

4P037 X線をプローブとした超臨界二酸化炭素 - ナフタレン系の密度、溶解度、ゆらぎ構造の解析

(千葉大院自然科学) 田中 良忠, 中川 真人, 森田 剛, 西川 恵子

【序論】超臨界流体中での物質の溶解度は、流体の密度変化とともに大きくかつ連続的に変化する。本研究では超臨界二酸化炭素に有機物が溶解する系のモデルとして、また、希薄系において部分モル体積が大きな負の値をとる領域があるという興味深い振る舞いをする系である二酸化炭素 - ナフタレン系を用いた。負の部分モル体積をとる系では、密度ゆらぎや相関距離がどのようになっているのかを知るためにナフタレンが飽和した系での X 線による小角散乱 (SAXS) 実験を行った。このデータの具体的な解析には密度の値が必要であるため、X 線の吸収法により密度を求める手法を用いた。密度を測定する際にナフタレンの成分比が必要となるが、異なる波長の X 線を用いることで成分比が未知であっても密度の測定が可能となる。さらに、この測定を行うと密度および成分比が同時に得られるため、圧力、体積、温度に成分比 x を加えた、 (P, V, T, x) を基本データとした種々の解析を行うことができる。

【実験】 1. SAXS の測定

ステンレス製のサンプルセルを用いて、温度は白金抵抗体により、圧力は歪ゲージにより測定した。SAXS 測定は、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーの BL - 15A を用いて行った。温度は二酸化炭素の臨界温度よりも 4% 高い 316.9 K とし、圧力は低、中、および高密度領域の測定ができるように 7.5 から 12 MPa において実験を行った。

2. X 線の吸収による密度および溶解度の測定

X 線が二酸化炭素 - ナフタレンの系に入射し、吸収されるとき、系全体の質量吸収係数 μ_m は二酸化炭素とナフタレンの質量比により決まる。二酸化炭素 - ナフタレン系では圧力の増加とともに密度および溶解度が変化するため、単一の波長を用いた測定では密度と μ_m すなわち溶解度を同時に決定することはできない。しかし、 μ_m は元素と X 線波長に依存するため、異なる波長の X 線を用いることで密度と溶解度を同時に決定できる。第一の X 線波長として銀の $K\alpha$ 線を、第二の X 線波長として銅の $K\alpha$ 線を用いた。これら 2 波長に対し、同じ温度圧力条件下で吸収測定を行った。ナフタレンの質量比を x とすると、他の物理量との関係は次式のようになる。

$$x = \left\{ \mu_m^{\text{Cu}} \text{CO}_2 l^{\text{Cu}} \log(I_0^{\text{Ag}} / I^{\text{Ag}}) - \mu_m^{\text{Ag}} \text{CO}_2 l^{\text{Ag}} \log(I_0^{\text{Cu}} / I^{\text{Cu}}) \right\} / \left\{ (\mu_m^{\text{Ag}} \text{Nap} - \mu_m^{\text{Ag}} \text{CO}_2) l^{\text{Ag}} \log(I_0^{\text{Cu}} / I^{\text{Cu}}) - (\mu_m^{\text{Cu}} \text{Nap} - \mu_m^{\text{Cu}} \text{CO}_2) l^{\text{Cu}} \log(I_0^{\text{Ag}} / I^{\text{Ag}}) \right\} \quad (1)$$

I_0 は入射 X 線強度、 I は透過 X 線強度、 μ_m は質量吸収係数、 l は光路長である。添え字の Ag および Cu はそれぞれ銀と銅の $K\alpha$ 線を用いた場合の物理量を表し、CO₂ および Nap はそれぞれ二酸化炭素とナフタレンの値である。この式の右辺にある物理量はすべて実測する、もしくは文献値を入手することができるため x を求めることができる。

イオンチェンバーおよびフォトダイオードを用いて X 線の強度を電流に変換し、測定した。ジュラルミン製のサンプルセルを用いて、熱電対によって温度を、歪ゲージにより圧力を測定した。温度は 316.8 K、圧力は 8.98 MPa で測定を行った。

