

4P035 超臨界状態におけるベンゼン/水均一相のゆらぎ構造解析 (千葉大院自然科学) 松井仁司・新井(鮎澤)亜沙子・森田剛・西川恵子

【序】一定量のベンゼンと水を高压容器内に封じ、耐圧窓を通じて容器内部を観察すると、常温ではほとんど混じり合わず水相、ベンゼン相、ガス相の3相に分離する。ここで、加熱、圧縮を行うと次第にベンゼン相とガス相の境界がぼやけ、水相とベンゼン相の2相になり、さらに加圧下温度上昇に伴って相互溶解度が顕著に増加し、ついには均一相を形成する。また、超臨界流体の特性の一つとして、不均一な分子分布、すなわちゆらぎ構造を形成するという特徴を持ち、この状態は超臨界流体の特異な物性と密接に関係している。このような不均一性は様々な言葉で表現されているが、その一つとして「相関距離」と「密度ゆらぎ」で定量的に議論できる。本研究では相関距離及び密度ゆらぎを小角 X 線散乱(SAXS)法により求め、高温・高压下において少量の水が超臨界ベンゼンに混合した際、そのゆらぎ構造に与える影響について議論した。

【実験】試料の測定には、高エネルギー加速器研究機構(KEK)、放射光共同利用施設(PF)、BL-15A 小角 X 線散乱装置を用いて行った。試料の保持には過去に開発された純チタン製超臨界流体用 SAXS サンプルホルダー⁽¹⁾を用いた。X 線の通過する窓部には単結晶ダイヤモンドを使用しており、試料流体のシールにはリング状金ワイヤを使用した。試料の温度、圧力はそれぞれ熱電対、歪みゲージによりモニターし、試料の混合には液体クロマトグラフポンプを 2 台使い、それぞれの流量を設定し、同時に試料をサンプルホルダー中に送りこむことにより濃度を設定した。試料の濃度は $x_{\text{water}}=0.069$ (水のモル分率)である。測定した温度系列は 585.7 K、圧力範囲は 5.67 ~ 13.13 MPa である。また、各熱力学状態につき 300 s で測定を行った。Fig. 1 に水-ベンゼン混合系の p - T 相図⁽²⁾と測定点()を示す。図中の細実線は単成分のベンゼン、水のそれぞれの気液共存線を表す。

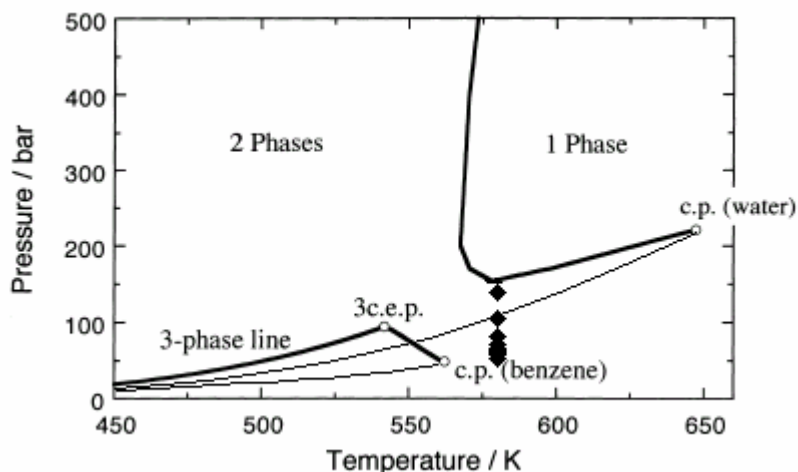


Fig. 1 水-ベンゼン混合系の p - T 相図および測定点

【結果・考察】得られた散乱強度から Ornstein-Zernike プロットを行い、相関距離および密度ゆらぎを算出した。但し、水の低濃度のため、第一近似として水はベンゼンの構造に影響を与えているが、水自身の構造は無視できる、すなわち、濃度ゆらぎは無視できるとした。相関距離の密度依存性を Fig. 2、密度ゆらぎの密度依存性を Fig. 3に示す。図からわかる通り、相関距離、密度ゆらぎともにベンゼン単成分系⁽³⁾と比較してピーク位置が高密度側にシフト

