JNC TY8400 2002-004

# 超臨界流体を利用する金属酸化物の溶解抽出法の研究

（公募型研究に関する共同研究報告書）

2002年5月

名古屋大学
核燃料サイクル開発機構

JNC TY8400 2002-004

2002 年 5 月

# 超臨界流体を利用する金属酸化物の溶解抽出法の研究
## （公募型研究に関する共同研究報告書）

榎田 洋一※，山本 一良※，富岡 修※
宮原 幸子※※，駒 義和※※，青嶋 厚※※

## 要旨

核燃料再処理や放射性廃棄物の除染への将来における適用を想定し，リン酸トリブチル (TBP)の硝酸錯体を超臨界二酸化炭素に溶解して用いることにより，ランタニド酸化物と他の金属酸化物の混合物からランタニドだけを選択的に，また，二次廃棄物発生量を最小化し，かつ，大きな処理速度で回収することが可能であることを示すことを本研究の目的とした．粉末もしくはバルクの $Gd_2O_3$ 等のランタニド酸化物と TBP 硝酸錯体を *n*-ドデカンで希釈した有機流体と反応させ，ランタニド酸化物の溶解抽出速度を明らかにした．また，ランタニド酸化物に金属酸化物または金属単体を混合した試料に対しても同様の実験を行い，ランタニド酸化物の選択的な溶解抽出が可能であるかどうか，また，その反応機構を検討した．さらに，同様の試料を超臨界二酸化炭素中で TBP 硝酸錯体と反応させ，超臨界二酸化炭素中でのランタニド酸化物の溶解抽出速度を明らかにするとともに，ランタニド酸化物の選択的な溶解抽出が可能であることを示した．また，TBP の超臨界二酸化炭素に対する溶解度を分子シミュレーションを用いて定量的に評価することが可能であることを確認した．さらに，得られた基礎データを見かけの速度定数を算出するとともに，溶解抽出過程を解析するための化学工学モデルを作成した．

本報告書は，核燃料サイクル開発機構の核燃料サイクル公募型研究により実施した業務成果に関するものである．

---

※　名古屋大学
※※　環境保全・研究開発センター　先進リサイクル研究開発部　先進再処理技術開発グループ

JNC TY8400 2002-004

May, 2002

# Solvent Extraction of the Metal Oxides with Supercritical Fluid (Document on Collaborative Study)

Youichi ENOKIDA*, Ichiro YAMAMOTO*, Osamu TOMIOKA*
Sachiko MIYAHARA**, Yoshikazu KOMA**, Atsushi AOSHIMA

## Abstract

A technology using supercritical carbon dioxide (SF-$CO_2$) containing nitric acid complexed with tri-*n*-butylphosphate (TBP) was developed to extract lanthanide metals with enough selectivity and a large recovery rate as well as minimization of waste amount from their oxides mixed with other elements. A future objective of the development is an application of the technology to nuclear fuel reprocessing and decontamination of radioactive wastes. We clarified dissolution and extraction rates of lanthanides from powder and solid matrix which contained lanthanide oxides such as $Gd_2O_3$, when they were contacted with the organic solution of TBP complex with nitric acid. Furthermore, chemical mechanism of the dissolution and extraction was studied. A selective dissolution and extraction of lanthanides was demonstrated from their oxides which were mixed with the other metal or metal oxides in the organic fluid and supercritical carbon dioxide containing nitric acid complexed with TBP. Solubility of TBP in SF-$CO_2$ was computed quantitatively with a molecular simulation. Additionally, dissolution and extraction process was well modeled to evaluate superficial rate constants.

This work was performed by Nagoya University and Japan Nuclear Cycle Development Institute under the JNC cooperative research scheme on the nuclear fuel cycle.

---

* Nagoya University
** Recycle Process Technology Group, Advanced Fuel Recycle Technology Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

# 目 次

# 表目次

# 図目次

# 1 緒言

## 1.1 研究背景および目的

二酸化炭素は臨界温度 31.1℃以上，臨界圧力 7.4 MPa 以上にすると，気相と液相の界面が消失し，超臨界流体と呼ばれ，液体と同等の密度で溶解力が大きく，液層の約 100 倍の拡散係数と気体と同等の粘性で拡散力の大きい単一相となる．超臨界二酸化炭素を溶媒として利用すると，

① 液体と同じように小さな体積で物質の反応や分離ができる，
② 液体に比べて大きな拡散力により，固体試料を早く処理できる，
③ 圧力または温度を変化させることにより，溶解している物質の溶解度や反応速度を制御できる，
④ 圧力を常圧にすることで，溶媒である二酸化炭素をほぼ瞬時に気体として除去することができ，溶解していた物質だけをほぼ完全に液体または固体として分離できるため，二次廃棄物発生量を少なくできる，
⑤ 蒸留等の操作に比較して，エネルギー消費を少なくできる，

という長所があり，固体放射性物質の処理に適用して，処理に伴うエネルギー消費量や二次廃棄物発生量が少なく，総合的な観点から経済性に優れたプロセスを開発できるものと期待される．

名古屋大学では，超臨界二酸化炭素に TBP の硝酸錯体を溶解させて添加することにより，$Nd_2O_3$，$Gd_2O_3$，$Sm_2O_3$のようなランタニドの金属酸化物から $Nd^{3+}$，$Gd^{3+}$，$Sm^{3+}$のような金属イオンを硝酸塩として定量的に回収することができることを予想し，実験によって世界に先駆けてこれを確認した．この発見を日本原子力学会および NUCEF'98 等の国内学会および国際学会で発表するとともに，その成果の一部は Journal of Nuclear Science and Technology 誌に掲載されている[(1)]．

本研究では，このような TBP の硝酸錯体を超臨界二酸化炭素に溶解して用いる新しい技術を利用して，ランタニド酸化物と他の金属酸化物からランタニド酸化物だけを選択的に，かつ，大きな処理速度で回収することを目的として研究を行う．この際に，核燃料再処理や放射性固体廃棄物述除染への将来における適用を想定して研究を行う．

