

超臨界二酸化炭素流体の中性子回折 及び分子動力学シミュレーション

東工大総合理工

岡崎 進、岡田 勲、石井 亮

1. 緒言 臨界点近傍での超臨界流体における大きな密度ゆらぎは、均一流体である液体においては観測されない極めて興味深い現象であり、これは同時に、すでに報告されているPVT曲線をはじめとした熱力学量等の諸物性と密接な関係を有していると考えられ、流体を特徴づける最も重要な物理的性質のひとつである。しかしながら、その重要性にもかかわらず、大きな密度ゆらぎの発生、生成機構、並びにその構造と動力学に関してのミクロな知見は依然として未知のままである。

本研究は、この超臨界流体中における密度ゆらぎの現象に焦点を絞り、分子動力学計算と中性子散乱実験の双方から系統的な研究を進めようとするものであるが、これにより、メソスコピック的現象である広範な領域にわたる密度ゆらぎに対するミクロスコピックな分子論的描像を得るための、ひとつの手がかりになり得るものと期待している。

2. 実験及び計算 用いた試料は、日常的にも身近な物質である二酸化炭素であるが、これは、304.2 K、73.8気圧に臨界点を有する比較的实验の容易な系である。ここでは、温度310 Kにおいて、図1に示すような101気圧、86気圧、81気圧、61気圧の4点で二酸化炭素超臨界流体に対する中性子全散乱実験を実施し、構造因子 $S(Q)$ 、及びそのフーリエ変換である全動径分布関数 $g(r)$ を求めた。このうち、最も高い圧力においては液体に、また最も低い圧力においては気体に近い密度を有し、残りの2点はその中間領域となる。また、参照系として、293 K、10気圧の気体についても測定を行った。測定は、高エネ研ブースター利用施設HIT分光計($Q > 0.3 \text{ \AA}^{-1}$)を用いた。

一方、分子動力学計算は、NEVアンサンブルにおいて、周期境界条件のもとで256個の二酸化炭素分子に対し、Murthyら¹⁾のポテンシャルモデルを用い、四重極子を3つの点電荷に置き換えて行った。

3. 結果及び考察 図2に二酸化炭素超臨界流体に対する中性子散乱測定から求めた構造因子 $S(Q)$ を示す。図中には気体に対する測定結果及びAdya and Wormald²⁾による液体に対する結果も示している。密度が高くなるにつれて系統的变化を示しているが、以下の2点が特徴的である。ひとつは、 $Q = 2 \text{ \AA}^{-1}$ あたりのピークであり、密度とともに高くなっている。これは流体の近距離構造を反映したものであり、密度が高くなるに従ってはっきりとした構造とる

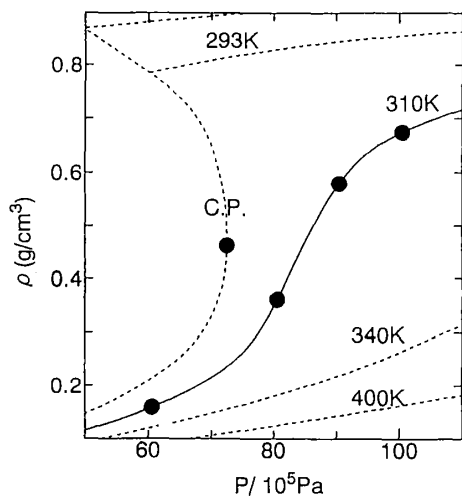


図1 二酸化炭素超臨界流体に対する中性子散乱の測定点.

