

超臨界状態における様々な分子のゆらぎ構造とフラクタル性

(千葉大院自然) 高橋宜弘・田中良忠・森田剛・西川恵子

【序】

超臨界流体の特異的な物性は、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。本研究では小角 X 線散乱法(SAXS)により「密度ゆらぎ」を求めることで超臨界流体の「ゆらぎ構造」を解析した。分子を球とみなすことができ、分子間相互作用がファンデルワールス相互作用のみの単原子分子のキセノン(Xe)を基準物質とし、二酸化炭素(CO₂)、トリフルオロメタン(CHF₃)、エタン(C₂H₆)、およびヘプタン(n-C₇H₁₆)を試料として用いた。二酸化炭素は弱い四重極子モーメント、トリフルオロメタンは強い双極子モーメントを有している。さらにヘプタンは長い鎖状構造であり、エタンは最も短い鎖状構造物質である。上記した様々な分子間相互作用と分子形状を持つ物質の測定を行い、「ゆらぎ構造」の物質依存性、つまり単原子分子のキセノンを基準として多原子分子、双極子モーメントおよび分子形状の影響を議論した。また、SAXS 強度の両対数プロットによる解析から超臨界流体のフラクタル性も議論した。「密度ゆらぎ」ではその密度依存性に統一性がみられたが、フラクタル性は分子形状の影響と思われる違いをみることができた。

【実験】

SAXS 測定は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)放射光共同利用実験施設(PF)の BL-15A で行った。X 線の波長は 1.50 Å である。試料をサンプルセルに充填し、等温のもとでゆっくりと放出させ目的の密度に調節した。この密度調節で換算密度 r / r_c を 0.25~1.75 と幅広く変化させた。温度はそれぞれの物質における換算温度 $T / T_c = 1.04$ に設定して、変動を ± 0.05 K 以内に安定させて測定を行った。さらに ± 0.05 K 内に検量した熱電対を用いて温度を計測し、また ± 0.003 MPa の高精度歪みゲージを用いて圧力を計測した。露光時間は物質または状態における散乱強度により変化させ、200~600 秒であった。

【結果と考察】

得られた散乱強度データを Ornstein-Zernike 式によりフィッティングをおこない「密度ゆらぎ」を求めた。図 1 は、換算温度 $T / T_c = 1.041$ における「密度ゆらぎ」を換算密度 r / r_c に対して示した図である。実験値をプロット、状態方程式より算出した計算値を実線により示している。「密度ゆらぎ」の値は、わずかな温度変化で大きく変わるため、換算温度 1.041 における実験値の無いキセノンおよびヘプタンは状態方程式から求めた計算値を用いている。なお、この状態方程式は換算温度 1.04 付近での実験値とよく一致することが我々の測定により確認されている。図 1 より Xe が他の物質よりわずかに大きな値を示しているが、各物質間の差は小さく、明確な差は見出されなかった。

次いで、超臨界流体におけるフラクタル性を議論した。散乱パラメータ s に対する散乱強度 I の両対数プロットの傾きから自己相似性の情報を得ることができる⁽¹⁾。図2は両対数プロットにおける傾きの絶対値を換算密度に対してプロットしたものであり、換算温度は1.04である。ヘプタンの値が他の物質と比べて著しく大きいことが見てとれる。ヘプタンの長い鎖状構造によりフラクタル次元が高くなっていると考えられる。一方で棒状分子である二酸化炭素が最も小さい値を示していることは興味深い。図3は傾きを求める際に行ったフィッティングの範囲を示している。 $\ln s = -3.1$ 付近に変曲点があり、 $\ln s = -2.1$ との間でフィッティングを行った。変曲点における s の値より、140 Å 以下の実空間のスケールにおけるフラクタル性を表していると考えられる。

今回の測定により、数密度の視点から見る「密度ゆらぎ」は分子間相互作用および分子形状の影響はわずかであり、顕著な違いは見られなかった。一方フラクタル性に関しては分子形状の寄与が大きく、とくに直鎖の長い鎖状分子にその傾向が著しいことが見出された。

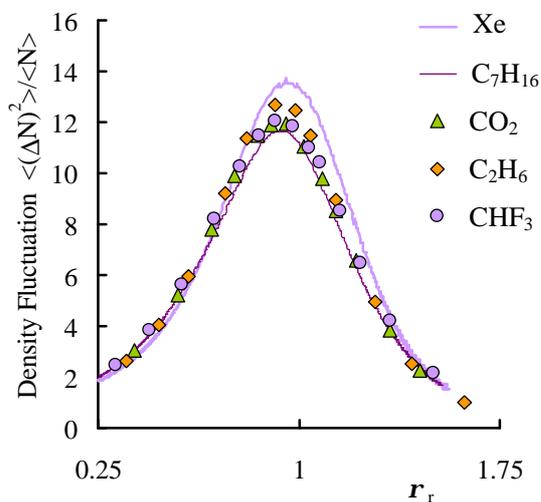


図1. $T/T_c = 1.041$ における換算密度に対する密度ゆらぎ

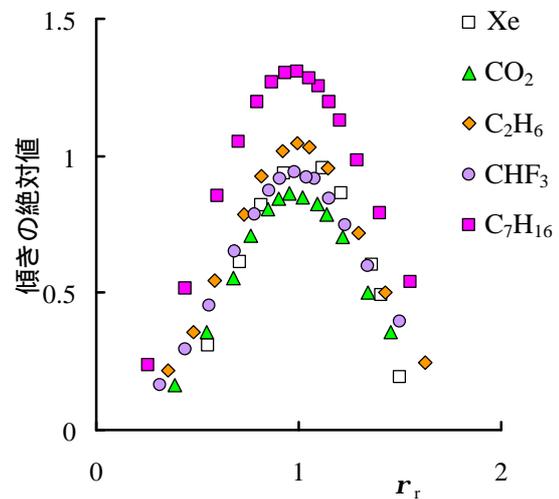


図2. $T/T_c = 1.04$ における換算密度に対する両対数プロットの傾き

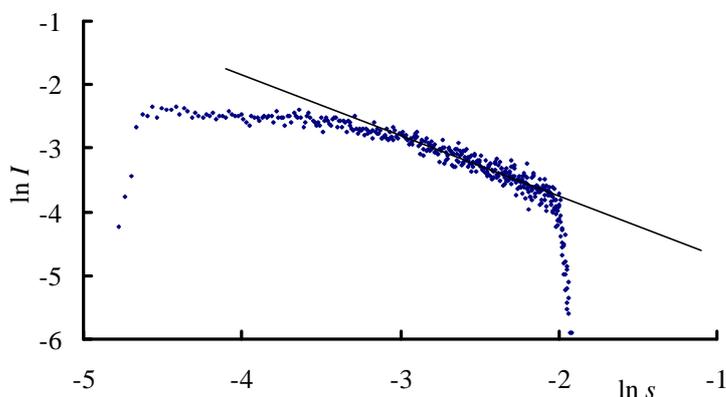


図3. $T/T_c = 1.04$ におけるキセノンの両対数プロット

【参考文献】

- (1) James E. Martin and Alan J. Hurd, J. Appl. Cryst. **20**, 61 (1987)