

溶媒和効果による水/有機溶媒混合系の階層的秩序

京都大学 理学研究科 貞包 浩一朗¹

1 導入

水と極性有機溶媒からなる2成分混合溶液に塩を添加すると、塩濃度に応じて相分離温度の変化や、マイクロクラスターの形成などの現象が観測される[1]。これらは、イオンの静電場と極性溶媒との相互作用（溶媒和効果）の結果として解釈されてきたものの、未解決の問題も多い。

これまでに我々は、LCST型の臨界挙動を示すD₂Oと3-methylpyridine (3MP)の混合溶液に塩を加えた系を用いて小角中性子散乱(SANS)を行い、溶媒和効果が組成揺らぎに与える影響に着目して研究を行ってきた。その中で、NaBPh₄のように親水性と疎水性のイオン対の組み合わせで構成される塩を用いた場合、ナノメートルスケールのマイクロ相分離構造が誘起されることが明らかになった[2]。更に小貫らは、この現象を説明するため連続体モデルを用いて理論研究を行った結果、親水性と疎水性のイオン対は水/有機溶媒界面付近に凝集し、それが界面の安定化とマイクロ相分離形成の原因になっていることが示された[3]。すなわち、両親媒性分子が油水界面に凝集しメゾ構造を誘起するのと同様に、水/極性有機溶媒系に塩を添加した系においても、条件によって様々な秩序形成が生じると期待できる。

このような観点から、最近我々は、D₂Oと3MPの混合溶液にNaBPh₄を加えた系を用いて更に研究を進めたところ、D₂O-richの条件(D₂Oの体積分率 $\phi = 0.90$ 近傍)では、室温においてサンプルが白濁するなど、マクロな構造形成を示唆する予備的な結果を得ることができた。そこで本研究では、この現象について詳しく調べるため、光学顕微鏡とSANSを用いてナノ～マイクロメートルスケールの構造を観察した。

顕微鏡実験はオリンパス社のBX50を用いて、透過光観察と偏光観察を行った。また、SANS実験は日本原子力研究開発機構のSANS-Jにて行った。

2 結果と考察

図1に、D₂O/3MP($\phi = 0.91$)に85 mMのNaBPh₄を加えた混合溶液系での顕微鏡観察の結果を示す。サンプル温度が318 Kよりも低いとき、10 μ mサイズのドロップレットが空間全体に形成される様子が観測された。更に偏光観察(図1(b))では、マルチラメラベシクルの形成を示すマルチゼクロスパターンが得られた。一方、318 Kよりも高温側では、系は一様に混合した状態を示し、構造形成は確認されなかった。これにより、318 K付近を境に高温側では無秩序相、低温側では秩序相となる相転移をすることが示唆された。

¹E-mail: sadakane@chem.scphys.kyoto-u.ac.jp

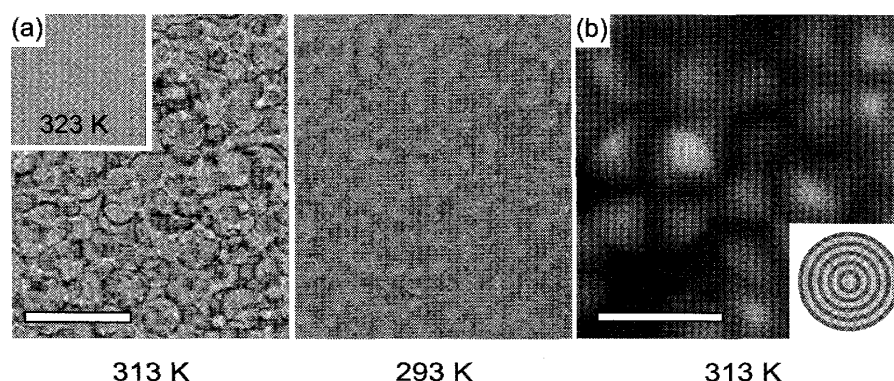


図 1: $D_2O/3MP$ ($\phi = 0.91$) に 85 mM の $NaBPh_4$ を加えた混合溶液系における顕微鏡観察の結果。(a) 透過光観察の結果。スケールバーは $100\mu m$ を示す。(b) クロスニコルの条件で偏光観測を行った結果、及びマルチラメラベシクル構造を示す模式図。スケールバーは $20\mu m$ を示す。

次に我々は SANS 実験を行い、このときの構造変化の様子をナノメートルスケールで調べた。図 2 は $D_2O/3MP/NaBPh_4$ ($\phi = 0.91$, $NaBPh_4$: 85 mM) での SANS プロファイルであり、横軸 Q は散乱ベクトルの絶対値、縦軸 I は散乱強度を示す。318 K よりも低温 (秩序相) では、周期構造に起因する一次～三次ピークが見えていることから、高い秩序性を持つ構造、すなわちラメラ構造が形成されていることが分かる。そこで、ラメラ構造からの散乱を解析するために用いられる Nallet らのモデル関数 [4]

$$I(Q) = \frac{2\pi P(Q)S(Q)}{dQ^2}, \quad (1)$$

によりフィッティングを行ったところ、よく説明できることが分かった。ここで $S(Q)$ は、文献 [4] の式 (14) で定義される構造因子である。また、 $P(Q)$ は膜の形状因子であり、膜とバルク溶液との散乱長密度の差 $\Delta\rho$ 、膜厚 δ とその Gauss 分布の幅 σ (本研究では $\sigma = \delta/4$ に固定) を用いて

$$P(Q) = \frac{2(\Delta\rho)^2}{Q^2} \left[1 - \cos(\delta Q) e^{-\sigma^2 Q^2/2} \right], \quad (2)$$

