総合報告

水溶液中の混ざり方の種々とそれらの間の転移

ブリティッシュコロンビア大学化学科 古賀精方

Yoshikata KOGA: Various Schemes of Mixing in Aqueous Solutions and Transition thereof

It was found in some aqueous solutions that there are typically three regions in the single phase domain of the composition-temperature field, in each of which the mixing scheme is qualitatively different from those of other regions. In the water-rich region (I), the hydrogen bond strength of solvent H_2O is enhanced in the vicinity of a solute molecule, while the hydrogen bond probability in the bulk away from a solute is reduced. The percolation nature of hydrogen bond network is still retained in this region (I). In the intermediate region (II), the solution consists of two kinds of clusters rich in each component. Therefore the percolation nature is no longer present. In the solute rich region (III), the solute molecules cluster together and H_2O molecules are "adsorbed" on the surfaces of such clusters. The transition from the water-rich (I) to the intermediate (II) region is associated with anomalies in the third derivatives of Gibbs energy.

1. はじめに

本学会の性格上、標題に"溶液構造"という言葉を使うべきかもしれない。しかしどうしても固体的な構造という印象が残るので、あくまでも液体であることを忘れないように"混ざり方"という言葉を使う。我々はここ数年間、水溶液中の混ざり方の詳細を、熱力学の立場から研究して来た。本報では今までに判ったことを纏めてみる。一般に受け入れられている印象とは異なり、熱力学的研究も、回折学やスペクトロスコピーと同等に、有効であることを示したい。

表1に、 (p, T, n_i) 変数系の熱力学諸量をまとめてある。 n_i は i -成分の量である。熱力学諸量は結局ギブスエネルギー, G , の微分として表される。この表では、微分の次数で分類してある。{}内の変数は微分の変数である。

たとえば,

$$H = -T^2 \{ \partial (G/T) / \partial T \}, \quad \text{したがって, } H; \{T\}$$

$$C_p = -T \{ \partial^2 G / \partial T^2 \}, \quad \text{したがって, } C_p; \{T, T\}$$

ギブスエネルギー, G , 0次微分, は平衡系の運命を決める。一回 T で微分すれば, H と S が分かれ, G の中身が S 的か H 的かがわかる。さらに, もう一度 T で微分して, C_p が得られるが, これは系内のエントロピーゆらぎに關係している。以上の議論を拡張して, 微分の次数が高いほど, その含む物理的な意味は詳しくなるといってよいだろう。実際 Hepler は $(\partial C_p / \partial p); \{T, T, p\}$, 三次微分, を用いて H_2O と D_2O の構造的違いを議論した。¹⁾ さらに, $\{\partial C_p^0(i) / \partial p\}; \{T, T, p, n_i\}$, 四次微分, の符号で溶質 i が H_2O の水素結合を強めるかまたは弱くするかを議論した。¹⁾ ここで, $C_p^0(i)$ は無限希釈における i -成

表1 Thermodynamic quantities of the (p, T, n_i) variable system.

0th derivative	1st derivative	2nd derivative	3rd derivative	4th derivative
G	$H; \{T\}$	$C_p; \{T, T\}$	$\partial C_p / \partial T; \{T, T, T\}$	$\partial C_p(i) / \partial p; \{T, T, n_i, p\}$
	$H; \{T\}$	$H_i; \{T, n_i\}$	$\partial C_p / \partial p; \{T, T, p\}$	$\partial H / \partial n_i; \{T, n_i, n_i, n_i\}$
	$V; \{p\}$	$S_i; \{T, n_i\}$	$C_p(i); \{T, T, n_i\}$	$\partial S / \partial n_i; \{T, n_i, n_i, n_i\}$
	$\mu; \{n_i\}$	$V_i; \{p, n_i\}$	$\partial H / \partial n_i; \{T, n_i, n_i\}$	—
		$\kappa_T; \{p, p\}$	$\partial S / \partial n_i; \{T, n_i, n_i\}$	—
		$\alpha_p; \{p, T\}$	$\partial V / \partial n_i; \{p, n_i, n_i\}$	—
		$N \langle (\Delta x_i)^2 \rangle; \{n_i, n_i\}$	$\kappa_T(i); \{p, p, n_i\}$	—
			$\alpha_p(i); \{p, T, n_i\}$	—
			—	—

分の部分モル熱容量である。

2. 部分モル量／多体問題

n_B モルの B と, n_W モルの W とからなる, 二成分系溶液を考える。全体の熱力学量, F , は,

$$F = n_B F_B^0 + n_W F_W^0 + F^E$$

とかける。 F_B^0 および F_W^0 は純粋な B や W のモル当たりの熱力学量である。過剰分 F^E は, あるいはそのモル当たりの量, $F_m^E = F^E / (n_B + n_W)$, は B と W 分子間の複雑な多体相互作用の結果とし具現されている。理論面からは, 多体問題に対する厳密な解答はまだ出ていない。実験的には, 多体相互作用の影響下にある B 分子の, 全体の F の値に対する, 実質寄与分を求めることができる。まず, 他の条件を一定にして B を微小量, δn_B , 変える。その摂動に対して系全体が F 的にどの様な反応, δF , を示すか図ればよい。 δn_B が十分に小であれば $(\delta F / \delta n_B)$ は B の部分モル量に他ならない。

$$F_B = (\partial F / \partial n_B)_{p, T, n_W} \quad (1)$$

あるいは過剰量,

$$F_B^E = (\partial F^E / \partial n_B)_{p, T, n_W} \quad (2)$$

この様に, F_B は B 分子の系全体に対する, F 的寄与と理解される。一方, 見方をかえると, B 分子をとりまく, F 的状況とも言える。

もし $F = G$ ならば, (1) 式は B のケミカルポテンシャル, μ_B , の定義式となる。また一方, μ_B は

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B + G_B^E$$

と書きなおされる。 x_B は B のモル分率で, G_B^E は B の過剰部分モルギブスエネルギーである。(2) 式で $F = G$ の場合に相当する。一般には活量係数, γ_B , がわかっていれば,

$$G_B^E = RT \ln \gamma_B$$

と書かれる。もしこの溶液と平衡にある気相中の B の分圧, p_B , が測れれば,

$$G_B^E = RT \ln \{p_B / (x_B p_B^0)\} + C_B \quad (3)$$

で G_B^E が求められる。 p_B^0 は純粋な B の, この温度での蒸気圧である。 C_B は気相の非理想性に対する, ビリアル補正である。水溶液の場合は, (3) 式右辺第一項に比べて無視できる。溶質として, tert-ブタノール (以下 TBA と略す),^{2), 3)} 2-ブトキシエタノール (BE),⁴⁾ 2-ブタノン (BUT),⁵⁾ およびジメチルスルフォキシド (DMSO)⁶⁾ の場合について, 溶質の過剰部分モルギブスエネルギーをこの様に求めた。

