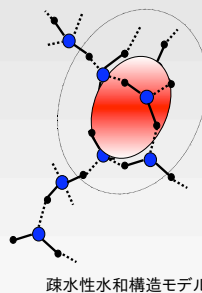


拡大 IRT 研究会

低級アルコール水溶液における 水分子のダイナミクスと 疎水性水和の効果

中田克、松本千紘、丸山健二 (新潟大)
菊地龍弥、山室修 (IRT、東大)
三沢正勝 (KEK)

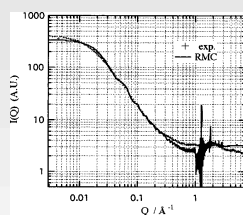
疎水性水和



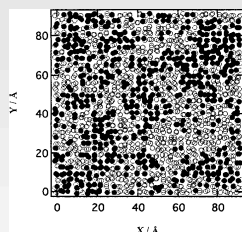
アルコール分子またはクラスターを
またぐように水素結合ネットワークを
形成し、アルコールに配位

これまでの研究

1- プロパノール水溶液について中性子小角散乱測定&粗視化 RMC 解析



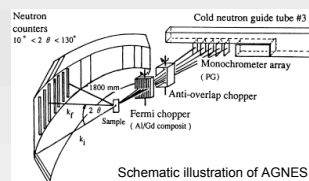
RMC 法によるフィッティング結果



RMC 法で得られた粒子分布
●: 水ユニット, ○: 1-プロパノールユニット

$x = 0.17$ でほとんどの水がアルコールクラスター界面に存在
すべての水分子が疎水性水和している

中性子準弾性散乱測定

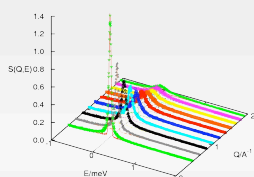
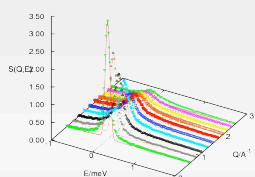


高分解能パルス冷中性子分光器 AGNES

	標準分解能	高分解能
入射中性子波長 / Å	4.22	5.50
中性子波束	2.3×10^3	
Q 範囲 / Å	0.20 - 2.7	0.15 - 2.1
エネルギー分解能 / μeV	120	49

測定条件

アルコール	x	$T/^\circ\text{C}$	測定モード
ETA: $\text{C}_2\text{D}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	0.0 - 0.20	25 - 70	標準分解能
NPA: $\text{C}_3\text{D}_7\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	0.0 - 0.17	25 - 70	標準分解能
	0.0 - 0.17	-5 - 70	高分解能
IPA: $\text{CD}_3\text{CD}(\text{OD})\text{CD}_3/\text{H}_2\text{O}$	0.0 - 0.10	25 - 70	標準分解能
TBA: $(\text{CD}_3)_3\text{COH}/\text{H}_2\text{O}$	0.0 - 0.14	25 - 70	標準分解能



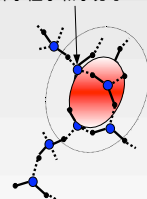
二状態近似

線形結合フィッティング

$$S(Q, E) = \alpha S_{\text{hdp}}(Q, E) + (1 - \alpha) S_{\text{bulk}}(Q, E)$$

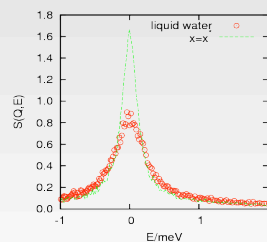
(α : 疎水性水和水分子の比率)

疎水性水和水分子



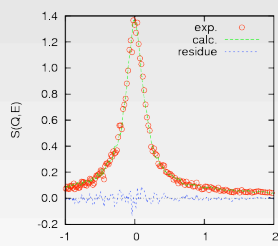
バルク水分子

x^* : すべての水分子が疎水性水和している組成
 $x_{\text{ETA}}^* = 0.20, x_{\text{NPA}}^* = 0.17, x_{\text{IPA}}^* = 0.10, x_{\text{TBA}}^* = 0.14$

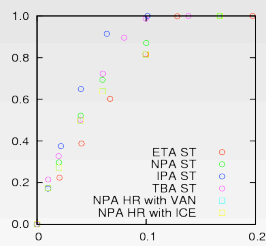


二状態近似

$$S(Q,E) = \alpha S_{\text{hop}}(Q,E) + (1-\alpha)S_{\text{bulk}}(Q,E)$$



$x_{\text{NPA}} = 0.06$ について線形結合フィッティング ($\alpha = 0.6$)



