

イオンの選択溶媒和による 水/有機溶媒の膜状構造形成



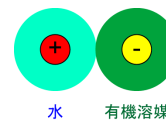
京都大学理学研究科 貞包浩一朗
高エネルギー加速器研究機構 瀬戸秀紀

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

研究方針

研究目的

複雑液体に対するイオンの選択的な溶媒和が
秩序形成にどう影響するか？



混合溶媒：水+3-メチルピリジン

下部臨界点: $T_c = 37.3^\circ\text{C}$ ($\phi_{\text{water}} = 0.70$)



NaClなどを添加すると、 T_c が低温側にシフトする(2相領域が広がる)

塩：ナトリウムテトラフェニルホウ素 (NaBPh₄)

Na⁺: $\Delta G = -34.2 \text{ kJ/mol}$

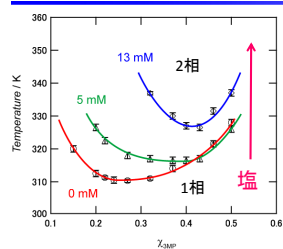
親水性陽イオン

BPh₄⁻: $\Delta G = 35.9 \text{ kJ/mol}$

疎水性陰イオン



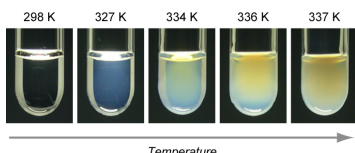
NaBPh₄を加えると、有機溶媒がより混ざるようになった



水/3MP + NaBPh₄の相図

塩の添加により、2相領域が縮小
(15mM以上では、相分離が観測されず)

これまでの塩 (NaCl等) と逆の傾向



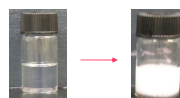
臨界タンパク光の様子

NaBPh₄: 13 mM, $\phi_{\text{D2O}} = 0.65$

臨界温度: 338 K

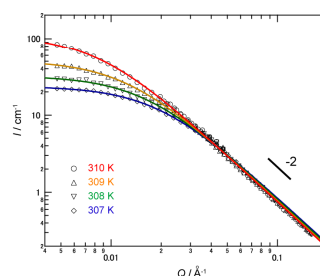
K. Sadakane, et al, *JPSJ*, 76, 113602 (2007).

重水 / 3-メチルピリジンの相分離



低温 → 臨界温度(310K)にしたとき、

- 溶液が白濁 (臨界タンパク光)
- 中性子散乱強度は増大



オルンシュタイン-ゼルニケの式
(臨界揺らぎからの散乱)

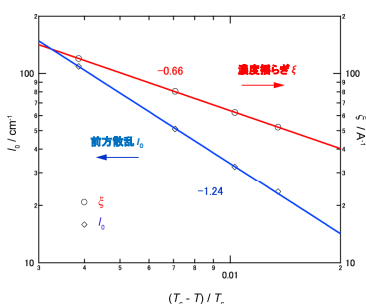
$$I(Q) = \frac{I_0}{1 + \xi^2 Q^2}$$

I_0 : 前方散乱 (浸透圧縮率)

ξ : 濃度揺らぎの相関長

Q : 散乱ベクトル ($= 4\pi \sin \theta / \lambda$)

前方散乱 I_0 と濃度揺らぎ ξ の温度変化



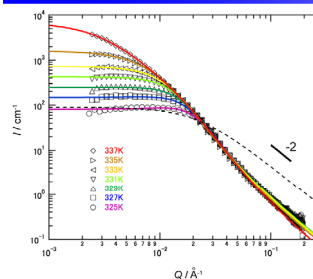
臨界指数

- 平均場理論
 $\gamma = 1$ $\nu = 0.5$
- 2D-Ising
 $\gamma = 1.75$ $\nu = 1$
- 3D-Ising
 $\gamma = 1.24$ $\nu = 0.63$

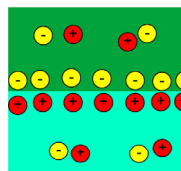
前方散乱: $I_0 = \text{const} \times |T - T_c|^{-\gamma}$

濃度揺らぎ: $\xi = \text{const} \times |T - T_c|^{-\nu}$

重水 / 3MP ($\phi_{\text{D2O}} = 0.65$) + NaBPh₄ (13mM)



