

回折実験のみに基づく超臨界溶液系の濃度ゆらぎ解析の試み

千葉大院理

○森田 剛, 澁田 諭, 田中 良忠, 城間 蓉子, 西川 恵子

Novel Approach for Determining Concentration Fluctuation of Supercritical Solutions Based on Diffraction Experiments

○Takeshi Morita, Satoshi Shibuta, Yoshitada Tanaka, Yoko Shiroma, Keiko Nishikawa
Department of Chemistry, Graduate School of Science, Chiba University, Japan

【Abstract】 For evaluating fluctuations in density and concentration, Bhatia and Thornton devised a fluctuation theory combining dynamic structure factors and thermodynamic quantities. The Bhatia–Thornton theory has been widely applied for investigations on the fluctuations of molecular liquids as well as metal alloys, using small-angle scattering methods both of neutrons and X-rays. Based on the theory, inhomogeneity of molecular distribution has been evaluated in various kinds of complex systems, such as glasses, aqueous solutions around ambient conditions, and a supercritical solution. However, we observed peculiar behavior of the concentration fluctuations in supercritical aqueous solution obtained from the combination of the scattering intensities and the thermodynamic quantities. We concluded that the Bhatia–Thornton theory is not fully adaptable for supercritical solutions due to their wide density range and large structural fluctuation. In the present study, determination of the concentration fluctuations of supercritical solutions only utilizing diffraction experiments was examined for the first time.

【序】 超臨界状態は典型的な複雑凝縮系であり、そのゆらぎ構造の解明に大きな努力が注がれている。BathiaとThorntonは数密度ゆらぎと濃度ゆらぎが、回折理論と熱力学的情報から得られることを示した[1]。単成分系の密度ゆらぎに比して[2]、多成分系の構造ゆらぎには混合不均一を表す濃度ゆらぎやそれらの相関項が含まれ、溶液を含む様々な複雑系に対してBathia–Thornton理論により濃度ゆらぎを分離し解明する研究が進められている。一方で、Bathia–Thornton理論は二元系金属合金を典型対象とし構築された。超臨界状態での大きな密度可変性や臨界密度近くの特徴的な密度条件下で、Bathia–Thornton理論が適切に適応できないことが我々の研究から分かってきている。これは、散乱理論で想定される分子体積に対し、組み合わせられる熱力学的な部分モル体積等が対応しなくなることに起因している。さらに、単成分系で一義的に関係付けられる等温圧縮率と散乱強度についても、多成分系では圧縮率の増加分と散乱強度のそれが対応しなくなる可能性があり、例えば、超臨界CO₂-CHF₃系において、一部の流体密度に対し精確な解析結果として濃度ゆらぎに負の値が与えられる[3]。本発表では、Bathia–Thornton理論の超臨界溶液への適応について、直接的な目視観察を含めた検討結果を報告するとともに、適応に不整合が生じているとの立場から、回折実験のみに基づく濃度ゆらぎの解析の試みに関して報告する。

【実験】(1) 目視観察 チタンおよびチタン合金製のセルにサファイヤ窓を設置し、500°C・50 MPaまでの水溶液の観察が可能な目視観察用セルを構築し用いた。小角散乱データと熱力学量から解析された濃度ゆらぎの妥当性について、直接の目視観察により、相平衡や臨界散乱の立場から検討した。

(2) コントラスト変調散乱実験 二成分溶液の散乱強度に含まれる3種のゆらぎの寄与(密度ゆらぎ、濃度ゆらぎ、および相関項)を分離するため、コントラスト変調に基づく3種の小角散乱測定を実施した。基本的な系として超臨界Kr-Xe系を選定し、濃度はKrモル分率で0.2に調製し、温度は11.3°C($T/T_c = 1.04$)であった。測定は高エネルギー加速器研究機構の放射光共同利用実験施設にあるBL-15A2にて行った。Xe系の測定が可能な試料長可変型セル[4]を用いた。合金系での二体部分分布関数への適応は行われてきたが[5], Fig. 1に示す通り、吸収端由来の変調がない12.5 keVを基準とし、Xe側を変調させた8.27 keV, Kr側を変調させた14.3 keVでの超臨界溶液系での異常小角X線散乱実験を世界に先駆けて実施した。

