

ヒドラジニウムトリフルオロ酢酸塩水溶液に見られる「液-液相転移」現象

(福岡大理¹) ○吉田 亨次¹

"Liquid-Liquid phase transition" observed in hydrazinium trifluoroacetate aqueous solution (¹*Fukuoka University*) ○Koji Yoshida¹

According to the second critical point hypothesis for water, a "liquid-liquid phase transition" between high-density water and low-density water exists but has not been observed experimentally. Hydrazinium trifluoroacetate ($[\text{N}_2\text{H}_5]^+ [\text{TFA}]^-$) aqueous solution exhibits an anomalous temperature behavior of the heat capacity without ice crystallization taking place for pure water. I have investigated the liquid structure of hydrazinium trifluoroacetate aqueous solution by X-ray scattering at various concentrations and temperatures. The X-ray interference functions of an $\text{N}_2\text{H}_5\text{TFA}$ solution are subjected to empirical potential structure refinement (EPSR) modeling to obtain the site-site pair distribution functions, the coordination number distribution, the angle distribution, and the spatial density function (3D structure). The tetrahedral-like network structure, as observed for pure water, remains for 14.4 mol% $\text{N}_2\text{H}_5\text{TFA}$ aqueous solution, and the structure is enhanced at temperatures below -75°C , although the solution does not freeze. The enhancement of the water structure could be responsible for the anomalous behavior of the heat capacity of the solution at a low temperature. This is consistent with the second critical point hypothesis for pure water, where the transition from high-density water to low-density water is considered to take place.

Keywords : X-ray diffraction, liquid-liquid phase transition, liquid structure, aqueous solution

水の第二臨界点仮説によると高密度水と低密度水の液液相転移が存在すると言われている。しかし、予測される転移温度では氷が生成するために実験的な検証はいまだなされていない。14.4 mol%のヒドラジニウムトリフルオロ酢酸塩 ($[\text{N}_2\text{H}_5]^+ [\text{TFA}]^-$) 水溶液において、水の結晶化を伴わない熱容量の異常な挙動が見られ、液液相転移の存在が示唆された¹⁾。本研究はこの現象を構造の観点から調べるために7から50 mol%までの濃度範囲、14.4 mol%の試料では25 から -125°C の温度範囲²⁾で同溶液のX線回折を測定した。X線干渉関数を empirical potential structure refinement (EPSR)モデリングにより解析し、原子間の二体分布関数、配位数分布、角度分布、空間密度関数(三次元構造)を得た。10 mol%より低濃度では水の構造が支配的であり、24 mol%以上では水の構造が消失していることがわかった。14.4 mol%では水の構造が維持されていて、 -75°C 以下では凍結しないものの、水の構造が強化された。すなわち、水分子が形成する四面体ネットワーク構造の強化が、低温での溶液の熱容量の異常な振る舞いの原因であると考えられる。これは、高密度水から低密度水への転移が存在するという純水の第二臨界点仮説のシナリオと一致する。

1) S. Woutersen, B. Ensing, M. Hilbers, Z. Zhao, C.A. Angell, *Science* **2018**, 359, 1127–1131.

2) K. Yoshida, S. Nishimoto, T. Yamaguchi, *J. Mol. Liquids* **2022**, 353, 118802.