α vs. x プロット

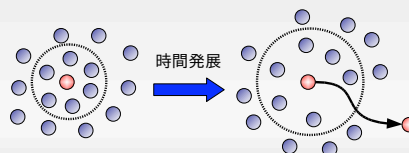
籠緩和モデル

中間散乱関数 $F(Q,t)$

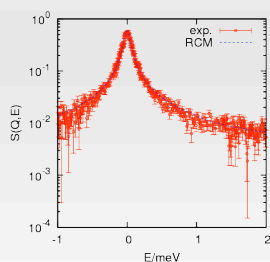
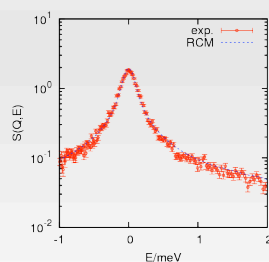
$$F(Q,t) = A Q \left\langle \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_T(Q)} \right)^{\beta_T(Q)} \right] \right\rangle \quad \text{並進運動 (フィッティングパラメータ: } \tau_T, \beta_T \text{)}$$

$$\times \left[j_0(Qd) + \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) j_l^2 \exp \left[- \frac{l(l+1)}{2} \left(\frac{t}{\tau_R(Q)} \right)^{\beta_R(Q)} \right] \right] \times R(Q,t)$$

回転運動 (パラメータ固定: $\tau_R = 45$ ps, $\beta_R = 0.6$) 分解関数 (バナジウム、氷測定)



籠緩和モデル - フィッティング結果



籠緩和モデルによるフィッティング結果
 $x_{\text{NPA}} = 0.17$ 水溶液、298K (左: 標準、右: 高分解能モード)

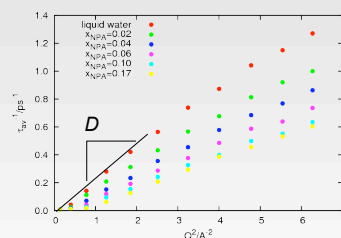
籠緩和モデル - 拡散係数の導出

平均緩和時間 τ_{av}

$$\tau_{\text{av}}(Q) = \int_0^{\infty} \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_T(Q)} \right)^{\beta_T(Q)} \right] dt$$

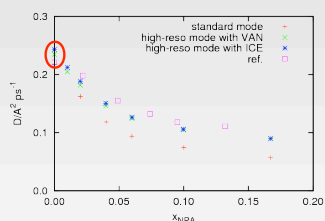
緩和時間と拡散係数の関係

$$\frac{1}{\tau_{\text{av}}(Q)} = D Q^2$$



298K、NPA 水溶液における τ^{-1} vs. Q^2 プロット

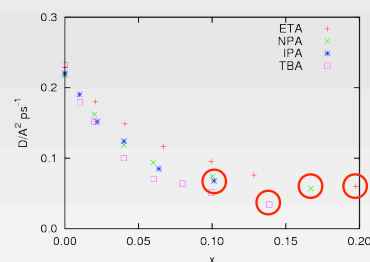
NPA 水溶液の拡散係数



298K、NPA 水溶液における拡散係数の組成依存性
ref.) E.Hawlicka et al., J.Phys.Chem. **103**(1999)6508.

	測定方法	$D/\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}$
standard	QENS	0.218
high-reso	QENS	0.235
J.H. Wang et.al.	HDO tracer	0.234
	HTO tracer	0.244
	H_2^{18}O tracer	0.266
K.T.Gillen et.al.	NMR spin echo	0.223
K.Tanaka	D_2O tracer	0.227
	H_2^{18}O tracer	0.227
K.R.Harris et.al.	NMR spin echo	0.219

