

液-液下部臨界点を有する二成分溶液の 温度変化に伴うゆらぎの変移

(千葉大院・融合科学)○後藤 サユリ, 澁田 諭, 西川 恵子, 森田 剛

Deviation of Density Fluctuations from Critical Concentration in Aqueous Solutions of 2-Butoxyethanol

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

【緒言】2-ブトキシエタノール(BE)水溶液は、常温常圧下で全濃度領域に渡り均一混合する。しかし、図1の相図より(x_{BE} : BEのモル分率)が示すように、任意の濃度のBE水溶液は、温度の上昇に伴い、均一混合状態から油と水のような二相分離状態へと相転移する。相図中の曲線は混合状態を分ける共溶曲線であり、この極値は液-液臨界点(CP)とよばれる。特に温度の上昇に伴い相分離が進行する場合、その臨界点は液-液下部臨界点とよばれる。

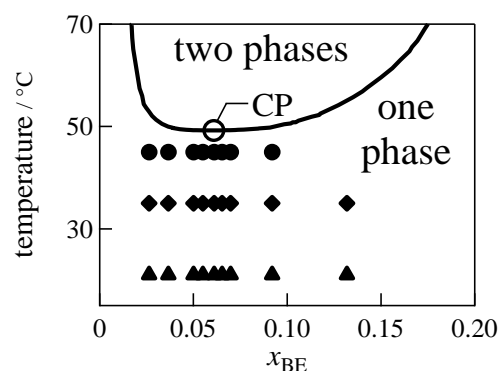
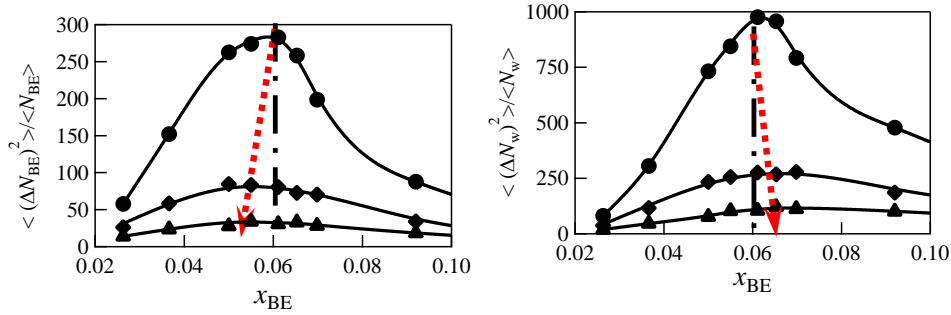


図1 相図と測定点

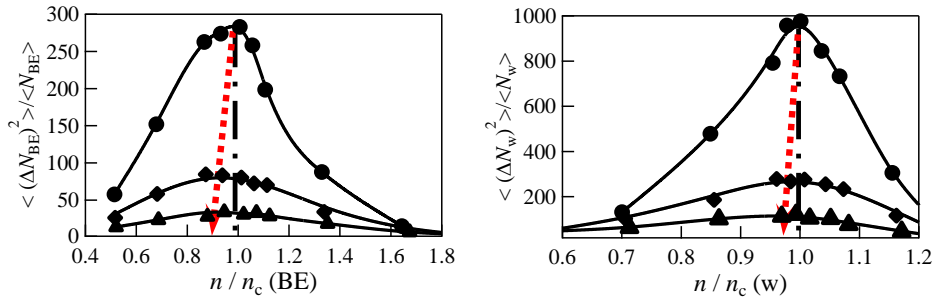
液-液臨界点近傍では、通常の液体構造とは異なる極めて大きな分子分布の不均一が生じている。この局所的な分子分布の評価には、平均からのズレを表すゆらぎというパラメータによる評価が有用である²⁾。水溶液のような二成分が存在する系の評価には、通常濃度ゆらぎが用いられる。濃度ゆらぎは平均濃度からの局所的なズレを表し、相分離へと近づくにつれて濃度の濃淡が増大する描像を明瞭に表す³⁾。また、濃度ゆらぎは Kirkwood-Buff パラメータと結びつけることで、より詳細な情報を持った各成分の密度ゆらぎに分けることができる⁴⁾。本研究では、BE水溶液の液-液下部臨界点近傍について、この各成分の密度ゆらぎに着目し、その温度依存性について考察を行う。

