

超臨界 CO₂ - CHF₃系における密度ゆらぎと濃度ゆらぎ(千葉大院自然¹・愛知教育大学教育²・千葉大院融合³)○城間 蓉子¹, 田中 良忠¹, 森田 剛², 鮎澤 (新井) 亜沙子³, 西川 恵子³

【序】

臨界点より高温高圧側にある流体は超臨界流体と呼ばれ、その特異性は不均一な分子分布「ゆらぎ構造」と深く関係している。超臨界流体は、一成分系自体で大きなゆらぎを持ち、これを混合させた場合どのような混合状態になるであろうか、非常に興味深い。そこで当研究室では超臨界流体混合系のゆらぎ構造について、不均一な分子分布を定量的に表す「密度ゆらぎ」と溶液系で溶質分子の混合状態を示す「濃度ゆらぎ」で議論してきた。本研究では四重極子である CO₂ と強い双極子モーメントをもつ CHF₃ を混合させた。これは、超臨界流体混合系において、全く異なる相互作用を持つ系のゆらぎ構造を取り上げた初めての試みである。

混合系の超臨界流体において小角 X 線散乱(SAXS)測定を行うと、密度ゆらぎと濃度ゆらぎが重なった結果が得られる。これらの知見を得るため、SAXS 測定に加えて熱力学測定を行い、密度ゆらぎと濃度ゆらぎの分離を行った^[1]。

【実験】

SAXS 測定は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)の放射光共同利用施設(PF)の BL-15A にて行った。超臨界流体の組成はモル分率で $\{x \text{ CHF}_3 + (1-x) \text{ CO}_2\}$ において $x = 0.25$ とし、混合系超臨界流体の臨界温度よりも 4% 高い等温条件下、圧力は 6 ~ 12 MPa と変化させ測定した。試料から一次元検出器 (PSPC) までの距離は 2270 mm、露光時間は 300 s である。

部分モル体積と等温圧縮率を求めるため、SAXS 測定を行った組成と、それに加えて $x = 0.15$ と $x = 0.35$ の混合系超臨界流体に対しても各溶液の密度の圧力依存性を測定した。測定は振動管式密度計(Anton Parr, DMA HP)を用いた。

【結果と考察】

図 1 に SAXS 測定により得られた散乱強度を示す。散乱強度を Ornstein-Zernike 式によりフィッティングを行い、散乱角 0° における散乱強度を求めた。図 2 には密度測定の結果を示す。密度測定は $\pm 0.003 \text{ g/cm}^3$ 以下の精度で測定した。密度測定より得られた各濃度におけるモル体積の濃度微分をとることで CO₂ と CHF₃ の部分モル体積を、また、密度の圧力微分をとることで等温圧縮率を計算した。これらの結果より、密度ゆらぎと濃度ゆらぎを分離した。

図 3 に濃度ゆらぎを換算圧力 P/P_c ^[2] に対してプロットした図を示す。低圧側に比べ、高圧側では非常に高い濃度ゆらぎを示し、顕著な圧力依存性を示した。

図 4 は換算温度 $T/T_c = 1.04$ における混合系の密度ゆらぎ及び単成分系 CO₂、CHF₃ の密度ゆらぎを換算圧力 P/P_c に対して示した図である。ピーク位置は単成分とほぼ一致を示したのに対し、密度ゆらぎは単成分系と比べ、全体的に小さくなった。濃度ゆらぎの大きな圧力においてその減少の割合は大きくなり、また、濃度ゆらぎのピーク値を示した圧力においては密度ゆらぎは約 1.2 もの減少が見られた。このことから CO₂ と CHF₃ の混合状態が系全体の大きなゆらぎに影

響を与えていることが考えられる。なお換算圧力 $P/P_c = 1.13 \sim 1.29$ の領域では、濃度ゆらぎは負の値を取っていたため、今回の実験ではその領域における密度ゆらぎは議論できないと考える。

