

超臨界状態を含めた水／エタノール混合溶液の
SR コンプトン散乱法による溶液構造解析(4)
Analysis on Solution Structure of Water-Ethanol Mixture including
Supercritical State by SR Compton Scattering (4)

中原 光一^a, 渡邊 賢^b, 小野 巧^b, 猪股 宏^b, 櫻井 吉晴^c, 伊藤 真義^c
Koichi Nakahara^a, Masaru Watanabe^b, Takumi Ono^b, Hiroshi Inomata^b, Yoshiharu Sakurai^c,
Masayoshi Itou^c

^aサントリー(株)価値フロンティアセンター, ^b東北大学, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aSuntory Frontier Center for Value Creation, ^bTohoku University, ^cJASRI

本研究では従来の装置において確認された課題を解決すべく製作した全く新しい測定セルを用い、常温常圧もしくは 623 ± 1 K、 20 ± 0.3 MPa において、水／メタノール混合溶液のコンプトン散乱を測定した。その結果、測定誤差および多重散乱が低減できた。さらに、物理的前処理を施した水／エタノール混合溶液を測定し、その影響が明確に現れることを確認した。

キーワード： 水、エタノール、メタノール、高温高圧、超臨界状態、コンプトン散乱、
コンプトンプロファイル

背景と研究目的：

水-エタノール混合溶液は、分子レベルで均一での混合状態は未だ解明されておらず、その溶液設計は長く経験に頼っているのが現状である。このような溶液のミクロな理解を深化させるには、分子の運動量や分子間相互作用を大幅かつ連続的に変化させることが不可欠であるため、高温高圧領域を含め広範囲な条件での検討が必須となる。

2010年B期(課題番号2010B1481)に初めてSPRING-8にて測定を行い、この時に高温高圧条件で水／アルコール混合溶液のコンプトン散乱を測定可能な装置開発を試み、その目論みは見事に達成され、世界で初めて水-エタノール混合溶液ならびに水-メタノール混合溶液の高温高圧状態でのコンプトン散乱を測定した。さらに、分子動力学に基づき水とアルコールの分子配置を決定し、その配向に則り分子の電子状態を量子化学計算で求め、理想溶液との差からコンプトンプロファイルを得るという東北大学が開発した *ab-initio* な理論計算手法の妥当性が示され、経験に頼ることなく溶液中の分子配向を知る新規手法の可能性が示された[1]。ただし、この時点で以下の3つの課題、(1)ピーク強度不足と積算時間の不足による大きな測定誤差、(2)測定セルの形状が主要因となる多重散乱の問題、(3)それに加えて流量もしくは測定温度設定に起因したエタノールの熱分解の進行を確認する必要性、が明確になった。

この課題は、装置改良および最適流量・温度の把握の必要性を示したため、2011年B期(課題番号2011B1258)には上記(1)の課題および(3)の課題の解決を優先事項とし、改善策を試みた。具体的には、(1)の課題に対する積算時間の延長と(3)流量・測定温度設定の見直しを実施した。流量および測定温度の設定を見直した結果、積算時間の延長によるシグナル増大とそれに伴うS/N比の改善が見られ、またエタノール熱分解は大幅に低減することに成功した。2012年A期は更に、これまでの豊富な知見から確立した装置設計指針に則り、積算時間を更に延長し、散乱光側のスリットを更に狭くすることで、極力多重散乱のない、S/N比の高い測定値を得られることを確認し、課題(1)～(3)はほぼ全て解決した。

しかしながら、より高精度な測定を行うためには依然として、ステンレスを測定セルとしていることに起因するシグナル強度の低下と、セルボリュームおよび形状に依存する多重散乱の積算が避けられないことが要因となり、高運動量側のコンプトンプロファイルが理想値(つまり0に漸近しなければならぬこと)から大幅にずれていた。このように、これまでの知見から本質的に変更すべき点は測定セルの材質および形状にあることが判明したため、測定強度の増大ならびに多重散乱の低減を目的として測定セルを抜本的に改良することとした。

本研究では、全く新しい測定セルを用いて常温常圧もしくは $623 \pm 1 \text{ K}$ 、 $20 \pm 0.3 \text{ MPa}$ において、水/メタノール混合溶液のコンプトン散乱を測定し、測定誤差および多重散乱に与える影響を検討した。さらに、物理的前処理(特許性が関与するため具体的に記載しない)を施した水/エタノール混合溶液を常温で測定し、前処理の影響を検討した。

