

ギブズエネルギーの3次微分量の実験的決定

○吉田 康¹, Baluja Shipra^{1,2}, 稲葉 章¹, 東崎 健一³, 古賀 精方⁴阪大院理¹, ソーラシュトラ大², 千葉大教³, ブリティッシュコロンビア大⁴

【序論】

(p, T, n_i) を独立変数とする熱力学系において、平衡状態では系のギブズエネルギー G は一意に決定され系全体の多体間相互作用の情報を含む。 G を適切な独立変数で微分をすれば、より詳細な多体間相互作用についての知見が得られる。私たちは G の p , T , n_i における3次微分量に相当する“部分モルエントロピー・体積相互揺らぎ密度” ${}^{SV}\delta_i$ に注目しその実験的直接測定を試みた。 ${}^{SV}\delta_i$ は以下の式により定義される。

$${}^{SV}\delta \equiv T\alpha_p = \frac{\langle (S - \langle S \rangle)(V - \langle V \rangle) \rangle}{\langle V \rangle}, \quad {}^{SV}\delta_i \equiv N \left(\frac{\partial {}^{SV}\delta}{\partial n_i} \right) = (1 - x_i) \left(\frac{\partial {}^{SV}\delta}{\partial x_i} \right)$$

α_p は体膨張係数, x_i は溶質のモル分率, S および V はコースグレインにおけるエントロピーおよび体積, $\langle S \rangle$ および $\langle V \rangle$ は系全体平均を表す。つまり ${}^{SV}\delta_i$ は系のエントロピーと体積の相互揺らぎの濃度依存性を表している。

水は揺らぎの大きな集合体であり、瞬間的に水分子どうしの水素結合が完成した氷のような部分とより乱れた部分が生成・消滅を繰り返している。このような局所氷を形成すると体積は増加するがエントロピーは減ることから、局所氷は ${}^{SV}\delta$ に負の寄与をもっている。 ${}^{SV}\delta_i$ を調べることにより、水溶液中の局所氷の形成確率および水素結合ネットワークの変化を見ることが出来るだろう。

${}^{SV}\delta_i$ は体膨張測定から得られた α_p を図式的に微分することでも得られるが、この方法では誤差が大きくさらに高次の微分を求めるには耐えられない。そこで本研究では ${}^{SV}\delta_i$ の直接測定を行い、より正確な ${}^{SV}\delta_i$ を決定した。

【実験】

試料は溶媒として milli-Q 水, 溶質として Sigma-Aldrich 社製の 1-プロパノール(IP), グリセロール(Gly), 和光特級の 2-ブトキシエタノール(BE)を使用した。測定前に試料を減圧したデシケーター内に10分間入れ脱ガスを行った。

装置は研究室既設の装置を改造したもの⁽¹⁾を使用した。模式図を Fig. 1 に示す。金メッキしたアルミブロックにコイル状に巻かれたステンレスチューブを試料セルとして、2つのセルに濃度の異なる水溶液を注入した。また、セルは25℃の水槽に浸かっているステンレスの容器に入れられている。セル内に低粘度オイルを通じて液圧をかけ、圧力変化を繰り返した。圧力変化時の発熱はセルに挟まれたサーモモジュールにより測定された。

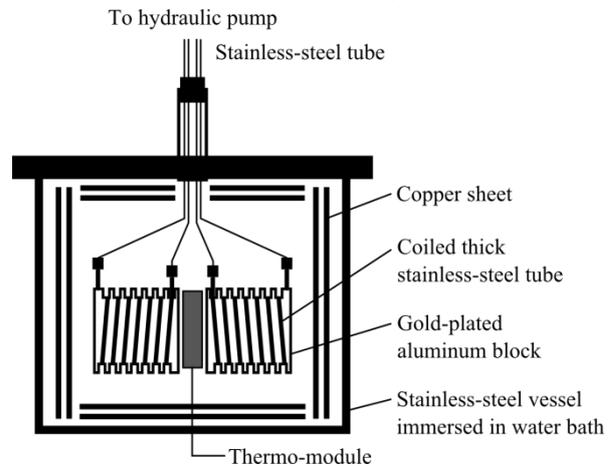


Fig. 1 装置の模式図

【結果と考察】

1P, BE, Gly についての測定結果をそれぞれ Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 に示す. BE に関しては旧型の装置で測定された結果だが, 発表時には新型の装置で再測定された結果を報告する.