3. 第二次微分

表 1 に示すように, 第二次微分には 7 つある。B の過剰部分モルエンタルピー, H_B^E , と同じく体積, V_B^E , は, 熱量計⁵⁾⁻¹²⁾ またはディラトメーター¹³⁾ を使い, 正に定義式 (2) にしたがって直接測られる。すなわち, 次のような等温等圧のプロセスを考える。

$$\begin{aligned} & \{n_B \text{ の } B + n_W \text{ の } W\} + \{\delta n_B \text{ の } B\} \\ & \rightarrow \{(n_B + \delta n_B) \text{ の } B + n_W \text{ の } W\} \end{aligned}$$

このプロセスに伴う体積変化, δV を, ディラトメーターで直接測れば,

$$(\delta V / \delta n_B) = (\partial V / \partial n_B) - V_B^0 = V_B^E$$

ここで, δn_B は, 十分に小さいと仮定している。この仮定は δn_B のサイズを変えてみればチェックできる。上式を含めこれ以後, 偏微分には, いちいち下つきで明記することなく, 微分する変数以外は全部一定に保つものとする。B の過剰部分モルエントロピー, S_B^E , は, G_B^E と H_B^E とから計算される。また, V_B^E は密度が精度よく, かつモル分率に密に測定されれば, 数値微分することにより求められる。^{14), 15)}

残り 4 つの二次微分のうち, 応答関数, C_p , κ_T , α_p は, 色々な方法で精度よく測られる。濃度ゆらぎ, $N < (\Delta x_B)^2 >$ は, X 線小角散乱または光散乱から求められる。これらは, 理論的に系の揺らぎと, 以下の様に関係付けられている。¹⁶⁾⁻¹⁹⁾

$$<(\Delta S)^2> = kT (\partial S / \partial T) \quad (4)$$

$$<(\Delta N / N)^2> = -(kT / V^2) (\partial V / \partial p) \quad (5)$$

$$<(\Delta S) (\Delta N / N)> = -(kT / V) (\partial V / \partial T) \quad (6)$$

$$N < (\Delta x_B)^2 > = kT (1 - x_B) (\partial \mu_B / \partial x_B) \quad (7)$$

Δ はローカルな熱力学量が, 平均値より, どれだけずれているかを示す。ローカル量を定義するには, 空間の一点に小さな体積を想定し, その中で熱力学量を決めればよい。 $<>$ および右辺に表れる諸量はアンサンブル平均である。上式の右辺の二次微分は, 実測される応答関数に置換できる。ただし, その時は単位に留意する必要がある。特に ΔS は示量変数であるので, 先に想定された体積のサイズをいちいち指定しなければならない。この不便を避けるために, (4), (6) 式の ΔS を $(\Delta S / V)$ に書き換えればよい。²⁰⁾ つまり (4) 式は両辺を V^2 で, (6) 式は V でそれぞれ割れば, 左辺に表れる諸量はサイズによらなくなる。 $(\Delta N / N)$ はすでに N で割っており, Δx_B は示強変数であるため, サイズに無関係である。そうすれば

表2 The reference numbers of the data of second derivatives available in literature.

solute	tert-butanol	2-butoxyethanol	2-butanone	iso-butyric acid	dimethylsulfoxide
H_i^E	9*, 10*	11*, 12*	5*	25*	6*
S_i^E	2*, 3*	4*	5*		6*
V_i^E	37	14*, 15*	13*		6*
C_p	28	22*, 23*, 27	29		30
κ_t		26*	26*		
α_p	37	24*	13*		
$N < (\Delta x_i)_2 >$	21*, 32, 34, 35	31, 33, 36*			

新しい右辺は、実測された応答関数への書き換えが楽になり、つぎの (8), (9), (10), (11) 式となる。

$$<(\Delta S/V)^2> = (kT/V^2)(\partial S/\partial T) = R C_p/V_m^2 \quad (8)$$

$$<(\Delta N/N)^2> = -(kT/V^2)(\partial V/\partial p) = RT \kappa_T/V_m \quad (9)$$

$$<(\Delta S/V)(\Delta N/N)> = -(kT/V^2)(\partial V/\partial T) = -RT \alpha_p/V_m \quad (10)$$

$$N < (\Delta x_B)^2 > = RT(1-x_B)/(\partial \mu_B'/\partial x_B) \quad (11)$$

ここで R はモル当たりのガス定数, C_p はモル当たりの熱容量, μ_B' はモル当たりのケミカルポテンシャル, V_m はモル体積である。普通、熱力学諸量はそんな単位で測られている。水の特異な性質を、例えばベンゼンと比較して議論する時、応答関数そのものを使うのと、それらを式 (8) ~ (10) の型にして使うのとを区別すれば、水の特異性がますます際だってくる。²⁰⁾

表2に、現在のところ測定されている。二次微分量を纏めてある。これらを使って以下の議論を進める。*印は我々のデーターであることを示す。

4. 第三次微分

例えば B の部分モルエンタルピー, H_B を, n_B でもう一度微分してみる。

$$H_{B-B} \equiv (\partial H_B/\partial n_B) = \{(1-x_B)/N\}(\partial H_B/\partial x_B) \quad (12)$$

H_B は実験的には, x_B の関数として求められているので、実際には最右辺で計算される。いうまでもなく, H_{B-B} は三次微分; $\{T, n_B, n_B\}$ である。この H_{B-B} の持つ意味は B を微小量増加した時, H_B はどの様になるかということである。エンタルピーには, p, S が一定ならば, $\delta H < 0$ という安定化条件があるので, (12) 式の符号は重要な意味を持つ。もし $H_{B-B} < 0$ ならば, B を微小量増加することにより, B をとりまくエンタルピー的状況が好転したことになる。したがって, この場合には, B - B 相互作用はエンタルピー的に attractive と言えるだろう。逆に, $H_{B-B} > 0$ ならば B - B 相互作用は repulsive と言える。現在のところ, この議論を厳密に支える理論はない。何かモデルを使えば, 例えば平均場近似では, 相互作用エンタル

ピーは x_B^2 に比例しているので, 簡単に上記の議論を支持できる。

二成分系では, ギブス-デュエムの規則により H_{B-B} と H_{W-W} は同符号, 一方 H_{B-W} は異符号である。したがって, もし B - B 相互作用が attractive ならば W - W もそうであり, 一方 B - W 相互作用は repulsive となる。

同じ議論が B の部分モルエンタルピーについてもできる。ただし安定化条件は逆なので, $S_{B-B} \equiv (\partial S_B/\partial n_B) > 0$ ならば B - B 相互作用はエンタルピー的に attractive, $S_{B-B} < 0$ ならば repulsive となる。安定化条件は G, H, S のみに存在するので, それ以外の量について, (12) 式に相当する三次微分について, attractive とか repulsive という言い方はできない。その場合は, (12) 式に相当する量は, 単に系に追加された B の影響という。

