

(千葉大学大学院融合科学研究科) ○加瀬駿介、田中良忠、森田剛、西川恵子

【緒言】

単成分系の相図において気液共存線上を高温高圧側にたどっていくと、臨界点と呼ばれる終点に行き着く。臨界点より高温高圧にある状態を超臨界状態といい、高拡散性、低粘度といった特徴的な物性を示す。

当研究室によって、単成分系における超臨界流体の物性と「ゆらぎ」というパラメーターの間に強い相関があることが明らかにされてきた¹⁾。そこで、当研究では対象を超臨界二成分混合系に拡張し、「ゆらぎ」を用いることで、二成分混合系の分子分布や混合状態に関する知見を得ることを目的とした。

本研究での「ゆらぎ」は密度ゆらぎ S_{NN} と濃度ゆらぎ S_{CC} を指す。密度ゆらぎは、分子分布の不均一さを反映した物理量で、分子が均一に分散していると小さな値、不均一な分子分布をとると大きな値を示す。濃度ゆらぎは二成分系で定義され、混合状態の不均一さを反映した物理量である。二成分系を成す二種分子が互いに入り交じり、よく混ざった混合状態をとると小さな値、同種分子だけで集まった不均一な混合状態をとると大きな値を示す。これら密度ゆらぎ、濃度ゆらぎは等温圧縮率、部分モル体積、及び小角 X 線散乱強度から求めることができる。

さらに、Kirkwood-Buff のパラメーターを導入することで、これら二成分系における密度ゆらぎ、濃度ゆらぎから各成分個々の密度ゆらぎを分離することができる。成分の密度ゆらぎへと変換することで、混合系における成分の分子分布を抽出でき、成分ごとの挙動を評価することができる。

【実験】

実験は(1)CO₂-CH₃OH 混合系と(2)CO₂-CH₃CN 混合系に対して行った。いずれも CO₂ のモル分率が 0.93 になるよう調製した。温度は各混合系の臨界温度よりも 4% 高い温度とし、neat な CO₂ の臨界温度が 305 K であることに対して、混合系は(1)322 K²⁾、(2)330 K である。圧力は 9 - 15MPa の範囲で測定を行った。これらの条件で密度測定と小角 X 線散乱測定を行った。

密度測定は振動管型密度計を用いて行なった。圧力を小さく変化させるごとに密度を測定することで密度-圧力曲線を得、圧力微分をとることで等温圧縮率を求めた。同様に、CO₂ のモル分率が 0.90 と 0.95 の系についても密度測定を行い、濃度微分をとることで部分モル体積を算出した。

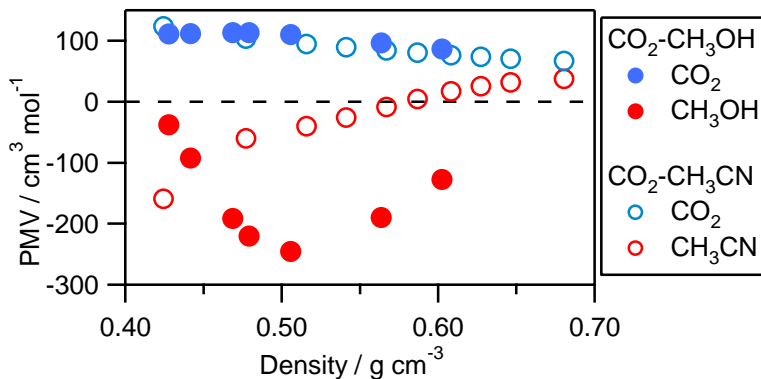


Fig. 1 Partial Molar Volume of Mixtures

Table 1 Maximum Value of S_{NN}
at $T_r = 1.04$

Fluid (mole fraction)	S_{NN}
CO ₂	12
Xe-Kr (0.50: 0.50)	17
CO ₂ -CHF ₃ (0.75:0.25)	12
CO ₂ -CH ₃ OH (0.93:0.07)	64
CO ₂ -CH ₃ CN (0.93:0.07)	11

小角 X 線散乱測定は高エネルギー加速器研究機構、放射光共同利用施設 Photon Factory の BL-15A にて行った。使用した X 線の波長は $\lambda = 0.15 \text{ nm}$ 、測定した角度範囲は散乱パラメーター $s = 4\pi \sin\theta / \lambda$ で $0.2 - 2.0 \text{ nm}^{-1}$ である。得られた散乱曲線は Ornstein-Zernike の式で解析し、散乱角 0 度での散乱強度 $I(0)$ を求めた。