## 1.2 研究の必要性

現在実用的な核燃料再処理の方法は，PUREX 法であり，工業レベルでの技術的成立性が確認されている．しかし，さまざまな理由により経済性向上への要求がある．超臨界流体抽出を適用することによって，大量に扱う必要がある硝酸系水溶液や有機系溶媒インベントリの低減ができれば，処理機器やセル容積の低減に繋がるため，経済性向上に対して有効な手段になると考えられる．

前節の①～⑤に示した超臨界流体の原理的な特長と名古屋大学のこれまでの研究成果を考え合わせると，さらに研究を進展させることによって，近い将来，当該技術を核燃料再処理の一部または主プロセスに適用できる可能性が出てくると思われる．

核燃料再処理への適用を考えると，使用済燃料に含まれる元素は多種類におよぶため，実際にウラン，プルトニウムあるいは使用済燃料を用いた実験研究に先立って十

分な基礎研究が必要となる. 特に, 超臨界流体の取扱いには温度は常温であるものの, 比較的高い圧力を要することから，ウランやプルトニウム等のアクチニドによる研究の体系的基礎とするため，化学的性質の類似するランタニドを用いた研究が重要である.

本研究には，ランタニド酸化物と他の金属酸化物の混合物からランタニドだけを選択的に，かつ，大きな処理速度で回収することに関連して，できるだけ系統的な知見を得ることを考えており，当該技術をアクチニド酸化物へ適用するためにぜひとも必要な研究になっている.

## 1.3 研究内容

① 単一ランタニド酸化物等に対する常圧回収に関する検討
粉末試料であるランタニド酸化物（$Nd_2O_3$）と TBP 硝酸錯体を *n*-ドデカンで希釈した有機流体と反応させ，ランタニド酸化物の溶解抽出速度を明らかにした. また，他の金属酸化物（Sr，Zr，Mo，Ru の酸化物）のうち１種類の金属酸化物, さらに Pd の金属に対しても同様の実験を行った.

② 二元系混合試料に対する常圧回収に関する検討
ランタニド酸化物（$Nd_2O_3$）と他の金属酸化物（Sr，Zr，Mo，Ru の酸化物）のうち１種類の金属酸化物または Pd の金属を混合した試料を用いて，①と同様の実験を行った．これにより，共存条件での溶解抽出挙動に関する基礎データを得た.

③ 単一ランタニド酸化物等に対する超臨界流体による回収に関する検討
①と同様の実験を TBP 硝酸錯体を超臨界二酸化炭素に溶解した流体を用いて実施することにより，超臨界流体による溶解抽出速度を明らかにした.

④ 二元系混合試料に対する超臨界流体による回収に関する検討
③と同様の実験を②と同様に実施し，超臨界中で元素が共存する条件での溶解抽出挙動に関する基礎データを得た.

⑤ 多元系混合試料に対する超臨界流体による回収に関する検討
ランタニド酸化物（$Nd_2O_3$）と他の金属酸化物（Sr，Zr，Mo，Ru，Mo の酸化物）の金属酸化物と Pd の金属を混合した試料を用いて，③と同様の実験を行った．これにより，共存条件での溶解抽出挙動に関する基礎データを得た.

⑥ バルク試料に対する溶解抽出速度に関する検討
$Gd_2O_3$ ペレットを用いてバルク試料に対する溶解抽出速度に関する検討を行った．これにより，バルク試料の溶解抽出挙動に関する基礎データを得た.

⑦ TBP および TBP 硝酸錯体の超臨界二酸化炭素への溶解度の分子シミュレーションによる予測に関する検討
抽出剤である TBP と TBP 硝酸錯体の超臨界二酸化炭素の分子間相互作用をモンテカルロシミュレーションを用いて評価し，超臨界二酸化炭素への溶解度を計算した．これにより，TBP の超臨界二酸化炭素への溶解度を分子シミュレーションを用いて定量的に評価できることが可能であることが確認できた.

⑧ 溶解抽出過程の化学工学モデルに関する検討
$Gd_2O_3$ 溶解抽出過程を物質収支式を使いモデル化し，その解析値と実験値を反応速度定数 $k$ をふることでフィッテングさせ，その反応における $k$ の値を求めた.

## 1.4　超臨界流体とその物性

気相，液相，固相の三相が共存する三重点から伸びている蒸気圧曲線には高温，高圧側に終点があり，この点を臨界点と呼ぶ．臨界点では物質の液体と気体の区別がつかなくなり，気液の界面も消失する．このような状態を与える温度，圧力は物質に固有の値で臨界温度，臨界圧力といい，この時の密度を臨界密度という．臨界温度，臨界圧力以上の状態にある流体を超臨界流体という．超臨界状態では物質の気体と液体は単一の流体のように振る舞い，気体と液体の中間的性質をもっている．気体，液体および超臨界流体の代表的な物性値を表 1.1 に示す．表 1.1 に示したように，超臨界流体は液体に近い密度をもちながら，拡散係数は液体の約 100 倍あるので，液体のように物質を溶解させる力と気体のように物質に浸透する力をもつ．また，温度，圧力を制御することで流体の密度を容易に変化させることができるということも大きな特長である．

表 1.1　超臨界流体の物性値

| 物性 | 気体 | 超臨界流体 | 液体 |
|---|---|---|---|
| 密度(g/cm$^3$) | $10^{-3}$ | 0.2～0.9 | 1 |
| 粘度(Pa･s) | $10^{-5}$ | $10^{-4}$～$10^{-5}$ | $10^{-3}$ |
| 拡散係数(m$^2$/s) | $10^{-5}$ | $10^{-7}$～$10^{-8}$ | ＜$10^{-9}$ |