実験：

コンプトン散乱実験は高エネルギー非弾性散乱ビームライン(BL08W)で行った。入射 X 線のエネルギーは 115.6 keV で、 90° の散乱角で試料からのコンプトン散乱 X 線のエネルギースペクトルを Ge 半導体検出器で測定した。装置構成は昨年度と同様である。試料は HPLC ポンプにて恒温槽内に設置された測定部に送られ、測定部を通過後、冷却器により冷却される。系内の圧力は背圧弁により一定に保たれる。

これまで測定セルは、外形 12.7 mm 、内径 8.5 mm (肉厚 2.1 mm)、内容量 5 ml の SUS316 製のチューブを用いていたが、コンプトン散乱光強度が低いこと、ステンレスからの多重散乱が深刻であることから、本研究では図 1 の示す改良型のセルを用いた。このセルは、X 線が通過する部分(X 線入射部、X 線散乱部、X 線透過部)に Be 窓を用いている。さらに多重散乱を低減

するため上部 X 散乱部の Be 窓の上にはタングステン製スリット (1 mm 直径、 2 mm 厚) を設置した。また、流路にくぼみを設けることで上方に散乱する際にセルから紛れ込む散乱光を極力抑制させた。なお、測定セルは中空のパイプとナットを用いて恒温槽の天板に固定し、コンプトン散乱をセル上部に設置した Ge 半導体 X 線検出器にて測定した。

実験条件は以下の通りである。

- ① 350°C 、 20 MPa : 水/メタノール混合溶液(メタノールモル組成 $X_m = 0, 0.04, 0.38, 0.75, 1.0$)
- ② 27°C 、 0.1 MPa : 水/メタノール混合溶液(メタノールモル組成 $X_m = 0, 0.04, 0.38, 0.75, 1.0$)
- ③ 27°C 、 0.1 MPa : エタノール水溶液(エタノールモル組成 $X_e = 0.32$)

なお、③は測定する前にある物理的前処理を施しその影響を評価した。全ての測定において、流量は $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ とした。温度圧力の変動は $\pm 1^\circ \text{C}$ 、 $\pm 0.1 \text{ MPa}$ 以下に抑えた。

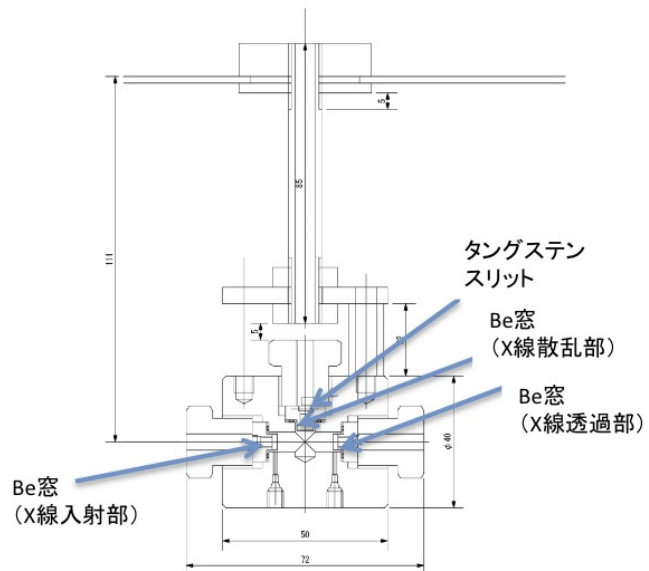


図 1. Be 窓付設コンプトン散乱測定セル

結果および考察：

1. 生データの比較

図2に350°C、20 MPaの水における、2012年4月の結果(課題番号2012A1463)と新規セルを用いた今回の結果を示す。横軸は検出器のチャンネル番号を示し、検出光のエネルギーに相当する。縦軸は散乱X線の強度を示す。コンプトン散乱ピークの位置が異なるが、これは入射エネルギーを182 keVから115.6 keVと変化させたことによる。これは、繰り返しになるが、2012年前期まではステンレス製セルを用いていたため高エネルギーのX線でなければ透過しなかったのに対し、今回の測定ではX線の入射、散乱、および透過の光路にBe窓を設置させたため、低エネルギーのX線で充分透過するためである。

前回(課題番号2012A1463)と今回の測定結果を比較すると、今回の測定においてS/N比が大きく向上した。さらにコンプトン散乱ピーク前後に見えるピーク(セルによる多重散乱)が大きく減少した。これは、X線の光路からステンレスを除去したこと、セルの構造の変更したこと(流路の下部にくぼみを設けたこと)、さらにタングステンスリットを設置したことが効果的に働いているためである。

