

東海大学大学院 平成 26 年度 博士論文

温度勾配下における
水溶性分子の不可逆的輸送現象に関する研究

指 導 喜多 理王 教授
八木原 晋 教授

東海大学大学院 総合理工学研究科

総合理工学専攻

前 田 晃 作

目次

第1章	緒言	1
第1節	研究背景	1
1.1.1	様々な輸送現象	1
1.1.2	一様温度と温度勾配	2
1.1.3	熱物質拡散とルードヴィッヒ・ソレー効果	2
1.1.4	ルードヴィッヒ・ソレー効果研究の歴史	3
第2節	研究目的	5
第3節	論文構成	6
	参考文献	8
第2章	原理と現象	11
第1節	ルードヴィッヒ・ソレー効果	11
第2節	臨界現象	14
	参考文献	19
第3章	実験手法	20
第1節	はじめに	20
第2節	Beam Bending 法	20
3.2.1	原理	20
3.2.2	実験装置	23
第3節	熱拡散型強制レイリー散乱法	26
3.3.1	原理	26
3.3.2	実験装置	27
第4節	干渉計($\partial n/\partial c \cdot \partial n/\partial T$)	29
3.4.1	屈折率の濃度依存性	29
3.4.2	屈折率の温度依存性	29

第 5 節	示差屈折計	31
	参考文献	32
第 4 章	界面活性剤水溶液	33
第 1 節	背景	33
第 2 節	実験方法	34
第 3 節	結果と考察	35
4.3.1	Beam Bending シグナル	35
4.3.2	温度・濃度・温度差依存性	38
4.3.3	相転移の影響	43
	参考文献	45
第 5 章	エチレングリコール水溶液	46
第 1 節	背景	46
第 2 節	実験方法	47
第 3 節	結果と考察	49
5.3.1	TDFRS シグナル	49
5.3.2	温度依存性と分子量依存性	49
5.3.3	分子構造と水素結合サイト	57
5.3.4	濃度依存性	64
5.3.5	符号反転濃度と水溶性	66
5.3.6	等モル比溶液での比較	74
	参考文献	77
第 6 章	多糖水溶液	78
第 1 節	背景	78
第 2 節	実験方法	78
第 3 節	結果と考察	80

6.3.1	温度依存性	80
6.3.2	分子量依存性	82
6.3.3	ソレー係数と熱物質拡散係数の温度微分	85
	参考文献	90
第7章	イオン液体水溶液	91
第1節	背景	91
第2節	実験方法	92
第3節	結果と考察	93
7.3.1	共存曲線と臨界指数	93
7.3.2	濁度と臨界指数	104
7.3.3	ソレー効果と臨界現象	106
	参考文献	108
第8章	結言	110
研究業績		113
謝辞		121

第1章 緒言

第1節 研究背景

1.1.1 様々な輸送現象

ポテンシャル勾配を駆動力として輸送される物理量は様々であり、身近なあらゆる場面で見られ、様々な物理法則として研究がなされてきた。身近な例では拡散による「混ざる」という現象が挙げられる。コップの中の水にインクを1滴垂らし、しばらく時間待っているとインクはコップ全体に一様に広がる。これは化学ポテンシャルである濃度の偏りを駆動力とした物質の輸送現象の一例である。輸送される物理量は物質に限った訳ではない。例えば、フーリエの法則やオームの法則がある。フーリエの法則は温度勾配を駆動力として熱量を輸送する現象であり、その係数として熱伝導率が定義される。オームの法則は電圧(電位差)を駆動力として電荷を輸送する現象を特徴付けており、その係数として電気抵抗が定義される。ここで挙げた3つの例は濃度差で物質、温度差で熱、電位差で電荷、と同種の物理量を関連づける例えである。 i 番目の物理量の勾配が j 番目の物理量を輸送する際の輸送係数を L_{ij} としたとき、上の例は $i=j$ の特別な場合である。一方で例えば温度差で電荷、電位差で熱、を伝えるような輸送現象も存在する。それらはそれぞれゼーベック効果やペルティエ効果と呼ばれており、 $i \neq j$ の場合である。この場合、 i の勾配によって j の物理量を、 j の勾配によって i の物理量を輸送するような対になる輸送現象は勾配と物理量の間にも多数存在する。またゼーベック係数やペルティエ係数のように対になる係数はノーベル化学賞受賞の Onsager の相反定理で関係づけられる[1,2]。そして同様に温度勾配を駆動力とした物質の輸送、濃度(密度)勾配を駆動力とした熱の輸送もそれぞれ熱物質拡散とデュフォー効果として知られている[3]。表1にポテンシャル勾配を駆動力として物理量が輸送される現象の例をリストアップした。これら、系内のポテンシャル勾配による輸送現象は広義には拡散の種類であり、化学反応や外力には因らない。

1.1.2 一様温度と温度勾配

試験管の中の温度を一定に保つ事で、その温度における様々な熱力学的な情報を得る事ができる。例えば水は、4 °C で密度が最大となるように温度に依存して体積が変化し、0 °C や 100 °C では氷から水、水から水蒸気という 1 次相転移も起こる。この時、水分子 1 個ずつの視野で見ても、原子間の結合長のゆらぎ、水素結合の生成と消滅の頻度による結晶化度の変化、ブラウン運動の時/空間スケールなど微妙な変化が起こっており、それが体積等のマクロで見ても分かる物性に顕れている。逆にこう言った物理量は温度に依存して変化してしまうため、それらを観測しようと試みれば、温度一定という条件は必要不可欠となってくる。

しかし、このような「一様温度」という条件が試験管の外に存在するだろうか。自然界は、太陽光、地熱、風、あらゆる物質の比熱の違い等で、温度の空間分布が複雑に揺らいでいる。生体内においても、外気の影響もあるが、生命活動の根本たる化学反応が細胞内で絶えず行われており、その際の発熱と吸熱が複雑な温度揺らぎを作っている。即ち、先に挙げたような輸送現象は自然界・生体内で常に起こっており、その上で自然現象や生体反応が発現する。一方で、その寄与は全くの未知数であり、具体的にどのような寄与なのかは明確ではない。例えば、COS7 細胞内では化学反応が盛んに起こる核とミトコンドリアにおいて周囲の細胞質よりも 4 °C 程度高くなっている[4]。細胞のサイズで 4 °C の温度差というのは、温度勾配に換算すると 1 mm あたり数 100 °C であり、自然界でもなかなか見られない程の強い温度勾配と言える。

1.1.3 熱物質拡散とルードヴィッヒ・ソレー効果

ここで、温度勾配下における物質の輸送に関して更に記述する。温度勾配によって物質の輸送が起こると単一成分系では密度勾配、多成分系では濃度勾配が形成される。密度勾配や濃度勾配は化学ポテンシャルの勾配として整理される。圧力と体積が一定の場合、理想気体の気体分子運動論から温度と分子数の反比例関係が導かれ、多成分系では形成された濃度勾配を打ち消す方向にフィックの法則[5]で濃度を一様にする寄与が競合する。即ち、圧力と体積が一定の系では温度差を加えた時間に比例して成分が輸送され続けるのではなく、ある特定の濃度(密度)勾配を形成した状態で見かけ上の定常状態に至る。見かけ上というのは熱物質拡散が無くなったの

ではなく、熱物質拡散と釣り合う逆方向の拡散と競合して定常状態に至る事を意味している。その為、溶質 1 分子に着目すると、その分子は温度勾配下ではブラウン運動しながら温度勾配の低温方向へ拡散する。濃度勾配が形成されると高濃度側の分子数が多くなるため、多粒子に注目すると平衡状態が成り立っている事が確認できる。熱物質拡散によって質量が輸送され、安定的な濃度勾配が形成される現象をルードヴィッヒ・ソレー効果と呼ぶ。熱物質拡散はフィックの拡散で定義されるような相互拡散と競合して起こる現象であり、温度勾配によって引き起こされる輸送現象そのものを指すのに対して、ルードヴィッヒ・ソレー効果は十分な時間経過の後に安定的な濃度勾配が形成されて正味の流束がゼロとなった際に形成された濃度勾配の向きと大きさを特徴付ける現象である。

1.1.4 ルードヴィッヒ・ソレー効果研究の歴史

ルードヴィッヒ・ソレー効果は 1879 年にフランスの M. Charles Soret に見出され、一時期ソレー効果と呼ばれていたが、1856 年には既にドイツの Von C. Ludwig によって見出されていた事が分かり、敬意を表してルードヴィッヒ・ソレー効果と呼ばれるようになった[6,7]。2 成分の気体混合系で成分の偏りが形成される事が初めに見出され、1910 年代には Chapman-Enskog によって気体分子運動論的な解釈が発表された[8,9]。運動量の保存則および熱エネルギーと温度の関係から、圧力 P と温度 T が質量 m と速度 v の関数で $P \propto mv$ 及び $T \propto mv^2$ で表された。この事から多成分のうち重い成分が温度勾配の低温側へ行く事が示され、実験結果とも一致した。1930 年代には Onsager によって非平衡不可逆過程における輸送係数に関する考察がなされ、Onsager の相反定理として知られており、更に、気体と同様に低分子液体でも重い成分が温度勾配の低温側へ拡散すると確認された[2]。1950 年代には Prigogine が水素結合を有する系へと拡張し、分子間相互作用が無視できないような系で研究が行われ始めた[10,11]。2000 年代に入ってから、高分子を用いた系も盛んに実験が行われている。特に 2003 年からは水溶性高分子を用いた実験で重い成分が温度勾配の高温側へ拡散するというこれまでに常識とされてきた事象を覆す報告がされ、異常なルードヴィッヒ・ソレー効果と言われた[12]。水溶性高分子は測定温度の低下に伴って、通常の輸送から逆の輸送へとその方向を反転し、低温域では高分子が温度勾配

の高温側へ拡散する。その現象の分子論的メカニズムは明らかにはなっておらず、実験・理論・シミュレーションと様々な方向から解析が進められている。温度勾配を駆動力とした物質の輸送を特徴付ける熱物質拡散係数はデュフォー係数と対をなすよう Onsager の相反定理で関係付けられた経験的方程式によって与えられる輸送係数から導かれる。それらの輸送係数は現象論的に導入された量であり、温度や粘性等の熱力学的あるいは流体力学的な物理量に従属なのか、それとも完全に独立の量であるのかが大きな論点となっている。熱物質拡散によって生じる濃度勾配形成現象であるルードヴィッヒ・ソレー効果に於いても、濃度勾配の向きや大きさを特徴付けるソレー係数は熱物質拡散係数と並進拡散係数によって一意に決まる量であるが、輸送係数が現象論的に与えられている以上、熱物質拡散係数と同様に他の物理量との間の独立性は明確ではない。そのため、例えば理論的アプローチで現象に解釈を与える為に、熱物質拡散係数やソレー係数に寄与する物理量を仮定しなければならない。その仮定を正しく置く為にも実験的アプローチで知見を深めていく必要がある。その中でも興味深い報告が 2006 年に Sugaya らによってなされている。逆方向の輸送を見せる系に水素結合破壊剤として用いられる尿素を添加する事で、その添加量に応じて正常の輸送へとシフトしていく現象が確認されており[13]、その後も水素結合に注目した解析から興味深い結果が報告されている[14]。ルードヴィッヒ・ソレー効果が技術として応用された例は未だ限られている。第 2 次世界大戦時にウラン濃縮技術として応用されており、ウランの同位元素が持つ質量差によって濃度勾配が形成され、高濃度の放射性同位体を抽出する事ができた[15-17]。しかし、遠心分離でのウラン濃縮が主流であった。近年では同様の原理で高分子の分子量分別に活かす試みもなされている。ルードヴィッヒ・ソレー効果を利用した分離技術では、数度の温度差を作用させるだけで成分の分離ができるので、高分子に対して負荷をかける事がないという利点がある。これまでに熱物質拡散は基礎研究として様々な実験的アプローチ[18-26]、理論的アプローチ[27-31]、シミュレーション[32-34]と熱心に進められてきた。測定対象としても、水溶液[35-40]、非水溶液[41-45]、コロイド分散液[46-51]、そしてポリマーブレンド[52,53]と多岐に渡っている。

Table 1-1. The example of the transport phenomenon induced by potential gradient.

現象名	輸送される量	駆動力	輸送係数
オームの法則	電荷	電位差	電気抵抗
フーリエの法則	熱	温度差	熱伝導率
フィックの法則	質量	濃度勾配	並進拡散係数
ゼーベック効果	電荷	温度差	ゼーベック係数
ペルティエ効果	熱	電流	ペルティエ係数
熱物質拡散	質量	温度勾配	熱物質拡散係数
デュフォー効果	熱	濃度勾配	デュフォー係数

第2節 研究目的

本研究では、水溶液で報告されている異常なルードヴィッヒ・ソレー効果を初めとして、熱物質拡散がどのような物理量に依存するのかを明らかにするため、水溶液に重点を置いて系統的な実験を行い、分子論的メカニズムの解明を進める。溶質分子としては大きく分けて4通りを用いており、それぞれで異なる物理量、物理現象との比較を行っている。以下にそれらの条件を示す。

1. 界面活性剤水溶液は溶質分子の会合によって高次構造を形成する。ミセル構造、逆ミセル構造、ヘキサゴナル構造と流動性のある3通りの会合構造下でルードヴィッヒ・ソレー効果を観測し、高次構造転移現象との比較を行う。
2. エチレングリコール水溶液、クラウンエーテル水溶液、グリセロール水溶液を用い、溶質分子の分子量・エーテル結合数・水酸基数を系統的にコントロールし、溶媒-溶質間の相互作用をコントロールする事で、それらが熱物質拡散に及ぼす影響を評価する。
3. 単糖はグルコースから多糖ではグルコースを構成要素とする2種類の多糖

(プルランとデキストラン)を用いて、糖水溶液のルードヴィッヒ・ソレー効果を観測した。温度と分子量を変えた測定から、それらを同時に評価する新しい手法を見出し、水溶性高分子で見られている異常なルードヴィッヒ・ソレー効果に関する知見を深める。

4. 可溶・不溶の1次相転移に相当する共存曲線近傍における熱物質拡散を測定する事で、臨界現象との関連を調べる。更にここではイオン液体を用いる事で静電相互作用が臨界現象やルードヴィッヒ・ソレー効果に及ぼす影響を議論する。

以上4通りの実験には、それぞれ狭義には異なった目的が存在するが、全ての実験を通して、広義での結論を導き出し、ルードヴィッヒ・ソレー効果の分子論的メカニズムの解明を深める。

第3節 論文構成

第2章では、熱物質拡散およびルードヴィッヒ・ソレー係数の原理について説明する。また、臨界点近傍における熱物質拡散の測定も行ったため、ここでは臨界現象の原理も説明する。

第3章では、実験に主に使用した4種類の装置の原理を説明する。**Beam Bending**法はルードヴィッヒ・ソレー効果観測の為の装置の一つであり、一からセットアップに携わった[54-56]。この装置では、ミリメートルオーダーの厚みに作られた専用セルに温度差を作用させて、読み取り用レーザーの屈折変移から形成された濃度勾配を定量的に求める事ができる。熱拡散型強制レイリー散乱法はルードヴィッヒ・ソレー効果観測の為の装置の一つであり、レーザー干渉によってマイクロメートルオーダーの温度勾配を形成し、その干渉縞を回折格子とした、読み取り用レーザーの回折光強度からルードヴィッヒ・ソレー効果を観測する事ができる。また、これらの装置はレーザーの屈折や干渉を利用した実験であるため、改めて屈折率の温度依存性と濃度依存性を測定しておく必要がある。 $(\partial n/\partial w)_{p,T}$ と $(\partial n/\partial T)_{p,w}$ はマッハツェンダー干渉計の原理を利用した屈折率計を用いて測定した[57]。臨界点近傍での熱物質

第1章 緒言

拡散の観測にあたり、示差屈折計を用いて共存曲線の測定を行った。液-液2相分離した各相の屈折率の測定を通じて濃度を定量化し、臨界現象の評価を行った。

第4章から第7章にかけて、測定試料毎に実験目的・結果・考察をまとめた。第4章では界面活性剤水溶液についてまとめており、非イオン性界面活性剤水溶液の熱物質拡散を、ミセル相、逆ミセル相、ミセル相とヘキサゴナル相の転移曲線上という3通りの条件で構造転移の影響を評価する。第5章ではエチレングリコール水溶液および化学構造を系統的に変えた様々な低分子水溶液について、熱物質拡散の温度、濃度、分子量、化学構造依存性を系統的に評価する。第6章では多糖水溶液について、これまで異常とされてきた符号反転を伴う熱物質拡散の温度依存性を、単糖、オリゴ糖、多糖と分子量依存性と並べて評価し、両依存性と同時に評価する新たな手法を提案する。そして、第7章では室温付近に臨界点を持つイオン液体水溶液について、共存曲線を測定し臨界指数を求めた。また、熱物質拡散の臨界現象を安定領域および準安定領域で評価する。

最後に、第8章では、第2章から第7章での内容をまとめる。

参考文献

- 1.1 S. de Groot, P. Mazur, *Non-equilib. Thermodyn.* (New York: Dover, 1984).
- 1.2 L. Onsager, *Phys. Rev.*, **37**, 405 (1931).
- 1.3 L. Dufore, *Arch. Sci. Phys. Nat. Geneve*, **45**, 9 (1872).
- 1.4 K. Okabe, N. Inada, Y. Harada, and S. Uchiyama, *Nat. Comm.*, **3**, 1714 (2012).
- 1.5 A. Fick, *Phil. Mag. J. Sci.*, **10**, 30–39 (1855).
- 1.6 V. C. Ludwig, *Site. ber. Akid. Wiss. Wien Math.-naturw. Kl*, **20**, 539 (1856).
- 1.7 M. C. Soret, *Arch. Sci. Phys. Nat.*, **3**, 48 (1879).
- 1.8 S. Chapman and T.G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases*, 3rd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- 1.9 S. Chapman and F. W. Dootson, *Phil. Mag.*, **33**, 248 (1917).
- 1.10 I. Prigogine, L. Debrouckere, and R. Amand, *Physica*, **16**, 577 (1950).
- 1.11 I. Prigogine, L. Debrouckere, and R. Amand, *Physica*, **16**, 851 (1950).
- 1.12 S. Iacopini and R. Piazza, *Europhys. Lett.*, **63**, 247 (2003).
- 1.13 R. Sugaya, B. Wolf, and R. Kita, *Biomacromolecules*, **7**, 435 (2006).
- 1.14 Y. Kishikawa, S. Wiegand, and R. Kita, *Biomacromolecules*, **11**, 740 (2010).
- 1.15 K. Clusius and G. Dickel, *Nature*, **26**, 546 (1938).
- 1.16 K. Clusius and G. Dickel, *Z. Physik. Chem. B*, **44**, 397 (1939).
- 1.17 V. K. Clusius and M. Huber, *Z. Naturforschg.*, **10a**, 556 (1955).
- 1.18 M. Bou-Ali, O. Ecenarro, J. Madariaga, and C. Santamaria, *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, **24**, 228 (1999).
- 1.19 C. Debuschewitz and W. Köhler, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 055901 (2001).
- 1.20 J. Chan, J. Popov, S. Kolisnek-Kehl, and D. Leaist, *J. Sol. Chem.*, **32**, 197 (2003).
- 1.21 R. Kita, S. Wiegand, and J. Luettmer-Strathmann, *J. Chem. Phys.*, **121**, 3874 (2004).
- 1.22 G. Wittko and W. Köhler, *EPL*, **78**, 46007 (2007).
- 1.23 P. Blanco, P. Polyakov, M. Bou-Ali, and S. Wiegand, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 8340 (2008).

- 1.24 A. Königer, B. Meier, and W. Köhler, *Philos. Mag.*, **89**, 907 (2009).
- 1.25 S. Hartmann, G. Wittko, W. Köhler, K. Morozov, K. Albers, and G. Sadowski, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 065901 (2012).
- 1.26 F. Croccolo, H. Bataller, and F. Scheffold, *J. Chem. Phys.*, **137**, 234202 (2012).
- 1.27 J. Luettmmer-Strathmann, *J. Chem. Phys.*, **119**, 2892 (2003).
- 1.28 S. Pan, C. Jiang, Y. Yan, M. Kawaji, and M. Saghir, *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, **31**, 47 (2006).
- 1.29 S. Pan, M. Saghir, M. Kawaji, C. Jiang, and Y. Yan, *J. Chem. Phys.*, **126**, 014502 (2007).
- 1.30 A. Würger, *Rep. Prog. Phys.*, **73**, 126601 (2010).
- 1.31 A. Würger, *J. Phys.: Condens. Matter*, **26**, 035105 (2014).
- 1.32 P. Polyakov, M. Zhang, F. Müller-Plathe, and S. Wiegand, *J. Chem. Phys.*, **127**, 014502 (2007).
- 1.33 C. Jiang, T. Jaber, H. Bataller, and M. Saghir, *Int. J. Therm. Sci.*, **47**, 126 (2008).
- 1.34 A. Abbasi, M. Saghir, and M. Kawaji, *Int. J. Therm. Sci.*, **50**, 124 (2011).
- 1.35 B. de Gans, R. Kita, and S. Wiegand, J. Luettmmer-Strathmann, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 245501 (2003).
- 1.36 R. Sugaya, B. Wolf, and R. Kita, *Biomacromolecules*, **7**, 435 (2006).
- 1.37 P. Polyakov and S. Wiegand, *J. Chem. Phys.*, **128**, 034505 (2008).
- 1.38 P. Blanco, H. Kriegs, B. Arlt, and S. Wiegand, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 10740 (2010).
- 1.39 P. Blanco and S. Wiegand, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 2807 (2010).
- 1.40 Y. Kishikawa, S. Wiegand, and R. Kita, *Biomacromolecules*, **11**, 740 (2010).
- 1.41 K. Zhang, M. Briggs, R. Gammon, J. Sengers, and J. Douglas, *J. Chem. Phys.*, **111**, 2270 (1999).
- 1.42 J. Platten, M.M. Bou-Ali, P. Costeseque, J. Dutrieux, W. Köhler, C. Leppla, S. Wiegand, and G. Wittko, *Philos. Mag.*, **83**, 1965 (2003).
- 1.43 G. Wittko and W. Köhler, *J. Chem. Phys.*, **123**, 014506 (2005).
- 1.44 P. Polyakov, J. Luettmmer-Strathmann, and S. Wiegand, *J. Phys. Chem. B*, **110**,

- 26215 (2006).
- 1.45 M. Hartung and W. Köhler, *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, 084901 (2007).
- 1.46 R. Piazza and A. Guarino, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 208302 (2002).
- 1.47 R. Piazza, *Philos. Mag.*, **83**, 2067 (2003).
- 1.48 A. Würger, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 108302 (2008).
- 1.49 A. Würger, *Langmuir*, **25**, 6696 (2009).
- 1.50 A. Königer, N. Plack, W. Köhler, M. Siebenburger, and M. Ballauff, *Soft Matter*, **9**, 1418 (2013).
- 1.51 Z. Wang, H. Kriegs, J. Buitenhuis, J. Dhont, and S. Wiegand, *Soft Matter*, **9**, 8697 (2013).
- 1.52 W. Enge and W. Köhler, *Chem. Phys. Chem.*, **5**, 393 (2004).
- 1.53 W. Köhler, A. Krekhov, and W. Zimmermann, *Adv. Polym. Sci.*, **227**, 145 (2010).
- 1.54 J. A. Bierlein, *J. Chem. Phys.* **23**, 10 (1955).
- 1.55 K. J. Zhang, M. E. Briggs, R. W. Gammon, and J. V. Sengers, *J. Chem. Phys.*, **104**, 6881 (1996).
- 1.56 K. Maeda, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *AIP Conf. Proc.*, **1518**, 428-431 (2013).
- 1.57 G. Wittko and W. Köhler, *Philos. Mag.*, **83**, 1973 (2003).

第2章 原理

第1節 ルードヴィッヒ・ソレー効果

n 個の成分からなる非一様温度場での系を考える。エントロピー生成 σ は、静止座標系から見た n 個の成分の流束と n 番目の成分から見た $n-1$ 個の相対的な流束を用いて、

$$T\sigma = \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_u + \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_u = \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{J}_i \cdot (\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_n) + \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_u \quad (2.1.1)$$

で与えられる。ここで、流束 \mathbf{J} は、

$$\sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k = 0 \quad (2.1.2)$$

を満たし、正味の流束は常に 0 である。現象論的には、質量流束と熱流束のそれぞれで、

$$\mathbf{J}_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} \mathbf{X}_k + L_{in} \mathbf{X}_n = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} (\mathbf{X}_k - \mathbf{X}_n) + L_{in} \mathbf{X}_n \quad (2.1.3a)$$

$$\mathbf{J}_q = \sum_{k=1}^n L_{uk} \mathbf{X}_k + L_{uu} \mathbf{X}_u = \sum_{k=1}^{n-1} L_{uk} (\mathbf{X}_k - \mathbf{X}_n) + L_{uu} \mathbf{X}_u \quad (2.1.3b)$$

の2つの関係式が成り立つ。ここで、係数 L は

$$\sum_{k=1}^n L_{ik} = \sum_{k=1}^n L_{uk} = \sum_{i=1}^n L_{ik} = \sum_{i=1}^n L_{ui} = 0 \quad (2.1.4)$$

であり、流束は(2.1.2)式からも明らかのように、

$$\mathbf{J}_n = -\sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{J}_i \quad (2.1.5)$$

となる。ここで、添字の i, k, n は多成分混合流体の任意の成分を指し、 q は熱、 u はエネルギーを指す。ベクトル \mathbf{X} は

$$\mathbf{X}_n \equiv -\frac{\nabla T}{T} \quad (2.1.6a)$$

$$\mathbf{X}_k \equiv \mathbf{F}_k - T\nabla\left(\frac{\mu_k}{T}\right) \quad (2.1.6b)$$

で与えられ駆動力を意味する。簡単のために

$$L_{iu} = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} Q_k^* \quad (2.1.7)$$

を満たすような Q_k^* を定義して式を簡略化すると、

$$\mathbf{J}_i = \sum_k^{n-1} L_{ik} \left[\mathbf{F}_k - \mathbf{F}_n - T \nabla \left(\frac{\mu_k - \mu_n}{T} \right) - Q_k^* \frac{\nabla T}{T} \right] \quad (2.1.8a)$$

$$\mathbf{J}_q = \sum_{i=1}^{n-1} Q_i^* J_i - \left(L_{uu} - \sum_{i=1}^{n-1} L_{iu} Q_i^* \right) \frac{\nabla T}{T} \quad (2.1.8b)$$

を得る。ここで、化学ポテンシャル μ_i は温度 T 、圧力 p 、 $n-1$ 個の成分の濃度の関数になっており、

$$\nabla \mu_k = -s_k \nabla T + v_k \nabla p + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial w_i} \right)_{T,p} \nabla w_i \quad (2.1.9)$$

を満たす。ここで \mathbf{F}_k は k 番目の成分に作用する単位重量辺りの外力である。また、 s_k と v_k は k 番目の成分の部分固有エントロピーと体積である。この関係を(2.1.8a)に用いる事で、

$$\mathbf{J}_i = \sum_k^{n-1} L_{ik} \left[\mathbf{F}_k - \mathbf{F}_n - (v_k - v_n) \nabla p - \sum_{j=1}^{n-1} \left(\frac{\partial (\mu_k - \mu_n)}{\partial w_j} \nabla w_j \right) - (Q_k^* - h_k + h_n) \frac{\nabla T}{T} \right] \quad (2.1.10)$$

を得る。2成分系では(2.1.10)式は

$$\mathbf{J}_1 = -\mathbf{J}_2 = L_{11} \left[\mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_2 - (v_1 - v_2) \nabla p - \frac{1}{w_2} \frac{\partial \mu_1}{\partial w_1} \nabla w_1 - (Q_1^* - h_1 + h_2) \frac{\nabla T}{T} \right] \quad (2.1.11)$$

となる。Gibbs-Duhem の関係式

$$w_1 d\mu_1 + w_2 d\mu_2 = 0 \quad (2.1.12a)$$

理想気体において得られる化学ポテンシャル

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + \frac{RT}{M_i} \ln \left(\frac{px_i}{x_1 + x_2} \right) \quad (2.1.12b)$$

輸送係数から求められる拡散係数

$$D = \frac{L_{11}}{\rho w_2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial w_1} \right)_{T,p} = - \frac{L_{12}}{\rho w_2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial w_1} \right)_{T,p} \quad (2.1.12c)$$

同様にして得られる熱物質拡散係数

$$D_T = \frac{L_{11}}{\rho w_1 (1 - w_1) T} (Q_1^* - h_1 + h_2) \quad (2.1.12d)$$

を用いて整理する事で、ソレー係数 S_T 、熱拡散ファクター a 、熱拡散比 k_T といった熱拡散現象を特徴付けるパラメータを、

$$S_T \equiv \frac{D_T}{D} \quad (2.1.13a)$$

$$\alpha \equiv \frac{D_T T}{D} \quad (2.1.13b)$$

$$k_T \equiv \frac{D_T T w_1 w_2}{D} \quad (2.1.13c)$$

と求める事ができる。ここで、 M_i と x_i はそれぞれ成分 i の分子量及びモル分率である。また(2.1.12a)式から(2.1.12d)式までを用いて(2.1.11)式を書き直すと、

$$\mathbf{J}_1 = -\rho D \nabla w_1 - \rho D_T w_1 (1-w_1) \nabla T \quad (2.1.14)$$

を得る。(2.1.13a)式と(2.1.14)式からソレー係数は、

$$S_T \equiv \frac{D_T}{D} = -\frac{1}{w_1(1-w_1)} \frac{\nabla w_1}{\nabla T} \quad (2.1.15)$$

で表される。(2.1.14)式において温度勾配が作用していない系では、第2項が0となり、フィックの法則だけが残る。流束 $\mathbf{J}_1 = 0$ のときは $w_1 = 0$ となり、図 2.1.1 のモデル図のように一様に拡散する。温度勾配下では第1項と第2項が共に有限な値を取り、(2.1.13a)式で定義したソレー係数 S_T も0ではない値を持つ。 S_T が正の数の時、成分1は温度勾配の低温側へ、 S_T が負の数の時、成分1は温度勾配の高温側へ拡散し、図 2.1.2 のモデルのように濃度の偏りが生じて $\mathbf{J}_1 = 0$ となる。

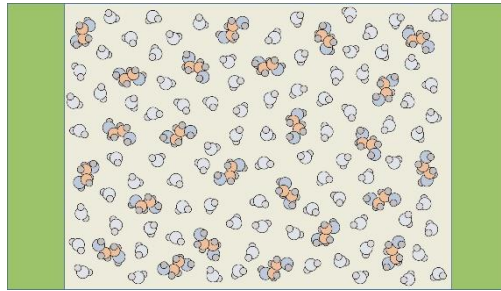


Figure 2.1.1. Schematic structure of binary mixture at homogeneous state.

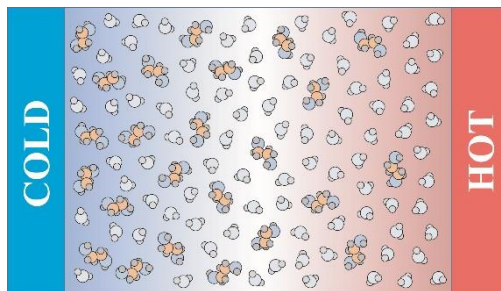


Figure 2.1.2. Schematic structure of binary mixture under the temperature gradient.

第2節 臨界現象

混合の自由エネルギーが混合の前後でどのように変化するかによって、可溶・不溶が2分される。混合の自由エネルギーが混合前よりも大きくなる場合、2相に分かれて存在する。混合の自由エネルギー f_{mix} を濃度 ϕ の関数で模式的に与えた結果を図2.2.1(a)に示す。ある濃度 ϕ においてそれが可溶の均一相であれば図2.2.1(a)の点Rにおいて最も低いエネルギーを持つ。仮に相分離を起こして2つの濃度 ϕ_A と ϕ_B になったとすると、その際の自由エネルギーは点PとQである。全体積 V が2相分離して V_P と V_Q になった場合、以下の関係式が成り立つ。

$$V_P + V_Q = V \quad (2.2.1)$$

$$V_P \phi_P + V_Q \phi_Q = V \phi \quad (2.2.2)$$

これより、 V_P および V_Q について解くと、

$$V_P = \frac{\phi_Q - \phi}{\phi_Q - \phi_P} V \quad (2.2.3a)$$

$$V_Q = \frac{\phi - \phi_P}{\phi_Q - \phi_P} V \quad (3.3.3b)$$

となる。よって、系全体の混合の自由エネルギーは、

$$\begin{aligned} f_{\text{mix}} &= k_B T [V_P f_{\text{mix}}(\phi_P) + V_Q f_{\text{mix}}(\phi_Q)] \\ &= V k_B T \left[\frac{\phi_Q - \phi}{\phi_Q - \phi_P} f_{\text{mix}}(\phi_P) + \frac{\phi - \phi_P}{\phi_Q - \phi_P} f_{\text{mix}}(\phi_Q) \right] \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

となり、この値は図2.2.1(a)のR'に相当する。自由エネルギーが図2.2.1(a)のように下に凸の関数である場合は必ずこの結果となり単一相の方が安定と言える。一方で自由エネルギーが図2.2.1(b)のような関数で与えられる場合、同様にP、Q、R、R'の位置関係が図2.2.1(b)に示した通りの関係になる場合があり、R'がRよりも小さくなり得る。この条件を満たす ϕ の範囲は $\phi < \phi < \phi^*$ であり、 ϕ と ϕ^* に2相分離した場合が最も小さいエネルギーを取り安定する。この時の ϕ 及び ϕ^* を決める条件は、

$$\left[\frac{\partial f_{\text{mix}}}{\partial \phi} \right]_{\phi^-} = \left[\frac{\partial f_{\text{mix}}}{\partial \phi} \right]_{\phi^+} = \frac{f_{\text{mix}}(\phi^+) - f_{\text{mix}}(\phi^-)}{\phi^+ - \phi^-} \quad (2.2.5)$$

である。この条件が満たされる時、溶質と溶媒の化学ポテンシャルは分離した各相で等しくなる。

自由エネルギー f_{mix} は温度の関数であり、0 から 1 の全濃度域で、図 2.2.1(a)のように常に下に凸の関数となる温度や図 2.2.1(b)のように複数の極小値を持つ温度を併せ持つ場合がある。この時、 ϕ^* と ϕ を ϕ - T 平面上に描いた曲線を共存曲線という。図 2.2.2 は共存曲線の模式図である。グレーの領域は 2 相分離して安定する分離相であり、共存曲線の頂点を臨界点といい、その時の温度 T_c と濃度 ϕ_c をそれぞれ臨界温度と臨界濃度という。図 2.2.2 のように上に凸の共存曲線は上限臨界共溶温度(UCST)型、逆に下に凸の共存曲線を下限臨界共溶温度(LCST)型と分ける[4]。

臨界点近傍において、様々な物理量が特徴的なふるまいを見せ、それを総じて臨界現象と呼ぶ。例えば、可溶の相で温度変化によって臨界点に近付けた場合、系の

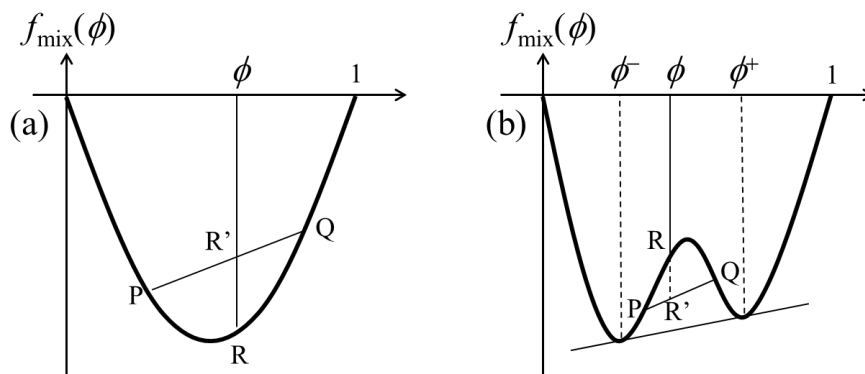


Figure 2.2.1. Schematic images of the free energy as function of concentration.

