The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	溶液の不均一性が関与する諸現象
Author(s)	大垣, 一成
Citation	大阪大学低温センターだより. 1993, 83, p. 1-4
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/5374
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

研究ノート

溶液の不均一性が関与する諸現象

基礎工学部　大　垣　一　成（豊中4718）

ことの発端は、極めて基本的な疑問であった。「溶ける」と「混ざる」とは厳密に区別できるのか？あるいは「溶液」・「結晶」とは？　など熱力学や物理化学のテキストには必ず出て来る“表現”と“実体”とのミスマッチがどうしても納得できなかったことに始まる。熱力学の“平均化”による簡便さは、“現象”をデフォルメしてしまうし、逆に分子・原子レベルでの“表現”でバルクの物性を議論することも危険なことに違いない。観察する際のスケーリングによって“実体”は様々な“顔”を見せる相対的存在であることを確認することがこのプロジェクトの目的であった。具体的には、数十ナノメーター級の分子集団がある時間スケールで“存在”することを示し、それが関与すると思われる溶液・結晶および結晶化過程での現象を観察した。プロジェクト期間中に“発見”した現象の中で興味深いものは、1）溶液は均質な「相」とは認められない　2）溶液から析出する「単結晶」は溶液構造の面影を残す不均一固体であり、結晶化機構は「核生成論」とは異なる　3）反磁性水溶液が磁気照射を記憶する。これらはいずれも分子集団の存在を強く支持するもので、従来の概念を受け入れない。したがって、「結晶・溶液」などは新たに定義し直す必要があることになるが、本稿ではあえて“日常会話的な意味”で「溶液・結晶」をそのまま使用することにする。

溶液の密度勾配と溶質クラスター

溶液を重力場に長時間静置すると重力方向に密度勾配が現れることを最初に報告したのはMullin & Leci[1]である。その後この現象はなぜかほとんど注目されないままになっていたが、溶液の不均一性を実証するには最も簡単な現象であると考え、彼らの手法をトレースし、より正確な密度分布を測定することを試みた。溶質の違う数種類の溶液を調整し、三昼夜にわたって温度を制御する。高さの異なる数箇所から溶液を取り出し、水晶発振式の密度計により溶液密度を測定したところほとんどの溶液で密度勾配の存在が確認できた。溶液を密度的に均質と見なされる領域と溶質分子が密に凝集した溶質クラスターとからなる二重構造であるとして、溶質クラスターの重力方向への沈降とブラウン運動の重ね合わせでこの現象を表現することを試みた。ブラウン拡散方程式を定常状態を仮定して解くと、溶液の種類や濃度によらず溶質クラスターは溶質約一万分子からなる直径16±３nmの巨大なクラスターであること、またバルクの濃度によってこのクラスター数密度が変化することなどが判明した[2]。しかし分光学的観察はさらに大きな構造物が存在する可能性をも示唆していた。

とにかく、数十ナノメーター級の粒子が比較的安定な状態で溶液中に存在するのであれば、その姿を電子顕微鏡で捉えることはさほど難しいことではないように思われ、溶液の上下の一部を取り出し微粒化して液体窒素に投入れ出来る限り溶液構造を“生きたまま”クエンチし、それの表面の白金レプリカをつくり走査型電子顕微鏡で観察した。確かに溶液の上部と下部とでは、溶質クラスターと考えられる

凝集物の数密度に大きな違いがあることが判ったが、この写真はクエンチ過程で構造変化が起こっている可能性が高く溶液構造をそのままの状態で観察したものとは言い難い。どの様な方法で溶液をクエンチするのがよいのかを検討することにかなりの時間を費やすことになった。

溶液の電子顕微鏡観察

溶液の微粒子を投入する冷媒の性質として、水と反応してクラスレートを生成しないこと、および融解温度が低くかつ熱容量が大きいことが必要であることなどからメチルブタンが最適であると考えた。またクエンチした微粒子の表面二分子層程度を高真空の下で削り取る手法および白金蒸着によるレプリカの厚みと白金原子の凝集を如何に防ぐかなどを試行錯誤することになった。超純水の微粒子をアモルファス化することからクエンチ速度を推定することを考えたが、なかなかうまく行かず現時点でもクエンチ速度は不明である。しかし、ここで開発した手法では、超純水のクラスターと考えられる直径約1nmの超微粒子が透過型電子顕微鏡で捉えられ、水の数十分子からなるクラスターの生存時間内に微粒滴表面のクエンチ操作は完了することが出来たと考えている（水の水素結合の生存時間はピコ秒のオーダーと言われているが、クラスターが形有るものとして存在する時間はけた外れに長い)。かりに、超純水で確認した微粒子が水のクラスターではないとしても、同じクエンチ速度を用いた場合、溶液中でこれより大きな凝集体が見つかれば、その凝集体はもともと溶液中に“存在”していたものと考えてもよいであろう。

