

電解質溶液の表面張力極小の分子理論

¹九大院理, ²Free University of Berlin

○植松祐輝^{1,2}, Douwe Bonthuis², Roland Netz³

Molecular theory of the surface tension minimum of the electrolytes

○Yuki Uematsu^{1,2}, Douwe Bonthuis², Roland Netz²

¹Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

²Department of Physics, Free University of Berlin, Germany

【Abstract】 The electrolyte surface tension exhibits a characteristic minimum around a concentration of 1mM for all ion types, known as the Jones–Ray effect. We show that a consistent description of the experimental surface tension of electrolytes is possible by assuming charged impurities in the water with a surface affinity typical for surfactants. Comparison with experimental data yields an impurity concentration in the nano-molar range, well below the typical experimental detection limit. Our modeling reveals salt-screening enhanced impurity adsorption as the mechanism behind the Jones–Ray effect: for very low salt concentration added salt screens the electrostatic repulsion between impurities at the surface, which dramatically increases impurity adsorption and thereby reduces the surface tension.

【序】 電解質溶液の表面張力は濃度に関して増加することが知られている(Fig. 1a)。熱力学関係式であるギブスの等温吸着式によれば、表面張力の増加は溶質分子の表面での枯渇、低下は表面吸着を意味するため、水空気界面において、解離したイオンが枯渇層を形成していることがわかる。例外として塩酸、硝酸などの酸は表面張力が低下する(Fig. 1a)が、これは共通するカチオンであるプロトン、もしくは水溶液中で主要な分子であるヒドロニウムイオン H_3O^+ が表面吸着しているためである。イオンに働く界面との反発力については、オンサーガーが誘電率の不連続性による鏡像力ではじめに説明したが、現在では分子動力学計算などにより求められる平均力ポテンシャルでほぼ定量的に説明できることがわかっている。これによると、各イオンそれぞれの表面親和性は、非常にイオン固有性が強く、基本的には大きいイオンの方が吸着しやすい傾向がある。カチオンとアニオンをそれぞれ、表面張力から導かれる表面親和性の強さによって並べると、タンパク質溶液におけるホフマイスター列のようなものが現れる(Fig. 1b)。一方、低濃度の電解質溶液の表面張力は一度減少してから増大するという異常性があることがわかっており、これはジョーンズ-レイ効果と呼ばれている(Fig. 1c) [4]。この極小はこれまでに、さまざまな説明がされてきたが、決定的なものはまだない。我々はナノモラー程度の表面活性のある電荷を帯びた不純物が水に混入しているとして、表面張力の平均場理論による計算をし、表面張力に現れる極小を定量的に説明できた[5]。

【方法 (実験・理論)】

まず、空気-水界面をポアソン-ボルツマン方程式によってモデル化し、表面近傍に厚さ 0.5nm の井戸型ポテンシャルを考えた。このポテンシャルの深さはイオンの種類によって違い、 Na^+ では $1.2k_{\text{B}}T$ 、 Cl^- では $1.0k_{\text{B}}T$ を分子動力学シミュレーションの平均力ポテンシャルから抽出した。その他のイオン、 H_3O^+ 、 OH^- 、 HCO_3^- については HCl、

