

研究紹介 イオンにより溶液中に誘起された周期的構造

A04 班 瀬戸秀紀

溶液に塩が溶けてイオンが分散した電解質溶液は、一般に溶媒そのものとは全く違った性質を持つ。従って電解質溶液に関する研究は、溶液化学の立場からはもちろんのこと、物理学的にも広く研究されてきている。また最近では、溶液中でのイオンが DNA の折り畳みなど生命現象にも深く関わっていることが分かってきている。

その中で、特に極性溶媒と非極性溶媒を混合した溶液に塩を溶かしたときに起きる現象については、古くから興味を持たれているにも関わらず未解決の問題も多い。例えば水とアルコールを混合した系の温度を上昇させると相分離し、更に温度を上昇させると再び一樣になる「リエントラント型」相図になることが知られている。また塩の添加量を増やして行くと、相分離温度が低下することも知られていたが、その理由は明確ではなかった。

水と 3 メチルピリジン(3MP)の混合系はそのような物質の一つであり、NaBr や NaCl 等の塩を加えると相分離温度が低下する。我々はこの系の臨界点近傍の振る舞いを中性子小角散乱により調べ、臨界点近くで濃度揺らぎだけでは説明できない散乱が現れること、その際の散乱関数が、1000 Å 程度を特徴的長さとする周期的構造を仮定することにより説明できることを明らかにしていた。そしてこの結果は、イオンが溶媒分子を引きつける力(溶媒和効果)の違いと濃度揺らぎのカップリングにより周期的構造が現れる、と言う小貫らによる理論的予測²⁾を裏付ける結果である、と見ることができる。

そこで我々はこの研究を更に進め、陽イオンと陰イオンの溶媒和効果が極端に違う NaBPh₄(テトラフェニル

ホウ酸ナトリウム)を水/3MP に加えた場合にどのような現象が見られるかを調べた。すると NaBPh₄ の濃度を 5mM 程度とし、水 rich の組成で混合すると、室温では透明だった溶液が、温度上昇とともに青から緑、そして赤へと変化する様子が見られた。(図 1)また、NaBPh₄ の濃

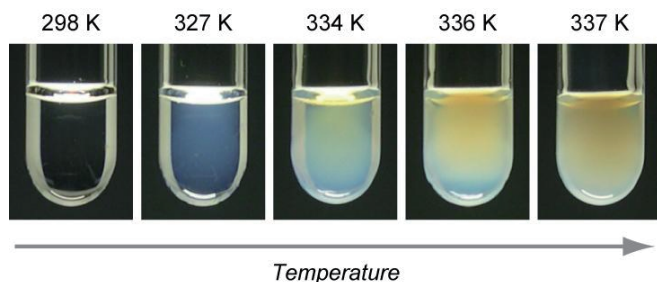


図 1 水/3MP/ NaBPh₄ 混合溶液の温度による色の変化の様子。

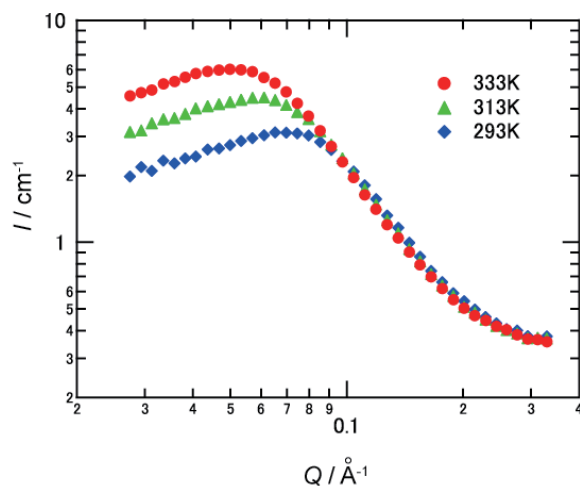


図 2 NaBPh₄ を 100mM 加えた溶液の中性子小角散乱の結果。



度を 100mM として中性子小角散乱測定を行うと、 $Q=0.08 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に強いピークが現れ、温度上昇とともに低角側にシフトすると言う結果が得られた。(図 2)

以上の実験から、 NaBPh_4 の濃度が低い場合には特徴的長さが μm 程度の周期的構造ができること、濃度が高い場合には周期が数十 \AA 程度になること、そして温度上昇とともに周期が増大する事が初めて分かった。特に、比較的単純な成分からなる系であるにも関わらず光の波長程度の特徴的長さを持つ構造が出る、と言う実験結果は極めて新しい。

この結果をまとめた論文は *Journal of Physical Society of Japan* に掲載され³⁾、*Papers of Editors' Choice* に選ばれた。また日本物理学会誌の「JPSJ の最近の注目論文から」で取り上げられ、更に科学新聞でも紹介された。この研究は本特定領域の開始とほぼ同時期にスタートしたものであり、特定領域の進行とともに新しいデータを加えて進展しつつある。また班内の理論家（小貫）や A01 班（柴山ら）との協力が極めて重要なものとなっている。合わせてここに感謝したい。

【参考文献】

- 1) K. Sadakane, H. Seto, and M. Nagao, *Chem. Phys. Lett.*, 426, 61 (2006).
- 2) A. Onuki and H. Kitamura, *J. Chem. Phys.*, 121, 3143 (2004).
- 3) K. Sadakane, H. Seto, H. Endo, and M. Shibayama, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 76 11362 (2007).