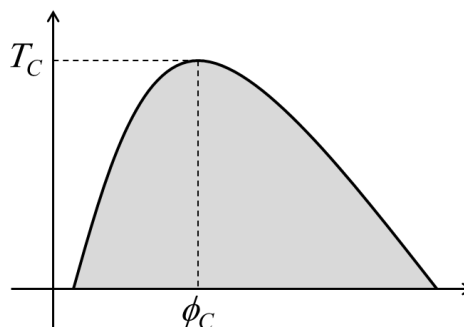


Figure 2.2.2. Schematic image of the coexistence curve.

第2章 原理

平衡状態が不安定になり、新しい安定な秩序相に向けて変化する。この秩序形成過程をスピノーダル分解といい、臨界現象の代表例である。相転移に伴う平衡状態のモデルは Ising モデル[5-10]、Landau 理論[4]、くりこみ群[11-15]と多数報告されてきた。格子モデルの最近接スピン間の相互作用を 1 変数のスカラー量と考えて考慮した場合は Ising モデル、スピンを 2 次元及び 3 次元のベクトル量とした XY モデル[4] や Heisenberg モデル[4]がそれぞれ導かれる。Landau 理論では、系が空間的に一様であると簡略化して平均の磁化密度とし、自由エネルギーを近似している。臨界現象が見せる特徴的なふるまいは、揺らぎの時空間スケールが線形近似を逸脱して増加する事である。調製した濃度 ϕ はマクロに見れば ϕ であるが、微視的に見ると、それは有限サイズの分子で構成された物理量であるために、 $\phi \pm \delta\phi$ という濃度揺らぎを持つ。 $\delta\phi$ の値や $\delta\phi$ が揺らぐ時間スケールは臨界点に近付ける事でべき乗則に従って増加していく。図 2.2.3 は局所濃度の時間揺らぎのイメージ図であり、図 2.2.4 は濃度ドメインを 2 次元格子で表した模式図である。時間スケールが遅くなる事は拡散係数の減少を意味し、それは臨界減速と呼ばれる。空間スケールの拡大は相関長の増加を意味し、限りなく臨界点に近付ければ相関長も無限大に発散する。このように臨界点からのズレでスケールされる現象は臨界温度からの距離にべき乗で比例し、

$$Q \propto \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\Phi} \quad (2.2.6)$$

で与えられる。ここで、 Q は任意の物理量で Φ は無次元化した臨界温度からの距離である換算温度

$$\left| \frac{T - T_c}{T_c} \right| \equiv \varepsilon \quad (2.2.7)$$

に対するべき乗則の指数で、臨界指数と呼ばれる。臨界指数は臨界現象を見せる物理量毎に物質に依存しない値を取り、共存曲線の対称性を特徴付ける臨界指数 μ 、共存曲線の幅を決める臨界指数 β 、比熱の臨界指数 α 、相関長の臨界指数 ν 、等温圧縮率の臨界指数 γ 、粘度の臨界指数 ϕ 、構造因子 $\chi(q)$ に関する臨界指数 ψ と様々な物理量に対して様々な理論モデルで評価がなされている。3 次元 Ising モデルと平均場でそれぞれ求められる臨界指数を表 2.2.1 に記す。またこれらの指数は幾つかのスケーリン

グ則で関係性が解かれており、Rushbrooke の等式で $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$ 、Griffiths の等式で $\beta(1 + \delta) = 2 - \alpha$ 、Widom の等式で $\gamma = \beta(\delta - 1)$ 、Fisher の等式で $\rho = (2 - \eta)\nu$ 、そして Josephson の等式で $2 - \alpha = d\nu$ 、という関係性が成り立つ[4,16]。これらを用いる事で、表 2.2.1 に載せていない臨界指数でも理論値として幾つかのモデルから得られる。

共存曲線に関する臨界指数については、非対称性と広がり の 2 つの関数によって特徴付けられる。2 相分離した各相の濃度を ϕ^+ と ϕ^- とした場合、それらの中間濃度である ϕ_m は、

$$\phi_m = \frac{\phi^+ + \phi^-}{2} = A\varepsilon^\mu + \phi_c \quad (2.2.8)$$

で得られる。A は係数で、 μ は共存曲線の非対称性の臨界指数、 ϕ_c は臨界濃度である。また、共存曲線の広がり $\Delta\phi$ を与える式は、

$$\Delta\phi = \phi^+ - \phi^- = B\varepsilon^\beta \quad (2.2.9)$$

である。B は係数で、 β は共存曲線の広がり の臨界指数である。

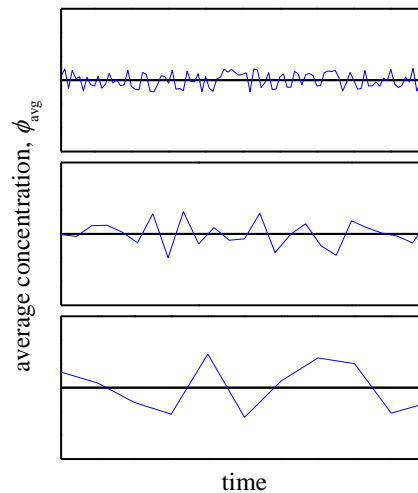


Figure 2.2.3. The concentration distribution near the critical point as a function of time evolution. The concentration distribution increases with approaching to the critical point. The reduced temperature become quarter according to move down.

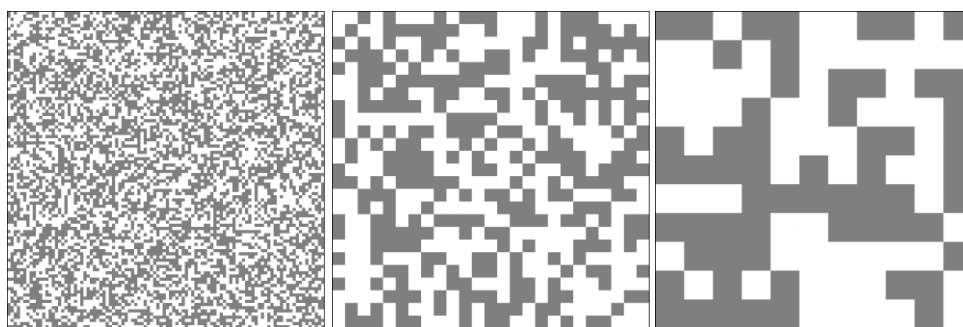


Figure 2.2.4. The concentration domain on the 2D lattice model. The concentration domain increases with approaching to the critical point with changing temperature. The reduced temperature become quarter according to move right.

Table 2.2.1. Critical exponents calculated by some theoretical models.

Model	α	β	γ	ν	μ	δ	η
Mean field	0	0.5	1	0.5	1	3	0
2D-Ising	0	0.125	1.75	1	1	15	0.25
3D-Ising	0.11	0.3265	1.237	0.630	0.89	5.2	0.0556
3D-Heisenberg	0		1.33	0.70	1		0.075
Renormalization		0.357	1.38	0.71	1.143		

参考文献

- 2.1 S. R. de Groot and P. Mazur, *Thermodynamics of Irreversible Processes*. (North-Holland, 1958).
- 2.2 L. Onsager, *Phys. Rev.* **37**, 405 (1931).
- 2.3 L. Onsager, *Phys. Rev.* **38**, 2265 (1931).
- 2.4 土井正男・小貫明：岩波講座 現代の物理学 高分子物理・相転移ダイナミクス(岩波書店1992年).
- 2.5 E. Ising, *Z. Physik*, **31**, 253 (1925).
- 2.6 L. Onsager, *Phys. Rev.*, **65**, 117 (1944).
- 2.7 S. G. Brush, *Rev. Mod. Phys.*, **39**, 883 (1967).
- 2.8 S. Katano and M. Iizumi, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 835 (1984).
- 2.9 F. S. Bates and P. Wiltzius, *J. Chem. Phys.*, **91**, 3258 (1989).
- 2.10 S. M. Bhattacharjee and A. Khare, *Curr. Sci.*, **69**, 816 (1995).
- 2.11 J. C. Le Guillou and J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 95 (1977).
- 2.12 S. Nojima, K. Tsutsumi, and T. Nose, *Poly. J.*, **14**, 225 (1982).
- 2.13 T. Dobashi, M. Nakata, and M. Kaneko, *J. Chem. Phys.*, **101**, 3390 (1994).
- 2.14 K. Kubota, N. Kuwahara, and H. Sato, *J. Chem. Phys.*, **100**, 4543 (1994).
- 2.15 R. Kita, T. Dobashi, T. Yamamoto, M. Nakata, and K. Kamide, *Phys. Rev. E*, **55**, 3159 (1997).
- 2.16 A. Kumar, H. R. Krishnamurthy, and E. S. R. Gopal, *Phys. Rep.*, **98**, 57 (1983).

第3章 実験手法

第1節 はじめに

ソレー係数 S_T 及び熱物質拡散係数 D_T を測定する装置はここで紹介する Beam Bending 法[1-3]と熱拡散型強制レイリー散乱法[4,5]の他にも、用途に合わせて様々な装置が開発されてきた。分離技術への応用として、Thermogravitational Column [6]や Thermal Field Flow Fractionation [7]が用いられてきた。Thermogravitational Column は、鉛直方向に立てられたカラムに水平方向の温度勾配を作用させる事で、カラムを通過する試料の分離を行う事ができる。Thermal Field Flow Fractionation は、ハーゲン・ポアズイユ流れによる流速の違いと、流れに対して垂直に掛けられた温度勾配によって成分の分離を行う。赤外線を使用してスポット状に試料を加熱し、顕微鏡観察や読み取りレーザーの使用によって濃度勾配を可視化する手法が、Optical Microscopy [8]や Thermal Lens (Z-scan) [9]である。Optical Microscopy では、赤外線レーザーで加熱されたスポットから逃げるように拡散するコロイド粒子などを顕微鏡で観測する手法である。Thermal Lens (Z-scan)では赤外線レーザーの焦点を試料内でスキャンする事で読み取りレーザーの干渉パターンの変化から濃度差を見積もる事ができる。その他、Phase-shifting Interferometry を用いた濃度勾配の空間分布をレーザー光の干渉によって計測するシステムや[10]、光学顕微鏡による温度勾配下でのブラウン運動の目視観測など[11,12]、様々な方法でソレー係数 S_T 、熱物質拡散係数 D_T の測定がなされている。

第2節 Beam Bending 法

3.2.1 原理

Beam Bending(Optical Beam Deflection)法は測定試料を温度の異なる2つの熱浴に接触させる事で温度勾配を形成する[1-3]。厚さ d 、仕込み濃度 w_0 の2成分混合流体を考える。(2.1.14)式で与えた流束 \mathbf{J}_1 は、

$$\frac{\partial \mathbf{J}_1}{\partial z} = -\rho \frac{\partial w}{\partial t} \quad (3.2.1)$$

を満たす。(2.1.14)式と(3.2.1)式より、

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \frac{\Delta T}{d} \left[\frac{\partial^2 w}{\partial z^2} + S_T(1-2w) \frac{\partial w}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial z} \frac{\partial(\ln \rho)}{\partial z} + S_T w(1-w) \frac{\partial(\ln \rho)}{\partial z} \frac{\Delta T}{d} \right] \quad (3.2.2)$$

と計算される。ここで、 w は位置 z における成分 1 の濃度とする。 $z' = z/d$ 、 $r = Dt/d^2$ 、 $A = \partial(\ln \rho)/\partial z \Delta T$ 、 $p = S_T \Delta T$ を用いて、式を整理すると、

$$\frac{\partial w}{\partial r} = \frac{\partial^2 w}{\partial z'^2} + [A + p(1-2w)] \frac{\partial w}{\partial z'} + Ap(1-w) \quad (3.2.3)$$

となり、de Groot によって説明された数学的取り扱いを利用する事で[13]、最終的な計算結果、

$$w = w^* - 2\pi p w_0 (1-w_0) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k V_k W_k \exp[-(B^2 + k^2 \pi^2)r - Pz']}{(B^2 + k^2 \pi^2)(P^2 + k^2 \pi^2)} \quad (3.2.4)$$

と一致する。ここで、

$$B = \frac{1}{2}(A - pN) \quad (3.2.5a)$$

$$P = \frac{1}{2}(A + pN) \quad (3.2.5b)$$

$$V_k = 1 - (-1)^k e^P \quad (3.2.5c)$$

$$W_k = B \sin(k\pi z') + k\pi \cos(k\pi z') \quad (3.2.5d)$$

を用いた。また、 $0 \leq z' \leq 1$ の各位置における $w(1-w)$ は仕込み時の濃度を用いた $w_0(1-w_0)$ とは僅かにズレてくる。 $w(1-w)$ は z' に対して 2 次式であるが、1 次式でも非常によく近似でき、

$$w(1-w) = w_0(1-w_0) + N(w-w_0) \quad (3.2.6)$$

によって、補正し、その際のパラメータとして N も採用した。 w^* は、

$$w^* = \frac{1}{2} w_0 \left[\frac{p(1+N) \exp(-pNz')}{1 - \exp(-pN)} + \frac{N-1}{N} \right], \quad (N \neq 0) \quad (3.2.7a)$$

$$w^* = \frac{1}{2} w_0 \left[1 + \frac{1}{2} p \left(\frac{1}{2} - z' \right) \right], \quad (N = 0) \quad (3.2.7b)$$

であり、(3.2.4)式の総和は急速に収束するため $k \geq 2$ の項は放棄し、

$$w = w^* - \frac{2pw_0}{\pi^3}(1-w_0)[1 + \exp(P)][B \sin(\pi z') + \pi \cos(\pi z')] \exp(-Pz') \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (3.2.8)$$

と得られる。時定数 τ は、

$$\tau = \frac{d^2}{\pi^2 D} \quad (3.2.9)$$

であり、(3.2.5)式で与えたパラメータは、 $V_1 = 2$ 、 $W_1 = \pi \cos(\pi z')$ 、 $\exp(-Pz') \cong 1$ を満たす。(3.2.8)式の近似を用いた場合、 w^* を再度与え直すと、

$$w^* = w_0 \left[1 + p(1-w_0) \left(\frac{1}{2} - z' \right) \right] \quad (3.2.10)$$

となる。よって、

$$w = w_0 \left[1 + p(1-w_0) \left(\frac{1}{2} - z' \right) - \frac{4p}{\pi^2} (1-w_0) \cos(\pi z') \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (3.2.11)$$

が得られる。得られた濃度 w を厚み方向で微分すれば、濃度勾配

$$\frac{\partial w}{\partial z'} = -pw_0(1-w_0) \left[1 - \frac{4}{\pi} \sin(\pi z') \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (3.2.12)$$

即ち、 $z' = 1/2$ における濃度勾配は、(3.1.9)式および $z' = z/d$ 、 $p = S_T \Delta T$ を用いて、

$$\nabla w = -S_T w_0 (1-w_0) \nabla T \left[1 - \frac{4}{\pi} \exp\left(-\frac{\pi^2 D}{d^2} t\right) \right] \quad (3.2.13)$$

が得られる。

次に、この系に対し水平方向からレーザー光を照射する。温度、濃度が一様である場合、レーザー光は直進するが、温度や濃度に勾配がある場合は、屈折率の温度依存性 $(\partial n / \partial T)_{w,p}$ 、屈折率の濃度依存性 $(\partial n / \partial w)_{T,p}$ によって、レーザー光が屈折する。即ち、

$$dn = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{w,p} dT + \left(\frac{\partial n}{\partial w} \right)_{T,p} dw \quad (3.2.14)$$

であり、単一な温度勾配、濃度勾配に対しては、

$$\Delta n = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{w,p} \Delta T + \left(\frac{\partial n}{\partial w} \right)_{T,p} \Delta w \quad (3.2.15)$$

$$\nabla n = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{w,p} \nabla T + \left(\frac{\partial n}{\partial w} \right)_{T,p} \nabla w \quad (3.2.16)$$

が成り立つ。(3.1.13)(3.1.16)式より、

$$\nabla n = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{w,p} \nabla T - S_T w_0 (1 - w_0) \left(\frac{\partial n}{\partial w} \right)_{T,p} \nabla T \left[1 - \frac{4}{\pi} \exp\left(-\frac{\pi^2 D}{d^2} t \right) \right] \quad (3.2.17)$$

となる。レーザー光の透過光路を l として、対象の混合流体から L 離れた任意の点におけるレーザー光の変位は、

$$\Delta z = lL \nabla T \left\{ \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{w,p} - S_T w_0 (1 - w_0) \left(\frac{\partial n}{\partial w} \right)_{T,p} \left[1 - \frac{4}{\pi} \exp\left(-\frac{\pi^2 D}{d^2} t \right) \right] \right\} \quad (3.2.18)$$

と得られる。レーザー光の変位を測定する事により、屈折率の温度依存性 $(\partial n / \partial T)_{w,p}$ とソレー係数 S_T を、変位の時間変化 $\Delta z(t)$ を測定する事で拡散係数 D を、それぞれ求める事ができる。

3.2.2 実験装置

図 3.2.1 にサンプルセルの構造を示す。温度勾配を作用させるサンプルの厚みは 1.5 mm で、温度勾配方向の素材は白金メッキした厚さ 2 mm の銅板を用いた。レーザー光の変移はサンプルの光路長に比例するため、サンプルに合わせて光路長 20 mm、40 mm、60 mm の 3 種類を用いた。図 3.2.1 は光路長 40 mm の場合である。サンプルの幅は厚さ方向に均一な温度勾配が形成されるよう、縁の効果が無視できる十分の余裕を持たせる。このサンプルセルを温調システムで挟む事でサンプルに温度勾配を付与する。図 3.2.2 に温調システムの模式図を示す。熱浴として、 $90 \times 90 \times 20^t$ mm の銅板を用いた。サンプルの上端、下端の温度を測定する事は困難なので、熱浴のサンプルセルに近い側から 3 mm の銅板の温度を測定してサンプル表面の温度と仮定した。熱浴の加熱・冷却にはペルチェ素子(SCNT, UT7070-AL)を用いた。ペルチェ素子の電流制御にはセルシステム(株)のペルチェコントローラー(TDC-2020G)を用いて 1 mK の感度で温度制御を行っている。ペルチェ素子の使用しない面は放熱の為に水路に接触させ、循環式恒温槽で温調している。

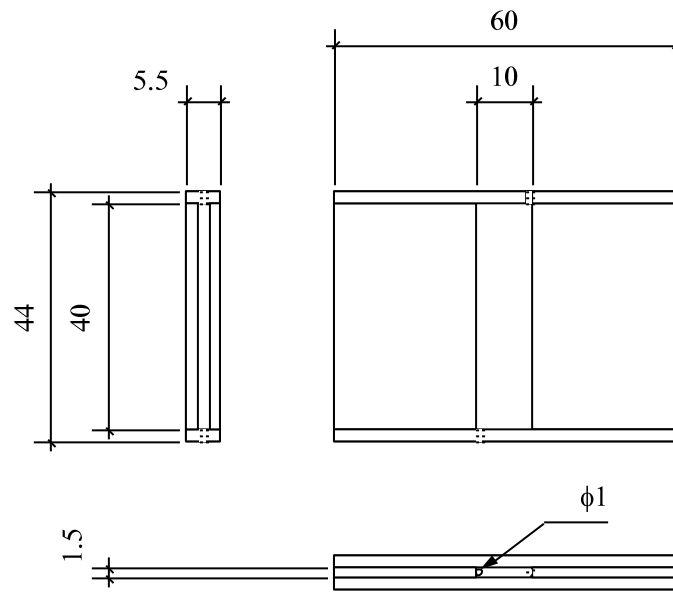


Figure 3.2.1. Structure of sample cell. Thickness d is 1.5 mm and laser pass is 20, 40, or 60 mm.

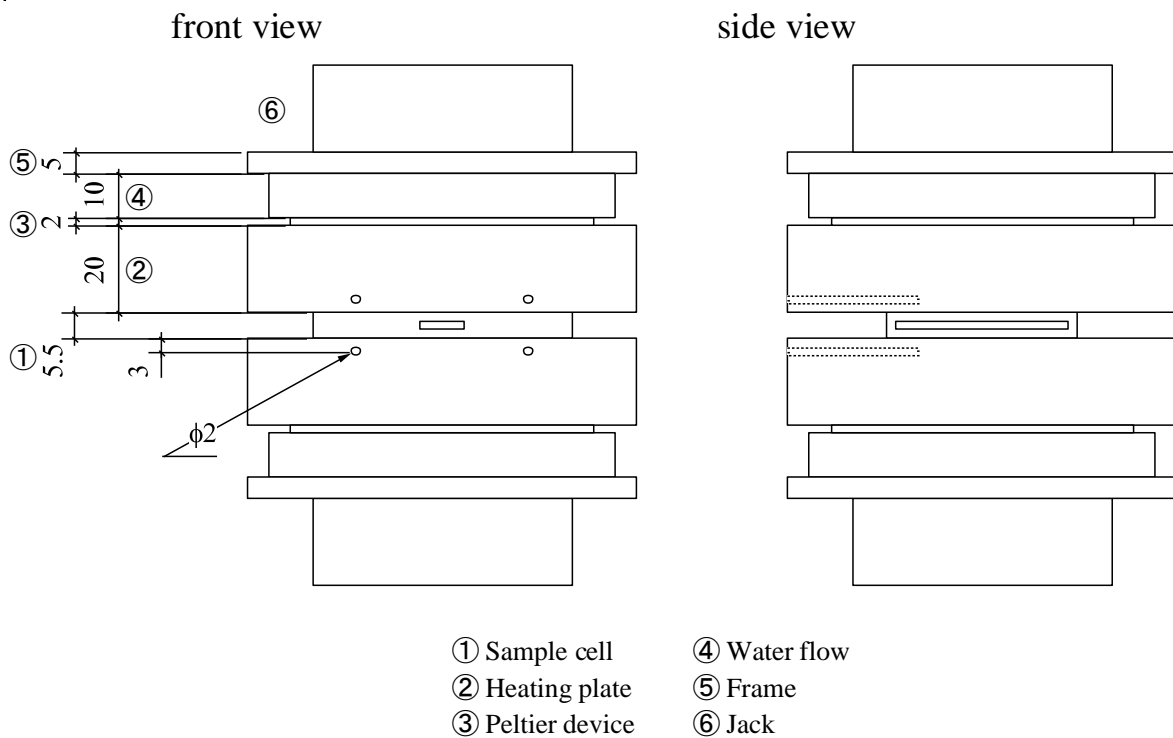


Figure 3.2.2. Structure of thermostat system.

第3章 実験方法

温度勾配は鉛直方向に作用させ、水平方向には図 3.2.3 に示すように波長 632.8 nm の He-Ne レーザー(昭和オプトニクス, GLG5321)を照射した。サンプルセルと温調システムの周りを断熱材で囲い、更に、レーザーからレーザー光の変移を測定するポジションセンサー(HAMAMATSU, C3683-1, S3932)までの全ての光軸も断熱材で囲った。温度勾配を鉛直方向に作用させる場合、重力の影響を受けるため、実験結果に重力の影響が出ないかを毎回チェックする必要がある。熱物質拡散の時定数は(3.2.9)式で表される通り、サンプルセルの厚さ d の 2 乗に比例して変化する。厚さ 1.5 mm のセルを用いた場合、分子量数百の低分子でも定常状態に至るまでに 10 時間近くかかり、ポリマーの測定では数日費やすため、いかに薄いセルを作るかが測定効率に大きく影響してくる。(3.2.6)式で示したように厚さ方向 $0 \leq z' \leq 1$ の範囲で 1 次式によって近似できる濃度勾配が形成されるため、セルの上下面にレーザーが当たらないようにスポットを絞ってセルの厚さを決定する。本研究では、2 つの相を跨いだ温度勾配を作用させた実験も行っているため、セルの厚みに対して十分に小さなレーザースポット(0.5 mm 以下)で行っている。

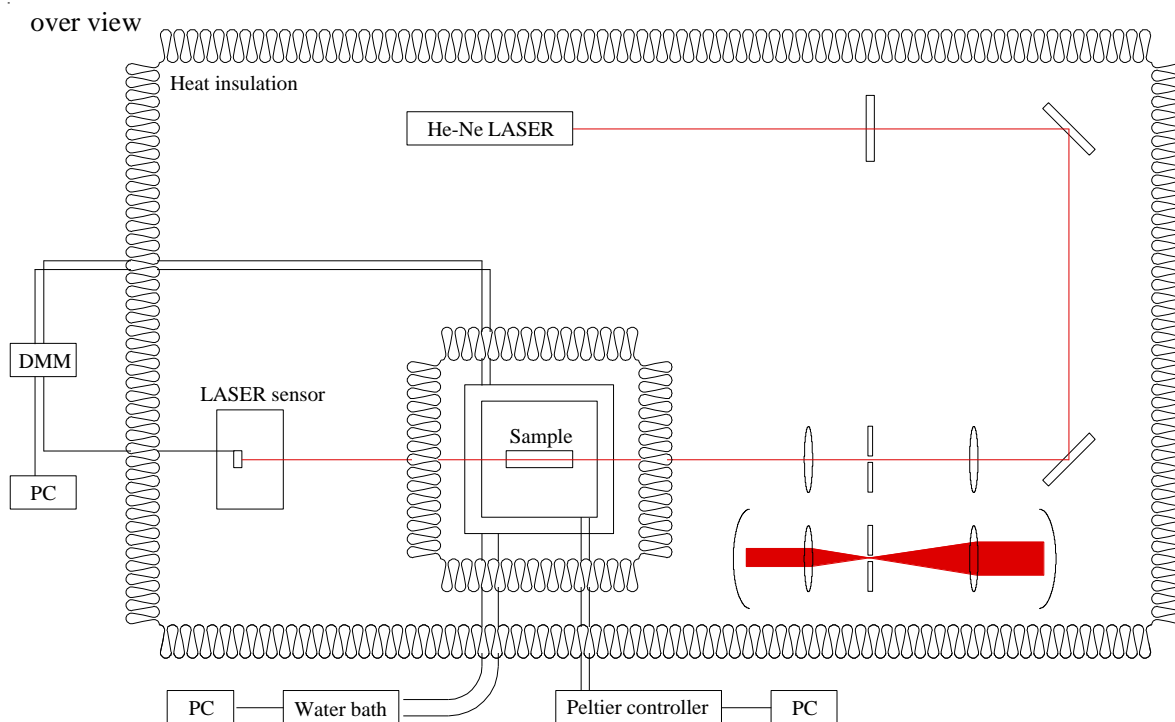


Figure 3.2.3. Schematic drawing of Beam Bending set up (over view).

第3節 熱拡散型強制レイリー散乱法

3.3.1 原理

ホログラフィック光学回折格子による回折光強度の時間空間分布は、

$$I(x,t) = I_0 + I_q(t)e^{iqx} \quad (3.3.1)$$

となる。このとき、波数ベクトル q は

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3.3.2)$$

であり、 I_0 は平均の回折光強度である。空間と温度の時間変化は、

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = D_{th} \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x,t) + s(x,t) \quad (3.3.3)$$

$$s(x,t) = \frac{\alpha}{\rho c_p} I(x,t) = s_0 + s_q(t)e^{iqx} \quad (3.3.4)$$

と表される。このとき D_{th} は熱拡散、 α は光吸収係数、 c_p は一定の圧力下での溶液の比熱である。(3.3.3)式は、

$$T(x,t) = T_0 + T_q(t)e^{iqx} \quad (3.3.5)$$

$$T_q(t) = \int_{-\infty}^t dt' s_q(t') e^{-\frac{t-t'}{\tau_{th}}} \quad (3.3.6)$$

と解く事ができる。このとき T_0 はサンプルの平均温度であり、

$$\tau_{th} = \frac{1}{D_{th} q^2} \quad (3.3.7)$$

である。拡散方程式はフィックの第2法則によって、

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} w(x,t) + D_T w(x,t) [1 - w(x,t)] \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x,t) \quad (3.3.8)$$

と展開する事ができる。 $w(x,t)[1 - w(x,t)] \approx w_0(1 - w_0)$ の近似を用いると、(3.3.8)式は

$$w(x,t) = w_0 + w_q(t)e^{iqx} \quad (3.3.9)$$

$$w_q(t) = -q^2 D_T w_0 (1 - w_0) \int_{-\infty}^t dt' T_q(t') e^{-\frac{t-t'}{\tau_{th}}} \quad (3.3.10)$$

と解く事ができる。屈折率の温度と濃度依存性の空間分布は、

$$n(x,t) = n_0 + n_q(t)e^{iqx} \quad (3.3.11)$$

$$n_q(t) = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,w} T_q(t) + \left(\frac{\partial n}{\partial w} \right)_{p,T} w_q \quad (3.3.12)$$

と表される。ブラッグ回折の角度によって回折光強度を取り込み規格化すると、

$$\zeta_{\text{het}}(t) = \frac{1}{\delta T} \int_{-\infty}^t dt' G(t-t') T_q(t') \quad (3.3.13)$$

と得る事ができる。ここで線形応答関数 $G(t)$ は、

$$G(t) = \begin{cases} \delta(t) - \frac{(\partial n / \partial w)_{p,T}}{(\partial n / \partial T)_{p,w}} q^2 D_T w_0 (1 - w_0) e^{-\frac{t}{\tau}} & t \geq 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases} \quad (3.3.14)$$

であり $\delta T = \tau_{\text{th}} s_0$ である。 $w_0(1-w_0) \approx w_0 = \sum_k w_0$ を用いると(3.3.9)、(3.3.10)式は、

$$w_k(x, t) = w_{0,k} + w_{q,k}(t) e^{iqx} \quad (3.3.15)$$

$$w_{q,k}(t) = -q^2 D_{T,k} w_{0,k} \int_{-\infty}^t dt' T_q(t') e^{-\frac{t-t'}{\tau_k}} \quad (3.3.16)$$

となる。ここで $\zeta_{\text{het}}(t)$ は、

$$\zeta_{\text{het}}(t) = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} - \frac{A}{\tau - \tau_{\text{th}}} \left[\tau \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) - \tau_{\text{th}} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{\text{th}}}} \right) \right] \quad (3.3.17)$$

で表す事ができ、 A は屈折率の関数として、

$$A = \frac{(\partial n / \partial w)_{p,T}}{(\partial n / \partial T)_{p,w}} S_T w_1 (1 - w_1) \quad (3.3.18)$$

である。従って、TDFRS の測定で得られるシグナルから(3.3.17)、(3.3.18)式より、

$$\zeta_{\text{het}}(t) = 1 - \frac{(\partial n / \partial w)_{p,T}}{(\partial n / \partial T)_{p,w}} S_T w_1 (1 - w_1) \left(1 - e^{-q^2 D t} \right) \quad (3.3.19)$$

によって解析する事によって、ソレー係数 S_T 、拡散係数 D を決定できる。

3.3.2 実験装置

図 3.3.1 に TDFRS の模式図を示す。波長 488 nm の青色レーザーを干渉縞形成の光源として用い、波長 633 nm の He-Ne レーザーを回折用の読み取りレーザーとした。ポケルスセルによって 2 分した青色レーザーの一方の位相を π ずらす事で、形成される干渉縞の明暗を瞬間的に逆転させられる。形成される濃度勾配は 10 ~ 20 mm に対して数 mK であり、濃度勾配を形成して定常状態に至るまでの時間は数百 ms から数

sで済む。ONでの濃度勾配形成プロセスとOFFでの逆方向の濃度勾配形成プロセスのそれぞれでデータを取得し、それを数百から数万回積算する事で回折光強度の時間変化を得る。回折光の強度は形成される温度勾配に依存しているため、青色レーザーの時間的な安定性は重要となる。そこで、干渉縞のコントラストを同じ時間スケールで別途測定する事によって、解析時にレーザー光の揺らぎを補正する。サンプルを封入するセルは2面石英ガラスの角セルで、形状は図3.3.2に示した。サンプルには予め色素を添加しているが、水溶液とそれ以外で、用いる色素が異なり、本研究では全て水溶液での測定なので、水に可溶で青色の波長だけを吸収する **Basantol Yellow** を用いた。

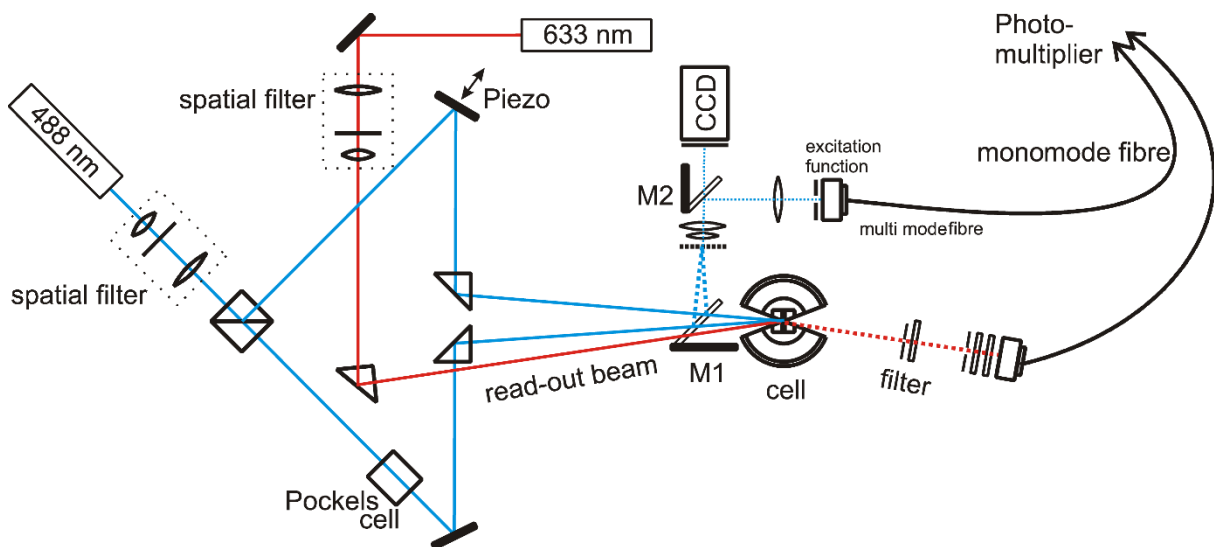


Figure 3.3.1. Schematic drawing of TDFRS set up (over view).

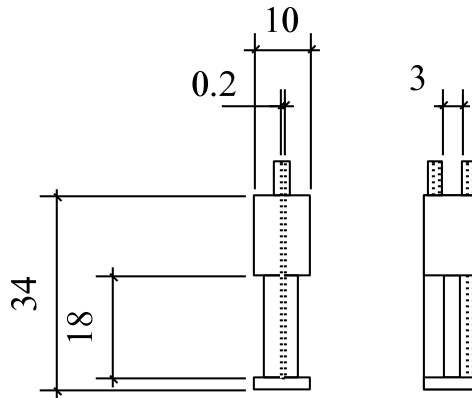


Figure 3.3.2. Structure of sample cell for TDFRS.

第4節 干渉計($\partial n/\partial w \cdot \partial n/\partial T$)

3.4.1 屈折率の濃度依存性

図 3.4.1 に $(\partial n/\partial w)_{p,T}$ の装置図を示す。ビームスプリッターで2分したレーザーの一方を測定試料、もう一方を溶媒の入ったセルに照射し、ピエゾ素子で稼働するミラーで反射させ干渉させた強度をフォトダイオードで取り込む。ピエゾ素子はレーザーの波長程度の精度で光路長を変えられるので、干渉縞の位相を自由に変動させる事ができる。測定試料を封入するセルに段階的に様々な濃度の試料を入れる事で、その屈折率に応じてレーザー光の位相が変動し、干渉縞が移動する。位相の濃度依存性と屈折率の濃度依存性の関係は、

$$\left(\frac{\partial n}{\partial w}\right)_{p,T} = \frac{\lambda}{4\pi l} \left(\frac{\partial \phi}{\partial w}\right)_{p,T} \quad (3.4.1)$$

で書く事ができる。ここで、 λ は波長、 l はセルの光路長である。[14]

3.4.2 屈折率の温度依存性

図 3.4.2 に $(\partial n/\partial T)_{p,w}$ の装置図を示す。ビームスプリッターで2分したレーザーの一方を測定試料に入射し、ガラスでの反射光を2分したもう一方のレーザーと干渉させ、その強度をフォトダイオードで測定する。ピンホールを通った微少スポットの光強度を、毎分 4/1000 ~ 5/1000 °C の速度で昇温しながらモニターする事で位相の移

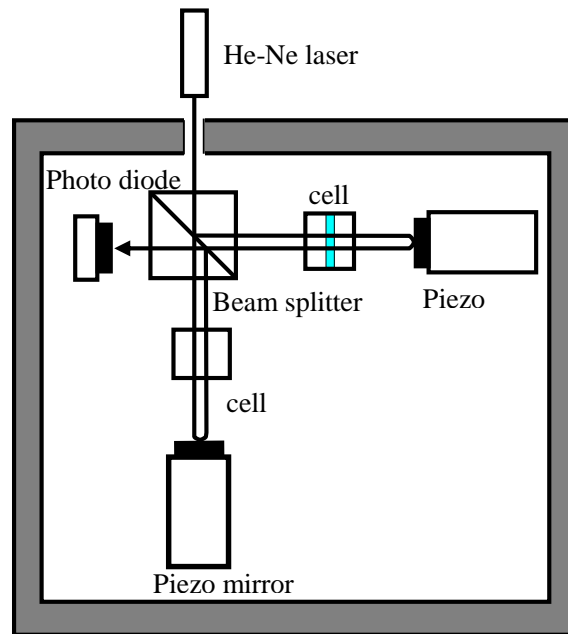


Figure 3.4.1. Schematic drawing of Michelson interferometer to measure $\partial n/\partial w$.

