

## 溶媒和効果の物理

## ——密度揺らぎ・ナノバブル・溶質誘起相分離

岡本 隆一 〈岡山大学異分野基礎科学研究所 okamoto-ryuichi@okayama-u.ac.jp〉

小貫 明\* 〈onuki@scphys.kyoto-u.ac.jp〉

水溶液における溶質添加効果は古くから研究されてきた。単純な分子構造を持った溶質は疎水性のものと親水性のものに分類される。酸素分子、メタン分子などの小さな分子は比較的弱く疎水的であり水に僅かに溶ける。C<sub>60</sub>やC<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O（オクタノール）のような大きい分子は周囲の水の水素結合を变形するため強く疎水的になり水には殆ど溶けない。一方Na<sup>+</sup>やCl<sup>-</sup>のような小さなイオンは周囲の水双極子を配向させるため強く親水的になる。タンパク質や界面活性剤などの複雑な分子は、疎水部分（疎水基）と親水部分（親水基）から構成される。そのため水との相互作用は拮抗的かつ集団的であり、凝集・相分離・ミセル形成などの興味ある現象が出現する。

疎水相互作用の引き起こす現象の事例としてまず1つは、水中の疎水性固体表面に形成される数十～数百 nm サイズの微小バブルが挙げられる。ここでは水に溶解している酸素や窒素などが壁へ追い出されている。また疎水性ガスを水に混入し攪拌するとバルクにナノバブル（またはマイクロバブル）が生成され塩の添加でほぼ安定となる。この現象は工学・医学などで応用されているが、安定性の原因（＝疎水相互作用）については殆ど意識されていない。またさらなる現象として水にヒドロトロプ（hydrotrope）を加えた場合の特異な効果も際立っている。ヒドロトロプは低分子アルコール（エタノールなど）を代表例とする小さいながら疎水基と親水基を持つ低分子共溶媒の総称である。水+ヒドロトロプ混合溶媒では濃度揺らぎが亢進する。ここに疎水性溶質が僅かでもあれば組成に応じてマクロな相分離とともに10<sup>2</sup>–10<sup>3</sup> nm サイズのマイクロエマルジョンが生じる。後者に起因する白濁現象は、蒸留酒 Ouzo（強疎水性アニスで香りをつけたエタノール）

に水を注ぐと観測される。

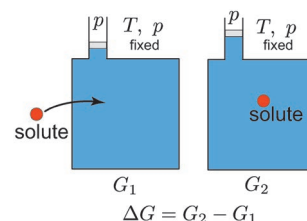
このような溶液の相転移を理解する上で重要な量として、第一に溶質分子の溶媒への溶けやすさを表す溶媒和化学ポテンシャルがある。これは、純溶媒に溶質分子1個を入れた時の自由エネルギー変化のことであり、溶媒分子と溶質分子、そして溶媒分子同士の相互作用を反映している。加えて重要な量として、溶質による浸透圧を溶質密度で展開したときの2次の係数、浸透第2ビリアル係数が挙げられる。これは溶媒中における（溶媒効果を繰り込んだ）溶質分子間相互作用を特徴づける。

我々はこれらの溶液の振る舞いを記述するために、まず2成分溶媒+溶質の3成分系における浸透第2ビリアル係数の新しい表式を導出した。この量は溶質誘起不安定性が起こる溶質濃度の下限と関係づけられる。これらは純粋に熱力学的な表式である。そこで Mansoori-Carnahan-Starling-Leland (MCSL) モデルを用いて、水-低分子アルコールのように全組成で混合するような溶媒を想定したパラメータ値を設定し、溶媒和化学ポテンシャルや浸透第2ビリアル係数などを具体的に計算した。その結果、浸透第2ビリアル係数が溶媒組成に関して極小を持つこと、そしてそれは溶媒組成揺らぎと溶質の溶媒和化学ポテンシャルの組成依存性が要因となっていることがわかった。以上の表式はミクロな理論、分子シミュレーションや実験との対応を考える際に重要な Kirkwood-Buff 積分とも関係づけられる。さらに、微小バブルの安定性において過飽和と疎水性溶質の存在が重要であることがわかった。加えて溶質誘起の液液相分離の相図を MCSL モデルを用いて計算し、実験で得られる水-低分子アルコール-疎水性溶質系で得られるマクロ相分離の様相と類似することが示された。

—Keywords—

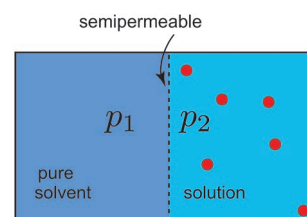
## 溶媒和化学ポテンシャル（溶媒和自由エネルギー）：

溶質分子1個を真空中から溶媒内に移動させた時の自由エネルギー変化 $\Delta G$ 。低圧・閉じた系ならば Gibbs 自由エネルギー、定積・閉じた系ならば Helmholtz 自由エネルギーであるが、何れにしてもその変化分は同じになる。文献によっては溶質分子1モルあたりで定義することもある。



## 浸透第2ビリアル係数：

溶液と純溶媒を溶媒のみを透過する半透膜で隔てた時、両側に圧力差 $\Pi$ が生じる。これを浸透圧という。ここで溶媒は水-アルコールなどの2成分系を想定する。両相での溶媒成分の化学ポテンシャルは共通である。浸透圧を溶質密度で展開したときの2次の係数を浸透第2ビリアル係数という。



$$\Pi = p_2 - p_1$$

## ヒドロトロプ：

水に疎水性物質を溶かすために、両親媒性低分子（ヒドロトロプ）を加えることが薬品・食品加工でなされている。ヒドロトロプは小さすぎて水中ではミセルを形成しないが、疎水性表面で独自の役割を果たす。

\* 京都大学名誉教授