以上の結果から混合系の密度ゆらぎと濃度ゆらぎを求めた。さらに、密度ゆらぎ、濃度ゆらぎから Kirkwood-Buff のパラメーターを算出し、各成分の密度ゆらぎを分離した。

【結果と考察】

二種の混合系における部分モル体積を Fig. 1 に示す。CH₃OH と CH₃CN の部分モル体積がいずれも負の値を取っていることから、CO₂ に CH₃OH もしくは CH₃CN を添加すると体積が減少することがわかる。添加による体積の減少は、CH₃OH 同士または CH₃CN 同士の相互作用だけでなく、CO₂ と CH₃OH および CH₃CN の間にも強い相互作用があることを示唆している。CO₂ 分子と CH₃OH 分子もしくは CH₃CN 分子が四重極-二重極相互作用によって凝集することで体積が減少すると考えられる。CH₃OH と CH₃CN が同程度の極性を持っているにも関わらず部分モル体積の大きさが異なる点については水素結合の有無や分子分布に関する考察を加える必要がある。一方、CO₂ の部分モル体積は CO₂-CH₃OH 混合系と CO₂-CH₃CN 混合系との間で大きな差異は見られなかった。

等温圧縮率、部分モル体積および小角 X 線散乱測定の結果から各混合系における密度ゆらぎを算出した。Fig. 2 に CO₂-CH₃OH 混合系の結果を、Fig. 3 に CO₂-CH₃CN 混合系の結果を示す。比較のため、図には同じ温度での neat な CO₂ の密度ゆらぎを示す。また、Table 1 にこれまでに得られている他の混合系の密度ゆらぎを示す。CO₂-CH₃OH 混合系も CO₂-CH₃CN 混合系も neat な CO₂ よりも密度ゆらぎが増加しており、特に CH₃OH 添加による増加が顕著に大きいことがわかる。CH₃OH は、異種分子間の相互作用に加えて、水素結合による同種分子間の相互作用が強いため³⁾、CH₃CN よりも不均一な分子分布をとっていると考えられる。成分ごとの分子分布については、成分の密度ゆらぎを分離することでより明確な議論ができる。

当日はさらに、濃度ゆらぎ、Kirkwood-Buff のパラメーター、成分の密度ゆらぎを用いることで分子分布に関する考察を深める。

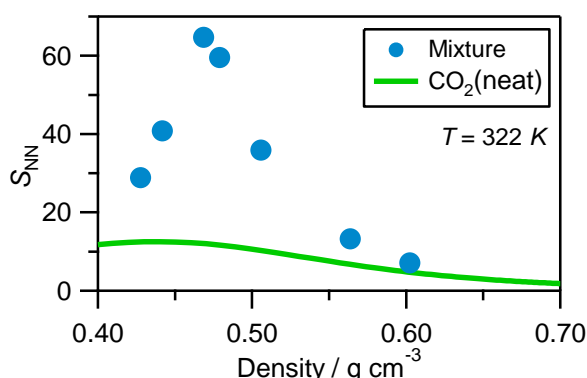


Fig. 2 Fluctuation of CO₂-CH₃OH Mixture

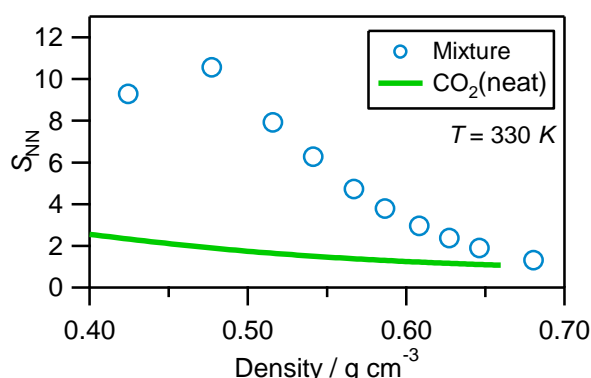


Fig. 3 Fluctuation of CO₂-CH₃CN Mixture

【参考文献】

- 1) K. Nishikawa *et al*, *Chem. Phys. Lett.*, **316**, 238 (2000)
T. Morita *et al*, *J. Chem. Phys.*, **124**, 124519 (2006) など
- 2) S. Yeo *et al*, *J. Chem. Eng. Data*, **45**, 932 (2000)
- 3) J. L. Fulton, G. G. Yee and R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8327 (1991)