## 1.5　超臨界流体抽出とその特長

抽出とは液体または固体原料を液体溶剤で処理し，原料中に含まれる溶剤に可溶な成分を不溶または難溶性の成分と分離する操作のことであるが，この抽出操作の溶媒として，超臨界流体を用いるのが超臨界流体抽出である．超臨界流体は図 1.1 に示すように圧力や温度を変化させると，密度を容易に変化させることができる．超臨界流体への溶質成分の溶解度は超臨界流体の密度に関係しているので，圧力や温度を変化させることで溶質の溶解度を制御することができる．このように超臨界流体抽出の大きな特色の１つは，抽出圧力および温度を調節して溶媒の物性を自由に変化させることによって，目的成分の抽出挙動をコントロールし，分離条件を最適化できる点にある．さらに，液体に比べて拡散係数が大きく粘性が小さいため，固体試料に浸透しやすいこと，抽出後の減圧操作により，抽出物質と溶媒を瞬時にかつ完全に分離できることも，液液抽出に比べ超臨界流体抽出が効率よく行える要因となっている．今回の研究で超臨界流体として用いた二酸化炭素は毒性や引火性がなく安全に取り扱えることや，装置に対する非腐食性，化学的安定性，入手の容易さなどの点で優れており，広く用いられている．

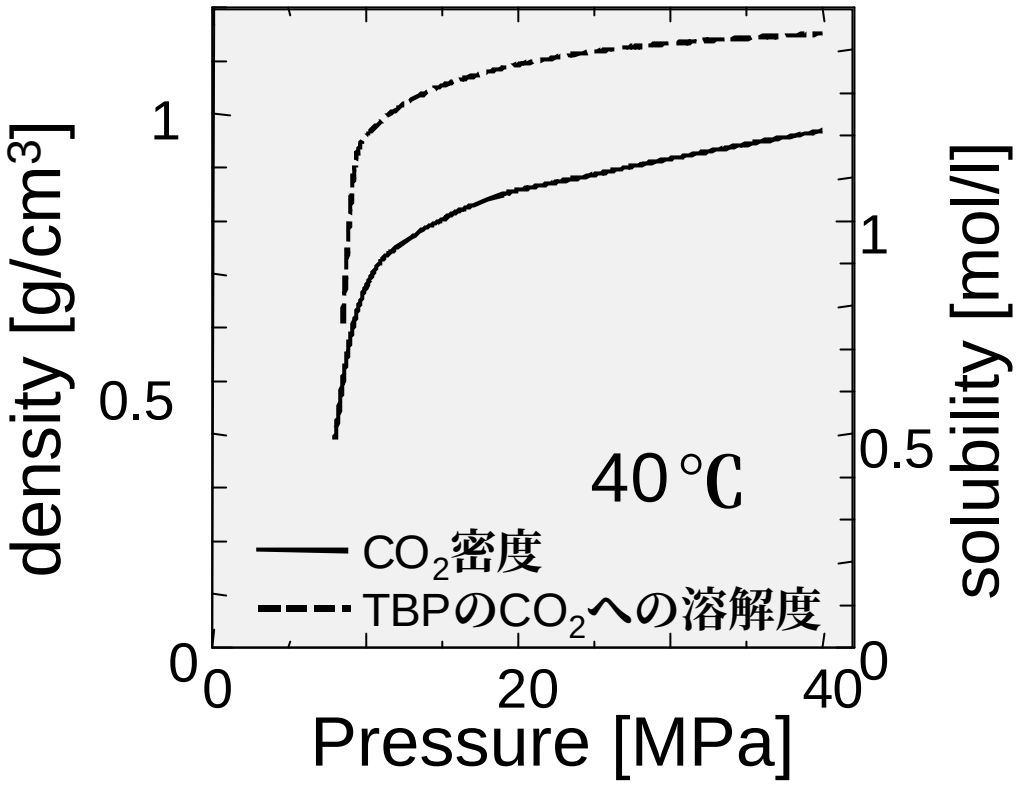



**図 1.1　二酸化炭素密度と TBP の二酸化炭素への溶解度の圧力依存性**

## 2 単一ランタニド酸化物等に対する常圧回収に関する検討

粉末試料であるランタニド酸化物（$Nd_2O_3$）と TBP 硝酸錯体を *n*-ドデカンで希釈した有機流体と反応させ，ランタニド酸化物の溶解抽出速度を明らかにした．また，他の金属酸化物（Sr，Zr，Mo，Ru の酸化物）のうち１種類の金属酸化物，さらに Pd の金属に対しても同様の実験を行った．

### 2.1　TBP 硝酸錯体の作成

常圧での実験では酸化物等と反応させる流体として，また，次章以降での超臨界流体流体による抽出ではエントレーナとして用いる TBP 硝酸錯体は，あらかじめ，TBP と硝酸水溶液を同量混合させることで硝酸を TBP 相に移行させ錯体を形成させ，有機相を分取することで作成する．このとき 15.5 mol･$\ell^{-1}$ $HNO_3$ 水溶液を用いると，TBP 中に 4.8 mol･$\ell^{-1}$ の濃度で TBP-硝酸錯体が存在する．この錯体は作成過程で水相である硝酸水溶液と接触させているため，錯体中に水が飽和に溶解している．しかし，錯体に水が飽和していると，酸化物の溶解抽出反応過程で生じる水が錯体に溶解せずに，溶媒が水相と TBP 相の二層に分離してしまう．そのため，水が飽和に達していない TBP 硝酸錯体を作成するために，4.8 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体を同量の TBP で希釈した．今回はこの 2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体を用いる．