1P と BE について, 低濃度領域では濃度が増加するにつれて $^{SV}\delta_i$ が増加している. 溶質の近傍では水分子の水素結合確率が高い水和層を形成し, それと同時に水和層から離れたバルクの水分子の水素結合確率が下がり局所氷の形成される確率も下がるためである. またこの低濃度領域において, 1P では濃度に対して $^{SV}\delta_{1P}$ の増加率は一定であるが, BE では $x_{BE} = 0.014$ 付近で $^{SV}\delta_{BE}$ の増加率が変化している. 増加率の違いは 1P と BE による水への影響のしかたの違いを表していると考えられる興味深いものである.

Gly は 1P と同じく炭素数 3 であるが, 3 つのヒドロキシ基をもつ 3 価のアルコールであり 1P よりも強い親水性をもつ. $^{SV}\delta_{Gly}$ は Gly 濃度の増加とともに減少しているが, Gly の親水性が水素結合ネットワークに直接影響を及ぼし水特有の大きな揺らぎの度合いを下げているためであると考えられる.

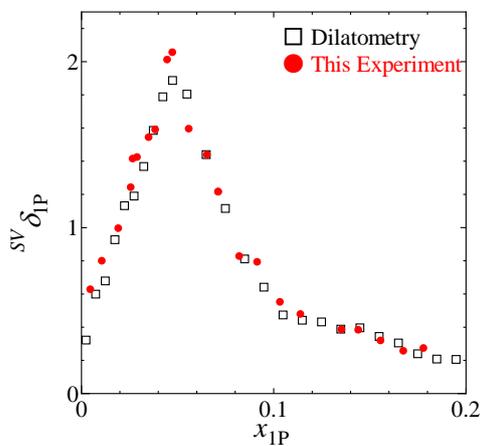


Fig. 2 1P-水系における $^{SV}\delta_{1P}$ の濃度依存性

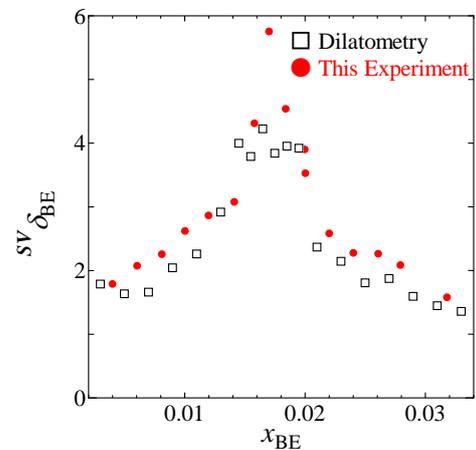


Fig. 3 BE-水系における $^{SV}\delta_{BE}$ の濃度依存性

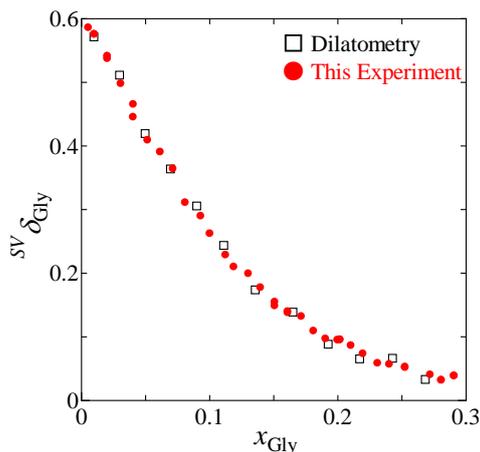


Fig. 4 Gly-水系における $^{SV}\delta_{Gly}$ の濃度依存性