【実験】ゆらぎの決定には、散乱角ゼロの X 線散乱強度、等温圧縮率、部分モル体積が必要である。実験では、これらを小角 X 線散乱実験 (SAXS) と密度測定から決定した。等温圧縮率は、特殊高圧型振動管密度計 (Anton paar 社製 DMA HP) により実験的に決定された。得られた値から濃度ゆらぎ、密度ゆらぎ、そしてその相関項を求め、Kirkwood-Buff パラメータを介し BE と水の各成分の密度ゆらぎを算出した。測定点は、図1に示す温度(21, 35, 45°C)の等温線上の点である。

【結果】図2に BE および水の密度ゆらぎ $\langle(\Delta N_i)^2\rangle/\langle N_i\rangle$ の濃度依存性を示す。ただし i は w(水), BE のように成分を表す。注目すべきは、低温になるにつれゆらぎの極大が矢印の方向へシフトする点である。BE と水では極大のシフトする方向が異なるが、図3のように BE のモル分率から各成分の数密度 (n) を求め、臨界点における各成分の数密度 (n_c) で規格化したものを横軸とすると、両成分のシフトの方向が一致した。この結果と、アセトニトリル水溶液のゆらぎを求めた研究の結果³⁾から、ゆらぎのシフトは物質に依存しない普遍的な要因により起こると考えられる。

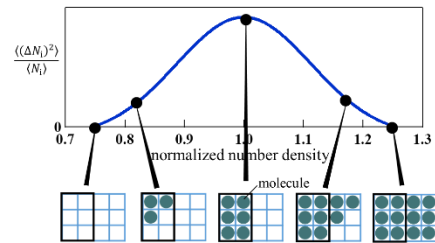


【図 2 各成分の密度ゆらぎの濃度依存性(▲21°C, ◆35°C, ●45°C)

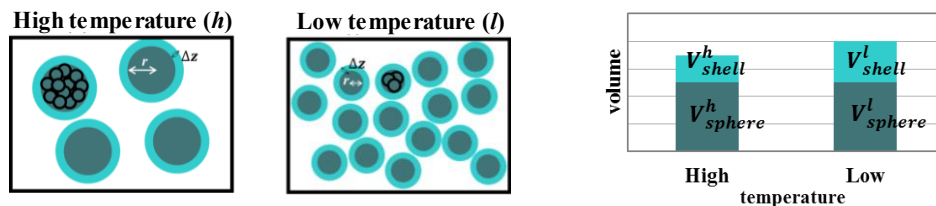


【図 3 各成分の密度ゆらぎの数密度依存性(▲21°C, ◆35°C, ●45°C)

【考察】ゆらぎのシフトの要因が、臨界点への接近に伴う同種分子から成る凝集体の形成であるとするれば、理想混合状態における格子モデルの考えと組み合わせることでゆらぎのシフトを明瞭に説明できる。図 4 に示すように、理想格子モデルでは、全格子のちょうど半分を分子が占めたときにゆらぎが最大となる。一方、相分離へ向かって同種分子が集合していく描像から、凝集体サイズは高温ほど大きくなると考えられる。ここで、図 5 に示すように凝集体の形状を球と仮定し(V_{sphere})、その殻(Δz)の部分に排除体積(V_{shell})が存在すると考えると、凝集体に属する全分子数が高温と低温で等しい場合、系全体の排除体積の和は低温の状態の方が大きくなる。この温度による排除体積の差を考慮すると、全格子の半分を占めるために必要な分子数が低温ほど少ないという結果となる。このことは、ゆらぎの極大が低温ほど数密度の小さい方向にシフトするという実験結果に一致する。



【図 4 格子モデルと密度ゆらぎの関係】



【図 5 凝集体の描像とその排除体積】

- 1) A.G. Aizpiri, F. Monroy, R.G. Rubio, M.D. Peña, *Chem. Phys.* **1992**, *165*, 31.
- 2) K. Nishikawa, T. Morita, *Mol. Sci.* 2012, *6*, A0054.
- 3) K. Nishikawa, Y. Kasahara, T. Ichioka, *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 693.
- 4) K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *132*, 50.