### 2.2　実験手法

ランタニド酸化物等と反応させる流体は 30 %TBP 硝酸錯体（TBP 硝酸錯体 15 ml と *n*-ドデカン 35 ml を混合させたもの）を用いた．長丈バイアル瓶（内容積 100 ml）にこの硝酸錯体を 50 ml 入れ，恒温槽で 40℃に加温し，ランタニド酸化物等を投入する．今回，硝酸錯体と反応させる試料は $Nd_2O_3$（片山化学），SrO，Pd，$ZrO_2$，$MoO_3$，$RuO_2$（レアメタリック社）の６種類とし，これらの試料を一元素ずつそれぞれ別のバイアル瓶に入れ，溶解抽出実験を行った．試料の化学形と量を表 2.1 に示す．マグネチックスターラーで攪拌しながら，反応開始から 2，4，7，10，15，20，30 分後にそれぞれ 1 ml 程度サンプリングし，フィルター付シリンジで溶媒中に浮遊していた固体を除去し，さらに遠心分離を行った．そして，大量の純水で逆抽出した後，サンプル中の各元素濃度を ICP-MS (Finnigan MAT, ELEMENT)を用いて測定した．

表 2.1　常圧溶解実験に投入した酸化物等の化学形と量

| 化学形 | $Nd_2O_3$ | SrO | Pd | $ZrO_2$ | $MoO_3$ | $RuO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| （mol） | 0.01 | 0.01 | 0.001 | 0.01 | 0.01 | 0.001 |
| （g） | 3.365 | 1.036 | 0.106 | 1.232 | 1.439 | 0.133 |

## 2.3　実験結果

### 2.3.1　常圧における $Nd_2O_3$ からの Nd の溶解抽出

常圧における Nd 酸化物からの Nd の溶解抽出に関する実験条件を下記に示す.

- **初期投入試料**　$Nd_2O_3$: 0.01 mol（3.625 g）
  (KATAYAMA Chemical Industries Co., Ltd.)
- **圧力**　常圧
- **温度**　40℃
- **溶解抽出流体**　30 % TBP 硝酸錯体 50 ml
  (2.4 mol•$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体 15 ml と *n*-ドデカン 35 ml の混合物)

この実験条件のもとで得られた 30 % TBP 硝酸錯体による $Nd_2O_3$ からの Nd 抽出率の実験結果を図 2.1 に示す．ここで，初期投入試料がすべて溶媒に溶解したときに得られる抽出率を Nd 抽出率 100 %とした．なお，詳細な実験データは付録に示してある.

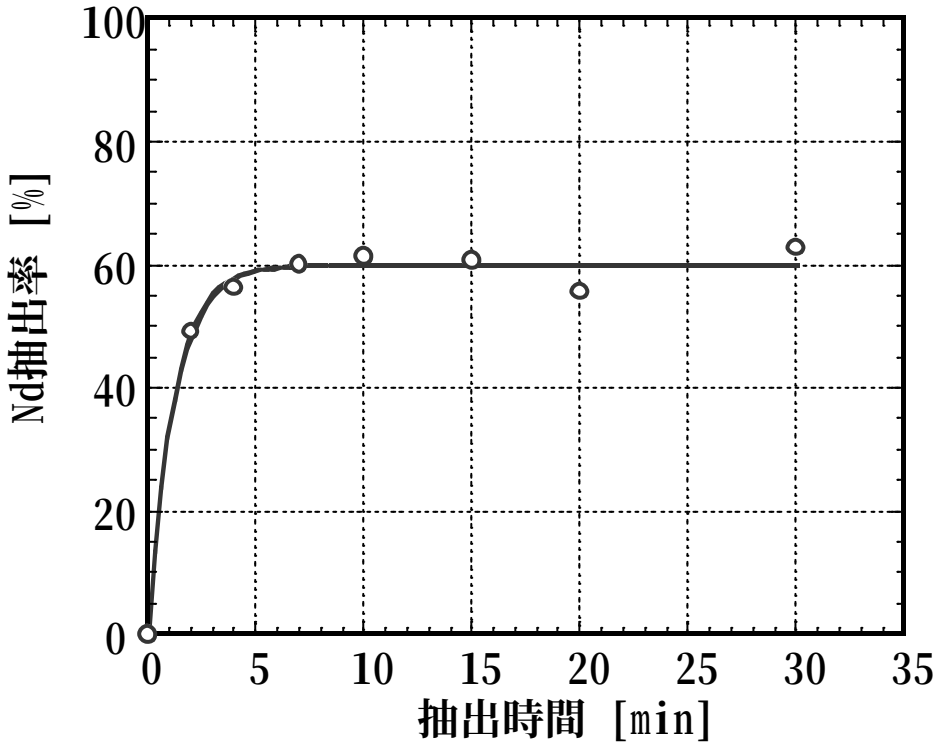



図 2.1　常圧における $Nd_2O_3$ からの Nd の抽出率

### 2.3.2　常圧における SrO からの Sr の溶解抽出

常圧における SrO からの Sr の溶解抽出に関する実験条件を下記に示す.

・初期投入試料　SrO: 0.01 mol（1.036 g）
　　(純度 2N，レアメタリック社公称値)
・圧力　　常圧
・温度　　40℃
・溶解抽出流体　30 % TBP 硝酸錯体 50 ml
　　(2.4 mol•$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体 15 ml と *n*-ドデカン 35 ml の混合物)

この実験条件のもとで得られた 30 % TBP 硝酸錯体による SrO からの Sr 抽出率の実験結果を図 2.2 に示す.

