

超臨界キセノン - クリプトン系における密度ゆらぎと濃度ゆらぎ

(千葉大院自然) 田中良忠・森田剛・西川恵子

【序】 臨界点は蒸気圧曲線の終点であり、臨界点よりも高温、高圧側の流体は超臨界流体と呼ばれている。また、溶媒が超臨界流体である溶液は超臨界溶液と呼ばれている。超臨界流体は巨視的には単一相に見えるが、微視的には場所により液体に近い密度や気体に近い密度をとり、その値は一定とならずに揺らいでいる。このような状態を定量的に表す物理量として密度ゆらぎがある。超臨界溶液では、この密度ゆらぎに加えて、溶質の分布が平均濃度に対してどの程度揺らいでいるのかを表す濃度ゆらぎが定義される。本研究では、超臨界溶液としてキセノン - クリプトン系を用いた。この系は構成分子が共に単原子分子であるため、超臨界溶液のゆらぎ構造における基礎的なデータを得ることができる。

単一成分からなる超臨界流体においては X 線小角散乱(SAXS)測定により密度ゆらぎを測定することができる。しかし、超臨界溶液に対して SAXS 測定を行うと、得られる結果は密度ゆらぎと濃度ゆらぎおよびそれらの相関が重なったものになり、これら 3 種類の物理量を分離することができない。これは、等温圧縮率と部分モル体積を組み合わせることで可能となる¹⁾。本研究では、SAXS 測定と、これに対応させ組成比を変化させた溶液の密度測定により分離を行った。

【実験】 本研究における超臨界溶液の組成比は、キセノンとクリプトンのモル分率で 0.8 対 0.2 とした。モル分率一定の条件で SAXS 測定を行うために、あらかじめ試料容器に目的のモル分率となるようにキセノンおよびクリプトンを導入したのち、SAXS 測定用のセルに混合ガスを導入した。測定温度は、本研究におけるモル分率の超臨界溶液において予想される臨界温度よりも 4 % 高い、 11.3 ± 0.1 の等温条件下、圧力は 6 ~ 8 MPa と変化させ SAXS 測定を行った。測定は高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の放射光共同利用施設(PF)の BL-15A において行った。

超臨界溶液における等温圧縮率を計算するために、SAXS 測定を行った試料と同じモル分率、等温条件において密度の圧力依存性を測定した。また、キセノン、クリプトンの部分モル体積を計算するために、SAXS 測定を行った濃度に加え、モル分率が約 0.9 対 0.1 および 0.7 対 0.3 の超臨界溶液に対しても密度の圧力依存性を測定した。

【結果と考察】 SAXS 測定より散乱角 0 度における散乱強度を求めた。密度測定より得られた各濃度における超臨界溶液のモル体積を図 1 に示す。モル体積の濃度依存性より、濃度微分をとることでキセノン、クリプトンの部分モル体積を算出した。また、圧力微分量を計算することで等温圧縮率を計算した。これらの結果より、密度ゆらぎおよび濃度ゆらぎを分離し、解析した。図 2 に密度ゆらぎ、図 3 に濃度ゆらぎを

示す。図3における点線は理想溶液における濃度ゆらぎを表している。図2においてみられる密度ゆらぎのピークに対応して、図3においても濃度ゆらぎにピークが現れている。濃度ゆらぎに圧力依存性があること、しかも密度ゆらぎに対応して変化することが本研究により初めて見出された。超臨界溶液は通常の溶液とは異なり、溶媒自体が揺らいでいる興味深い溶液である。本研究の結果は、溶液の密度ゆらぎが、そのまま濃度揺らぎに影響を与えていることを示していると考えられる。