上記の手法を、様々な濃度を持つ溶液の微粒滴に適用した。詳しくは述べないが、溶液中で確認される微粒子は直径約20nmのものと60nmのものとがあり、これらは超純水中の微粒子よりはるかに大きい。また直径60nmの微粒子（以降クラスターシストと呼ぶ）の中を透過型電子顕微鏡で観察すると直径約20nmの微粒子（以降クラスターと呼ぶ）が包含されている。溶液の濃度によってクラスター数密度が変化するものの、そのサイズに大きな差異は認められない[3)]。

結晶内構造と結晶化機構

さきに述べたように溶液がクラスターやクラスターシストを持つ不均一な状態であれば、その溶液から成長する結晶はどの様な構造を持つのか興味を引く。まず溶液と結晶が「平衡」にある状態を上記の方法でレプリカにすることを試みた。図1はまさに溶液と結晶とが共存する「界面」を捉えたもので写真上部が結晶側で下部が溶液側である。飽和濃度に近い溶液ではクラスターシストのネットワーク構造（表面は水でラフニングされている）が観察され、結晶内では孤立したクラスターシストが観察される。「単結晶」と呼ばれていたこの結晶の内部が数十ナノメーターのレベルでこのような構造となっていることは驚異であり、その点を確かめるために、分子性

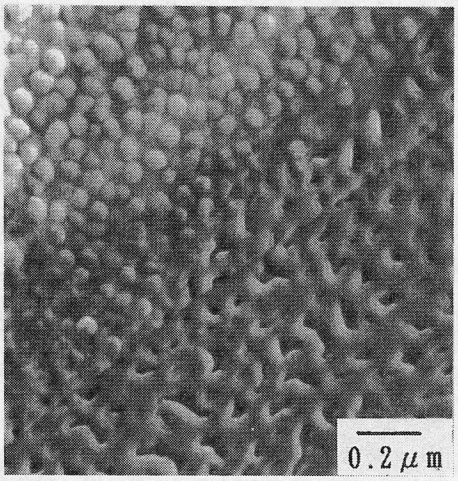


図1　固液界面のSEM写真

結晶やイオン性結晶の「単結晶」の内部構造を観察し、またX線を用いた「結晶子」のサイズの見積を試みた。イオン性結晶の内部は分子性結晶と違ってクラスターシストの密度がかなり小さく、「結晶子」のサイズはクラスターシストと同程度である。分子性結晶はクラスターシストが全面を敷き詰め、ところどころではスムースな断層面が観察され、「結晶子」とクラスターのサイズがほぼ等しい。イオン性結晶では結晶化のあと何段かの結晶内再配列が起こるが、分子性結晶では溶液中に存在していたクラスターは「単結晶」化するもののクラスターシスト内では孤立したままではないかと推測される。いずれにしても、結晶は溶液の面影をその内部構造に記憶していることは動かし難い事実である。またクラスターシストの直径がなぜクラスター径の三倍なのかなども興味ある現象であり（クラスターがちょうど13個最密充塡的に包含される）今後の課題である。溶液からの結晶成長機構の概念図を図２に示す。結晶はクラスター内部の「単結晶」、クラスター結晶（クラスターが格子点を占める）、クラスターシスト結晶（クラスターシストが格子点を占める）の階層構造となっており、「固液相転移」はアルダー転位に対応するクラスターシスト充塡率0.49で起こり、これはクラスターシスト単純立方格子結晶と考えられる。クラスターシスト密度の増加によりより充塡率の高いクラスターシスト結晶へと転位し、このとき従来は「ステップ」と呼ばれていたスムースな断層面を出現させる。同時にクラスター結晶も自己相似的な結晶構造となる[4]。現段階ではどの時点でクラスター内部の結晶化が起こるのか判らないが、従来の「核生成論」とはまったく異なる機構で結晶が成長するものと考えられる。