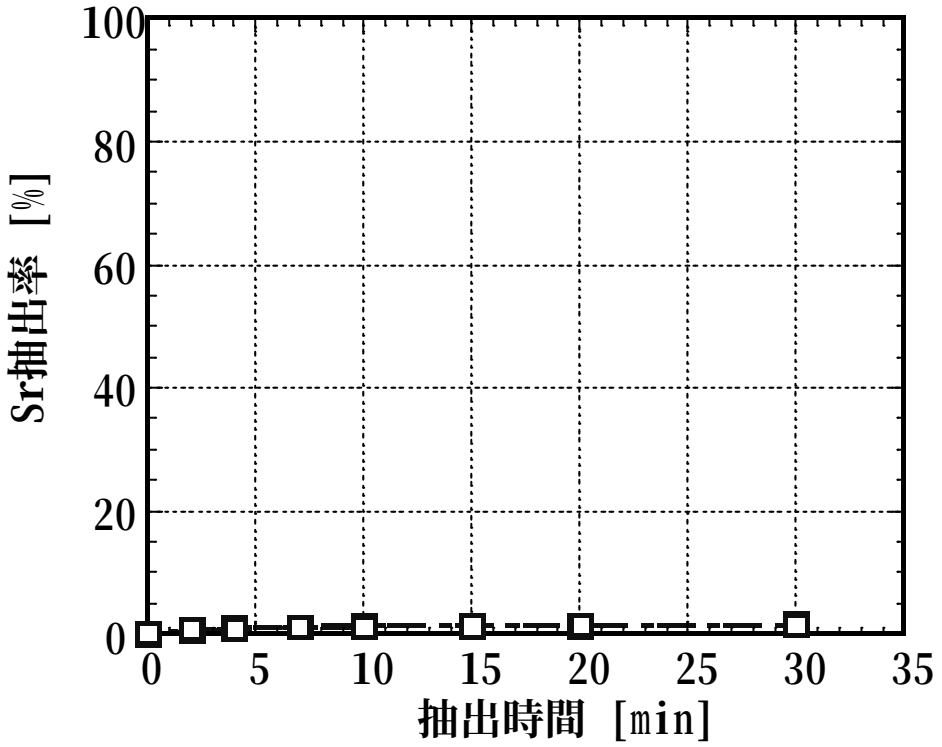



図 2.2　常圧における SrO からの Sr の抽出率

### 2.3.3　常圧における Pd の溶解抽出

常圧における Pd の溶解抽出に関する実験条件を下記に示す．他の試料は酸化物であるのに対し，本試料は金属単体である．

・初期投入試料　Pd: 0.001 mol（0.106 g）
　　(純度 3N，粒径 10-20μm，レアメタリック社公称値)
・圧力　　常圧
・温度　　40℃
・溶解抽出流体　30 % TBP 硝酸錯体 50 ml
　　(2.4 mol•$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体 15 ml と *n*-ドデカン 35 ml の混合物)

この実験条件における 30 % TBP 硝酸錯体による金属 Pd からの Pd 抽出率の実験結果を図 2.3 に示す．

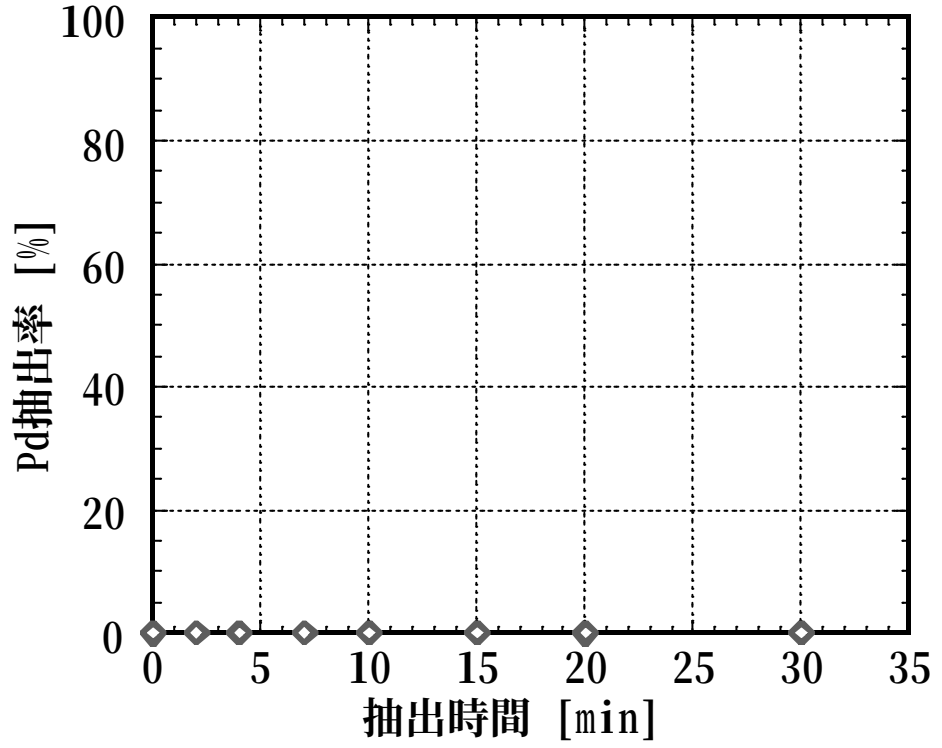



図 2.3　常圧における金属 Pd からの Pd の抽出率

### 2.3.4　常圧における $ZrO_2$ からの Zr の溶解抽出

常圧における $ZrO_2$ からの Zr の溶解抽出に関する実験条件を下記に示す.

・初期投入試料　$ZrO_2$: 0.01 mol（1.232 g）
　　(純度 3N，粒径 12-18μm，レアメタリック社公称値)
・圧力　　常圧
・温度　　40℃
・溶解抽出流体　30 % TBP 硝酸錯体 50 ml
　　(2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体 15 ml と *n*-ドデカン 35 ml の混合物)

この実験条件における 30 % TBP 硝酸錯体による $ZrO_2$ からの Zr 抽出率の実験結果を図 2.4 に示す.

