

# 溶液化学における回折学と熱力学の接点

西川恵子

(平成6年9月5日受理)

## Contact Point of Diffraction Study and Thermodynamics in Solution Chemistry

Keiko Nishikawa

(Received September 5, 1994)

In order to show the contact point of diffraction studies and thermodynamics, structure description by "mixing state" for solutions is presented. The concentration fluctuation and the Kirkwood-Buff parameters are the ones to investigate the mixing state of solutions quantitatively. These parameters are obtained by small-angle X-ray scattering and thermodynamic experiments, respectively. As examples of the analysis of the mixing state, the small-angle X-ray scattering studies for ethyl alcohol-water, *iso*-propyl alcohol-water, *n*-propyl alcohol-water, and *tert*-butyl alcohol-water systems and thermodynamic studies of 2-butoxyethanol-water system are presented.

### 1. はじめに

物性科学は、物理学においても化学においても重要な位置を占める。回折学と熱力学は、その物性科学を支えている大きな二本の柱であることは疑いのないところである。回折学では、通常原子・分子のスケールでのミクロな構造が明らかになり、熱力学では、分子の集合体の統計的平均を扱い、いわばマクロな情報である。このように書くと、回折学と熱力学から得られる情報は両極端のように思えるかもしれないが、どちらも系(通常分子集合体)の平均化された物理量をさぐるという点では共通であり、お互いに密接に関係しあっている。ミクロな構造の情報を欠いた、マクロな量の単なる理解であったり、構造解析の結果のただの積み重ねでは、物質の真の理解にはほど遠い。マクロな情報とミクロな情報との連

携、およびマクロからミクロへ、ミクロからマクロへ常にそのフィードバックを心がけていなければならないと思われる。

物質の状態で言えば、液体や溶液がこうした、ミクロな量とマクロな量との接点を求めやすい。なぜならば、これらの系では乱れた構造がその特徴であり、"平均"という概念が強く意識されるからである。ここでは、溶液化学の立場から、直接実験的に求められる回折学と熱力学の接点をさぐる。

回折学から熱力学への接点を求めていくと、小角散乱実験となる。溶液化学において、混合状態を表す"ゆらぎ"という物理量が、小角散乱実験より得られる。ここで取り上げるゆらぎは、熱平衡状態における密度ゆらぎや濃度ゆらぎで、静的ゆらぎである。このゆらぎを例として回折学と熱力学の接点について述べてみたい。

### 2. 小角散乱とは

先に、ミクロな情報とマクロな情報の実験的接点は小角散乱だと述べたが、ここでその理由を説明する。物質にX線(中性子線あるいは電子線でもよいがこの解説ではX線で代表させる)をあてて散乱されたX線を観測した場

横浜国立大学教育学部化学教室: 〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台156

Department of Chemistry, Faculty of Education, Yokohama National University, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240, Japan

合、この散乱X線の様子を回折像あるいは散乱パターンと呼ぶ。回折像は、散乱点(原子)の位置分布のフーリエ変換に対応しており、散乱ベクトル $s$ またはその大きさを表す散乱パラメータ $s(s=4\pi\sin\theta/\lambda, 2\theta$ : 散乱角,  $\lambda$ : 波長)に対して表現される<sup>\*1</sup>。 $s$ または $s$ は $1/(\text{長さ})$ の次元をもつ。散乱点が分布し長さの次元をもつ空間を実空間と言うのに対し、回折像を表す空間を逆空間と言う。逆空間においては、 $s$ を小さくするにつれて、実空間の大きな距離の情報を含むことになる。そして、 $s$ の十分小さな領域を測定するのが、小角散乱実験である。一方、原子や分子が無制限集まった空間の平均的情報が熱力学的量である。回折学から熱力学に実験的に近づいていくと、 $s \rightarrow 0$ にする実験、すなわち小角散乱実験となる。

### 3. 溶液の構造表現

液体や溶液の構造表現としては、動径分布関数が一般的である。動径分布関数は、ある粒子を中心にして他の粒子がどのように分布しているのかを表したものである。ここであえて"粒子"と記したのは、取扱い方法や実験方法により、"粒子"が異なってくるからである。例えば、理論的取扱いでは、"粒子"は分子であることが多い。しかし通常の回折実験では、"粒子"は個々の散乱点である原子である。"粒子"が原子であるか、分子であるかの違いは、分子性液体のような多原子分子の液体の場合特に意識する必要がある。

液体や溶液中の任意の原子に乗って、時間を止めた状態で他の原子を見渡すと、そのまわりに分子の形や相互作用を反映した三次元的異方性をもった構造が存在する。そして、この中心の原子は液体あるいは溶液中のどの原子を選んでよいわけである。また、運動により分子は時々刻々その位置を変えている。我々の観測にかかる量は、位置・時間について平均化した量であり、三次元的微視的構造も、このような平均化のもとでは、一次元の情報となってしまふ。一次元の情報から三次元の構造を知ることは、原則的に不可能である。また、回折実験から得られる分布関数 $g_{ij}$ は、系内のあらゆる原子の重ね焼きであり(ここでの分布関数は原子の分布関数)、それから解きほぐして対象とする試料の微視的構造を云々することはむずかしい。液体や溶液構造の研究におい