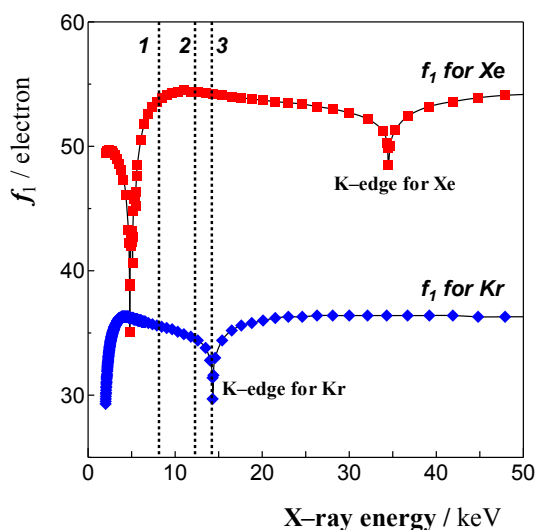


Fig. 1. Scattering contrast change by anomalous effect for Xe and Kr elements.[6] The SAXS intensities (at 1: 8.27, 2: 12.5, and 3: 14.3 keV) were combined for the evaluation of concentration fluctuations of supercritical Kr-Xe mixtures.

【結果・考察】 超臨界ペンタン水溶液は、水の臨界等温線で解析した場合、23 MPa 付近で濃度ゆらぎが発散する。これは、Bathia-Thornton 理論での散乱強度とゆらぎの関係式に対し、体積に関わる項を定義すると[7], この項が 23 MPa 付近で異常にゼロとなることから解釈できる。この特異な濃度ゆらぎの解析結果を目視観察により検討した。(Fig. 2) 濃度ゆらぎの発散が解析結果として得られる温度圧力(Fig. 2のdに対応)で、相転移に類似した状態は観測されず、また、X線小角散乱強度自体が臨界点近傍で見られるプロファイルでないことから、実際の状態と異なる解析結果と結論された。

当日は、異常分散効果に基づく、超臨界溶液に対する回折実験のみによる濃度ゆらぎの解析結果について詳しく発表する。

【参考文献】

- [1] A. B. Bhatia and D. E. Thornton, *Phys. Rev. B* **2**, 3004 (1970).
- [2] 例えば、新井(鮎沢)亜沙子, 西川恵子, *Photon Factory News* **22**, 24 (2004).
- [3] 城間蓉子, 田中良忠, 森田剛, 新井(鮎沢)亜沙子, 西川恵子, 第1回分子科学討論会, 3P145 (2007).
- [4] Y. Takahashi, Y. Tanaka, T. Morita, and K. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 334 (2008).
- [5] Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids*, McGraw-Hill, 1980.
- [6] C. T. Chantler, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **24**, 71 (1995).
- [7] S. Shibuta, H. Imamura, K. Nishikawa, and T. Morita, *Chem. Phys.* **487**, 30 (2017).

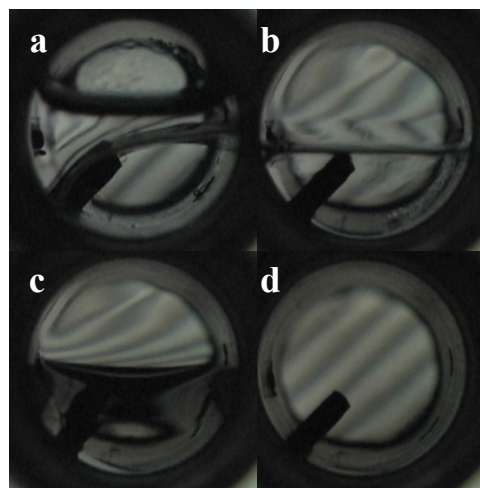


Fig. 2. Visual observation for supercritical aqueous solution of *n*-pentane at 0.088 mole fraction. a: on the liquid-liquid-gas line, b: just below phase transition line to supercritical single phase, c: on the phase transition line, and d: supercritical single phase at 647 K and 23 MPa.