

超臨界 *n*-ペンタン水溶液の全濃度領域における構造の不均一性

(千葉大院・融合科学) ○澁田諭, 西川恵子, 森田剛

Inhomogeneity of molecular distribution for supercritical aqueous solution of *n*-pentane at entire mole fraction range of *n*-pentane

(Chiba Univ.) ○Satoshi Shibuta, Keiko Nishikawa and Takeshi Morita

【序】常温常圧で水と疎水物質は、ほとんど混じり合わない。例えば、単純な疎水物質である *n*-ペンタンの水への溶解度は、0.04 g 程度 (*n*-ペンタンのモル分率 0.0001) と非常に小さい。一方、超臨界状態で両者は任意の割合で混合し、均一相を形成する[1]。Figure 1 に水の臨界点付近における相図を示す。

疎水物質を溶質とした超臨界水溶液系は、化学反応や物質合成の触媒などの反応場として高い能力を有する。そしてこの特性は、分子分布の不均一さ（ゆらぎ）が密接に関与している。特にこのような系は、大きな濃度の不均一を有しており[2, 3]、ゆらぎをプローブとした構造評価が重要である。

超臨界状態の特異な混合状態を議論するために、本研究では水の臨界等温線上の超臨界 *n*-ペンタン水溶液について、ゆらぎ構造を決定した。濃度は *n*-ペンタンのモル分率で 0.0 – 1.0 の全濃度領域で、水と疎水物質のゆらぎ構造を議論する。

【実験】密度測定と小角 X 線散乱実験は、大型放射光施設 Photon Factory: BL-6A, 15A2 で行われた。温度は水の臨界等温線上（647 K）で、0.0 – 0.5 g cm⁻³ の密度範囲を減圧過程で測定した。濃度は *n*-ペンタンのモル分率で 0.0, 0.0880, 0.2009, 0.4003, 0.7029, 1.0 である。各熱力学条件下で X 線を照射し、透過 X 線から Lambert-Beer の法則から密度を決定した。また散乱 X 線から Ornstein-Zernike 式を介して散乱プロファイルを得た。

【結果と考察】Bhatia-Thornton 理論[4]によると 2 成分系の濃度の不均一を表した濃度ゆらぎ $S_{cc}(0)$ は以下のように表される。

$$S_{cc}(0) = \frac{-Z^2 D_f + S_f}{V_f}$$

D_f , S_f , V_f は我々が定義した密度因子、散乱因子、そして体積因子である。これら 3 つのパラメーターは濃度ゆらぎとは異なる視点から系のゆらぎを表現する。本研究では特に密度因子と散乱因子に注目して議論する。

Figure 2 に密度から決定された密度因子を示す。横軸は、数密度 n を各濃度における臨界数密度 n_c で規格化された値である。密度因子は、各成分を区別しない分子分布の不均一さを反映している。

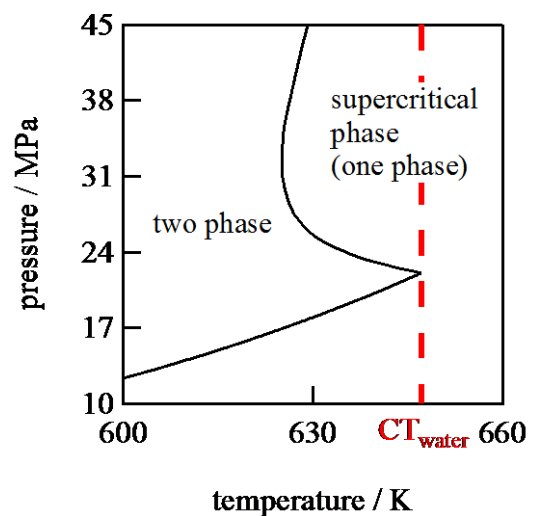


Figure 1. Phase diagram of supercritical aqueous solution of *n*-pentane near the critical point of water

Figure 2 より、モル分率が増加すると共に密度因子の絶対値は減少し、極大値をとる n/n_C の位置も低密度側にシフトすることが分かった。密度因子の絶対値の減少は、系内での密度の不均一さが減少していることを示している。密度因子は臨界点で発散することから、濃度の増加によって臨界点が遠方へシフトしていると考えられる。実際、モル分率 0 である neat な水の臨界温度（本実験条件）は、647 K であり、モル分率 1 の n -ペンタンは 470 K である。