て、このように動径分布関数による方法は、構造について最も有用な情報を与えるものではあるが、成分元素が多くなると、その解釈には大きな困難が伴う。

いま、A, Bという二種類の液体を混ぜた場合を考えよう(ここでA, Bは、集合体としての液体、またはその分子一つ一つを示す場合両方に用いることにする)。A, Bそれぞれの分子の形や相互作用の違いにより、様々な混ざり方が考えられる。例えば、A, Bが完全ランダムに混ざり合う理想的混合、同種あるいは異種分子どうしが会合する会合混合、臨界点を経ての相分離等々である。こうした混ざり方の違いを動径分布関数法だけから明らかにするのは難しい。それは、先に挙げた限界とともに、動径分布関数では、ある原子を中心にしてせいぜい半径10Å程度を見ているのにすぎないからである。混合状態を云々するには、数十あるいは数百Åにわたる空間を観測しなければ判断できないことが多い。いわば動径分布関数法は、観測する"眼"を対象試料に非常に近づけて近視眼的に細かく観測していることに相当する。"眼"を試料よりだんだん離し、一つ一つの原子や分子はばやけるが、全体的にとらえ、混合状態を定量的に表現することができないだろうか？

混合状態の定量的表現方法として"ゆらぎ"の概念が有効である。その一つは、ある体積 $\Delta V$ 中の分子数の平均個数からのズレ $\Delta N$ 、A分子の平均濃度からのズレ $\Delta c$ を使った密度ゆらぎと濃度ゆらぎによる表現である(密度ゆらぎと濃度ゆらぎの正確な定義は後で述べる)。いま一つは、二体相関関数 $g_{ij}(r)$ ( $i, j$ はAまたはB、すなわちこの分布関数は分子の動径分布関数)を使った次のような表現である。

$$G_{ij} = \int (g_{ij}(r) - 1) dV \tag{1}$$

$G_{ij}$ は、Kirkwood-Buffのパラメータと呼ばれる量である。 $g_{ij}$ は $i$ と $j$ の分子間距離 $r$ の増大とともに1に漸近的に変化する関数であり、 $G_{ij}$ はやはり平均からのズレを表しているゆらぎの一表現と言えるであろう。KirkwoodとBuffは $G_{ij}$ を用いて様々な熱力学量を表すことができることを示した<sup>1)</sup>。Kirkwood-Buffのパラメータおよび密度ゆらぎと濃度ゆらぎは、原子間距離などのミクロな構造の情報と、熱力学・統計力学のマクロな物性量をつなぐ物理量と言える。

Kirkwood-Buffのパラメータあるいは密度ゆらぎや濃度ゆらぎという物理量を待つまでもなく、動径分布関数 $g_{ij}(r)$ ( $i, j$ は分子)そのものが、すでにミクロな量とマクロな量を直接つなぐ物理量だと言われるかもしれない。確かに、液体や溶液の動径分布関数 $g_{ij}(r)$ と分子に働くポテンシャルエネルギー $\Phi(r)$ がわかれば、この二つの量を

\*1  $s$ の物理的意味は以下のとおりである。散乱方向の単位ベクトルを $e_s$ 、入射方向の単位ベクトルを $e_i$ とすると、 $s$ の方向は $(e_s - e_i)$ 方向となる。大きさは、上記したように $4\pi\sin\theta/\lambda$ である。原点より $r$ だけ離れた位置にある散乱点からの散乱波は、原点で散乱された波に対して、 $s \cdot r$ の位相差が生じる。

使って溶液のすべての熱力学量は計算できる。実際、液体論の教科書には、 $g_{ij}(r)$ や $\Phi(r)$ と熱力学的諸量の関係式が列挙されている<sup>2)</sup>。しかし、ここで問題が二つある。一つは、動径分布関数を求める実験は、回折実験が一般的であるが、それから求められるのは、原子に対する分布関数 $g_{ij}(i, j$ は原子)であり、しかも、原子の散乱能の重みを持ったすべての重ね合わせであることである。単原子分子液体でないかぎり、熱力学的諸量の計算に必要な分子の分布関数は、近似計算によるしかない。第2に問題なのは、動径分布関数と熱力学量をつなぐ式は、すべて動径分布関数を含む全空間にわたる積分で表されていることである。単原子分子液体などで、真の意味の動径分布関数がわかったとしても、全範囲にわたって積分して有意な結果を得るほど精度良く測定することは困難である。このように、確かに動径分布関数と熱力学量は、式の上で結びついているが、それは理論上のことで現実の系に適用して扱うことは不可能である。実験的に近似もなく直接得られる量となると、Kirkwood-Buffのパラメータあるいは密度ゆらぎや濃度ゆらぎとなる。

密度ゆらぎや濃度ゆらぎ<sup>3)</sup>あるいはKirkwood-Buffのパラメータ<sup>4)</sup>は、X線の小角散乱実験において散乱強度を $s \rightarrow 0$ に外挿した値 $I(0)$ と、熱力学量(等温圧縮率、部分モル体積)を組み合わせることによって、直接しかも各成分が分離された形( $G_{ij}$ であれば $G_{AA}, G_{BB}, G_{AB}$ )で求められる。

#### 4. 密度ゆらぎ・濃度ゆらぎと回折強度の関係

これから、小角散乱強度とゆらぎの関係を定式化していくが、X線小角散乱を想定して述べる。中性子回折の場合は、これからの式のX線の散乱振幅を中性子のそれに置き換えればよい。ゆらぎと回折強度を直接結びつけて定式化したのはBhatiaとThorntonである<sup>3)</sup>。通常、従来の回折学においては、回折強度は各原子を散乱点として、その位置 $r$ または $r$ をあらわに含んだ形で表現するが、彼らは、体積 $dV$ 中の密度ゆらぎと濃度ゆらぎに関係する量を新たに定義して散乱の一般式を導いた。成分がAとBからなる混合液体を考える。系全体には、A分子が $N_A$ 個、B分子が $N_B$ 個、合計 $N$ 個の分子があるとす。彼らは、実空間の点 $r$ における分子(A, Bに区別なく)の数密度の平均数密度からのズレを $\Delta n(r)$ 、また濃度の平均濃度からのズレを $\Delta c(r)$ として、これらのフーリエ変換すなわちズレの逆空間表示を $\mathcal{N}(s), C(s)$ とした。

$$\mathcal{N}(s) = \int \exp(is \cdot r) \Delta n(r) dr \quad (2)$$

$$C(s) = \int \exp(is \cdot r) \Delta c(r) dr \quad (3)$$

この $\mathcal{N}(s), C(s)$ を用いて、系全体からの散乱強度を $I(s)$ とすると、

$$I(s)/\bar{N} = \bar{F}^2 S_{NN}(s) + (F_A - F_B)^2 S_{CC}(s) + 2\bar{F}(F_A - F_B) S_{NC}(s) \quad (4)$$

