

## 4P034 小角 X 線散乱法による高温高压アルコール水溶液のゆらぎ

(千葉大院自然科学) 森田 剛・西川 恵子

【緒言】超臨界流体の特徴的なゆらぎ構造を、小角 X 線散乱測定により解析してきた。この中で、典型的な水素結合性の流体である水は、超臨界状態でのゆらぎ構造も特異であること見出している[1]。そこで、本研究では同じ水素結合性のメタノールなどのアルコールの混合による水のゆらぎ構造の変化に注目し、超臨界状態にあるアルコール水溶液のゆらぎ構造を、小角 X 線散乱法により解析した。さらに、混合状態を詳細に議論するために重要な基礎データとなる流体密度を得るため、新たに X 線吸収測定法による高温流体に適応可能な密度測定装置を構築した。密度測定より導出される熱力学量を組み合わせ、超臨界アルコール水溶液のゆらぎ構造を議論した。

【実験】小角 X 線散乱実験は、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小角 X 線散乱装置(BL-15A)を用いて行った。試料ホルダーは、本体が純チタン、窓材には単結晶ダイヤモンドを白金線でセル内部からシールした。温度測定には、精度 $\pm 0.1$  にキャリブレーションした熱電対を用いた。圧力測定には、精度 $\pm 0.08$  MPa の歪みゲージを用いた。試料は、メタノール及びエタノールモル分率が 0.1、0.2 及び 0.5 の水溶液である。測定は、各混合流体の臨界温度から 4 % 高温の超臨界状態に対し、等温線に沿って低密度から中密度を含め高密度領域に対し行った。各測定点に対し X 線照射時間は 300 秒であった。

小角 X 線散乱測定を行った状態点に合わせた熱力学状態に対し、X 線吸収法を用いて混合流体の密度測定を行った。吸収測定のプロブとして用いた X 線は、 $\text{AgK}\alpha_1$  線 ( $0.5594 \text{ \AA}$ ) に単色化され、検出器には電離ガスを Xe としたイオンチャンバーを用い、微小電流はピコアンメータにより測定した。サンプルホルダーは、我々が開発した小角 X 線散乱測定用チタンセル[2]をベースに新たに設計・製作した。セルの耐圧耐熱は、450 及び 40 MPa である。光路長は約 7 mm に設計された。本セルは、温度圧力の安定性に優れ、温度と圧力のゆらぎは、1 時間でそれぞれ $\pm 0.05$ 、 $\pm 0.01$  MPa 以内である。流体温度は、精度 $\pm 0.05$  に補正した熱電対により測定し、流体圧力の測定には、精度 $\pm 0.004$  MPa の半導体型ひずみセンサーを用いた。

