

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(3)  
Analysis on Solution Structure of Water-Ethanol Mixture Including  
Supercritical State by SR Compton Scattering (3)

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

<sup>a</sup>サントリー(株)価値フロンティアセンター, <sup>b</sup>東北大学, <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Suntory Frontier Center for Value Creation, <sup>b</sup>Tohoku University, <sup>c</sup>JASRI

著者らは、2010 年および 2011 年にステンレス製測定セルを用いて、世界初となる超臨界状態を含めた水／エタノール混合溶液のコンプトン散乱測定を行い、コンプトンプロファイルの解析を行ってきた。しかし前回までの結果、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と、測定セルの形状が主要因となる多重散乱の問題が依然として解消しておらず更なる装置改良の必要性が示唆されていた。そこで本研究ではスリットの改良と積算時間の延長がコンプトン散乱およびコンプトンプロファイルに与える影響を検討することとした。

その結果、高温高压条件での水／メタノール混合溶液での測定において今回の改善策の効果が確認でき、より鮮明なコンプトンプロファイルが得られた。具体的には、全組成において理想混合に対する変化が明確に確認できた。組成の違いによるコンプトンプロファイルの差異については、常温常圧測定の理論計算と同様の傾向が確認でき、今回の改良により理論計算との比較に耐え得る測定に近づいた。

キーワード： 超臨界流体、水、エタノール、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、食文化やライフサイエンス領域において重要な役割を担っている。分子レベルでの混合について、分子の運動量や配向性について直接的な知見が得られれば、物理的にも化学的にも興味深い“場”（場とは、反応場や溶解場のように現象が生じる時の周囲の雰囲気のことを指す）の理解が一層進むとともに、ある種の分子を選択的に分散・集合させるなど、食品に限らず科学や化学産業において生産性のある戦略の構築が可能になると考える。

サントリーは、水／エタノール混合溶液の溶液構造の解析を目指し、常温常圧での高輝度放射光 X 線照射によるコンプトン散乱法により実験を行い、エタノール組成に応じてコンプトンプロファイルが大きく変化しエタノールや水が単分子もしくは多量体的に振る舞う領域があることを明らかとした。この成果の重要性はヘルシンキ大学に見出され、この結果を基とした量子化学計算結果とそれによる溶液構造の理解は、Physical Review Letters[1]に掲載された。サントリーはまた、高温高压条件での処理が飲料などに与える影響について、その理解と制御性の把握が可能となれば新たな技術開発に結びつくことを確信しており、高い関心を寄せている。

一方、東北大学・超臨界センターでは、超臨界状態を含めた水と溶質の溶液構造解明と物性測定の双方の観点からアルコール水溶液の密度測定とそれをもとにした分子動力学計算によりアルコールおよび水分子の配向性などについて検討を進めてきた。この手法の有用性を確認し溶液設計や反応への適用性を広げていくためには、分子動力学計算により求められた配向性に基づく量子化学計算を実施し分子の電子状態を求め、その結果をコンプトンプロファイルと比較する必要がある。さらに、高温高压条件を含めた分子の配向性の直接測定から相互作用の定量化を可能とするためには、アルコール種を変化させ分子動力学と量子化学双方の計算を組み合わせた手法の妥当性および拡張性を確認する必要がある。

両者は高温高压領域を対象に共同で検討を進めており、2010 年 SPring-8 にて超臨界状態を含めた溶液を計測できる装置の開発に成功し、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压状態でのコンプトン散乱を測定した。しかしながら、温度、圧力、組成を変化させながらコンプトン散乱を測定することで密度変化や溶液構造の変化などがコンプトン散乱およびコンプトンプロファイルに与える影響を検討する過程で、コンプトンプロファイルにおいて高エネルギー領域でゼロに漸近せず、測定セルや溶液自身からの多重散乱の影響が強く出ることが確認できた。またステンレス製セルを用いているため、コンプトン散乱シグナルが弱く、明瞭なコンプトンプロファイルの獲得が困難であった。そこで、今回はまず多重散乱を低減するためスリットを改良した。その結果、水/エタノールの常温常圧条件での測定結果は既往の結果[1]と極めて良い一致を示した。しかしながら、理想溶液との差異としてのコンプトンプロファイルには依然として大きな誤差があり、ステンレスを測定セルとしていることによるピーク強度が低いことの課題が指摘されていた。そこで本研究では、スリットの改良と積算時間の延長がコンプトン散乱測定およびそこから導き出されるコンプトンプロファイルに与える影響を検討した。