と表される。ここに $F_i(i=A$ あるいは $B)$ は $i$ 分子の散乱振幅であり、平均値 $\bar{F}$ は

$$\bar{F} = c_A F_A + c_B F_B \quad (5)$$

である。 $c_i$ は $i$ 分子のモル分率である。また $S_{NN}(s), S_{CC}(s), S_{NC}(s)$ は

$$S_{NN}(s) = \langle \mathcal{N}(s) * \mathcal{N}(s) \rangle / \bar{N} \quad (6)$$

$$S_{CC}(s) = \bar{N} \langle C(s) * C(s) \rangle \quad (7)$$

$$S_{NC}(s) = \text{Re} \langle \mathcal{N}(s) * C(s) \rangle \quad (8)$$

である。 $\langle \rangle$ あるいは上突きバー( $\bar{\quad}$ )は平均値を、 $*$ は複素共役を示す。

(4)式だけでは十分な実用性はない。しかしながら、 $s \rightarrow 0$ の極限值において、(4)式は重要な意味をもってくる。 $s \rightarrow 0$ の極限において(6)~(8)の $S_{NN}, S_{CC}, S_{NC}$ はゆらぎそのものと結びつき

$$S_{NN}(0) = \langle (\Delta N)^2 \rangle / \bar{N} \quad (6')$$

$$S_{CC}(0) = \bar{N} \langle (\Delta c)^2 \rangle \quad (7')$$

$$S_{NC}(0) = \langle (\Delta N)(\Delta c) \rangle \quad (8')$$

となる。

(6'),(7')がそれぞれ密度ゆらぎ、濃度ゆらぎである。一見、密度ゆらぎは、 $\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle (N - \bar{N})^2 \rangle$ とおきたくなるが、 $\langle (\Delta N)^2 \rangle$ は $\bar{N}$ の大きさに依存する。これを示強変数にするために、 $\bar{N}$ で割っているわけである。また濃度ゆらぎも示強変数にするために $\bar{N}$ を掛けている。(8')は密度ゆらぎと濃度ゆらぎの相関を表す。 $\langle (\Delta N)(\Delta c) \rangle / \bar{N}$ 等の表示はわずらわしいので、密度ゆらぎ、濃度ゆらぎおよびその相関をそれぞれ $S_{NN}(0), S_{CC}(0), S_{NC}(0)$ で表すことにする。(4)式において $s \rightarrow 0$ とした式は、

$$I(0)/\bar{N} = \bar{Z}^2 S_{NN}(0) + (Z_A - Z_B)^2 S_{CC}(0) + 2\bar{Z}(Z_A - Z_B) S_{NC}(0) \quad (4')$$

ここではX線回折実験を想定して、分子の散乱振幅 $F_i(s)$ を分子内の総電子数 $Z_i$ に置き換えた。 $s \rightarrow 0$ においては、位相項が0となり、 $F(0)$ は方向に依存しない $Z_i$ となる。また

$$\bar{Z} = c_A Z_A + c_B Z_B \quad (5')$$

である。式(4)の証明は、Bhatia等の原論文<sup>3)</sup>を参照願いたい。(4)式は一般式であり、その導出はかなり難解である。実用的には(4')式が重要であり、 $s \rightarrow 0$ とした(4')式は、比較的簡単に導かれる<sup>5)</sup>。

さて、(4')式は、密度ゆらぎ、濃度ゆらぎ、そしてそれらの相関と三つの求めたい式を同時に含む。これら三つの項を分離するには、どうしたらよいであろうか？一つの答は、散乱振幅の異なる線源あるいは試料を用いて、三種類の散乱実験を行うことである。(4')式において、各々のゆらぎの前にかかる係数が異なる三つの等式ができ、これらを連立させることにより各々のゆらぎは分離できる。この手法は二成分からなるアモルファス合金や融体の部分分布関数 $g_{ij}(i, j$ は原子)を $g_{AA}, g_{BB}, g_{AB}$ に分けるのによく使われる<sup>6)</sup>。回折実験の組み合わせとしては、X線回折、中性子回折、吸収端近傍での波長を用いることによりX線散乱振幅を変化させる回折実験、試料中の同位体の組成比を変えて中性子回折実験などが考えられる。しかし、上記に述べたのは、まったく理論上での可能性であって、連立させて各項を分離するほど精度よく三つの回折実験を行うのは難しい。

ゆらぎは、熱力学的マクロな物理量に結びつくのでここでは、熱力学量を積極的に取り入れることを試みてみる。ゆらぎの各項を熱力学量で表してみると<sup>3)</sup>、

$$S_{CC}(0) = \bar{N} k_B T / \left( \frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right)_{T, P, N} \quad (9)$$

$$S_{NN}(0) = (\bar{N}/V) k_B T \kappa_T + \delta^2 S_{CC}(0) \quad (10)$$

$$S_{NC}(0) = -\delta S_{CC}(0) \quad (11)$$

となる。ここに $k_B$ はBoltzmann定数、 $G$ はギブズ・エネルギー、 $T$ は絶対温度、 $\kappa_T$ は等温圧縮率で

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (12)$$

である。また $\delta$ は、A分子とB分子の大きさの違いを補正する項で

$$\begin{aligned} \delta &= (v_A - v_B) / (c_A v_A + c_B v_B) \\ &= (v_A - v_B) \bar{N} / V \end{aligned} \quad (13)$$