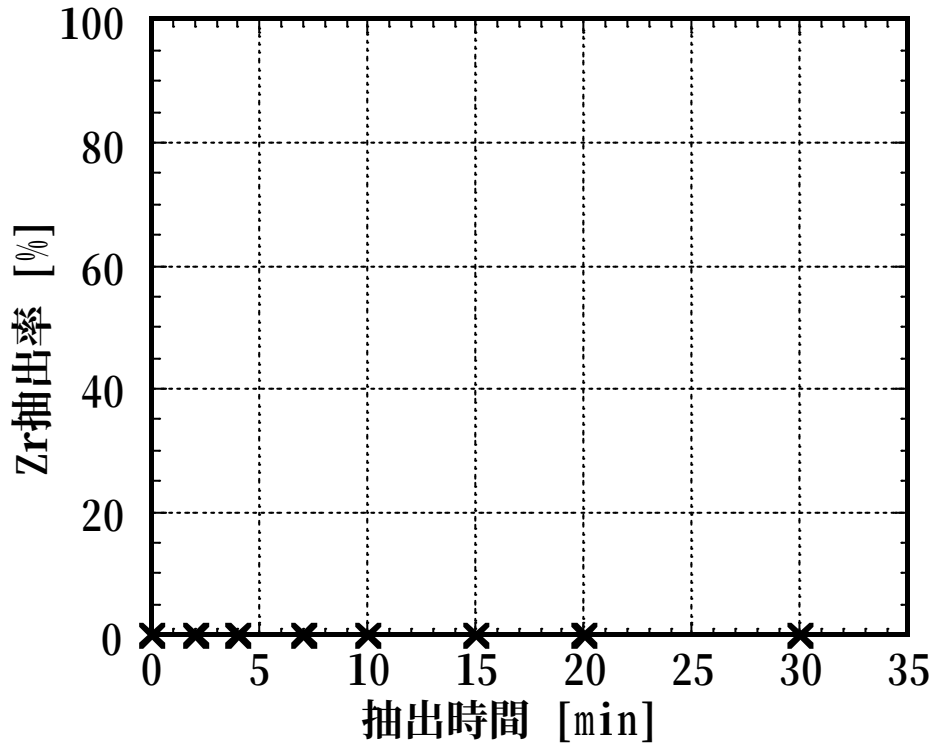



図 2.4　常圧における $ZrO_2$ からの Zr の抽出率

### 2.3.5　常圧における $MoO_3$からの Mo の溶解抽出

常圧における $MoO_3$からの Mo の溶解抽出に関する実験条件を下記に示す.

・初期投入試料　$MoO_3$: 0.01 mol（1.439 g）
　　(純度 3N，平均粒径 5.3μm，レアメタリック社公称値)
・圧力　　常圧
・温度　　40℃
・溶解抽出流体　30 % TBP 硝酸錯体 50 ml
　　(2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体 15 ml と *n*-ドデカン 35 ml の混合物)

この実験条件での 30 % TBP 硝酸錯体による $MoO_3$からの Mo 抽出率の実験結果を図 2.5 に示す.

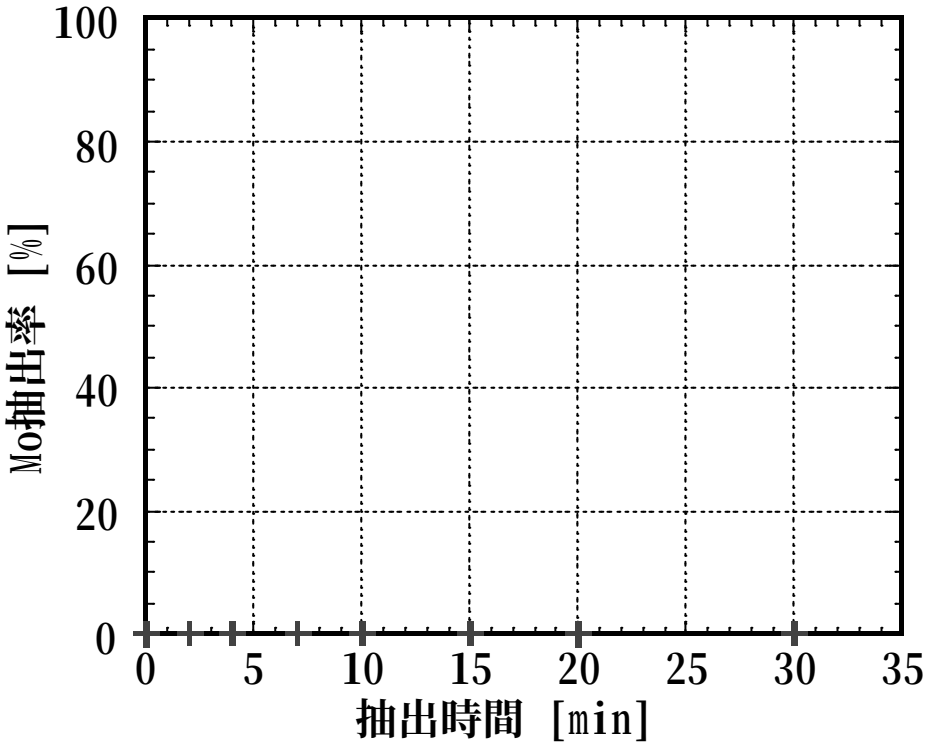



図 2.5　常圧における $MoO_3$からの Mo の抽出率

### 2.3.6　常圧における Ru の溶解抽出

常圧における $MoO_3$ からの Mo の溶解抽出に関する実験条件を下記に示す.

・初期投入試料　$RuO_2$: 0.001 mol（0.133 g）
　　(純度 3N，粒径 200 mesh，レアメタリック社公称値)
・圧力　　常圧
・温度　　40℃
・溶解抽出流体　30 % TBP 硝酸錯体 50 ml
　　(2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体 15 ml と *n*-ドデカン 35 ml の混合物)

この実験条件のもとでの 30 % TBP 硝酸錯体による $RuO_2$ からの Ru 抽出率の実験結果を図 2.6 に示す.

