

## Introduction

臨界点近傍における超臨界流体の構造は、非常に不均一な分子分布(ゆらぎ構造)によって特徴付けられる。一成分子系超臨界流体のゆらぎ構造に関する情報は、小角 X 線散乱(SAXS)実験によって得られる「密度ゆらぎ」と「相関距離 $\xi$ 」によって定量的に扱うことができる。密度ゆらぎは分子数の観点から、相関距離 $\xi$ は空間的広がりの観点から不均一度を表した物理量である。すでに  $\text{CO}_2$ <sup>1-3</sup>,  $\text{CHF}_3$ <sup>3,4</sup>,  $\text{C}_2\text{H}_4$ <sup>5</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_6$ <sup>6</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ <sup>7</sup>,  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>3,8</sup> に関してのゆらぎ構造が明らかにされており、分子間相互作用の観点から物質依存性の議論がなされてきた。その結果、次のことが明らかになった。

1. 相関距離 $\xi$ は分子サイズに依存する。
2. 密度ゆらぎと分子サイズで規格化した相関距離 $\xi/\sigma$ の物質依存性は類似した傾向を示す。
3. 非水素結合性物質のゆらぎ構造には対応状態の原理が成り立つ。

本研究では、これらの事実をもとに Ornstein-Zernike 理論<sup>9</sup>で与えられる密度ゆらぎと相関距離の関係式を発展させ、その詳細を明らかにする。

## Experimental

実験は、高エネルギー加速器研究機構共同放射光利用施設の小角 X 線散乱実験装置(BL-15A)を用いて行った。X 線の波長は 1.5 Å であった。また、測定は換算温度  $T_r (=T/T_c) = 1.02, 1.04, 1.06$  の等温条件下で行った。各物質の臨界定数は Table に記載した。散乱強度は、臨界点近傍の熱力学状態にある試料から得られた小角散乱に対してよく成り立つことが知られている Ornstein-Zernike 理論を用いて行った。

Table. 純物質の臨界定数.

	$T_c / \text{K}$	$P_c / \text{MPa}$	$\rho_c / \text{gcm}^{-3}$
$\text{CO}_2$	304.1	7.377	0.468
$\text{CHF}_3$	299.0	4.816	0.528
$\text{C}_2\text{H}_4$	282.4	5.042	0.214
$\text{C}_6\text{H}_6$	562.2	4.898	0.304
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	553.6	4.075	0.273
$\text{H}_2\text{O}$	647.1	22.06	0.322

## Result

SAXS 実験から得られた密度ゆらぎと相関距離 $\xi$ の結果を  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  について Fig.1, 2 に示す。温度はいずれも  $T_r = 1.04$  である。また、Fig. 3 には分子サイズで規格化した相関距離 $\xi/\sigma$ の結果を示す。ここで分子サイズには X 線回折実験から見積もった値を用いている。横軸はいずれも換算密度  $\rho_r (= \rho/\rho_c)$  である。

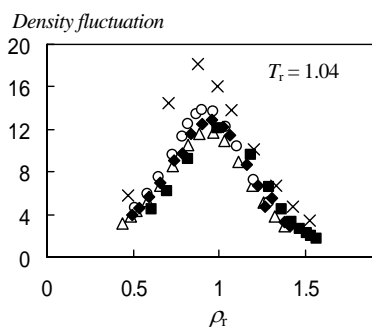
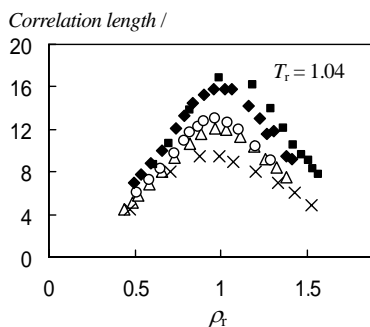
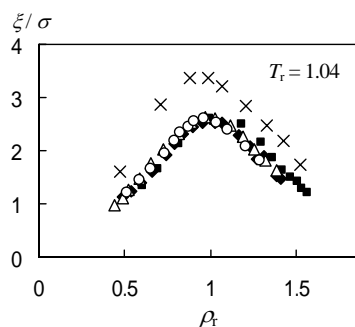


Fig. 1. 密度ゆらぎの密度依存性

Fig. 2. 相関距離 $\xi$ の密度依存性Fig. 3.  $\xi/\sigma$ の密度依存性

【凡例】  $\square$ :  $\text{CO}_2$     $\circ$ :  $\text{CHF}_3$     $\triangle$ :  $\text{C}_6\text{H}_6$     $\diamond$ :  $\text{C}_6\text{H}_{12}$     $\times$ :  $\text{H}_2\text{O}$

## Discussion

## 1. Ornstein-Zernike 理論による密度ゆらぎと相関距離の関係 ~ デバイ保持距離の密度依存性

密度ゆらぎと相関距離 $\xi$ は共に不均一度を表すパラメータであるが、厳密には両者は比例関係にない。密度ゆらぎと相関距離 $\xi$ の関係は Ornstein-Zernike 理論によって次のように与えられてい