Organic Solvent



Water

臨界揺らぎと溶媒和効果がカップリング

$$I(Q) = \frac{I_0}{1 + [1 - \gamma_p^2 / (1 + \lambda^2 Q^2)] \xi^2 Q^2}$$

I_0 : 前方散乱

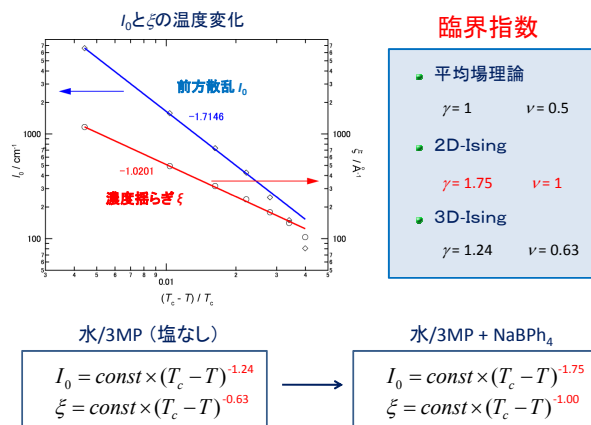
ξ : 濃度揺らぎの相関長

γ_p : 無次元パラメータ (1.5 ~ 2)

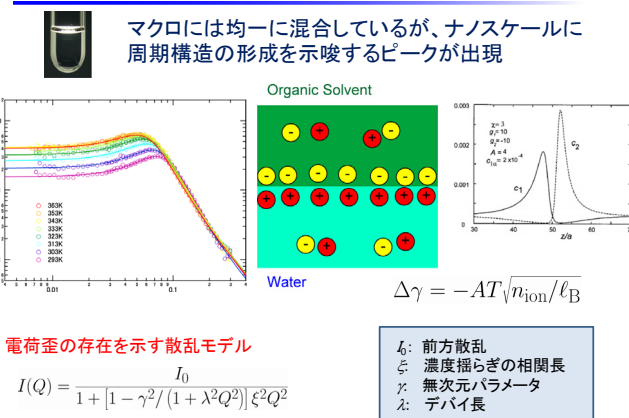
λ : デバイ長 (10 Å程度)

A. Onuki and H. Kitamura, *J. Chem. Phys.*, 121, 3143 (2004).

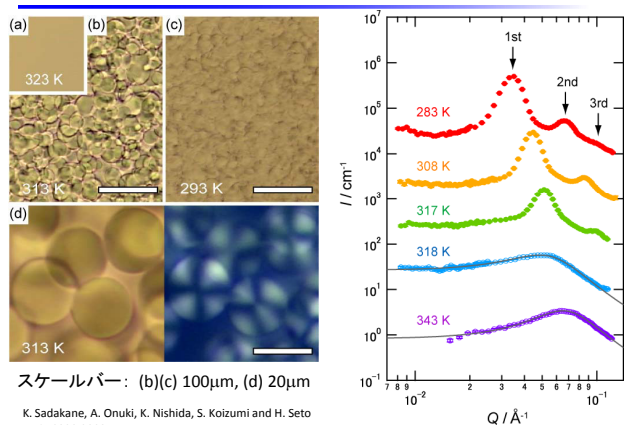
臨界指数の 3D / 2D クロスオーバー



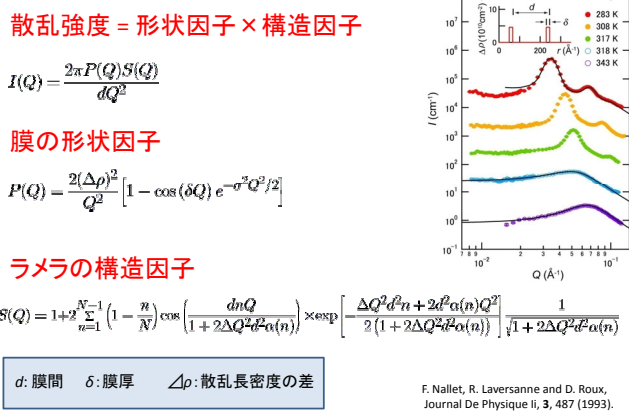
重水 / 3MP ($\phi_{D2O} = 0.65$) + NaBPh₄ (85mM)



重水 / 3MP ($\phi_{D2O} = 0.91$) + NaBPh₄ (85mM)



ラメラ構造の散乱モデル



Fittingの結果

Fitting parameter (313Kの場合)