### 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182 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。図 1 にコンプトンプロファイル測定装置の概略図を示す。装置は SUS316 製チューブで構成され、送液部と測定部から構成されている。送液部はデガッサー、HPLC ポンプ

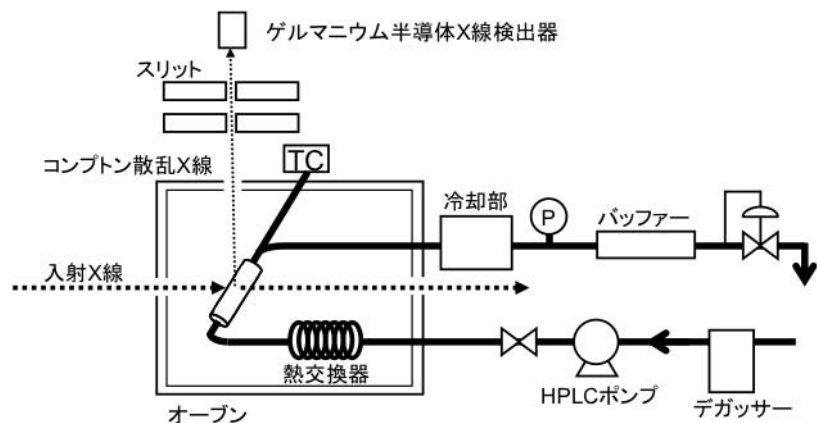


図 1. 装置構成

(JASCO: PU-1586)、冷却器、圧力計(KELLER: PAA-33X, 70MPa F. S.)、バッファー、背圧弁(JASCO: BP-2080M)からなる。試料はデガッサーを通したのち、HPLC ポンプにて恒温槽内に送られる。測定部通過後の試料は冷却器により冷却される。また、バッファーは HPLC ポンプの脈流による圧力変動の影響を抑えるために設置した。系内の圧力は背圧弁により一定に保たれる。測定部は恒温槽、余熱部、測定セル、熱電対、検出器から構成される。恒温槽にはガスクロマトグラフオープン(Shimadzu: GC-8A)を用い、温度制御もこれを用いて行った。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た。試料に X 線を照射後、散乱光はタングステン合金製のスリットを通り、Ge 半導体 X 線検出器にて測定される。

当該研究では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を目的としているものの、高温高压下でのコンプトン散乱測定は世界初の検討であることから、測定結果の正確性を評価する必要がある。そのため、東北大学において高温高压下でも密度が測定されている水/メタノール混合溶液を対象とした検討を通して、測定手法の確立を行っている。前回(2011年11月)までの測定では、散乱光から Ge 半導体検出器までの経路にスリットを設置することで、多重散乱の影響を抑制する試みを行ってきた。しかし、これまでの方法ではコンプトン散乱光と多重散乱光を十分に分離できなかったため、今回の実験ではさらにより狭いスリットを設置することで、さらなる多重散乱の低減を試みた。コンプトン散乱強度が低いという欠点を補うために積算時間を 8 時間から 12 時間に延長した測定も行った。

測定条件は、水/エタノール混合溶液系では、物理的な前処理(特許性が関わるため明言を避ける)を施した後の溶液を 300 K、0.1 MPa で行った。また、水/メタノール混合溶液では 623±1 K、20±0.3 MPa で行った。いずれのアルコールも和光純薬製の高速液体クロマトグラフ用を使用し、積算時間は水/エタノール混合溶液で 10 時間、水/メタノール混合溶液で 12 時間とした。