【結果と考察】図1に散乱強度を Ornstein-Zernike 式にフィッティングして得られた相関距離の値を、純粋な二酸化炭素のものと比較した図を示す。さらに、図2にX線の吸収から得られた溶解度を示す。得られた溶解度はモル分率で 2.3×10^{-3} となった。また、図3に示すように密度は 0.395 g/cm^3 となり、状態方程式から算出された純粋な二酸化炭素の密度との比較して、密度増加 $\Delta\rho$ は 0.039 g/cm^3 であった。

SAXS の結果から、9 MPa 付近では相関距離が大きくなってこと、X線の吸収から、ナフタレンが溶解することにより系の密度が上昇することが分かった。SAXS の結果から、9 MPa 付近において分子の数密度が小さい領域が二酸化炭素のみの系と比較して、大きくなっていると考えられる。両者の結果を照らし合わせると、ナフタレン : $\text{CO}_2 = 1:2300$ という微量のナフタレンが存在することにより二酸化炭素の局所密度が増大し、相関距離で 3 という大きな増加を示し、巨視的な密度も増大すると結論できる。

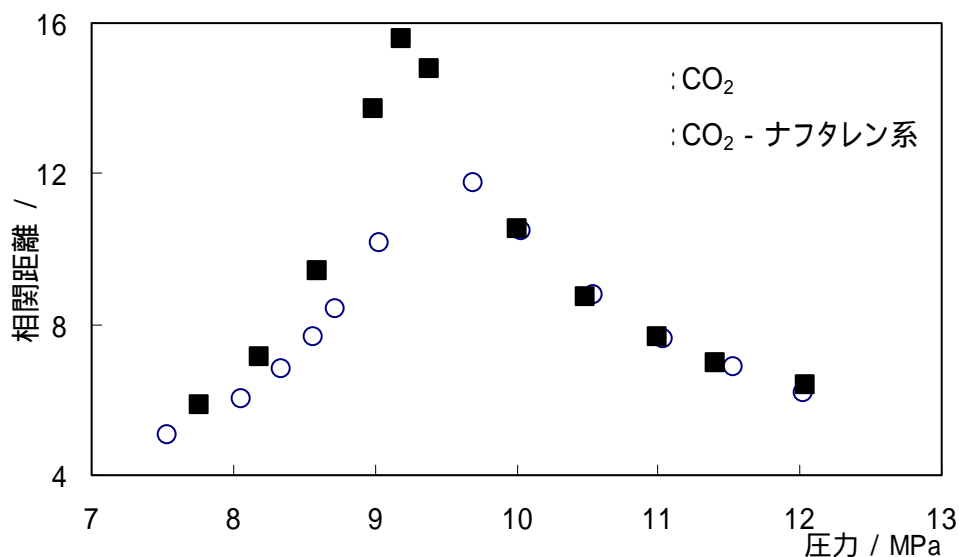


図1 超臨界 CO_2 - ナフタレン系の相関距離の圧力依存性
($T/T_c=1.04$)

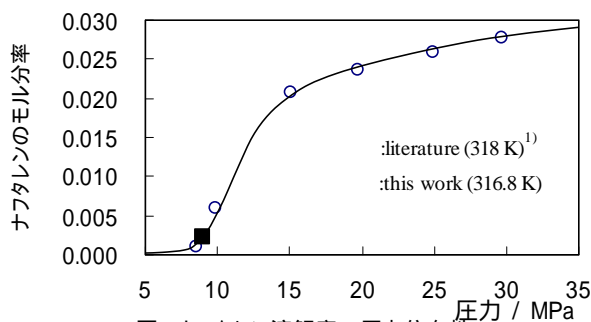


図2 ナフタレン溶解度の圧力依存性

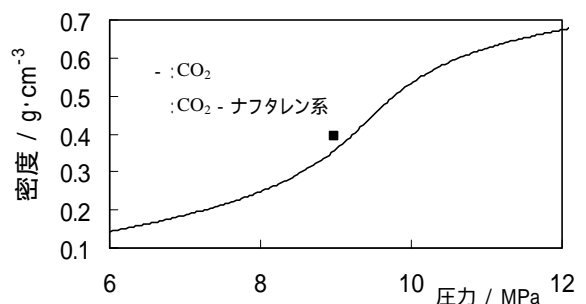


図3 密度の圧力依存性

参考文献

- 1) M. Saucieu, J. Fages, J. J. Letourneau, D. Richon, Ind. Eng. Chem. Res, 39, (2000) 4609 - 4614.