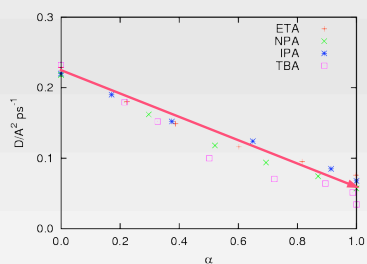
拡散係数の比較



298Kにおける4アルコール水溶液での拡散係数の比較

$x = x'(\alpha = 1)$ で拡散係数の値が一致

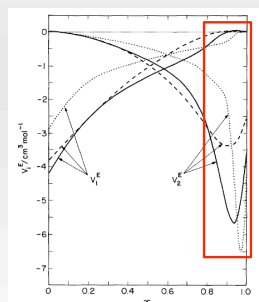
α の導入



298Kにおける拡散係数の α 依存性

- ☺ 二状態近似の妥当性
- ☺ 溶質に依らない疎水性水和効果の普遍性

過剰部分モル体積の特異性

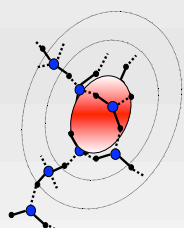


水過剰領域において水の体積は膨張、アルコールの体積は収縮している。

疎水性水和が原因？

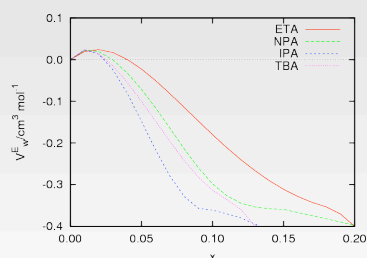
アルコール水溶液における過剰部分モル体積

水の過剰部分モル体積



- ・第一水和圈における体積収縮 $\delta_1 = -0.36 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
- ・第二水和圈における体積膨張 $\delta_2 = 0.60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

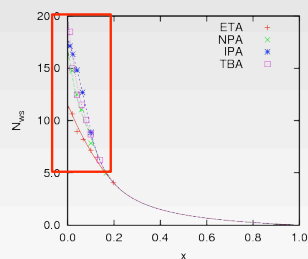
$$V_w^E = \alpha \delta_1 + (1 - \alpha) \delta_2 \quad (x < x^* \text{ or } \alpha < 1)$$



水過剰領域における V_w^E の計算値

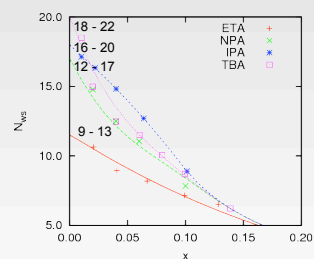
平均水和数

$$N_{ws} = \frac{\alpha(1-x)}{x}$$



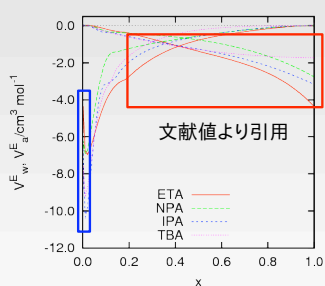
平均水和数の組成依存性

$x \rightarrow 0$: 孤立アルコール分子への水和数 N_{ws}^0



平均水和数の組成依存性 (水過剰領域拡大図)

過剰部分モル体積



水とアルコールの過剰部分モル体積

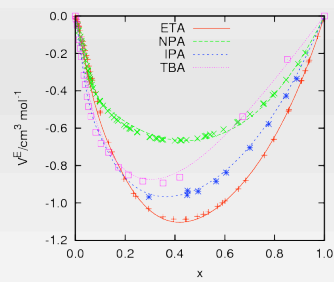
無限希釈でのアルコールの過剰部分モル体積

$$V_a^{E0} = N_{ws}^0 \delta_1$$

	$V_a^{E0} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	
	計算値	文献値
ETA	-(3.24 - 4.68)	-3.59
NPA	-(4.32 - 6.12)	-4.46
IPA	-(5.78 - 7.20)	-5.10
TBA	-(6.48 - 7.92)	-7.19
		-7.06

文献値より引用

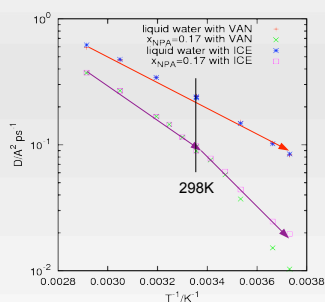
過剰モル体積



4 アルコール水溶液における過剰モル体積
計算値と実験値の比較

- ☺ 過剰体積のモデルの妥当性
- ☺ 溶質に依らない疎水性水和効果の普遍性

温度依存性



NPA 水溶液における拡散係数のアレニウスプロット

☺ $x_{\text{NPA}} = 0.17, T = 298\text{K}$ で拡散係数の挙動が変化

まとめ

- ・ AGNES を用いて疎水性水和をしている水分子のダイナミクスを解析した
- ・ 二状態近似解析により疎水性水和水分子の比率 α が得られた
- ・ 準弾性散乱測定&籠緩和モデルにより拡散係数 D が精度よく得られた
- ・ D は α に対して直線的相関があり、4 アルコール水溶液で挙動が一致していた
- ・ 4 アルコール水溶液で共通の体積パラメータ δ_1, δ_2 を用いて過剰部分モル体積の極値を再現できた
- ・ NPA 水溶液における拡散係数は 298K、 $x_{\text{NPA}} = 0.17 (\alpha = 1)$ で挙動が変化していた

水過剰領域において疎水性水和は水分子のダイナミクスと構造に大きく影響し、その影響は溶質アルコール分子の種類に依らない