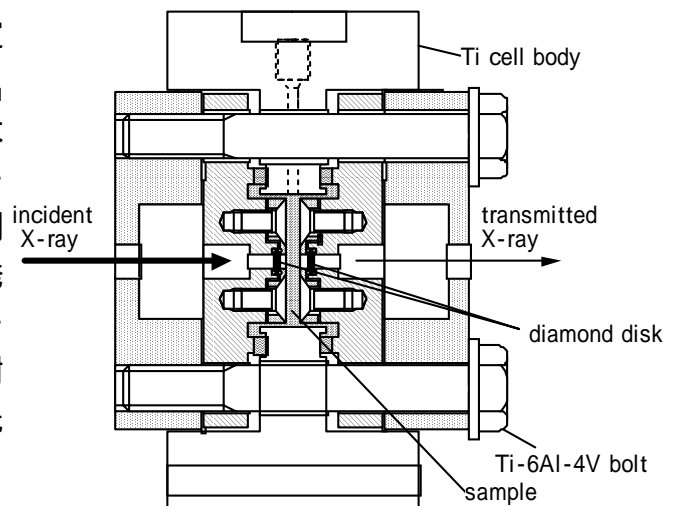


図 1 X 線吸収測定法による高温高压密度測定セル

【結果と考察】図2に、小角X線散乱測定より得られた、メタノールモル分率0.1の超臨界メタノール水溶液の相関距離 $\xi$ の密度依存性を示す。 $\xi$ は、系の分子サイズを考慮し規格化されている。また、横軸の密度は各臨界密度で規格化され、混合流体の密度は本研究で測定された実験値である。なお、メタノール-水混合流体の臨界密度は、Bazaevらの文献値[3]を用いた。メタノール水溶液の $\xi$ は、低密度領域では、水と同一の密度依存性を示した。一方、臨界密度付近より、 $\xi$ の値は下がり、高密度側では、むしろ、非水素結合性のCO<sub>2</sub>と重なった。つまり、低密度領域では、水素結合性に由来する水に類似したゆらぎ構造を形成する一方で、高密度側では、水の水素結合性がゆらぎ構造に影響を与えない程度まで弱まり、非水素結合性流体として振舞うことを示している。これは、CochranらのMDシミュレーション[4]により示されている、超臨界メタノール水溶液中のメタノールと水の分子間相互作用が、低密度では弱い引力的、高密度側では斥力的と変化する結果と合致する。さらに、図3に示した密度測定より得られた excess molar volume  $V_m^E$  は、今回の測定での全密度領域で正の値を示しており、メタノール分子の混合が溶液を体積的に膨張させ、水分子同士そのものの相互作用を弱め、構造的ゆらぎを減少させていると考えられる。

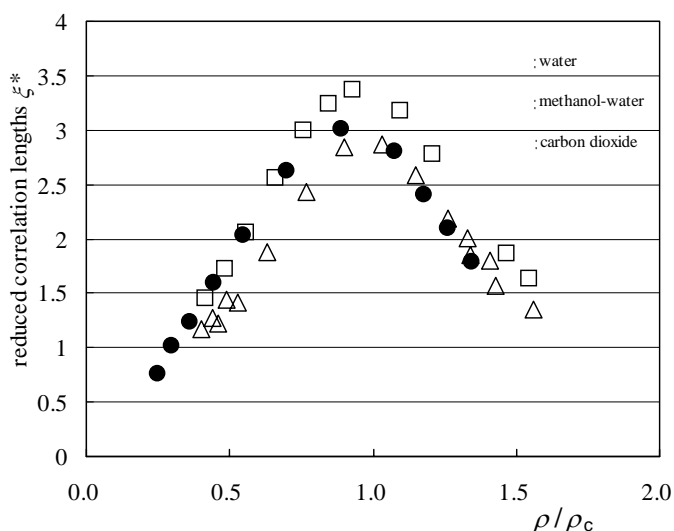


図2 相関距離の密度依存性 ( $\xi^*$ は分子サイズを考慮し規格化された相関距離、 $T/T_c = 1.04$ )

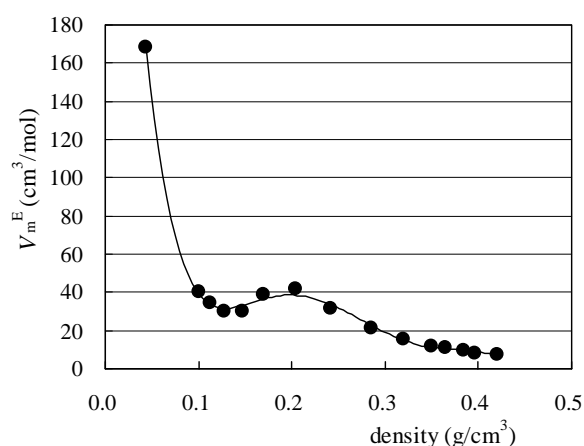


図3 超臨界メタノール水溶液の過剰モル体積 (メタノールモル分率0.1、 $T/T_c = 1.04$ )

#### 【参考文献】

- [1] T. Morita *et al.*, J. Chem. Phys., **112**, 4203 (2000).
- [2] T. Morita *et al.*, Rev. Sci. Instrum., **72**, 3013 (2001).
- [3] A. R. Bazaev *et al.*, Int. J. Thermophys., **25**, 805 (2004).
- [4] H. D. Cochran *et al.*, Fluid Phase Equilibria, **71**, 1 (1992).