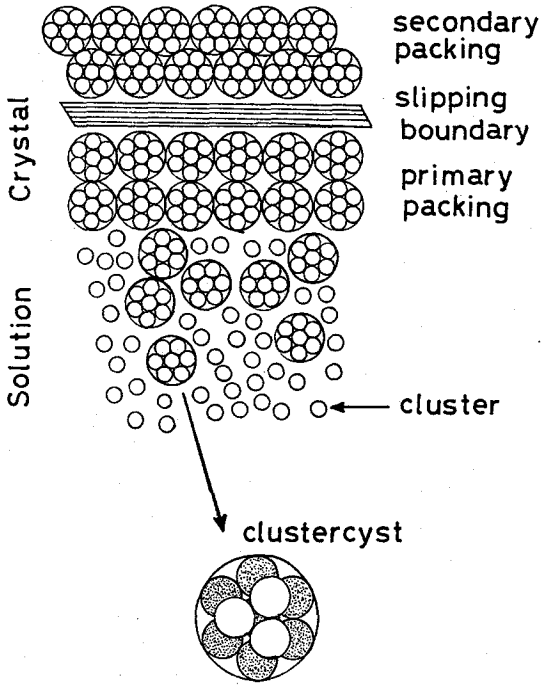
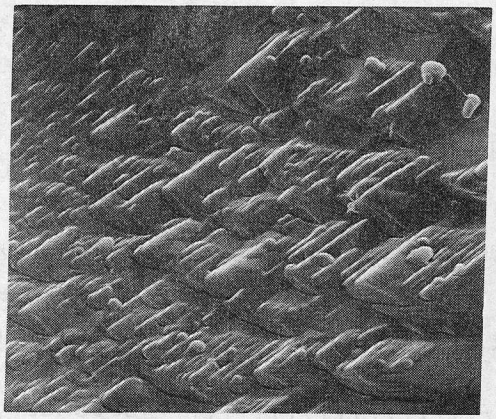


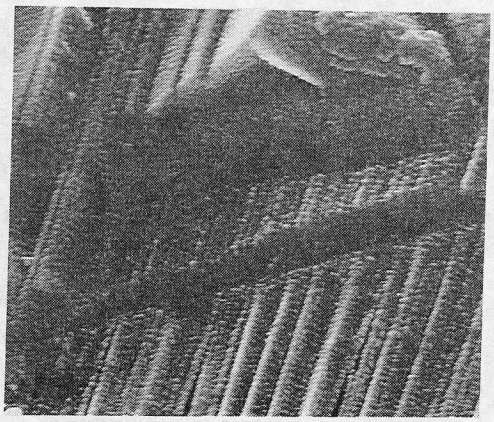
図２　結晶成長機構の概念図

溶液の磁気照射記憶

反磁性体である水溶液を磁場中で磁気照射すると、溶液そのものは磁化されないが何らかの形で磁気照射を記憶にとどめることが判明した[5]。その記憶は時間と共に薄らいでくるものの記憶期間は少なくとも一週間に及ぶ。セミマクロなレベルでの結晶構造変化を図３に示すが、磁気照射とそうでないものとでは著しい相違が確認される。それぞれの結晶内部に取り込まれている水分子のエネルギー状態が異なりX線分析でも回折面間隔に相違が認められる。話が前後するが、どうやって磁気照射の記憶を検出するかが問題であった。ここで用いた方法は、磁気により溶液構造特にクラスター構造が変化するのではないかと予想したことから考えだした手法である。溶液中のクラスターの構造的変化は、さきに述べた結晶化機構が正しければ、その溶液中で生成した結晶内部の構造変化へと受け継がれる。したがって、結晶構造のX線回折からもとの溶液構造を推測することが出来る。同じ濃度の二つの溶液の一方を磁場



A



B

図3　磁気を照射された溶液から成長した結晶のSEM写真　―― 0.5 μm
A：磁気照射されていない　　B：磁気照射されたもの

中に入れ、まったく同じ温度勾配で両方を冷却して結晶を得る。両者を比較して固体物性に相違点が現れれば磁気照射によって溶液構造に違いが生じていたことが判るわけである。しかし、磁気照射記憶が如何なる箇所にどの様な形で現れるのかほとんど判っていない。

最近訪中の機会があり、磁気照射記憶の話をしたところ、中国では既に「磁化水生命之水」として永久磁石を組み入れた湯呑が市販されているとのこと、さっそく購入して試飲しております。高血圧・糖尿病など慢性疾患に有効とのことです。興味のある方は御連絡下さい。また朝日新聞に「果実の肩凝りとれて甘味増す」と磁気効果に関するニュースが取り上げられていました。少なからず関連があるのではないかと期待しています。

参考文献

1)　Mullin, J. W. and Leci, C.L., Phil. Mag., **19**, 1075 (1969).

2)　Ohgaki, K. *et al*., Chem. Eng. Sci., **46**, 3283 (1991).

3)　Ohgaki, K., Hirokawa, N. and Ueda, M., Chem. Eng. Sci., **47**, 1819 (1992).

4), 5)　投稿中