で表される。 $v_A$ はA分子の部分モル体積で濃度 $c$ の関数である。濃度 $c$ の溶液に無限少量のAをさらに加えた場合、A分子一個が溶液中で占める体積である。この量は、細かく濃度を変えて、各濃度で密度測定することにより、それほど困難なくまた精度よく求めることができ

る。これに対して $\kappa_T$ を決める実験はたいへんで、多くの溶液系で決定されているわけではない。(10),(11)を(4')に代入すると、

$$I(0) / \bar{N} = \bar{Z}^2 (\bar{N}/V) k_B T \kappa_T + [\bar{Z}\delta - (Z_A - Z_B)]^2 S_{CC}(0) \quad (14)$$

となる。すなわち、X線小角散乱実験を行い強度データを $s \rightarrow 0$ に外挿した値と、 $\kappa_T$ および各成分の部分モル体積より、濃度ゆらぎが求められる。さらに、(10),(11)より溶液の密度ゆらぎ、密度ゆらぎと濃度ゆらぎの相関も求められる。

一成分の場合は濃度ゆらぎが0となり、(4')と(10)により

$$I(0) = Z^2 (\bar{N}^2 / V) k_B T \kappa_T \quad (15)$$

となる。この関係式は、統計力学でよく知られた関係である。

(9)~(11)式を用いて、熱力学的測定だけからゆらぎすべてが求められることになる。ならば、回折実験は必要ないのであるか？熱力学的に濃度ゆらぎを求めるためには、ギブズ・エネルギーの測定が必要である。しかも、この量の濃度に対する二次の微分を求めなければならないので、細かく濃度を変え精度よくギブズ・エネルギーを測定しなければならず、困難が多い。実際、筆者の知る限りでは、このような立場で、熱力学的測定から直接濃度ゆらぎを議論した例を知らない。

### 5. Kirkwood-Buffのパラメータ

式(1)で示されるKirkwood-Buffのパラメータの溶液化学における重要性を指摘したのは、Ben-Naimである。彼は、二成分液体において、その溶液の三種類の熱力学量 $(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}, v_i, \kappa_T)$ からKirkwood-Buffのパラメータを求める方法を示し、エチルアルコール水溶液における混合状態を議論した<sup>7)</sup>。Ben-Naimの示した式は

$$G_{ij} = k_B T \kappa_T - (v_i v_j) / D v \quad (i \neq j) \quad (16)$$

$$G_{ii} = G_{ij} + (v_i / D - v) / c_i \quad (17)$$

$$D = c \left( \frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right)_{T, P, N} / k_B T \quad (18)$$

である。この場合、 $G_{ij}$ は $\text{\AA}^3/\text{molecule}$ 単位で表されている。 $v$ は、溶液1molあたりの体積を $V_M$ 、アボガドロ数を $N_A$ とすると、 $V_M / N_A$ である。Ben-Naim以後いくつかの低分子性溶液で、上記三つの熱力学量から求めたKirkwood-Buffのパラメータが発表されている<sup>8),9)</sup>。

ギブズ・エネルギー項の替わりに $s=0$ におけるX線散

乱強度  $I(0)$  の測定値を使い、Kirkwood-Buff のパラメータをゆらぎと結び付けることができる<sup>4)</sup>。動径分布関数  $g_{ij}(r)$  を用いて散乱強度式を表すと

$$I(s) = N_A F_A(s)^2 + N_B F_B(s)^2 + (N_A^2 F_A(s)^2 / V) \int (g_{AA}(r) - 1) \frac{\sin sr}{sr} dr + (N_B^2 F_B(s)^2 / V) \int (g_{BB}(r) - 1) \frac{\sin sr}{sr} dr + (2N_A N_B F_A(s) F_B(s) / V) \int (g_{AB}(r) - 1) \frac{\sin sr}{sr} dr \quad (19)$$

となる。 $s \rightarrow 0$  とした極限値を  $\bar{N}$  で割ると、

$$I(0)/\bar{N} = c_A Z_A^2 + c_B Z_B^2 + (Z_A^2 N_A^2 / V) G_{AA} + (Z_B^2 N_B^2 / V) G_{BB} + 2Z_A Z_B (N_A N_B / V) G_{AB} \quad (20)$$

となる。ただし  $n = \bar{N}/V$  である。これと(4')式の  $Z_A, Z_B$  の係数を比較することにより

$$S_{NN}(0) = c_A^2 n G_{AA} + c_B^2 n G_{BB} + 2c_A c_B n G_{AB} + 1 \\ S_{CC}(0) = c_A c_B [1 + n c_A c_B (G_{AA} + G_{BB} - 2G_{AB})] \\ S_{NC}(0) = c_A c_B n [c_A (G_{AA} - G_{AB}) - c_B (G_{BB} - G_{AB})] \quad (21)$$

逆に

$$G_{AA} = \frac{1}{n} \left[ S_{NN}(0) + \frac{2}{c_A} S_{NC}(0) + \frac{1}{c_A^2} S_{CC}(0) - \frac{1}{c_A} \right] \\ G_{BB} = \frac{1}{n} \left[ S_{NN}(0) - \frac{2}{c_B} S_{NC}(0) + \frac{1}{c_B^2} S_{CC}(0) - \frac{1}{c_B} \right] \\ G_{AB} = \frac{1}{n} \left[ S_{NN}(0) + \frac{c_B - c_A}{c_A c_B} S_{NC}(0) - \frac{1}{c_A c_B} S_{CC}(0) \right] \quad (22)$$

