

硝酸ルビジウム超臨界水溶液のゆらぎ構造の解析

(千大自然科学) 新井(鮎澤)亜沙子、森田剛、西川恵子

Introduction

超臨界流体の特異性は、その不均一な分子分布と密接な関係があることが明らかにされつつある。すでにいくつかの代表的な物質について、一成分系のゆらぎ構造が報告されている。その中でも、超臨界水のゆらぎ構造は特異的であり、水分子の持つ水素結合に源を発していると考えられている。また、水は通常の液体から亜臨界を経て超臨界状態に至るまでに誘電率が大幅に変化することが知られている。つまり、イオン性の塩に対して良溶媒であったものが、超臨界状態になると貧溶媒に変化する。これは溶媒として興味深い性質である。

超臨界流体に物質を溶かすと、溶質分子周辺に溶媒分子が集合する特殊な溶媒和構造をとることが知られており、熱力学測定、分光実験、シミュレーションなどによりすでに多くの研究がなされている。分子集合体の大きさは、小角 X 線散乱実験から得られる相関距離 ξ によっても議論することができる。本研究では、イオン性溶質を溶解させた場合の超臨界水のゆらぎ構造を解明するために、硝酸ルビジウムを溶質とした超臨界水溶液の小角 X 線散乱実験を行い、相関距離 ξ を得た。溶質分子の存在が、超臨界水における分子集合体の大きさにどのような影響を与えるのか、興味深いところである。

Experimental

実験は高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設 (PF) にある BL-15A の SAXS 装置を用いて行った。X 線の波長は $\lambda = 1.50$ 、検出器の直前で $0.7 \times 0.7 \text{ mm}^2$ に集光されている。一つの熱力学状態に対する測定時間は 300 s であった。Fig. 1 は実験に用いた超臨界水用の Ti 製サンプルセルである。ダイヤモンド窓()は、外側からベリリウム銅製のねじ()とステンレス製のコマ型パーツ()を

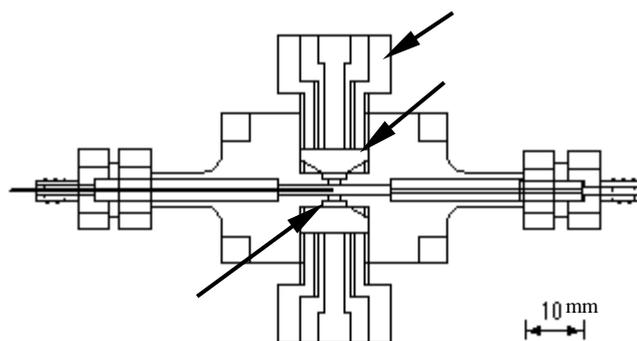


Fig. 1. Ti 製超臨界水用サンプルセル

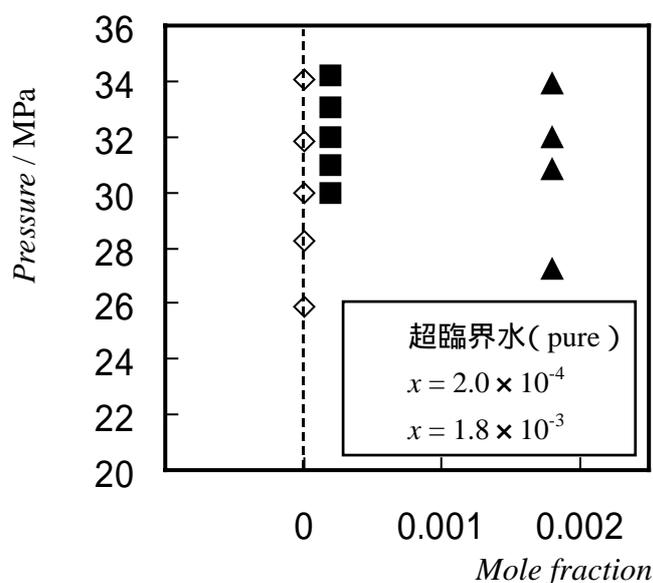


Fig. 2. 測定条件

用いて押さえた。シール材には Pt 線リングを用いた。試料の注入および加圧は HPLC ポンプで行い、ひずみゲージで圧力を測定した。試料の温度は熱電対で測定し、PID 制御を行った。サンプルセルの保温も兼ねた主な加熱は銅製ジャケットによって行い、内部ヒーターで温度調節および補助的な加熱を行った。試料には一成分系超臨界水および硝酸ルビジウム超臨界水溶液を用いた。溶液は、硝酸ルビジウムのモル分率 x で $x = 2.0 \times 10^{-4}$ と $x = 1.8 \times 10^{-3}$ の二つの濃度で調製した。測定は $T = 674.3 \text{ K}$ の等温変化で行った。各濃度の圧力範囲は Fig. 2 に示す。低圧側では塩の溶解度が低く溶質が析出してしまうため、溶液系では溶質が十分に溶解していると考えら得る高圧側で測定を行った。