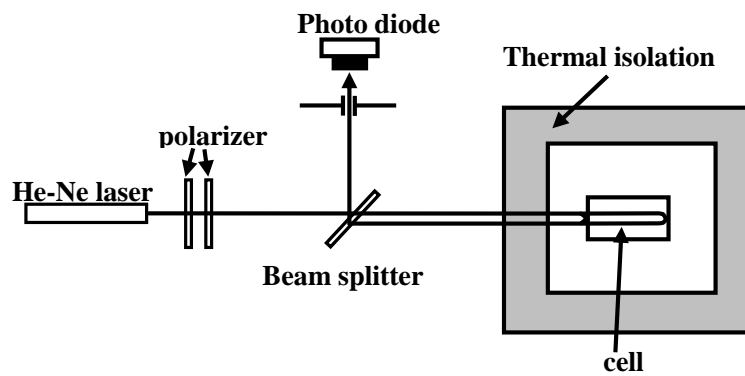


Figure 3.4.2. Schematic drawing of interferometer to measure $\partial n/\partial T$.

り変わりの温度依存性が測定できる。屈折率の温度依存性と位相の温度依存性の関係は

$$\left(\frac{dn}{dT}\right) = \frac{1}{2kl} \left(\frac{d\phi}{dT}\right) - 2 \cdot \frac{n_w}{l} \cdot \frac{dl_w}{dT} - \frac{n}{l} \cdot \frac{dl}{dT} \quad (3.4.2)$$

で表される。ここで、右辺の第2項と第3項はガラス及びセルの熱膨張による位相の変化を表している。[14]

第5節 示差屈折計

図 3.5.1 に示差屈折計の装置図を示す。三角セルに封入された試料の屈折率に応じてスネルの法則を満たす角度でレーザー光の屈折が生じる。屈折の変移を測定する事で、試料の屈折率を求める事ができる。変移から屈折率への換算は屈折率が既知の試料の測定によって検量線を引いて行う。[15]

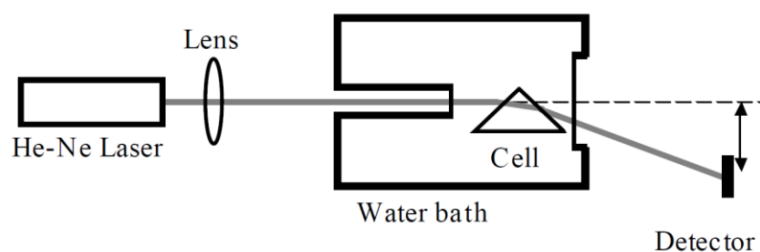


Figure 3.5.1. Schematic drawing of differential refractometer.

参考文献

- 3.1 J. A. Bierlein, *J. Chem. Phys.* **23**, 10 (1955).
- 3.2 K. J. Zhang, M. E. Briggs, R. W. Gammon, and J. V. Sengers, *J. Chem. Phys.*, **104**, 6881 (1996).
- 3.3 K. Maeda, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *AIP Conf. Proc.*, **1518**, 428-431 (2013).
- 3.4 S. Wiegand, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, R357 (2004).
- 3.5 S. Wiegand, H. Ning, and H. Kriegs, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 14169 (2007).
- 3.6 J. K. Platten, M. M. Bou-Ali, and J. F. Dutrieux, *Phil. Mag.*, **83**, 2001(2003).
- 3.7 K. J. Zhang, M. E. Briggs, R. W. Gammon, and J. V. Sengers, *J. Chem. Phys.*, **104**, 6881 (1996).
- 3.8 D. Braun and A. Libchaber, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 188103 (2002).
- 3.9 S. Alves, G. Demouchy, A. Bee, D. Talbot, A. Bourdon, and A. M. Figueiredo Neto, *Phil. Mag.*, **83**, 2059 (2003).
- 3.10 J. F. Torres, A. Komiya, E. Shoji, J. Okajima, and S. Maruyama, *Optics and Lasers in Engineering*, **50**, 1287 (2012).
- 3.11 W. Köhler, Private communication.
- 3.12 R. Kita, Private communication.
- 3.13 S. R. de Groot, *Physica*, **9**, 699 (1942).
- 3.14 G. Wittko and W. Köhler, *Philos. Mag.*, **83**, 1973 (2003).
- 3.15 M. Nakata, N. Kuwahara, and M. Kaneko, *J. Chem. Phys.*, **62**, 4278 (1975).

第4章 界面活性剤水溶液

第1節 背景

非イオン性界面活性剤の一種である penta-ethylene glycol mono *n*-dodecyl ether ($C_{12}E_5$)や hexa-ethylene glycol mono *n*-dodecyl ether ($C_{12}E_6$)は水中において、温度や濃度に応じた様々な会合構造を呈する。界面活性剤は1つの分子内に親水的な構造と疎水的な構造を併せ持っており、洗剤や乳化剤として利用もされている。 $C_{12}E_5$ の化学構造式を図4.1.1に示す。低濃度域では水からの反発によって疎水基同士が密集し、球状ミセルと呼ばれる親水基を外側にした球状の会合体を作る。また $C_{12}E_5$ や $C_{12}E_6$ は濃度上昇と共に、球状だったミセルはシリンダー状に成長していき、棒状ミセル

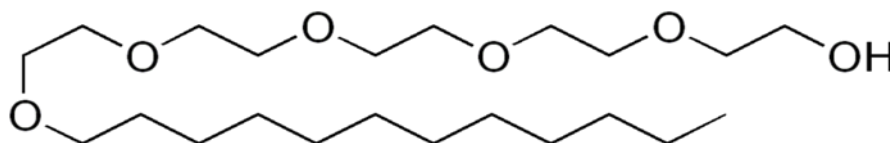


Figure 4.1.1. Chemical structure of penta-ethylene glycol mono *n*-dodecyl ether ($C_{12}E_5$).

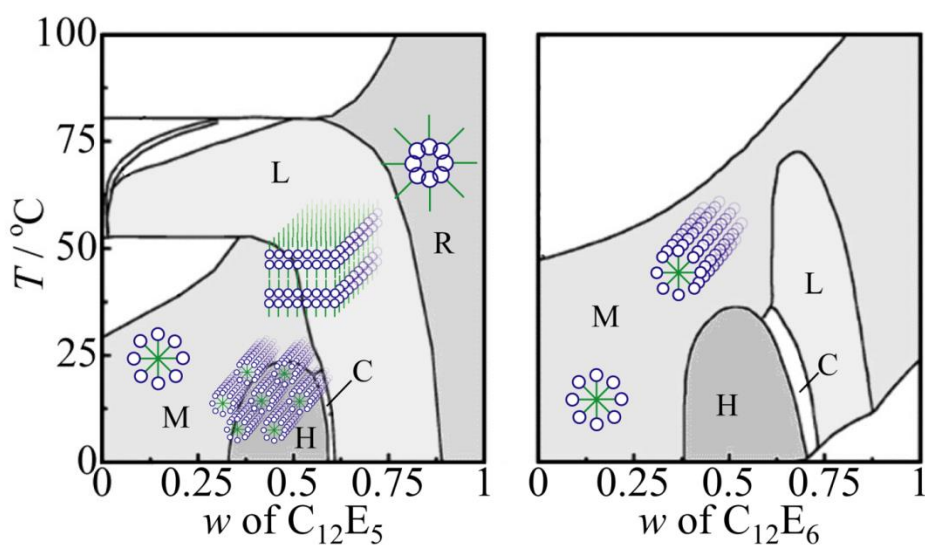


Figure 4.1.2. Phase diagram of aqueous solutions of $C_{12}E_5$ and $C_{12}E_6$.

構造を呈する。これらの構造を呈する領域を総じてミセル相と呼び、図 4.1.2 に示した「M」の領域に相当する。更に高濃度で低温域においては棒状ミセル同士が六角形に凝集したヘキサゴナル構造「H」を呈する。またシリンダー状ミセルが3次元のネットワークを作ったキュービック相が「C」である。更に高濃度になると親水基同士、疎水基同士が層構造を作ったラメラ相になり(「L」)、更に高濃度域では親水基が密集し、疎水基を外に向けた球状ミセルである、逆ミセル構造を呈する。界面活性剤分子の会合状態によって熱物質拡散がどのような影響を受けるのかを Beam Bending 法を用いた測定によって評価する。界面活性剤水溶液はこれまでも TDFRS 法と IR-TDFRS 法を用いた測定がなされている。TDFRS 法では色素が持つイオンの影響で対流が生じ、ソレー係数や熱物質拡散係数の同定には至っていない[1]。一方で、IR-TDFRS では干渉縞を作るレーザーに赤外線レーザーを用いる事で色素を用いない測定ができる。その結果、ミセル相におけるソレー係数の希薄領域での濃度依存性が報告されている[2]。本研究では、色素を用いない別の測定手法の一つである Beam Bending 法を用いて更に広い濃度域での測定を行い、同時に温度依存性も評価した。更に、棒状ミセル相とヘキサゴナル相の境目の 0.5 °C 程度高温に相当する 23.5 °C における 45 wt% の C₁₂E₅ 水溶液の熱物質拡散を、相転移温度を跨ぐ温度差をかけた実験も行った。

第2節 実験方法

使用した界面活性剤は NIKKO CHEMICAL のペンタエチレングリコールモノドデシルエーテル(C₁₂E₅, 406 g/mol)とヘキサエチレングリコールモノドデシルエーテル(C₁₂E₆, 450 g/mol)である。溶媒には全て蒸留と脱イオン処理を施した超純水を用いた。C₁₂E₅ 水溶液を使用した測定は低濃度のミセル域において 25 °C で濃度依存性を 5 ~ 45 wt% の範囲で行った。C₁₂E₆ 水溶液では、1 ~ 20 wt% のミセルにおいて 25 °C と 30 °C で測定を行った。また、90 wt% の逆ミセル相において、20 °C から 35 °C の温度域で温度依存性も測定した。更に、C₁₂E₅ 水溶液では 45 wt%、23.5 °C での測定を行い、ミセル相とヘキサゴナル相の境界における熱物質拡散を観測した。作用させた温度差範囲は-4 ~ 4 °C の範囲で、温度差依存性も測定している。

第3節 結果と考察

4.3.1 Beam Bending シグナル

図 4.3.1 に、40 wt% C₁₂E₅ 水溶液に作用させた温度差と測定されたレーザー光変移の時間変化をプロットした。Beam Bending 法では温度差を ON にした後に見られる濃度勾配形成過程と、OFF にした後に見られる濃度勾配緩和過程のそれぞれからデータを得られる。図 4.3.1 の左は温度差 2.0 °C を作用させた後、およそ 7 時間静置した時のシグナルで右はそれを温度差 0 °C に戻した後の 7 時間のシグナルである。濃度勾配の形成に費やす時間は温度勾配を作用させる方向のサンプルセルの厚みの 2 乗に比例する。サンプルセルの厚みは $d = 1.5 \text{ mm}$ で作成しており、分子量数百程度の低分子でも数時間、高分子の測定では数日の測定時間を要する。そのため、長時間温度を安定させる必要があるので、外気の遮断を何重にも行って、本測定では $\pm 2/1000 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度コントロールをしている。ON・OFF 共に、0.1 時間未満の早い時間スケールで温度勾配が形成に起因する緩和過程に相当するレーザー光の変移が見ら

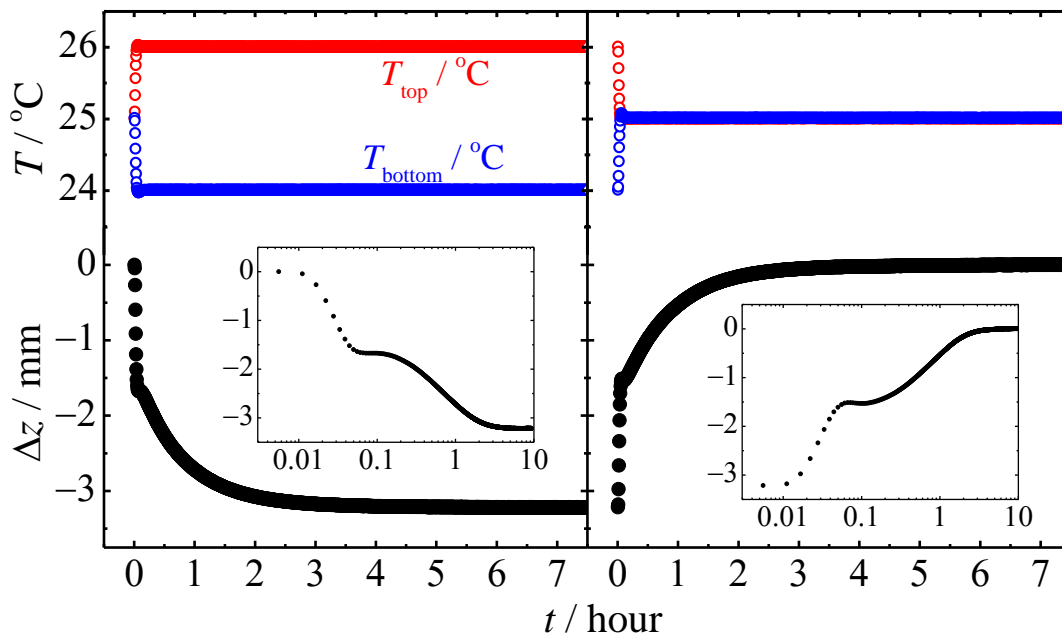


Figure 4.3.1. Time evolution of temperature and displacement of laser spot. Left is ON part and right is OFF part of Beam Bending signal. Insets are laser displacement for log scale.

れ、サンプル内に温度勾配が形成された事が確認できる。その後温度は一定値を保っているが、レーザー光の変移には0.1 ~ 10 時間程度の時間域に2つ目の緩和が観測され、濃度勾配が形成されていく過程が観測されている。温度差を掛けてから10時間程経過するとレーザー光変移は一定値を取り始め、安定的な濃度勾配が形成された定常状態に至った。上面を温めて下面を冷やした時を正の温度差とした場合、+2.0、+1.0、-1.0、-2.0 °C の温度差 ON・OFF の全ておける8通りのシグナルを図4.3.2に載せた。温度差をかけてから初めの0.1時間は温度勾配形成過程であり、その後の定常状態におけるレーザー光の照射位置を0にシフトする事で、その後の濃度勾配形成過程を比較しやすくしている。OFFで得られるシグナルと逆符号のシグナルがON・OFFのそれぞれでよく重なっている事から、重力の影響を受ける事なく濃度勾配が形成されていると言える。また、温度勾配形成、濃度勾配形成のそれぞれのシグナルの振幅は作用させた温度差に比例した。温度勾配形成に起因するシグナルの振幅も温度差に比例する事から、 $\partial n/\partial T$ が温度差に依存しない事が確認された。一方、濃度勾配形成のシグナルが得られる時間域は作用させる温度差に依存する事はなく、相互拡散係数が温度差に依存しない事を示唆している。同様に温度勾配形成のシグナルの時定数も温度差に依存しないので、熱伝導率も温度差には依存しない事が分かる。0.3 ~ 1時間付近の濃度勾配形成初期段階で温度差2 °C ON と-2 °C OFF および2 °C OFF と-2 °C ON がプロットサイズの半分程度系統的にずれている。この結果は温度差を大きくした事に伴う対流の可能性は考えられる。振幅は同じなのでソレー係数には影響は出ないが、拡散係数及び熱物質拡散係数には影響を及ぼす可能性がある。しかし、このズレは後述のカーブフィットによって除外される。カーブフィットに使われるデータ点は $t > \tau/3$ という制約がBierleinによって提唱されたフィッティング(3.2.18)式で得られているので、濃度勾配形成の初期段階は解析から除外される[3]。

濃度勾配形成に起因する緩和の振幅及び時定数から S_T 、 D 、 D_T を求める為に、(3.2.18)式を用いてカーブフィットを行った。ここでは濃度勾配形成に起因する振幅のフィッティングを表しているが、既に早い時間域で温度勾配に起因するレーザー光の変移が観測されているため、(3.2.18)式に定数でベースラインを指定した上でフィッティングを行った。その結果が図4.3.3の実線である。 $t < \tau/3$ の範囲は最小自乗

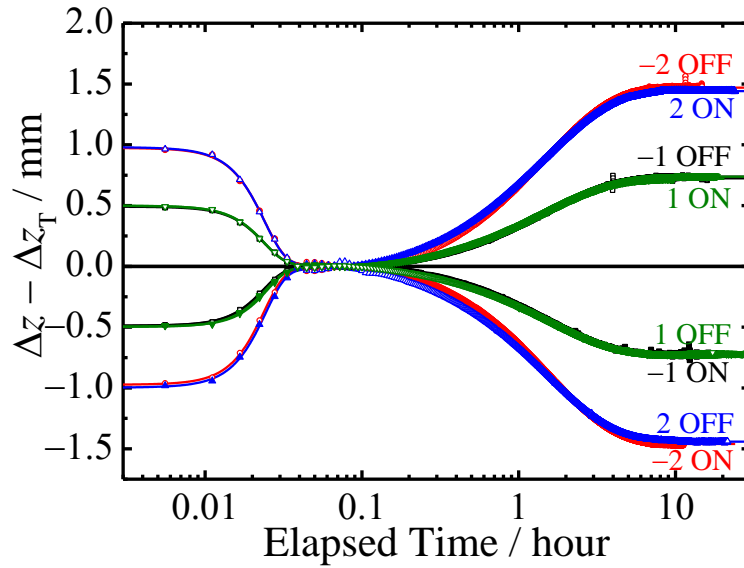


Figure 4.3.2. Original data of beam deflection measurement as a function of temperature gradient. Numbers in caption are added temperature difference and ON/OFF are the part of Beam Bending measurement.

法でのフィッティングから除外しているの、考慮はしないが、それ以降の時間域では良く一致する。また、セルの壁面における流束 0 を仮定しない場合、温度勾配形成と濃度勾配形成のそれぞれのシグナルに指数関数を当てはめた、

$$\Delta z = lL\nabla T \left\{ \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,w} \left[1 - \exp \left(- \frac{\pi^2 D_{th}}{d^2} t \right) \right]^{\beta_{th}} - S_T w_0 (1 - w_0) \left(\frac{\partial n}{\partial w} \right)_{p,T} \left[1 - \exp \left(- \frac{\pi^2 D}{d^2} t \right) \right]^{\beta} \right\} \quad (4.3.1)$$

でも図 4.3.3 の点線で示した通り、温度勾配形成過程と濃度勾配形成過程のそれぞれを記述できる。フィッティングカーブと実測値を比較すると、0.05 時間付近の濃度勾配形成のオーバーシュートが顕著になる。また、0.3 ~ 1 時間付近の濃度勾配形成初期段階でも大きな誤差が見られる。こちらはセルの末端における流束 0 を考慮していない影響であると考えられるため、ソレー係数や拡散係数を求める事が目的の場合は(3.2.18)式を用いるべきである。(4.3.1)式と(3.2.18)式で得られるソレー係数 S_T と拡散係数 D は 10% 程度の誤差で一致するが、理論的解釈のある(3.2.18)式から得られるパラメータを用いて解析を行った。

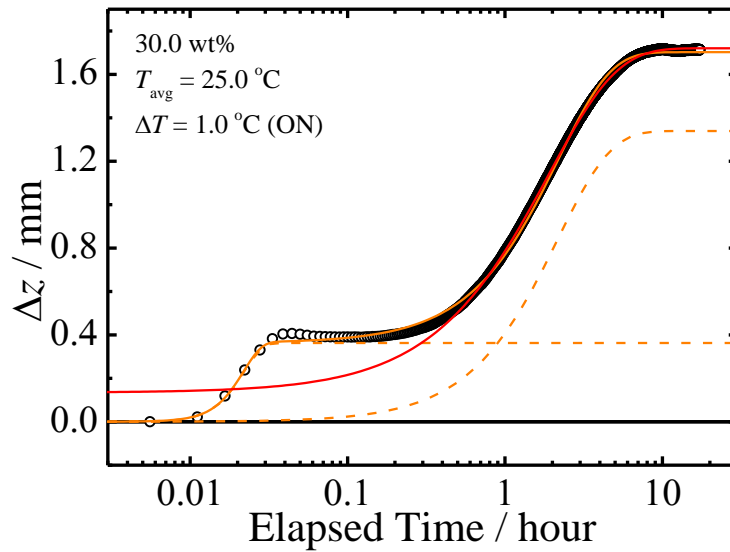


Figure 4.3.3. The example of curve fit for beam deflection signal.

4.3.2 温度差、濃度、温度依存性

図 4.3.4 に形成される濃度差と作用させた温度差の関係を示す。(2.1.15)式から得られるように、 $\Delta w/w_{\text{wat.}w_{\text{surf.}}} = -S_T \Delta T$ となり、図 4.3.4 の傾きからソレー係数が求められる。測定温度差範囲において温度差と濃度差の間には原点を通る直線関係が成り立っているため、ソレー係数は作用させる温度差には依存しない事がわかる。○と点線に注目すると、 $C_{12}E_5$ 濃度が増加するに従って傾きは緩やかになっていく事から、ソレー係数は濃度に依存して変化している事がわかる。図 4.3.5 に $C_{12}E_5$ 水溶液で測定されたソレー係数、拡散係数、熱物質拡散係数の濃度依存性を示す。○のプロットは Beam Bending 法で得られた結果、×のプロットは外挿値、●は動的光散乱法で得られた値である。ソレー係数は濃度の増加と共に減少し、0 に近付いている。ソレー係数の濃度依存性を 2 種類の関数でフィッティングした結果を図 4.3.6 と図 4.3.7 に示す。対数関数と指数関数のどちらでも非常によく記述する事ができており、図 4.3.5 の外挿値はそれらの平均値となっている、エラーバーはそれらの標準偏差で決めている。図 4.3.5 の拡散係数 D は動的光散乱法で得られた並進拡散係数の結果とよく一致している。熱物質拡散係数 D_T はソレー係数 S_T と同様に濃度の増加と共に減少傾向にある。低分子混合系において全濃度域でソレー係数や熱物質拡散係数の測定を

行うといずれかの濃度で符号反転を起こし負に転じる[4]。そのため、低濃度域においてソレー係数・熱物質拡散係数共に0に近づく現象は自然である。図4.3.7のように対数関数を使用した場合ソレー係数は常に正の値を取るため、高濃度側の測定範囲外では対数関数は成り立たない。

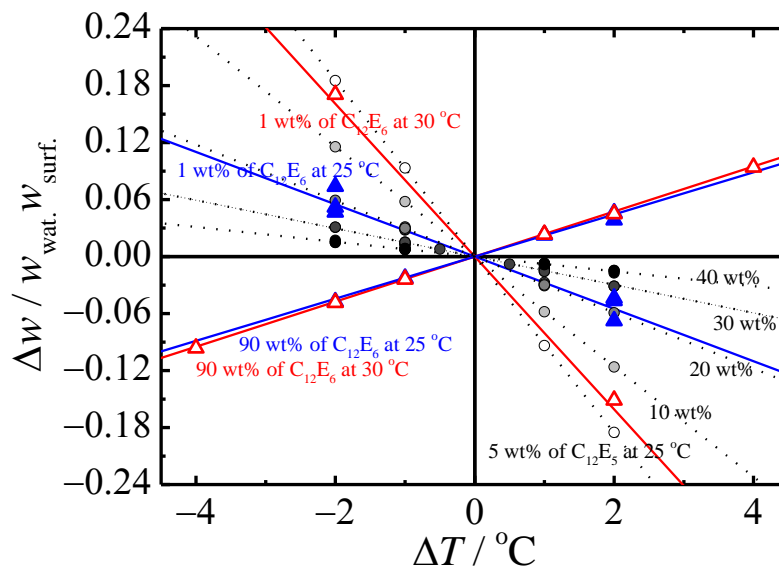


Figure 4.3.4. The developed concentration gradient as a function of temperature gradient for various systems. Circles are aqueous solutions of C_{12}E_5 as a function of concentration measured at 25°C . Triangles are aqueous solutions of C_{12}E_6 for 1 and 90 wt% measured at 25°C (\blacktriangle) and 30°C (\triangle).

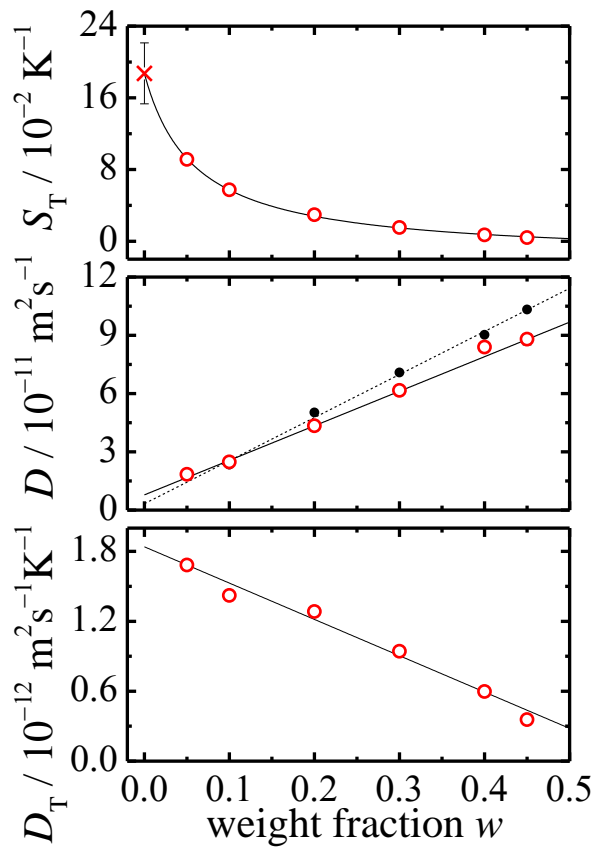


Figure 4.3.5. S_T , D , and D_T as a function of the weight fraction of $C_{12}E_5$ measured at 25 °C. Black filled circle is the mutual diffusion coefficient measured by dynamic light scattering.

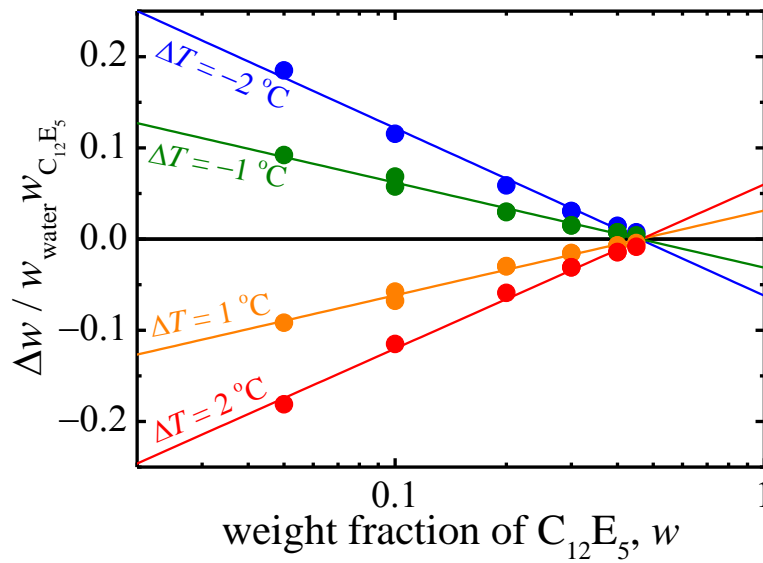


Figure 4.3.6. The developed concentration difference as a function of the weight fraction of $C_{12}E_5$ for various temperature differences measured at 25 °C.

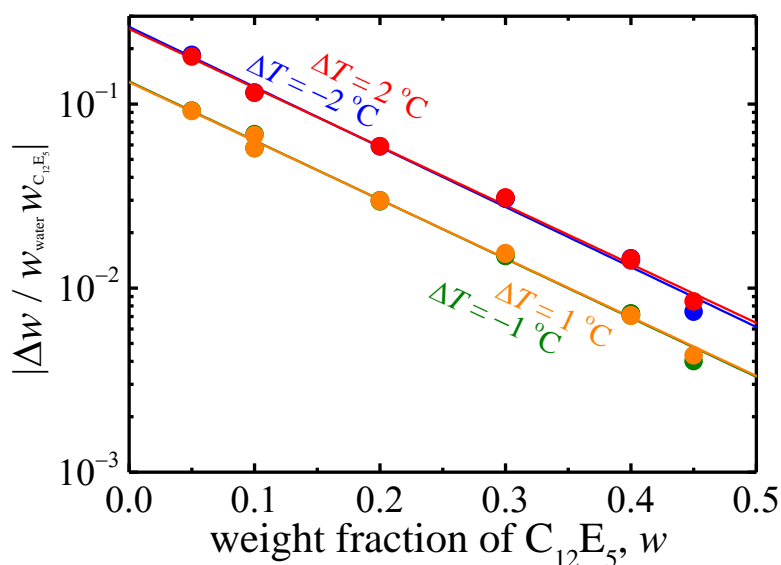


Figure 4.3.7. The developed concentration difference as a function of the weight fraction of $C_{12}E_5$ for various temperature differences measured at 25 °C.

次に、図 4.3.8 は 90 wt% $C_{12}E_6$ 水溶液におけるソレー係数、拡散係数、熱物質拡散係数の温度依存性である。ソレー係数は測定温度範囲において温度に依存しないで一定値を示した。これまでに報告されている様々な水溶液において、希薄溶液では低分子から高分子まで様々な条件で測定されているが、どれも温度依存性を持っている[5,6]。また、高濃度域では低分子系において測定なされているが、それでも温度依存性は観測されている[4]。この結果のように全く温度依存性を示さない測定結果は水溶液では前例がなく、水素結合ネットワークを作らない非プロトン性溶媒中におけるポリマーの挙動に限られている[6]。水溶性分子であればこれまでの報告と同様に温度依存性を持つ可能性があったが、逆ミセル構造は界面活性剤の疎水基が外側になって会合構造を形成するため、水溶性分子と違うふるまいを見せる。例えば、水溶性高分子であっても溶媒にジメチルスルホキシドを用いると水溶液で見られていた温度依存性が見られなくなる[6]。昇温によって分子の熱運動は活発になるため、拡散係数は温度の上昇と共に増加する。そして、熱物質拡散係数は $S_T D$ で計算されるため、昇温と共に減少する傾向にある。一方、低濃度域では温度依存性がある。図 4.3.9 はソレー係数、拡散係数、熱物質拡散係数の濃度依存性であり、シンボルの違

いが温度の違いを表している。○が本研究で **Beam Bending** 法によって得られた測定結果であり、×は Ning らによって **IR-TDFRS** を用いて計測された結果である。ソレイ係数と熱物質拡散係数は重量分率 0.05 以下にピークを持っており、その近辺では強い温度依存性を持っている[1,2]。これは、測定範囲よりも高温域にある分離相の影響を受けているためだと考えられる[1,2]。重量分率 0.05 以上の領域では濃度の増加と共に相分離曲線から遠くなり温度依存性が失われていく。

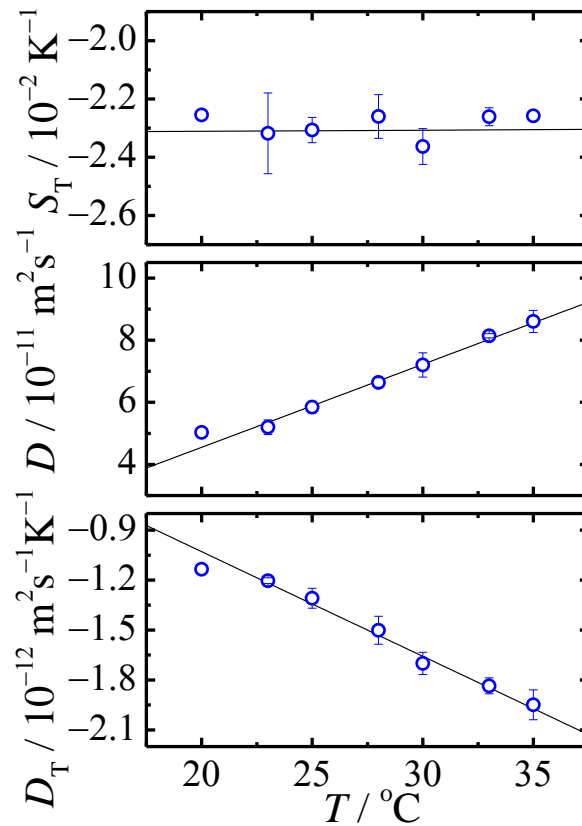


Figure 4.3.8. Soret, S_T , mutual diffusion, D , and thermal diffusion, D_T , coefficients as a function of temperature for 90 wt% C_{12}E_6 in water.

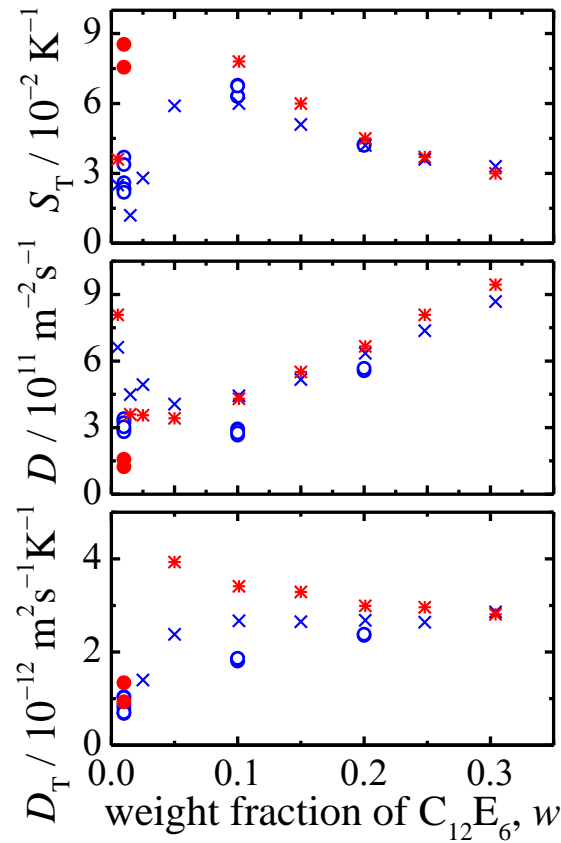


Figure 4.3.9. Soret, S_T , mutual diffusion, D , and thermal diffusion, D_T , coefficients as a function of the weight fraction of $C_{12}E_6$. Circles are measured by myself. Crosses and stars are referred from Ning et al. [1,2]. Open circles are measured at 25 °C and filled circles are measured at 30 °C.

