

ターの静的不均一性と動的ゆらぎ

(福岡大理¹・東大物性研²・京大院理³)○吉田亨次¹・山口敏男¹・長尾道弘²・瀬戸秀紀³

【序】これまで、我々はアルコールと水の混合溶液について、ミクロスコピックな液体構造を X 線・中性子散乱実験[1]・積分方程式理論[2]などから明らかにしてきた。その結果、水の濃度が高い領域では、アルコールの疎水基が接触したミセル状のクラスター構造をとりやすいことがわかった。本研究の測定対象としたアルコールは、大きな疎水基を持つ 2-ブトキシエタノール(BE)である。BE と水の混合溶液は下部臨界温度(49°C)を持ち、臨界温度近傍では大きな濃度ゆらぎが存在していることが光散乱などから明らかにされている [3]。しかし、光散乱では波長が数百ナノメートルの可視光を使用するため、マクロな情報しか得られない。本研究ではナノスケールオーダーの静的・動的情報が得られる中性子散乱実験を行った。最初に、小角中性子散乱法(SANS)を用い、濃度ゆらぎとその相関長を求め、混合溶液中に存在するアルコール集合体の構造に関する情報を得た。また、原子の動的情報が得られる中性子スピンエコー法(NSE)によって、アルコール集合体の運動についても明らかにした。

【実験】2-ブトキシエタノールは水酸基の水素原子が重水素置換されたものを用い、重水と混合した。BE モル分率は $\chi_{BE}=0.04, 0.065, 0.09$ である。SANS 測定は日本原子力研究所(JAERI) 改3号炉に設置されている SANS-U 分光器を用いた。NSE 測定は同じく原研に設置されている NSE 分光器を使用した。光路長 2 mm および 3 mm の石英セルを使用し、温度は恒温槽の循環水によって ± 0.1 °Cで制御した。

【結果】Fig.1に見られるように、温度が臨界温度に近づくにつれて散乱強度が著しく増加した。この強度曲線に対して Ornstein-Zernike 則 $I(Q)=I(0)(1+\xi^2Q^2)^{-1}$ ($I(0)$ は $Q=0$ に外挿した散乱強度、 ξ は相関長)を適用した。相関長の組成および温度依存性を Fig.2 にまとめた。同じ温度で比較すると、 $\chi_{BE}=0.065$ のときが最も大きな $I(0)$ と ξ の値を示した。臨界温度よりかなり離れた温度(15 °C)においても、比較的強い小角散乱が見られ、微視的には不均一な状態にあることを示している。

NSE は、磁場中で中性子のスピンのラーモア歳差運動することを利用した、ナノ eV 程度の非常に高いエネルギー分解能を持った非弾性散乱測定法である。NSE 測定では以下の式で定義される中間相関関数が得られる。

$$I(Q,t) = N^{-1} \sum_{k,l} \langle \exp(iQ \cdot r_k(0)) \cdot \exp(iQ \cdot r_l(t)) \rangle \quad (1)$$

ここで、 t はフーリエ時間、 N は数密度、 $r_k(0)$ と $r_l(t)$ はそれぞれ時刻 0 および t における k 番目、 l 番目の原子の位置である。本研究で測定したアルコール濃度や温度範囲では、 $I(Q,t)$ は単一指数関数で減衰し、その緩和定数 Γ を散乱ベクトルの大きさ $Q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ の自乗に対し

てプロットした結果を Fig. 3 に示した。この直線の傾斜から拡散係数 D を求め、その結果を Fig. 4 にまとめた。 D は温度の増加とともに単調に増加している。また、同じ温度で比較すると、アルコール濃度が増加するにつれて、 D は減少する傾向にあった。一方、温度が増加すると相関長は急激に大きくなることから、アルコール集合体は長時間にわたり安定に存在しているのではなく、中性子散乱実験によって観測される空間・時間スケール（ナノメートル・ナノ秒程度）で生成・消滅が繰り返されていると考えられる。活性化エネルギーを求めると、 $\chi_{BE} = 0.04, 0.065, 0.09$ で、それぞれ 27.0, 22.9, 22.9 kJ mol⁻¹ であり、水素結合のエネルギーに相当している。したがって、アルコール集合体の生成・消滅には水素結合の切断が関与していると思われる。

【参考文献】 [1] K. Yoshida *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2003**, in press. [2] K. Yoshida *et al.*, *J Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5042. [3] J. Schmitz *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 476.

