

4P036 小角 X 線散乱法による超臨界キセノンのゆらぎ構造の解析

(千葉大院自然) 高橋宜弘, 田中良忠, 森田剛, 西川恵子

【序】 超臨界流体の特徴的な物性は、不均一な分子分布、つまり「ゆらぎ構造」と深いつながりがある。当研究室では $\text{CO}_2^{(1)}$, $\text{H}_2\text{O}^{(1)}$, $\text{CHF}_3^{(1)}$, $\text{C}_2\text{H}_4^{(2)}$, $\text{C}_6\text{H}_6^{(3)}$ などの超臨界状態における「ゆらぎ構造」の議論を行ってきた。本研究ではキセノン(Xe)を試料とし、小角 X 線散乱(SAXS)より「相関距離」と「密度ゆらぎ」を求めることで「ゆらぎ構造」を解析する。Xe における分子間相互作用はファンデルワールス相互作用のみで、水素結合、または双極子などの相互作用を持っておらず、さらに単原子分子であるためその形状は完全球である。よって Xe は最も単純な相互作用および分子構造を持っていると言える。単原子分子の超臨界状態における小角 X 線散乱の系統的なデータは、実験技術の困難さのため得られていない。この測定に成功すれば超臨界流体の基本的な「ゆらぎ構造」についての重要な知見が得られ、さらに理論的モデル計算と比較しながらの「ゆらぎ構造」における議論に最も適したデータと成り得る。

【実験】 Xe の臨界温度 T_c は 289.7 K、臨界圧力 P_c は 5.84 MPa である。SAXS 測定は高エネルギー加速器研究機構(KEK)放射光実験施設(PF)の BL-15A で行った。X 線波長は 1.50 Å であり、この波長に対する Xe の質量吸収係数 μ_m は 282 と非常に大きい。この大きな μ_m の値のため、 $80 \pm 10 \mu\text{m}$ という短い光路長を必要とする。これが Xe からの小角 X 線散乱を測定する上で極めて大きな問題であった。この光路長を高圧状態で実現させるため光路長可変型のサンプルセルを設計、自作した(図 1)。

本体の材質は SUS304 で、4 本のカートリッジヒーターおよび冷却水が流れる熱交換チューブを本体に巻きつけることで温度調節を行うことができる。ダイヤモンド窓を接着させたフランジをボルトで固定し、内部にダイヤモンド窓を接着したピストンを挿入する。図 1 の塗りつぶし部分に試料を充填した状態でねじ A を調節することでピストンが動き、任意の光路長に設定することができる。設定範囲は約 0.05mm~3.5mm の間で可能であることを確認している。さらに数 μm の微調整ができ、これにより測定が可能となった。

【結果と考察】 得られた散乱強度のデータを Ornstein-Zernike 式でフィッティングし、「相関距離」および「密度ゆらぎ」を求めた。換算温度 $T/T_c=1.02, 1.04, \text{及び } 1.06$ をそれぞれ

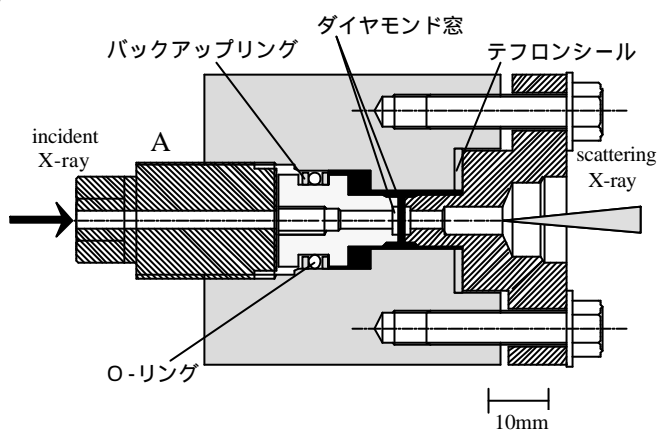


図 1. 光路長可変セルの組み図

、および で示し、また実線は状態方程式⁽⁴⁾より算出した計算値である(図 2)。図 2 より、実験値は計算値と良く一致しており、本サンプルセルを用いての測定は高精度で行われたと判断できる。