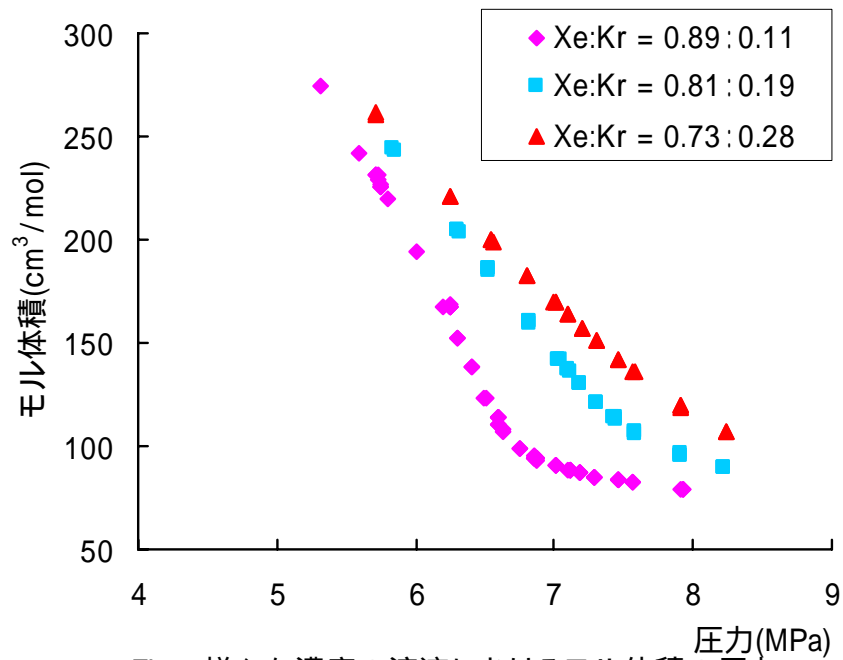


Fig.1 様々な濃度の溶液におけるモル体積の圧力依存性

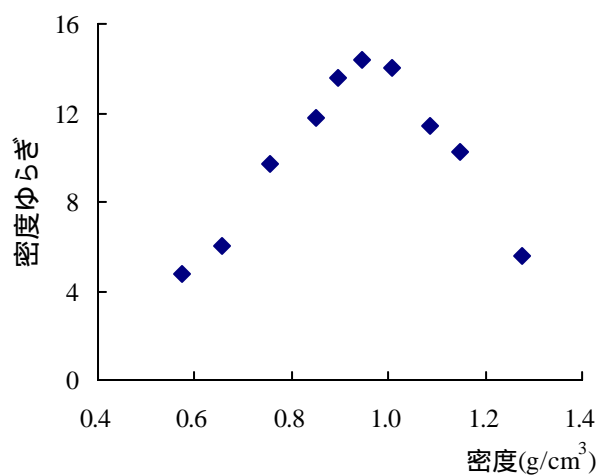


Fig.2 密度ゆらぎの密度依存性

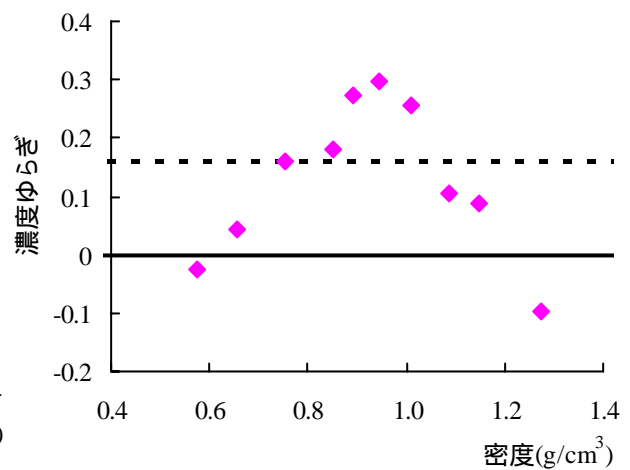


Fig.3 濃度ゆらぎの密度依存性

【参考文献】 1) K. Nishikawa, Chem. Phys. Lett. 132 (1986) 50.