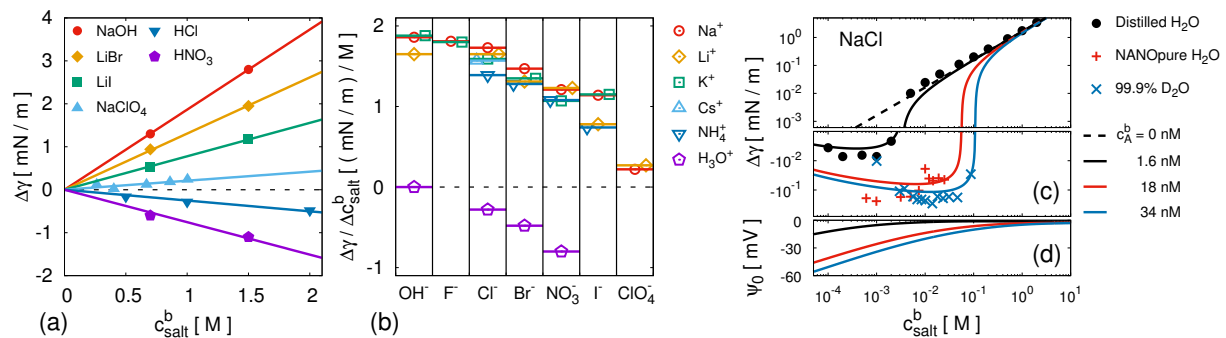


Figure 1. (a) Surface tension of electrolyte solutions. The symbols are experimental data [1,2] and the lines are linear fits. The surface tension is linear with respect to the salt concentrations, and the linear coefficient is strongly ion-specific. (b) Averaged linear coefficients [3] are plotted with respect to the types of cations and anions. The series of surface affinity of ions are distinct, and hydronium is strongly adsorptive to the surface. (c) Surface tension of NaCl solutions showing the Jones-Ray effect. The symbols are experimental data [6,7] whereas the lines are calculated by the mean-field theory of the surface tension. (d) Surface potentials of air-electrolyte interface as a function of the added salt concentration.

NaOH、NaHCO₃の表面張力データと理論計算を比較することで、それぞれ、 $-0.9k_B T$ 、 $1.6k_B T$ 、 $-0.4k_B T$ の値を得た。また、不純物の表面親和性としてアニオン性界面活性剤である SDS の表面張力データより $-15.6k_B T$ の値を用いた。このような、多種のイオンが存在する状況下でポアソン-ボルツマン方程式を NaCl 濃度をパラメータとして解き、ギブスの等温吸着式を積分することで、表面張力の変化を計算した。用いたフィッティングパラメータは不純物の濃度のみである。

【結果・考察】

Fig. 1c に計算した表面張力と実験データとの比較を図示した。フィットの結果、不純物濃度は 1.6nM, 18nM, 34nM と極小の位置が異なる実験データに関して、それぞれ、違うナノモラーの値を得た。水の自己解離イオン濃度が中性溶液のとき 100nM であることを考えると、得られた不純物濃度は、純粋や超純水に含まれていても自然な濃度であり、電気伝導率による検出は難しいと考えられる。Fig. 1d には不純物の吸着によって生じた表面電位を NaCl 濃度の関数として図示した。塩濃度が希薄な時には表面電位が数十ミリボルトにも及ぶことがわかった。この理論自体は不純物の電荷符号には依存しないが、気泡のゼータ電位測定[8,9]、ガラス基板上の水の濡れ膜の反発的な分離圧の存在[10]などを考慮すると、不純物は負に帯電していることが示唆される。

【参考文献】

- [1] E. W. Washburn, ed., International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, electronic 1st ed., Vol. IV (Knovel, Norwich, NY, 1930) pp. 463–466.
- [2] P. K. Weissenborn and R. J. Pugh, J. Colloid Int. Sci. 184, 550–563 (1996).
- [3] L. M. Pegram and M. T. Record, J. Phys. Chem. B 111, 5411–5417 (2007).
- [4] G. Jones and W. A. Ray, J. Am. Chem. Soc. 59, 187–198 (1937).
- [5] Y. Uematsu, D. J. Bonthuis, and R. R. Netz, J. Phys. Chem. Lett. 9, 189–193 (2018).
- [6] G. Jones and W. A. Ray, J. Am. Chem. Soc. 63, 3262–3263 (1941).
- [7] Yixing Chen, et. al, Sci. Adv. 2, e1501891 (2016).
- [8] A. Graciaa, G. Morel, P. Saulner, J. Lachaise, and R. S. Schechter, J. Colloid Int. Sci. 172, 131–136 (1995).
- [9] Ralf Zimmermann, Stanislav Dukhin, and Carsten Werner, J. Phys. Chem. B 105, 8544–8549 (2001).
- [10] N. Schelero and R. von Klitzing, Soft Matter 7, 2936 (2011).