

小角散乱を用いた超臨界溶液系のゆらぎ構造解析

○澁田 諭,¹ 西川 恵子,² 森田剛²
千葉工業大学,¹ 千葉大院・理学研究院²

【序】超臨界流体は、液体的な凝集領域と気体的な離散領域が混在した分子分布の不均一性の大きい系である。この状態では化学反応の速度定数が極値を示すなど、通常状態では見られない様々な特性を発現する。このような系に対して小角 X 線散乱は、有効な評価方法の一つである。なぜなら $I(0)$ ($s=0 \text{ \AA}^{-1}$ の散乱強度)は、電子密度の観点から不均一性に関連しているからである。我々は、本発表において超臨界状態の水に疎水性物質である *n*-ペンタンを溶かした 2 成分系について、小角 X 線散乱及び X 線吸収法を用いて分子分布の不均一性(ゆらぎ)を議論した。

【実験】常温常圧下で小角散乱用サンプルホルダーに水と *n*-ペンタンをモル分率 0.088 (*n*-ペンタン)で封入し、647 K まで昇温した。昇温と共に圧力も増加していき、52 MPa まで加圧された。等温条件で減圧操作を行い、各圧力で小角 X 線散乱と X 線吸収測定を行った。Figure 1 に、実験の熱力学条件を示した。

【結果と考察】Figure 2 に代表的な小角散乱強度 $I(s)$ を示す。各散乱強度は、Ornstein Zernike 式 [1]によってフィッティングされる。 $I(0)$ は圧力と共に増加していき、32 MPa 付近で最大値をとる。小角散乱強度は、濃度と密度の不均一性の情報を含んでおり、32 MPa 付近で濃度と密度の不均一性の両方、もしくは一方が大きな不均一性を有していると判断される[2]。

32 MPa 以上では、圧力の増加に伴って $I(0)$ が減少していく。その一方で $s=0.05-0.10 \text{ \AA}^{-1}$ の領域の散乱強度の立ち上がりは、圧力と共に急勾配になっていく (Ornstein-Zernike の相関長の増加)。相関長は、 $I(0)$ とは異なる観点(凝集体の大きさの分布)から分子分布の不均一性を表している。従って両者の挙動の不一致は、32 MPa 以上の領域で圧力増加に伴い、濃度と密度の不均一性のどちらか一方が増加していることを示している。本発表当日は、密度と濃度の不均一性を抽出し、定量的な議論を進める。

[1] H. E. Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena*, Oxford University Press, 1971.

[2] S. Shibuta, H. Imamura, K. Nishikawa, T. Morita, *Chem. Phys.*, 487, 30, 2017.

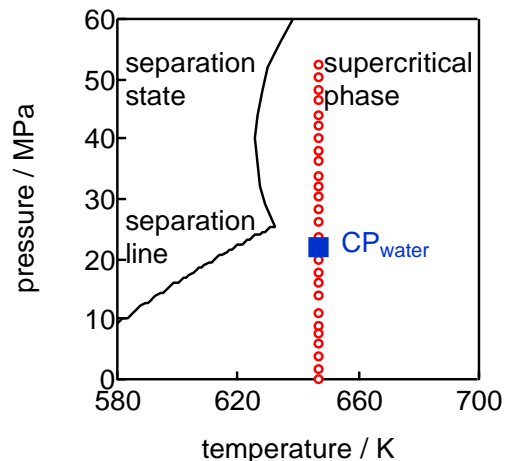


Figure 1. Phase diagram of the *n*-pentane aqueous solution at 0.088 mole fraction of *n*-pentane.

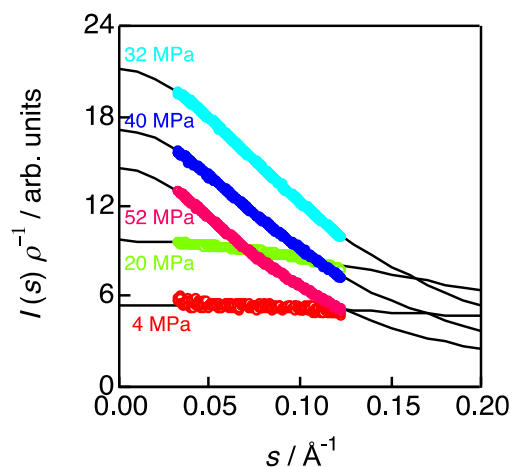


Figure 2. Representative SAXS intensities of the supercritical *n*-pentane aqueous solutions. ρ is density of the solution.