5. LCST/UCST

二成分 (B, W) 系において, B - B 相互作用が充分強く attractive であれば, 相分離を起こす。液-液分離の仕方には, 大きく分けて二種類ある。一つは高温で分離するが, 低温ではよく混ざり合う場合である。この場合, その境界線に低温臨界点 (LCST) がある。もう一つはその逆で, 高温臨界点 (UCST) のある場合である。この違いは直感的に, 次のように理解できる。 G が平衡系の運命を決める。 G の中身は (H - TS) であるから, 高温では TS の項が, 低温では H が大勢を決める。したがって, もし $H_{B-B} > 0, S_{B-B} > 0$ ならば, 高温では B - B 間にエンタルピー的 attraction が効いて, 相分離が起こり, 低温ではエンタルピー的 repulsion が効いて, よく混ざり合う。つまり LCST の場合になりうる。また逆に LCST のある系では $H_{B-B} > 0, S_{B-B} > 0$ の筈である。UCST の場合は, 同様な議論から, $H_{B-B} < 0, S_{B-B} < 0$ となる。

もっと一般的に, 相図の境界線の傾き方と H_{B-B} および S_{B-B} の符号との関係を議論できる。⁵⁾ この議論は上記 LCST や UCST ばかりで無く, もっと一般的な例えば閉じたループを持つ相図にも適用できる。⁵⁾ ここでは繰り返さない。別の初歩的な議論を, 付録に掲げる。これでも同じ結論となる。したがって H_{B-B} や S_{B-B} の符号は LCST や UCST の存在を介して B と W 分子の混ざり方を示唆することもある。

6. 水／水素結合網

水の特異的な性質は、水素結合の存在で、かなりよく説明されている.³⁸⁾⁻⁴⁰⁾ ただし応答関数, C_p , κ_T , α_p 等のデータを使って、水の特異性を際立たせる議論の中に、混乱がみられることがあるが、応答関数そのものの持つ意味と、式 (8) ~ (10) の型にして揺らぎに変換したときの持つ意味を、きちんと区別して議論すれば問題ない.²⁰⁾ 例えば水の熱容量は $75.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で、ベンゼンのそれは $136.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (8) 式を使って体積当たりのエントロピー揺らぎを計算すれば、水は $1.92 \text{ J}^2 \text{ K}^{-2} \text{ cm}^{-6}$ 、ベンゼンは $0.14 \text{ J}^2 \text{ K}^{-2} \text{ cm}^{-6}$ となる。水の κ_T が $4.5 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ であり、ベンゼンは $9.6 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ であることは、水が水素結合のためにベンゼンに比べて"固い"ことを示す。第 (9) 式で、密度揺らぎに変換すると、水は 0.0621、ベンゼンは 0.0268 となる。つまり水では水素結合の完成した、小さな部分があちこちに、生成消滅を繰り返していることを示唆する。水の特異性の議論の本質には影響ないが、注意をうながしておきたい。

新しい発展の一つとして、Stanley と Teixeira⁴¹⁾ が、水の水素結合網のパーコレーション性を、提唱したのは特筆に値する。彼等によれば、室温程度では、水素結合の結合確率が十分に高く、水素結合網は無限につながっている。さらに一つの酸素原子に注目して、それが四つの水素結合を持つ度合は、位置的にランダムではない。それらには相関があって位置的にかたまってしまう。つまり小さな氷の様なパッチが、はからずもできてしまう。そうであれば精度高く求められた密度のデータから、水素結合の確率を計算できる。その結果は、温度が上がるにつれて結合確率は減少し、約 80 °C で 0.39 にいたる。この値はダイヤモンド型 (氷 Ih) の結合網の、パーコレーションが切れるしきい値である。もし液体の水における、水素結合のつながり方が、トポロジー的に氷 Ih と同じならば、80 °C 以下では水は超巨大分子で、 $(\text{H}_2\text{O})_\infty$ と

書かれるべきだということになる。80 °C 以上ではパーコレーションが切れて、水素結合網が無限につながることはなくなる。他に水素結合確率を見積もる種々な方法があるが、⁴²⁾⁻⁴⁵⁾ 全部温度上昇によって、結合確率が下がって行くということでは一致している。ただし確率の値そのものは、0 °C で 0.5⁴²⁾ から 0.9⁴⁵⁾ まではばらついている。Stanley らの見積りは 0.7 でその中間にあたる。⁴¹⁾

もう一つの注目すべきは、Li 等の非弾性中性子散乱による、氷 I の構造の研究である。⁴⁶⁾⁻⁴⁸⁾ 高分解能回折計を使って、光学バンドが二つに分解されるのを観測した。氷 I において、強弱二種類の水素結合が、約 2 : 1 の確率で存在するとして計算されたスペクトルが、実測のものとよく一致した。ある特定の水素結合が、強いから弱い

図1 Phase diagram of aqueous 2-butoxyethanol (BE) and mixing scheme diagram.

— : phase boundaries. — — — : mixing scheme boundaries.

For solution $x_{\text{BE}} > 0.45$, solutions do not freeze into proper solid, but form glass.

は、その二つの O 原子についている残り六つのプロトンの配置の仕方によるとしている。⁴⁶⁾⁻⁴⁸⁾ あるいは次の様に考えてもよさそうである。H-O-H の角度は、氷の中でも、ガス中単分子のときの値 104.5° とほとんど変りがない。³⁸⁾ ところが一方 O-O-O の角度は 109° である。³⁸⁾ したがってある瞬間一つの H が O-O の線にうまく乗って、正当な (強い) 水素結合を作れば、当然他の H は O-O の線からはずれてしまう。

このようなことが液体の水で起こっているかどうかは、現状の分解能では判らない。⁴⁷⁾ しかし後に議論するが、もし溶質によって、その近傍の水素結合が強化されたとすると、溶質から離れた所の水素結合は弱められるのではないだろうか。

7. 2-ブトキシエタノール水溶液中の混ざり方

2-ブトキシエタノール (以下 BE と略す) 水溶液については、最も詳しく調べたので、それを中心にして議論を進める。図1に、実線で書いてある部分が、BE-H₂O 系の相図である。我々はこの系に関する研究^{4), 11), 12), 14), 15), 20), 22)-24), 26), 36)} の結論から先に述べる。まず、相図の中に図1に示した様な2本の点線を追加する必要がある、それらによって一相の部分が I, II, III の領域に分けられる。そしてそれぞれの領域では、BE と H₂O の混ざり方が質的に違う。ここで強調されるべきことは、この3つの領域は、新しい相ではないことである。BE と H₂O の混ざり方の詳細が互いに違っている。いわば、短いしは中距離の、規則性が違っているに過ぎない。¹²⁾

図2に BE の過剰部分モルエンタルピー, H_{BE}^E ; $\{T,$

図2 Excess partial molar enthalpy, H_{BE}^E , and entropy (times temperature), TS_{BE}^E , of BE in BE-H₂O at 25 °C. The arrows indicate apparent boundary at which thermodynamic behaviour seems to change. ■: H_{BE}^E , ref. (11). ▲: TS_{BE}^E , ref. (4).