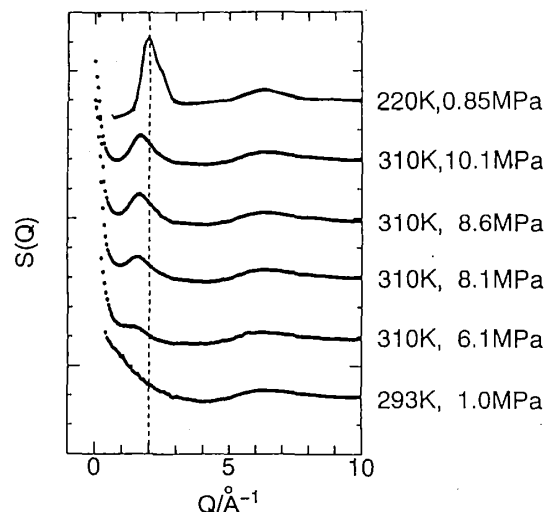


図2 二酸化炭素超臨界流体、気体、液体の各状態に対する中性子構造因子 $S(Q)$.

よくなることに相当している。いまひとつは、小さな Q における散乱の存在である。明らかに、これは流体中の密度ゆらぎに基づくものであり、特に興味深い。気体においては小さいながらも多少の散乱を有している。超臨界流体においては、この小角散乱は大きく観測され、大きな密度ゆらぎが存在していることを示している。しかしながら、さらに密度の高い低温での液体に対しては、もはや小角散乱は観察されない。

図3は、圧縮率より求めた $S(0)$ と $Q \sim 0, 3 \text{ \AA}^{-1}$ における実測値の間を Lorentzian で内挿した $S(Q)$ のフーリエ変換より求めた全動径分布関数である。小さな波は、有限のフーリエ変換に際してのリップルであり、物理的意味はない。中低密度においては、 $g(r) = 1$ からの系統的な偏りが見られ、これが実空間における密度ゆらぎを反映した量である。この偏り

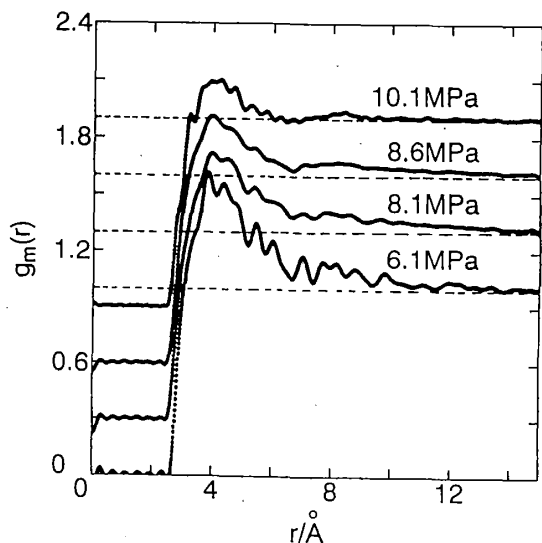


図3 二酸化炭素超臨界流体に対する分子間中性子全動径分布関数 $g(r)$.

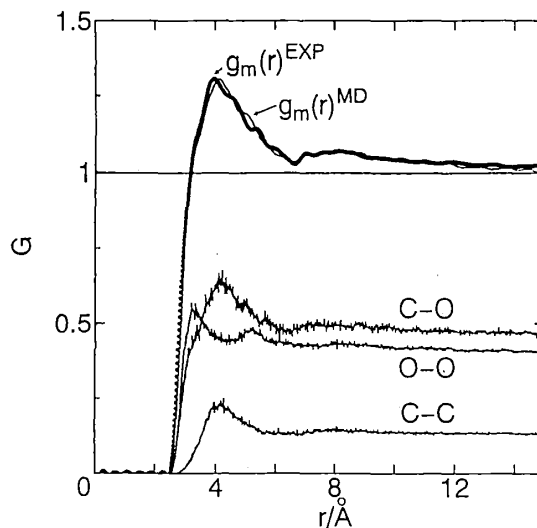


図4 8.6気圧での全動径分布関数の実験値と計算値及び部分動径分布関数の計算値.

