

イオン固有効果の連続場理論

岡山大学異分野基礎科学研究所 岡本隆一

【はじめに】

希薄電解質溶液において、多くの場合、異なる種類の同価数イオンは同じ添加効果をもたらす。例えば、古くから知られる希薄電解質溶液の活量係数や浸透圧係数に対する Debye-Hückel 則、イオンの気液界面への負の吸着に対する Onsager-Samaras 則、また動力学においては(完全に同価数イオンに対して同じではないが)粘性率に対する Falkenhagen-Onsager-Fuoss 則などがある。一方で、イオン濃度が高くなってくると(1 価の塩の場合典型的には 0.05M 以上)、同価数イオンであっても、物理・化学的性質の違いが顔を出し始める。これはイオン固有効果(ion-specific effect)とよばれる。タンパク質の塩析(塩入)効果の強弱に関するイオン順列、いわゆる Hofmeister 系列もイオン固有効果の一例である。個々の現象に対するイオン固有効果は、過去に理論・コンピュータシミュレーション、実験研究により様々な知見が得られている一方、互いの関連については未だによくわからないことが多い。

【結果と考察】

本研究では、溶媒・イオンの自由度をあらわに取り入れた電解質溶液の連続場モデルをつくり、その性質を調べた。特に、溶媒・イオンの排除体積効果と、水和効果を取り入れる。前者は Mansoori-Carnahan-Starling-Leland モデルを、後者は Born モデルをつかう。希薄極限では通常の Poisson-Boltzmann 方程式や Debye-Hückel 理論を再現する。

まず、イオン活量係数と浸透圧係数、そしてイオン部分体積の塩濃度依存性のイオンサイズ依存性を調べた。その結果、これらにおけるイオン固有効果が排除体積効果と水和効果の拮抗・協働により説明できることがわかった。たとえば水溶液における実験によれば、カチオン(アニオン)サイズが小さい場合に、アニオン(カチオン)サイズを大きくしていくと、活量係数や浸透圧係数は大きくなる傾向がある一方、カチオン(アニオン)サイズが大きい場合この傾向は反転する。本研究によれば、この反転がカチオン(アニオン)サイズが溶媒分子と同程度のときに起こることが多種の溶媒に対して予想される(水の場合は確かにそうになっている)。

さらに、気液界面へのイオン吸着についても調べた結果、そのイオンサイズ依存性は水-空気界面の実験結果と整合的であった。ここでも排除体積効果と水和効果の拮抗が本質的に重要な役割をはたすことがわかった。