

4A12

超臨界状態における水およびメタノールの高エネルギー分解能 X 線非弾性散乱測定

(福岡大理^{*}, 広島工大^{**}) 吉田亨次^{*}, 吉田 晃^{*}, 細川伸也^{**}, 山口敏男^{*}

【序】超臨界水や超臨界メタノールは、ポリ塩化ビフェニル(PCB)やダイオキシンなどの難分解性の産業廃棄物の完全分解や、ポリエチレンテレフタレート(PET)から有用原料の回収などの溶媒として、グリーンケミストリー分野で注目されている。これらの特異な化学反応の機構を理解するためには、反応場である流体の分子間相互作用に基づく流体構造やダイナミクスの情報が必要である。これまでに、広角 X 線・中性子回折により、水やメタノールおよびその混合流体のミクロスコピックな静的構造(時間平均の構造)が、一方、小角 X 線・中性子散乱により、ナノスケールの静的構造が明らかにされた。また、ラマン散乱および NMR など分光学的測定により、これらの流体は超臨界状態においても、水素結合が残存していること、数分子からなる集合体(クラスター)を形成していることがわかった。これら超臨界流体が大きな空間不均一性を有していることを考慮すると、時間と空間の両方にわたる情報を得ることは興味深い。実際、非干渉性中性子非弾性散乱(INS)により、超臨界状態における分子の自己拡散係数などの単一粒子の運動が明らかにされ、他の手法による結果と矛盾のない結果が得られている。しかしながら、干渉性散乱を利用した集団ダイナミクスを観測すると、水素結合様式に関する、より直接的な情報が得られると期待される。近年、第三世代放射光施設の完成により、極めて平行性のよい、高輝度の X 線が利用できるようになった。この X 線を利用することにより、エネルギー分解能が meV オーダーの X 線非弾性散乱(IXS)実験を行うことが可能になった。本研究では水およびメタノールの IXS 測定を行い、動的な音速の密度依存性を調べ、超臨界状態におけるクラスター構造について考察した。

【実験】IXS 測定は SPring-8 の BL35XU で行われた。高温高压測定セル(東洋高压)の材質は耐食性を考慮してインコネル 625 を用いた。窓材は厚み 1 mm、直径 5 mm の単結晶ダイヤモンドで、スリーブにリテーナによって取り付けられた。スリーブの開口径は 1.5 mm、開口角度は 20 度である。スリーブはセル本体に取り付けられ、圧力シールは金メッキを施したステンレス製の中空 O リングを用いた。セル本体は 4 本のカートリッジヒータによって加熱された。熱電対はセル本体とセル内部(試料と接する位置)に取り付けられ、後者を試料の温度とした。空気による散乱の影響をできるだけ抑えるために、セル本体は真空容器に収められた。真空容器の窓にはカプトンフィルムを使用した。また、真空容器は水冷により冷却された。試料はスクリュー式のハンドポンプによって加圧され、ブルドン型 HEISE ゲージにより圧力を読み取った。高压発生装置ならびに温度調節器は実験ハッチ内に設置され、IXS 測定中は遠隔カメラにより、温度ならびに圧力を監視した。

【結果と考察】Fig. 1 に代表的なメタノールの IXS スペクトルを示した。 Q の値は 6.7 nm^{-1} であり、縦軸は $S(Q)$ で規格化してある。は実測値で、エラーバーとともに示した。一番下の破線は分解能関数である。動的構造因子から Damped 調和振動子モデルを用い、非弾性散乱のエネルギー(ω_Q)を求めた。Fig. 1 中の細い実線は弾性散乱スペクトル、および細い破線は Damped 振動子