である。

すなわち、ゆらぎの各項を求めるのと同様に、小角散乱実験から  $I(0)$  を求め、等温圧縮率  $\kappa_T$  および部分モル体積  $v_i$  とから Kirkwood-Buff のパラメータ  $G_{ij}$  の三つの項を分離して求めることができる。

前述のように Kirkwood-Buff のパラメータは、動径分布関数  $g_{ij}(r)$  から平均値 1 をひいて、全空間にわたり積分した量であり、この量を用いて様々な熱力学量を表すことができる。ここでは、ゆらぎの立場で Kirkwood-Buff のパラメータを物理的に意味付けてみる。 $G_{ij}$  に  $i$  成分の数密度  $n_i$  を乗ずると、

$$i=j \text{ の場合} \quad n_i G_{ii} = \langle (\Delta N_i)^2 \rangle / \bar{N}_i - 1 \quad (23)$$

$$i \neq j \text{ の場合} \quad n_i G_{ij} = \langle (\Delta N_i \Delta N_j) \rangle / \bar{N}_j \quad (24)$$

となり  $i=j$  の場合  $(n_i G_{ii} + 1)$  が  $i$  成分の密度ゆらぎを、 $i \neq j$  の場合  $n_i G_{ij}$  が  $i$  成分と  $j$  成分の密度ゆらぎの交差項を示している。(6')および(10)で定義される密度ゆらぎは、全

粒子数の密度ゆらぎである。

ゆらぎおよび Kirkwood-Buff のパラメータを求めるための X 線小角散乱実験については、すでに実験書にまとめたので<sup>10)</sup>、そちらを参照願いたい。

## 6. 部分構造の空間的広がり

ゆらぎや Kirkwood-Buff のパラメータを求めるには、熱力学的測定、小角散乱実験の二つを示したが、これ以外にも光散乱データ (Rayleigh-Brillouin 散乱) を用いる方法<sup>11)</sup>もある。熱力学量だけから求めた値は、マクロなスケールでのゆらぎである。光散乱では、可視光数千 Å のプローブでレーザー光の coherent length で定義される  $V$  内を観測しているものと思われ、これもマクロなスケールと言える。X 線では 1 Å 程度の尺度で、X 線の coherent length (10<sup>4</sup> Å 程度か?) の領域の  $V$  のゆらぎを観測していることになると思われる。これら三つの方法で求めた値を比較してみるのも興味深い。しかし、残念なことに、比較できるほど十分な数のデータは蓄積されていない。また、十分な精度で、ゆらぎや Kirkwood-Buff のパラメータを求めることはむずかしい。そのような中で光散乱<sup>12)</sup>と X 線小角散乱<sup>13)</sup>で濃度ゆらぎを測定した *tert*-ブチルアルコール水溶液と、熱力学量のみ<sup>7)</sup>と X 線小角散乱<sup>14)</sup>から Kirkwood-Buff のパラメータを決めたエチルアルコール水溶液が比較の例となりうる。これらのデータでは、誤差の範囲内で一致しているように思える。

次に小角散乱実験でさらに加えられる情報について説明そう。

成分 A, B が完全ランダムに混ざり合い、かつそれぞれの分子の大きさの違いが無視できる場合、濃度ゆらぎは、簡単に計算でき  $c_A c_B = c(1-c)$  となる。濃度ゆらぎがこの値からずれている場合、溶液中には何らかの部分構造ができてることが考えられる (例えばクラスターの存在)。こうした部分構造を調べるには、広角散乱実験により動径分布関数を求めるのが常道となる。次の節で述べる *tert*-ブチルアルコール (TBA) の水溶液の広角散乱実験の例をあげる<sup>15)</sup>。

TBA は濃度および温度とともにゆらぎの値を大きく変える。ゆらぎの最も大きな濃度で、温度を変えて得た動径分布関数は、有為な変化を示し、TBA 分子のまわりの水の籠状構造の生成、成長、崩壊などの情報が得られた。しかし、相分離するアセトニトリル水溶液では (アセトニトリルのモル分率 38%, -1°C において上部臨界点をもつ)、臨界点近傍とそれ以外では混合状態は大幅に変わっていると思われるにもかかわらず、動径分布関数では、何の変化も見いだされなかった<sup>16)</sup>。TBA 水溶液の場合は、クラスターの成長が最近接分子間の構造変化を

伴っているが、アセトニトリルの場合は、近接分子間の変化を伴わずクラスターの大きさが変化しているものと思われる。このような場合、比較的小さな領域を近視眼的に観測していると、変化の様子がとらえられないこともある。

どの分子とどの分子が何Åくらいの距離でクラスターを作っているかというような部分構造の詳細は得られないにしても、この部分構造をひと塊と考え、クラスターの大きさが何Å程度かというような議論はできないだろうか？勿論ここでのクラスターは、空間的・時間的に平均化されたクラスターである。そして、その平均像は、それをとる頻度が最も高いという意味で、溶液内の分子間相互作用を直接反映したものであり、溶液の混合状態を端的に表したものと言えよう。

部分構造の大きさの目安を与えるものとして、小角散乱実験から求まる相関距離がある。X線小角散乱の場合電子密度の不均一さが観測にかかるが、この不均一の空間的大きさをクラスターの大きさとしようとするものである。Fig.1に示したのは、TBA水溶液の40°CにおけるX線小角散乱強度 $I$ を散乱パラメータ $s$ に対してプロットしたものである。この曲線の形状から電子密度不均一領域の大きさを見積もることができる。この大きさの表現として Guinier の慣性半径<sup>17)</sup>、Debye の相関距離<sup>18)</sup>、Ornstein-Zernike の相関距離<sup>19)</sup>などがあるが、ここでは Debye の相関距離を紹介する。

