

異常小角X線散乱による キセノン-クリプトン超臨界混合系のゆらぎ構造

千葉大院理

○森田 剛, 田中 良忠, 西川 恵子

Structural fluctuation of supercritical xenon-krypton mixture using anomalous small-angle X-ray scattering method

○Takeshi Morita, Yoshitada Tanaka, Keiko Nishikawa
Graduate School of Science, Chiba University, Japan

【Abstract】 Fluctuation is a key concept for understanding structure of disordered systems. Inhomogeneity of molecular distribution is discussed in terms of the fluctuations of number density and concentration. Bhatia–Thornton theory has been widely applied for investigations on the fluctuations of disordered binary systems. Based on the theory, the fluctuations are evaluated from combination of scattering intensities and thermodynamic quantities. In the case of supercritical solutions, we observed two peculiar behaviors in the concentration fluctuations obtained from the theory. Determination of the fluctuations only utilizing diffraction experiments was examined due to the issue mentioned above. We performed anomalous small-angle X-ray scattering (A-SAXS) measurements using synchrotron facilities. The A-SAXS experiments were carried out for xenon-krypton mixtures. The concentration fluctuations of the supercritical mixtures were evaluated only utilizing the diffraction experiments.

【序】「ゆらぎ」は複雑系の構造や物性を議論する上で重要な概念である。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は重要な研究課題と位置付けられる[1]。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パラメータから得られることを示し[2]、このBathia–Thornton理論は、合金系から分子性液体までの様々な二成分凝縮系に対する研究に広く用いられている。一方で、ゆらぎが極めて顕在化する超臨界状態において、Bathia–Thornton理論を適応した場合、(1) 定義上有り得ない負値の濃度ゆらぎが精確な解析結果として与えられること[3]、(2) X線に対する散乱体積と熱力学的体積の不整合から、濃度ゆらぎの解析値が発散すること、の二点の異常な振る舞いを我々は確認している。以上から、異常分散効果を利用した3種の散乱実験を実施し、回折実験のみから濃度ゆらぎを算出する取り組みを進めている。本研究では、キセノン(Xe)–クリプトン(Kr)混合系の超臨界状態を測定対象とした異常小角散乱実験 (A-SAXS) を実施するとともに、特に、XeのK吸収端近傍の異常分散効果を利用するため、特殊高エネルギーA-SAXS測定を行うことで、回折実験のみから超臨界混合系の濃度ゆらぎを算出した。

【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(Fig.1中に点線で示された1, 2, および3のエネルギー)の小角散乱測定を実施した. 系は, 基本的な分子間相互作用を有し, 原子散乱因子のエネルギー依存性について正確な理論計算値が利用できる単原子分子間の二成分混合系である超臨界Xe-Krを選定した. 濃度はKrモル分率で0.2に重量法で調製し, 温度は284.5 K ($T/T_c = 1.04$) 等温条件で測定した. A-SAXSは高エネルギー加速器研究機構のPhoton FactoryにあるBL-15A2と, 高輝度光科学研究センターのSPring-8にあるBL08B2にて測定した. 従来, Xeの変調に対し8.27 keVのX線を用いていたが, Fig. 1に示す通りXeによる強い吸収があり散乱検出に対する蛍光の影響が懸念されたこと, 十分な変調条件での測定のため, BL08B2での特殊高エネルギーA-SAXSを実施した. 試料ホルダーには, Xe系の測定が可能な当研究室自作の試料長可変型セル[4]を用いた.

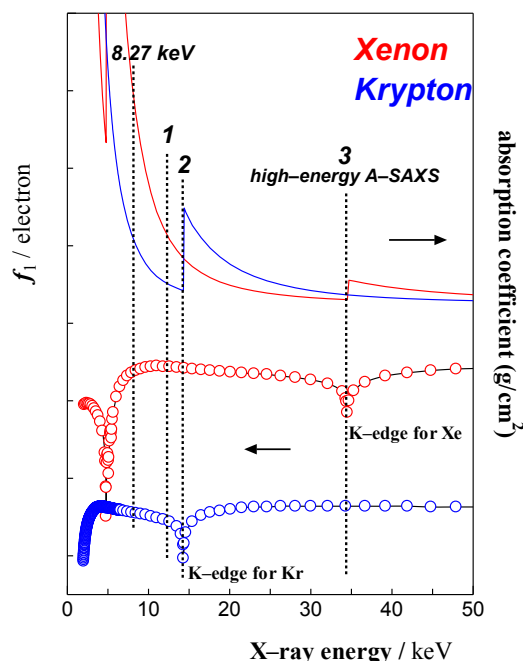


Fig. 1. Energy dependence of the scattering contrast change by the anomalous effect for Xe and Kr elements.[5] The SAXS intensities (@ 1: 12.50, 2: 14.32, and 3: 34.55 keV) were combined for evaluation of the concentration fluctuations of the supercritical Xe-Kr mixtures.

【結果・考察】 回折法のみで濃度ゆらぎを解析した場合, 混合系の臨界密度付近で極大を持つ密度依存性となった. X線エネルギーを8.27 keVで小角散乱強度を測定し熱力学パラメータと組み合わせ解析した場合, 理想混合状態とほぼ同程度か若干低くなる解析結果を得ていた. 線源エネルギーに起因しXeからの蛍光の影響が散乱測定に生じていることも考えらるが, Fig.2に示す相関距離の圧力依存性を基準にした場合, 相関距離は臨界圧力付近で極大を取り, neatな超臨界Xe系より大きな値を示していることから, 本手法で得られた極大を持つ密度依存性が妥当な結果と判断された. 当日は, 得られた各種ゆらぎのパラメータを元にして算出される Kirkwood-Buff積分などによる構造情報についての発表も行う.

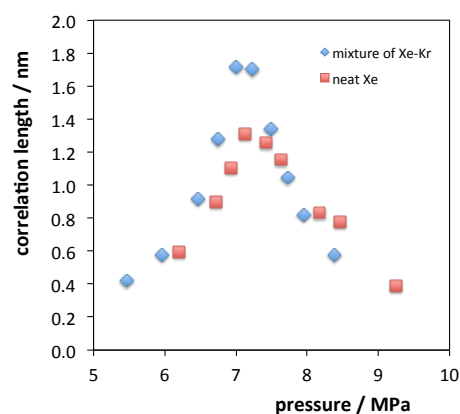


Fig. 2. Correlation lengths of supercritical Xe-Kr mixtures at 0.2 mole fraction of Kr along an isotherm at 1.04 in reduced temperature. The lengths for neat Xe along an isotherm at the same reduced temperature are also shown for the comparison.[4]

【参考文献】

- [1] 例えば, 新井(鮎沢)亜沙子, 西川恵子, *Photon Factory News* **22**, 24 (2004).
- [2] A. B. Bhatia and D. E. Thornton, *Phys. Rev. B* **2**, 3004 (1970).
- [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] C. T. Chantler, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **24**, 71 (1995).