

令和 4 年 6 月 2 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K03571

研究課題名(和文) 塩が誘起する有機溶媒水溶液の長距離秩序構造と2次元流体的な臨界挙動

研究課題名(英文) Long-range ordered structure and 2D-Ising like critical behaviors induced by salts in organic solvent solutions

研究代表者

貞包 浩一郎 (SADAKANE, Koichiro)

同志社大学・生命医科学部・准教授

研究者番号：50585148

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：有機溶媒水溶液の臨界現象に対する「拮抗的な塩」について、主に小角中性子散乱、静的光散乱、動的光散乱を用いて研究を行った。小角中性子散乱と静的光散乱による「静的構造」に着目した結果により、2,6-ジメチルピリジン水溶液、2-ブトキシエタノール水溶液、アセトニトリル水溶液において、拮抗的な塩が「高秩序濃度揺らぎ」と「2次元流体的な臨界普遍性」を誘起することが明らかになった。一方で、動的光散乱で得られた溶液の「動的特性」は塩の影響を受けないことも明らかになった。また、NMRを用いた実験により、「高秩序濃度揺らぎ相」における分子レベルでの相互作用の描像についても明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来、溶液中におけるイオンの効果はデバイ長(約0.7nm)程度で遮蔽されるため、高分子や界面活性剤を含まないシンプルな有機溶媒水溶液中で10nmを超える大きな構造が誘起されることはないと言われてきた。また、ソフトマターの臨界挙動は、平均場的な振舞い(長距離相互作用に起因する臨界現象)を示す一部の高分子や界面活性剤系を除き、ほとんどが3次元Ising臨界普遍性に従うとされてきた。本研究により、いくつかの有機溶媒水溶液系において上記の常識を打ち破る知見が得られた。本成果は、電荷を含むソフトマターの自己組織化のメカニズムと相転移・臨界現象の本質をより深く理解する上で基礎となる。

研究成果の概要(英文)：Small-angle neutron scattering (SANS), static light scattering (SLS), and dynamic light scattering (DLS) experiments were performed to clarify the effect of antagonistic salts on the critical phenomena of water/organic solvent mixtures. SANS and SLS results showed that antagonistic salts induce a highly order structure, so-called "charge-density-wave structure", in water/2,6-dimethylpyridine, water/2-butoxyethanol, water/acetonitrile mixtures. Furthermore, it was found that the critical universality changed from 3D Ising to 2D Ising with the addition of salt in these mixed solutions. On the other hand, it was also clarified that the dynamic properties of the solution obtained by DLS are not affected by the salt. In addition, the intramolecular interaction in the "highly ordered concentration fluctuation phase" was observed by NMR, and it was suggested that the intramolecular interactions between water and organic solvent do not change significantly even in the presence of salts.

研究分野：ソフトマター物理学

キーワード：臨界現象 相分離 自己組織化 ソフトマター 溶媒和 中性子散乱 動的特性

1. 研究開始当初の背景

臨界温度（相分離温度）近傍にある水/有機溶媒の2成分混合溶液に光やX線、中性子を照射すると無秩序な「濃度揺らぎ」（水と有機溶媒濃度の空間的な不均一性）に起因する臨界散乱を示し、その散乱プロファイルは必ず Ornstein-Zernike の式:

$$I(Q) = \frac{I_0}{1 + \xi^2 Q^2} \quad (\text{i})$$

(I は散乱強度、 Q は散乱ベクトルの絶対値、 I_0 は前方散乱、 ξ は濃度揺らぎの相関長) に従う。さらに、温度変化に対する I_0 と ξ の変化のしかたは溶液の種類によらず、べき乗則:

$$\xi = \left| \frac{T_c - T}{T_c} \right|^{-\nu} \quad (\text{ii})$$

$$I_0 = \left| \frac{T_c - T}{T_c} \right|^{-\gamma} \quad (\text{iii})$$

(T は溶液の温度、 T_c は臨界温度、 ν と γ はそれぞれ ξ と I_0 に対する臨界指数) に従う。特に、水/有機溶媒混合系における相分離では、溶液の種類によらず3次元 Ising 臨界普遍性(3次元の流体が、短距離相互作用のバランスに起因する相分離現象で観測される臨界挙動)固有の臨界指数($\nu = 0.63, \gamma = 1.24$)が観測される。