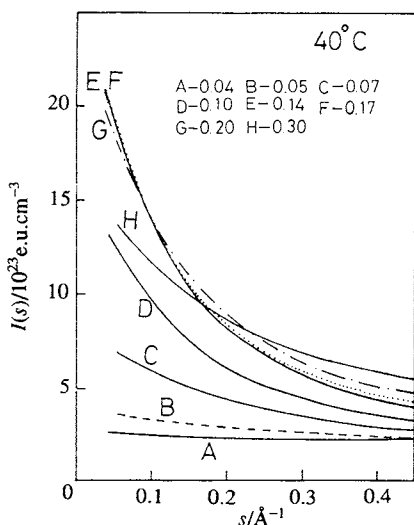


Fig.1 Small-angle X-ray scattering intensities of TBA-water solutions in electron units per 1 cm<sup>3</sup> against the scattering parameter  $s$  at 40°C. The mol fraction of TBA is shown in the figure, respectively<sup>13)</sup>.

X線散乱強度 $I(s)$ は、

$$I(s) = I_e \int \langle \Delta\rho_e(0)\Delta\rho_e(r) \rangle \frac{\sin sr}{sr} dV \quad (25)$$

として表される。ここに、 $I_e$ は電子1個の散乱強度、 $\Delta\rho_e(r)$ は位置 $r$ における平均電子密度からのズレを表す。小角散乱においては、 $s$ が十分小さいとして $\sin(sr)/(sr)$ の項を展開すると、

$$I(s) = I_0 [1 - s^2 L_D^2 / 6 + \dots] \quad (25')$$

ここに

$$I_0 = I_e \int \langle \Delta\rho_e(0)\Delta\rho_e(r) \rangle dV \quad (26)$$

$$L_D = \left[ \int r^2 \langle \Delta\rho_e(0)\Delta\rho_e(r) \rangle dV / \int \langle \Delta\rho_e(0)\Delta\rho_e(r) \rangle dV \right]^{1/2} \quad (27)$$

である。すなわち、 $L_D$ は電子密度の平均電子密度からのズレに対する2次のモーメントと関係づけられている。いま、半径 $R_0$ の球を考えてみると

$$L_D = 1.1R_0 \quad (28)$$

となり、 $2L_D$ がだいたい電子密度不均一の領域の大きさを表している。(25')式より、散乱強度を $I(s) - s^2$ でプロットし直し、傾きから $L_D$ が得られることになる。

### 7. 解析例(アルコール水溶液の混合状態)

あらゆる濃度、あらゆる温度で水と完全に混ざり合うアルコールは、メチルアルコール(MAと略すことにする)、エチルアルコール(EA)、*n*-プロピルアルコール(NPA)、*iso*-プロピルアルコール(IPA)、*tert*-ブチルアルコール(TBA)の5種類である。これらのアルコールが水に溶けた場合様々な分子間相互作用が考えられ、それらの分子間相互作用がこれらアルコール水溶液の混合状態を決めている。これらのアルコール水溶液のなかで、EA<sup>14)</sup>、NPA<sup>20)</sup>、IPA<sup>20)</sup>、TBA<sup>13),21)</sup>水溶液のX線小角散乱実験を行いこれらの混合状態を議論したので、ゆらぎを求める回折実験の例として簡単に紹介する。

Fig.2は、EA、NPA、TBA水溶液の濃度ゆらぎをアルコールのモル分率 $c_A$ に対してプロットしたものである。破線は、溶質と水が完全ランダムに混ざり合ったと仮定した場合の計算値である。またIPAの水溶液は、各濃度で $I(0)$ は測定したが、 $\kappa_T$ の測定値がなく濃度ゆらぎを決めるにいたっていない。

濃度ゆらぎが大きくなるほど、溶液内に不均一さが増している。今の場合、Fig.2に示すようにEA、TBA、NPA

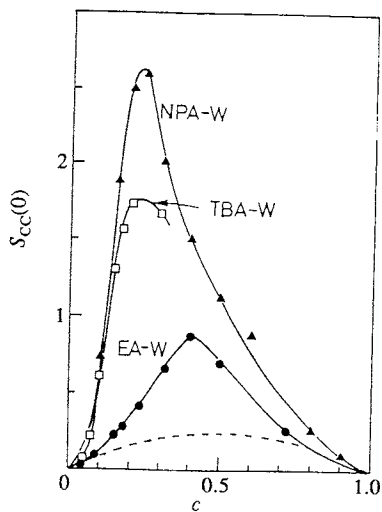


Fig.2 Concentration fluctuations of EA-water system (20°C), TBA-water system (28°C) and NPA-water system (20°C). The broken curve shows the concentration fluctuation of the ideal solution<sup>14)</sup>.

