

超臨界状態における水と疎水性物質の全濃度領域ゆらぎ構造

(千葉大院・融合科学) ○澁田諭, 森田剛, 西川恵子

Structural fluctuation of water and hydrophobic material system over entire concentration range at supercritical condition

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

【序】常温常圧で水と疎水性物質は、ほとんど混じり合わない。疎水性相互作用によって濃度の不均一性は増加し、系は相分離へ向かう。しかしながら、それらは超臨界状態で完全に混じり合い、均一相を形成する[1]。疎水性物質の超臨界水溶液は、反応場として高い能力を有しており、多くの分野で応用されている。そしてその特性は、分子分布の不均一性に強く反映される[2]。

本研究では、疎水性物質の超臨界水溶液の分子分布の不均一性を全濃度領域で決定した。疎水性物質は、*n*-ペンタンを選択し、濃度は*n*-ペンタンのモル分率 x_p で 0.0, 0.088, 0.2, 0.4, 0.7, そして 1.0 の 6 点である。測定点を図 1 に示す。測定点は、*n*-ペンタンの超臨界水溶液の液体的な領域と気体的な領域の 12 点である。気体的な領域と液体的な領域の境目は、等温圧縮率から得られる密度因子（単成分系の場合、密度ゆらぎに対応）より実験的に決定した。温度は水の臨界温度である 647 K の等温条件である。

【実験】分子分布の不均一性は、3 種のゆらぎ（水の密度ゆらぎ F_w 、*n*-ペンタンの密度ゆらぎ F_p 、そして交差項 F_c ）を用いて評価した[3]。 F_w と F_p は、系内の水と *n*-ペンタンのみの不均一性を反映している。また F_c は、水と *n*-ペンタンの間の attractive と repulsive 相互作用[4]を反映している。これらのパラメーターを決定するために、密度測定と小角 X 線散乱実験を行った。本実験では新規に開発された高温高压 64Ti サンプルホルダーを使用した。図 2 にサンプルホルダーの断面図を示す。サンプルホルダーに封入された試料に X 線を照射し、入射 X 線と透過 X 線の強度比から Lambert-Beer の法則を用いて密度を決定した。また散乱 X 線から散乱プロファイルを得た。

【結果と考察】図 3 に得られたゆらぎ挙動を示す。ゆらぎ挙動は、大きく二つに分けられる。*n*-ペン

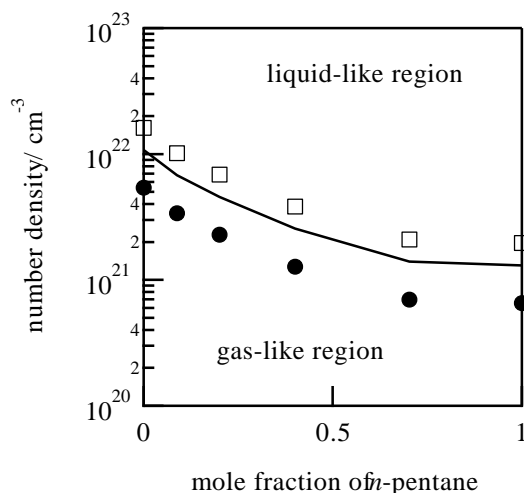
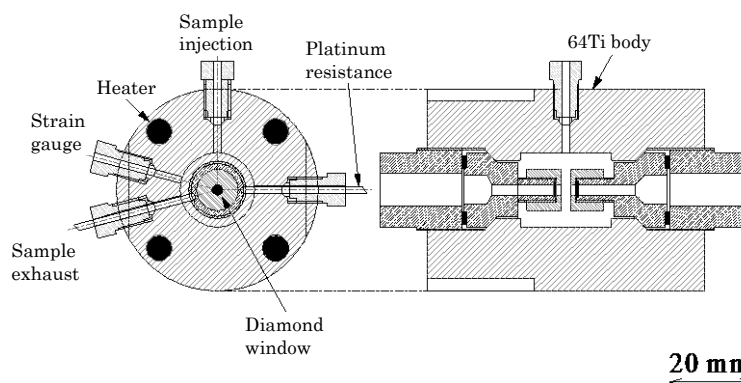
図 1. *n*-ペンタンの超臨界水溶液の相図

