

1P023

## 超臨界アンモニアのゆらぎ構造と水素結合性の寄与

(千葉大院・融合科学) ○後藤 サユリ, 澁田 諭, 森田 剛, 西川 恵子

### The Density Fluctuation of Supercritical Ammonia and the Effect of Hydrogen Bonding

(Chiba Univ.) ○Sayuri Goto, Satoshi Shibuta, Takeshi Morita, Keiko Nishikawa

【緒言】超臨界流体は、数十～数百 Å オーダーの様々な大きさのクラスターが生成と消滅を絶えず繰り返し、分子分布に大きな不均一性が生じている。この不均一性の度合いは「ゆらぎ」というパラメータにより定量化することができる。

これまでの研究により、様々な超臨界流体のゆらぎを決定したところ、水を始めとする水素結合性分子では特異的なゆらぎ挙動を示すことが明らかとなった<sup>1,2)</sup>。このことから、超臨界流体の水素結合とゆらぎには関連性があることが予想される。しかしながら、液体や固体状態における水素結合の効果に関しては、これまで自己拡散係数などから水素結合性分子の特異性が明らかにされてきた<sup>3)</sup>のに対し、超臨界流体の水素結合に関しては、その存在さえも未だ議論の最中である。ゆらぎはファンデルワールス相互作用や双極子相互作用を有する分子間で差が現れないパラメータであるという過去の報告から、水素結合性分子の特異的な挙動が持つ意義を考察することは、未だ研究例の少ない超臨界流体の水素結合の効果に関する暗雲を晴らす足がかりとして非常に意義のある研究であると考えられる。

本研究では、超臨界アンモニアのゆらぎ構造を新たに持ち上げ、N-H-N という水素結合の形態が及ぼすゆらぎ挙動について議論する。また、アンモニアを含めた複数の水素結合性分子のゆらぎを比較し、超臨界流体のゆらぎ構造に与える水素結合の効果を実験的に議論する。

【実験】超臨界アンモニアのゆらぎを決定するために、小角 X 線散乱 (SAXS) 実験が必要である。SAXS 実験で得られた散乱プロファイルに Ornstein-Zernike プロットを適用し、直線近似を行うことで散乱角ゼロの散乱強度を決定する。これを密度で規格化することで密度ゆらぎが導出される。SAXS 実験には、当研究室が保有する小角 X 線散乱装置を用いる。実験に際し、サンプルセルとして X 線が通るダイヤモンド窓のついたステンレス製の耐圧容器を自作した。(図 1)

現在、自作のサンプルセルを用いた超臨界 CO<sub>2</sub> の予備実験を行い、耐圧・耐熱性能の確認や小角 X 線散乱装置の調整を行っているところである。予備実験により、得られた散乱プロファイルから算出した密度ゆらぎが状態方程式を用いて算出された密度ゆらぎとほぼ一致する結果となることが確認された。この予備実験をもとに、アンモニアの臨界点 ( $T_c: 405.4 \text{ K}$ ,  $P_c: 11.33 \text{ MPa}$ ) を基準として、温度は  $T/T_c=1.02$  となる温度、圧力条件は  $11.33 \text{ MPa}$  をはさんだ範囲で実験を行う。

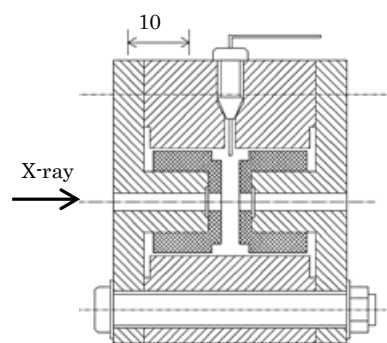


図 1 サンプルセル

【結果・考察】状態方程式を用いて熱力学量を算出し、その値から密度ゆらぎを算出した結果を図 1 に示す。温度条件は、臨界温度  $T_c$  に対しそれぞれ  $T/T_c=1.02$  となる温度である。この結果から、すべての分子に共通して、ゆらぎは  $\rho/\rho_c=1$  付近における極大を示すことが分かる。また、 $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CHF}_3$ , ベンゼンはそれぞれファンデルワールス相互作用や双極子相互作用,  $\pi$ - $\pi$  スタッキングなど分子間に働く相互作用の種類が異なるのにも関わらずゆらぎの挙動がほぼ一致することが分かる。このようにゆらぎによって分子構造を普遍的に評価できる分子群はファンデルワールス流体と呼ばれ、先行研究によりこのゆらぎの普遍性については実験的にも明らかにされている<sup>4-6)</sup>。一方、水素結合性分子である水,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{NH}_3$  のゆらぎは、ファンデルワールス流体と最大値が大きく異なっている。