の順に水と混ざりにくくなり、それぞれの分子と水の相互作用に応じた部分構造ができています。アルコールと水の相互作用を考えた場合、一般的に次のものが考えられる。①水素結合：水-水，水-アルコール，アルコール-アルコールの水素結合が考えられる。また水素結合による安定化のみでなく，③，④とも関連した部分構造の形成が考えられる。例えば，水のみが，水素結合結合した場合，hexagonal Iceの部分構造のような，四面体的ネットワークの形成，また異分子が溶け込んだ場合，それをとり囲むようなクラスレート・ハイドレートの水の籠状ネットワークの形成，アルコール-アルコールの場合の鎖構造状の水素結合の形成等々である。②疎水基相互作用：水となじみにくい基(疎水基，例えば炭化水素の基)どうしが，水をできるだけ避け，van der Waals力で安定化しようとするもの。ミセルの形成などが考えられる。③疎水性水和：疎水基が，できるだけ水を避けながらかつ水の構造化を促進するもの。いわゆるiceberg構造あるいはクラスレート・ハイドレート構造の形成などが考えられる。④エントロピーの寄与。

上記のアルコール水溶液の濃度ゆらぎだけから，各々の混合状態について詳細な結論を下すのはむずかしいが，ゆらぎ，Kirkwood-Buffパラメータ，相関距離，動径分布関数，モンテカルロ法やモレキュラー・ダイナミクス法などのコンピュータ・シミュレーションの結果，光散乱の結果等々を総合すると，以下のようなモデルが描ける。

エチルアルコール水溶液の場合，EAは水とよく混じり合い，EAと水の水素結合ができており，きわだった不均一さは生じていない。

*n*-プロピルアルコール水溶液では，疎水基部分*n*-プロピル基が②の相互作用で集まり，微小なミセルを作り安定化していると思われる。このため，今問題にしているアルコール水溶液の中ではもっとも不均一さが大きい。また，この水溶液のゆらぎは，5~50°Cの間で顕著な温度変化は見られず，④の寄与がこの溶液の混合状態の決める役割は小さい。

*tert*-ブチルアルコール水溶液の場合は複雑である。Fig.3は光散乱の実験より岩崎と藤山が提出したTBA水溶液のモデルの模式図である<sup>20)</sup>。X線の結果もよくこのモデルで説明される。図中の斜線を引いた大きな丸はTBA分子を，小さな黒丸は水分子を表している。線でつないだ部分は，水素結合ができていることを模式的に表している。希薄溶液では(Fig.3(a))，TBA分子を水分子が籠状にとり囲んでいる。TBAの濃度をあげていくと，籠状構造を作る水分子が足りなくなり，籠状構造の水分子の共有がおこり，クラスターが成長していく(Fig.3(b))。この成長の最もすすんだ状態がTBAのモル分率にして0.2付近で，ゆらぎが最も大きくなっている。TBA水溶液の場合，温度によるゆらぎ構造の変化は顕著である。0~50°Cの範囲でゆらぎが大きく変わり，④の効果が顕著

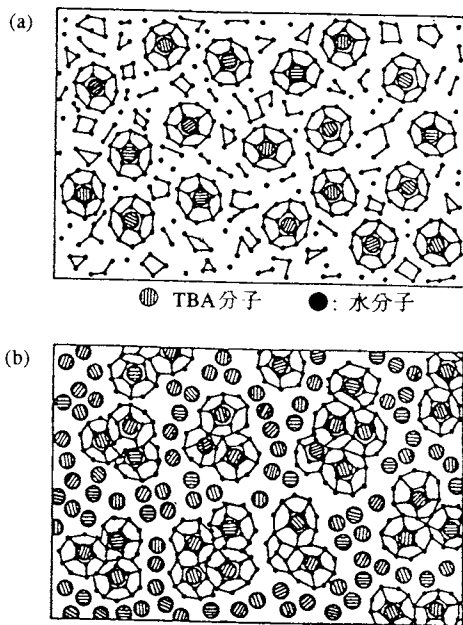


Fig.3 Schematic diagram which shows the mixing state of TBA-water system<sup>22)</sup>.

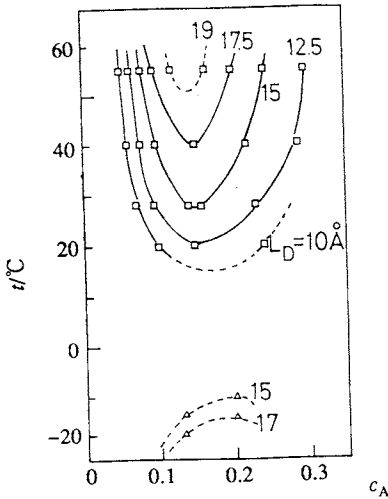


Fig. 4 Contour map of the magnitude of Debye's correlation length  $L_D$  on the  $T$  vs  $c_A$  plane<sup>13)</sup>.

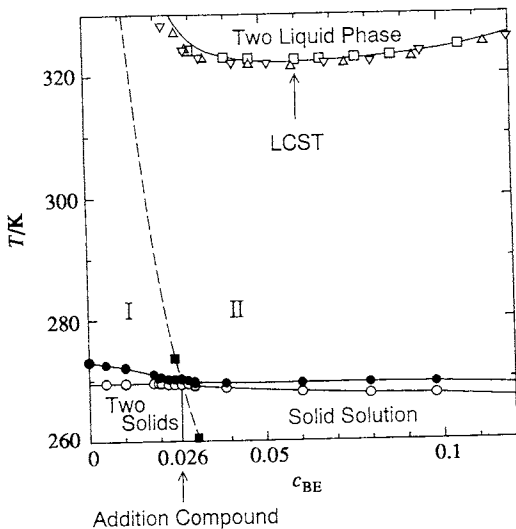


Fig. 5 The phase diagram of aqueous 2-butoxyethanol. ●: The beginning of melting and ○: the end of melting. The broken line is the mixing scheme boundary<sup>24)</sup>.