**結果および考察：**

図2に改良したスリットを用いて測定した623 K、20 MPaにおける水/メタノール系(モル分率  $X_m = 0.73$ )の理想混合のコンプトンプロファイルを基準としたときの実測値のコンプトンプロファイルを示す。このコンプトンプロファイルの算出には1および2式を用いた。

$$J(q)_{\text{ideal}} = J_{\text{H}_2\text{O}}(q) \times (1 - X_m) + J_{\text{MeOH}}(q) \times X_m \quad 1$$

$$\Delta J(q) = J(q)_{\text{real}} - J(q)_{\text{ideal}} \quad 2$$

ここで、1式は理想溶液のコンプトン散乱( $J(q)_{\text{ideal}}$ )の算出式であり、各運動量( $q$ )における水のコンプトン散乱( $J_{\text{H}_2\text{O}}$ )とメタノールのコンプトン散乱をメタノール組成( $X_m$ )に応じて比例配分して合算した結果である。コンプトンプロファイルを実際の溶液の測定結果( $J(q)_{\text{real}}$ )から理想溶液の計算結果( $J(q)_{\text{ideal}}$ )を差引くことで理想溶液とのずれをコンプトンプロファイルとして算出した(2式)。

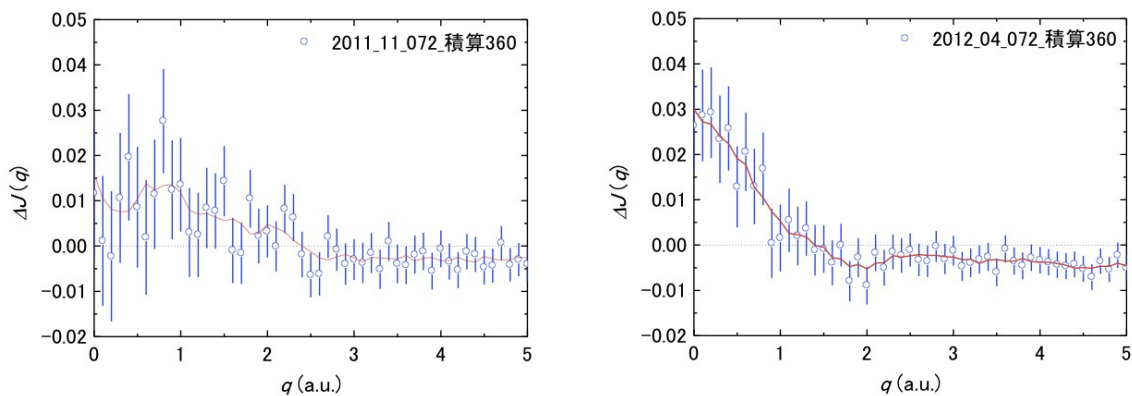


図2. 水/メタノール混合溶液(623 K、20MPa、 $X_m=0.73$ )のコンプトンプロファイル  
(左：従来までのスリット、右：本測定で用いたスリットを用いた測定)

比較のため従来までのスリットを用いた同条件におけるコンプトンプロファイルを示す。これより、両者とも $\Delta J$ は正、つまりコンプトンプロファイルは理想混合よりシャープな形状となり、今回の装置のセッティングは前回の結果を再現していることが確認することができた。しかし、定性的な傾向は維持しながらも、理想混合よりシャープになる傾向は鮮明に現れ、スリット形状の改良が明確に現れた。

次に積算時間を従来の6時間から12時間に増やすことで、S/N比の向上を目指した。図3に今回の実験で得られたコンプトンプロファイル測定を用いて、6時間、12時間で積算したときの比較を示す。これより、6時間の積算の段階で理想混合よりシャープになる傾向は明確に現れているものの、12時間の積算ではより明確理想混合よりシャープになった。