研究代表者らはこれまでに、有機溶媒水溶液の臨界挙動に対する「拮抗的な塩」（親水性イオンと疎水性イオンからなる塩）の影響に着目して研究を進めてきた。その中で、LCST型の臨界挙動を示す水/3-メチルピリジン混合溶液に拮抗的な塩である NaBPh₄ (Na⁺: 親水性イオン、BPh₄⁻: 疎水性イオン)を加えた場合、無秩序な濃度揺らぎに適応できる散乱モデル(式(i))ではなく、Onukiらの理論研究(A. Onuki and H. Kitamura, 2004)において存在が予言されていた「高秩序濃度揺らぎ構造」に対して適用できる散乱モデル:

$$I(Q) = \frac{I_0}{1 + \xi^2 Q^2 \{1 - \gamma_D^2 / (1 + \lambda_D^2 Q^2)\}} \quad (\text{iv})$$

(λ_D はイオンのデバイ長、 γ_D はイオンの親水性の度合いに依存する無次元量)に従う臨界散乱が観測された(K. Sadakane, 2011)。Onuki理論により「高秩序濃度揺らぎ相」においては水-richドメインと有機溶媒-richドメインの分布が長離周期を持つことが予想されていたが、研究代表者らの実験結果により、この周期が数100Å～数1000Åであることが分かった。さらに、臨界温度近傍では、3次元ではなく2次元流体固有の臨界挙動(2次元 Ising 臨界普遍性; $\nu = 0.50, \gamma = 1.75$)が現れる、という理論的な説明のない新しい実験結果も得た(K. Sadakane, 2011)。

2. 研究の目的

以上のように、研究開始当初には、「拮抗的な塩」を含む水/3-メチルピリジン混合溶液において散乱プロファイルが式(iv)に従う「高秩序濃度揺らぎ相」の形成や「2次元流体的な臨界普遍性」が現れることを明らかにしていた。ただし、これらの挙動(特に2次元流体的な臨界普遍性)がどのようなメカニズムによって引き起こされるのか、3-メチルピリジン以外の有機溶媒水溶液系においても一般に生じ得る現象であるのか、といった問題が分かっていた。これらを解明することができれば、有機溶媒水溶液のみならず電荷を含むソフトマターの秩序化と相転移・臨界現象の本質をより深く理解することにつながる。

そこで本研究では、①どのような溶液条件で拮抗的な塩の効果が現れるのか、②「高秩序濃度揺らぎ相」や「2次元流体的な臨界普遍性」が現れる溶液と現れない溶液とでは、秩序構造の静的振舞い、動的振舞い、分子間相互作用にどのような違いがあるのか、③どのようなメカニズムで「高秩序濃度揺らぎ相」や「2次元流体的な臨界普遍性」が現れるのか、について明らかにすることとした。

3. 研究の方法

まず①を明らかにするために、温度変化により相分離挙動を示す様々な有機溶媒水溶液に対して拮抗的な塩を加えながら、相挙動の変化を調べた。その結果、LCST型の相挙動を示す2,6-ジメチルピリジン水溶液と2-プトキシエタノール水溶液、UCST型の相挙動を示すアセトニトリル水溶液とイソ酪酸水溶液において、それぞれ拮抗的な塩の添加に伴い相分離温度が変化することが分かった。ただし、イソ酪酸水溶液においては、他の3種類の有機溶媒水溶液に対し、変化が比較的小さいことも確認できた。

次に、これら4つの有機溶媒水溶液系を用いて②③の研究計画を遂行した。②では、静的構造を明らかにするために小角中性子散乱実験と静的光散乱実験、動的構造を明らかにするために動的散乱実験、分子間相互作用を明らかにするためにNMR実験を行った。小角中性子散乱は大

強度陽子加速器施設（茨城県東海村）の BL15、及び日本原子力研究開発機構（茨城県東海村）内の研究用原子炉 JRR-3 内の SANS-U にて行った。また静的光散乱、動的光散乱、NMR は研究代表者が所属する同志社大学生命医科学部の実験室にて行った。

