

超臨界 *n*-ペンタン水溶液のゆらぎ解析における体積因子の効果

(千葉大院・融合科学) ○澁田諭, 西川恵子, 森田剛

Influence for volume factor in fluctuation analysis of supercritical *n*-pentane aqueous solution
(Chiba Univ.) ○Satoshi Shibuta, Keiko Nishikawa, Takeshi Morita

【序】超臨界流体は他の相に比べ分子分布が非常に不均一である。このような系を直接表現できる物理量にゆらぎがある[1]。Bhatia-Thornton 理論[2]による二成分系の濃度の不均一を表した濃度ゆらぎ $S_{CC}(0)$ は以下のように表現される。

$$S_{CC}(0) = \left\{ \frac{I(0)}{\bar{N}} - \bar{Z}nk_B T \kappa_T \right\} / \left\{ \frac{\bar{Z}(v_A - v_B)}{V_{mol}} - (Z_A - Z_B) \right\}^2 = (S_f - D_f) / V_f^2$$

$$S_f = I(0) / \bar{N}, \quad D_f = \bar{Z}nk_B T \kappa_T, \quad V_f = \bar{Z}(v_A - v_B) / V_{mol} - (Z_A - Z_B)$$

各因子は、散乱角 0° の散乱強度 $I(0)$ より決定される散乱因子 S_f 、等温圧縮率 κ_T より決定される密度因子 D_f 、そして部分モル体積 v_A, v_B より決定される体積因子 V_f と定義する。なお \bar{Z} 、 V_{mol} 、 Z_i は平均電子数、モル体積、 i 分子の電子数である。但し $v_A > v_B$ かつ $Z_A > Z_B$ とする。

本研究ではこれまで当研究室が行ってきた超臨界 *n*-ペンタン水溶液系の研究[3]の発展として、各因子がゆらぎに与える影響について考察した。各熱力学条件で小角 X 線散乱実験と密度測定を行い、濃度ゆらぎを決定した。図 1 には対象試料の測定点を示した。

【実験】

(1) X 線吸収法を用いた密度測定

既報の論文[4]を基に新規に製作された高温高压サンプルセルに水と *n*-ペンタンを封入した。濃度は *n*-ペンタンのモル分率 0.0880 とした。温度は 647 K の等温条件で、0.1 ~ 50 MPa の圧力範囲を減圧過程で測定した。各熱力学状態で X 線を照射し、入射光と透過光の強度比から Lambert-Beer の法則を用いて密度を決定した。体積因子と密度因子は、密度を濃度もしくは圧力で微分して得られた部分モル体積と等温圧縮率から決定された。

(2) 小角 X 線散乱実験

小角 X 線散乱実験は、高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory で行った。実験条件、試料の調製法、温度と圧力制御は、(1)と同様である。密度測定と同じ熱力学条件下で、X 線を照射し、散乱 X 線は、半導体型二次元検出器 PILATUS 300 K で検出した。散乱因子は散乱プロファイルを Ornstein-Zernike 式を用いて解析された散乱角 0° の散乱強度から決定した。

【結果と考察】

濃度ゆらぎと各因子の圧力依存性を図 2 に示す。図 2 より超臨界 *n*-ペンタン水溶液には主に 3 つの特徴的な挙動 (22 MPa の発散、38 MPa の極値、42 MPa 以上の増加) が観測された。38 MPa 付近のゆらぎの極値は常

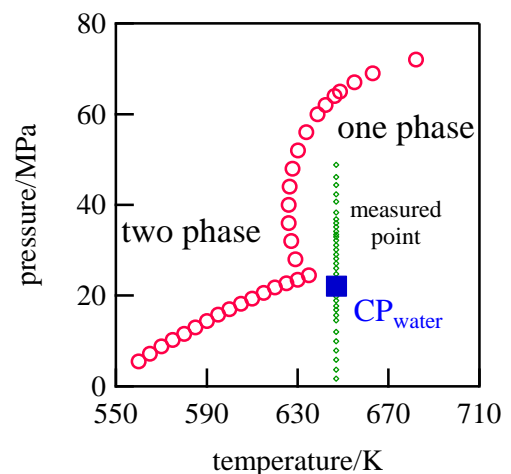


図 1. 超臨界 *n*-ペンタン水溶液の相図と測定点

温常圧の溶液系で見られるような溶質溶媒間の相互作用による濃度の不均一が生じており、42 MPa からのゆらぎの増加は相分離曲線への接近に伴う同種分子間相互作用の増加が寄与していると考えられる。

