

超臨界状態におけるペンタン—水系各成分のゆらぎ

(愛知教育大・教育¹, 千葉大院・融合科学²)○村井 博美¹, 加瀬 駿介², 田中 英一¹, 西川 恵子², 森田 剛¹

【序】水は常温常圧下では無機物に対する良溶媒である。転じて同条件下において、水と炭化水素は、「水と油」に例えられる通り、互いに混合せず、二相に分離する。しかしながら、水は超臨界状態を含む高温高压条件で、溶媒としての性質を変化させ、炭化水素と均一相を形成する¹⁾。つまり、水は臨界点付近の状態において、炭化水素の非常に良い溶媒となるという特性がある。

また、臨界点付近では分子分布に極めて大きな不均一が発生する。更に混合系の場合、濃度にも不均一が発生する。この不均一な状態を定量的に表すものとして、「ゆらぎ」^{2,3)}がある。このゆらぎの概念から、超臨界流体は構造のゆらぎが極めて大きな系と特徴付けられる。

しかし、ゆらぎは混合物において、混合状態がどのくらい不均一かということを表せても、各成分の分子の集合状態について情報を与えることは難しい。これを解析するために有効であるのが Kirkwood-Buff パラメータ^{4,5)}である。このパラメータは、注目する分子に対して、他成分の分子の集合や、同成分の分子の集合についての情報を与える。よって、ゆらぎと Kirkwood-Buff パラメータの情報をあわせることにより、混合溶液各成分のゆらぎの知見が得られる⁶⁾。

「水と油」とされる、例えば水と *n*-ペンタンが単一相を形成した超臨界状態では、いかなる液体構造を形成しているのだろうか。一般には混合しない溶媒と溶質が、ゆらぎの大きな条件下で単一相を形成した溶液での構造はいかなるものだろうか。

本研究では、*n*-ペンタンの水熱溶液の、水の臨界等温線上での圧力変化による混合状態の変化を、小角 X 線散乱(SAXS)法により定量的に解析する。

【実験】 SAXS 測定は、高エネルギー加速器研究機構の放射光共同利用実験施設にある BL-15A にて行った。濃度は、ペンタンのモル分率で 0.088 で行った。ペンタンの沸点は室温に近く、HPLC ポンプで送液した場合、送液量の見積りに極めて大きな不確実性が生じる。そこで、本研究では送液の仕組みに工夫を加え、試料調整を行った。まず、ペンタンの入ったチタン製のねじ込み式のシリンダーの質量を電子天秤で秤量し、サンプルセルに送液し、送液後再び秤量することで、ペンタンの送液量を決定した。その後、ペンタンの送液量に見合った H₂O を HPLC ポンプを用いて送液した。H₂O は、HPLC ポンプに引き込まれる前に電子天秤上に置いたフラスコに収められ、電子天秤で秤量された。測定は、10～30 MPa の圧力範囲を降圧過程で行った。温度は 373.96±0.14 °C の等温条件で行った。検出器には次元検出器(PSPC)を用い、各測定の露光時間は 180 秒であった。また、密度を求めるため X 線吸収測定を 1～34 MPa の圧力範囲で、SAXS 測定を含めた点で行った。水熱溶液を封じ込めるサンプルセルは、耐食性に優れ、熱膨張係数の小さい純チタンで作られた。X 線窓部にはダイヤモンドが用いられ、更にシールには金線が用いられた。これらにより、高压領域まで試料長の変化をわずかに抑えた測定が可能となった。

【結果と考察】図1 に本測定で得られた SAXS プロファイルを示す. この散乱シグナルを用いて散乱角 0° での散乱強度 $I(0)$ を求め、これに部分モル体積データなどを組み合わせ、濃度ゆらぎ $S_{CC}(0)$ を求めた. 更に $S_{CC}(0)$ を用いて密度ゆらぎ $S_{NN}(0)$ を求めた. 図2 に各ゆらぎの密度依存性を示す. 図より $S_{NN}(0)$ が非常に大きな値を示し、非常に揺らいでいることが示されるのに対し、 $S_{CC}(0)$ の値は小さいことが示される. $S_{CC}(0)$ が小さな値をとる理由として、濃度が小さいことが考えられる. しかし $S_{CC}(0)$ と $S_{NN}(0)$ だけでは、混合状態についてより詳細な議論をすることが難しい. よって $S_{CC}(0)$ と数密度などを組み合わせ、Kirkwood-Buff パラメータを算出した. 図3 に Kirkwood-Buff パラメータから求めた「各成分の」 $S_{NN}(0)$ の密度依存性を示す. 図より、密度増加に伴い 0.2 まで増加し、その後減少することが示される. これは密度増加に伴い分子間が近接し、より強く分子間力が作用しているためと考えられる. さらに、 H_2O の値が C_5H_{12} の値より大きくなることが示された. これは、静電的相互作用をもつ H_2O と van der Waals 力による相互作用をもつ C_5H_{12} の分子間相互作用の相違が顕著に表れたためと考えられる. また、 C_5H_{12} の値が大きいことから、熱運動の激しい高温条件においても分子間相互作用の影響が強いと考えられる.