4. 研究成果

(1) 小角中性子散乱実験の結果

ここでは「拮抗的な塩」の添加により、特に顕著な相挙動の変化が現れたアセトニトリル水溶液系の結果について示す。図 1(a) は水/アセトニトリル混合溶液の小角中性子散乱プロファイルである。臨界点から離れた温度 (298.2 K) から臨界温度 (278.3 K) に近づくに連れて散乱強度が強くなり、これらが全て式(i)で良く説明できたことから、溶液中には無秩序な濃度揺らぎが生じていることが分かる。また、式(i)で得られた ξ と I_0 の温度依存性 (図 1 (b) (c) 参照) を調べたところ、臨界指数は $\nu = 0.61, \gamma = 1.21$ となり、3次元 Ising 的な臨界普遍性に従うことも確認できた。

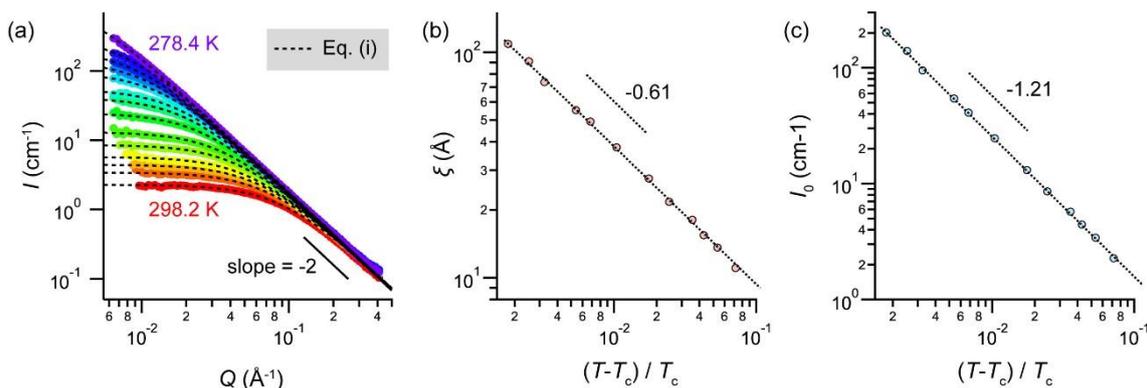


図 1 : (a) 水/アセトニトリル混合溶液の小角中性子散乱プロファイルと式(i)による fitting の結果。(b) 式(i)による fitting で求めた ξ の温度依存性。(c) 式(i)による fitting で ξ を求めた I_0 の温度依存性。

これに対し、図 2 は水/アセトニトリル混合溶液に 30mmol/L の NaBPh₄ を添加したときの結果である。(a) に示すように、小角中性子散乱プロファイルは式(i)ではなく式(iv)に従うことから「高秩序濃度揺らぎ相」が形成されていることが示唆される。また、fitting から得られた臨界指数は、臨界温度から離れた領域では 3次元 Ising に近い値 ($\nu = 0.72, \gamma = 1.50$)、臨界点近傍では 2次元 Ising に近い値 ($\nu = 0.93, \gamma = 2.09$) に近い値を示すことも分かった (図 2 (b)(c) 参照)。