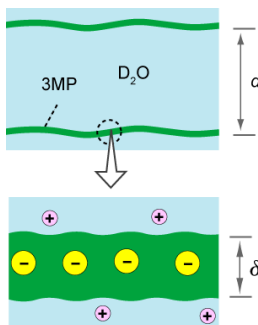
膜間 $d = 149.7 \pm 0.6$ (Å)
 膜厚 $\delta = 13.9 \pm 0.1$ (Å)
 散乱長密度の差 $\Delta\rho = 4.90 \pm 0.01$ (10^{10}cm^{-2})

実際の散乱長密度

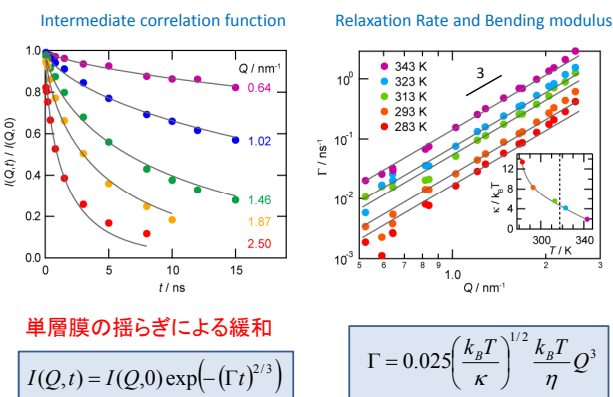
重水: $\rho = 6.39$ (10^{10}cm^{-2})
 3-methylpyridine: $\rho = 1.42$ (10^{10}cm^{-2})
 $\Delta\rho = 4.97$ (10^{10}cm^{-2})

体積分率から予想される膜厚

$$\delta = \phi_{3MP} d = 149.7 \times 0.09 = 13.5 \text{ Å}$$



NSEの結果 D₂O/3MP/NaBPh₄ $\phi = 0.91$, 85mM



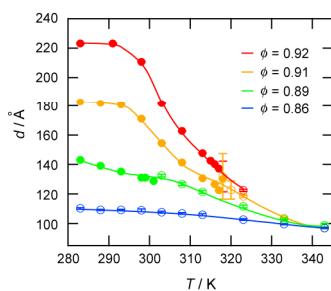
未解決の問題

膜間に働く斥力相互作用

- 静電相互作用（電気二重層力）
- 波打ち運動による立体斥力

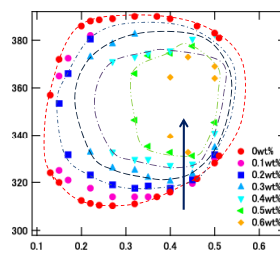
高温側で膜が柔らかくなるのなら、
波打ち運動は激しくなり、
立体斥力は大きくなるはず。

膜間距離の温度変化

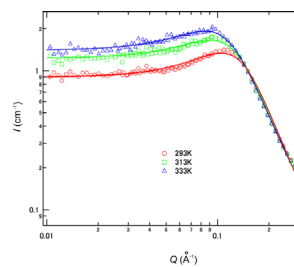


水/3-メチルピリジン + SDS

相図



SANSデータ



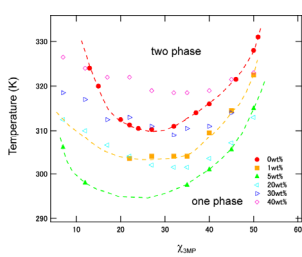
イオン性界面活性剤を加えると
界面張力が小さくなった

小貫の式

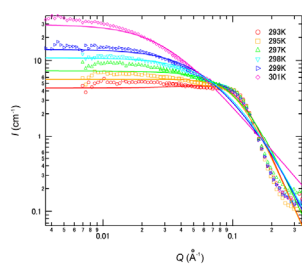
$$I(Q) = \frac{I_0}{1 + [1 - \gamma_p^2 / (1 + \lambda^2 Q^2)] \xi^2 Q^2}$$

水/3-メチルピリジン + C₁₂E₅

相図



SANSデータ



非イオン性界面活性剤を加えると
界面張力が大きくなった

- OZでFitできない
- 小貫の式でもFitできない

Acknowledgement



京大時空間秩序・生命物理研究室

吉川 研一 教授 (京大)
瀬戸 秀紀 教授 (高工機構)
柴山 充弘 教授 (東大)
遠藤 仁 助教 (東大)
長尾 道弘 博士 (NIST)
小泉 智 博士 (原研)
山口 大輔 博士 (原研)
西田 幸次 准教授 (京大)
小貫 明 教授 (京大)
Dr. Yuri Melenichenko (ORNL)
Dr. Dan Neuman (NIST)