での水和効果に起因することを明らかにした。3)臨界点に近い2成分溶液中のコロイド粒子の集合現象が局所的な相分離から起こることを理論的に示した。4)親水的イオンと疎水的イオンが水-油混合溶液で示す現象の解明をした。

研究成果の概要(英文)：1)We constructed a theory of dielectric response in liquid water using large-scale molecular dynamics simulation. We also examined nonequilibrium relaxation after electric field reversal. 2) We presented a theory of nanobubbles when a small amount of oxygen is added to ambient water. We accounted for solvation of oxygen in water. 3) We predicted that colloidal particles aggregate due to local phase separation (bridging) in near-critical binary mixture. 4) We showed various new effects when hydrophilic and hydrophobic ions (antagonistic salt) are added to water-oil mixtures.

研究分野：統計物理学

キーワード：水和効果 ナノバブル 電離 化学反応

1. 研究開始当初の背景

電気化学的現象の多くは不可解な要素を多く含むため物理サイドからは殆ど理解されてこなかった。特にイオンが関与した相分離状態・化学反応の進行する状態・電流のある非平衡状態などの記述はまだなされていなかった。また化学反応と相分離の同時にかかる場合（弱酸の関与する場合など）では運動方程式自体がはっきりしないため、基礎運動方程式自体を構築する必要があると思われた。申請者は壁や界面でのイオン分布などの平衡現象では選択的水和効果・静電相互作用・相共存などの解析から理解できることを申請時には示してきたので、以上の問題の研究を計算機を駆使して前進させようと考えた。

2. 研究の目的

水を含む溶液、タンパク質、膜系、高分子電解質などの多くのソフトマターや生体物質においてイオンや疎水性不純物が果たす役割を調べる。特にイオンの水和効果がメゾスケール現象においてどのように現れるか解明する。具体的には強い選択的水和効果により、溶媒組成の不均一性がイオン分布の劇的不均一性を導くことまた微量の不純物が溶媒の相分離を導く事などを詳しく研究する。当研究では、水和の関与する解離現象・化学反応を研究対象とした。この現象を、電気化学・化学物理・相転移物理・流体力学の組みあわさった複雑かつ総合的な研究対象と捉え理解することを目的とした。

3. 研究の方法

初年度は、壁の周りの水・油・イオン系をメゾスケールで扱うことのできる動的手法の開発に主眼を置く。解離基のない電極をまず扱うが電場は外から与えられるようにした。次年度に解離基を導入するが、まずは連続的に扱い一応の動力学を対象にする。また疎水性不純物によるナノバブル形成の研究をする。3年度は、この結果に基づき液体内部で相分離している場合や弱酸が添加されている場合も考える。3年間を通

じ数値計算とともに、基礎的關係の発見・基礎方程式の構築などに努力する。本研究は、研究代表者が主体となるが、岡本隆一氏（首都大学東京助教）・高江恭平氏（東京大学生産研助教）・藪中俊介氏（京都大学基礎物理学研究所研究員）・荒木武昭氏（京都大学理学研究科准教授）らと共同で研究を遂行した。

4. 研究成果

(1) 計算機において電荷や分極を持つ粒子系に電場を与えるのは非常に複雑な計算となり実際に与えた過去の成功例は数少ない。まずそこでは電極面での電子移動に起因する所謂イメージ相互作用を取り入れる必要がある。我々はこの目的のために新たに計算手法を開発した。応用として水の誘電分極理論を大規模計算機計算に基づき構築した。結果は発表されている(J. Chem. Phys. (2015) 143, 154503)。新たに解明した主な点は以下の様になる。Onsager-Kirkwoodらの伝統的な誘電体理論では個々の分子に働く局所場は印加電場に比例した弱い場であると仮定している。ところが水では局所場が巨大である。それは水素結合で結びついた近接他分子の酸素からの電場寄与が非常に大きいからである。すると各分子の双極子は局所場にほぼ平行になり、その僅かのずれは所謂 ultrafast 運動となる。かくして水の誘電分極は水素結合構造の動力学に支配される。電極があるとその表面電荷揺らぎは内部の水分子分極揺らぎに大きな影響を与える。この相互作用は 10 nm 程度の長距離に及ぶ。

(2) 酸素などのガスを微量に水に混入させるとナノバブルと呼ばれる小さな安定気泡ができる。この現象は実用上重要で庶民周知ではあるが、理論的には流体力学的考察のみがあり物理化学的説明はなかった。我々はこの現象が酸素分子の水中での疎水的水和効果に起因することを始めて明らかにした(EPJE (2015) 38, 72)。理論において、酸素が弱く疎水的であること、酸素分子間

の引力が弱いこと、室温 1 気圧の水が液体気体共存条件に極めて近いことが重要である。更に詳しい計算として、密度汎関数法に基づく気泡の平衡条件や動力学の解析も発表した (J Phys. Condens. Matter (2016)) 28, 244012)。

(3) 臨界点に近い 2 成分溶液中のコロイド粒子の集合現象は良く知られている。我々は接近したコロイド粒子の間隙に局所的な相分離 (bridging) が起こることを理論的に示しその動力学を数値的に調べた (Soft Matter (2015) 11, 5738)。この現象では溶媒の相転移によりコロイド間に界面張力に起因する大きな引力が発生する。さらにイオンによってもこの相転移は大きく影響を受けるので将来の研究が必要である。