図 3 は今回測定した Xe、さらに当研究室が測定した CO₂、H₂O、CHF₃、C₂H₄、C₆H₆ それぞれの $T/T_c=1.04$ における換算密度 ρ_r に対する密度ゆらぎである。水素結合を有する H₂O が大きな値を示しており、他の物質と比べて大変特徴的であることがわかる。また他の 5 種類の物質においてはある程度の統一性がみられるが、Xe、CHF₃ のピーク位置がやや高くなっている。このことから Xe、CHF₃ は他のピークの低い 3 種類と比べ、分子同士がより密な凝集体を形成しやすいという物質特異性を持っていることがわかる。強力な永久双極子をもつ CHF₃ の密度ゆらぎが Xe のそれと近い値をとるということは、超臨界流体における密度ゆらぎは双極子からの影響をほぼ受けていないことを示している。現在、この密度ゆらぎへ影響するものとして、分子の形状による分子同士のパッキングを候補にあげている。完全球の Xe や、球形に近い CHF₃ は効率良く集合するが、棒状の CO₂、平面状に広がる C₂H₄ および C₆H₆ は、集合する分子の向きが様々になることにより集合の効率が Xe、CHF₃ に比べてわずかに劣るため、図に示すような差が生じるものと考えている。

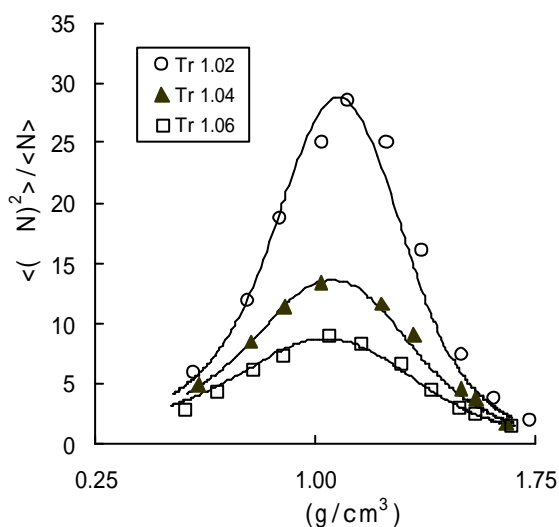


図 2 . 超臨界 Xe の密度ゆらぎ

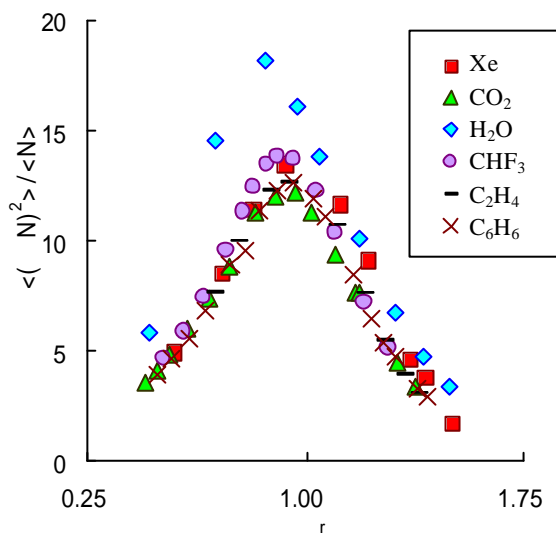


図 3 . $T/T_c = 1.04$ における密度ゆらぎの

【参考文献】

- (1)K. Nishikawa, A. A. Arai, and T. Morita, J. Supercrit. Fluids **30**, 249 (2004)
- (2)K. Nishikawa, H. Ochiai, K. Saitow, and T. Morita, Chem. Phys. **286**, 421 (2003)
- (3)A. A. Arai, T. Morita, and K. Nishikawa, J. Chem. Phys. **119**, 1502 (2003)
- (4)Available from NIST website of http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid