

超臨界 Xe - Kr 系における密度ゆらぎと濃度ゆらぎ

(1 千葉大院・自然科学, 2 愛知教育大・教育) 田中良忠¹・森田剛²・西川恵子¹

【序】 臨界点は気 - 液平衡曲線の終点であり、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。超臨界流体は巨視的には単一相であるが、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。密度ゆらぎは X 線小角散乱(SAXS)測定により求めることができる。当研究室において、これまでさまざまな超臨界状態の分子を用いて系統的に実験を行ってきた^{1,2)}。

超臨界流体の混合系では、この密度ゆらぎに加えて、局所ごとの濃度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、超臨界混合系としてキセノン - 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、超臨界混合系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 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、超臨界混合系に対して 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。この問題は、等温圧縮率と部分モル体積を組み合わせることで解決することができる³⁾。本研究では、SAXS 測定と、組成比を変化させた混合流体の密度測定を行うことにより分離を行った。

【実験】 本研究における超臨界混合系の組成比は、キセノンとクリプトンのモル分率が 0.8 対 0.2 の系とした。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混合系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)内にある BL-15A において行った。

混合流体の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。測定は振動管式密度計 (Anton Paar, DMA HP) を用いた。密度の測定誤差は ± 0.005 g/cm³ 以下である。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 の系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 (Fig. 1)。密度測定よりモル体積を算出し、濃度微分をとることで得られたキセノンおよびクリ

プトンの部分モル体積を Fig. 2 に示す。また、密度の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た。Fig. 3 に密度ゆらぎ、Fig. 4 に濃度ゆらぎを示す。Fig. 4 における破線は理想溶液における濃度ゆらぎを表している。密度ゆらぎに関しては、状態方程式より算出される Xe および Kr 単体での値よりも小さくなった。混合により臨界温度が低下していることから、今回用いた系は異種分子の引力が同種のものより弱い系であり、このことが密度ゆらぎのピークを低くしていると考えられる。濃度ゆらぎに関しては、すでに濃度ゆらぎが測定されている水溶液の濃度ゆらぎと比較すると(エタノール - 水系における 20 でのピーク値は約 0.8⁴⁾) 小さく、よく混ざっていると考えられる。

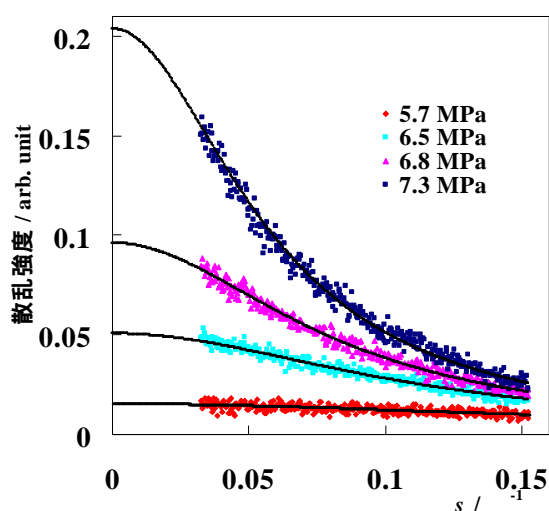


Fig. 1. 各圧力における散乱強度

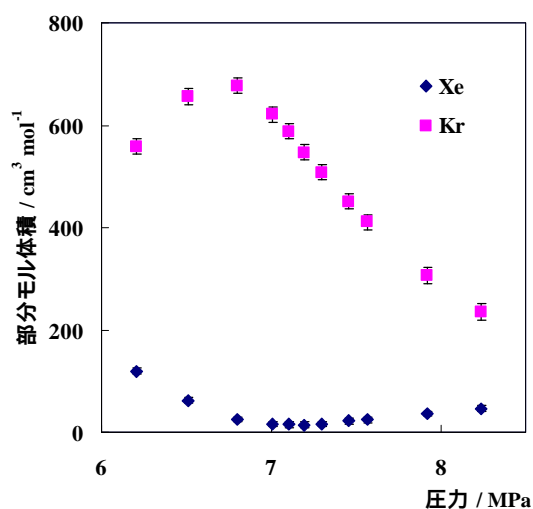


Fig. 2. 部分モル体積の圧力依存性

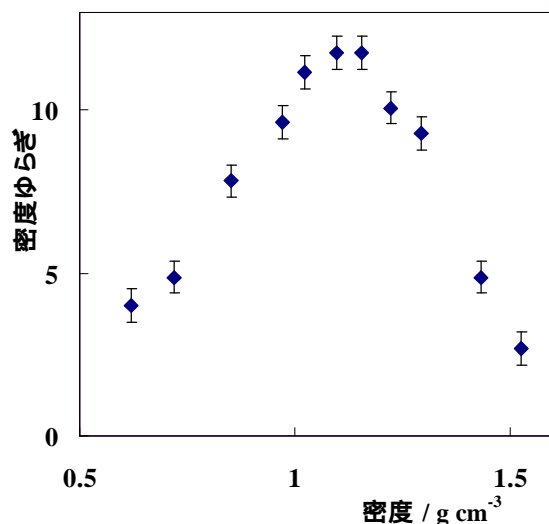


Fig. 3. 密度ゆらぎの密度依存性

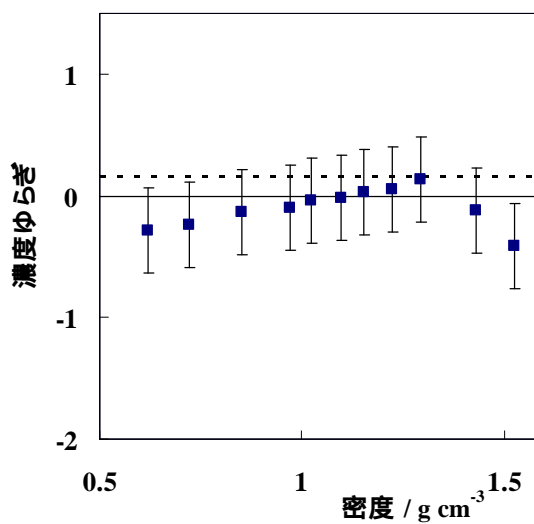


Fig. 4. 濃度ゆらぎの密度依存性

【参考文献】

- 1) A. A. Arai, T. Morita and K. Nishikawa, *J. Chem. Phys.*, **119** (2003) 1502 references there in.
- 2) K. Nishikawa, A. A. Arai and T. Morita, *J. Supercritical Fluids*, **30** (2004) 249 references there in.
- 3) K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **132** (1986) 50.
- 4) K. Nishikawa and T. Iijima, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 10824.