4.3.3 相転移の影響

45 wt% $C_{12}E_5$ 水溶液は 23.0 °C 付近よりも低温域においてヘキサゴナル構造を呈する。そこで、Beam Bending セルの中間温度を 23.5 °C に温調した上で温度差を 1.0 (±0.5) °C と 2.0 (±1.0) °C 作用させて測定を行った。図 4.3.10 はその際に得られた Beam Bending 法の生データを濃度勾配形成後のレーザー光変移が 1 となるように規格化した結果である。×が 1.0 °C の温度差を作用させた場合、低温側のプレートは丁度相転移温度である 23.0 °C である。その結果、球状や棒状ミセル相で得られたシグナルと同様に温度勾配形成に起因するシグナルと濃度勾配形成に起因するシグナルの 2 つの指数関数が観測された。一方で○は 2.0 °C の温度差を作用させた場合の測定結

果で、温度勾配の低温側は相転移温度よりも下の 22.5 °C となっている。その場合、濃度勾配形成に起因するシグナルが得られる時間域にそれを打ち消す方向の変移が見られた。そして、最終的な定常状態はミセル相と等しくなった。0.1 ~ 1 時間程度の時間域に現れた緩和は再現性があり、○の上下にあるグレーの領域はそれらのばらつきの標準偏差である。そこで、図 4.3.10 の下の図はミセル相での測定結果である × とヘキサゴナル相を跨いだ○の差分である。時間の対数に対して対称的なピークを持っており、実線で表した 2 つの指数関数の和とよく一致した。これは、ヘキサゴナル構造の形成に起因する浮力、屈折率、及び状態変化の発熱によって生じたレーザー光の変移と低温域に十分にヘキサゴナルが形成されて安定的な濃度勾配が形成されていく 2 つの課程が混在した結果であると考えられる。ここで、早い時間域に見られる指数関数はヘキサゴナル構造形成に起因し、時定数を 0.10 時間と求めた。また、作用させた温度差の平均(レーザー光照射位置)はミセル相であるため、最終的にミセル相と一致する濃度勾配を形成したと考えられる。

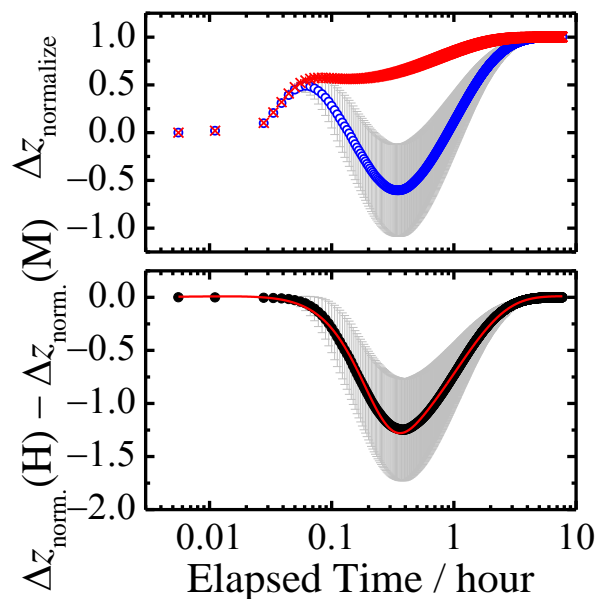


Figure 4.3.10. Beam deflection signal for micellar and micellar/hexagonal phase for 45 wt% C₁₂E₅ in water at 23.5 °C.

参考文献

- 4.1 H. Ning, R. Kita, H. Kriegs, J. Luettmmer-Strathmann, and S. Wiegand, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 10746-10756 (2006).
- 4.2 H. Ning, S. Datta, T. Sottmann, and S. Wiegand, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 10927-10934 (2008).
- 4.3 J. A. Bierlein, *J. Chem. Phys.*, **23**, 10 (1955).
- 4.4 P. Kolodner, H. Williams, and C. Moe, *J. Chem. Phys.*, **88**, 6512 (1988).
- 4.5 S. Iacopini and R. Piazza, *Europhys. Lett.*, **63**, 247 (2003).
- 4.6 Y. Kishikawa, S. Wiegand, and R. Kita, *Biomacromolecules*, **11**, 740 (2010).

第5章 エチレングリコール水溶液

第1節 背景

エチレングリコールは1,2-エチレンジオールとも呼ばれ、2価のアルコールに分類される。エチレングリコールオリゴマーはアルコールとは異なり、主鎖の繰り返しユニットがエーテル基となっており、骨格に酸素原子を持つ。これまでもエチレングリコール水溶液及びポリエチレングリコール水溶液を用いてソレー係数の分子量依存性を評価している報告があるが、その測定は25℃のみで、温度依存性の議論はなされていない[1]。温度を変えた測定は糖水溶液で系統的に測定がなされており、温度変化に伴うソレー係数の符号反転を見せる等、興味深い報告がなされている。

本研究では、水溶液におけるソレー係数の温度依存性に分子論的解釈を与えるべく溶質を系統的に変化させた測定を行った。測定に用いた試料はエチレングリコールとエチレングリコールオリゴマー(エチレングリコール類)、ジオキササンとクラウンエーテル(クラウンエーテル類)、そしてグリセロールである。エチレングリコールは末端に水酸基を持つ2価のアルコールであり、オリゴマーの繰り返しユニットはエーテル基で、分子量の増加に伴って主鎖のエーテル基数が比例して増加する直鎖状の分子である。ジオキササンとクラウンエーテルはエチレングリコールオリゴマーと同様にエーテル基を繰り返しユニットとしているが、その構造は環状であり、末端を持たない。その為、エチレングリコール類とクラウンエーテル類との間で水酸基の寄与など、化学構造に由来する違いを議論する事ができる。また、グリセロールは3価のアルコールであり、2価のアルコールであるエチレングリコール及び1価のアルコールであるエタノールやメタノールと比較して水酸基数の寄与を評価する事ができる。

また、エチレングリコールとポリエチレングリコールで測られたソレー係数の分子量依存性は希薄溶液のみで、濃度依存性は測定されていない。一方、これまでに報告されている濃度依存性に注目した水溶液のソレー係数はエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール(イソプロパノール)、アセトン、ジメチルスルホキシドがある

[2-4]。広い濃度域で測定されているソレー係数は、濃度上昇に伴って正から負への符号反転を見せる傾向が一般的であり、そのメカニズムは明らかにはなっていない。これまでも蒸発エンタルピーに着目した解析[3]や水のケミカルシフトとの関係を考察した例があるが[5,6]、全てのサンプルに適応される訳ではなく、未だ濃度変化に伴う符号反転現象を説明するメカニズムは明らかになっていない。

本研究では、エチレングリコール水溶液でソレー係数の濃度依存性を細かく評価し、更に1価、2価、3価のアルコールを用いて系統的に溶質の化学構造を変える事で濃度変化に伴うソレー係数の符号反転現象のメカニズム解明を進める。

第2節 実験方法

溶質として用いた試料はエチレングリコール(EG, $\geq 99.5\%$, Wako Chemical)、ジエチレングリコール(2EG, $\geq 99\%$, Wako Chemical)、トリエチレングリコール(3EG, $\geq 99\%$, TCI)、テトラエチレングリコール(4EG, $\geq 95\%$, Wako Chemical)、ペンタエチレングリコール(5EG, $\geq 90\%$, Wako Chemical)、ヘキサエチレングリコール(6EG, $\geq 97\%$, Wako Chemical)、ポリエチレングリコール(13EG, Wako Chemical)、1,4-ジオキサン($\geq 99.5\%$, Wako Chemical)、12-crown-4 ($\geq 95\%$, TCI)、15-crown-5 ($\geq 97\%$, TCI)、18-crown-6 ($\geq 98\%$, TCI)、グリセロール($\geq 99\%$)、メタノール($\geq 99.8\%$, Wako Chemical)である。溶媒には全て蒸留と脱イオン処理を施した超純水を用いた。温度依存性の測定は EG、2EG、3EG、4EG、5EG、6EG、ジオキサン、クラウンエーテル3種類、及びグリセロールを用いて、全て1.0 wt%の希薄溶液において行った。測定温度範囲は13~65 °Cで行った。濃度依存性の測定は EG、2EG、13EG、メタノール、グリセロールを用いて、全て25 °Cにおいて行った。測定濃度範囲は EG のみ0.1~95 wt%の範囲で、それ以外は10~90 wt%の範囲で行った。測定には TDFRS 法を用いており、全てのサンプルに色素として Basantol Yellow を0.13 wt%添加している。測定に使用したサンプルの分子量等の基本情報を表 5.2.1 にまとめた。

Table 5.2.1. Details of investigated samples. M is the molecular weight, $N_{\text{acc.}}$ is the number of ether group, $N_{\text{don.}}$ is the number of hydroxyl group, and $x_{1.0}$ is the mole fraction at 1.0 wt% solution.

Sample (short name)	$M / \text{g mol}^{-1}$	$N_{\text{acc.}}$	$N_{\text{don.}}$	$x_{1.0}$
Ethylene glycol (EG)	62	0	2	0.00292
Diethylene glycol (2EG)	106	1	2	0.00171
Triethylene glycol (3EG)	150	2	2	0.00121
Tetraethylene glycol (4EG)	194	3	2	0.00094
Pentaethylene glycol (5EG)	238	4	2	0.00076
Hexaethylene glycol (6EG)	282	5	2	0.00064
Polyethylene glycol (13EG)	600	12	2	0.00030
Dioxane	88	2	0	0.00206
12-crown-4 ether	176	4	0	0.00103
15-crown-5 ether	220	5	0	0.00083
18-crown-6 ether	264	6	0	0.00069
Glycerol	90	0	3	0.00202
Methanol	32	0	1	0.00565
Ethanol *1	46	0	1	0.00394
1-propanol *2	60	0	1	0.00302
2-propanol *3	60	0	1	0.00302

*1 Referred from the reference [2]

*2 Referred from the reference [3]

*3 Referred from the reference [4]

第3節 結果と考察

5.3.1 TDFRS シグナル

図 5.3.1 にこの研究で用いられたサンプルの化学構造式を示す。図 5.3.2 は 1.0 wt% の 15-crown-5 水溶液によって得られた TDFRS シグナルの温度依存性である。0 s 付近の鋭い立ち上がりがサンプル内に温度勾配が形成される過程であり、数十 μm の緩和時間で温度勾配が形成される。その後、数 ms から数百 ms の時間域に濃度勾配形成のシグナルが観測された。振幅は全て正の側に得られたため、ソレー係数は全て正の値である。振幅にはソレー係数だけでなく屈折率の温度依存性と濃度依存性も寄与してくるので、干渉計を用いて別途屈折率の温度依存性 $(\partial n / \partial T)_{p,w}$ と濃度依存性 $(\partial n / \partial w)_{p,T}$ を決定している。

5.3.2 温度依存性と分子量依存性

エチレングリコール 6 種類、クラウンエーテル 4 種類、グリセロールの計 11 種類のサンプルのソレー係数を温度に対してプロットした結果を図 5.3.3 に載せた。上の

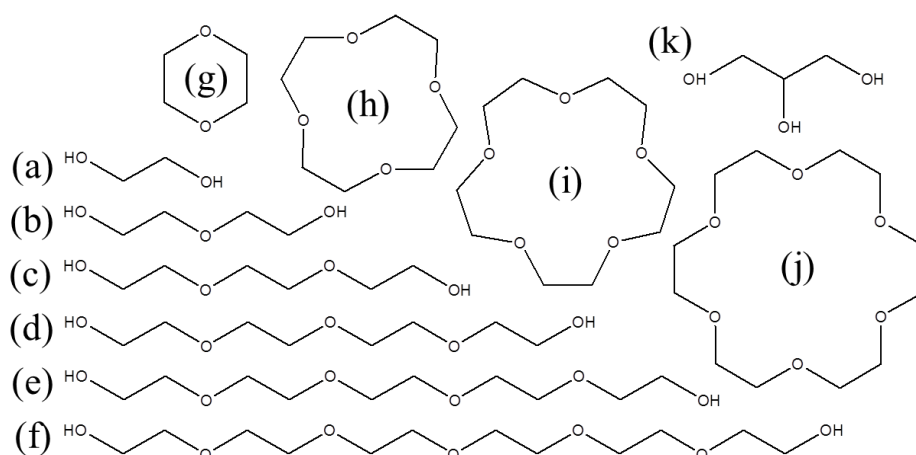


Figure 5.3.1. Chemical structures of investigated samples. (a) ethylene glycol, (b) diethylene glycol, (c) triethylene glycol, (d) tetraethylene glycol, (e) pentaethylene glycol, (f) hexaethylene glycol, (g) dioxane, (h) 12-crown-4 ether, (i) 15-crown-5 ether, (j) 18-crown-6 ether, (k) and glycerol.

黒塗りのプロットがエチレングリコール類、下の白抜きのプロットがクラウンエーテル類、*のプロットがグリセロールである。測定した全てのサンプルと温度で正のソレー係数が観測された。温度依存性の傾きはエチレングリコールとグリセロールで正、それ以外のサンプルでは負の値を示した。これまでに報告されている、様々な水溶液のソレー係数の温度依存性はどれも温度に対して右肩上がりであり、クラウンエーテル等で見られた負の温度依存性の傾きとは傾向が異なる[7]。図 5.3.4 は同じサンプルにおける熱物質拡散係数と拡散係数の温度依存性である。熱物質拡散係数と拡散係数は共に温度の増加に対して増加傾向にあり、拡散係数ではサンプルに依存する系統的な結果は得られなかった。ソレー係数と熱物質拡散係数は共にクラウンエーテルが比較的大きな値を示し、グリセロールが最も小さな値を示した。ソレー係数と熱物質拡散係数は全て直線的に温度に依存するとして、

$$S_T(T) = S_{T0} + S_{T1}T \quad (5.3.1)$$

$$D_T(T) = D_{T0} + D_{T1}T \quad (5.3.2)$$

$$D(T) = D_0 + D_1T \quad (5.3.3)$$

の関係式を用いて最小自乗法を用いてカーブフィットを行った。ここで、 S_{T0} 、 S_{T1} 、 D_{T0} 、 D_{T1} はそれぞれ、ソレー係数、熱物質拡散係数の定数項、温度依存項の係数である。表 5.3.1 にソレー係数、拡散係数、熱物質拡散係数の温度依存性のフィッティングで得られたパラメータをまとめる。

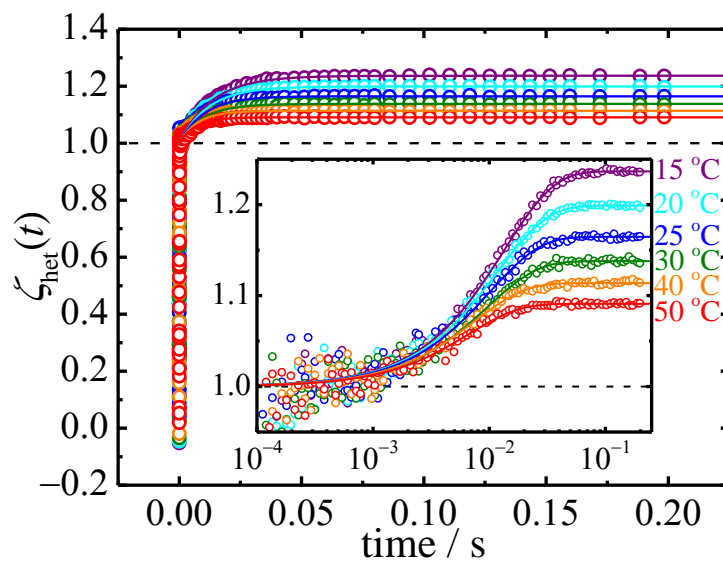


Figure 5.3.2. The temperature dependence of TDFRS signal for 1.0 wt% aqueous solutions of 15-crown-5 ether.

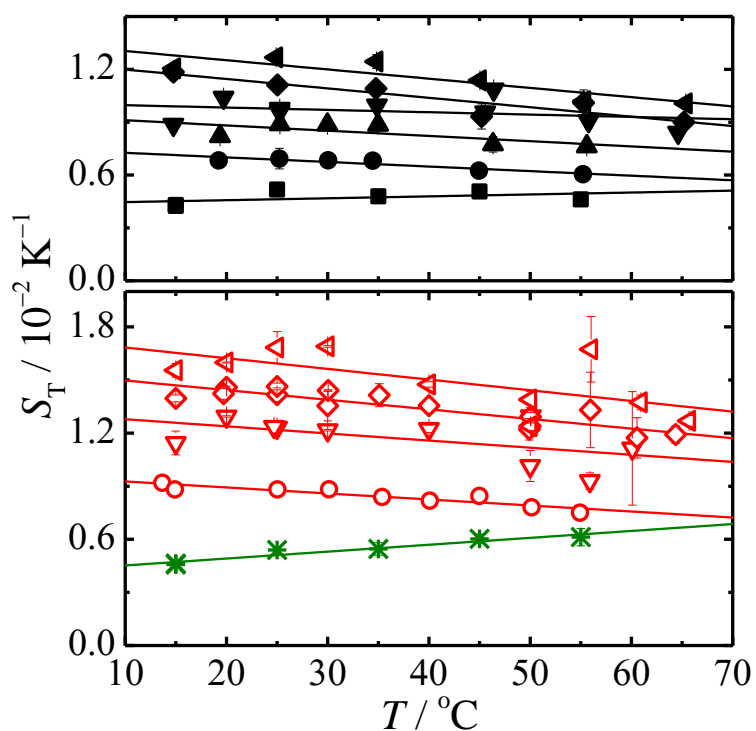


Figure 5.3.3. The Soret coefficient, S_T , as a function of temperature for EGs (EG (■), 2EG (●), 3EG (▲), 4EG (▼), 5EG (◆), and 6EG (◀)), crown ethers (dioxane (○), 12-crown-4 (▽), 15-crown-5 (◇), and 18-crown-6 (◁)), and glycerol (*). Lines are drawn by linear regressions.

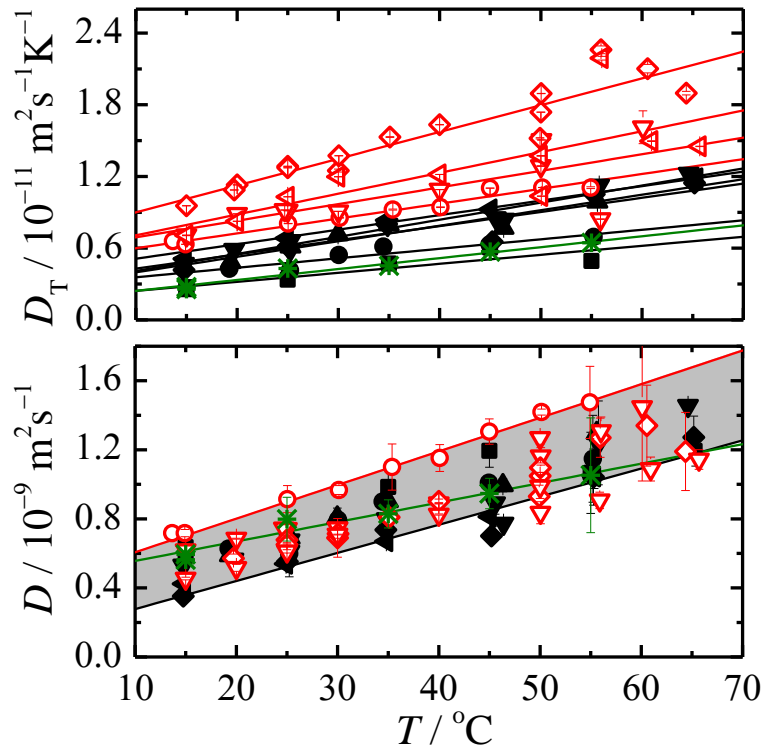


Figure 5.3.4. Thermal diffusion, D_T and mutual diffusion, D , coefficients as a function of temperature for EGs (EG (■), 2EG (●), 3EG (▲), 4EG (▼), 5EG (◆), and 6EG (◄)), crown ethers (dioxane (○), 12-crown-4 (▽), 15-crown-5 (◇), and 18-crown-6 (◁)), and glycerol (*). Lines are drawn by linear regressions.

図 5.3.5 に S_{T0} と S_{T1} の分子量依存性を示した。エチレングリコールとクラウンエーテルで共に S_{T0} は分子量の増加と共に直線的に増加している。また同じ分子量で比較すると S_{T0} の大きい側からクラウンエーテル類、エチレングリコール類、グリセロールの順で得られた。測定した分子量範囲は狭いので直線で記述できているが、両対数グラフでも

$$S_{T0} = \alpha M^\nu \quad (5.3.4)$$

で与えられる直線でフィッティングする事ができて、その際の指数 ν はエチレングリコール類で $\nu = 0.52$ 、クラウンエーテル類で $\nu = 0.65$ と得られた。エチレングリコールではこれまでもモノマーからポリマーまで広い分子量範囲でソレー係数が測定されており [1]、Flory-Huggins の理論から与えられる Θ 溶媒中で $\nu = 0.5$ 、良溶媒中で

Table 5.3.1. Obtained S_{T0} , S_{T1} , D_{T0} , and D_{T1} defined in equations (5.3.1) and (5.3.2) for ethylene glycols, crown ethers, and glycerol.

Sample	S_{T0} 10^{-2}K^{-1}	S_{T1} 10^{-5}K^{-2}	D_{T0} $10^{-12}\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$	D_{T1} $10^{-13}\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{K}^{-2}$
Ethylene glycol	0.44 ± 0.04	1.1 ± 1.1	1.7 ± 0.7	0.76 ± 0.20
Diethylene glycol	0.75 ± 0.02	-2.6 ± 0.5	2.8 ± 0.6	0.79 ± 0.16
Triethylene glycol	0.94 ± 0.06	-3.0 ± 1.6	3.1 ± 0.9	1.18 ± 0.23
Tetraethylene glycol	1.01 ± 0.06	-1.3 ± 1.6	2.6 ± 0.5	1.44 ± 0.12
Pentaethylene glycol	1.25 ± 0.05	-5.4 ± 1.2	2.4 ± 1.2	1.35 ± 0.28
Hexaethylene glycol	1.36 ± 0.06	-5.2 ± 1.4	3.5 ± 0.3	1.30 ± 0.06
Dioxane	0.96 ± 0.02	-3.4 ± 0.5	4.8 ± 0.3	1.23 ± 0.09
12-crown-4 ether	1.32 ± 0.09	-4.0 ± 2.2	5.5 ± 1.8	1.39 ± 0.44
15-crown-5 ether	1.55 ± 0.03	-5.4 ± 0.8	5.1 ± 0.7	1.68 ± 0.18
18-crown-6 ether	1.74 ± 0.12	-6.0 ± 2.6	5.3 ± 2.4	1.74 ± 0.55
Glycerol	0.41 ± 0.02	3.9 ± 0.5	1.4 ± 0.3	0.93 ± 0.09

$\nu=0.6$ の範囲で得られている[8,9]。 S_{T1} は分子量の増加と共に減少傾向にあり、正から負に符号反転を起こしている。熱物質拡散係数と拡散係数でも同様に温度依存性の定数項と温度依存項の係数を分子量に対してプロットした結果が図 5.3.6 と図 5.3.7 である。 D_{T0} は分子量の増加と共に減少し、 D_{T0} と D_{T1} は分子量の増加と共に増加した。しかし、拡散係数の誤差が大きく、その影響が熱物質拡散係数にも出てしまっているため、分子量依存性について詳細な議論はできていない。 D_{T0} はサンプル依存の影響は顕著に現れており、クラウンエーテル類で最も大きな値を示し、次いでエチレングリコール類、グリセロールという順番で小さくなっていく。この傾向はソレー係数で見られたものとよく類似している。サンプル依存の寄与は分子量依存性よりも強く、エラーバーを考慮すれば、 D_{T0} は分子量に依存しないとも結論付ける事もできる。 D_T の分子量依存性は過去の研究から低分子量域でのみ見られ、高分

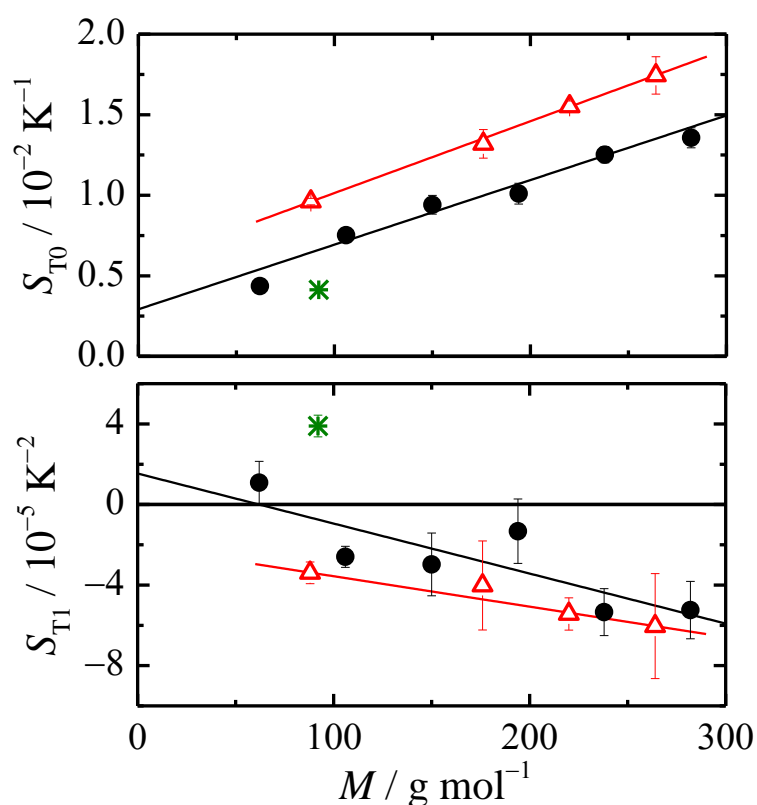


Figure 5.3.5. S_{T0} and S_{T1} defined as $S_T(T) = S_{T0} + S_{T1}T$ as a function of molecular weight for ethylene glycols (●), crown ethers (△), and glycerol (*).

子領域では一定値を持つとされている[10,11]。そのため、低分子量域でも目立った分子量依存性を持たないエチレングリコール類とクラウンエーテル類の D_{T0} は分子量に対して一定値である。溶質分子の違いは分子サイズにも寄与するが、chem office で求めた慣性半径を S_{T0} に対してプロットした結果を図 5.3.8 に示す。分子量依存性と比較して特出した違いは見られなかったため、構造の違いかオーバーオールな性質ではなく、原子レベルでのミクロな性質がソレー係数の絶対値や温度依存性に寄与していると考えられる。

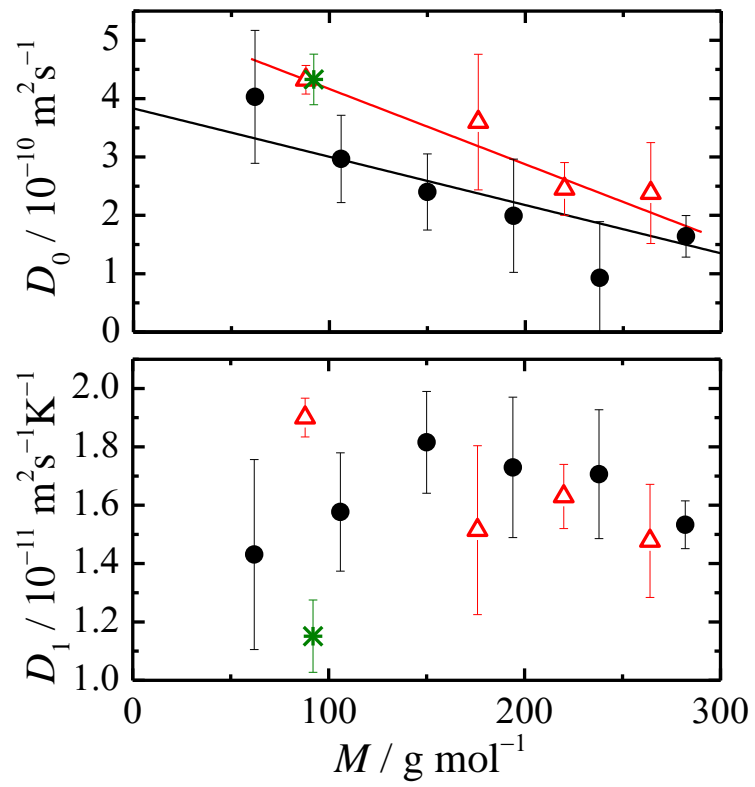


Figure 5.3.6. D_0 and D_1 defined as $D(T) = D_0 + D_1T$ as a function of molecular weight for ethylene glycols (●), crown ethers (△), and glycerol (*).

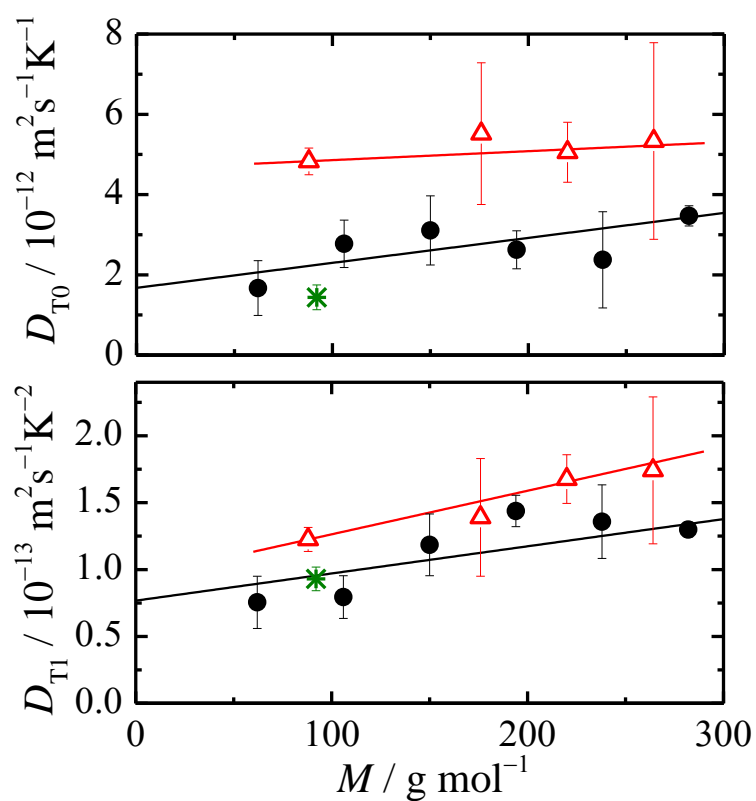


Figure 5.3.7. D_{T0} and D_{T1} defined as $D_T(T) = D_{T0} + D_{T1}T$ as a function of molecular weight for ethylene glycols (●), crown ethers (△), and glycerol (*).

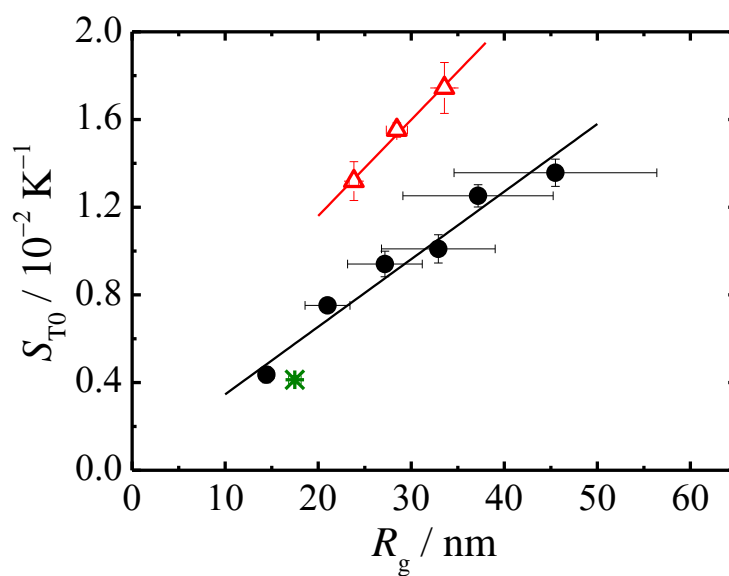


Figure 5.3.8. S_{T0} defined as $S_T(T) = S_{T0} + S_{T1}T$ as a function of residues of inertia for ethylene glycols (●), crown ethers (△), and glycerol (*).

5.3.3 分子構造と水素結合サイト

S_{T0} と D_{T0} でクラウンエーテル類が最も大きな値を示した結果は分子の構造に由来すると考えられる。そこで注目したのが、各分子内に存在する水素結合サイト数である。炭素のように電気陰性度の低い元素は水素結合を作りにくく、それに結合する水素も水素結合のドナーとなりうる頻度は低い。一方で、窒素や酸素など、電気陰性度の高い元素は水素結合のアクセプターとなりやすく、またそこに結合した水素原子はドナーとなりやすい。本研究で用いた溶質分子が持つドナー及びアクセプターの数は表 5.3.1 にまとめてある。ドナーの数としてはクラウンエーテル、エチレングリコール、グリセロールの順で増加し、その順番はソレー係数と熱物質拡散係数の大きい方から見た順番と一致する。また、アクセプターの数としては、エチレングリコール類とクラウンエーテル類では分子量の増加と共に増加する傾向にあり、言い換えると、アクセプターの増加と共にソレー係数と熱物質拡散係数は増加して

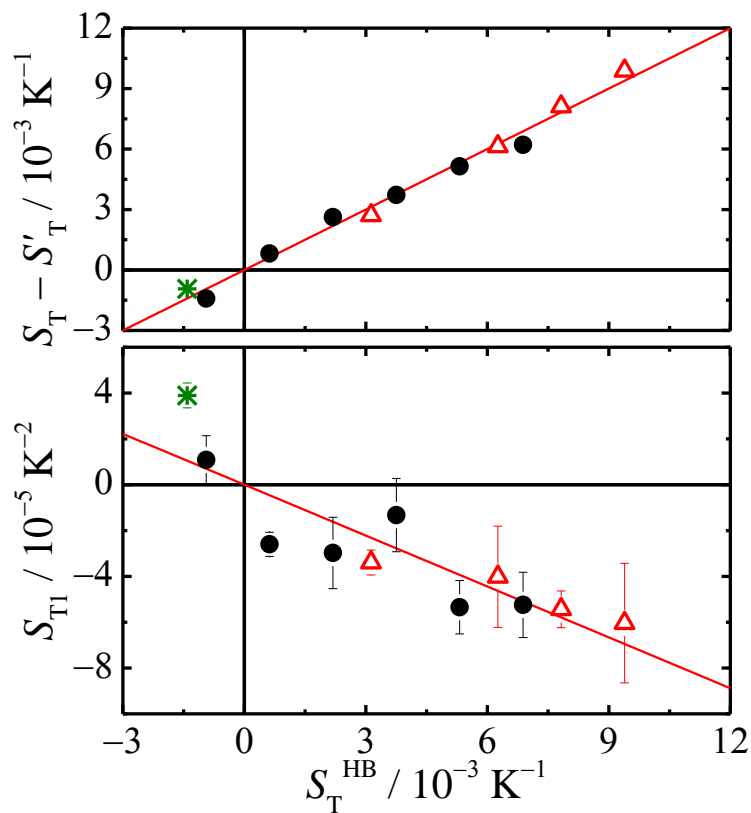


Figure 5.3.9. $S_T - S_T^*$ and S_{T1} defined in equations (5.3.5) and (5.3.1) as a function of S_T^{HB} for EGs (●), crown ether (△), and glycerol (*).

