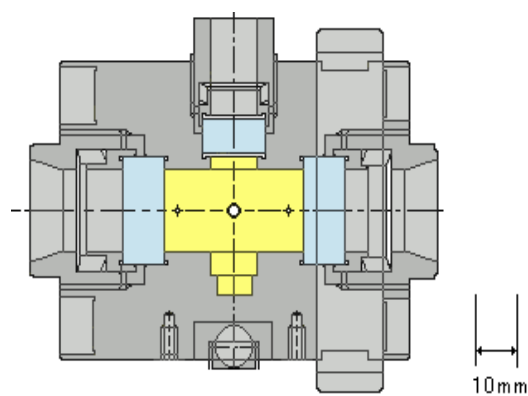


(千葉大院自然科学) ○鶴田智己・新井(鮎澤)亜沙子・森田剛・西川恵子

【序】近年、超臨界流体の特異性を利用した応用技術が注目を集めている。また、超臨界流体の特異な物性の多くは、分子分布の不均一度と密接に関連している。この物性が特異的な変化を示す領域を活性領域と呼ぶこととする。不均一度を「ゆらぎ」という物理量として定量化できれば、活性領域が特定化される。また、超臨界流体の利用技術においては、温度・圧力・濃度が主なパラメータとなる。本研究では、広い温度・圧力・濃度条件に対し、実験室で手軽にゆらぎが測定できる装置の開発を行い、超臨界流体を利用する上で最適条件を探索し、活性領域を提示する地図の作成を目的とした。この装置は可視光による Rayleigh 散乱測定を原理としている。散乱強度は波長の 4 乗に反比例するので、短波長の光源が有利である。



【実験】光源には半導体レーザー(波長 405nm、出力 3.1mW)を、検出器には Si フォトダイオードを用いた。サンプルセル(図 1)は SUS 製で 3 方向(入射・透過・90° 方向)にサファイア窓がついており、必要に応じて CCD カメラを用いてサンプルセル内部の様子を観察することも可能である。また、攪拌操作が行えるようにマグネティックスターラーを内蔵している。サンプルセルの耐圧は 40MPa である。試料の圧力は歪みゲージで、温度は熱電対で測定した。当初、試料の温度調整はセル内部のウォータージャケットに恒温水を循環させることで行っていたが、セル内の温度ムラのため、試料全体を一定の温度に保つことが困難であった。これは、セル自体が大きいこと、および窓の開口径が大きいことによる。これを改善するため、セルを空気恒温槽内に入れ、全体の温度が一定になるように工夫した。

開発した装置の性能を調べるため、試料として CO₂(臨界点 $T_c = 304.21\text{ K}$, $P_c = 7.38\text{ MPa}$, $\rho_c = 0.468\text{ gcm}^{-3}$)を用いた。Rayleigh 散乱を受けて残った光を透過光強度として検出した。系の温度安定性を確かめるため、周囲の温度と測定温度との差が透過光強度に与える影響について調べた。図 2 および図 3 に超臨界二酸化炭素の透過光強度に対する密度依存性を示す。セル内部の温度は換算温度 $T_r (= T / T_c) = 1.02$ であった。

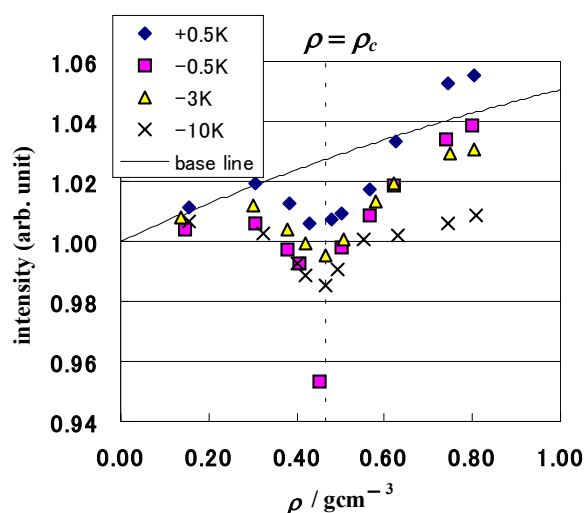


図 2 透過光強度(攪拌操作あり)