であることを示している。TBA は分子の形が球形に近い。このため、NPA に比べ炭素数は多いにもかかわらず、疎水基相互作用は有利ではない。また、この球形の形と分子の大きさが水の水素結合に大きなゆがみを与ることなく籠状構造を作るのにうまく適合している。このため、疎水性水和がおり、水の籠状構造も安定化されるものと思われる。この籠状構造の生成は、動径分布

関数でも、バルクな水とは違った位置へのピークのシフトとして観測されている<sup>15)</sup>。籠状構造の安定性はエントロピー項と相拮抗しており、室温付近のわずかな温度変化で、この籠状構造の成長・減退あるいは安定化・不安定化がおり、ゆらぎが大きく変化しているものと思われる。籠状構造のクラスターの大きさは、だいたい Debye の相関距離で表される。TBA 分子は水に完全に溶けているが、ミクロに見れば濃度や、温度によって不均一さが変化している。横軸にモル分率、縦軸に温度をとって相図形式で相関距離  $L_D$  の等高線を書いたのが Fig. 4 である。不均一さがマクロな大きさまでですすんだものが、相分離とするなら、TBA 水溶液では、Fig. 4 で表されるようなミクロな不均一さが生じていることがわかる。

熱力学的立場から、溶液の構造について系統的に研究を進めているのは British Columbia 大学の古賀である。古賀は、ギブズ・エネルギーの二次の微分量が異常を示す領域が、溶液において混合状態の変わる場所であることを示した<sup>23)</sup>。Fig. 5 は 2-ブトキシエタノール (BE と省略) の相図である<sup>24)</sup>。今までは、二相分離の境界線しか与えられていなかったが、凝固・融解の際の液相曲線および固相曲線を明らかにし、さらに破線で示す領域 I と II がまったく異なる混合状態であることを主張している。破線で示される濃度・温度の点では、ギブズ・エネルギーの種々の二次微分が異常を示す。ギブズ・エネルギーの二次微分量は、熱容量  $C_p$ 、等温圧縮率  $\kappa_T$ 、部分モルエンタルピー、部分モルエントロピー、部分モル体積などの部分モル量、そして濃度ゆらぎや Kirkwood-Buff のパラメータなどがある。X 線散乱強度  $I(0)$  は、(4') あるいは (20) に示されるように、ギブズ・エネルギーの二次微分量に直接結びついた量であり、そうした意味で同じ "次元" の情報を与えていると言えるであろう。

液体や溶液の構造を扱う場合、結晶のようには確定的なことは結論できず、スペキュレーションによる解釈が多くなる。様々な実験・様々な測定から、そのスペキュレーションが正しいかどうかを検討していかなければならない。今まで、液体論では注目を集めなかったが、ゆらぎという物理量が液体や溶液の構造表現として重要な役割を果たすことになると思われる。そして、溶液化学においてはそのゆらぎと言う物理量で、回折学と熱力学は接していると言えよう。

文 献

1) J. G. Kirkwood and F. P. Buff, *J. Chem. Phys.* **19**, 774 (1951).



- 2) 例えば 戸田盛和, 松田博嗣, 樋渡保秋, 和達三樹 "液体の構造と性質", 岩波書店 (1976).
- 3) A. B. Bhatia and D. E. Thornton, *Phys. Rev.* **B2** 3004 (1970).
- 4) K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **132**, 50 (1986).
- 5) H. Hayashi, K. Nishikawa and T. Iijima, *J. Appl. Cryst.* **23**, 134 (1990).
- 6) Y. Waseda, "The Structure of Non-Crystalline Materials", McGraw Hill (1980).
- 7) A. Ben-Naim, *J. Chem. Phys.* **67**, 4884 (1977).
- 8) E. Matteoli and L. Lepori, *J. Chem. Phys.* **80**, 2856 (1984).
- 9) L. Lepori and E. Matteoli, *J. Phys. Chem.* **92** 6997 (1988).
- 10) 西川恵子 "実験化学講座 10 回折" chap. 6, p.420 丸善 (1992).
- 11) K. Iwasaki, M. Tanaka and T. Fujiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 2719 (1976).
- 12) K. Iwasaki and T. Fujiyama, *J. Phys. Chem.* **83** 463 (1979).
- 13) K. Nishikawa, H. Hayashi and T. Iijima, *J. Phys. Chem.* **93**, 6559 (1989).
- 14) K. Nishikawa and T. Iijima, *J. Phys. Chem.* **97**, 10824 (1993).
- 15) K. Nishikawa and T. Iijima, *J. Phys. Chem.* **94**, 6227 (1990).
- 16) K. Nishikawa, 未発表データ.
- 17) A. Guinier and G. Fournet, "Small-Angle Scattering of X-Rays", Wiley (1955).
- 18) P. Debye, *J. Chem. Phys.* **31** 680 (1959).
- 19) J. M. Ziman, "Models of Disorder", Cambridge University Press (1979).
- 20) H. Hayashi, K. Nishikawa and T. Iijima, *J. Phys. Chem.* **94**, 8334 (1990).
- 21) K. Nishikawa, Y. Kodera and T. Iijima, *J. Phys. Chem.* **91**, 3694 (1987).
- 22) K. Iwasaki and T. Fujiyama, *J. Phys. Chem.* **81**, 1908 (1977).
- 23) Y. Koga, *J. Phys. Chem.* **95**, 4119 (1991).
- 24) Y. Koga, T. Tanaka, T. Atake, P. Westh and A. Hvidt, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **67**, 2393 (1994).

## 要 旨

回折学と熱力学の接点を示す好例として溶液の "混合状態" という概念を紹介する。濃度ゆらぎと Kirkwood-Buff のパラメータがこの混合状態を定量的に示すよいパラメータである。これらのパラメータは、それぞれ X 線小角散乱実験や熱力学実験から求まる。混合状態の研究例として、エチルアルコール、*iso*-プロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*tert*-ブチルアルコール水溶液、および 2-プトキシエタノール水溶液の研究を紹介する。