いると言える。即ち、アクセプターは S_{T0} 及び D_{T0} の増加に寄与し、ドナーは S_{T0} と D_{T0} の減少に寄与している。その寄与の係数をそれぞれ p_i 、 q_i としたときに、

$$S_T(N_{\text{acc.}}, N_{\text{don.}}) = S_T^* + (p_1 N_{\text{acc.}} + q_1 N_{\text{don.}}) = S_T^* + S_T^{\text{HB}} \quad (5.3.5)$$

$$D_T(N_{\text{acc.}}, N_{\text{don.}}) = D_T^* + (p_2 N_{\text{acc.}} + q_2 N_{\text{don.}}) = D_T^* + D_T^{\text{HB}} \quad (5.3.6)$$

で与えられるとする。ここで、 S_T^* と D_T^* は水素結合サイトに依存しない定数項である。 S_{T0} 、 D_{T0} で共に3つのフリーパラメータを用いてカーブフィットを行い、ドナーとアクセプターがどのように寄与しているのかを評価すると、 p_i と q_i はそれぞれ、

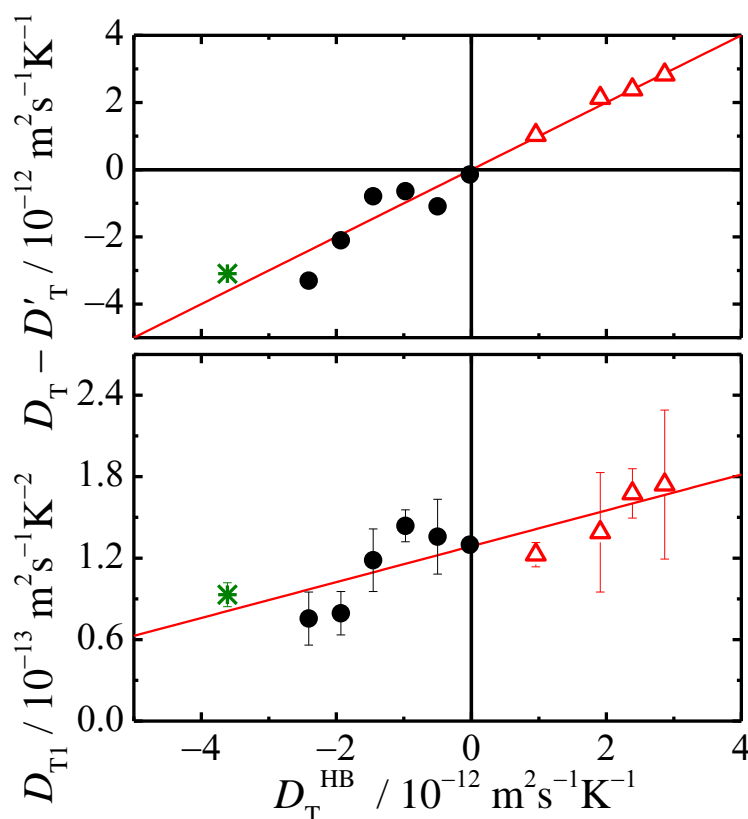


Figure 5.3.10. $D_T - D_T^*$ and D_{T1} defined in equations (5.3.6) and (5.3.2) as a function of D_T^{HB} for ethylene glycols (●), crown ether (△), and glycerol (*).

$$p_1 = 1.57 \times 10^{-3} / \text{K}^{-1} \quad (5.3.7a)$$

$$q_1 = -0.47 \times 10^{-3} / \text{K}^{-1} \quad (5.3.7b)$$

$$p_2 = 0.48 \times 10^{-12} / \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{K}^{-1} \quad (5.3.7c)$$

$$q_2 = -1.10 \times 10^{-12} / \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{K}^{-1} \quad (5.3.7d)$$

と得られた。そのカーブフィットの結果を図 5.3.9 と図 5.3.10 の上に載せた。また、同時に S_{T1} と D_{T1} が S_T 及び D_T の水素結合依存項にどのように依存しているかをそれぞれの図の下に示した。その結果、アクセプターの寄与の係数である p_i は正の値を取り、ソレー係数及び熱物質拡散係数の増加に寄与している事を表し、ドナーの寄与の係数である q_i は負の値を取り、ソレー係数及び熱物質拡散係数の減少に寄与している事を示した。またその時、 S_{T1} と S_T の水素結合依存項 S_T^{HB} が原点を通る比例関係で記述される事も確認でき、水素結合サイト数とソレー係数の温度依存性が深く関係している事が示唆された。しかし、 p_i 及び q_i の絶対値は S_T と D_T で関連性は無く、共通した評価は付けにくかったため、符号のみを係数とした次式で再度カーブフィットを行った。

$$S_T(N_{\text{acc.}}, N_{\text{don.}}) = S'_T + \beta(N_{\text{acc.}} - N_{\text{don.}}) \quad (5.3.8)$$

$$D_T(N_{\text{acc.}}, N_{\text{don.}}) = D'_T + \beta'(N_{\text{acc.}} - N_{\text{don.}}) \quad (5.3.9)$$

ここで、 β と β' は p_i と q_i の代わりになるフリーパラメータである。図 5.3.11 と図 5.3.12 は(5.3.8)式と(5.3.9)式によるフィッティング結果(上)と水素結合依存項と S_{T1} 及び D_{T1} の関係(下)である。ソレー係数と熱物質拡散係数は $N_{\text{acc.}} - N_{\text{don.}}$ でよく記述され、 S_{T1} は $N_{\text{acc.}} - N_{\text{don.}}$ に対して比例関係が成り立つ事が再度確認できた。一方 D_{T1} はエラーバーが大きく傾向を探りにくいだが、少なくとも D_T^{HB} の増加に対して増加傾向にある。よって、 S_{T1} 及び D_{T1} は水素結合数の関数として、

$$S_{T1}(N_{\text{acc.}}, N_{\text{don.}}) = \beta(N_{\text{acc.}} - N_{\text{don.}}) \quad (5.3.10)$$

$$D_{T1}(N_{\text{acc.}}, N_{\text{don.}}) = \beta'(N_{\text{acc.}} - N_{\text{don.}}) + \gamma' \quad (5.3.11)$$

となる。ここで、 β と γ' は図 5.3.11 及び図 5.3.12 の下で最小自乗法によって得られたパラメータである。(5.3.1)式、(5.3.4)式、(5.3.10)式からソレー係数は温度、分子量、水素結合サイト数の関数で、

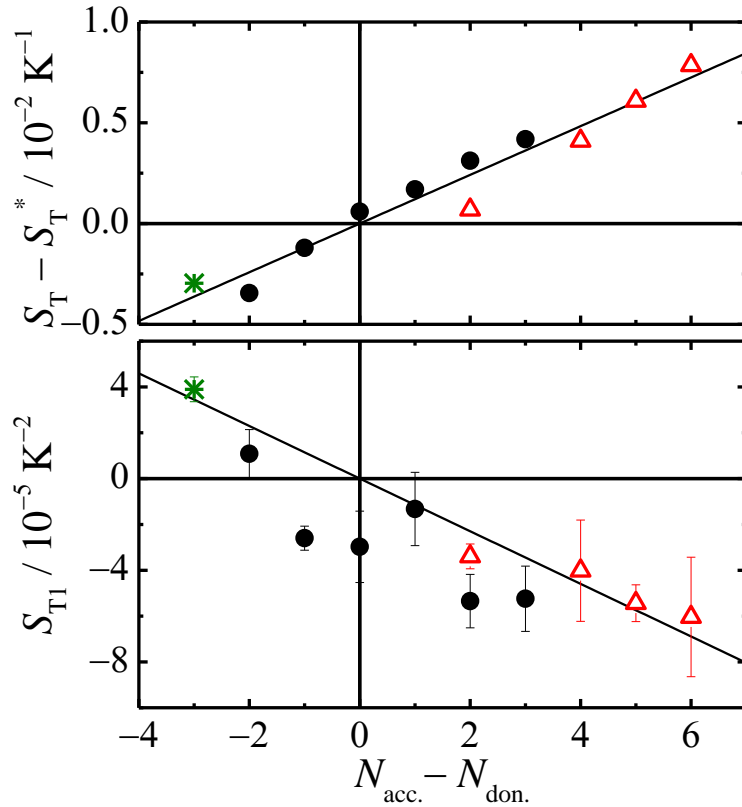


Figure 5.3.11. $S_T - S_T^*$ and S_{T1} defined in equations (5.3.8) and (5.3.1) as a function of $N_{acc.} - N_{don.}$ for ethylene glycols (●), crown ether (△), and glycerol (*).

$$S_T(T, M, N_{acc.}, N_{don.}) = \alpha M^v + \beta(N_{acc.} - N_{don.})T \quad (5.3.12)$$

となり、(5.3.2)式、(5.3.11)式、及び D_{T0} が分子量に対して一定値を取る性質から熱物質拡散係数は温度、水素結合サイト数の関数で、

$$D_T(T, N_{acc.}, N_{don.}) = \alpha' + [\beta'(N_{acc.} - N_{don.}) + \gamma']T \quad (5.3.13)$$

と得られた。図 5.3.13 と図 5.3.14 は(5.3.12)式と(5.3.13)式で得られたフィッティングカーブを用いて図 5.3.3 及び図 5.3.4 の S_T と D_T をフィッティングした結果である。

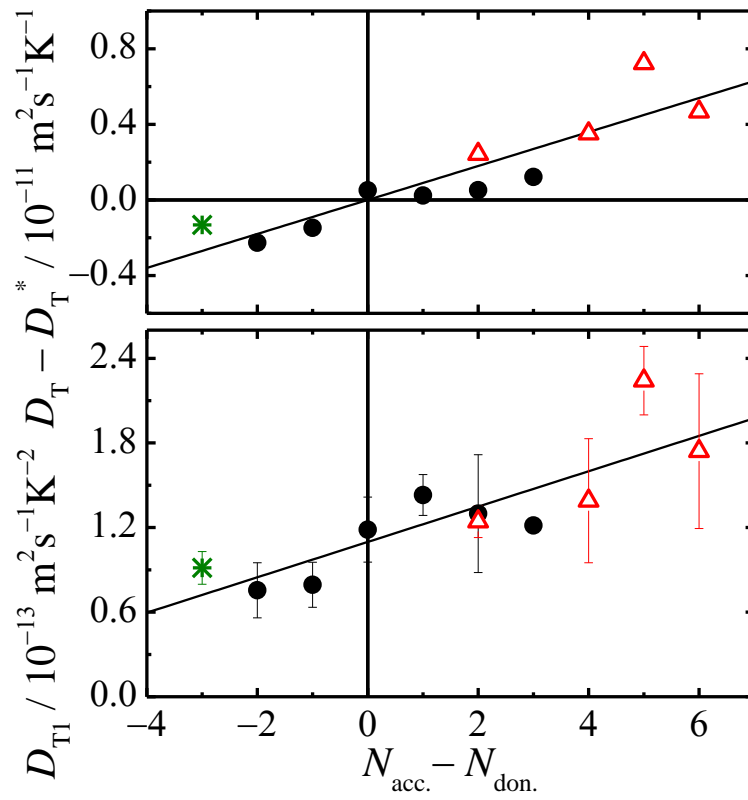


Figure 5.3.12. $D_T - D_T^*$ and D_{T1} defined in equations (5.3.9) and (5.3.2) as a function of $N_{\text{acc.}} - N_{\text{don.}}$ for ethylene glycols (●), crown ether (△), and glycerol (*).

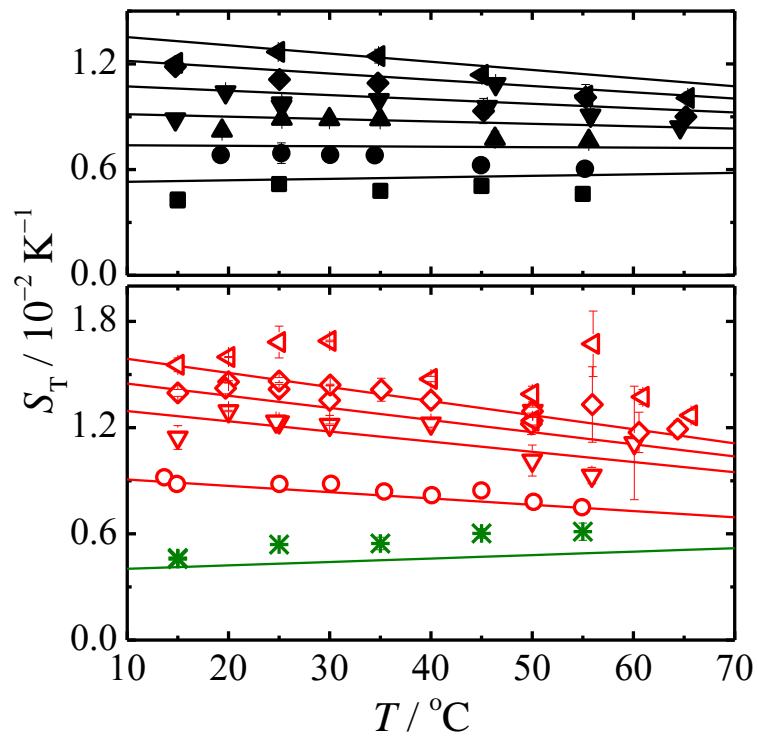


Figure 5.3.13. The Soret coefficient, S_T , as a function of temperature for ethylene glycols (filled symbols), crown ethers (open symbols), and glycerol (*). Lines are drawn by linear regressions.

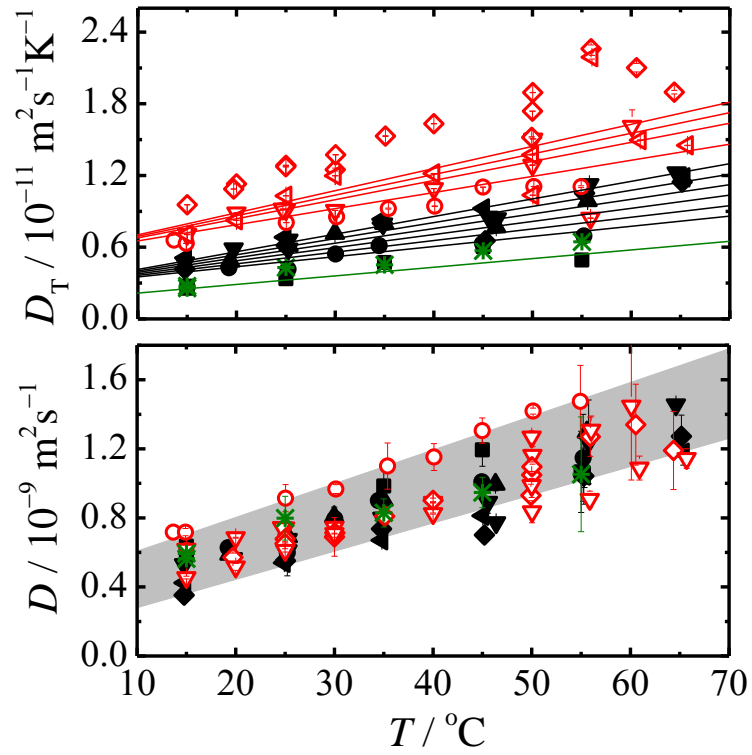


Figure 5.3.14. Thermal diffusion, D_T , and mutual diffusion, D , coefficients as a function of temperature for ethylene glycols (filled symbols), crown ethers (open symbols), and glycerol (*).

5.3.4 濃度依存性

次に図 5.3.15 にエチレングリコール水溶液で得られた 25 °C における TDFRS シグナルの濃度依存性を示す。ここで載せた 6 つの濃度では 10 wt% で最も大きな振幅を示し、70 wt% と 90 wt% が負の振幅を示した。この結果からソレー係数を求め、図 5.3.16 に示した。重量分率で $w \leq 0.02$ までの希薄濃度域ではソレー係数の急激な減少が見られ、 $w \geq 0.02$ の準希薄から濃厚領域ではソレー係数の緩やかな減少の後、符号反転が見られた。点線で表した低濃度域でのフィッティングには、

$$S_T(T) = \frac{\alpha_1}{T} + \alpha_2 \quad (5.3.14)$$

のベースラインを含む反比例の式、実線で表した高濃度域でのフィッティングには、

$$S_T(T) = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 T^2 + \beta_3 T^3 \quad (5.3.15)$$

の 3 次式を用いた。ここで、 α_i と β_i は最小自乗法で得られたフリーパラメータである。その結果、(5.3.15) 式のフィッティングから符号反転を起こす濃度 w^\pm は $w^\pm = 0.65 \pm 0.02$ と得られた。同様の操作を、濃度軸をモル分率 x で行った結果、符号反転濃度は $x^\pm = 0.39 \pm 0.02$ と得られた。(2.1.15) 式で与えられている通り、ソレー係数に 2 成

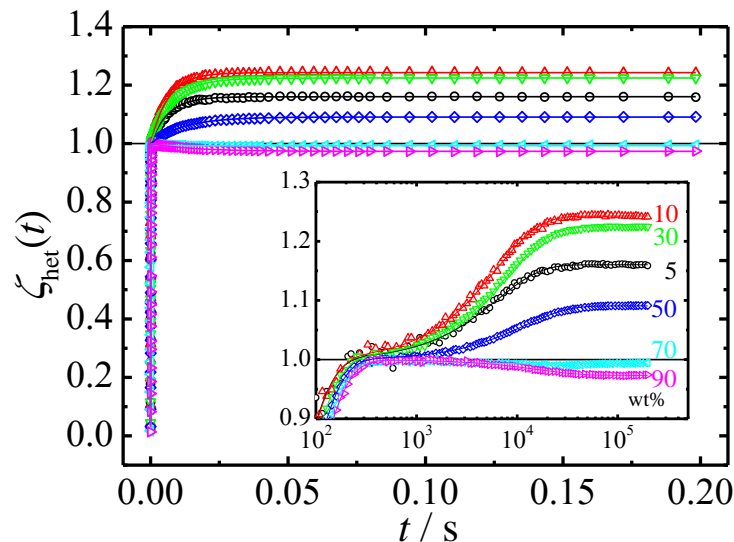


Figure 5.3.15. TDFRS signal for aqueous solutions of EG for various concentration measured at 25 °C.

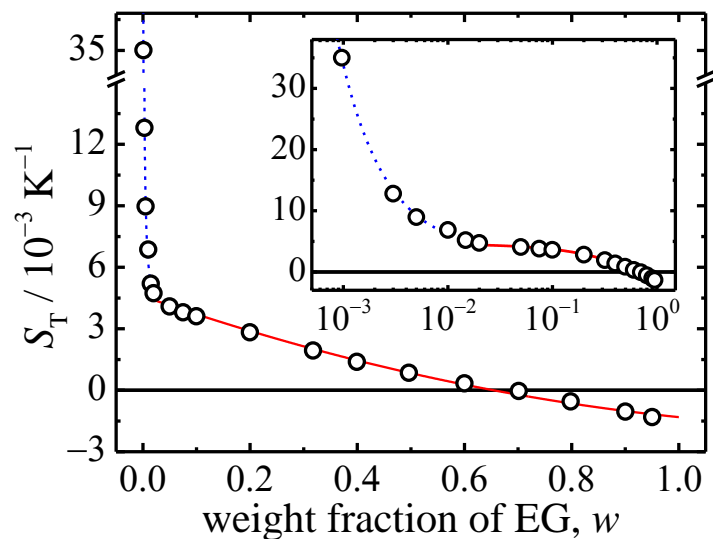


Figure 5.3.16. The Soret coefficient, S_T , as a function of weight fraction of EG for aqueous solution of EG measured at 25 °C.

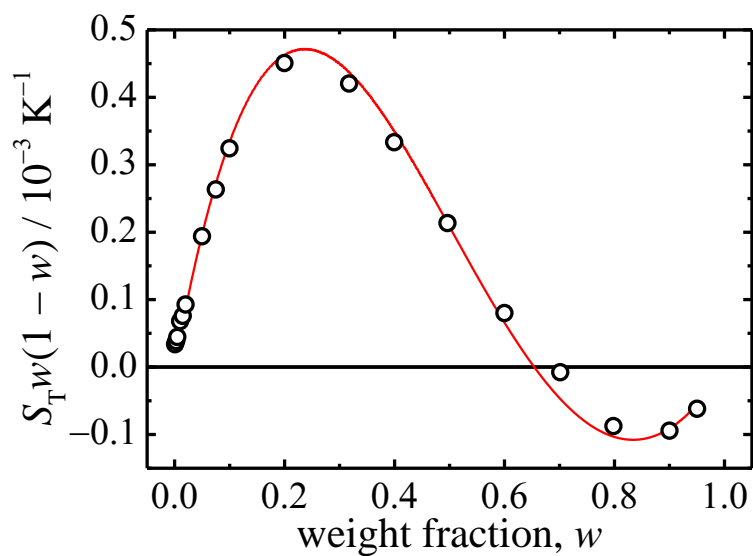


Figure 5.3.17. The developed concentration gradient, $S_T w(1-w)$, as a function of weight fraction of EG for aqueous solution of EG measured at 25 °C.

分の各濃度の積を掛ける事で、単位温度差あたりに形成された濃度差になるので、それを図 5.3.17 にプロットした。その結果、濃度勾配形成効率の最も高い濃度は $w = 0.24 \pm 0.02$ と $w = 0.83 \pm 0.02$ であると求められた。

5.3.5 符号反転濃度と水溶性

これまでも様々な水溶液を用いたソレー係数の濃度依存性の測定から符号反転濃度が決定されてきた[2-4,12]。それらがどのような物理現象によって決定づけられているのか、幾つかのアプローチで研究がなされている。例えば、エタノール水溶液の符号反転濃度は、核磁気共鳴法によって得られた水のプロトンのケミカルシフトのピークと一致する事から、水素結合のネットワークが最も破壊された濃度と一致するという解釈がある[5,6]。他にも、6種類の溶質に対して、溶媒である水の蒸発エンタルピーに対する溶質の蒸発エンタルピーの比率がモル分率での符号反転濃度 x^{\pm} と比例する関係が確認されている[3]。同様の解析をした結果を図 5.3.18 に載せた。エチレングリコール水溶液は蒸発エンタルピーやケミカルシフトで符号反転濃度を記述する事ができない事が確認された。また、図 5.3.19 はエチレングリコールの濃度に対する密度のグラフである。上図の実線は CRC ハンドブックから引用した実験値で、点線は水の密度とエチレングリコールの密度を直線で結んだ結果である。実験から得られる結果は直線で結んだ結果よりも高い値を持ち、混合によるエンタルピーの減少による発熱の影響が確認できる。そこで、下図に実験値と直線の差分をプロットした結果、重量分率 $w = 0.65$ にピークを持った。この結果はソレー係数の符号反転濃度と一致し、混合のエンタルピー変化が符号反転濃度の決定に寄与している事を示唆している。本研究ではエチレングリコールの他に、ジエチレングリコール(2EG)、ポリエチレングリコール(13EG)、メタノール、グリセロールの符号反転濃度を測定濃度 8 点以上でソレー係数の濃度依存性を測定し、3 次式の近似曲線で符号反転濃度を重量分率とモル分率で求めた。それらの結果は混合の自由エンタルピー変化とも一致しなかった。本測定で得られた結果とこれまでに報告されているエタノール水溶液、1-プロパノール水溶液、2-プロパノール水溶液のソレー係数の濃度依存性を一緒にして図 5.3.20 に載せた。ここでは、溶質分子が持つ水酸基数を系統的に変化させる事で溶質の分子量や溶質が持つ水酸基数に対して符号反転濃度が

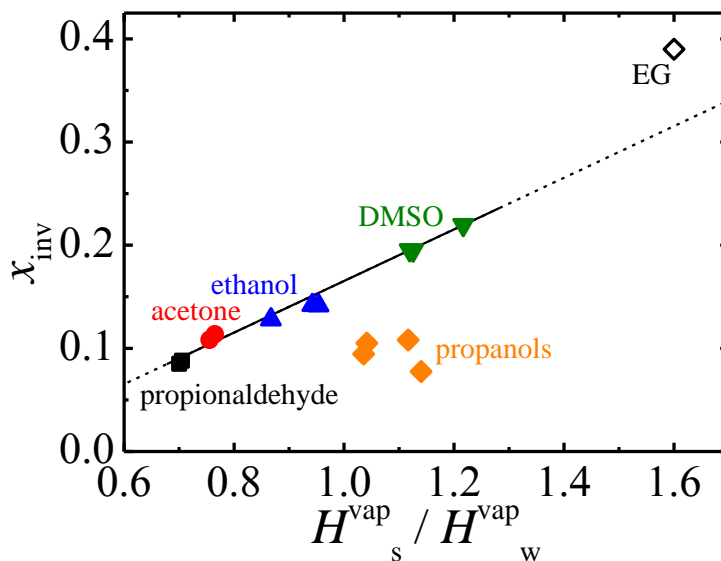


Figure 5.3.18. The molar sign change concentration, x^{\pm} , as a function of $H_s^{\text{vap}} / H_w^{\text{vap}}$ for various aqueous solutions measured at 22.5 – 45.0 °C.

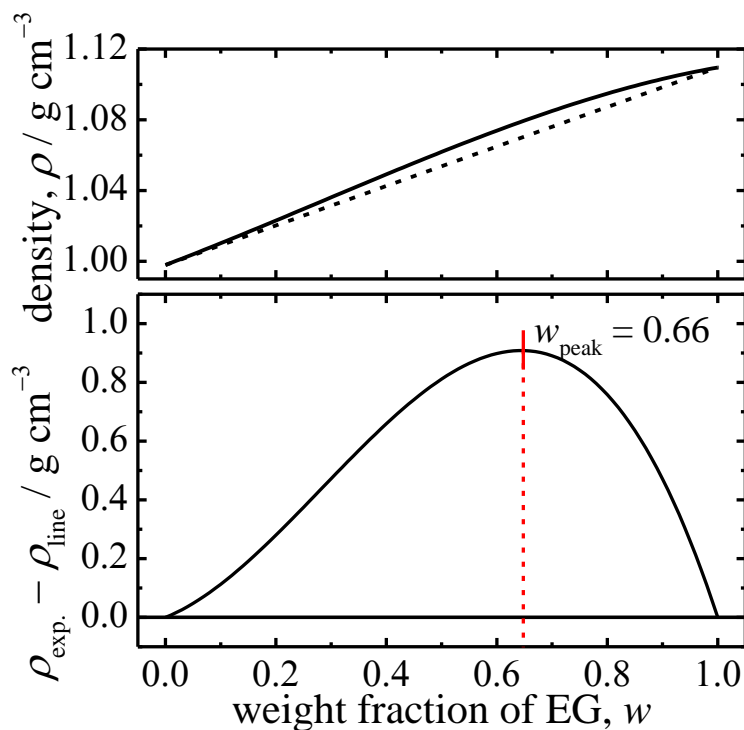


Figure 5.3.19. The density and the density difference as a function of weight fraction of EG for aqueous solution of EG at 25 °C.

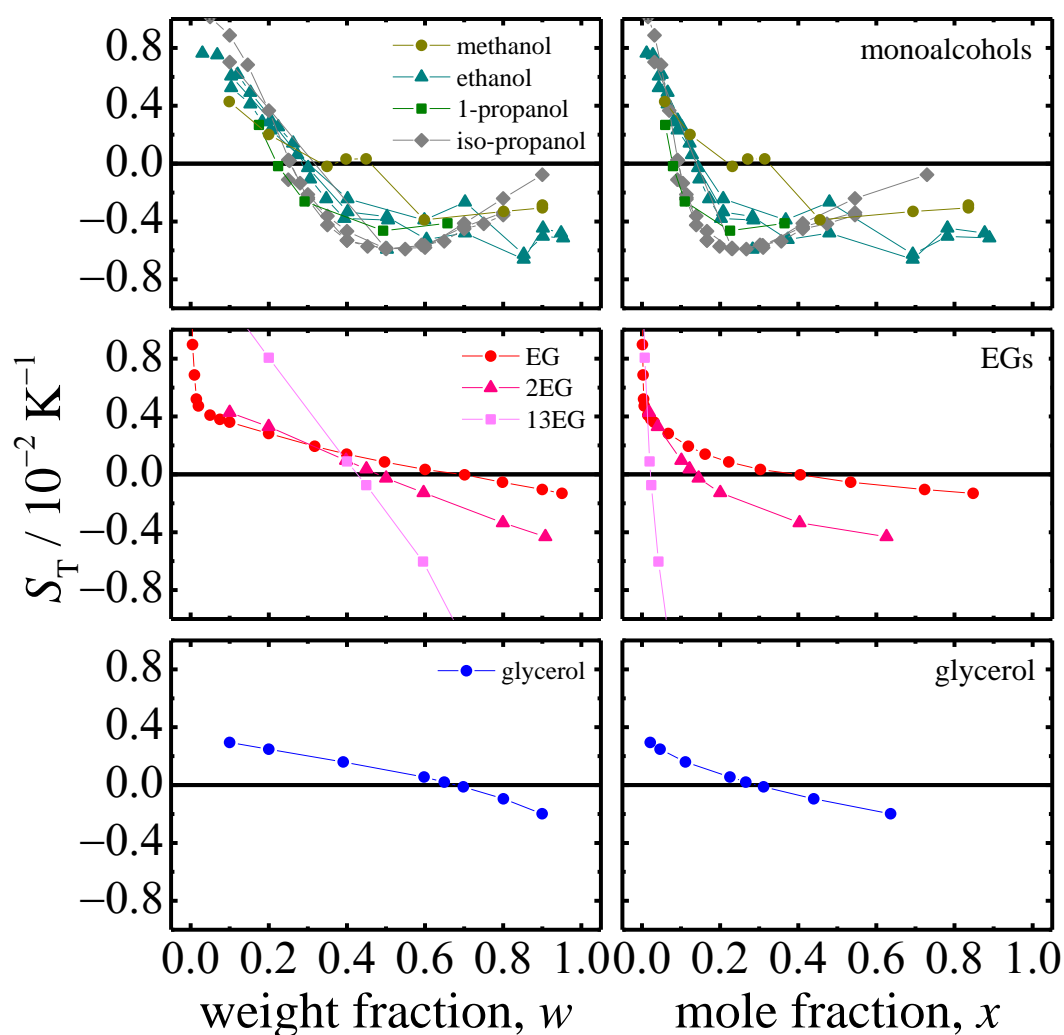


Figure 5.3.20. The Soret coefficient, S_T , as functions of weight fraction, w , and mole fraction, x , of solute for aqueous solutions of monoalcohols, EGs, and glycerol measured at 25 °C.

どのように依存するかを調べた。水酸基を 1 つ持つモノアルコールでは重量分率で $w = 0.2 \sim 0.4$ 、モル分率で $x = 0.1 \sim 0.2$ 付近で符号反転を起こす。水酸基を 2 つ持つエチレングリコール類では重量分率で $w = 0.4 \sim 0.7$ 、モル分率で $x = 0 \sim 0.4$ 付近で符号反転を起こす。そして、水酸基を 3 つ持つグリセロールは重量分率で $w = 0.7$ 、モル分率で $x = 0.3$ 付近で符号反転を起こす。その結果を横軸炭素原子数としてプロットした結果が図 5.3.21 である。符号反転濃度 w^\ddagger と x^\ddagger は炭素原子数に対して、

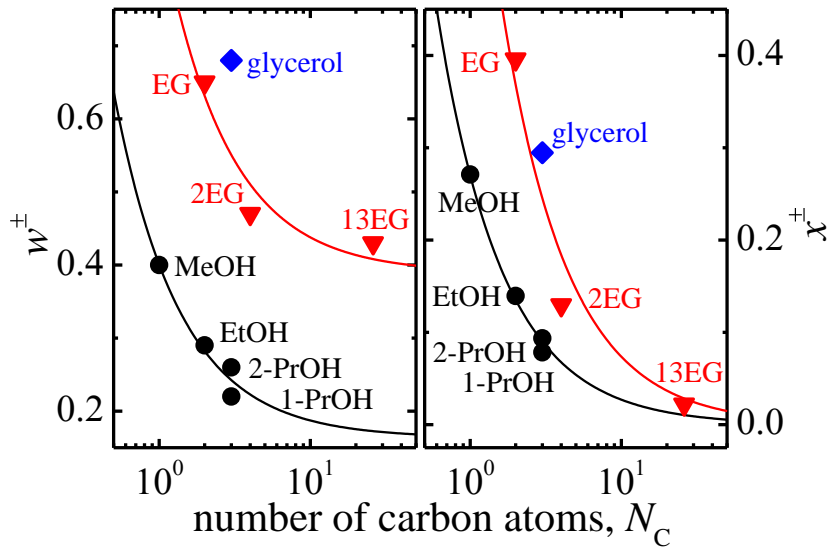


Figure 5.3.21. Sign change concentrations, w^\pm and x^\pm as a function of the number of carbon atoms, N_C for various aqueous solutions.

$$w^\pm = \frac{a_1}{N_C} + a_2 \quad (5.3.16)$$

$$x^\pm = \frac{a_1}{N_C} + b_2 \quad (5.3.17)$$

という反比例型の関数で記述する事ができた。また、重量分率とモル分率の双方において、水酸基数の増加と共に符号反転濃度も増加する傾向が見られた。よって、符号反転濃度 x^\pm を N_{OH}/N_C に対してプロットした結果を図 5.3.22 に示した。その結果、エチレングリコールのみ残差が大きくなったが、それ以外が綺麗に直線で記述される事が分かった。エチレングリコールの符号反転濃度が直線よりも上に来ている。この傾向は蒸発エンタルピーに注目した解析と同じ傾向であるが、寧ろ、メタノールの符号反転濃度が大きなエラーバーを持ち、0.05 程度は高い方向にずれる事も考えられるため、図 5.3.22 の直線はもう少しエチレングリコールに近付くとも考えられる。また、測定した資料の中でもエチレングリコールは最も高濃度域に符号反転を見せており、溶質分子同士の相互作用がソレー係数の符号反転に影響を及ぼす場合は最も顕著に出るとも考えられる。水酸基数密度 N_{OH}/N_C は水溶性と深く関係しており、水酸基数密度が高い程その溶質は親水的になる。そこで、溶解度パラメー

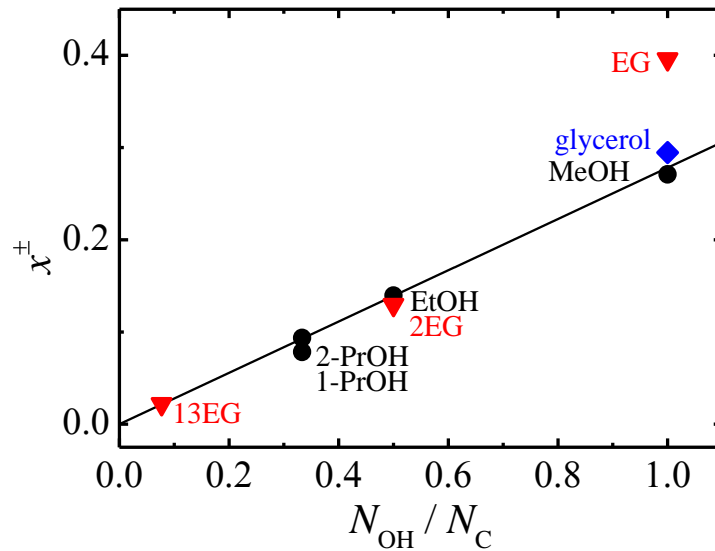


Figure 5.3.22. The molar sign change concentration, x^\pm , as a function of the ratio of the numbers of OH bonds and carbon atoms, N_{OH}/N_C , for various aqueous solutions.

タである分配関数 $\log p$ に対して符号反転濃度 w^\pm をプロットした。その結果が図 5.3.23 である。分配関数とは、お互いに混ざり合わない水とオクタノールの分散液に対して対象の溶質を滴下した後静置して、滴下した溶質が水とオクタノールにどのような比率で溶解したかを対数で表記したもので、値が小さい(負の値を取る)程水に溶解し親水的であり、値が大きい(正の値を取る)程その溶質はオクタノールに溶解し疎水的である。水やオクタノールに溶解した量(mol)は溶かした溶質にあった分析機器で測定するが、ここで用いた値は化学構造式から計算で得られる分配関数を ChemAxon Marvin によって求め利用した[13]。分配関数と符号反転濃度の間には直線関係が成り立ち、図 5.3.22 と併せて、水への溶解性、親水性が水溶液の濃度変化に伴う符号反転を決定づけていると結論づけられた。

ソレー係数の符号反転濃度について評価してきたが、熱物質拡散係数もソレー係数の符号反転と同じ濃度で符号反転を起こすため、これらの議論は熱物質拡散係数に対しても同等に扱う事ができる。図 5.3.24 と図 5.3.25 にソレー係数、相互拡散係数、熱物質拡散係数の濃度依存性を重量分率とモル分率でそれぞれ表した。また、それぞれの値を表 5.3.2 にまとめた。ソレー係数と熱物質拡散係数が濃度依存性の解析

からは区別する事無く同等に扱う。一方で、並進拡散係数はソレー係数や熱物質拡散係数と違い、常に正の値を取る。エチレングリコールの希薄な領域では並進拡散係数の急激な上昇が見られ、希薄溶液において相互拡散係数と濃度の比例関係が成り立つ事が確かめられた。拡散係数自体が単位時間に単位面積を通過する分子の数として与えられるので、その評価とつじつまが合う。

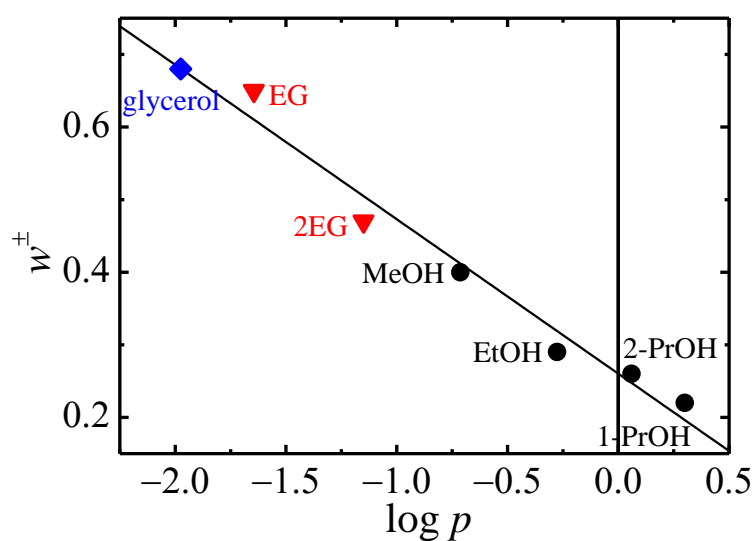


Figure 5.3.23. The sign change concentration, w^{\pm} , as a function of the partition coefficient, $\log p$, for various aqueous solutions.