図2, 3を総合すると、 $S_{NN}(0)$ と H_2O の $S_{NN}(0)$ の極大の位置がほぼ同じであることが示される. これは系の大半を占める H_2O 分子の凝集状態に系全体の $S_{NN}(0)$ が依存しているためと考えられる. 次に、 $S_{CC}(0)$ とペンタンの $S_{NN}(0)$ を比較すると、極大値がほぼ一致していることが示される. これは、 $S_{CC}(0)$ が溶質であるペンタンのゆらぎに依存しているためと考えられる.

参考文献

- [1] E. Brunner, *J. Chem. Thermodynamics*, **22**, 335 (1990). [2] K. Nishikawa *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **B106**, 693 (2002) and references therein. [3] 田中良忠, 森田剛, 西川恵子 分子化学討論会 (2008). [4] J. G. Kirkwood and F. P. Buff, *J. Chem. Phys.*, **19**, 774 (1951). [5] K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **132**, 50 (1986). [6] Y. Tanaka *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 334 (2008). [7] Ilmutdin M. Abdulgatov. *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 451 (1998)

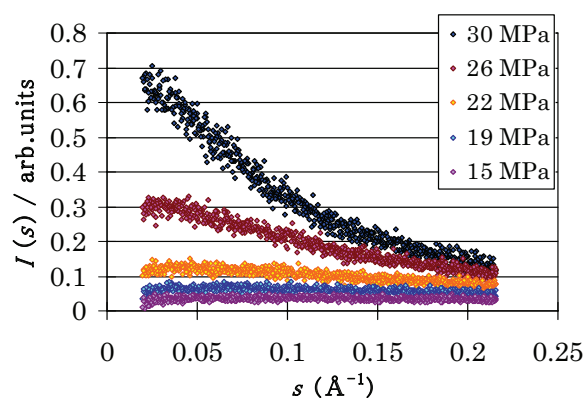


Fig.1 Scattering signals for each pressure.

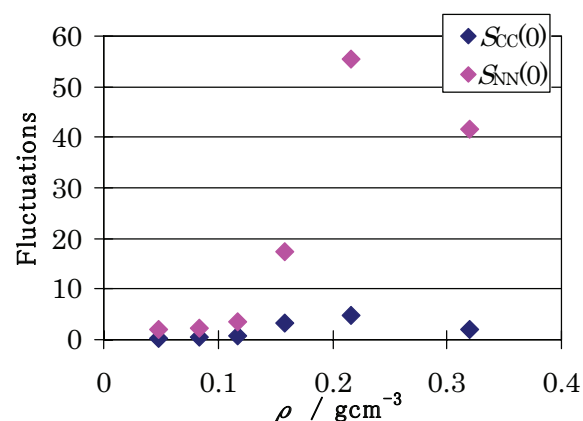


Fig.2 Density dependence of fluctuations.

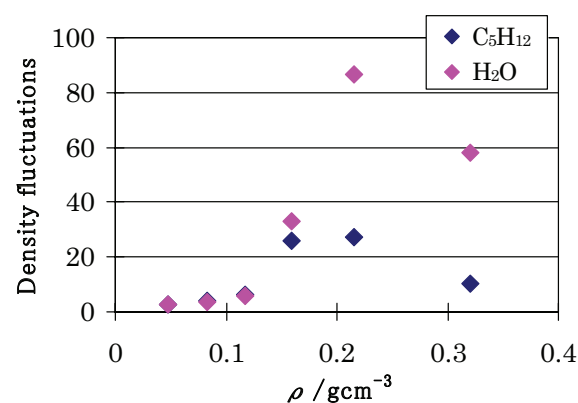


Fig.3 Density dependence of Density fluctuations.