(4) 多くの塩はともに親水的なカチオンとアニオンに分かれて水の中で電離する。ところが電荷がサイズの大きな分子に埋め込まれた場合には疎水性イオンができる。そこで我々は親水性カチオンと疎水性アニオン (antagonistic salt と呼ばれる) を 2 成分溶液に溶かした場合の新規な現象について理論を作ってきた。この場合には電荷揺らぎと組成揺らぎの強い結合が生じる。今回はこのようなイオン対が固体表面に非常に吸着しやすいことを予言した (Current Opinion in Colloid and Interface Science 22 (2016) 59). 外から電場を与えたり化学反応がある場合への拡張はこれからの問題である。

(5) 水と接するシリカなどの固体表面ではイオン化が起こり表面電荷が発生する。この場合、イオン乖離度は表面近くのイオン濃度や電位や溶媒組成に敏感に依存している。そのため今まで詳しい解析はなかった。我々は特に壁からプロトンが放出されて水に僅かの NaOH 塩が溶解した場合にどのように電離度が外部電場に依存するか調べた。結果は近日中に投稿予定である。

5. 発表論文など

【雑誌論文】 (13 件)

- [1] R. Okamoto, A. Onuki: Density functional theory of gas-liquid phase separation in dilute binary mixtures, J Phys Condens. Matter , 査読有, **28**: (2016), 244012 (16 p)
- [2] A. Onuki, S. Yabunaka, T. Araki, R. Okamoto: Structure formation due to antagonistic salts, Current Opinion in Colloid and Interface Science, 査読有, **22**: (2016), 59-64
- [3] K. Takae, A. Onuki: Fluctuations of local electric field and dipole moments in water between metal walls, J. Chem. Phys. Tokyo Journal of mathematics, 査読有, **143**: (2015), 154503 (15 p)
- [4] R. Okamoto, A. Onuki: Bubble formation in water with addition of a hydrophobic solute, The European Physical Journal E, 査読有, **38**: (2015), 72 (12 p)
- [5] S. Yabunaka, R. Okamoto, A. Onuki: Hydrodynamics in bridging and aggregation of two colloidal particles in a near-critical binary mixture, Soft Matter, 査読有, **11**: (2015), 5738-5747
- [6] T. Uchida, T. Araki, A. Onuki: Nematic caps on colloidal particles in a nematogenic liquid under an electric field, Soft Matter, 査読有, **11**: (2015), 2874-2884
- [7] K. Takae, A. Onuki: Molecular Dynamics Simulation of Water between Metal Walls under an Electric Field: Dielectric Response and Dynamics after Field Reversal, J. Phys. Chem. B, 査読有, **119** (2015), 9377-9390
- [8] T. Kawasaki, K. Kim, A. Onuki: Dynamics in a tetrahedral network

- glassformer: Vibrations, network rearrangements, and diffusion, J. Chem. Phys. 査読有, **140**: (2014) 184502 (12 p)
- [9] K. Takae, A. Onuki: Orientational glass in mixtures of elliptic and circular particles: Structural heterogeneities, rotational dynamics, and rheology Phys. Rev. E, 査読有, **89**: (2014), 022308 (14 p)
- [10] K. Takae, A. Onuki: Formation of double glass in binary mixtures of anisotropic particles: Dynamic heterogeneities in rotations and displacements Phys. Rev. E, 査読有, **88**: (2013), 042317 (9 p)
- [11] K. Takae, A. Onuki: Applying electric field to charged and polar particles between metallic plates: Extension of the Ewald method J. Chem. Phys., 査読有, **139**: (2013), 124108 (15 p)
- [12] R. Okamoto, A. Onuki: Attractive interaction and bridging transition between neutral colloidal particles due to preferential adsorption in a near-critical binary mixture Phys. Rev. E, 査読有, **88**: (2013), 022309 (15 p)
- [13] S. Yabunaka, R. Okamoto, A. Onuki: Phase separation in a binary mixture confined between symmetric parallel plates: Capillary condensation transition near the bulk critical point Phys. Rev. E, 査読有, **87**: (2013), 032405 (2013) (10 p)

【学会発表 (招待講演)】 (4 件)

- [1] A. Onuki, Parametric resonance in glass, Avalanches, plasticity, and nonlinear response in nonequilibrium solids (2016) 3/8-3/10 (Kyoto Univ)
- [2] A. Onuki, Electric field effects in water, Pacificchem conference (2015) 12/15-12/20 (Waikiki, Hawaii)
- [3] A. Onuki, Phase field model with evaporation and condensation, Coupled problems 2015, (2015)5/16-5/20 (Venice, Italy)
- [4] A. Onuki, Activation dynamics in supercooled liquids, Physics of structural and dynamical hierarchy in soft matter, (2015) 3/16-3/18 (Univ of Tokyo)

【その他】 (1 件)

- [1] A. Onuki: Research achievements: <http://www016.upp.so-net.ne.jp/onukiakira/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小貫明 (Onuki Akira)
京都大学・理学研究科・名誉教授
研究者番号 : 90112284

(2) 研究分担者

岡本隆一 (Okamoto Ryuichi)
首都大学東京・理工学研究科・助教
研究者番号 : 10636385

高江恭平 (Takae Kyouhei)
東京大学・生産技術研究所・助教
研究者番号 : 30739321