Figure 3 に散乱プロファイルから得られた散乱因子の n/n_C 依存性を示す。散乱因子は、濃度の不均一を反映した濃度ゆらぎ、各成分を区別した分子分布の不均一を反映した密度ゆらぎの和として表現される。このパラメーターは、濃度ゆらぎが小さいほど密度因子と同様の挙動を示す。Figure 3 より n -ペンタンのモル分率が大きいほど、基本的に絶対値が増加している。これは X 線散乱が、電子による散乱であることから、電子数が多い n -ペンタンが大多数成分となることで散乱因子の増加が生じている。

ここで散乱因子の極大値に注目すると密度因子と異なる濃度依存性が見られる。Figure 4 に密度因子と散乱因子が極大値をとる n/n_C のモル分率依存性を示す。Figure 4 には neat な水と n -ペンタンも示した。モル分率 0.088 を除き、密度因子と散乱因子は共に減少傾向を示している。上記に示したように散乱因子は、濃度ゆらぎがゼロのとき、密度因子と同様の挙動を示す。つまりモル分率 0.088 に見られる散乱因子の高密度シフトは、より高密度側で濃度ゆらぎの極大もしくは増加が寄与していると考えられる。実際、モル分率 0.088 では相図上の 65 MPa 付近で相分離曲線を有しており、濃度ゆらぎの増加が予想される。

【参考文献】

- [1] S. M. Rasulov *et al*: *J. Chem. Eng. Data.*, **55**, 3247 (2010)
- [2] T. Morita *et al*: *Chem. Phys. Lett.*, **543**, 68 (2012)
- [3] K. Nishikawa *et al*: *Mol. Sci.*, **6**, A0054 (2012)
- [4] A. Bhatia *et al*: *Phys. Rev.*, **B2**, 3004 (1970)

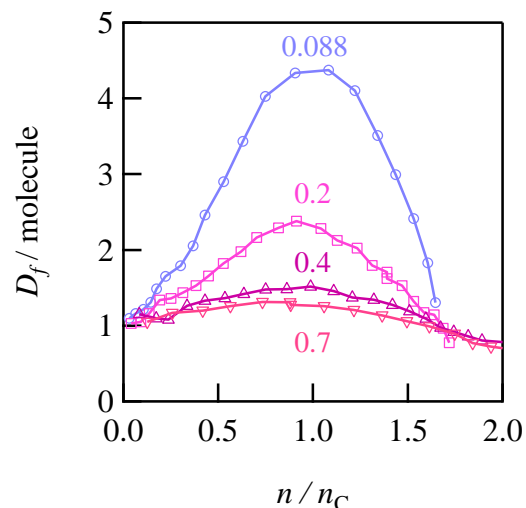


Figure 2. n/n_C dependence of density factor at 647 K. The symbols of $\langle \bigcirc \rangle$, $\langle \square \rangle$, $\langle \triangle \rangle$ and $\langle \nabla \rangle$ are 0.088, 0.2, 0.4 and 0.7 mole fraction of n -pentane.

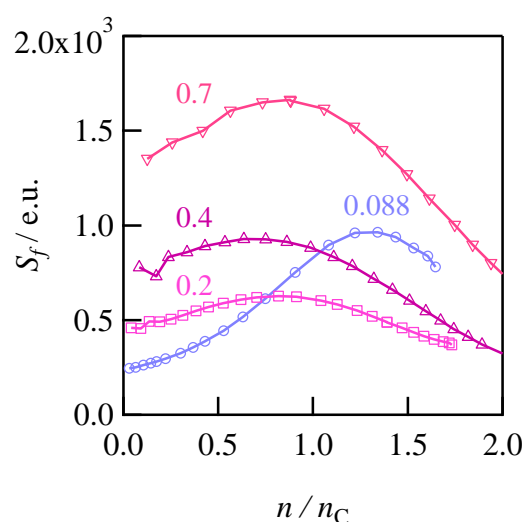


Figure 3. n/n_C dependence of scattering factor at 647 K. The mole fraction of symbols correspond to Figure 2.

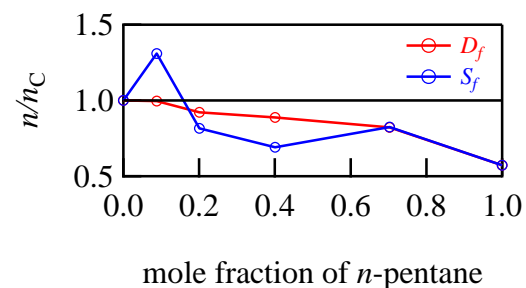


Figure 4. The mole fraction of n -pentane dependence of n/n_C at peak top of D_f and S_f at 647 K