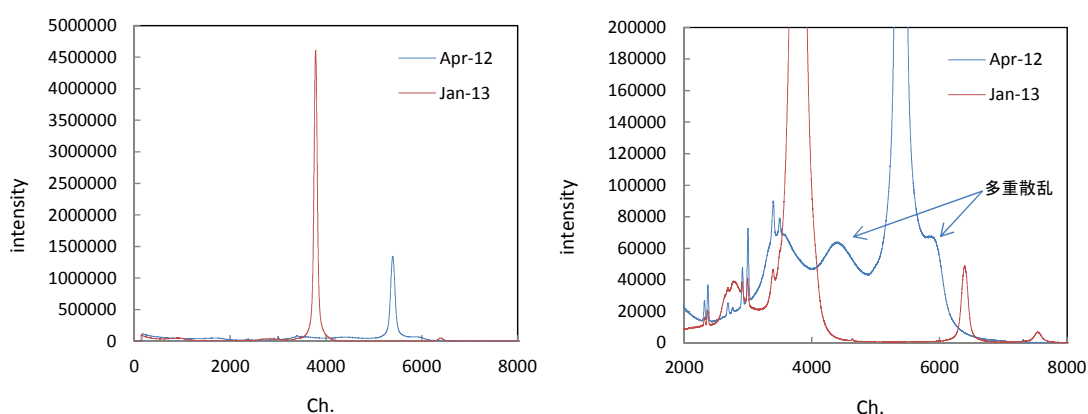


図2. 散乱エネルギー分布(350°C、20MPa。右は拡大図)

2. 高温高圧メタノール水溶液のコンプトンプロファイル

図3(2012年4月測定：課題番号2012A1463)および図4(本研究)に350°C、20 MPaにおけるメタノール水溶液のコンプトンプロファイルを示す。なお、縦軸の ΔJ は電子の運動量密度(J)の差異であり、理想混合のコンプトンプロファイルを基準としている。

図3と図4を比較すると、図4においてエラーは大きく減少し、低組成と高組成で ΔJ の挙動が大きく変わる傾向(つまり、低組成では理想溶液より実際の溶液において電子の運動量密度が広く分布するのに対し、高組成では実際の溶液の電子の運動量密度の分布が狭くなった。このことは低メタノール組成では、水とメタノールの水素結合が、理想混合よりも多くなる、つまり異種分子間の水素結合も形成されるのに対し、高メタノール組成では理想混合に比べて水素結合の割合が減少していると考えられる) [2]が明確に確認できた。さらに、原理上 ΔJ の積分値は0となる条件を満たす必要があり、高エネルギー領域($q > 3$)では0に漸近しなければならない。

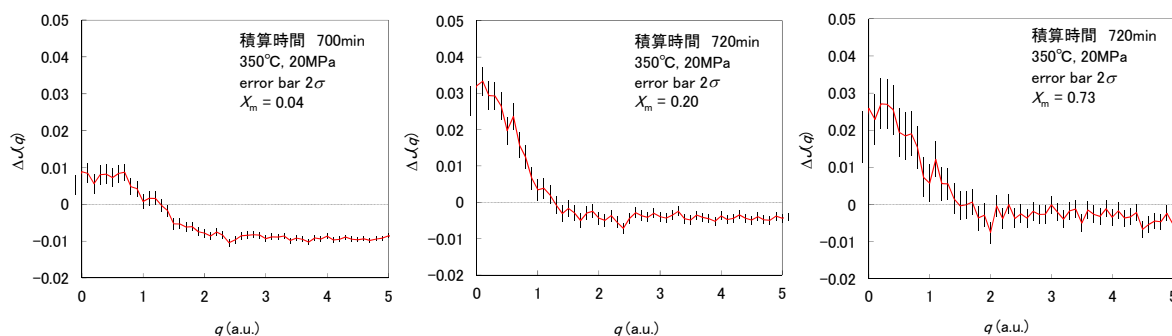


図3. 350°C、20MPaメタノール水溶液のCP(課題番号2012A1463)

図4では正と負の値を経た後、運動量(q)が3 a.u.を超えたところで0に収束し、この条件を満たした。これらのことから、本研究での測定精度は高いことが確認できた。