は、高密度の 10^1 気圧においてはかなり小さく、 $g(r) = 1$ を中心にゆらぐ液体の動径分布関数に近くなっている。

図4には、 86 気圧における密度に相当するシミュレーション結果を、実験値とともに示した。詳細については特に議論しないが、近距離構造の一致は良好である。さらに、 $g(r) = 1$ からの偏りで示される密度ゆらぎに関しても、一致は一見良好に見える。しかしながら、シミュレーションは小規模なものであり、周期境界条件下では $Q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ の $S(Q)$ については意味を持たないこと、また、実験値も $Q < 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ においては単なる仮定に基づいていることを考えると、異なる空間における異なった仮定と近似から同じ結果が得られたことにはある程度の意味づけが可能であるとしても、密度ゆらぎについては注意深い議論が必要である。例えば、図5に液体状態と超臨界流体に対するシミュレーションのスナップショットをそれぞれ示す。前者では分子が全領域にわたり均一に分散されているのに対し、後者ではこの図で、左下方の密度が高く、また右上方で低いことが明らかであり、極めて興味深い。しかしながら、この系においては、単にひとつの濃淡を示し得ているに過ぎず、濃淡そのもののコントラストやその空間的配置、広がり等に関して議論するには系はあまりに小さい。

今後、この系に対し中性子小角散乱を新たに実施するとともに、計算機シミュレーションにおいても粒子数の格段に大きな大規模計算を実行する必要がある。これら両者の比較においてはじめて、密度ゆらぎに対するより分子論的な議論が可能となろう。

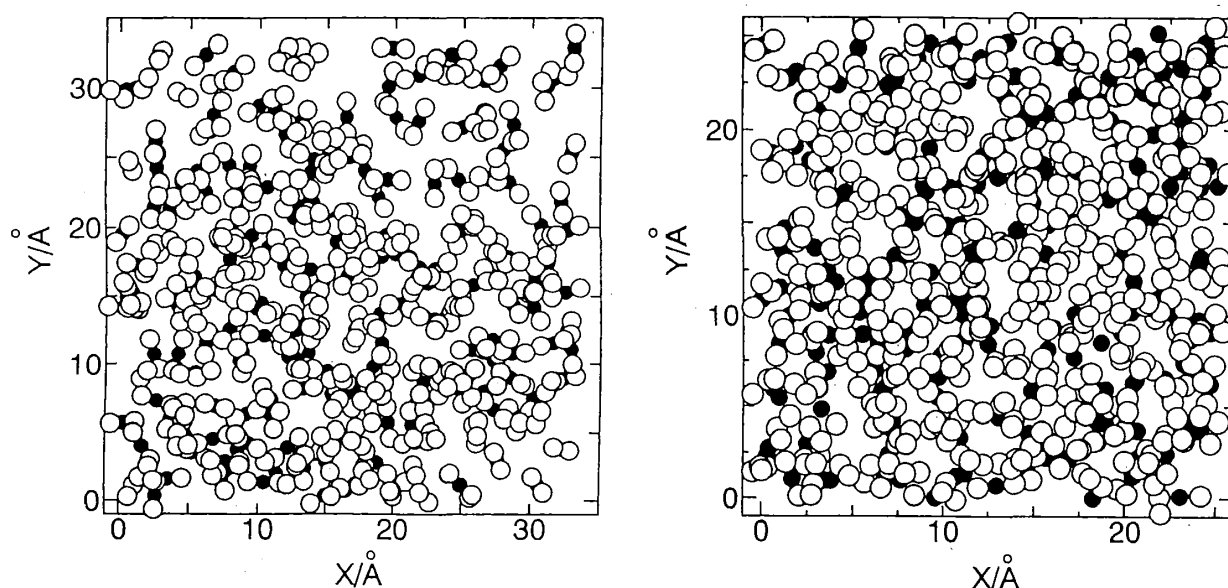


図5 二酸化炭素の超臨界流体（左）及び液体（右）に対する分子動力学シミュレーションにおける分子の投影図の任意のスナップショット。

- 1) C. S. Murthy, K. Singer, and I. R. McDonald, *Mol. Phys.* **44**, 135 (1981).
- 2) A. K. Adya and C. J. Wormald, *Mol. Phys.* **77**, 1217 (1992).