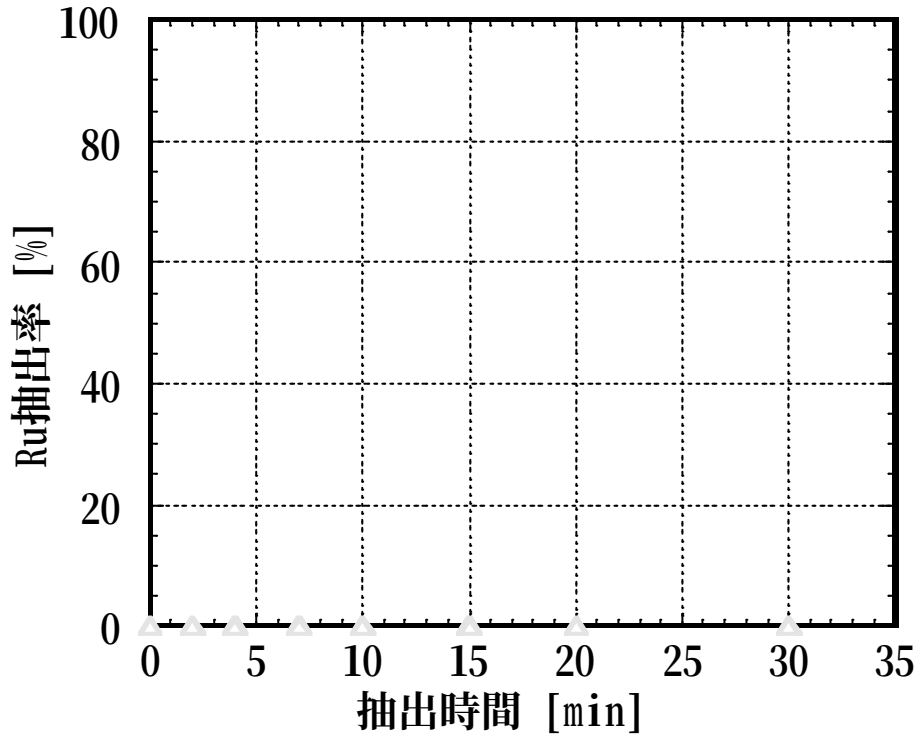



図 2.6　常圧における $RuO_2$ からの Ru の抽出率

## 2.4　実験結果のまとめ

2.3 節に示した常圧における単一ランタニド酸化物等からの各元素の回収に関する実験結果をまとめるため，図 2.1 から図 2.6 に示した結果を図 2.7 に一つのグラフとして描いた．

図 2.7 から，今回の実験条件では $Nd_2O_3$ は 10 分以内に初期試料量の 60 %が，*n*-ドデカンで 30%に希釈した 2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体に溶解して抽出されている．この実験では，反応前の有機相中の硝酸および TBP のモル量は，$Nd_2O_3$ の 60 %を溶解し，また，Nd を $Nd(NO)_3TBP_2$ として抽出する当量である．よって，すべての TBP 硝酸錯体が $Nd_2O_3$ と反応を起こしたと考えられる．そこでさらに，ランタニド酸化物と TBP 硝酸錯体との反応当量に関する検討を行うために温度 50℃, Nd 金属量 0.01 mol を含む $Nd_2O_3$ を用い，TBP 硝酸錯体量を変化させて実験を行った．

実験の結果を整理すると，図 2.8 に示すようになった．当量の 120%の TBP 硝酸錯体を用いた場合には 10 分以内に $Nd_2O_3$ の全量が溶解した．よって，見かけの上の化学反応式で回収反応は式(2.1)のように記述することができると考えられる．

$$Nd_2O_3 + 6\ TBP\cdot HNO_3 \Leftrightarrow 2\ (TBP)_2\cdot Nd(NO_3)_3 + 3\ H_2O + 2\ TBP, \quad (2.1)$$

以上の検討結果から，$Nd_2O_3$ と TBP 硝酸錯体は 1:3 でのモル比で溶解抽出反応を起こすことを確認できた．

また，Nd 以外の元素については，ほとんど回収されていないことがわかった．このうち Zr，Mo，Ru の酸化物と金属 Pd は硝酸に溶解しにくいため，錯体とも反応せずに回収されていない．実験後もこれらの元素は反応容器内に粉状に残っていた．

SrO は水または硝酸には容易に溶解するが，今回の実験においては SrO からの Sr の回収率は 1.5 %程度となった．この結果は実験後の容器中には Sr がほぼ全量残っていたことを示している．しかし，実験後の反応容器内には固体の SrO を目視で確認することはできなかった．また，若干の水相が確認されたため，何らかの機構により $H_2O$ が有機相から分離し，ここに Sr が移行したものと考えられる．