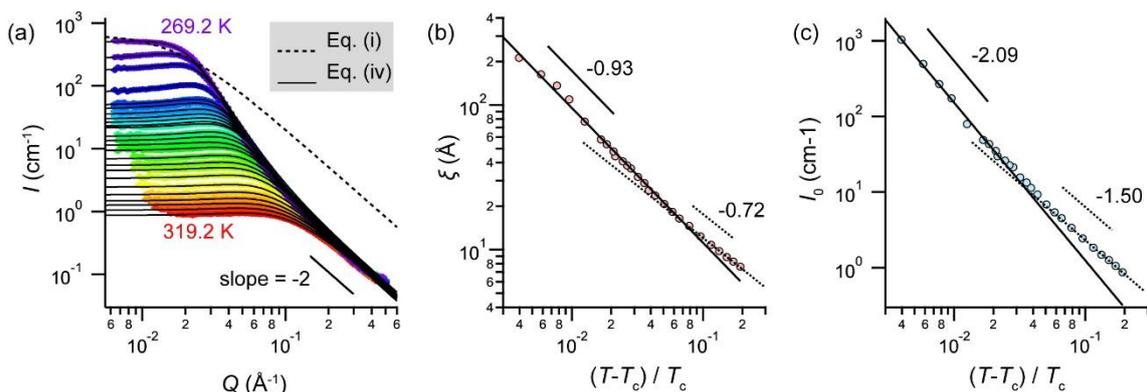


図 2 : (a) 水/アセトニトリル混合溶液に 30mmol/L の NaBPh₄ を添加した系の小角中性子散乱プロファイルと式(i) (ii)による fitting の結果。(b) 式(iv)による fitting で求めた ξ の温度依存性。(c) 式(i)による fitting で ξ を求めた I_0 の温度依存性。

以上のように、これまでに確認されていた LCST 型の相分離挙動を示す 3-メチルピリジン水溶液以外に、UCST 型の相分離挙動を示すアセトニトリル水溶液においても「高秩序濃度揺らぎ相」が形成されることが分かった。また、相分離温度に近づくにつれ、臨界普遍性が 3次元流体的なものから 2次元流体的なものへと crossover する、といった新しい現象も見つけることができた。さらに本研究において、アセトニトリル水溶液の他に、LCST 型の相分離挙動を示す 2,6-ジメチルピリジン水溶液と 2-ブトキシエタノール水溶液でも同様に「高秩序濃度揺らぎ相」の形

成と「2次元流体的な臨界普遍性」が現れることも明らかになった。一方で、UCST 型の臨界挙動を示し、且つ「拮抗的な塩」の添加に伴う相挙動の変化が確認できるイソ酪酸水溶液系においては「高秩序濃度揺らぎ相」と「2次元流体的な臨界普遍性」が現れない、といった結果も得られた。

(2) 静的光散乱と動的光散乱の結果

続いて研究代表者らは、小角中性子散乱で「高秩序濃度揺らぎ相」と「2次元流体的な臨界普遍性」が確認できたサンプルのうち、強い光散乱が確認できた水/2,6-ジメチルピリジン/NaBPh₄混合溶液系を用いて静的光散乱と動的光散乱を行った。図3 (a)は静的光散乱の結果であり、縦軸は散乱強度 I を温度で割った値、横軸 τ は臨界温度からの距離 ($\tau = (T_c - T)/T_c$) である。解析の結果、水/2,6-ジメチルピリジン混合系では3次元流体的な臨界普遍性を示すとしたときに予想される fitting 曲線 (破線) で説明されたのに対し、20mmol/L の NaBPh₄ を加えた系では2次元流体的な臨界普遍性を示すとしたときに予想される fitting 曲線 (実線) に従うことが分かった。このように、小角中性子散乱に加え小角光散乱実験においても、拮抗的な塩を添加した系における2次元流体的な振舞いを観測することができた。一方で、動的光散乱の結果 (図3 (b)) では、NaBPh₄ の有無に依らずどちらも3次元流体的な臨界普遍性を示すとしたときに予想される同じ fitting 曲線で説明できることが分かった。