n_{BE} と同じくエントロピー, TS_{BE}^E が, 図3には H_W^E と TS_W^E が x_{BE} の関数として示されている^{(11), (12)} 図2bの H_{BE}^E の様子を一見するだけで, 領域I ($x_{BE} < 0.0175$), II ($0.0175 < x_{BE} < 0.46$), III ($x_{BE} > 0.46$)では, 熱力学的挙動が質的に違うことが想像される。図中の矢印は一見したところの境界線である。このようなことに気付くことができたのは, BEの部分モルエンタルピー, H_{BE}^E が, 直接測られたせいである。文献にある(積分)過剰モルエンタルピー, $H_m^E (= x_{BE}H_{BE}^E + x_WH_W^E)$ では, 簡単に判らない。もちろん, H_m^E と H_{BE}^E とは数学的に,

$$H_{BE}^E = (\partial H^E / \partial n_{BE}) = H_m^E + (1 - x_B)(\partial H_m^E / \partial x_{BE}) \quad (13)$$

の関係にあるので, H_m^E のデータと, H_{BE}^E のデータは, 等価値と思いがちである。 H_m^E のデータが全域にわたって, 数百点以上あればよいが, 通常高々数十点

図3 Excess partial molar enthalpy, H_W^E , and entropy (times temperature), TS_W^E , of H₂O in BE-H₂O at 25 °C. ■: H_W^E , ref. (11). ▲: TS_W^E , ref. (4).

であるので, 図上微分をとれば誤差が大きくなってしまふ。また一般的に, 多項式等の解析関数が, 全域にわたって, H_m^E のデータにカーブフィットされる事が多い。この場合は(13)式によって, 解析的に微分できるが, もし三つの領域で, 熱力学的挙動が質的に違っているのが事実ならば, 境界点等の特異点はかくされてしまふ。

三つの領域があるらしいことがわかったので, まず領域III ($x_{BE} > 0.46$ at 25 °C)でどのような混ざり方かを調べる。図2によればこの領域で, H_{BE}^E はゼロで一定, TS_{BE}^E もほとんどゼロになっている。このことはBE分子にとって見ればH的にもS的にも純粋なBEの中にいるのと変りないという事を示す。つまりBEはBE同志クラスターを作っているらしい。多分ミセルのようになっているだろう。このクラスターは, 別の相を作るほど大きくはないが, H_{BE}^E と TS_{BE}^E がゼロになるほど大きい。実際のどの程度のサイズなのか, 問題が残る。一方 H_W^E は弱く発熱で, 一定である。H₂Oは単分子としてBEのクラスターの表面に, 一定の"吸着熱"で吸着しているように思われる。ただし, TS_{BE}^E の方が"吸着量"の関数として, ゆるやかに変化している意味は判らない。

第IIの領域 ($0.0175 < x_{BE} < 0.46$ at 25 °C)では, 図1に示される様に, LCSTを持った相分離の領域を含んでいる。したがって, BE-BE相互作用はS的にはattractiveであり, H的にはrepulsiveの筈である。実際, 図2bによれば, $H_{B-B} > 0$, $S_{B-B} > 0$ であり, この領域の水溶液は高温で相分離を起こす準備をしていることを示す。つまり二種類の, 一つはH₂O他はBEの多いクラスターが存在している。そのサイズは充分小さく, 巨視的な液滴にまでは成長していない。しかしLCSTを越えると巨視的な液

滴になる。実際低温から LCST に近づくにつれて光散乱^{31), 33)} や X 線小角散乱⁴⁹⁾ の強度が劇的に増加する。tert-ブタノール (TBA)-H₂O の場合も、同様な挙動を示すが、散乱強度の角度依存性から、クラスターのサイズは数十オングストロームと思われる。³⁴⁾ BE-H₂O 系ではこの点での詳しい解析はない。低温に下げて、凝固点に近づけると、X 線小角散乱の強度が再び急激に増加するのが観測されている。³⁶⁾

領域 I ($x_{BE} < 0.0175$ at 25 °C) の混ざり方は、大ざっぱに言って、昔からいわれてきた"氷山の形成", あるいは水素結合網の強化といわれていること^{39), 40), 50)} と矛盾しない。ただし詳細は、後に述べる様に多少の修正を要する。図 2a に示される様に、 H_{BE}^E および TS_{BE}^E の $x_{BE} \rightarrow 0$ に外挿された値はそれぞれ、 -17 kJ mol^{-1} と -26 kJ mol^{-1} である。エントロピーの方は T が掛けられてある。これらの値の意味する所は、最初の BE 分子が水の中に入る時に、大きなエンタルピーの得と、さらにもっと大きなエントロピーの損を伴っている。このような激しいエンタルピーおよびエントロピー効果は、BE と限られた数の H₂O 分子とが新たな水素結合を作るとしたのでは説明しにくい。⁹⁾ むしろ BE 分子が、回りの水の水素結合網を強化することに由来するとすれば考えやすい。また第二の BE 分子は、第一の BE から遠く離れた所におさまれば、第一の BE と同等なエンタルピーの得がえられる。一方エントロピー的には、第一の BE の近くに来る方がエントロピーの損は避けられる。もし両方の効果がちょうど打ち消し合うのならば、 $|H_{BE}^E| = |TS_{BE}^E|$,

図4 BE-BE interactions in terms of enthalpy, $\partial H_{BE}^E / \partial n_{BE}$: $\{T, n_{BE}, n_{BE}\}$, and entropy, $T \partial S_{BE}^E / \partial n_{BE}$ at 25 °C. ■: $\partial H_{BE}^E / \partial n_{BE}$: $\{T, n_{BE}, n_{BE}\}$. ▲: $T \partial S_{BE}^E / \partial n_{BE}$: $\{T, n_{BE}, n_{BE}\}$.

