

4B10 アルコール水溶液の表面とバルクの構造相関 - 熱力学量の比較によるアプローチ -

(学習院大理) 矢野(藤原)陽子, 飯島孝夫

【序】アルコール水溶液は、低濃度においてアルコールの疎水基を避けるようにして水分子が周囲を取り囲むという疎水性水和を起こすことが知られている。これは "Iceberg" 構造とも呼ばれ、これまでは純水に比べて水の水素結合網が強化されると思われていた。ところが最近古賀らは熱力学測定によって、アルコールの周囲にある水分子の水素結合網は強化されるが、全体としての水素結合の確率は、アルコールの濃度とともに減少すると報告した¹。その論文の中で彼らは、様々なアルコール水溶液について水素結合網のパーコレーション(水素結合の確率が 0.39 以上なら水素結合網が無限につながっていると言える)が切れる濃度を報告している。

一方、水は水素結合をもつがゆえに高い表面張力を有する。そこへアルコールのような両親媒性物質を混合すると、表面張力は激減する。これはアルコールが選択的に表面に過剰に存在するためであって、それらはある濃度で単分子膜を形成することが知られている。

このように疎水性水和もアルコールの表面過剰も、どちらも水の水素結合に起因しているから、お互いに相関があるはずである。我々は以前、X線反射率測定を用いて 2-ブトキシエタノール(BE)水溶液の表面構造を観測したところ、バルクで疎水性水和を起こしているときのみ表面過剰な BE が存在することを観測した²。そこで今回我々は、様々なアルコール水溶液の表面過剰量の濃度依存性を計算し、古賀らの水素結合網のパーコレーションが切れる濃度と比較したところ、非常に面白い相関があったので報告する³。

【バルクの熱力学量】図 1 は、古賀によって報告された数種のアルコール(ME: メタノール, TBA: 第三ブチルアルコール, BE: 2-ブトキシエタノール)水溶液のエンタルピーである¹。縦軸は、

$$H_{B-B}^E = (\partial H_B / \partial n_B)$$

で表わされるアルコール(成分 B)の部分モルエンタルピーをアルコールのモル数 n_B でもう一度微分した量で、B-B 同士の相互作用を示している。すなわち $H_{B-B}^E < 0$ ならば、B-B 同士の相互作用はエンタルピー的に attractive であると言える。図中の X、Y はグラフが anomaly を示す濃度を指している。部分モルエントロピーや、部分モル体積の微分量も同様な anomaly を示すことから、古賀らは点 X から Y の領域が水素結合網のパーコレーションが切れる濃度範囲だと考えた。この領域はメタノールのような疎水性が低いものほど幅が広くあいまいになっている。

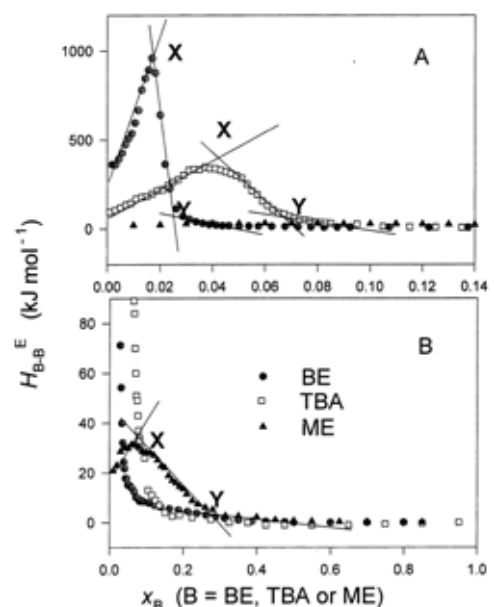


図 1 Enthalpic interaction function (文献 1 より)

【表面過剰量】アルコールの表面過剰量 Γ_{AL}^{WA} は、アルコール水溶液の表面張力と γ アルコールの活量 a_{AL} からギブスの吸着等温式

$$\Gamma_{AL}^{WA} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_{AL}} \right)_T$$