一方、22 MPa で生じるゆらぎの発散は水の臨界点 CP_{water} (647 K, 22 MPa) で生じていることから neat な超臨界水としての性質が現れているように見える。しかし、図 1 で示されるように実験条件が相転移曲線から離れていることと、ゆらぎが発散するほどの分子分布の不均一が存在するにも関わらず散乱強度にそのシグナルが現れないことから、本実験で得られた結果は解析上でのみの発散であり実際の系内では生じていない可能性がある。

濃度ゆらぎの発散は主として体積因子が寄与している。体積因子の物理的意味は、『成分 A と B の体積的なポテンシャル差の理想状態からの過剰量』を電子数単位で示している。つまり、添加に伴う系の変化分の成分差は最低でも $(Z_A - Z_B)$ の値を持つこととなり、体積因子が負の値をとることは理論上ない。一方で図 3 に示した体積因子の密度依存性を見ると 22 MPa 以下の領域で負の値をとる。この領域は、低圧（低密度）であるために成分の体積的な添加効果の差が密度（分子間力）の減少とともに低下していくことで水と *n*-ペンタンの部分モル体積（図 4. 部分モル体積の密度依存性）の接近が起こり体積因子に負の値が生じる。そしてその過程にできた零点がゆらぎの発散を引き起こしていると考えられる。

【結論】超臨界流体のゆらぎ解析について、各因子が与える影響について考察した。その結果、超臨界 *n*-ペンタン水溶液で観測されるゆらぎの発散は体積因子が寄与していることが分かった。ゆらぎの発散を引き起こす体積因子の零点は、成分の体積的な添加効果の差の消失が部分モル体積を介して生じている。

【参考文献】

- [1] K. Nishikawa, T. Morita: *Mol. Sci.*, 6, A0054 (2012)
- [2] A. Bhatia, D. Thornton: *Phys. Rev.*, **B2**, 3004 (1970)
- [3] T. Morita *et al.*: *Chem. Phys. Lett.*, **543**, 68 (2012)
- [4] T. Morita *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 3013 (2001)

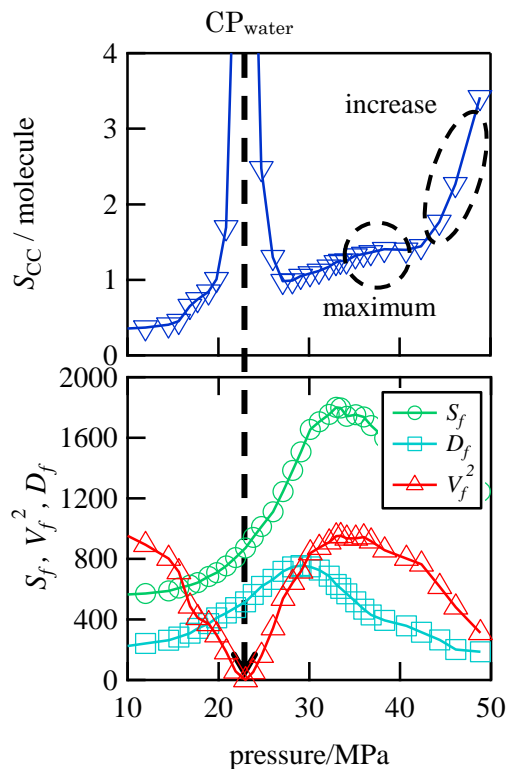


図 2. 濃度ゆらぎと各因子の圧力依存性

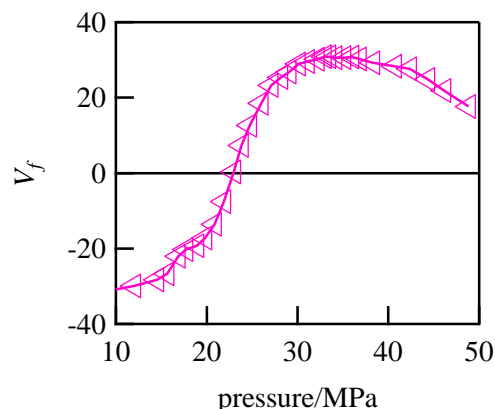


図 3. 体積因子の圧力依存性

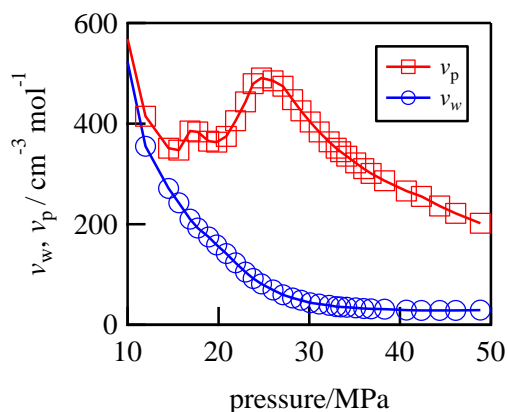


図 4. 部分モル体積の圧力依存性