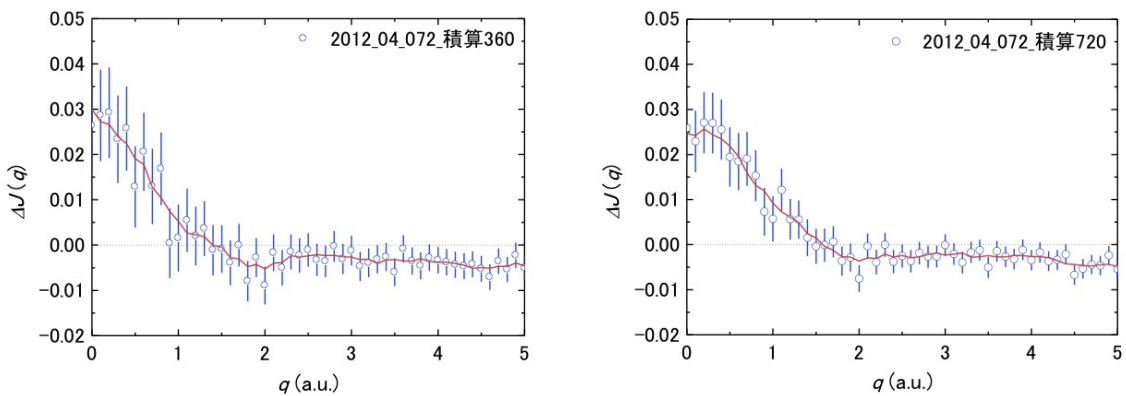


図3. 水/メタノール混合溶液(623 K、20MPa、 $X_m=0.73$ )のコンプトンプロファイル  
(左：6時間積算、右：12時間積算)

図2および3を比較して分かるように、改良前は測定誤差が±100%であったのに対し、改良後は測定誤差が±50%に低減された。したがって、スリット形状の改良および積算時間を増やすことでより鮮明なコンプトンプロファイルが得られることを確認した。測定誤差に与える影響はコンプトン散乱の強度が依然として低いことに起因しており、更なる改良が必要であることが示された。さらに、高運動量領域でのコンプトンプロファイルは0に収束しなかった。これは測定セルからのコンプトン散乱やセル形状に起因する測定溶液自体の多重散乱などが紛れ込んでいるためと考える。測定セルからのコンプトン散乱はセルの素材は形状を変更することで容易に低減できるが、測定溶液自体の多重散乱については計算化学的に解析し測定結果より差引く必要がある。今後は、測定セルの素材や形状を変更するとともに、多重散乱を差引き更に測定精度を向上させるために、多重散乱の影響を確立的に評価する常套手段であるモンテカルロシミュレーションを適用しなければならないと考える。

なお、水/エタノール混合溶液に対しても測定を行いスリットの改良ならびに積算時間の延長を検討した結果、前回の測定結果と比較して測定精度の向上が確認できた。図4に常温常圧下の水/エタノール混合溶液( $X_e = 0.32$ )を基準としたときの、コンプトンプロファイルを示す。スリットの改良ならびに積算時間の延長のなどにより、水/メタノール混合溶液と同様な測定を行っていく予定である。

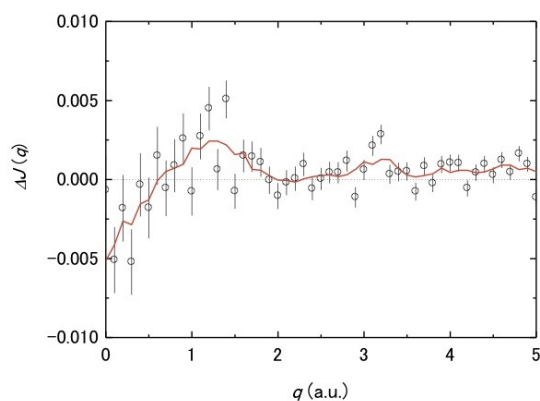


図4. 水/エタノール混合溶液( $X_e = 0.32$ )のコンプトンプロファイル

#### 今後の課題：

今回の測定にて、高温高压状態を含め量子化学計算と比較検討可能な正確な測定が行える装置構成などについて十分な知見を獲得できた。依然、ピーク強度を維持し、かつ多重散乱を明確な理論のもとに補正する方法論の確立が求められているが、セルの素材や形状、および実測とモンテカルロ法の併用といった明確な指針の基、良好な測定結果獲得を可能とするべく準備を進めている。次回の測定では、X線の入射、透過、ならびに散乱の各所にベリリウム窓を設置し、さらに測定セルおよび測定溶液からの多重散乱を抑制するために特殊な形状を設計した測定セルを製作し測定する予定である。したがって、次回以降は、コンプトン散乱の強度が飛躍的に高められ、さらにセルや溶液からの多重散乱も極力抑制された測定結果が得られると考えており、原著論文はじめ多くの学会・媒体へ広報し得る良質な溶液物理化学の重要な知見が得られるものと考えている。

#### 参考文献：

[1] I. Juurinen, et.al., *Phys. Rev. Lett.*, 107, 197401 (2011).