BE 分子は水の中にランダムに配置される。ところがこの場合、エントロピー効果の方が強いので、BE 分子同志は強化された水の水素結合を介して互いに近づき合う。これがまさに"疎水性相互作用"⁵⁰⁾ である。この議論は H_{BE}^E に表れる同位体効果の結果と矛盾しない。⁵¹⁾ 一時的に 2-ブトキシエタノールを BEOH と略す。領域 I では BEOH を使うか BEOD を使うかによらず H_{BE}^E は同じであった。水の方を H₂O にするか D₂O を使うかでは、後者の場合約 -1 kJ mol^{-1} の差が出た。⁵¹⁾ このことは、D₂O 内の水素結合がより強いとされていること³⁹⁾⁻⁴¹⁾ を踏まえて、上記の議論を支持している。一方領域 II では、BEOH/BEOD の効果がやや H₂O/D₂O の効果より大きかった。⁵¹⁾

図 4 に 25 °C における、エンタルピー的およびエントロピー的相互作用を示してある。 $TS_{B-B}^E > H_{B-B}^E > 0$ という事実は、上記の議論を別途繰り返すこととなる。つまりエントロピー的には attractive, エンタルピー的には repulsive, かつエントロピー attraction の方が強い。図 4 でもっと重要な点は、 S_{B-B} も H_{B-B} もともに、 x_{BE} の上昇について急上昇し、 $x_{BE} = 0.0175$ で急激に落ちてしまうことである。何事かがこの点で、急激に変化している。したがって、この点は領域 I と II の境界点であると考えられる。この様子は通常の相転移に伴う、熱容量の異常を想起させる。実際 Desnoyers 等は BE の部分モル熱容量、 C_p (BE) ; $\{T, T, n_i\}$ が、するどいピーク型の異常を示すことを観測し、相転移によく似ていることを指摘した。²⁷⁾ ここで強調されるべきは、この領域 I から II への転移は、相、つまりマクロスコピックな長距離規則性の変化ではない。単に混ざり方の詳細が、いいかえると短中距離の規則性の転移である。¹²⁾ 後に示唆される様に、この転移は水素結合のパールコレーションが切れることを伴うらしい。もう一つ重要な点は、通常の相転移は、ギブスエネルギーの二次微分に異常を示すが、この混ざり方 I から II への転移は、三次微分の異常を伴う。この点は次章でももう少し立ち入って議論する。

一方、混ざり方 II から III への転移はもっと微妙らしく、第四次微分にステップ型の異常が現れる。⁴⁾

8. 混ざり方 I から II への転移

7 章で見た様に、BE-H₂O 系の混ざり方 I から II への転移は、 H_{B-B} ; $\{T, n_{BE}, n_{BE}\}$, S_{B-B} ; $\{T, n_{BE}, n_{BE}\}$ および C_p (BE) ; $\{T, T, n_{BE}\}$ のピーク型の異常を伴う。いうまでもなく、これらはいずれも G の三次微分である。では他の三次微分ではどうであろうか。実際以下の三次微分は、同じ x_{BE} の値の所でピーク型の異常を示した。それ等は $V_{B-B} \equiv (\partial V_{BE}^E / \partial n_{BE})$; $\{p, n_{BE}, n_{BE}\}$,¹⁵⁾ $(\partial \kappa_T / \partial n_{BE})$; $\{p, p, n_{BE}\}$,²⁶⁾ $(\partial \alpha_p / \partial n_{BE})$; $\{p, T, n_{BE}\}$ ²⁴⁾ である。一方 $(\partial C_p / \partial T)$; $\{T, T, T\}$ は同じ所でステップ型の異常を示し

た。

図5に、これ等の三次微分の異常点がプロットされている。明らかに、境界線を形成している。さらに動的性質も、この境界線で変わるらしい。例えば、熱伝導⁵³⁾やイオン伝導^{53), 54)}もこの境界線で、 x_{BE} 依存性の傾きが急に変化する。泡の安定性もするどいピーク型異常を示した⁵⁵⁾超音波緩和⁵⁶⁾や動的散乱⁵⁷⁾から計算された、拡散種の水力学直径は、領域Iでは数千Å程度であり、領域IIでは数十Åであった。かくて、BE-H₂O系では、図5に示す境界線前後で混ざり方が質的に変わることは疑いを入れない。

混ざり方IからIIへの転移、およびそれが三次微分の異常を伴うことはBE-H₂O系に限られていない。例えば、図6にはtert-ブタノール (TBA)-H₂Oについて、以下の三次微分の異常点が集められている。 H_{B-B} ^{9), 10)}, S_{B-B} ^{2), 3)}, V_{B-B} ³⁷⁾ ($\partial\alpha_p/\partial n_{TBA}$)³⁷⁾ および ($\partial C_p/\partial n_{TBA}$)²⁸⁾。

イソブチル酸 (IBA)-H₂O系では、 H_{B-B} に図7に示される様な、ステップ型の異常が表れる。この場合、領域IIにおいて、 $H_{B-B} < 0$ 、すなわちIBA-IBA相互作用はエンタルピー的にattractiveである。これは図8に示される様な、UCSTを持った相分離を起こす事実と矛盾しない。もち

図5 Boundary between mixing schemes I and II for BE-H₂O. The loci of anomalies in various third derivatives and other dynamic properties. ○: $\partial H_{BE}^E/\partial n_{BE}$, ref. (12). □ estimates of $\partial H_{BE}^E/\partial n_{BE}$, ref. (15). △: $\partial H_{BE}^E/\partial n_{BE}$, ref. (11). ▽: $\partial S_{BE}^E/\partial n_{BE}$, ref. (4). ◇: $\partial V_{BE}^E/\partial n_{BE}$, ref. (15). ●: $\partial\alpha_p/\partial n_{BE}$, ref. (24). ●: $\partial C_p/\partial T$, ref. (22). ●: $\partial\kappa_s/\partial n_{BE}$, ref. (26). ●: $\partial C_p/\partial T$, ref. (23). ●: $\partial C_p/\partial T$, ref. (58). ●: $\partial C_p/\partial n_{BE}$, ref. (27). ●: ionic conductivity, ref. (54). ●: thermal conductivity, ref. (53). ●: foam stability, ref. (55).

ろん領域Iでは、他の溶質と同じ様な $H_{B-B} > 0$ である。

同様なステップ型の異常は、2-ブタノン (BUT)-H₂O系でも見られる。 H_{B-B} や S_{B-B} は $x_{BUT} = 0.033$ でステップ型の異常を示し、一方($\partial\alpha_p/\partial n_{BUT}$)はピーク型の異常を伴った。DMSO-H₂Oでは図9に示される様な一種のステップ型の異常を示す。

これまで、ピーク型異常とか、ステップ型とか、見掛けから区別してきたが、あまり本質的な違いではないのではないか。もし問題にしている三次微分が、Iの領域

図6 Boundary between mixing schemes I and II for tert-butanol-H₂O. The loci of peak anomalies of the following third derivatives. ○: $\partial H_{TBA}^E/\partial n_{TBA}$ and $\partial S_{TBA}^E/\partial n_{TBA}$, ref. (3) and (9). △: $\partial V_{TBA}^E/\partial n_{TBA}$, estimated using data in ref. (37). □: $\partial\alpha_p/\partial n_{TBA}$ estimated using data in ref. (37). ▽: $C_p/\partial n_{BE}$, estimated using data in ref. (28).

図7 IBA-IBA interactions in terms of enthalpy, $\partial H_{IBA}^E/\partial n_{IBA}$, for iso-butyric acid (IBA)-H₂O at 25°C. The arrow indicate the locus of step anomaly. Ref. (25).

図8 Phase and mixing scheme diagram for IBA-H₂O.
—; phase boundary. - - -; mixing scheme boundary. Ref. (25).