するという傾向が見られた。このことにより、水の混合がベンゼンの臨界点に影響しているということが示唆される。また、相関距離、密度ゆらぎともにベンゼン単成分系と比較して極大値が4%ほど減少するといった傾向が見られた。臨界領域近傍において水とベンゼンを混合した際、異常に大きな体積増加率を示すことが知られている。この現象は、水の存在によって超臨界ベンゼンが液体的な状態から気体的な状態へ変化し、体積の膨張が引き起こされるためと考えられている。このような臨界領域における異常な体積変化挙動は炭化水素-水混合系の特徴であると報告されている⁽⁴⁾。また、コンピューターシミュレーションでのMD計算によると、臨界領域における水-ベンゼン混合系は、分子間に反発相互作用が生じると報告されている⁽⁵⁾。以上の内容を考慮すると、超臨界ベンゼン中に水分子が存在することによって生じる分子間相互作用により局所密度が減少、つまりベンゼン分子分布の不均一性が減少すると共に、超臨界ベンゼンのゆらぎ構造における密度の低い「疎」の部分に水分子が入り込み、系全体の電子密度がベンゼン単成分と比較して一様になり、結果として散乱強度に影響したものと考えられる。現在、実験結果に対して、分子分布の不均一性の減少による影響と電子密度の変化の影響とのどちらの寄与が大きいかについて検討を行っており、部分モル体積の測定、混合系の臨界点測定などを含め、詳細な内容は当日報告する予定である。

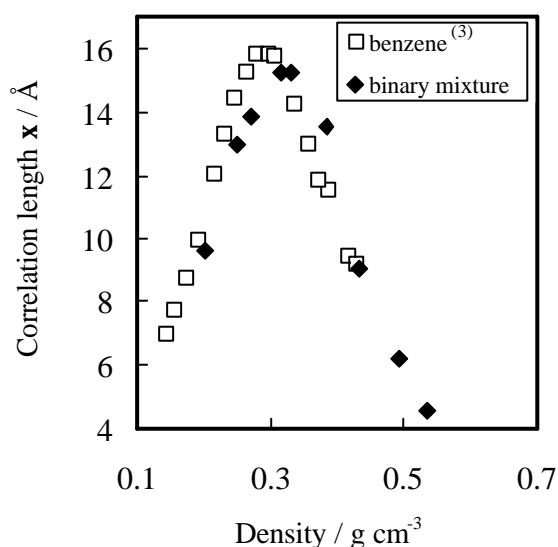


Fig. 2 相関距離の密度依存性

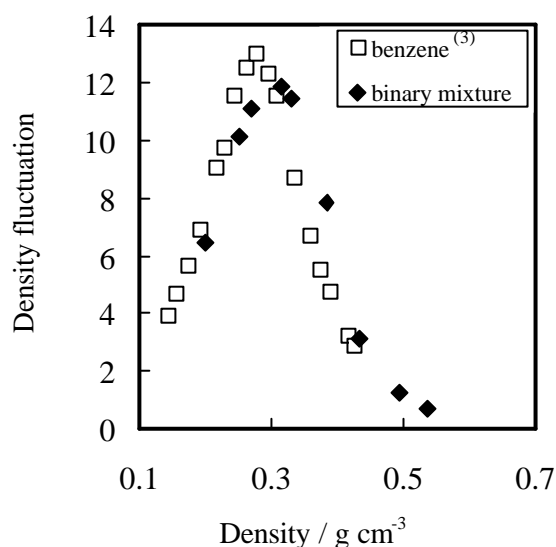


Fig. 3 密度ゆらぎの密度依存性

【参考文献】

- (1) T. Morita, K. Kusano, H. Ochiai, K. Saitow, K. Nishikawa, *J. Chem. Phys.*, **112**, 9 (2000)
- (2) S. Furutaka, H. kondo, S. Ikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 1775 (2001)
- (3) A. A. Arai, T. Morita, K. Nishikawa, *J. Chem. Phys.*, **119**, 1502 (2003)
- (4) S. Furutaka, S. Ikawa, *J. Chem. Phys.*, **117**, 1682 (2002)
- (5) P. T. Cumming, A. A. Chialvo, H. D. Cochran, *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 2735 (1994)