この水素結合性分子の特異的な挙動について考察するために、図 2 に示した各分子のゆらぎの最大値を図 3 に赤点で示した。また、この特異性と水素結合との関連性を議論するため、ハンセン溶解度パラメータの水素結合項  $\delta_H$ <sup>7)</sup> を図 3 に青点で示した。ハンセン溶解度パラメータは、凝集エネルギーを物質の分子間力と関連づけるヒルデブランドの溶解度パラメータ<sup>8)</sup>を 3 つの寄与に分解したもので、London 分散力、双極子間力、水素結合力を定量的に扱うことができる。

このパラメータには温度依存性・圧力依存性があるが、図 3 に示したものはゆらぎが最大となる点における温度・圧力条件によって補正を加えた値である。超臨界流体の水素結合度の評価として液体状態に適用されるパラメータを用いることは議論を要するが、図 3 の結果から、密度ゆらぎとハンセン溶解度パラメータの水素結合項が半定量的に一致することが明らかとなった。このことから、超臨界流体の分子分散状態には水素結合の効果が大きく寄与すると言え、超臨界状態においてもなお水素結合が存在することが示唆される。

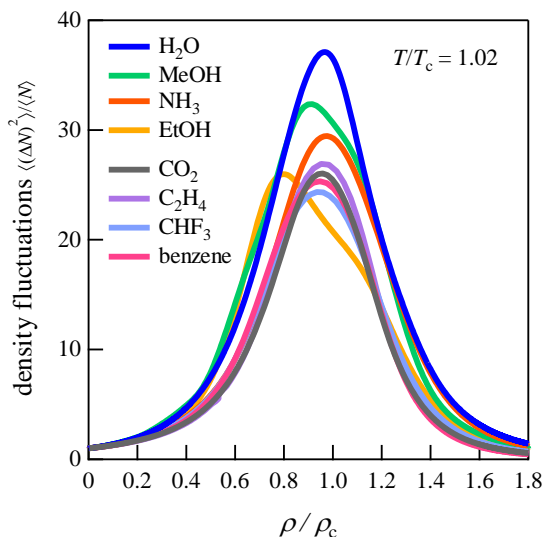


図 2 各種超臨界流体の密度ゆらぎ

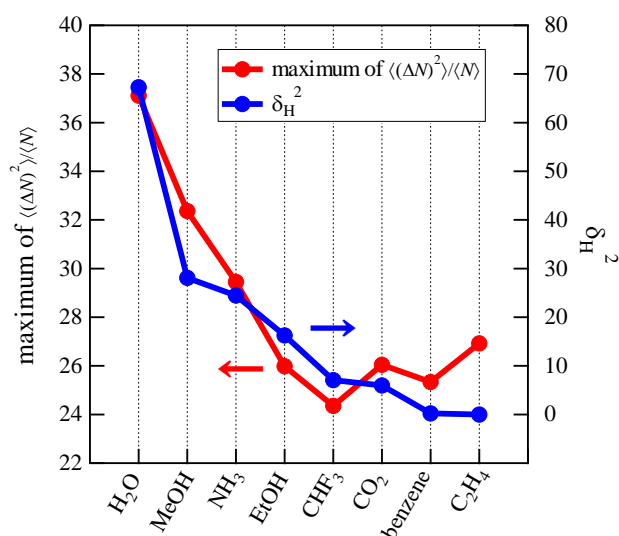


図 3 密度ゆらぎの最大値とハンセン溶解度パラメータの関連性

- 1) T. Morita, K. Kusano, H. Ochiai, K. Saitow, K. Nishikawa, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, No. 9, 4203.
- 2) K. Nishikawa, K. Kusano, A. Arai, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 118, 1341.
- 3) M. A. Ricci, C. Andreani, A. K. Soper, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 102, No. 19, 7650.
- 4) K. Nishikawa H. Ochiai, K. Saitow, T. Morita, *Chem. Phys.*, **2003**, 286, 421
- 5) K. Nishikawa and T. Morita, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 316, 238
- 6) A. Arai T. Morita, K. Nishikawa, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 119, No. 3, 15
- 7) C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, 2nd ed.; CRC Press, **2007**.
- 8) J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3rd ed.; Dover Publications Inc, **1950**