図9 DMSO-DMSO interaction in terms of enthalpy, $\partial H_{\text{DMSO}}^E / \partial n_{\text{DMSO}}$, for dimethylsulfoxide (DMSO) - H₂O at 25 °C, Ref. (6).

で増加するのであれば、IIの領域に転移する時に、ピーク型に見えるだけではないだろうか。もしIの領域で一定値をとるならば、IIへの転移はステップ型となり、また減少するならば、図9に示された様な型になるのではないだろうか。つまり、領域Iでの挙動の詳細によって、転移に伴う異常の型が決まるようである。実際、図10に示されるように、BE-H₂O系の $H_{\text{B-B}}$ は第三成分DMSOを加え、その量を増すことによって、ピーク型からステップ型にスムーズに変わってゆく。⁵⁸⁾ 故に、混ざり方Iか

図10 BE-BE interactions in terms of enthalpy, $\partial H_{\text{BE}}^E / \partial n_{\text{BE}}$, in BE-DMSO-H₂O. Unpublished data.
●: $x_{\text{DMSO}} = 0.02499$. ■: $x_{\text{DMSO}} = 0.05450$. ▲: $x_{\text{DMSO}} = 0.08993$.

らIIへの転移は三次微分に、ある種の弱いジャンプを伴うといってよいだろう。

9. BE-H₂O系における混ざり方Iの詳細

図5に示される、混ざり方境界線の両端に注目してみよう。低温側では、 $x_{\text{BE}} = 0.0260$ の組成を持つ付加化合物の、分解熔点と一致している。⁵⁹⁾ この組成は、BE分子1に対してH₂O約36個に相当する。BEとH₂O分子を剛体球と見なし、そして体積は純粋の時のそれと同じと仮定すると、この数字はBE分子の表面を覆い尽くすH₂O分子の数とほぼ同じになる。クラスレートができていると考えられる。これは、領域Iにおいて、BEのまわりのH₂Oの水素結合が強化された名残りと言えるだろう。あるいは、逆にいって、領域Iの混ざり方は、低温で、このようなクラスレートを作る準備をしているとも言える。

高温側の端は、 $x_{\text{BE}} = 0$ の軸を、約85℃のところで切っている。ただし、60℃以上の混ざり方境界線は、それ以下の温度での H_{BE}^E の値と、 C_p (BE)のデータを使って予想したものである。それにも拘らず85℃という値は、先に述べた純粋のH₂Oのパーコレーションの切れる温度80℃に、ほぼ同じだということは注目値する。このことは、領域Iでは、つまり境界線の低温側では、BE-H₂O系でもパーコレーションが成立していることを示唆する。tert-ブタノールの水溶液でも、領域IとIIとの境界線は、図6に示してある様に、 $x_{\text{TBA}} \rightarrow 0$ に外挿すれば約85℃の点に向かう。先に述べたように、領域IIでは二種類のクラスターからなっていて、高温での相分離に備えている状態であるから、パーコレーションは成り立って

図11 Enthalpy gain and entropy loss profile due to the presence of solute BE.

いない。したがって混ざりIとIIの境界線は、パーコレーション有無の境界であることを示唆している。

図4に示される様に、BE-BEの相互作用は、エントロピー的にもエンタルピー的にも、どんどん強くなって境界線に至る。このような挙動は、溶質BE分子の周りの、エントロピーおよびエンタルピープロファイルが、図11に示された様になるとすればよく説明できる。図11の縦軸は、エントロピーの損分およびエンタルピーの得分にしている。BE分子不在の時は、エントロピーおよびエンタルピーのプロファイルは、揺らぎを除いて、一定な平均値をとっている。そこへBE分子が来ると、その近傍のプロファイルは、図11の様に变化する。次のBE分子は、先に議論した様なエントロピーとエンタルピーの競争の結果、ランダム分布よりは第一のBE分子の近くにくる。そのため、第二のBE分子によるプロファイルの変化分は、第一によるそれよりも少なくなる。つまりエンタルピーの得分およびエントロピーの損分が減少する。すなわち、 $H_{B-B} > 0$, $S_{B-B} > 0$ となる。この傾向は境界線に達するまで続く。

はじめは、図11の縦軸は水素結合の確率と書き換えられると考えた。^{5), 13)} つまり、水素結合の確率が増せば、それに比例して、エンタルピーの得およびエントロピーの損が増すと、考えた訳である。もしそうならば、 x_{BE} の増加につれて、水中の水素結合がますます完成に向い、境界線ではほとんど水の様になる。これでは混ざり方境界線が、 $x_{BE} = 0$ の近傍で自己矛盾をおこす。ちょうど $x_{BE} = 0$ のところでは、結合確率はパーコレーションしきい値約0.39であるのに対し、 $x_{BE} = 0 + \delta$ のところでは1であることになる。さらに、純粋の H_2O では、水素結合確率は高温でより低いので、それを1まで増加させるには、より多くのBEが必要になる。混ざり方の境界線は、高温ほど x_{BE} の値の増える側に傾くはずである。実情は逆である。

BE- H_2O 中で測った、無限希釈における $H + OH^-$ のイオン伝導度のデータは、水素結合確率が混ざり方境界線まで、スムーズに減少して行くことを示唆している。⁵⁴⁾ またエントロピーや密度の揺らぎを、式(8)または(9)で計算したものは、 x_{BE} の増加に従い減少して行く。その様子は、ちょうど純粋な水での、温度上昇の影響とよく類似している。つまり x_{BE} の増加につれて、水素結合確率が実は減少していることを示している。²⁰⁾ C_p の値そのものは、 x_{BE} の増加に伴って増加し、²⁷⁾ 一方 κ_T は減少するので、²⁶⁾ 一見矛盾しているようにみえる。しかし、 C_p は V_m^2 で κ_T は V_m で割って、式(8)、(9)により、揺らぎをきちんと計算すれば、上記の様に両方の応答関数の示唆するところに矛盾はない。²⁰⁾

以上のさまざまな問題が起こったのは、図11に示されるエンタルピーの得とエントロピーの損が、水素結合確率に比例するとしたからである。つまり水素結合に一種類しかない、と暗黙に仮定していた。しかるに、もし氷Iでは水素結合に二種類ある、との示唆がある様に、⁴⁶⁾⁻⁴⁸⁾ 液体の水でもそうであるとすれば、以下の様に考えれば問題はなくなる。図11に示される、エンタルピーおよびエントロピーのプロファイルは、水素結合確率のプロファイルと、水素結合の強さのプロファイルとの積だと考えればよい。それぞれの具体的な形を想像させるデータはないが、溶液のある部分、BEから離れた部分では、水素結合の確率が減少するのではないか。BEの近傍の水素結合が強化されるために、離れた部分の水素結合は、弱められるのではないか。さすれば、 x_{BE} の増加にしたがってある部分の水素結合がどんどん減少して、遂にパーコレーションが切れてしまう。その時一方は H_2O の多い、もう一方はBEの多いクラスターに分かれてしまうのが、混ざり方IからIIへの転移に対応しているのだろう。これならば、混ざり方境界線が、低温で x_{BE} の値が増す方に傾いている事と矛盾しない。

