

溶媒和効果と濃度揺らぎのカップリングによる新しいナノスケールの構造

京大理、東大物性研^A 貞包浩一郎、瀬戸秀紀、遠藤仁^A

【はじめに】

温度上昇により相分離を起こす水と有機溶媒の混合系では、塩を添加することにより相分離挙動やそれに伴う臨界現象が影響を受けることが知られている [1]。これまではその要因として、イオンが極性分子である水を引きつけることによってマイクロクラスターが形成されることである、と考えられてきた。例えば Jacob らはX線小角散乱により、水/3-メチルピリジン (3MP) に塩を加えた系では臨界点から離れた1相状態においても数 nm サイズの球状クラスターが形成されること示している [2]。また、Misawa らは水/1-プロパノール/KCl 系を用いて小角中性子散乱 (SANS) 及びリバース・モンテカルロシミュレーションを行い、臨界点から離れた1相状態において数 nm に及ぶ水のクラスター構造が形成されるとした。 [3] しかしながら、これらの結果から例えばイオン種による違いや溶媒の違いによる振舞いの差を全て説明できているとは言い難い。

本研究ではイオンの水和が溶媒の組成揺らぎにどのような影響を与えるかを明らかにするため、重水と 3MP 混合溶液系に塩を加えた場合の変化を中性子小角散乱 (SANS) 実験を用いて調べた。その結果、1 相領域においてナノスケールの巨大なクラスターが形成されている事を示唆する結果を得た。

【結果と考察】

図 1 に重水/3MP 混合溶液の臨界点近傍における SANS プロファイルの温度変化を示す。これは、Ornstein-Zernike の式

$$I(q) = \frac{I_0}{1 + \xi^2 q^2} \quad (1)$$

でよく説明することができた。ここで I_0 は浸透圧縮率、 ξ は濃度揺らぎの相関長で、 I_0 と ξ の臨界挙動は 3D-Ising に従う。

一方、重水/3MP に KCl などの塩を加えた混合溶液の臨界散乱を測定した結果、小角領域において複数の shoulder が存在し、式(1)のみで説明することができなかった。このプロファイルを解析するため、通常臨界揺らぎと球状クラスターの共存を仮定した散乱強度の式

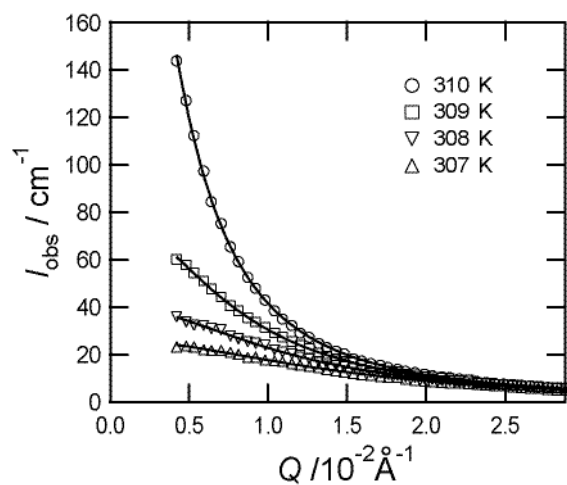


図 1 : 重水/3MP の散乱プロファイルと式(1)による fitting 結果

$$I(q) = \frac{I_0}{1 + \xi^2 q^2} + C \int_0^\infty f(R) |F(q, R)|^2 dR \quad (2)$$

を用いて fitting を行ったところ、図 2 のような一致を得た。ここで、式(2)の第 1 項は濃度揺らぎからの散乱、第 2 項は球状クラスターからの散乱を示す。この結果、重水/3MP に塩を加えた系では、臨界点近傍において 100nm 程度のクラスターが形成されることが明らかになった。この結果は、Onuki and Kitamura により理論的に予言されているように、溶媒の濃度揺らぎと塩の溶媒和効果がカップルすることで、臨界点近傍の 1 相領域においてマクロな空間秩序が誘発されているとして解釈できる。 [4, 5]

最近我々は、水/3MP 混合溶液に陽イオンと陰イオンのイオン半径が極端に違うナトリウムトリフェニルボラートを加えた系についても同様の実験を行った。それによると、臨界点から離れた 1 相領域においても小角領域に鋭いピークを伴う散乱プロファイルが見られた。また目視により溶液が着色して見えるという現象も確認した。

【参考文献】

- [1] T. Narayanan and A. Kumar, *Phys. Rep.*, **249**, 135-218 (1994).
- [2] J. Jacob, A. Kumar, M.A. Anisimov, A.A. Povodyrev and J.V. Sengers, *Chem. Phys. Lett.*, **304**, 180-186 (1999).
- [3] M. Misawa, I. Dairoku, A. Honma, Y. Yamada, T. Sato, K. Maruyama, K. Mori, S. Suzuki and T. Otomo, *J. Chem. Phys.*, **121**, 4716-4723 (2004).
- [4] K. Sadakane, H. Seto, H. Endo and M. Kojima, *J. Appl. Cryst.*, **40**, 527-531 (2007).
- [5] A. Onuki and H. Kitamura, *J. Chem. Phys.*, **121**, 3143-3151 (2004).

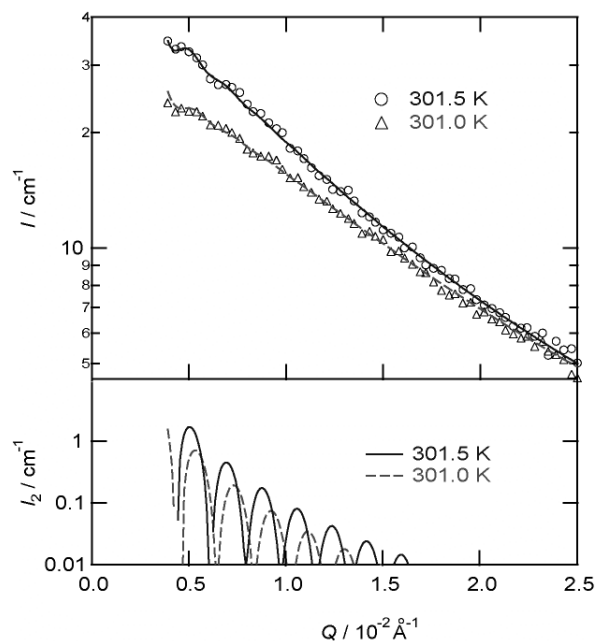


図 2 ; 重水/3MP に KCl (0.49wt%) を加えた混合溶液系からの散乱プロファイルと式(2)による fitting 結果