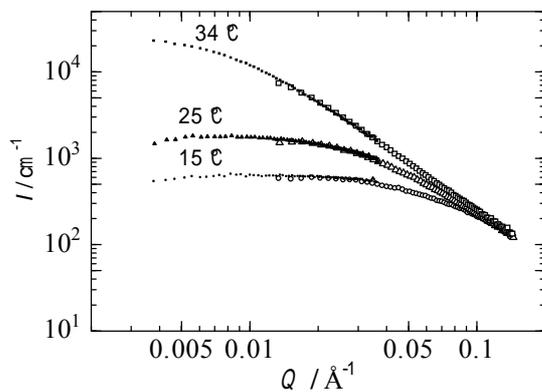


Fig. 1. Q dependence of scattering intensity of BE-water mixture ($\chi_{BE}=0.065$) at 15, 25, and 34°C

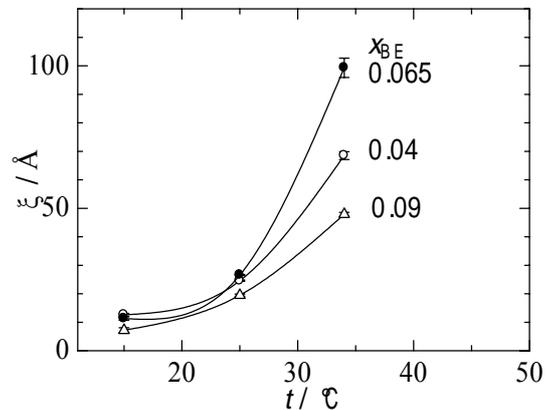


Fig. 2. OZ correlation length ($\xi / \text{\AA}$) of BE-water mixtures at various mole fractions of BE

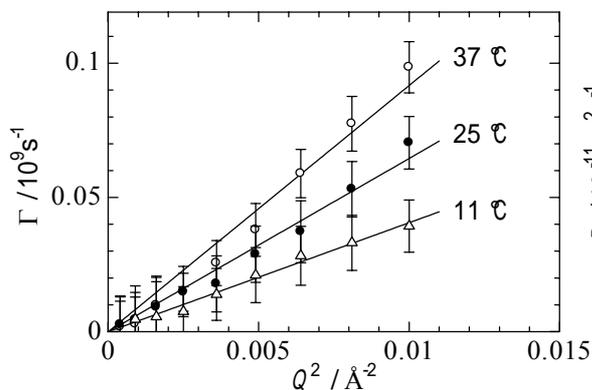


Fig. 3. Relaxation rates obtained from NSE measurements of BE-water mixture ($\chi_{BE}=0.065$)

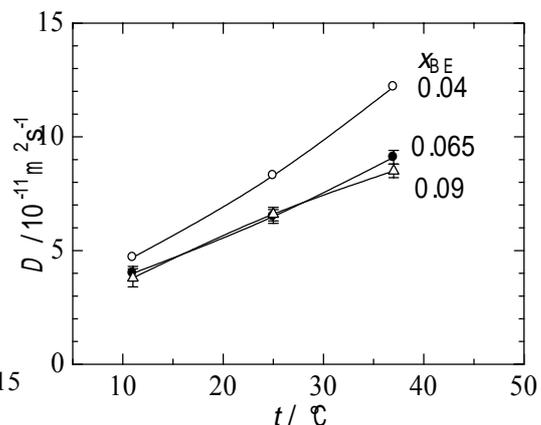


Fig. 4. The diffusion constants ($D / 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) of BE-water mixtures