先に、領域IとIIの境界線で示す H_{B-B} や S_{B-B} の異常の型は混ざり方Iの詳細によって決まるとしたが、それは以下の様にいい換えられよう。図11のプロファイルは、本質的には、どの場合にもあてはまる。本質的とは、先に来た溶質分子によるプロファイルの変化高は、次に来る溶質分子によるそれよりも、大きいということである。つまり、 $H_{B-B} > 0$, $S_{B-B} > 0$ 。ただ先の分子による変化高と、次の分子による変化高との差が、どんどん増えるか(ピーク型)、一定か(ステップ型)、または減少するか(図9の様なステップ型)によって異常の型が決まってくる。この差は、図11に示されるプロファイルの、曲り具合の微妙な違いでおこる。この違いは各溶質における、疎水基と親水基のバランスで決まるのだろう。

図 A1

図 A2

図 A The dependence of H_B^E and TS_B^E as a function of x_B for UCST (図 A1) and LCST (図 A2) cases.

10. 結 語

以上見て来た様に、熱力学量でも、 G の二次または三次微分を求めれば、水溶液中の混ざり方の詳細がかなり深く理解できる。当然このやり方は、非電解質水溶液に限らず、電解質や生体高分子等の水溶液にも応用できる。今までの我々の仕事は、 (p, T, n_i) 変数系で、 p は一定に保たれた。 p も変化させれば当然情報量も増す。また、ここでは触れなかったが、NMRによる研究結果⁽⁶⁰⁾⁻⁽⁶³⁾は、以上に述べた混ざり方の詳細と通じ合うところが多い。今後これらをふまえて、他のスペクトロスコピーや回折(特に中性子散乱)等の仕事へ発展させたい。

謝 辞

共同で研究してくださった、以下の方々にお礼申し上げます。コペンハーゲン大の故 Aase Hvidt, Peter Westh, および学生諸氏；カリブー大の Jim Davies と学生諸氏；東工大の阿竹 徹氏と学生諸氏；横浜国大の西川恵子氏と学生諸氏；大阪市大の村上幸夫氏と田村勝利氏；ブリテイッシュコロンビア大の学生諸氏多数。

また、以下の方々には、議論を通じていろいろなことを教えていただいた。厚くお礼を申し上げます。アルバータ大の Loren Helper, 東京都立大の加藤 直氏, 近畿大の高木定夫氏と木村隆良氏, 大阪市大の大嶋 寛氏。

この研究は NSERC of Canada, NATO Collaborative Research Programme, および日本文部省からの資金援助によった。

本稿を東京大学名誉教授牧島象二先生に捧げます。先生には、"東京大学工学部紀要 (B)" に、御発表の (Vol. XLII, 73-107, 169-211, 281-305, and Vol. XLIII, 13-34), "Pattern Dynamics" を通じて多体問題の心髄を教えてくださいました。厚くお礼申し上げます。

付録：相分離

拡散の安定化条件により、 $(\partial \mu_B / \partial x_B) \geq 0$ でなければならない。一方、

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B + G_B^E \quad (A1)$$

$$G_B^E = H_B^E - TS_B^E \quad (A2)$$

$x_B = 1$ では、 $G_B^E = 0$, $H_B^E = 0$, $S_B^E = 0$ である。式 (A1) を x_B で微分すれば、

$$(\partial \mu_B / \partial x_B) = RT / x_B + (\partial G_B^E / \partial x_B) \quad (A3)$$

上式右辺第一項は、常に正である。したがって、もし $(\partial G_B^E / \partial x_B) < 0$ ならば、 x_B のある範囲で $(\partial \mu_B / \partial x_B) < 0$ になってしまう可能性がある。それを避けるために相分離が起こり、 $(\partial \mu_B / \partial x_B) \geq 0$ となる。 $(\partial G_B^E / \partial x_B) < 0$ を満足させる単純な仕方に以下の二通りがある。

(I) 図 A1 に示される場合で、 $H_{B-B} < 0$, $S_{B-B} < 0$, つまり B-B 相互作用は、エンタルピー的には attractive, エントロピー的には repulsive である。図から明らかな様に、 $(\partial G_B^E / \partial x_B) < 0$ になるためには、 $H_B^E > TS_B^E$ でなければならない。もし十分に高温になって、不等号が逆になれば $(\partial G_B^E / \partial x_B) > 0$ となって、もはや相分離を起こす可能性はなくなる。つまり、低温では、相分離がありうるが、高温ではありえず、その境界に、UCST が存在する。

(II) 図 A2 に示される様に、 $H_{B-B} > 0$, $S_{B-B} > 0$ の場合で、上記と同様な議論から、LCST に相当することがただちにでてくる。

もちろん、 $(\partial G_B^E / \partial x_B) < 0$ とするためには、いろいろな場合がありうるが、この程度の議論では一般化できない。

文 献

- 1) L. G. Hepler: *Can. J. Chem.* **47**, 4613 (1969).