図 2. 高温高压高耐食性 6V-4Al-Ti サンプルホルダー

タンのモル分率 0.088 以外のゆらぎの濃度依存性は、気体的な領域と液体的な領域でほとんど同じ挙動を示している。そして水の密度ゆらぎは、気体的-液体的な領域共に超臨界流体らしい大きな密度ゆらぎを有している[4]。この挙動は、水分子が、系内で水の密な部分と疎な部分が共存した分子分布の不均一性が高い状態を有していることを示している。一方、*n*-ペンタンの密度ゆらぎは、水の密度ゆらぎよりも小さく、その値はほぼゼロである。常温常圧下では、相分離を生じさせるほどの分子分布の不均一性を有して

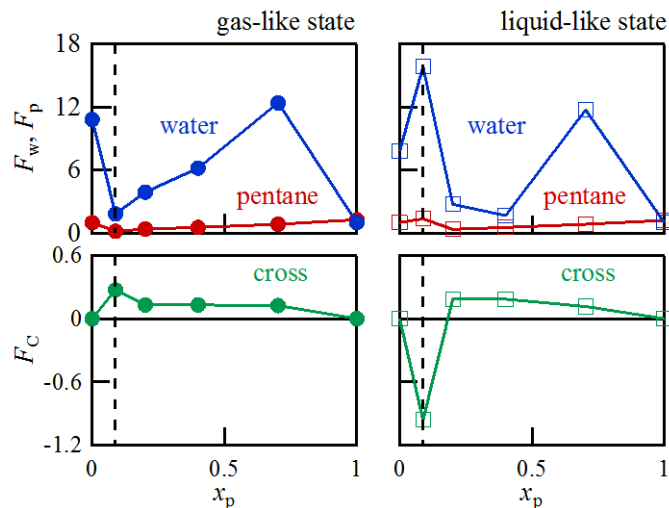


図 3. *n*-ペンタンの超臨界水溶液のゆらぎ構造の濃度依存性

いる *n*-ペンタンであるが、この結果は、*n*-ペンタンが系内で均一分散していることを示している。また水と *n*-ペンタンの関係性を反映した交差項は、すべて正の値を有している (attractive interaction)。これは *n*-ペンタンが、水の疎な領域だけでなく、密な領域にも、すべての空間中で均一に分散している。

n-ペンタンのモル分率 0.088 では、気体的な領域から液体的な領域への変化に伴い、水と *n*-ペンタンの密度ゆらぎが大きく増加している。さらに交差項が正の値から負の値へと変化している (repulsive interaction)。これらの結果は、気体的な領域から液体的な領域への変化に伴い、相分離が進行していることを示している。

n-ペンタンのモル分率 0.088 で観測された相分離挙動は、他の濃度では観測されず、この濃度特有の現象である。実際、液体的な領域で相分離曲線を有しているのは、モル分率 0.088 のみである。図 4 に各濃度における *n*-ペンタンの超臨界水溶液の相図を示す[5]。理想状態においてゆらぎが最も大きくなる条件は、各成分の体積分率が 1:1 になる濃度である。本系の場合、これは *n*-ペンタンのモル分率 0.088 に対応する。相分離が生じるためには各成分の分子が高い確率で出会わなければならない。このとき水と *n*-ペンタンが、同様にその条件に達するためには、分子体積が 1:1 になるモル分率 0.088 でなければならない。

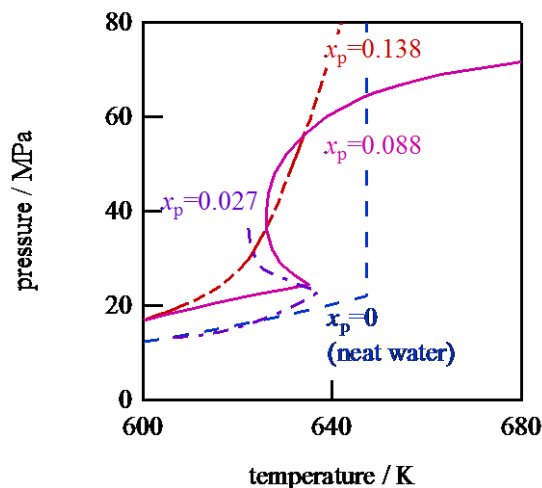


図 4. 超臨界状態における水-*n*-ペンタン系の相分離曲線の濃度依存性

[1] E. Brunner, *J. Chem. Thermodyn.*, **22**, 335, 1990. [2] M. Boero, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6280, 2004. [3] K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **132**, 50, 1986. [4] T. Morita *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **112**, 4203, 2000. [5] S. M. Rasulov *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 3242, 2010.