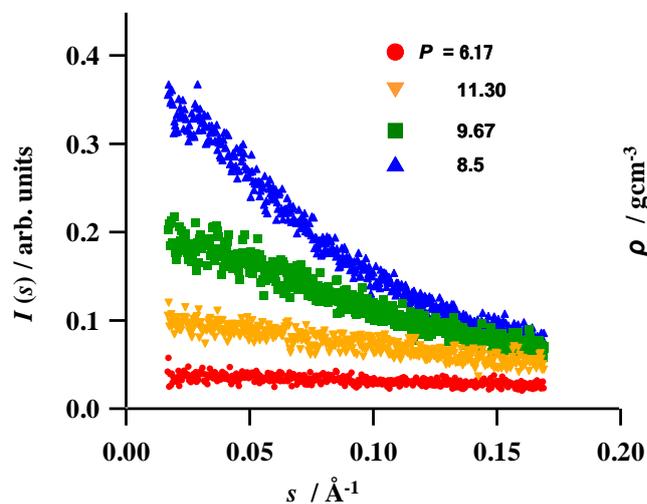


図 1. 各圧力における SAXS 散乱強度

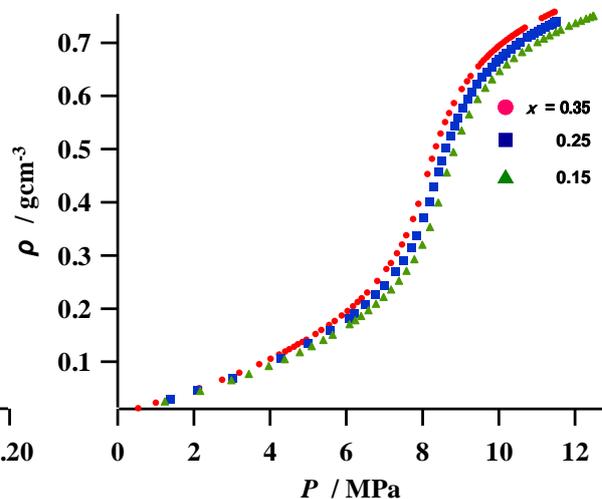


図 2. 各濃度における密度の圧力依存性

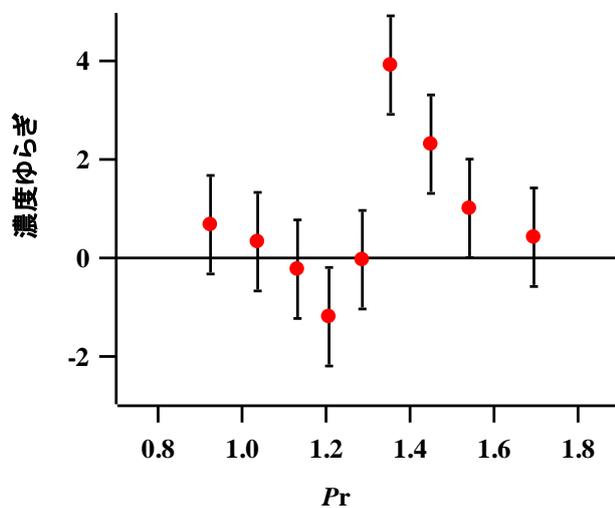


図 3. 濃度ゆらぎの圧力依存性

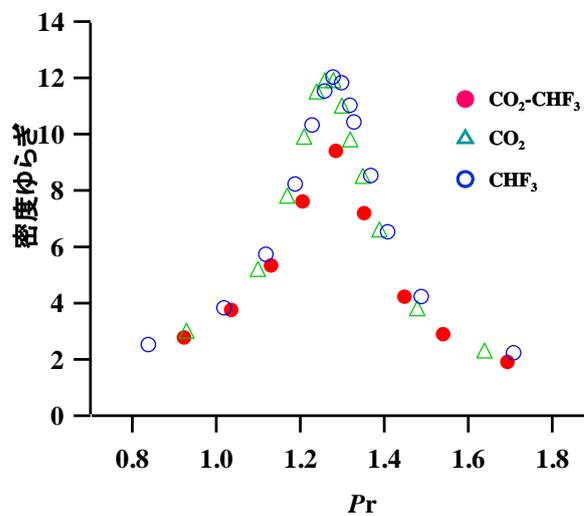


図 4. 密度ゆらぎの圧力依存性

【参考文献】

[1] K.Nishikawa, *Chem. Phys.Lett.* 1986, **132**, 50

[2] T. Morita, T. Masakawa, A.A.Arai, M.Nakagawa, K.Nishikawa, *Rev. Sci. Instrum.*, 2005, **76**, pp. 039902 1-4