図 2 では周囲の温度が測定温度より -10K から $+0.5\text{K}$ までの条件でかつ攪拌操作を行った結果である。周囲との温度差が測定結果に大きな影響を与えることがわかった。実験結果から、サンプルセル内部と周囲との温度差は 0.5K 以下であることが望ましい。図 3 は周囲の温度が測定温度より 0.5K 低い条件で攪拌の有無の結果を示している。また、どちらの条件でも臨界密度付近で極小になったが、状態方程式を用いて密度ゆらぎを計算し、比較すると透過光強度のピークの位置が臨界密度よりやや低くなることから、攪拌操作によって温度安定性を高められることがわかった。

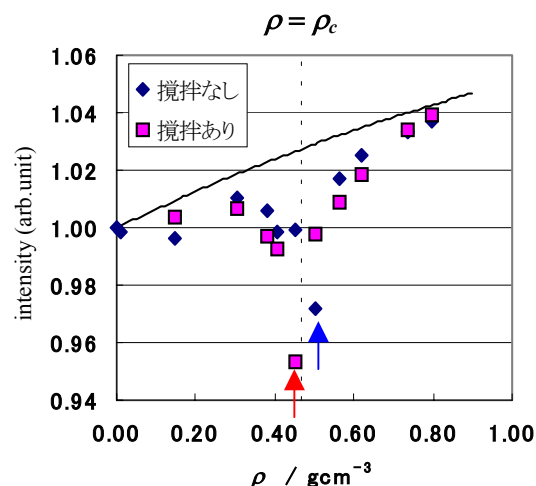


図 3 透過光強度（攪拌の有無）

図 2 および図 3 より、高密度側 ($0.6 \sim 0.8\text{gcm}^{-3}$) において、密度が上昇すると透過光強度も上昇している。この原因は試料の密度とともに屈折率も上昇し、窓材であるサファイアの屈折率と二酸化炭素の比屈折率が小さくなり、その結果、光の透過率が上昇するためである。試料とサファイアの比屈折率から透過率を見積り、ベースラインを引いた。

【結果】 CO_2 は換算温度 $T_r = 1.02, 1.04, 1.06$ の等温条件下においてそれぞれ密度 $0 \sim 0.8\text{gcm}^{-3}$ の範囲で、超臨界流体の透過光強度を測定した。算出した減衰分は散乱光強度に相当する。Rayleigh 散乱成分 I_c および Brillouin 散乱成分 $2I_B$ とに分離した。

Landau-Plackzek の関係式

$$\frac{I_c}{2I_B} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \gamma - 1 \quad (1)$$

より Rayleigh 散乱成分の強度を抽出した。ここで、 C_p は定圧モル比熱、 C_v は定積モル比熱、 γ は比熱比である。Rayleigh 散乱成分を数密度 N で割り、単位分子数あたりの散乱強度 $\Delta I_c / N$ を求めた。

$$\frac{\Delta I_c}{N} \propto \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle} \quad (2)$$

この結果と式 (1) で計算した密度ゆらぎと比較・検討した。解析結果を図 4 に示す。試料は二酸化炭素であり、 $T_r = 1.02, 1.04, 1.06$ の

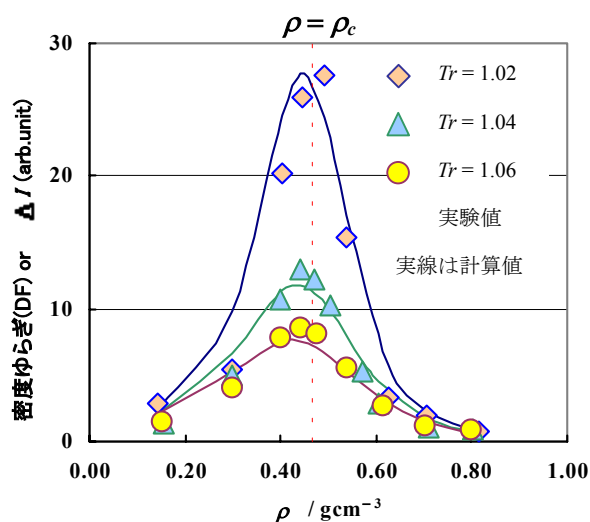


図 4 解析結果

等温条件下での測定結果を解析したものである。減衰分である Rayleigh 散乱強度と密度ゆらぎのピークの位置、およびゆらぎの大きさとがよく対応している。透過光強度を測定する方法により実験室で手軽にゆらぎの測定が可能となった。また、研究目的を果たす装置が開発され、超臨界流体における活性領域を探索する手段を得た。 CHF_3 系については当日報告する。