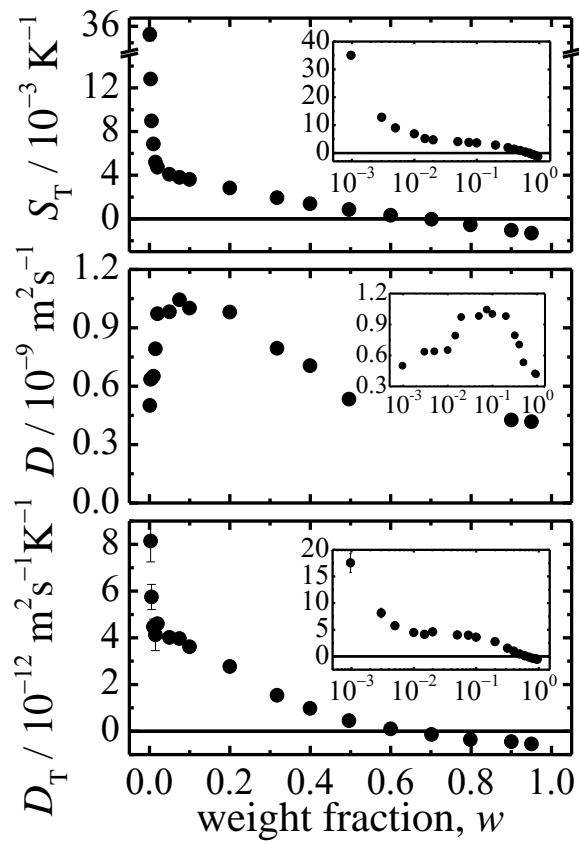


Figure 5.3.24. Soret, S_T , mutual diffusion, D , and thermal diffusion, D_T , coefficients as a function of weight fraction of ethylene glycol.

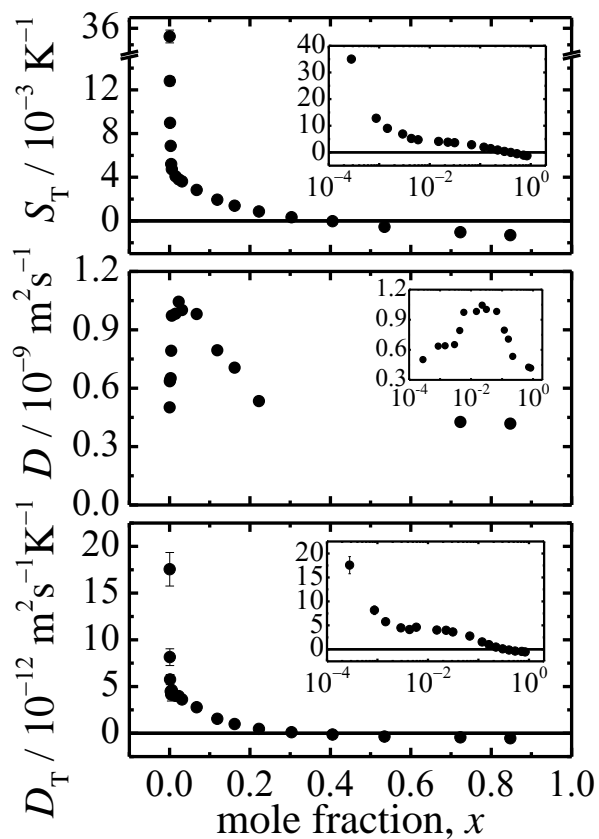


Figure 5.3.25. Soret, S_T , mutual diffusion, D , and thermal diffusion, D_T , coefficients as a function of mole fraction of ethylene glycol.

Table 5.3.2. Soret, S_T , mutual diffusion, D , thermal diffusion, D_T , coefficients, and their standard deviations as functions of concentration for aqueous solution of ethylene glycol.

Concentration		S_T	S_T st.dev.	D	D st.dev.	D_T	D_T st.dev.
w	x	10^{-3} K^{-1}		$10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$		$10^{12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$	
0.00097	0.00028	35.0	0.8	0.50	0.05	18	2
0.0030	0.00087	12.8	0.4	0.64	0.06	8.1	0.9
0.0050	0.0015	9.0	0.3	0.64	0.05	5.7	0.5
0.0100	0.0029	6.9	0.2	0.65	0.04	4.5	0.3
0.0148	0.0043	5.2	0.2	0.7	0.1	4.1	0.7
0.0200	0.0059	4.73	0.08	0.97	0.04	4.6	0.2
0.0499	0.0150	4.09	0.06	0.98	0.02	4.0	0.1
0.0749	0.0230	3.80	0.03	1.04	0.02	3.97	0.09
0.0998	0.0312	3.61	0.01	1.00	0.01	3.62	0.04
0.2000	0.0676	2.82	0.03	0.98	0.02	2.77	0.02
0.3175	0.1190	1.940	0.006	0.794	0.008	1.54	0.02
0.3993	0.1618	1.39	0.04	0.71	0.04	0.98	0.09
0.4964	0.2225	0.854	0.004	0.533	0.003	0.455	0.004
0.6000	0.3034	0.33	0.02	0.30	0.03	0.10	0.02
0.7015	0.4055	-0.04	0.06	1.8	1.5	-0.1	0.2
0.7982	0.5346	-0.54	0.03	0.66	0.03	-0.36	0.03
0.9001	0.7235	-1.05	0.04	0.43	0.04	-0.44	0.03
0.9504	0.8476	-1.31	0.04	0.42	0.05	-0.55	0.05

5.3.6 等モル比溶液での比較

希薄溶液や超濃厚溶液を用いると、均一溶媒中を拡散する単一分子の輸送現象を捉える事ができ、熱物質拡散に関する多くの実験は希薄溶液で行われている。その

場合の拡散係数は自己拡散係数と扱う事ができる。一方で、ルードヴィッヒ・ソレー効果は濃度勾配形成現象であるため、溶質と溶媒を平等に捉える必要もある。それが可能なのが丁度中間濃度であるが、特にモル分率での中間である等モル比溶液において分子の数を揃えた解釈が進められている[14]。Hartmann らの研究では、10 種類の有機溶媒を用いた等モル比溶液でソレー係数を測定する事で溶質が輸送する熱量を求めている。本研究でも、濃度依存性から等モル比におけるソレー係数を見積もりリストアップした。その結果が表 5.3.3 である。エチレングリコール及び 1 価、3 価のアルコール水溶液は全てモル分率で 0.5 未満にソレー係数の符号反転濃度を持つため、等モル比においては負のソレー係数を持つ。即ち、溶質分子が温度勾配の高温側へ拡散し、水が温度勾配の低温側へ拡散している事を意味している。この結果は、水分子は等モル比において疎熱的(thermophobic)であるという事を意味する。Hartmann らの結果からは更に系統的な測定から親熱性(thermophilic)と疎熱性を決定している。測定されている有機溶媒の殆どが負の輸送熱を持ち、親熱的な性質を示すのに対して、水は逆の性質を持っている。同じ溶質と溶媒の組合せがあるわけではないので、本研究と Hartmann らの成果を直接的には比較する事はできないが、唯一アセトンだけは有機溶媒に対しても水に対してもソレー係数が測定されており、その結果から比較すると、水も他のアルコールに比べて疎熱的という解釈になり、水の輸送熱も 0 kJ/mol か僅かに負の値となり、親熱的な性質を持つ可能性が示唆される。即ち、水に溶解した溶質成分は溶媒として用いる水と相対的に親熱的となり、負のソレー係数を持ちうる可能性が高い。実際、後述の糖を用いたソレー係数の温度依存性の議論では溶質分子が負のソレー係数を持つ特異的な現象が数多く報告されている。

Table 5.3.3. Sign change concentrations, w^\pm and x^\pm , and the Soret coefficient, S_T , at equimolar aqueous solutions.

Solute	sign change concentration		S_T for equimolar solution
	w^\pm	x^\pm	
Methanol	0.40	0.27	-0.38
Ethanol	0.29	0.14	-0.4
1-Propanol	0.22	0.08	
2-Propanol	0.26	0.09	-0.35
Ethylene glycol	0.65	0.39	-0.03
Diethylene glycol	0.47	0.13	-0.38
Polyethylene glycol		0.02	
Glycerol	0.68	0.29	-0.13

参考文献

- 5.1 J. Chan, J. Popov, S. Kolisnek-Kehl, and D. Leaist, *J. Sol. Chem.*, **32**, 197 (2003).
- 5.2 P. Kolodner, H. Williams, and C. Moe, *J. Chem. Phys.*, **88**, 6512 (1988).
- 5.3 P. Polyakov and S. Wiegand, *J. Chem. Phys.*, **128**, 034505 (2008).
- 5.4 A. Mialdun, V. Yasnou, V. Shevtsova, A. Königer, W. Köhler, D. de Mezquia, and M. Bou-Ali, *J. Chem. Phys.*, **136**, 244512 (2012).
- 5.5 R. Kita, S. Wiegand, and J. Luettmer-Strathmann, *J. Chem. Phys.*, **121**, 3874 (2004).
- 5.6 A. Coccia, P. L. Indovina, F. Podo, and V. Viti, *Chemical Physics*, **7**, 30 (1975).
- 5.7 Y. Kishikawa, S. Wiegand, and R. Kita, *Biomacromolecules*, **11**, 740 (2010).
- 5.8 P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, 51-61 (1942).
- 5.9 M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1712-1719 (1942).
- 5.10 D. Stadelmaier and W. Köhler, *Macromolecules*, **41**, 6205–6209 (2008).
- 5.11 D. Stadelmaier and W. Köhler, *Macromolecules*, **42**, 9147–9152 (2009).
- 5.12 H. Ning and S. Wiegand, *J. Chem. Phys.*, **125**, 221102 (2006).
- 5.13 G. Klopman, J. Li, S. Wang, and M. Dimayuga, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **34**, 752 (1994).
- 5.14 S. Hartmann, G. Wittko, W. Köhler, K. I. Morozov, K. Albers, and G. Sadowski, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 065901 (2012).

第6章 多糖類水溶液

第1節 背景

これまでに、様々な生体高分子や合成高分子のソレー係数が求められており、それらはソレー係数の符号反転を伴う温度依存性を見せている[1,2]。しかし、これらの結果の殆どがバッファーや塩の添加が不可欠であり、溶質と溶媒だけの2成分系で測定がされている系は糖水溶液のみである。3成分以上の系では相互拡散の組合せは行列で表記されるような複雑さを持ち、形成される濃度勾配も複雑になってしまうため、分子論的メカニズム解明の為の基礎研究には適していない。一方で、糖水溶液は単糖から多糖まで系統的に測定が可能で、水と糖の2成分系でも糖の高次構造が安定している。これまでも、糖水溶液のソレー係数は我々の研究室から報告しており、温度依存性と分子量依存性がそれぞれ経験的な式によって記述される事が確かめられている[3]。しかし、ソレー係数が温度に依存して変化する事から、ソレー係数の値は物質固有の物理量ではなく、かつ温度依存性と分子量依存性を同時に評価した報告はない[3-5]。そこで、本研究では糖水溶液の温度依存性の経験的フィッティング式に解釈を与え、温度依存性と濃度依存性を区別する事なく同時に評価する手法を考案する。測定に用いた糖は、グルコース、マルトトリオース、マルトヘキサオース、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリン、プルラン、デキストランで、それらの化学構造を図6.1.1に示す。マルトトリオース、マルトヘキサオース、シクロデキストリン、デキストランはグルコースを繰り返すユニットとしており、プルランはマルトトリオースを繰り返すユニットとしている。分子量等のサンプル情報を表6.1.1にまとめた。

第2節 実験方法

溶質として用いた糖は、単糖としてグルコース(Wako Chemical)、直鎖状オリゴ糖としてマルトトリオース(Wako Chemical)とマルトヘキサオース(Wako Chemical)、環

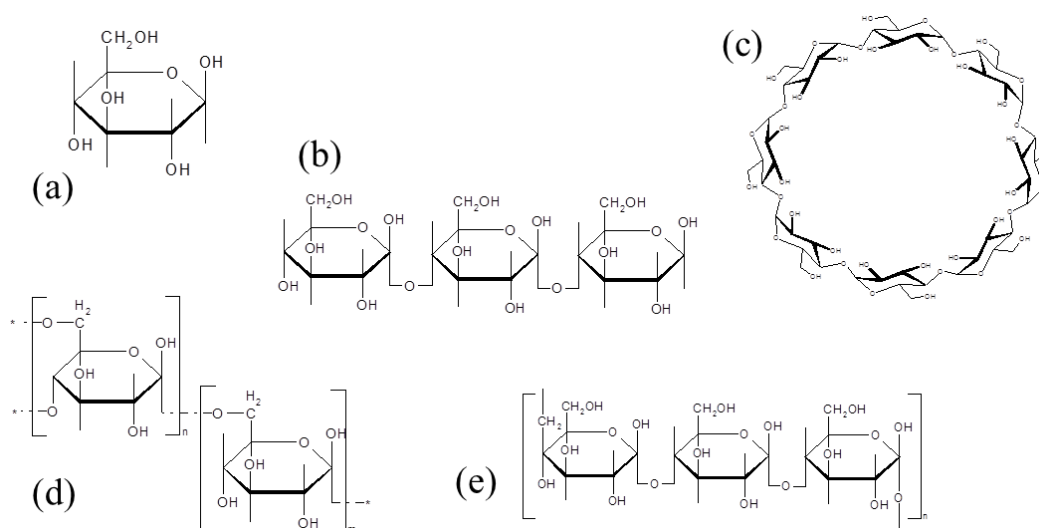


Figure 6.1.1. The chemical structure of investigated samples. (a) glucose, (b) maltotriose, (c) γ -cyclodextrin, (d) dextran, and (e) pullulan.

Table 6.1.1. Molecular weights (M , M_w), Number of glucose unit (N_{glu}), link, and structure.

Sample	M , M_w g/mol	N_{glu}	Link	Structure
Glucose	180	1		
Maltotriose	504	3	$\alpha(1-4)$	
Maltohexaose	991	6	$\alpha(1-4)$	
α -cyclodextrin	973	6	$\alpha(1-4)$	cyclic
β -cyclodextrin	1135	7	$\alpha(1-4)$	cyclic
γ -cyclodextrin	1297	8	$\alpha(1-4)$	cyclic
Methyl β -cyclodextrin	1303	7	$\alpha(1-4)$	cyclic
Dextran 6k	6000	37	$\alpha(1-6)$	branch at $\alpha(1-3)$ and $\alpha(1-4)$
Dextran 40k	40000	240	$\alpha(1-6)$	branch at $\alpha(1-3)$ and $\alpha(1-4)$
Dextran 87k	87000	530	$\alpha(1-6)$	branch at $\alpha(1-3)$ and $\alpha(1-4)$
Pullulan 4k	4000	24	$\alpha(1-6)$ of maltotriose	
Pullulan 440k	440000	2700	$\alpha(1-6)$ of maltotriose	
Pullulan 800k	800000	4900	$\alpha(1-6)$ of maltotriose	

状オリゴ糖として α -シクロデキストリン(TCI)、 β -シクロデキストリン(TCI)、 γ -シクロデキストリン(Wako Chemical)、多糖としてプルランとデキストラン(Wako Chemical)である。測定に用いた糖の化学構造を図 6.1.1 に、基礎物性は表 6.1.1 にまとめた。溶媒には全て蒸留と脱イオン処理を施した超純水を用い、測定濃度は、全ての単糖とオリゴ糖で 10 g/L、多糖のプルランとデキストランで 5 g/L に調製した。全てのオリゴ糖と多糖は構成単位をグルコースとしており、プルランだけはマルトトリオースを構成ユニットとしている。グルコース、マルトトリオース、マルトヘキサオース及びプルランとデキストランの分子量の一部は 2012 年に我々のグループが報告した論文のデータを用いている[3]。

第3節 結果と考察

6.3.1 温度依存性

図 6.3.1 はソレー係数と熱物質拡散係数の温度依存性で、プロットの違いが溶質として用いた糖の分子量の違いに対応する。全ての糖のソレー係数と熱物質拡散係数は温度の上昇と共に負から正に符号反転を起こしながら増加する傾向が確認された。またソレー係数の温度依存性の強さは分子量の増加と共に増加していく事がわかる。曲線は Iacopini ら[4]と我々[3]によって提唱された経験的フィッティング式であり、

$$S_T(T) = S_T^\infty \left[1 - \exp\left(\frac{T_{\text{inv}} - T}{T_0}\right) \right] \quad (6.3.1)$$

$$D_T(T) = D_{T0} \left[1 - \exp\left(\frac{T_{\text{inv}} - T}{T_1}\right) \right] \quad (6.3.2)$$

で引かれている。 S_T^∞ と D_{T0} はそれぞれ、高温・低温極限における S_T と D_T の収束値、 T_{inv} は温度変化に伴う符号反転を起こす温度、 T_0 と T_1 はそれぞれ S_T と D_T の温度依存性の強さを特徴づけるパラメータである。(6.3.1)式と(6.3.2)式は式変形で、

$$\tilde{S}_T = \frac{S_T^\infty - S_T(T)}{S_T^\infty} = \exp\left(\frac{T_{\text{inv}}}{T_0} \frac{T_{\text{inv}} - T}{T_{\text{inv}}}\right) = \exp(A\tilde{T}) \quad (6.3.3)$$

$$\tilde{D}_T = \frac{D_{T0} - D_T(T)}{D_{T0}} = \exp\left(\frac{T_{\text{inv}}}{T_1} \frac{T_{\text{inv}} - T}{T_{\text{inv}}}\right) = \exp(B\tilde{T}) \quad (6.3.4)$$

となる。ここで A と B はそれぞれ $A \equiv T_{\text{inv}} / T_0$ 、 $B \equiv T_{\text{inv}} / T_1$ で定義し、 \tilde{T} は $\tilde{T} \equiv (T_{\text{inv}} - T) / T_{\text{inv}}$ である。 \tilde{S}_T 、 \tilde{D}_T 、 \tilde{T} は S_T 、 D_T 、 T を S_T° 、 D_{T0} 、 T_{inv} でそれぞれ規格化した結果である。ここで定義された \tilde{S}_T と \tilde{T} の関係及び \tilde{D}_T と \tilde{T} の関係をそれぞれ図 6.3.2 と図 6.3.3 に表した。その結果は全て直線となり、(6.3.1)式及び(6.3.2)式の経験式で引いた直線がプロットで示した実験結果とよくあっている事を現している。また直線の式は(6.3.1)式及び(6.3.2)式を用いたカーブフィットによって得られた値を用いて(6.3.3)式及び(6.3.4)式によって引いている。直線の傾きは図 6.3.2 では A 、図 6.3.3 では B の値を意味している。 A の値は多糖で最も小さな値を取り、単糖で最も大きな値を示した。 A の値は T_{inv} / T_0 で定義され、 T_0 は温度依存性の弱さの意味合いを持つパラメータであるため、最も温度依存性が弱いグルコースで A が大きな値を取った。 B でも多糖が小さな値を取り、単糖水溶液の結果や尿素の添加によって温度依存性を弱くした糖で大きな値を示した[2]。

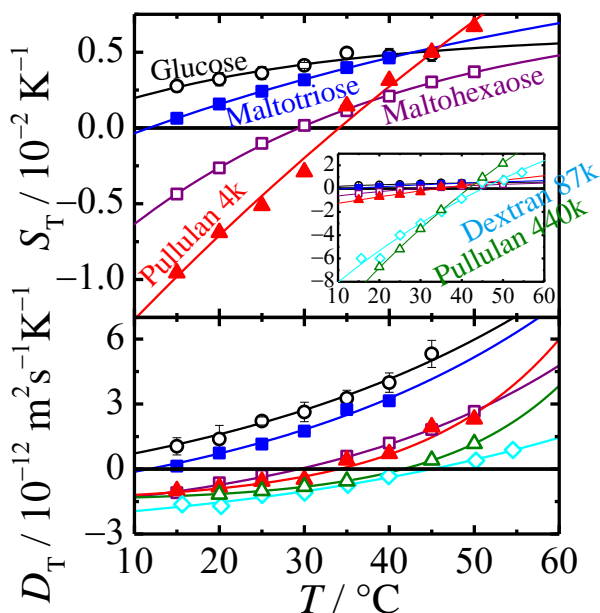


Figure 6.3.1. Soret, S_T and thermal diffusion, D_T , coefficients as a function of temperature for aqueous solutions of saccharides.

6.3.2 分子量依存性

次に図 6.3.4 及び図 6.3.5 は糖水溶液によって得られたソレー係数及び熱物質拡散係数の分子量依存性であり、シンボルの違いが温度の違いに対応している。ソレー係数は低分子量で 0 に近い値を取るのに対して、分子量の増加と共にソレー係数の温度依存性が顕著になり、絶対値が大きくなった。図 6.3.4 の曲線は

$$S_T(M) = \alpha_1 M^\nu + \beta_1 \tag{6.3.5}$$

で引かれているが、 β_1 の値は 0.01 以下であり、よりシンプルな関数として分子量に対するべき乗でも記述する事はできる。分子量にかかるべき乗の指数は Flory-Huggins[6,7]によって提唱されているポリマーの拡散係数の分子量依存性の指数 ($\nu = 0.5 \sim 0.6$) よりも小さい $\nu = 0.3 \sim 0.4$ の範囲で得られている。熱物質拡散係数の分子量依存性は Stadelmaier ら[5]によって、低分子量域でのみ見られ高分子量域では分子量依存性が無く一定値を取る事がポリスチレンを用いた実験で報告されている。そのフィッティング式は、

$$D_T(M) = D_T^\infty - \frac{a_1}{M} \tag{6.3.6}$$

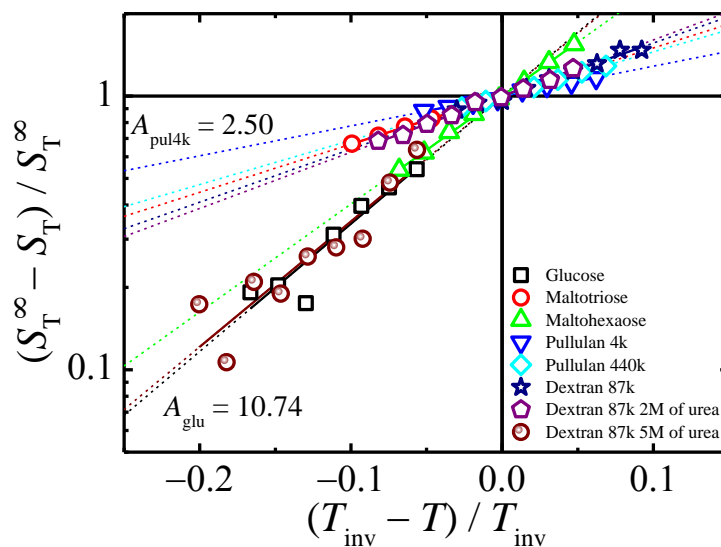


Figure 6.3.2. The normalized Soret coefficient as a function of the normalized temperature for aqueous solutions of saccharides.

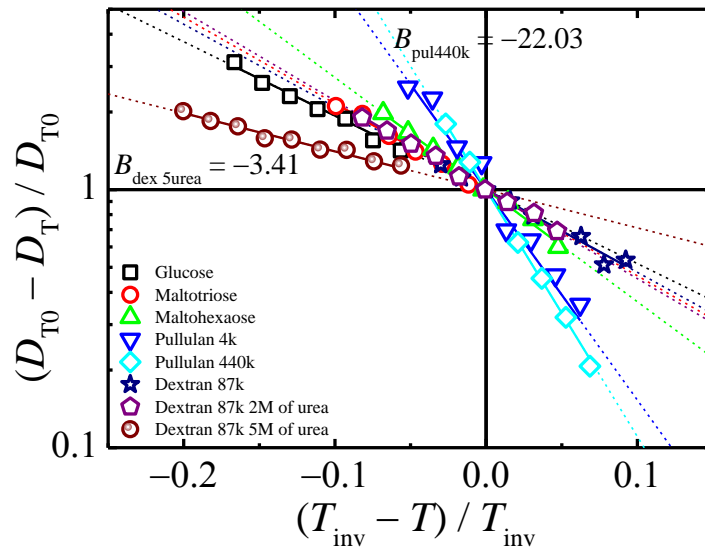


Figure 6.3.3. The normalized thermal diffusion as a function of the normalized temperature for aqueous solutions of saccharides.

であり、図 6.3.5 の曲線もこの関数で描かれている。高温でのデータのばらつきが大きいため、全ての温度で、 a_1 の値は同じであると仮定した上で D_T° だけをフリーパラメータとしてカーブフィットを行った。ソレー係数、拡散係数、熱物質拡散係数の分子量依存性を Flory-Huggins によって提唱されているべき乗則と比較する[6,7]。相互拡散係数は分子量のべき乗に比例し、実験的にも Flory-Huggins の理論からもべき乗の指数は 0.5 から 0.6 であると言える。そして、熱物質拡散係数は低分子領域では分子量に依存して変化するが、クーンセグメント以上の高分子領域では一定値を取り、この結果は本研究と Stadelmaier らの報告で一致している。(2.1.13)式で定義したソレー係数、相互拡散係数、熱物質拡散係数の関係を用いると、高分子領域でのソレー係数の分子量依存性は、

$$S_T(M) = \frac{D_T(M)}{D(M)} = \frac{1}{M^{-\nu}} = M^\nu \quad (6.3.7)$$

から、分子量の 0.5 から 0.6 乗に比例するという結論に至る。しかし、実験的にはそのべき乗指数は 0.3 から 0.4 で得られている。高分子領域におけるソレー係数のばらつきは大きく、一概にずれているとも言えない。相互拡散係数でも分子量に依存しない高分子領域でのデータ点は 2 点しかなく、0.3 から 0.6 の違いを評価するのに十

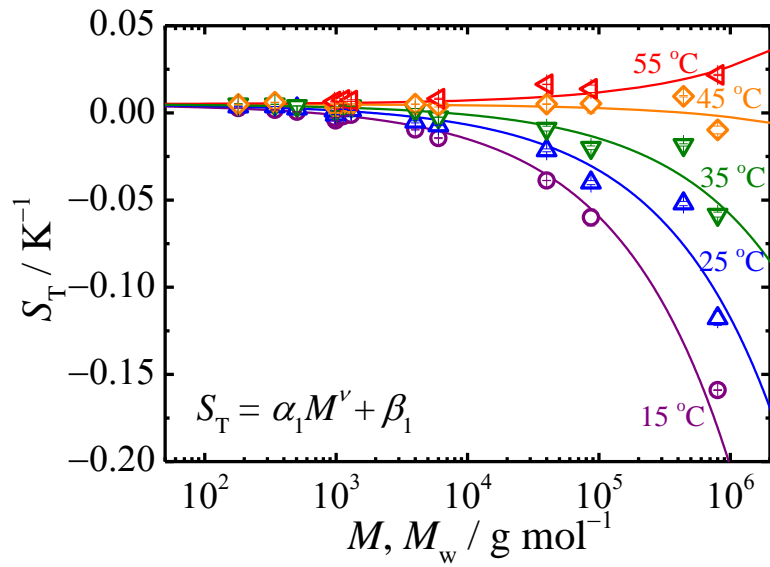


Figure 6.3.4. The temperature dependence of the Soret coefficient, S_T , as a function of molecular weight.

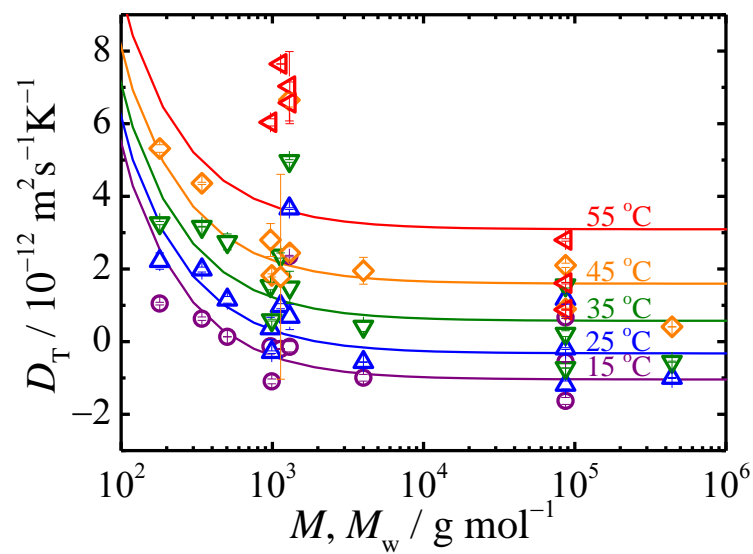


Figure 6.3.5. The temperature dependence of the thermal diffusion coefficient, D_T , as a function of molecular weight.

分ではない。最小自乗法で得られる収束値は安定して 0.3 から 0.4 であるが、0.5 に固定してもソレー係数の分子量依存性はよく記述される。

6.3.3 ソレー係数と熱物質拡散係数の温度微分

このように、温度依存性と分子量依存性は別々にこれまでの研究[5-7]と類似した解析が適応されている。温度依存性と分子量依存性を同時に評価するにあたり、まず 25 °C においてソレー係数と熱物質拡散係数の温度依存性を温度で微分した結果をソレー係数と熱物質拡散係数に対してプロットした結果を図 6.3.6 及び図 6.3.7 に載せた。ここでは、比較の為に第 5 章で挙げたエチレングリコール類とクラウンエーテル類の結果も載せている。□が糖類の 25 °C におけるデータ、●がエチレングリコール類、△がクラウンエーテル類、*がグリセロールである。また、+は糖の 25 °C 以外での結果である。エチレングリコール類、クラウンエーテル類、グリセロールは温度に対して直線的な依存性を持ち、微分値は測定した全温度範囲で一定値を取るため、全ての温度に dS_T/dT をプロットした。糖のソレー係数の温度依存性は全て正の傾きを持っているため、 dS_T/dT は全て正の値を取る。一方で、クラウンエーテル類は全て負の傾きを持っているため、 dS_T/dT の値は全て負である。糖類では分子量の低下に伴って、25 °C における dS_T/dT は減少傾向にあり、 S_T の値は増加する。図 6.3.6 の点線は糖類のプロットを直線で結んだ結果になっており、 $dS_T/dT = 0$ の外挿値は、同様にして求められたエチレングリコール類及びクラウンエーテル類のプロットを直線で結んだ線と $S_T = 0.7 \text{ K}^{-1}$ 付近で交わった。この結果は温度依存性の符号すら異なっていた糖類を含むこれまでの水溶液におけるソレー係数の温度依存性の結果と、負の温度依存性を見せたエチレングリコール類が $S_T = 0.7 \text{ K}^{-1}$ を境に 2 つの傾向に分離した事を意味しており、全ての水溶液のソレー係数が 25 °C におけるソレー係数の温度微分によって関連づけられた。次に熱物質拡散係数については□で表された糖と●、△、*で表されたエチレングリコール類、クラウンエーテル類、グリセロールが 1 本のマスターカーブで記述される事を現している。しかし、エラーバーが大きく、如何様にでも解釈できてしまうため、この結果からは結論には至っていない。少なくともソレー係数と熱物質拡散係数の温度依存性の微分がサンプルの違いの影響を受けない、より一般的な意味を持ちうる可能性が示唆された。

更に(6.3.1)式と(6.3.2)式で挙げられているソレー係数及び熱物質拡散係数の温度依存性は微分によって更にシンプルな形へと書き換えられ、

$$\frac{dS_T(T)}{dT} = \frac{S_T^\infty}{T_0} \exp\left(\frac{T_{inv} - T}{T_0}\right) = \frac{S_T^\infty - S_T(T)}{T_0} \quad (6.3.8)$$

$$\frac{dD_T(T)}{dT} = \frac{D_{T0}}{T_1} \exp\left(\frac{T_{inv} - T}{T_1}\right) = \frac{D_{T0} - D_T(T)}{T_1} \quad (6.3.9)$$

が得られる。更に、 $S_T / \text{K}^{-1} = D_T / \text{m}^2\text{s}^{-1}\text{K}^{-1} = 0$ の符号反転温度におけるそれぞれの温度依存性の傾きは、

$$\frac{dS_T(T)}{dT} = \frac{S_T^\infty}{T_0} \equiv S_T^* \quad (6.3.10)$$

$$\frac{dD_T(T)}{dT} = \frac{D_{T0}}{T_1} \equiv D_T^* \quad (6.3.11)$$

と表記する事ができる。各試料で得られた S_T^* 、 D_T^* の値を糖の分子量と共に表 6.3.1 にまとめた。図 6.3.8 と図 6.3.9 は、糖類では符号反転温度におけるソレー係数および熱物質拡散係数の温度依存性の傾き、エチレングリコール類・クラウンエーテル類・グリセロールでは単純に温度微分を、それぞれ縦軸に取って、横軸には分子量を取った。単糖、オリゴ糖、多糖はソレー係数の分子量依存性と同様に指数関数的に増加する傾向が得られ、そのフィッティング式には、

$$S_T^* = \frac{S_T^\infty}{T_0} = \alpha_2 M^\nu \quad (6.3.12)$$

が用いられている。分子量のべき乗の指数にはソレー係数の分子量依存性と同じ、 ν が用いられ、その値は Flory-Huggins の理論から得られる相互拡散係数の分子量依存性及び Stadelmaier らによって得られた熱物質拡散係数の分子量依存性によって求められる $\nu = 0.5 \sim 0.6$ よりも小さい 0.4 付近で得られ、この結果もソレー係数の分子量依存性の記述の式と一致する。熱物質拡散係数においても同様に符号反転温度における温度依存性の傾きを縦軸に取って、横軸には分子量を取った。その結果、高分子領域では一定値を取り、低分子領域では小さな値を示した。この結果は熱物質拡散係数の分子量依存性(6.3.6)式と同じ、

$$D_T^* = \frac{D_{T0}}{T_1} = D_T^{*\infty} - \frac{a_2}{M} \quad (6.3.13)$$

を用いて記述する事ができた。 S_T^* と D_T^* はソレー係数や熱物質拡散係数とは異なり、温度依存性の寄与を考慮した物質固有のパラメータであり、それによって分子量依

存性が記述された事から、ソレー係数と熱物質拡散係数の温度に対する微分の結果が温度依存性と分子量依存性を同時に評価しうるパラメータとして有用である事が示唆された。

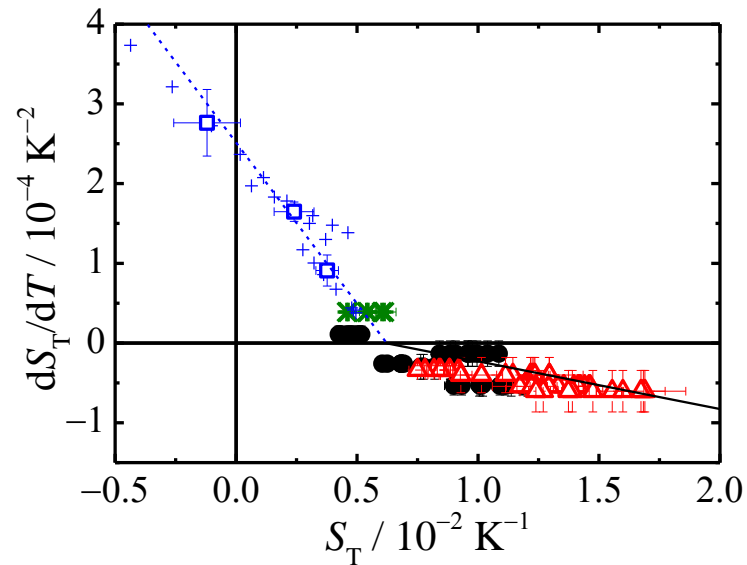


Figure 6.3.6. The temperature difference of S_T as a function of S_T for aqueous solutions of saccharides (\square and $+$), EGs (\triangle), and crown ethers (\bullet), and glycerol ($*$).