る<sup>9</sup>。

$$\xi^2 = R^2 \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle}, \quad R^2 \propto \rho \quad (1)$$

ここで、 $\langle (\Delta N)^2 \rangle / \langle N \rangle$  は密度ゆらぎ、 $R$  はデバイ保持距離、 $\rho$  は密度、 $N$  は系内の分子数を表す。 $R$  に密度依存性があることは SAXS 実験結果からも明らかにされた<sup>6</sup>。また、 $R$  の密度依存性を考慮し、密度ゆらぎに対して  $\xi^2 / \rho$  をプロットすると直線が得られることが確かめられた。 $C_6H_6$  を例として Fig. 4 に示す。この結果は式(1)を支持するものである。

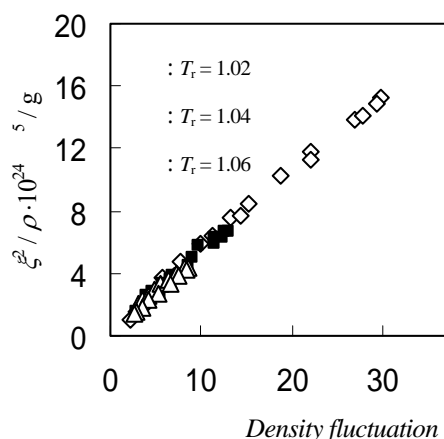


Fig. 4. 式(1)による密度ゆらぎと相関距離の関係。(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

## 2. 相関距離の物理的イメージと Ornstein-Zernike 式の発展

相関距離  $\xi$  の物理的意味は、Ornstein-Zernike 理論で表される密度-密度相関関数との関係によって、次のように与えられる。

$$\langle (\rho(r_0) - \bar{\rho})(\rho(r_0 + r) - \bar{\rho}) \rangle \propto \exp(-r/\xi)/r \quad (2)$$

ここで、 $\rho(r)$  は位置ベクトル  $r$  における数密度、 $\bar{\rho}$  は平均数密度である。式(2)は、平均密度を背景として浮き出て見える部分の相関関数が指数関数的に減衰していることを示しており、 $\xi$  はその減衰パラメータである。直感的なイメージとしては、分子密度の濃淡の空間的広がりを表している。ここで、相関距離  $\xi$  の二乗が系内の分子数の分散に比例すると仮定する。さらに、相関距離  $\xi$  の分子サイズ  $\sigma$  依存性を考慮すると、

$$\xi^2 \propto \sigma^2 \langle (\Delta N)^2 \rangle \quad (3)$$

である。また、密度ゆらぎ  $\langle (\Delta N)^2 \rangle / \langle N \rangle$  であり、異なる物質間のゆらぎ構造を議論する場合に横軸に換算密度  $\rho_r$  をとることを考えると、密度ゆらぎと相関距離  $\xi$  の関係は次のように表される。

$$\xi^2 = a^2 \sigma^2 \rho_r \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle} \quad (4)$$

ここで、比例定数を  $a^2$  とおいた。相関距離  $\xi$  の物理的イメージによる仮定から得られた式(4)は、Ornstein-Zernike 理論による密度ゆらぎと相関距離  $\xi$  の関係に物質依存性を導入した式になっており、より普遍的な表現であることがわかる。式(4)と式(1)を比較するとデバイ保持距離  $R$  は、

$$R^2 = a^2 \sigma^2 \rho_r \quad (5)$$

と表される。式(4)の普遍性を検証するために、密度ゆらぎに対して  $(\xi / \sigma)^2 / \rho_r$  をプロットし、その結果を Fig. 5 に示した。どの物質もだいたい同じ直線に上ることが確かめられた。

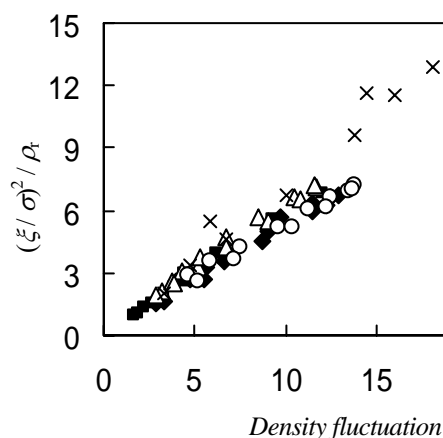


Fig. 5. 式(4)による密度ゆらぎと相関距離の関係。(凡例は Fig.1-3 と同様)

## References

- [1] K. Nishikawa and I. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* **244** (1995) 149. [2] K. Nishikawa, A. A. Arai and T. Morita, *J. Supercritical Fluids* (2004) (accepted). [3] K. Nishikawa, I. Tanaka, and Y. Amemiya, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 418. [4] K. Nishikawa and T. Morita, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 1413. [5] K. Nishikawa, H. Ochiai, K. Saitow, and T. Morita, *Chem. Phys.* **286** (2003) 421. [6] A. A. Arai, T. Morita, and K. Nishikawa, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 1502. [7] in prepared. [8] T. Morita, K. Kusano, H. Ochiai, K. Saitow, and K. Nishikawa, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 4203. [9] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, Oxford, 1971.