- 2) Y. Koga, W. W. Y. Siu and T. Y. H. Wong: *J. Phys. Chem.* **94**, 7700 (1990) .
- 3) Y. Koga, T. Y. H. Wong and W. W. Y. Siu: *Thermochim. Acta* **169**, 27 (1990) .
- 4) Y. Koga: *J. Phys. Chem.* **95**, 4119 (1991) .
- 5) T. Y. H. Wong, K. C. Wong-Moon, L. J. Beac, Y.-F. Chuang and Y. Koga: *J. Phys. Chem.* **96**, 10025 (1992) .
- 6) J. T. W. Lai, F. W. Lau, D. Robb, P. Westh, G. Nielsen, C. Trandum, Aa. Hvidt and Y. Koga: *J. Sol. Chem.* **24**, 89 (1995) .
- 7) Y. Koga: *J. Chem. Thermodyn.* **19**, 571 (1987) .
- 8) Y. Koga: *Can. J. Chem.* **64**, 206 (1986) .
- 9) Y. Koga: *Can. J. Chem.* **66**, 1187 (1988) .
- 10) Y. Koga: *Can. J. Chem.* **66**, 3171 (1988) .
- 11) W. Siu and Y. Koga: *Can. J. Chem.* **67**, 671 (1989) .
- 12) Y. Koga, W. W. Y. Siu and T. Y. H. Wong: *J. Phys. Chem.* **94**, 3879 (1990) .
- 13) J. V. Davies, R. Fooks and Y. Koga: *J. Sol. Chem.* **23**, 339 (1994) .
- 14) Y. Koga, J. Kristiansen and Aa. Hvidt: *J. Chem. Thermodyn.* **25**, 51 (1993) .
- 15) Y. Koga: *J. Phys. Chem.* **96**, 10466 (1992) .
- 16) L. D. Landau and E. M. Lifshitz: "Statistical Physics", Chapt. XII, Pergamon, Oxford (1980) .
- 17) Z. Yan and J. Chen: *J. Chem. Phys.* **96**, 3170 (1992) .
- 18) A. Z. Panagiotopoulos and R. C. Reid: *J. Chem. Phys.* **85**, 4650 (1986) .
- 19) P. Debeneditti: *J. Chem. Phys.* **84**, 1178 (1986) .
- 20) Y. Koga: *Chem. Phys. Lett.* in press.
- 21) Y. Koga: *Chem. Phys. Lett.* **111**, 176 (1984) .
- 22) P. Westh, Aa. Hvidt and Y. Koga: *Chem. Phys. Lett.* **217**, 245 (1994) .
- 23) T. Atake and Y. Koga: *Netsusokutei (Cal. Therm. Anal. Japan)* **21**, 130 (1994) .
- 24) J. V. Davies, F. W. Lau, L. T. N. Le, J. T. W. Lai and Y. Koga: *Can. J. Chem.* **70**, 2659 (1992) .
- 25) W. W. Y. Siu, T. Y. H. Wong, L. C. F. Chao and Y. Koga: *Can. J. Chem.* **69**, 1065 (1991) .
- 26) Y. Koga, K. Tamura and S. Murakami: *J. Sol. Chem.*, submitted September 30 (1994) .
- 27) G. Roux, G. Perron and J. E. Desnoyers: *J. Sol. Chem.* **7**, 639 (1978) .
- 28) C. De Visser, G. Perron and J. E. Desnoyers: *Can. J. Chem.* **55**, 856 (1977) .
- 29) G. Roux, G. Perron and J. E. Desnoyers: *Can. J. Chem.* **56**, 2808 (1978) .
- 30) C. De Visser, W. J. M. Heuvelsland, L. A. Dunn and G. Somson: *Trans. Faraday Soc.* **74**, 1159 (1978) .
- 31) N. Ito, T. Fujiwara and Y. Udagawa: *Bull. Chem. Soc. Japan* **56**, 379 (1983) .
- 32) N. Ito, T. Kato and T. Fujiyama: *Bull. Chem. Soc. Japan* **54**, 2573 (1981) .
- 33) T. Kato: *J. Phys. Chem.* **88**, 1248 (1984) .
- 34) K. Nishikawa, H. Hayashi and T. Iijima: *J. Phys. Chem.* **93**, 6559 (1989) .
- 35) K. Nishikawa, Y. Kodera and T. Iijima: *J. Phys. Chem.* **91**, 3694 (1987) .
- 36) Y. Koga, K. Nishikawa, K. Yoshino, I. Tanaka and Y. Amemiya: *Chem. Phys. Lett.* **228**, 53 (1994) .
- 37) M. Sakurai: *Bull. Chem. Soc. Japan* **60**, 1 (1987) .
- 38) D. Eisenberg and W. Kauzmann: "The Structure and Properties of Water", Clarendon, Oxford (1969) .
- 39) F. Frank, ed.: "Water : A Comprehensive Treatise", Vol.1, Plenum, New York (1972) .
- 40) A. Ben-Naim: "Water and Aqueous Solutions", Plenum, New York (1974) .
- 41) H. E. Stanley and J. Teixeira: *J. Chem. Phys.* **73**, 3404 (1980) .
- 42) G. E. Walrafen: *J. Chem. Phys.* **44**, 1546 (1966) .
- 43) G. Nemethy and H. A. Scherraga: *J. Chem. Phys.* **36**, 3382 (1962) .
- 44) G. E. Walrafen: in "Water : A Comprehensive Treatise", ed. F. Franks, Vol.1, Plenum, New York, p.210 (1972) .
- 45) Y. Marcus and A. Ben-Naim: *J. Chem. Phys.* **83**, 4744 (1985) .
- 46) J. Li and D. K. Ross: *Nature* **365**, 327 (1993) .
- 47) J. -C. Li, D. K. Ross and M. I. B. Hayes: *J. Mol. Struct.* **322**, 131 (1994) .
- 48) J. C. Li, S. M. Bennington and D. K. Ross: *Phys. Lett. A* **192**, 295 (1994) .
- 49) H. Hayashi and Y. Udagawa: *Bull. Chem. Soc. Japan* **65**, 600 (1992) .
- 50) F. Franks and J. E. Desnoyers: in "Water Science Reviews 1", ed. F. Franks, Cambridge University, Cambridge, p.175 (1985) .
- 51) W. W. Y. Siu, T. Y. H. Wong, J. T. W. Lai, A. Chong and Y. Koga: *J. Chem. Thermodyn.* **24**, 159 (1992) .
- 52) G. Roux, G. Perron and J. E. Desnoyers: *J. Phys. Chem.* **82**, 966 (1978) .
- 53) K. T. Puhacz, C. C. M. Hui, Y. Otsuka, H. Kawaji, T. Atake and Y. Koga: *Rep. Res. Lab. Eng. Mater., Tokyo Inst. Tech.* **19**, 263 (1994) .
- 54) Y. Koga, V. J. Loo and K. T. Puhacz: *Can. J. Chem.*, in press.
- 55) F. Elizalde, J. Gracia and M. Costas: *J. Phys. Chem.* **92**, 3565 (1988) .
- 56) S. Kato, D. Jobe, N. P. Rao, C. H. Ho and R. E. Verrall: *J. Phys. Chem.* **90**, 4167 (1986) .
- 57) T. M. Bender and R. Pecora: *J. Phys. Chem.* **92**, 1675 (1988) .
- 58) P. Westh and Y. Koga: unpublished data.
- 59) Y. Koga, T. Tanaka, T. Atake, P. Westh and Aa. Hvidt: *Bull. Chem. Soc. Japan* **67**, 2393 (1994) .
- 60) N. Muller: *J. Sol. Chem.* **17**, 661 (1988) .
- 61) P.-O. Erickson, G. Lindblom, E. E. Bumell and G. J. T. Tiddy: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **84**, 3129 (1988) .
- 62) R. G. Anderson and M. C. R. Symons: *Trans. Faraday Soc.* **65**, 2550 (1969) .
- 63) H. Uedaira and J. Kida: *Nippon Kagaku Kaishi* **1982**, 539 (1982) .

プロフィール

古賀精方 Yoshikata KOGA

Department of Chemistry, The University of British Columbia, 2036 Main Mall, Vancouver, B. C. Canada V6T 1Z1

TEL. (604) 822-3491 FAX. (604) 822-2847

e-mail : koga@chem.ubc.ca

最終学歴 : Ph. D. The University of British Columbia, 1969.

専門分野 : 凝縮系の物理化学

現在の研究テーマ : 水溶液の熱力学

趣味 : バッハを聞き、司馬遼太郎を読みながら昼寝する。雨の日にテニスする。