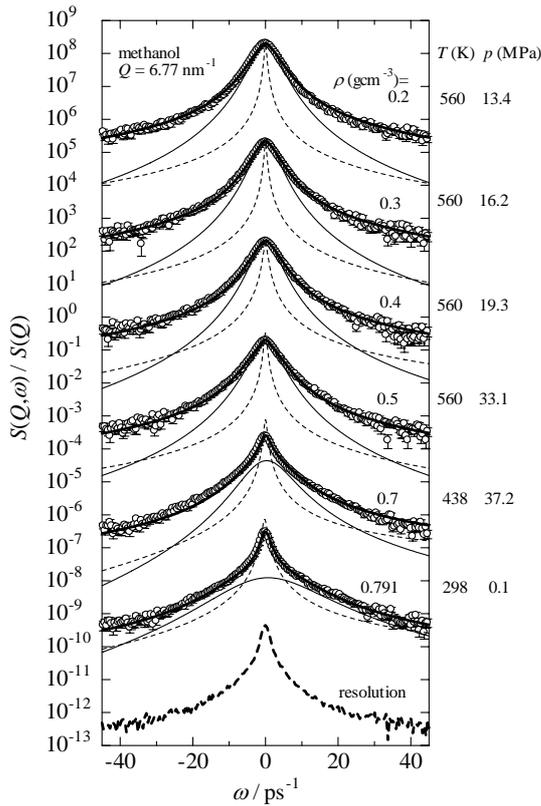


Fig. 1. Logarithmic plots of $S(Q, \omega)$ normalized to $S(Q)$ of methanol at $Q=6.77 \text{ nm}^{-1}$ at various ρ values. The open circles, the solid lines, thin solid lines, and thin dashed lines indicate experimental values, fitting curves, central peak and inelastic peak in the Damped Harmonic Oscillator model, respectively.

で表された非弾性散乱スペクトルを示している。Fig. 2 にメタノールの Q と ω_q の分散関係を示した。ここで流体力学的音速に相当する関係を破線で示した。常温付近では、 Q と ω_q の分散関係において、実験値が流体力学的音速に相当する直線よりも上方に位置すること（正の分散）が見られるが、それは 40%程度で、水の場合(100%)に比べて小さい。 Q の増加に伴い、励起エネルギーは極大を示し、その後は減少する。極小を示す Q の値は、 17 nm^{-1} で、構造因子における第 1 ピークの位置にほぼ等しい。この現象は単純液体であるアルゴンの INS にも共通してみられる。密度が低下すると正の分散は急激に減少し、 $0.5 \sim 0.7 \text{ g cm}^{-3}$ で動的な音速は流体力学的音速に近づく。さらに密度が低下すると、高い Q 領域で正の分散は再び増加する、このことから、超臨界状態においては、水素結合で結ばれた分子のクラスターが形成されていると考えられる。超臨界メタノールの正の分散は 100%程度であり、超臨界水の場合とよく似ている。このことは常温では水とメタノールは異なった液体構造をしているのに対して、超臨界状態では水と似た数分子からなるクラスターを形成することを示唆している。

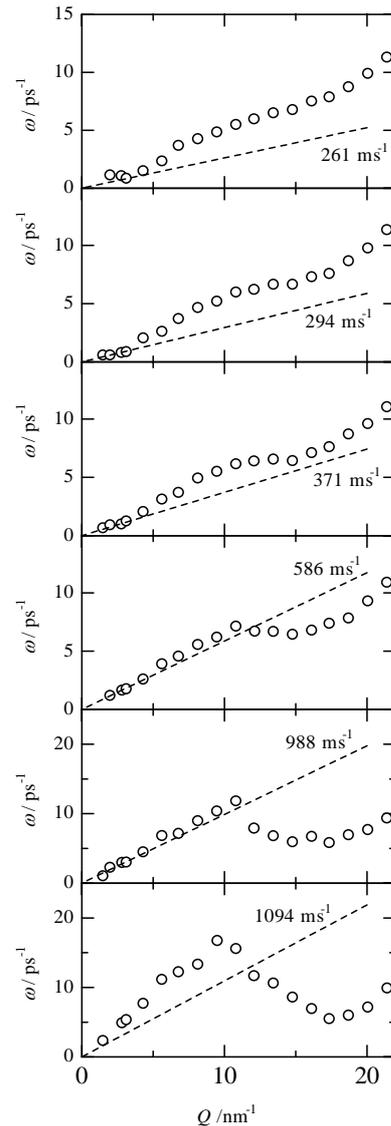


Fig. 2. Dispersion relation of the ω of methanol at various ρ values. The dashed lines indicate dispersion relation determined by the hydrodynamics velocity of sound. Densities are 0.791, 0.7, 0.5, 0.4, 0.3, and 0.2 g cm^{-3} from bottom.