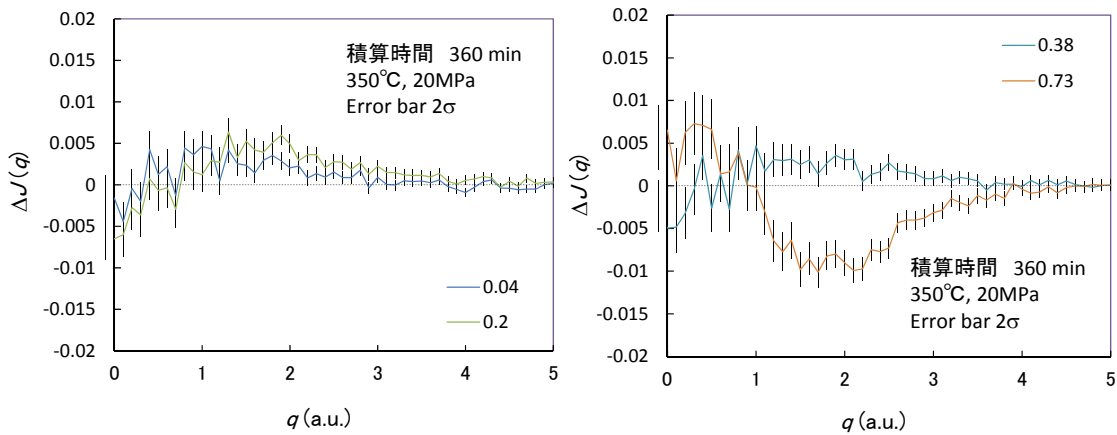


図4. 350 °C、20MPa メタノール水溶液の CP (本研究)

3. 水/エタノール混合溶液

図5に水/エタノール混合溶液($X_e=0.32$)のコンプトンプロファイルを示す。ここでは、物理的前処理(前処理方法は特許性に関わるため記載しない)前後のコンプトン散乱の差異から電子の運動量密度の差分 ΔJ を評価した。図5の左は前回(課題番号 2012A1463)であり、右が本研究の結果である。前回(図5左: 課題番号 2012A1463)、 ΔJ は明確なプロファイルをもたなかったが、今回(図5右)は、コンプトンプロファイルがシャープになった。つまり、前処理を施すことで電子運動量密度分布が狭くなることが示された。このことは前処理により水素結合の割合が減少したと理解される。

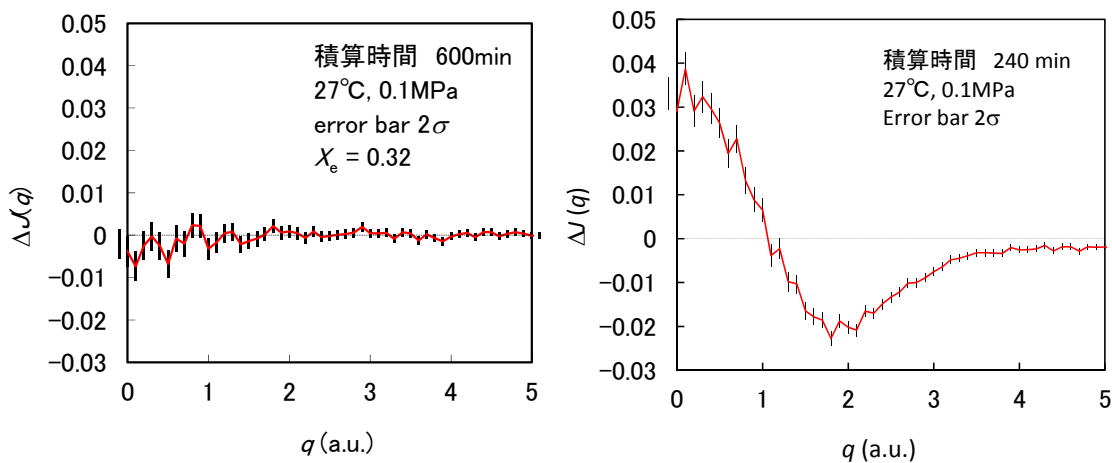


図5. エタノール水溶液($X_e=0.32$)のコンプトンプロファイルに及ぼす前処理の影響
(左: 課題番号 2012A1463、右: 本研究)

今後の課題:

今回の測定において、測定に用いているオープンの天板の厚さが 1mm 程度であり、長時間の測定によりゆがむ可能性があり、それにより光軸が大きく変化する可能性が指摘された。そこで、外部のアルミフレームにセルを直接固定することとする。さらに、これまで光軸の調整に5~6時間要し、また測定中のセル周りの配置の歪みなどにより、光軸が変化した。これを解決するため測定セルの固定部に、XYZ ステージ+回転ステージを取り付ける。

参考文献:

- [1] 小野 巧、東北大学工学部博士論文、2012
- [2] I. Juurinen, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 197401(2011).