Result & Discussion

得られた散乱強度は、臨界点近傍の試料のごく小角散乱に対してよく成り立つことの知られている Ornstein-Zernike 式によってフィッティングを行い、相関距離 ξ を得た。

$$\frac{1}{I(s)} = \frac{1}{I(0)} + \frac{\xi^2}{I(0)} s^2$$

散乱強度 $I(s)$ の逆数に対して横軸を散乱パラメータ s ($s = 4\pi \sin \theta / \lambda$, 2θ : 散乱角) の二乗でプロットすると直線が得られ、その傾きから ξ が求まる。相関距離 ξ は、不均一構造における分子集合体の大きさを反映したパラメータである。しかしながら、X 線は分子ではなく電子分布の濃淡によって散乱されるので、低密度側では分子集合体が、高密度側では分子の隙間が散乱体として見えている。そのため、Fig. 3 のように高圧側で ξ の値が小さくなっていく。

Fig. 3 は得られた相関距離 ξ を圧力に対してプロットしたグラフである。 $x = 1.8 \times 10^{-3}$ における ξ は、3 つの濃度条件のなかで最も大きな値を示している。ここでの相関距離は空隙の分布を見ているので、溶質がより多くの溶媒分子を引きつけ大きな分子集合体を形成した結果、より大きな空隙が生じたと考えることができる。この濃度では、硝酸ルビジウムがイオン化しているとしても、ひとつの溶質イオンに対する水分子の数は 250 個程度であり、濃度ゆらぎの寄与は無視できる。超臨界水では、少数の溶質分子の存在が溶媒のゆらぎ構造全体に大きな影響を与えていると考えられる。一方、 $x = 2.0 \times 10^{-4}$ の濃度条件では ξ の値は一成分系超臨界水とほぼ一致した。つまり、相関距離 ξ への溶質分子の寄与はここでは表れていないと考えられる。二つの溶液の濃度は 10 倍違うが、いずれも希薄な溶液である。この程度の濃度差によってゆらぎ構造の挙動が大きく異なるのは、実に驚くべきことであり興味深い結果である。二成分系超臨界流体におけるゆらぎ構造の支配因子が何であるかを明らかにするには、様々な濃度条件での実験を行っていく必要がある。

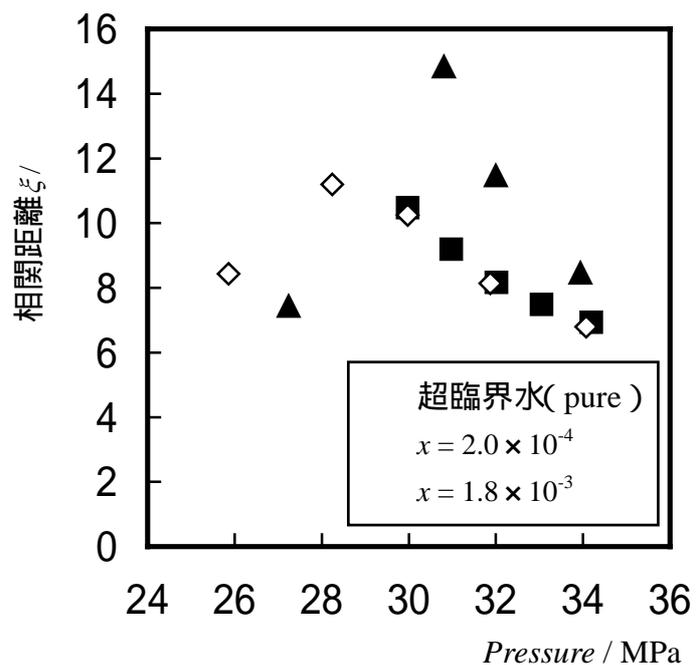


Fig. 3. 相関距離 ξ の圧力依存性