を用いて計算した。このとき a_{AL} は、蒸気圧の値から求めた ($a_{AL} = p_{AL}/p_{AL}^*$, ここで p_{AL} は AL の分圧、 p_{AL}^* は純粋な AL の蒸気圧)。図2は文献より引用した γ および p_{AL} の値を用いて計算した Γ_{AL}^{WA} である。右軸は1分子あたりの占有面積である。ちょうど 22 \AA^2 (赤色の破線) がアルキル鎖の断面積に相当するので、この濃度では単分子膜を形成していることになる。どのアルコールも Γ_{AL}^{WA} の最大値で単分子膜を形成していることがわかる。また、単分子膜形成濃度は、アルコールの部分モル体積が最小値をとる濃度(図中)と一致した。さらに、古賀が報告した水素結合網のパーコレーションが切れる濃度 (X - Y が図中 |—| に相当) が BE 以外では単分子膜形成濃度と一致したことから、単分子膜形成と同時に水素結合網が壊れることを示している。

【表面とバルクの構造相関】以上の結果より、アルコールの表面とバルクは次のような相関があることがわかった。

『アルコール水溶液では、バルクで疎水性水和の起こっている低濃度領域では、表面過剰なアルコールが存在する。それらが単分子膜を形成するとき、アルコールはバルクにおいても表面においても最も窮屈な状態にある(図3)。

このことが引き金になり、疎水性水和が崩壊し始める。すると水素結合網が切れるので、表面に過剰なアルコールは減少し始める。』

参考文献

- ¹ Y. Koga, K. Nishikawa, P. Westh, J. Phys. Chem. A108 (2004) 3873.
- ² Y.F. Yano, J. Chem. Phys. 116 (2002) 8093.
- ³ Y.F. Yano, J. Colloid Interface Sci. (2004), submitted.

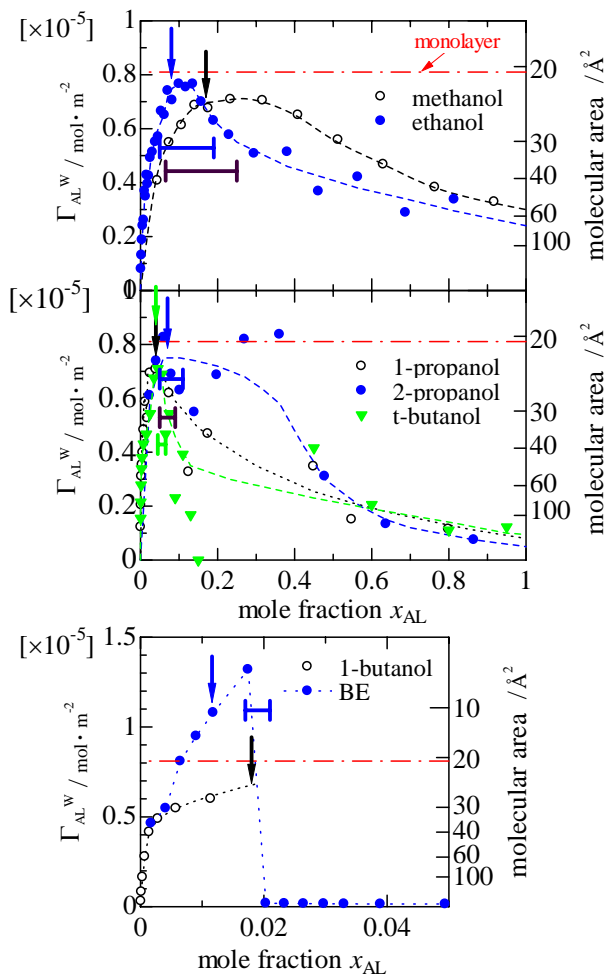


図2 アルコール水溶液の表面過剰量

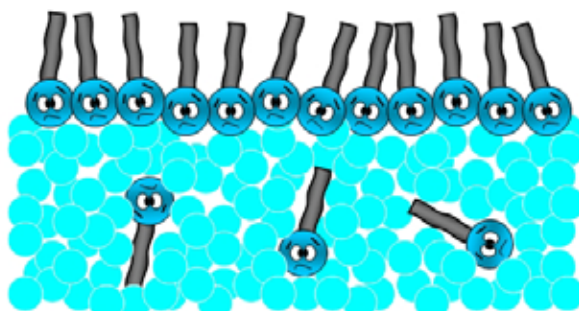


図3 単分子膜形成濃度