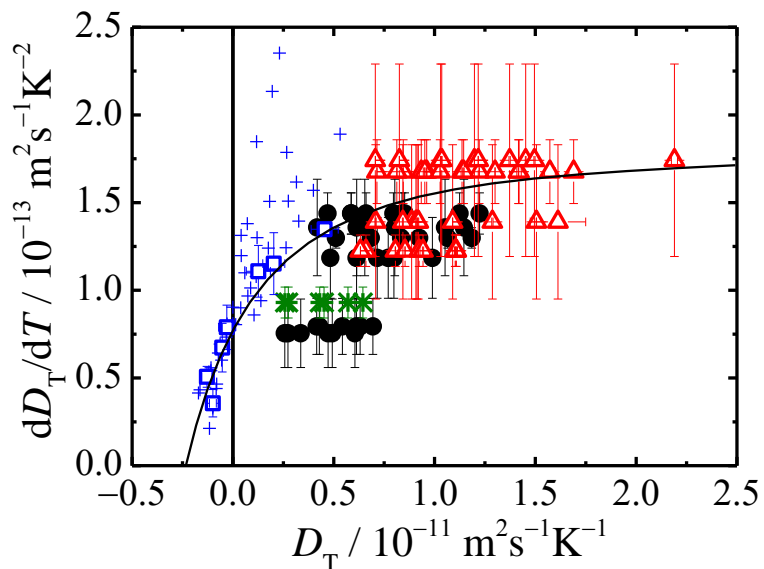


Figure 6.3.7. The temperature difference of D_T as a function of D_T for aqueous solutions of saccharides (\square and $+$), EGs (\triangle), and crown ethers (\bullet), and glycerol ($*$).

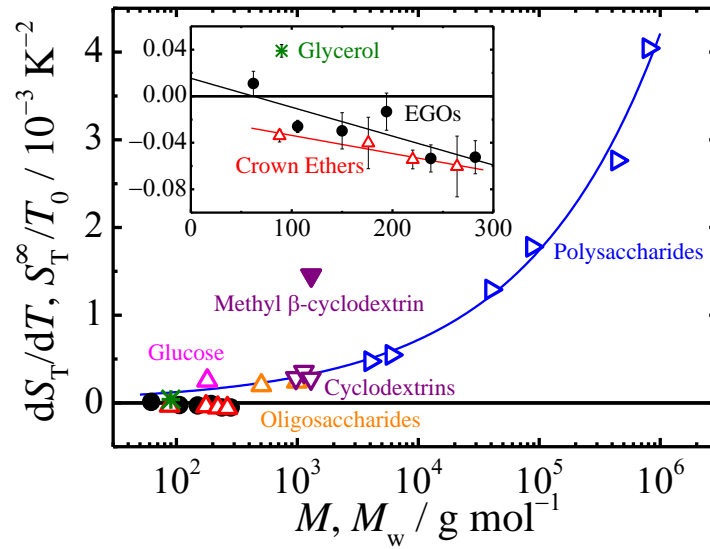


Figure 6.3.8. The temperature difference of S_T as a function of molecular weight for aqueous solutions of saccharides (S_T^∞/T_0), EG (dS_T/dT), crown ethers (dS_T/dT), and glycerol (dS_T/dT).

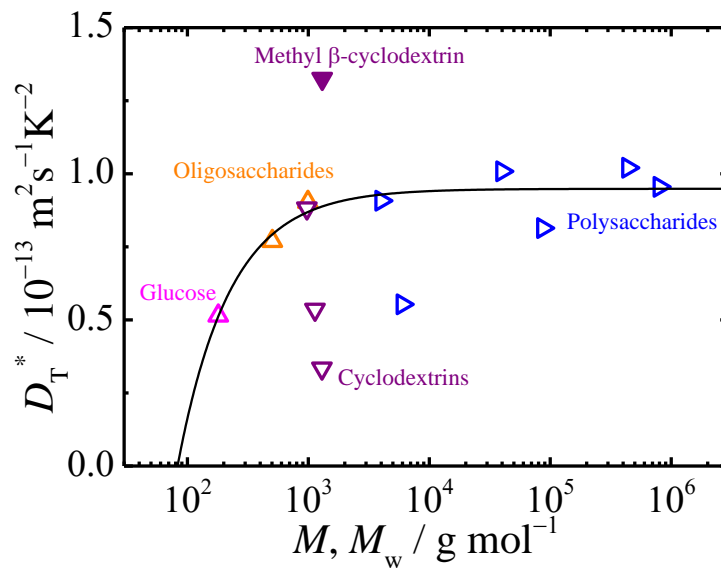


Figure 6.3.9. The temperature difference of D_T as a function of molecular weight for aqueous solutions of saccharides, EG, and crown ethers.

Table 6.3.1. Molecular weights, S_T^* , and D_T^* defined in equations (6.3.10) and (6.3.11) for mono, oligo, and polysaccharides.

Sample	M, M_w g mol ⁻¹	S_T^* 10 ⁻³ K ⁻²	D_T^* 10 ⁻¹³ m ² s ⁻¹ K ⁻²
Glucose	180	0.25	0.51
Maltotriose	504	0.2	0.77
Maltohexaose	991	0.24	0.9
α -cyclodextrin	973	0.28	0.88
β -cyclodextrin	1135	0.35	0.54
γ -cyclodextrin	1297	0.28	0.33
Methyl β -cyclodextrin	1303	1.45	1.33
Dextran 6k	6000	0.55	0.91
Dextran 40k	40000	1.29	1.02
Dextran 87k	87000	1.78	0.96
Pullulan 4k	4000	0.47	0.55
Pullulan 440k	440000	2.76	1.01
Pullulan 800k	800000	4.04	0.81

参考文献

- 6.1 Y. Kishikawa, S. Wiegand, and R. Kita, *Biomacromolecules*, **11**, 740 (2010).
- 6.2 R. Sugaya, B. Wolf, and R. Kita, *Biomacromolecules*, **7**, 435 (2006).
- 6.3 Y. Kishikawa, H. Shinohara, K. Maeda, Y. Nakamura, S. Wiegand, and R. Kita, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 10147-10153 (2012).
- 6.4 S. Iacopini and R. Piazza, *Europhys. Lett.*, **63**, 247 (2003).
- 6.5 D. Stadelmaier and W. Köhler, *Macromolecules*, **41**, 6205–6209 (2008).
- 6.6 P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, 51-61 (1942).
- 6.7 M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1712-1719 (1942).

第7章 イオン液体水溶液

第1節 背景

本研究で使用しているイオン液体は東京農工大学の 大野先生 、 藤田先生 の元で独自に開発されたものである[1]。図 7.1.1 に化学構造を示す。有極性分子は水に可溶性を持つため、イオン液体は水には溶けやすい性質を持ち、水との混合系で様々な応用がなされているが、ここで用いているイオン液体は電荷を隠すような幾何学的構造を持ったカチオンで構成されており、溶解性をコントロールしている。その結果、室温において、不溶・可溶の1次相転移を見せた。測定可能領域で共存曲線が観測される系でも、その多くは温度を下げる事によって溶解度が下がり2相分離を起こすが、本研究で用いているイオン液体は温度を上げる事で相分離を起こす、LCST型相分離挙動を見せる事が特殊な点である。まず、共存曲線の形状を特徴付ける2つの臨界指数 μ と β について議論していく。

液-液2相分離挙動に関する研究は様々な2成分系で行われており、低分子-低分子混合系[2-5]、ポリマー溶液[6,7]、ポリマーブレンド[8,9]と多岐に渡る。共存曲線の形状を特徴付ける臨界指数 μ と β は最隣接格子間のスピン相関を考慮した理論モデルである3次元 Ising モデルと実験値が一致するという報告が溶液や分散系で多く報告

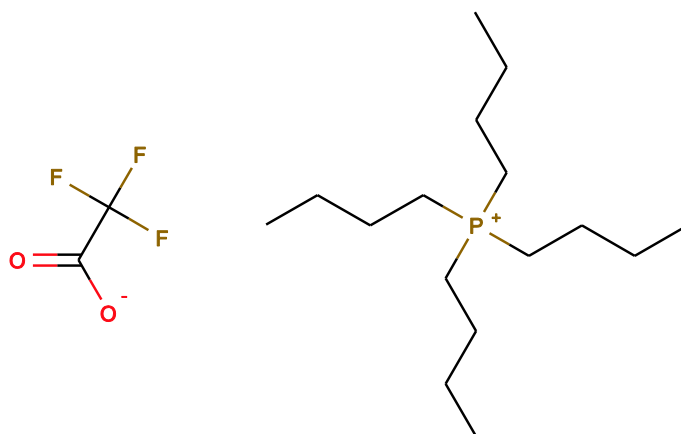


Figure 7.1.1. The chemical structure of tetrabutylphosphonium (right) trifluoroacetate (left).

されている[10-13]。3次元 Ising モデルでは厳密解は得られず、近似方法で収束値にばらつきこそあるが、最も確からしい結果として、モンテカルロ繰り込み群を用いた計算から $\beta=0.3265\pm 0.0003$ という値が得られている[10]。一方で、3成分系では3次元 Ising モデルでは記述できず、フィッシャーの繰り込み Ising モデルで記述されるとの報告もある[14-16]。イオン液体においては、有機溶媒に融解した3成分系[17-24]や水に融解した3成分系[25-27]、もしくは、常温では固体であるが、溶媒中で解離するようなイオン[28-33]で相分離挙動が報告されている。しかし、臨界指数まで厳密に求めている報告は少ない。テトラブチルホスホニウムトリフルオロ酢酸以外では高温側にピークを持つ UCST 型の共存曲線を呈する 경우가多く、近年になって LCST 型の相図が報告され始めている[26,34,35]。混合のギブス自由エネルギーはエントロピーの寄与で昇温によって減少するため、テトラブチルホスホニウムトリフルオロ酢酸/水混合系は LCST 型の共存曲線を持つとして貴重な系である。

第2節 実験方法

測定に用いたイオン液体は、カチオンがテトラブチルホスホニウム(259.42 g/mol)、アニオンがトリフルオロ酢酸(113.02 g/mol)であり、溶媒には蒸留と脱イオン処理を施した超純水を用いた。共存曲線測定の予備測定において臨界濃度を重量分率で0.3772 と決定し、この濃度のサンプルで再度共存曲線の測定を行った。重量分率の計算は溶液全体の質量に対するアニオンとカチオンの合計質量として行った。共存曲線上の測定点は可溶域から2相分離を起こす目標温度にクエンチする事で目標温度にしている。その為、毎測定で臨界温度を求め臨界点からの距離である換算温度の計算に用いている。レーザー光の変移から濃度に換算する検量線も既知濃度のテトラブチルホスホニウムトリフルオロ酢酸水溶液で測定した。濁度測定でも臨界濃度に調製した。フォトダイオードの電圧値を30分の取り込みで時間平均した値を各測定条件での透過光強度とし、レーザーの揺らぎを読み取る為の入射光強度も同時刻に取り込んでいる。臨界点から遠い低温側から測定を始め、昇温過程でデータ取得を行った。その際、臨界温度は昇温と共に透過光強度が0となった温度としている。そして、熱物質拡散測定は TDFSR 法を用いて臨界点より低温域の1相領域にお

いて昇温によって臨界温度に近付けながらソレー係数の測定を行った。

第3節 結果と考察

7.3.1 共存曲線と臨界指数

図 7.3.1a は縦軸に臨界温度からの温度差、横軸に重量分率とモル分率とした相図である。左は重量分率、右はモル分率を取っている。また図 7.3.1b は図 7.3.1a の臨界点付近を拡大した図である。本測定では2段階に分けて共存曲線を測定しており、1回目の測定を*のプロット、2回目の測定を●のプロットで表した。1回目の測定ではイオン液体濃度 39.8 wt%に調製して臨界温度、臨界濃度、臨界指数を後述の手法で決定し、その決定した臨界濃度 37.72 wt%を元に再度サンプル調製をして2回目の測定を行った。測定手法には示差屈折系を用いているため、屈折変位から屈折率に換算し、屈折率から濃度に換算するという2段階での換算曲線を作るのが通常の手順である。しかしここでは、屈折率の値は必要としていないため、屈折変位から直接イオン液体の濃度に換算する換算曲線を描いた。その結果が図 7.3.2 である。縦軸に濃度、横軸に屈折変位を取った。異なる8種類の濃度のイオン液体水溶液を用いて、それぞれで屈折変位を測定した。その結果、イオン液体濃度にして15~65 wt%、屈折変位にして20~105 cmの範囲で線形性が確認された。図中の線は1次式での直線フィットから5次式でのカーブフィットまで載せており、測定範囲内でよく一致している事が分かる。測定範囲外においても3次式から5次式で目視でも違いが区別できないほどに良く重なっているため、3次式を用いて濃度への換算を行った。得られた分離相の濃度を表 7.3.1 に載せた。一方で、臨界温度は測定中に変化していった。数日の時間スケールで上昇と減少を繰り返し、その平均と標準偏差から臨界温度 $T_c = 31.44 \pm 0.09^\circ\text{C}$ と定めた。しかし、今後の計算で用いていく臨界温度の値は各測定の度に測定をした臨界指数の値を用いる。それらの臨界温度1回ずつは 0.001°C の感度で決定している。

次に、共存曲線の非対称性について評価していく。図 7.3.1a において、重量分率では濃度に対する対称性が目立つのに対して、モル分率では高温域で高濃度側に傾くような非対称性が目立つ。非対称性は分離した2相の中間濃度で評価する事ができ、

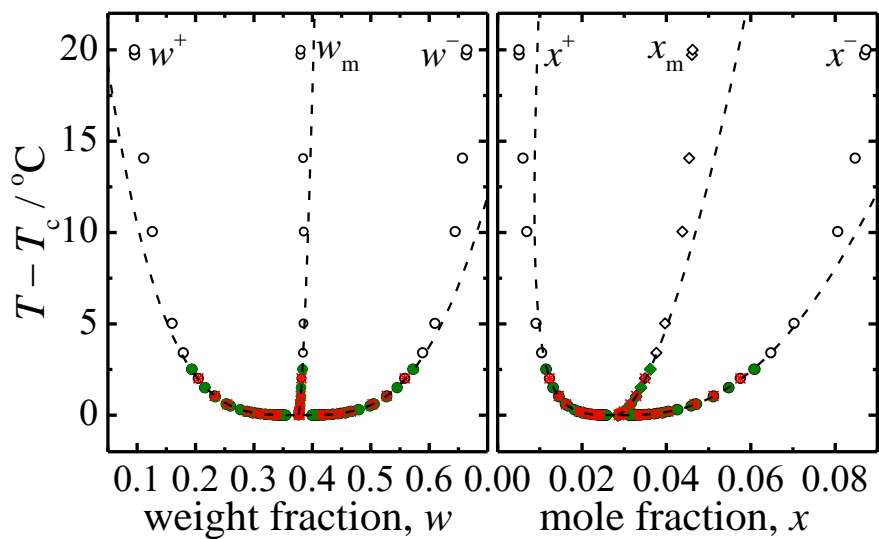


Figure 7.3.1a. Coexistence curves of aqueous solution of tetrabutylphosphonium trifluoroacetate for weight fraction (left) and mole fraction (right). * is first run and ● is second run. ○ is also second run but these data are not used to curve fit.

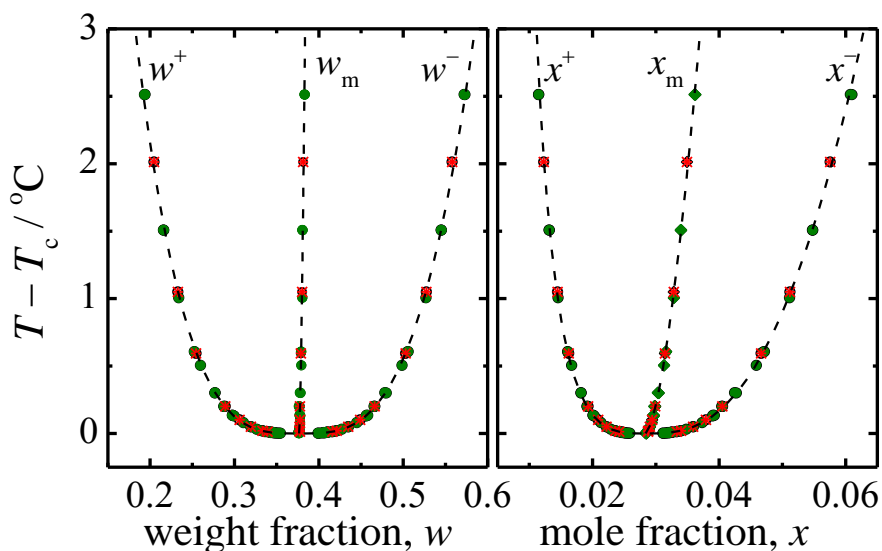


Figure 7.3.1b. Coexistence curves of aqueous solution of tetrabutylphosphonium trifluoroacetate for weight fraction (left) and mole fraction (right). * is first run and ● is second run.

臨界現象として、臨界点からの無次元距離である換算温度の関数のべき乗で記述される。

$$w_m = \frac{w^+ + w^-}{2} = A_w \varepsilon^{\mu_w} + w_c \quad (7.3.1a)$$

$$x_m = \frac{x^+ + x^-}{2} = A_x \varepsilon^{\mu_x} + x_c \quad (7.3.1b)$$

即ち、中間濃度 w_m 、 x_m と臨界濃度との差が換算温度のべき乗に比例する関数となる。 A は任意の係数、 μ は共存曲線の非対称性を特徴付ける臨界指数である。よって、 A 、 μ 、及び臨界濃度の3変数で中間濃度と換算温度の関係をカーブフィットする事で、共存曲線の非対称性の臨界指数と臨界濃度を同時に得る事ができる。図7.3.3に中間濃度と換算温度の関係を非対称性が顕著に現れたモル分率のデータで示す。1回目の測定と2回目の測定はよく一致した。曲線が式(7.3.1b)を用いたフィッティング曲線である。臨界点から遠くなるに従って曲線の傾きは増加傾向にあるがデータ点は臨界点から遠い6点目と7点目との間に変曲点があり、遠い6点は式(7.3.1b)では合わない傾向を見せた。それらのプロットは白抜きにしてある。よって、ここで引いている曲線は遠い6点を省いた上で最小自乗法を用いて描いている。また、6点を省い

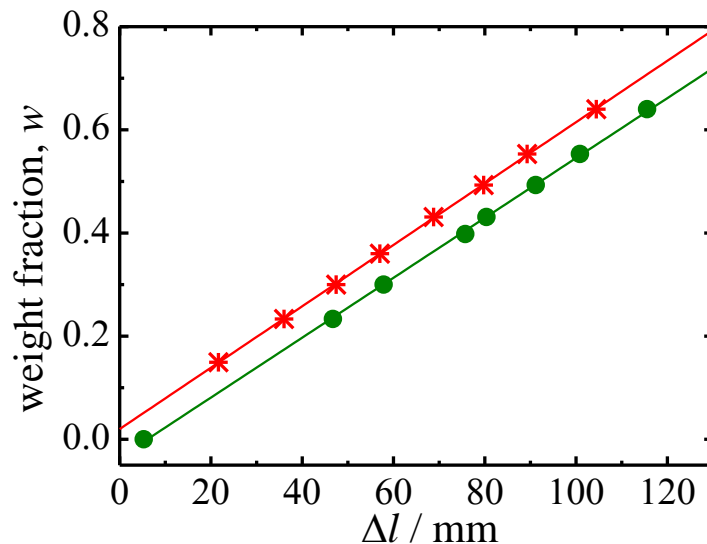


Figure 7.3.2. Reduction relations between displacement, Δl , and weight fraction, w . * is first run and ● is second run.

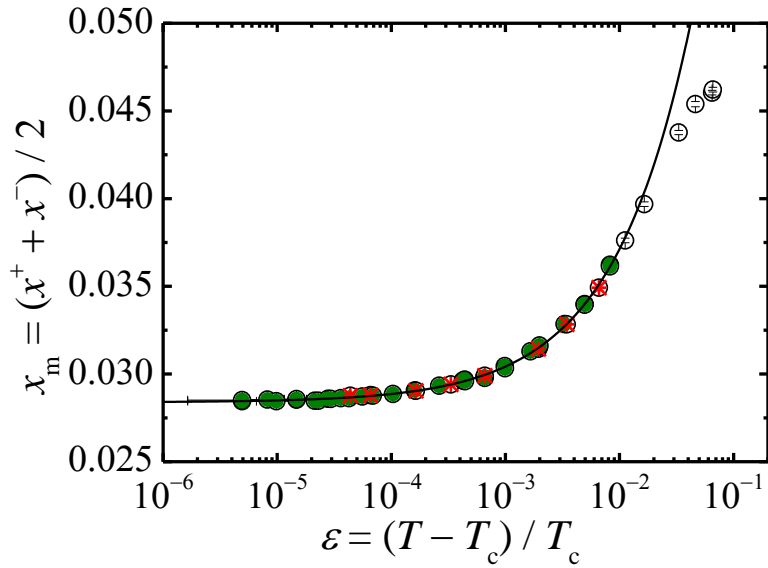


Figure 7.3.3. The diameter, w_m , as a function of reduced temperature, ε , for aqueous solution of tetrabutylphosphonium trifluoroacetate. * is first run and ● is second run. ○ is also second run but these data are not used to curve fit.

た根拠を図 7.3.4 に示した。図 7.3.4 の上は臨界濃度、下はフィッティングで得られる単位自由度辺りの χ^2 値である。△は臨界点の遠くから順にデータ点を省いた上で図 7.3.3 のカーブフィットを行いそれぞれで臨界濃度を決定した。プロットの横に書いてある数値は省いたプロット数である。その結果、プロットを省いていくと得られる臨界濃度が一定値に近づく傾向にある事がわかる。5 点省略でも殆ど変わらない値を示しているが、僅かに 6 点を省いた方が χ^2/DOF の値が小さくなったので、6 点カットした結果を今後の解析に用いる。また、○は遠い側から 6 点省いた上で更に臨界点から近い側から順に数点省いた結果である。その結果、臨界点から近い点はカットする必要がない事が読み取られる。

次に共存曲線の広がりについて議論する。共存曲線の広がりも臨界点からの無次元距離である換算温度の関数で与えられ、

$$\Delta w = w^+ - w^- = B_w \varepsilon^{\beta_w} \quad (7.3.2a)$$

$$\Delta x = x^+ - x^- = B_x \varepsilon^{\beta_x} \quad (7.3.2b)$$

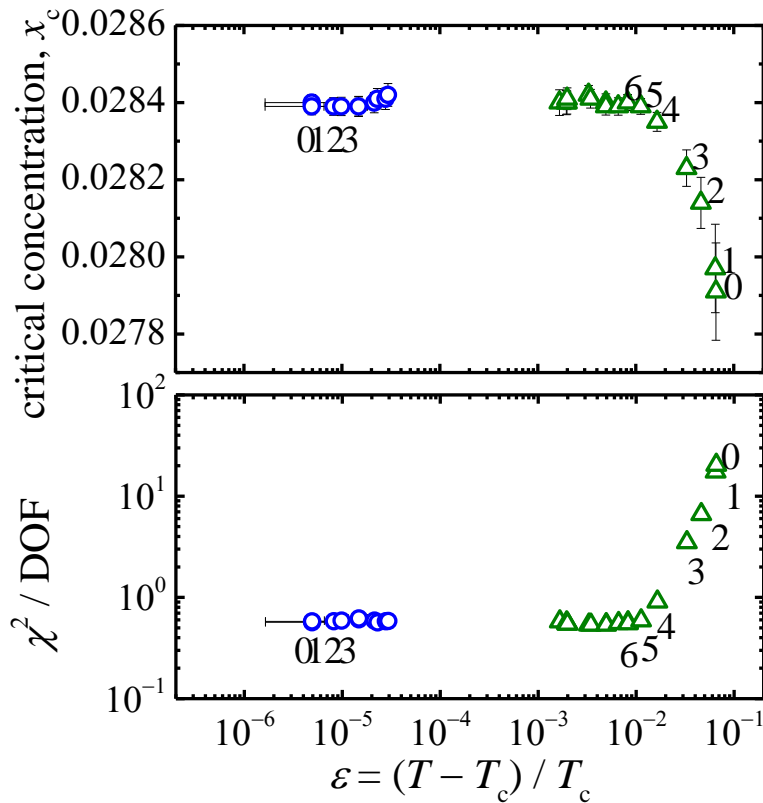


Figure 7.3.4. The critical concentration, w_c , and chi-square of least-square curve fit, χ^2 , as a function of the reduced temperature, ε , for aqueous solution of tetrabutylphosphonium trifluoroacetate.

となる。 B は任意の係数、 β は共存曲線の広がりの特徴付ける臨界指数である。図 7.3.5 にモル分率で得られた Δx と換算温度の関係を示す。上は Δx で下は得られた Δx のばらつきを評価する為に直線との差を標準偏差で規格化した結果である。* で表した 1 回目の測定と ● で表した 2 回目の測定はよく一致した。式(7.3.2)によって描かれる線は図 7.3.5 に示すように直線となるが、臨界点付近と臨界点から遠い数点が直線からずれている事が分かる。しかし、温度方向のエラーバーが大きく、縦軸も log スケールで小さな値であるため、大きなずれではなく、標準偏差で規格化された誤差も小さな値を示している。 $\varepsilon < 4 \times 10^{-6}$ の臨界点に近い領域は 1000 分の 1°C の温度コントロールでは殆ど測定できない温度域である。一方、○で表した臨界点から遠い 6 点

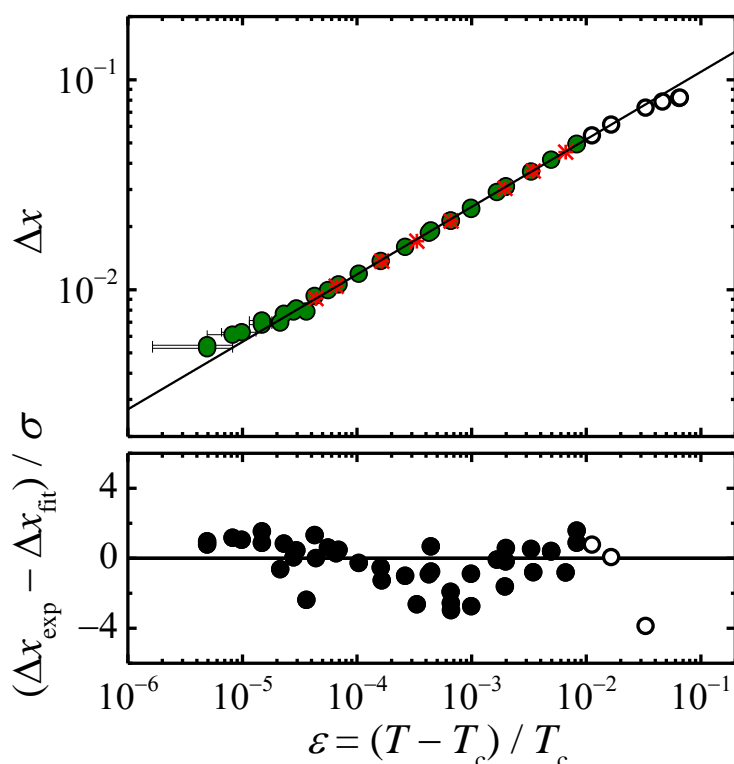


Figure 7.3.5. The displacement of laser, Δx , and the residue as a function of the reduced temperature, ε , for aqueous solution of tetrabutylphosphonium trifluoroacetate. * is first run and ● is second run. ○ is also second run but these data are not used to curve fit.

は誤差がマイナス方向に発散するので、図 7.3.5 の誤差のプロットは発散している 3 プロットはグラフ範囲外にあり表示されていない。図 7.3.5 に示した濃度差 Δx と同様に、中間濃度を換算温度に対してプロットし、誤差の計算も行った結果が図 7.3.6 である。その結果は臨界点付近でもフィッティング直線の上下に均等に分散しているため、この結果からもよく記述できていると言える。重量分率でも同様の解析を行い、図 7.3.3、図 7.3.5、図 7.3.6、及び重量分率での解析結果で得られた臨界指数を表 7.3.2 にまとめた。この結果を表 2.2.1 と比較すると、平均場近似で得られる $\mu=1$ 、 $\beta=0.5$ や 2 次元 Ising モデルで得られる $\beta=0.125$ が最も実験結果からは離れていて、3 次元 Ising モデルが最も近い値となった。図 7.3.5 と図 7.3.6 で直線からシステムチックにずれる現象が臨界指数に影響を及ぼしている可能性も考えられる。その場合は測定温度領域によって異なった臨界指数を持つ (複数の理論モデルを跨いでいる)

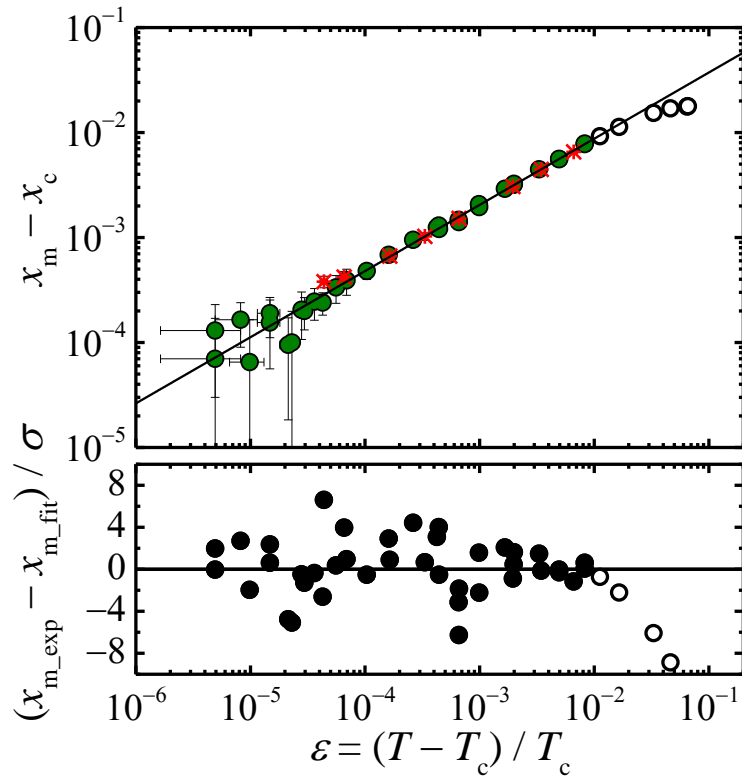


Figure 7.3.6. $x_m - x_c$ defined in equation (7.3.1b) and the residue as a function of the reduced temperature, ε , for aqueous solution of tetrabutylphosphonium trifluoroacetate. * is first run and ● is second run. ○ is also second run but these data are not used to curve fit.

想定した、クロスオーバーと呼ばれる現象が観測されたと考えられる。例えば、3次元 Ising モデルと平均場のクロスオーバーが観測された場合、それは次式の Wegner expansion で $\beta_w = 0.3265$ 、 $\Delta = 0.5$ として記述される[36-38]。

$$\Delta\phi = \phi^+ - \phi^- = B\varepsilon^{\beta_w} (1 + B_1\varepsilon^\Delta + B_2\varepsilon^{2\Delta} + \dots) \quad (7.3.3)$$

ここで、 ϕ は任意の単位系での濃度、 B は係数、 β_w と Δ はそれぞれ、3次元 Ising モデルと平均場近似での臨界指数である。平均場近似で得られる臨界指数 β は3次元 Ising モデルで得られるそれより大きい、本研究で得られた臨界指数 β は3次元 Ising モデルで得られる β よりも小さく、Wegner expansion は適していない。Wegner expansion で本測定の臨界現象を説明するには $\beta_w = 0.281 \pm 0.009$ という値を取る必要があり、

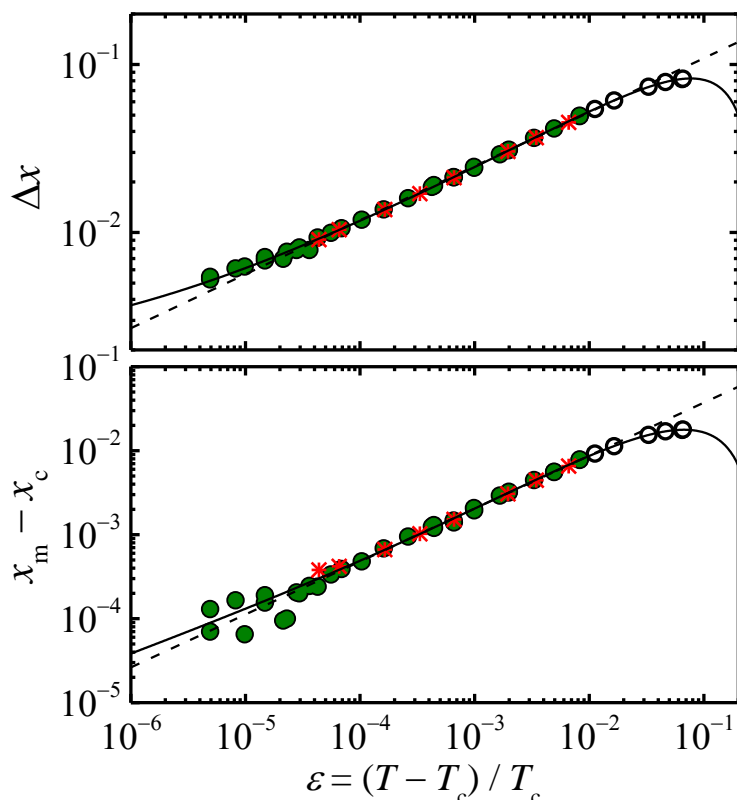


Figure 7.3.7. Δx and $x_m - x_c$ defined in equations (7.3.2b) and (7.3.1b), respectively, as function of reduced temperature, ε . Dash lines are the fitting results of single power law. Solid lines are the fitting results of Wegner expansion.

その理論的解釈は現状では与えられない。しかし、Wegner expansion を用いれば、図7.3.5の誤差で顕著になったような温度域に依存した系統的なずれは無くなり全測定温度域においてよくフィットされる。図7.3.7の実線はWegner expansion によるフィッティングの一例である。ここでは $\beta_w = 0.3256$ と $\Delta = 0.5$ に固定しベースラインを与えてフィッティングした結果である。点線は式(7.3.1)および(7.3.2)で与えている。次にこの系が理論モデルからずれる原因として考えられる点は、カチオン、アニオン、水の3成分からなる系である事である。Wegner expansion は3成分系を上手く説明する場合も多いが、3成分系やポリマーのように分子量分布を持った試料を用いた場合によく用いられるのは繰り込み群の中の1つである、Fisherの繰り込み Ising モデルである[14-16]。この理論から得られる共存曲線の広がりの特徴付ける臨界指数 β_f は3次元 Ising モデルのそれよりも1割程度大きな値を取る、

$$\beta_t = \frac{\beta}{1-\alpha} \quad (7.3.4)$$

で与えられる。ここで、 α は比熱の臨界指数で3次元 Ising モデルによれば表 2.2.1 に示した通り 0.110 という値を持つ。この事から、3次元 Ising モデルが結果の説明に最も適していると言える。しかし、これまでに報告されている臨界現象は濃度軸として屈折率や体積分率も用いており、特に体積分率を用いた場合で理論モデルとの一致が見られている。その上、重量分率やモル分率で理論モデルからずれる理由の考察はいままでになされていない。次に考えるべきはイオンの影響である。クーロン力の影響は共存曲線が LCST 型となる事に寄与している可能性がある。水に可溶性なイオン液体は4本のブチル基の幾何学的な制約で親水性を落としている。また、イオン液体のクーロン力は水分子の配向によって弱められる。昇温と共に水分子の配向は弱まり、イオン液体の溶解性も昇温によって低減する。ギブスの自由エネルギーは昇温によって増加するため、低温ほどイオン液体水溶液は安定状態にある。イオン液体以外でも固体の塩を添加した水溶液でも LCST 型の共存曲線は観測されており、LSCT と UCST のどちらも系に依存して観測される[17-26]。

Table 7.3.1. Data points of coexistence curve.