以上により、有機溶媒水溶液に拮抗的な塩を添加することで空間構造に大きな変化が生じるものの、動的な特性はほとんど変化しない、といった知見が得られた。

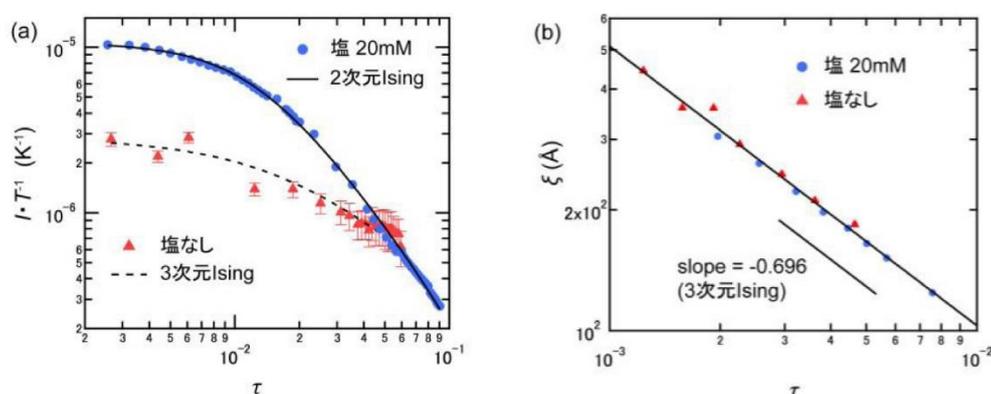


図3 : (a) 水/2,6-ジメチルピリジン水溶液、及びこれに 20mmol/L の NaBPh₄ を添加した系の静的光散乱の結果。(b) (a) と同じ 2 種類の混合溶液を、(a) と同じ温度領域において動的光散乱で測定した結果。

(3) NMR の結果

NaBPh₄ の添加により臨界普遍性の変化が確認された有機溶媒水溶液 (2,6-ジメチルピリジン水溶液、2-ブトキシエタノール水溶液、アセトニトリル水溶液) と変化が確認されなかった有機溶媒水溶液 (イソ酪酸水溶液) を用いてそれぞれ 1H NMR 実験を行った。その結果、いずれの混合溶液においても有機溶媒と疎水性イオン (BPh₄⁻) の間に結合力が生じるものの、水/有機溶媒間の濃度揺らぎの形状変化を説明できるような、顕著な分子間相互作用の変化は生じていないことが分かった。

以上(1)~(3)の実験結果から、「高秩序濃度揺らぎ相」と「2次元流体的な臨界普遍性」の現象は、3-メチルピリジン水溶液特有のものではなく、拮抗的な塩を含む多くの種類の有機溶媒水溶液においても生じる現象であることが分かった。これらの現象は、塩の添加に対する相挙動の変化が大きな有機溶媒水溶液系で特に顕著に現れることも分かった。一方で、研究開始時点では「2次元流体的な臨界普遍性」が現れる要因として、溶液中にラメラ分子膜のような構造が形成されることで濃度揺らぎが2次元方向に広がっていることを予想していたものの、図3 (b)に示す動的な振舞いは通常の3次元流体と変わらないものであったため、解釈の見直しが必要である。また、「高秩序濃度揺らぎ相」と「2次元流体的な臨界普遍性」が現れる系と現れない系とで、溶媒間の分子間相互作用に大きな違いが無いことも示唆されたため、今後は分子レベルよりもさらに大きな階層スケールに着目した実験も取り入れて、継続的に研究を進めていきたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sato Shiho, Sakuta Hiroki, Sadakane Koichiro, Yoshikawa Kenichi	4. 巻 4
2. 論文標題 Self-Synchronous Swinging Motion of a Pair of Autonomous Droplets	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 12766 ~ 12770
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.9b01533	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 青山航太、貞包浩一朗、剣持貴弘
2. 発表標題 界面活性剤が誘起する油水混合溶液の液液相分離：NMRによる相分離メカニズムの解明
3. 学会等名 日本物理学会 2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青山航太、貞包浩一朗、剣持貴弘
2. 発表標題 界面活性剤が誘起する油水混合溶液の相分離：NMRによる相分離メカニズムの解明
3. 学会等名 溶液化学オンラインインシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青山航太、貞包浩一朗、剣持貴弘、吉川研一
2. 発表標題 界面活性剤が誘起する有機溶媒水溶液の液液相分離-DLSとNMRを用いたメカニズムの解明-
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Koichiro Sadakane
2. 発表標題 Shear effect on the critical behavior of water/organic solvent/angatonistic salt
3. 学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Annual Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 貞包浩一朗
2. 発表標題 やわらかな物質の秩序形成：光と中性子を用いた本質の探究
3. 学会等名 山口大学研究推進体「先端的計測・分析基盤技術の創出」×物質構造解析研究会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Koichiro Sadakane
2. 発表標題 Hierarchical structures induced by antagonistic salts studied by small-angle neutron scattering, neutron, spin echo, neutron reflection, and soft x-ray emission
3. 学会等名 Quantum Beam Science in Biology and Soft Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------