で与えられる。

例えば 283 K でのフィッティング結果は、 $\Delta\rho = 4.57 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 、 $d = 174.8 \text{ \AA}$ 、 $\delta = 16.2 \text{ \AA}$ となった。ここで、 $\Delta\rho$ の値は、 D_2O と 3MP の散乱長密度の差 ($6.389 \times 10^{10} - 1.417 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) とよく一致しており、更に膜厚 δ は膜間隔 d に 3MP の体積分率 $(1 - \phi)$ を掛けた値に近いことから、ラメラの基本構造である膜は、3MP を主な成分としていることが示唆された (図 2(b) 参照)。

一方、318 K よりも高温 (無秩序相) では、低温側に比べて幅の広い single peak のプロファイルが得られた。そのため、ミクロ相分離構造は残っているものの、ラメラ相に比べて秩序度が低くなっていることが分かる。

以上のように、水と有機溶媒という 2 種類の低分子溶媒に塩を加えただけの比較的単純な混合系においても、メゾスケールでの秩序形成や温度変化に伴う構造相転移が起こることが明らかになった。特に相転移点よりも低温側においては、マルチラメラベシクルのような階層構造が観測されるなど、水/油/両親媒性分子混合系で見られる秩序構造と同様の性質を持っていることが確

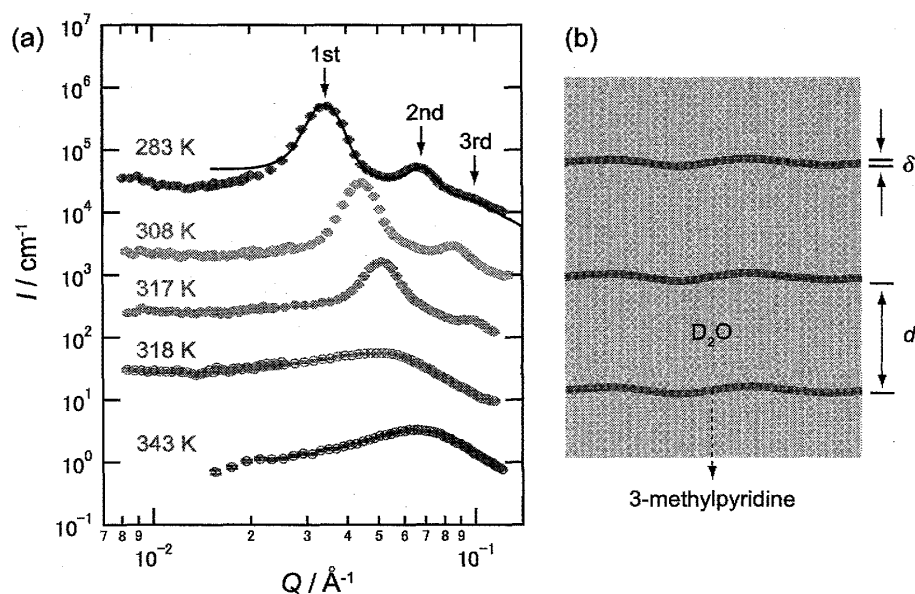


図 2: (a) $D_2O/3MP/NaBPh_4$ ($\phi = 0.91$, $NaBPh_4$ 濃度: 85 mM) での SANS プロファイル。実線は式 (1) によるフィッティング結果。(b) フィッティング結果から示唆された、膜構造の描像。

認められた。その一方で、秩序構造の基本要素である膜は、液体 (3-methylpyridine) により構成されていることなど、新しい特徴を持っていることも分かってきた。今後は、膜のダイナミクスや界面近傍におけるイオンの分布などに着目して更に研究を進め、この新しい秩序形成の理解を掘り下げる予定である。

謝辞

この研究は、京都大学理学研究科の小貫明教授、アメリカ国立標準技術研究所の長尾道弘博士、京都大学化学研究所の西田幸次准教授、東京大学物性研究所の遠藤仁助教、日本原子力研究開発機構の小泉智博士、高エネルギー加速器研究機構の瀬戸秀紀教授と共同で行われました。また、SANS データの解析方法について、日本原子力研究開発機構の山口大輔博士にアドバイスを頂きました。ここに深く感謝致します。

参考文献

- [1] J. Jacob, A. Kumar, S. Asokan, D. Sen, R. Chitra and S. Mazumder, Chem. Phys. Lett., **304** (1999) 180.
- [2] K. Sadakane, H. Seto, H. Endo and M. Shibayama, J. Phys. Soc. Jpn., **76** (2007) 113602.
- [3] A. Onuki, J. Chem. Phys., **128** (2008) 224704.
- [4] F. Nallet, R. Laversanne and D. Roux, Journal De Physique II, **3** (1993) 487.