$T - T_c$	w^+	w^-	x^+	x^-
°C	weight fraction		mole fraction	
First run				
0.01333	0.41596	0.33911	0.03330	0.02422
0.0200	0.42115	0.33317	0.03400	0.02360
0.0500	0.43488	0.31949	0.03589	0.02220
0.10117	0.44900	0.30609	0.03792	0.02089
0.2010	0.46610	0.28904	0.04052	0.01928
0.59386	0.50284	0.25441	0.04664	0.01624
1.0490	0.52735	0.23289	0.05120	0.01447
2.0130	0.55801	0.20470	0.05755	0.01230
Second run				
0.0015	0.39945	0.35318	0.03117	0.02573
0.0015	0.39921	0.35454	0.03114	0.02588
0.0025	0.40282	0.35101	0.03160	0.02549
0.0030	0.40273	0.34930	0.03158	0.02531
0.0045	0.40673	0.34622	0.03210	0.02497
0.0045	0.40586	0.34789	0.03198	0.02516
0.0065	0.40568	0.34639	0.03196	0.02499
0.0070	0.40843	0.34310	0.03232	0.02464
0.0085	0.40998	0.34316	0.03252	0.02465
0.0090	0.41102	0.34186	0.03265	0.02451
0.0110	0.41028	0.34355	0.03256	0.02469
0.0130	0.41589	0.33660	0.03329	0.02395
0.0170	0.41887	0.33451	0.03369	0.02374
0.0210	0.42173	0.33194	0.03407	0.02347

第 7 章 イオン液体水溶液

0.0315	0.42722	0.32639	0.03482	0.02290
0.0490	0.43516	0.31955	0.03592	0.02221
0.0800	0.44494	0.31060	0.03733	0.02133
0.1290	0.45604	0.29974	0.03897	0.02028
0.1340	0.45792	0.29777	0.03926	0.02010
0.1350	0.45675	0.29764	0.03908	0.02009
0.2000	0.46624	0.28779	0.04054	0.01917
0.2010	0.46552	0.28733	0.04043	0.01913
0.3005	0.47994	0.27683	0.04273	0.01818
0.3020	0.47826	0.27703	0.04246	0.01820
0.5050	0.49858	0.25983	0.04589	0.01670
0.6040	0.50481	0.25298	0.04699	0.01612
0.6070	0.50580	0.25250	0.04717	0.01608
1.0060	0.52698	0.23401	0.05113	0.01456
1.5070	0.54517	0.21623	0.05480	0.01317
1.5080	0.54499	0.21586	0.05476	0.01314
2.5120	0.57315	0.19349	0.06099	0.01147
2.5130	0.57217	0.19398	0.06076	0.01151
3.4170	0.58881	0.17926	0.06478	0.01045
5.0240	0.60970	0.15985	0.07025	0.00912
10.049	0.64448	0.12608	0.08061	0.00693
14.069	0.65687	0.11140	0.08475	0.00603
19.720	0.66327	0.09586	0.08699	0.00510
20.003	0.66430	0.09548	0.08735	0.00508

Table 7.3.2. Critical exponents and critical concentration for the aqueous solution of tetrabutylphosphonium trifluoroacetate.

	μ	β	w_c, x_c
Weight fraction	0.673 ± 0.069	0.300 ± 0.002	0.3765 ± 0.0001
Mole fraction	0.632 ± 0.008	0.321 ± 0.002	0.0284 ± 0.0001

7.3.2 濁度と臨界指数

濁度 τ は、入射光強度 I_0 に対する透過光強度 I の比率の対数表記によって定義する。ここで、透過光強度は各温度における透過光で、入射光強度には臨界点から最も遠い温度 (16.355 °C) における透過光強度を用いている。フォトダイオードでカウントした光強度は図 7.3.8 に示した換算曲線によって電圧から透過率に換算している。図 7.3.8 のフィッティングには 5 次式の多項式近似を用いている。図 7.3.9 に濁度の温度依存性を示した。縦軸に濁度、横軸に換算温度を取っている。濁度の臨界現象は、

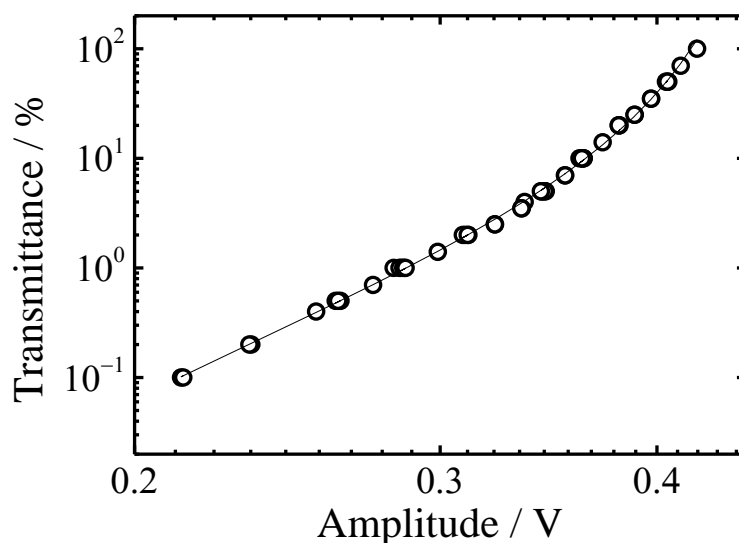


Figure 7.3.8. Conversion curve from amplitude to transmittance of turbidity measurement setup.

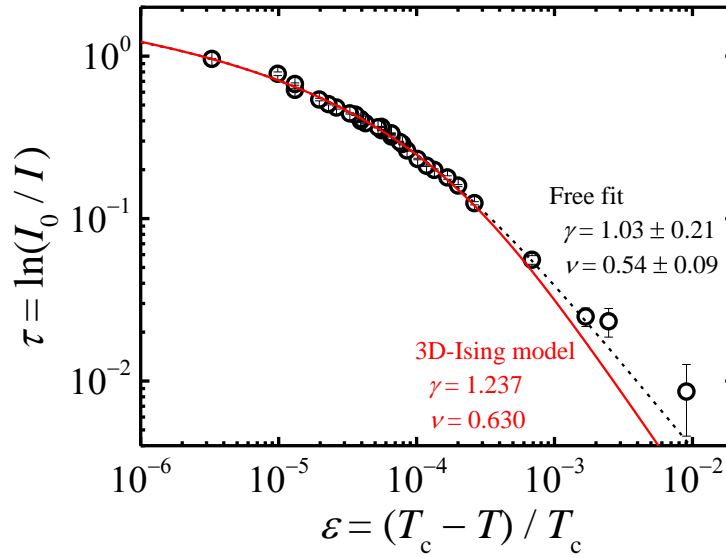


Figure 7.3.9. Critical behavior of the turbidity as a function of reduced temperature, ε .

$$\tau = A_0 T \chi_T G(z) \quad (7.3.5a)$$

$$G(z) = \left[\frac{(2z^2 + 2z + 1)}{z^3} \ln(1 + 2z) - \frac{2(1+z)}{z^2} \right] \quad (7.3.5b)$$

$$z = 2(q_0 \xi)^2 \quad (7.3.5c)$$

によって記述され、図 7.3.9 の実線と点線は、この式を用いてフィッティングした結果である。ここで、 A_0 は定数、 χ_T は等温圧縮率、 q_0 は波数ベクトル、 ξ は相関長である。また、等温圧縮率 χ_T と相関長 ξ は換算温度 ε の変数であり、それぞれ

$$\chi_T = \chi_{T0} \varepsilon^{-\gamma} \quad (7.3.6)$$

$$\xi = \xi_0 \varepsilon^{-\nu} \quad (7.3.7)$$

で与えられる。ここで、 χ_{T0} と ξ_0 は定数である[39]。3次元 Ising モデルでは臨界指数 γ と ν はそれぞれ $\gamma = 1.237$ 、 $\nu = 0.630$ と得られており、図 7.3.9 の実線はカーブフィットの際に γ と ν を 3次元 Ising モデルの値で固定して行った結果である。一方、図 7.3.9 の点線は全ての変数を自由に変えて最小自乗法でフィットした結果である。測定したプロットのうち臨界点から遠い 4 点は 3次元 Ising モデルの γ と ν を用いて得たフィッティング曲線がエラーバーから外れている。それ以外のデータ点は全て変数としてフィットした結果と 3次元 Ising モデルで得られる臨界指数に固定した場合の双方

で標準偏差のエラーバー内で一致した。全温度範囲を考慮すると臨界指数は $\gamma = 1.03 \pm 0.21$ 、 $\nu = 0.54 \pm 0.09$ であり、3次元 Ising モデルや他の理論モデルののどちらにもあてはまる値となっている。臨界点から遠い4点を省いた場合は3次元 Ising モデルで記述できると言える。

7.3.3 ソレー効果と臨界指数

イオン液体濃度 39.8 wt% のテトラブチルホスホニウムトリフルオロ酢酸水溶液の TDFRS 測定の結果を図 7.3.10 に示す。測定温度範囲は 20.3 ~ 29.3 °C で、低温側から順に測定した。第5章で載せた他の TDFRS のシグナル(図 6.3.2 や図 6.3.15)のように濃度勾配形成に起因する回折光強度の変化が1未満の場合にこれまでに報告されている低分子混合系や高分子溶液で得られるソレー係数と同じオーダーである。一方、この測定で得られた濃度勾配形成のシグナルの振幅は5から29程度に及んでおり、分子内に電荷を持たない試料によって構成される他の系よりも1桁から2桁大きな値を示した。これまでに、ポリマーブレンドを用いた TDFRS 測定によって臨界点近傍での熱物質拡散現象を測定した報告があり、その結果とオーダーで一致する[40]。濃度勾配形成の時定数から拡散係数を求めた結果、図 7.3.11 に示した通り、臨界指数に対してべき乗則が成り立つ事が確認された。また、べき乗の指数は 0.77 ± 0.02 となり、ポリマーブレンドで得られた臨界点近傍における拡散係数のふるまいと一致する。この傾向には分子内に電荷が含まれている影響が出る事はなく、臨界減速のみが観測されたと言える。また、再度調製した試料を用いて、16.4 ~ 27.9 °C の範囲で再現性を確認した結果、1回目の測定とよく一致し、べき乗の指数も誤差の範囲内で一致した。

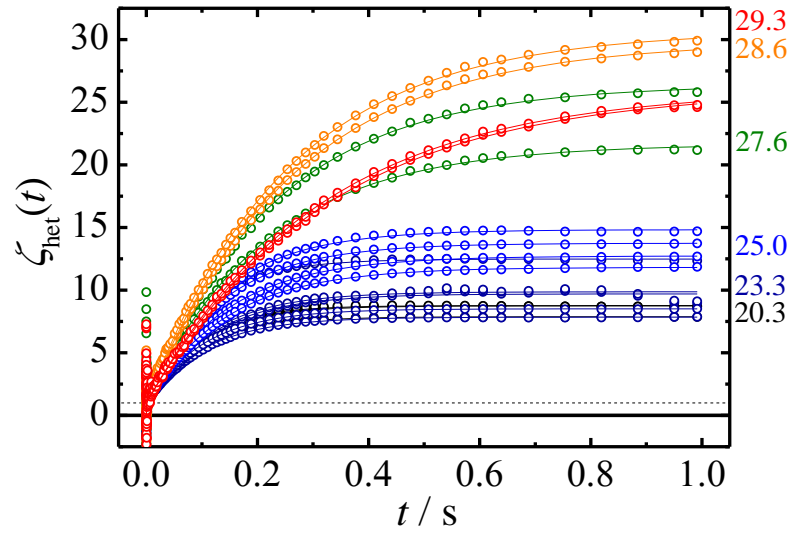


Figure 7.3.10. The temperature dependence of TDFRS signal of the ionic liquid in water.

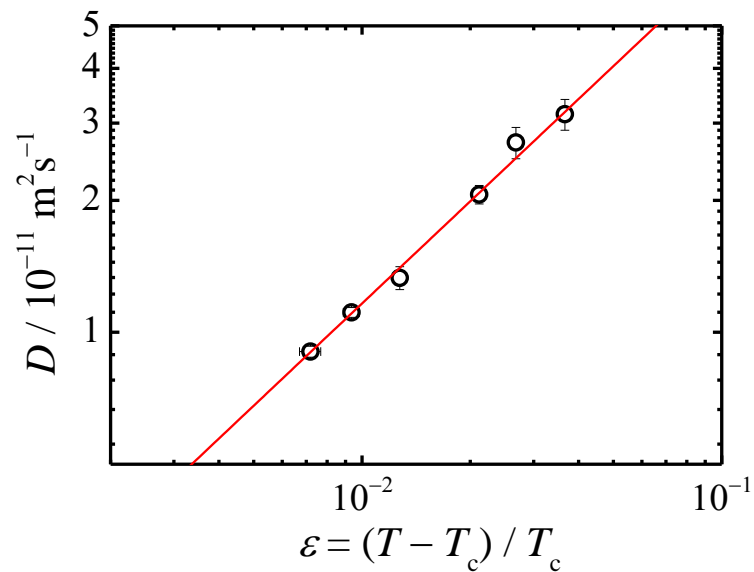


Figure 7.3.11. The mutual diffusion coefficient, D , as a function of reduced temperature for the ionic liquid in water. The critical exponent is 0.77 ± 0.02 .

参考文献

- 7.1 K. Fujita, Private communication.
- 7.2 M. Corti, V. Degiorgio, and M. Zulauf, *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 1617 (1982).
- 7.3 M. Corti and V. Degiorgio, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2005 (1985).
- 7.4 V. Degiorgio, R. Piazza, M. Corti, and C. Minero, *J. Chem. Phys.*, **82**, 1025 (1985).
- 7.5 K. Hamano, K. Fukuhara, N. Kuwahara, E. Ducros, M. Benseddik, J. Rouch, and P. Tartaglia, *Phys. Rev. E*, **52**, 746 (1995).
- 7.6 M. Nakata, T. Dobashi, Y. Inakuma, and K. Yamamura, *J. Chem. Phys.*, **111**, 6617 (1999).
- 7.7 J. S. Hager, M.A. Anisimov, J.V. Sengers, and E.E. Gorodetskii, *J. Phys. Chem.*, **117**, 5940 (2002).
- 7.8 N. Kuwahara, H. Sato, and K. Kubota, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 1534 (1995).
- 7.9 H. Sato, N. Kuwahara, and K. Kubota, *Phys. Rev. E*, **53**, 3854 (1996).
- 7.10 E. Ising, *Z. Phys.*, **31**, 253 (1925).
- 7.11 L. Onsager, *Phys. Rev.*, **65**, 117 (1944).
- 7.12 Z.-D. Zhang, *Phyl. Mag.*, **87**, 5309 (2007).
- 7.13 R. Guida and J. Zinn-Justin, *J. Phys. A: Math. Gen.*, **31**, 8103 (1998).
- 7.14 T. Dobashi, M. Nakata, and M. Kaneko, *J. Chem. Phys.*, **101**, 3390 (1994).
- 7.15 K. Kubota, N. Kuwahara, and H. Sato, *J. Chem. Phys.*, **100**, 4543 (1994).
- 7.16 R. Kita, T. Dobashi, T. Yamamoto, M. Nakata, and K. Kamide, *Phys. Rev. E*, **55**, 3159 (1997).
- 7.17 M. Wagner, O. Stanga, and W. Schröer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 1750 (2004).
- 7.18 M. Larriba, P. Navarro, J. Garcia, and F. Rodriguez, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 2714 (2013).
- 7.19 Z. Cui, Y. Guo, T. Yin, D. Fan, P. Zheng, and W. Shen, *Fluid Phase Equilibria*, **365**, 133 (2014).
- 7.20 X. W. Shao, W. Schroer, and B. Rathke, *J. Chem. Eng. Data*, **59**, 225 (2014).

- 7.21 S. Wiegand, R. F. Berg, and J. M. H. Levelt Sengers, *J. Chem. Phys.*, **109**, 4533 (1998).
- 7.22 T. Heimburg, S. Z. Mirzaev, and U. Kaatze, *Phys. Rev. E*, **62**, 4963 (2000).
- 7.23 M. Bonetti, C. Bagnuls, and C. Bervillier, *J. Chem. Phys.*, **107**, 550 (1997).
- 7.24 S. Wiegand, M. E. Briggs, J. M. H. Levelt Sengers, M. Kleemeier, and W. Schroer, *J. Chem. Phys.*, **109**, 9038 (1998).
- 7.25 Y. Ito, Y. Kohno, N. Nakamura, and N. Ohno, *Int. J. Mol. Sci.*, **14**, 18350 (2013).
- 7.26 S. Saita, Y. Kohno, and H. Ohno, *Chem. Commun.*, **49**, 93 (2013).
- 7.27 S. Saita, Y. Kohno, N. Nakamura, and H. Ohno, *Chem. Commun.*, **49**, 8988 (2013).
- 7.28 V. N.-Visak, L. P. N. Robelo, and M. N. da Ponte, *Green Chem.*, **7**, 443 (2005).
- 7.29 Y. Wang, Wang, J. Han, J. Liu, Y. Hu, C. Sheng, and Y. Wu, *Thermochimica Acta.*, **557**, 68 (2013).
- 7.30 Y. Li, X. Shu, X. W. Zhang, and W. S. Guan, *J. Chem. Eng. Data*, **59**, 176 (2014).
- 7.31 M. Wagner, O. Stanga, and W. Schroer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 1225 (2003).
- 7.32 K. I. Gutkowski, H. L. Bianchi, and M. L. Japas, *J. Chem. Phys.*, **118**, 2808 (2003).
- 7.33 K. I. Gutkowski, H. L. Bianchi, and M. L. Japas, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 2554 (2007).
- 7.34 Y. Kohno, Y. Deguchi, and H. Ohno, *Chem. Commun.*, **48**, 11883 (2012).
- 7.35 S. Saita, Y. Mieno, Y. Kohno, and H. Ohno, *Chem. Commun.*, **50**, 15450 (2014).
- 7.36 Z. Y. Chen, P. C. Albright, and J. V. Sengers, *Phys. Rev. A*, **41**, 3161 (1990).
- 7.37 A. K. Wyczalkowska, J. V. Sengers, and M. A. Anisimov, *Physica A*, **334**, 482 (2004).
- 7.38 S. K. Das, J. Horbach, K. Binder, M. E. Fisher, and J. V. Sengers, *J. Chem. Phys.*, **125**, 024506 (2006).
- 7.39 R. Kita, K. Kubota, and T. Dobashi, *Phys. Rev. E*, **56**, 3213 (1997).
- 7.40 W. Enge and W. Köhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 2373 (2004).

第 8 章 結言

本研究では、様々な水溶液の系統的な測定を通して熱物質拡散及び濃度勾配形成現象のメカニズムに分子論的な解釈を与えるべく、大きく分けて 4 通りのアプローチでソレー係数の測定を行った。具体的には、①界面活性剤水溶液を用いて熱物質拡散に及ぼす高次構造転移の影響を、②エチレングリコール水溶液と様々なアルコール水溶液を用いて温度・濃度・分子量・化学構造の系統的な寄与を、③糖水溶液を用いてソレー係数の符号反転を伴う温度依存性と分子量依存性の同時評価を、④イオン液体水溶液を用いた臨界現象の寄与を、それぞれ議論した。

測定には相補的な 2 種類の装置を用いた。1 つは自ら一からの構築を行ったビームベンディング法で、異なる温度に温調した 2 つの熱浴でサンプルを挟む事で温度勾配を形成し、レーザーの屈折を利用して形成された濃度勾配を測定する手法である。もう 1 つは熱拡散型強制レイリー散乱法で、レーザーの干渉によって温度勾配を作り出し、読み取りレーザーの回折を利用して濃度勾配を定量化する手法である。

界面活性剤にはヘキサエチレングリコールモノドデシルエーテルとペンタエチレングリコールモノドデシルエーテルを用い、濃度変化による、球状ミセル・棒状ミセル・逆ミセルの相転移の影響、温度変化による、棒状ミセル・ヘキサゴナルの相転移の影響を調べた。界面活性剤が呈する会合構造の違いによって水との間の相互作用が変化し、ソレー係数の温度依存性に影響を及ぼした。低濃度域では親水基がむき出しになった構造を呈しているため、これまでに報告されている水溶性分子と同様にソレー係数は温度に依存して変化したが、濃厚溶液では疎水基がむき出しになった構造を呈するため、水溶性分子とは異なり、温度依存性が見出されなかった。この事から、ソレー係数の温度依存性は溶質-溶媒間の親水性相互作用(水素結合)に強く依存していると言える。また、棒状ミセル相とヘキサゴナル相の転移点を跨いだ温度差を作用させた測定から相転移に起因するシグナルが得られ、相転移の時定数 0.10 時間と求められた。会合構造の形成変化は輸送過程に影響は及ぼしたが、対流さえ起こさなければ安定的な濃度勾配形成を妨げる事はなかった。

エチレングリコール・クラウンエーテル・グリセロールを用いた測定では、ソレー

係数が温度・分子量・水素結合サイト数を変数とした関数で記述され、絶対値は分子量にべき乗則で比例し、温度依存性の傾きは水素結合サイト数で特徴付けられた。更に、水素結合サイトをドナーとアクセプターに分離して考慮すると、ソレー係数の絶対値への寄与は完全に逆であると言える。また、これまでに報告されている全てのアルコール水溶液の結果を引用し比較する事で、ソレー係数の濃度変化に伴う符号反転の普遍性を評価した。その結果、ソレー係数の符号反転濃度は溶質分子の水酸基数密度及び分配関数で整理され、水酸基数密度と分配関数は共に水溶性を表す指標となるため、水溶性(親水性)が濃度変化に伴うソレー係数の符号反転を決定する事を示唆した。

糖水溶液では、単糖のグルコース、オリゴ糖のマルトトリオースとマルトヘキサオース、環状オリゴ糖のシクロデキストリン、多糖のプルランとデキストランを用いた。測定した全ての糖で温度変化に伴うソレー係数の符号反転が見られ、低温域で糖が高温側へ拡散する異常な輸送を起こした。更に、ソレー係数及び熱物質拡散係数の温度依存性を記述する経験的フィッティング式を温度微分する事で、フィッティングの変数から符号反転温度におけるソレー係数や熱物質拡散係数の微分値を得る事ができ、物質固有のパラメータとして得られた。このパラメータを用いて分子量依存性を評価する事で、温度依存性と分子量依存性を同時に評価した。

イオン液体水溶液では、まず共存曲線を測定し臨界指数を決定した。共存曲線の形状を特徴付ける2つの臨界指数 μ と β は3次元 Ising モデルに近い値として、重量分率とモル分率でそれぞれ $\mu_w = 0.673$ 、 $\mu_x = 0.632$ 、 $\beta_w = 0.300$ 、 $\beta_x = 0.321$ と得られた。3成分系でかつ静電的相互作用も有する系での LCST 型共存曲線の精密測定自体が初の試みである。1相領域から臨界点に温度を変化させながら濁度測定を行う事で等温圧縮率と相関長の臨界指数を求めた結果、臨界点付近では3次元 Ising モデルで記述される事が確認された。更に、臨界点近傍においてルードヴィッヒ・ソレー効果を観測した結果、拡散係数は臨界点に近づくに従ってべき乗則で増加し、ソレー係数も換算温度に対してべき乗での増加を見せた。

以上4通りのアプローチで、熱物質拡散の分子論的メカニズムの評価を進めた。水溶液のように複雑な分子間相互作用を有する系では、ソレー係数や熱物質拡散係数は物質固有のパラメータではなく、温度や濃度など様々な要因に依存して変化する

る。特に水分子と幾何学的に接近しうる水酸基やエーテル基は水素結合を形成するため、その影響は熱物質拡散に対して顕著に現れる。熱物質拡散現象の分子論的メカニズムは分子間相互作用を無視しては語る事ができず、水溶液に関しては本研究によって水素結合数と親水性から化学構造や会合構造などに対する依存性を明らかにできた。

研究業績

学術雑誌

査読有り英文フルペーパー 2件

査読有り英文プロシーディングス 4件

学会発表

国内学会(口頭発表・査読有り) 8件

国内学会(ポスター発表・査読有り) 11件

国際学会(口頭発表・査読有り) 1件

国際学会(ポスター発表・査読有り) 7件

受賞歴 2件

他

受賞インタビュー 1件

査読有り英文フルペーパー 2件

Yuki Kishikawa, Haruka Shinohara, Kousaku Maeda, Yoshiyuki Nakamura, Simone Wiegand, Rio Kita

Temperature dependence of thermal diffusion for aqueous solutions of monosaccharides, oligosaccharides, and polysaccharides

Phys. Chem. Chem. Phys., **14**, 10147-10153 (2012).

Kousaku Maeda, Naoki Shinyashiki, Shin Yagihara, Wiegand Simone, and Rio Kita

How does thermodiffusion of aqueous solutions depend on concentration and hydrophobicity?

Eur. Phys. J. E, **37**, 94 (2014).

査読有り英文プロシーディングス

4 件

Kousaku Maeda, Rio Kita, Naoki Shinyashiki, and Shin Yagihara

Ludwig-Soret Effect of Non-ionic Surfactant Aqueous Solution Studied by Beam Deflection Method

AIP Conf. Proc., **1518**, 428-431 (2013).

Takuya Sawada, Hironobu Saito, Kousaku Maeda, Rio Kita, Naoki Shinyashiki, Shin Yagihara, and Minoru Fukuzaki

Molecular Dynamics of Aqueous Solution of Nonionic Surfactant by Broadband Dielectric Spectroscopy, Dynamic Light Scattering, and PGSE-NMR

AIP Conf. Proc., **1518**, 424-427 (2013).

Kousaku Maeda, Rio Kita, Naoki Shinyashiki, and Shin Yagihara

Temperature and Molecular Weight Dependence of Thermal Diffusion for Aqueous Solutions of Saccharides

Proceedings of the MJIT-JUC Joint International Symposium 2013.

Kousaku Maeda, Rio Kita, Naoki Shinyashiki, and Shin Yagihara

Temperature, Molecular Weight, and Concentration Dependences of Thermal Diffusion for Ethylene Glycol Oligomers and Crown Ethers

JPS Conf. Proc., **1**, 012045 (2014).

国内学会(口頭発表・査読有り)

8 件

○前田晃作

Beam Bending 法 ～装置開発からソレー係数測定へ～

第 9 回 広域物性研究会最若手会

広島、2009年8月

○前田晃作、喜多理王、新屋敷直木、八木原晋

非イオン性界面活性剤水溶液のロードヴィッヒ・ソレー効果

第60回 高分子討論会

岡山、2011年9月

○前田晃作、篠原 春香、喜多 理王、新屋敷 直木、八木原 晋

温度勾配による糖およびエチレングリコールの輸送現象

第36回 日本バイオレオロジー学会年会

博多、2013年6月

○前田晃作、関裕輝、喜多理王、新屋敷直木、八木原晋

東海大誘電分光グループにおけるソフトマター物理学の広域研究 I

第1回 マイクロ・ナノ啓発会

神奈川、2013年9月

○前田晃作、篠原春香、喜多理王、新屋敷直木、八木原晋

糖水溶液とエチレングリコール水溶液のロードヴィッヒ・ソレー効果

高分子基礎研究会 2013-2

広島、2013年11月

○前田晃作、喜多理王、新屋敷直木、八木原晋

温度勾配によるエチレングリコール水溶液の輸送と濃度勾配形成

第69回 日本物理学会年次大会、

神奈川、2014年3月

○前田晃作、新屋敷直木、八木原晋、Simone Wiegand、喜多理王

多価アルコールを用いた熱物質拡散現象への水素結合の影響

第 52 回 高分子と水に関する討論会

東京、2014 年 12 月

○前田晃作、新屋敷直木、八木原晋、喜多理王

レーザー干渉法を用いたエチレングリコール水溶液の熱物質拡散測定

レーザー学会学術講演会 第 35 回年次大会

東京、2015 年 1 月

国内学会(ポスター発表・査読有り)

11 件

○岸川友貴、前田晃作、喜多理王、新屋敷直木、八木原晋

高分子溶液のソレー係数測定と溶液物性

第 58 回 高分子討論会

熊本、2009 年 9 月

○前田晃作、喜多理王、新屋敷直木、八木原晋

ビームベンディング法によるポリイソプロピルアクリルアミド水溶液のソレー係数測定

第 59 回 高分子討論会

北海道、2010 年 9 月

○前田晃作、喜多理王、新屋敷直木、八木原晋

高分子溶液のルードヴィッヒ・ソレー効果

高分子基礎研究会

群馬、2011 年 1 月

○篠原春香、村田飛鶴、前田晃作、喜多理王、新屋敷直木、八木原晋

多糖類とシクロデキストリンのルードヴィッヒ・ソレー効果

第 61 回 高分子学会年次大会

神奈川、2012 年 5 月

○前田晃作、関裕輝、喜多理王、新屋敷直木、八木原晋

東海大誘電分光グループにおけるソフトマター物理学の広域研究Ⅱ

第 1 回 マイクロ・ナノ啓発会

神奈川、2013 年 9 月

○前田晃作、喜多理王、新屋敷直木、八木原晋

温度勾配による水溶性合成分子の輸送

第 1 回 マイクロ・ナノ啓発会

神奈川、2013 年 9 月

○篠原春香、前田晃作、喜多理王、新屋敷直木、八木原晋

温度勾配下における水中での単糖・オリゴ糖・多糖類の熱物質拡散係数

第 51 回 高分子と水に関する討論会

神奈川、2013 年 12 月

○篠原春香、前田晃作、喜多理王、新屋敷直木、八木原晋

単糖・オリゴ糖・多糖類の溶媒中での熱物質拡散現象

第 2 回 マイクロ・ナノ啓発会

神奈川、2014 年 2 月

○前田晃作、税田祥平、喜多理王、新屋敷直木、八木原晋、藤田恭子、大野弘幸

イオン液体/水混合系の液-液 2 相分離挙動

第 2 回 マイクロ・ナノ啓発会

神奈川、2014 年 2 月

前田晃作、○喜多理王

エチレングリコール水溶液のルードヴィッヒ・ソレー効果

ゆらぎと構造の協奏 第二回領域研究会

北海道、2014年8月

○前田晃作、喜多理王、新屋敷直木、八木原晋

エチレングリコール水溶液を用いた熱物質拡散の分子論的メカニズム解明

第4回 マイクロ・ナノ啓発会

神奈川、2015年2月

国際学会(口頭発表・査読有り)

1件

○Kousaku Maeda, Rio Kita, Naoki Shinyashiki, and Shin Yagihara

Thermal Diffusion Behavior of Aqueous Solutions of Ethylene Glycol Oligomers, Crown Ethers, and Glycerol

11th International Meeting on Thermodiffusion

フランス、2014年6月

国際学会(ポスター発表・査読有り)

7件

○Kousaku Maeda, Rio Kita, Naoki Shinyashiki, and Shin Yagihara

Thermal Diffusion Behavior of Aqueous Solution of Non-ionic Surfactant C₁₂E₅ in Micellar Phase

10th International Meeting on Thermodiffusion

ベルギー、2012年6月

Yuki Kishikawa, ○Kousaku Maeda, Rio Kita, Naoki Shinyashiki, and Shin Yagihara

Temperature and Molecular Weight Dependence of the Ludwig-Soret Effect for Poly(*N*-isopropylacrylamide) Solutions

International Polymer Conference 2012

日本(兵庫)、2012年12月

○Kousaku Maeda, Rio Kita, Naoki Shinyashiki, and Shin Yagihara

Ludwig-Soret Effect of Non-ionic Surfactant Aqueous Solution Studied by Beam Deflection Method

The 4th International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems

日本(宮城)、2012年12月

○Takuya Sawada, Hironobu Saito, Kousaku Maeda, Rio Kita, Naoki Shinyashiki, Shin Yagihara, and Minoru Fukuzaki

Molecular Dynamics of Aqueous Solution of Nonionic Surfactant by Broadband Dielectric Spectroscopy, Dynamic Light Scattering, and PGSE-NMR

The 4th International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems

日本(宮城)、2012年12月

○Kousaku Maeda, Rio Kita, Naoki Shinyashiki, and Shin Yagihara

Temperature, Molecular Weight, and Concentration Dependences of Thermal Diffusion for Ethylene Glycol Oligomers and Crown Ethers

The 12th Asia Pacific Physics Conference

日本(千葉)、2013年7月

○Kousaku Maeda, Haruka Shinohara, Rio Kita, Naoki Shinyashiki, and Shin Yagihara

Temperature and Molecular Weight Dependences of Thermal Diffusion for Aqueous Solutions of Saccharides

MJIS2013

日本(神奈川)、2013年11月

○Kousaku Maeda, Yuki Kishikawa, Rio Kita, Naoki Shinyashiki, and Shin Yagihara

Temperature and Molecular Weight Effects for Thermal Diffusion of Aqueous Solutions of Saccharides

11th International Meeting on Thermodiffusion

フランス、2014年6月

受賞歴

2件

○前田晃作

Beam Bending 法 ～装置開発からソレー係数測定へ～

第9回 広域物性研究会最若手会

広島、2009年8月

銀梟賞受賞

○前田晃作、篠原 春香、喜多 理王、新屋敷 直木、八木原 晋

温度勾配による糖およびエチレングリコールの輸送現象

第36回 日本バイオレオロジー学会年会

博多、2013年6月

学術奨励賞受賞

受賞インタビュー

1件

前田晃作

日本バイオレオロジー学会学術奨励賞を受賞して

J. Jap. Soc. Biorheol., **27**, 133 (2013).

謝辞

この研究は、東海大学理学部物理学科所属の分子複雑系研究グループ(Research Group of Molecular complex System; RGMS)において行われ、多くの方々の支援の元で遂行されました。

まず、卒業研究から6年間指揮して頂いた担当指導教員である、理学部物理学科所属の喜多理王教授に心より御礼申し上げます。研究者としてあるべき姿を自身のふるまいを以て常に教えてくれました。研究に関する知識や技術は全て喜多先生あってのものであり、今後も研究者として活躍できる可能性を与えてくれました。喜多先生の教え子として恥じる事の無いよう、常に目標を高く精進していく所存です。

同研究グループで理学部物理学科所属の八木原晋教授と新屋敷直木教授には幾度となく有意義な助言や啓発的な質問を頂き研究を活気付けて頂きました。八木原先生は私自身では全く想像もできない高次の発想をぶつけて頂けるので、一言ずつが全て勉強でした。新屋敷先生はどんなミスも誤魔化しも見逃さず、ポジティブな助言として一歩上へ導いてくれました。心より感謝申し上げます。

博士論文の審査に関与した学術論文の執筆や本研究の数多の面でドイツのForschungszentrum Jülich (ユーリッヒ研究所) 及び Universität zu Köln (ケルン大学) 所属の PD Dr. Simone Wiegand には大変お世話になりました。熱いディスカッションと細かな指導で論文をよりよい物にして頂きました。共存曲線の測定に使用したイオン液体を提供して頂いた東京農工大学の 大野弘幸教授、講師の藤田恭子先生、および 税田祥平さんに感謝申し上げます。ホットなテーマで論文に一層深みが与えられました。またイオン液体の濁度測定データは喜多研究室の村田飛鶴さんに提供して頂きました。心より御礼申し上げます。

博士の審査員として快諾して下さい、様々な場面で創造的な質疑を頂いた京都大学名誉教授の田中文彦教授、東海大学理学部物理学科教授のベンツ・ヴォルフガンク教授にも大変お世話になりました。また、総合理工学研究科の研究科長である山口滋教授には常に見守って頂き、多大なる安心を与えて頂きました。心より感謝致

します。研究に専念する上で多大な迷惑をお掛けしながらも常に笑顔で接して頂いた、理学部事務室の神保奈緒美さんをはじめ事務室の方々にも大変お世話になりました。

そして、成人を迎えても尚、学生として研究に専念できる至高の環境を与えて頂き、何不自由なく健全な生活を送る最高のバックアップを頂きました両親への感謝は言葉になりません。この貴重な経験を今後の人生で余すところなく活かしていき、後世へと繋いでいきます。

最後に RGMS 所属の皆様には日々、友として、先輩後輩の関係として、目標を共にするライバルとして、楽しく充実した時間を与えて頂きました。心から感謝致します。今後も科学の発展に貢献すべく切磋琢磨して行って下さい。