

## Xe-Kr 超臨界流体混合系における密度ゆらぎと濃度ゆらぎの研究

○田中 良忠<sup>1</sup> 森田 剛<sup>2</sup> 西川 恵子<sup>1</sup>

(1 千葉大学大学院、2 愛知教育大学)

### 【序】

臨界点は気-液平衡曲線の高温高压側における終点であり、臨界点よりも高温、高压側の流体は超臨界流体と呼ばれている。臨界点近傍の超臨界流体は巨視的には単一相であるが、微視的には局所ごとに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時間的にも、空間的にも揺らいでいる。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)測定等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単一成成分系における実験を系統的に行ってきた<sup>1)</sup>。

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。溶質、溶媒共に液体の混合系については濃度ゆらぎの研究例がある<sup>2)</sup>。しかし、超臨界混合系に関しては実験の難しさから研究例は皆無である。本研究では超臨界流体混合系における密度ゆらぎと濃度ゆらぎの測定手法を確立し、ゆらぎの圧力依存性を明らかにすることを目的とした。対象とする系は、最も単純な分子間相互作用をする Xe-Kr 系を混合系として選定した。

### 【実験】

Xe : Kr 成分比が 0.8 対 0.2 の系および 0.5 対 0.5 の系、2 系列の測定を行った。温度はそれぞれの混合比より予測される臨界温度よりも 4% 高い等温条件下、圧力を変化させて測定を行った。密度ゆらぎと濃度ゆらぎの算出に必要な実験量は散乱角 0 度における X 線散乱強度 ( $I(0)$ )、等温圧縮率( $\kappa_T$ )、部分モル体積(PMV)である。小角 X 線散乱測定より  $I(0)$  を求め、密度の圧力依存性より  $\kappa_T$  を、密度の混合比依存性より PMV を算出した。これらの量を用いて密度ゆらぎおよび濃度ゆらぎを求めた。

### 【結果と考察】

Xe モル分率が 0.8 の系では密度ゆらぎが中密度領域において極大値をとり、neat な系における値とほぼ同じ値となった。濃度ゆらぎは理想混合に近い非常に小さな値をとった。この系では、成分比がバルクに類似の値を保ちつつ、局所ごとに密度がゆらいでいるという知見が得られた。

Xe : Kr = 0.5 対 0.5 の系における密度ゆらぎの極大値は大幅な増加がみられ、濃度ゆらぎは中密度領域において極大値をとり、それ以外の領域では理想混合に近い値をとった。成分比は均一ながら、密度不均一が著しい状態にあると考えられる。

1) T. Morita, Y. Takahashi, Y. Tanaka, A. A. Arai, and K. Nishikawa, *J. Chem. Phys.* **124**, (2006) 124519 references there in.

2) K. Nishikawa, Y. Ksahara, T. Ichioka. *J. Phys. Chem. B* **106**, 693 (2002).