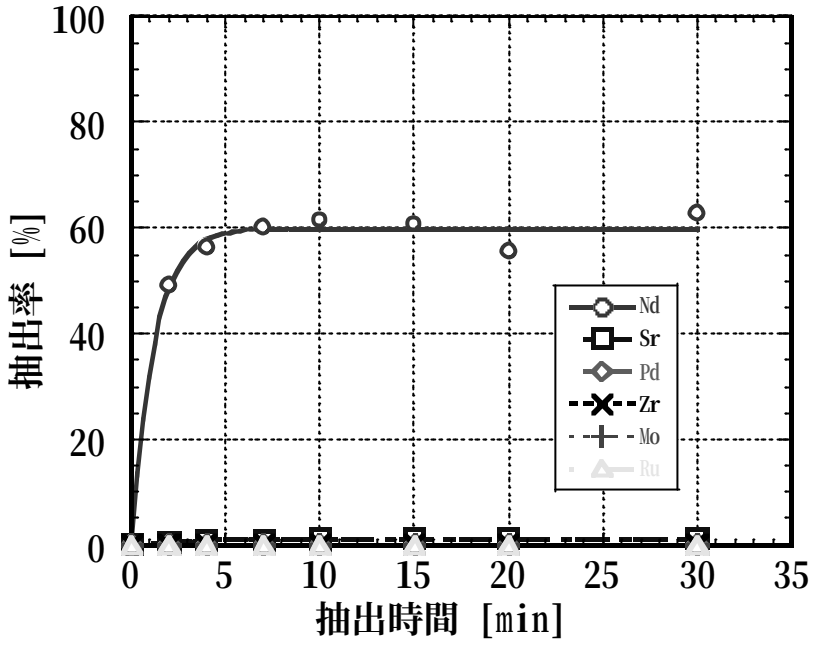



図 2.7　常圧における単一ランタニド酸化物等からの各元素の抽出率

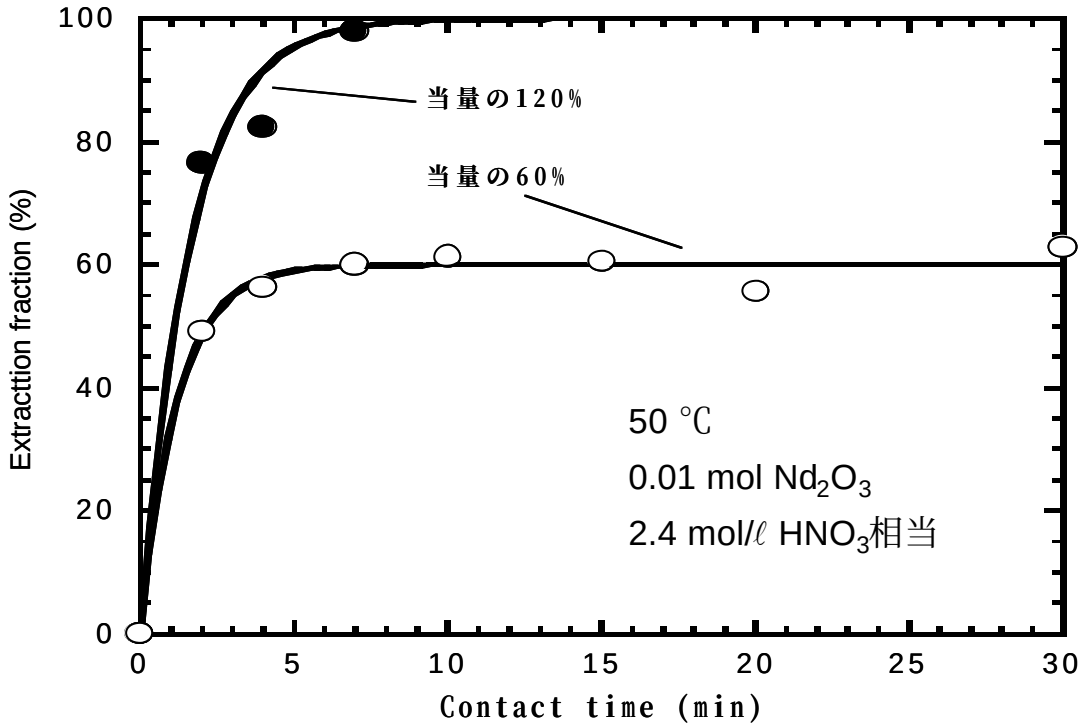



図 2.8　ランタニド酸化物（$Nd_2O_3$）からの Nd の抽出率

## 3 二元系混合試料に対する常圧回収に関する検討

ランタニド酸化物（$Nd_2O_3$）と他の金属酸化物（Sr，Zr，Mo，Ru の酸化物）のうち１種類の金属酸化物または Pd の金属を混合した試料を用いて，２章に述べた単一元素に対する常圧回収と同様の実験を行った．これにより，共存条件での溶解抽出挙動に関する基礎データを得た．

### 3.1　実験手法

単一ランタニド酸化物等に対する常圧回収と同様に，ランタニド酸化物等と反応させる流体は 30 %TBP 硝酸錯体（2.4 mol･$\ell^{-1}$ 硝酸相当の硝酸 TBP 錯体 35 ml と *n*-ドデカン 35 ml を混合させたもの）を用いた．長丈バイアル瓶（内容積 100 ml）にこの硝酸錯体を 50 ml 入れ，恒温槽で 40℃に加温し，ランタニド酸化物等を投入する．今回，硝酸錯体と反応させる試料は $Nd_2O_3$（片山化学），SrO，Pd，$ZrO_2$，$MoO_3$，$RuO_2$（レアメタリック社）の６種類とし，これらから $Nd_2O_3$-SrO，$Nd_2O_3$-Pd，$Nd_2O_3$-$MoO_3$，$Nd_2O_3$-$RuO_2$ の二元系混合物試料をあらかじめ作成しておく．これら 4 種類の試料をそれぞれ別のバイアル瓶に入れ，溶解抽出実験を行った．混合試料のそれぞれの元素の化学形と量は 2 章の単一ランタニド酸化物等の実験時と同様にした．マグネチックスターラーで攪拌しながら，反応開始から 2，4，7，10，15，20，30 分後にそれぞれ 1 ml 程度サンプリングし，フィルター付シリンジで溶媒中に浮遊していた固体を除去し，さらに遠心分離を行った．そして，大量の純水で逆抽出した後，サンプル中の各元素濃度を ICP-MS (Finnigan MAT, ELEMENT)を用いて測定した．

## 3.2　実験結果

### 3.2.1　常圧における $Nd_2O_3$-SrO 混合物の溶解抽出

常圧における $Nd_2O_3$ と SrO の混合物から Nd をどの程度選択的に抽出できるかについての検討を行うため，実施した実験の実験条件を下記に示す.

- 初期投入試料　　$Nd_2O_3$: 0.01 mol（3.625 g）と SrO: 0.01 mol（1.036 g）の混合物
- 圧力　　常圧
- 温度　　40℃
- 溶解抽出流体　　30 % TBP 硝酸錯体 50 ml (2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体 15 ml と *n*-ドデカン 35 ml の混合物)

上記の実験条件における 30 % TBP 硝酸錯体による $Nd_2O_3$-SrO 混合物からの Nd と Sr 抽出率の実験結果を図 3.1 に示す．ここで，各元素ごとに初期投入試料がすべて溶媒に溶解したときに，抽出率は 100 %とした.

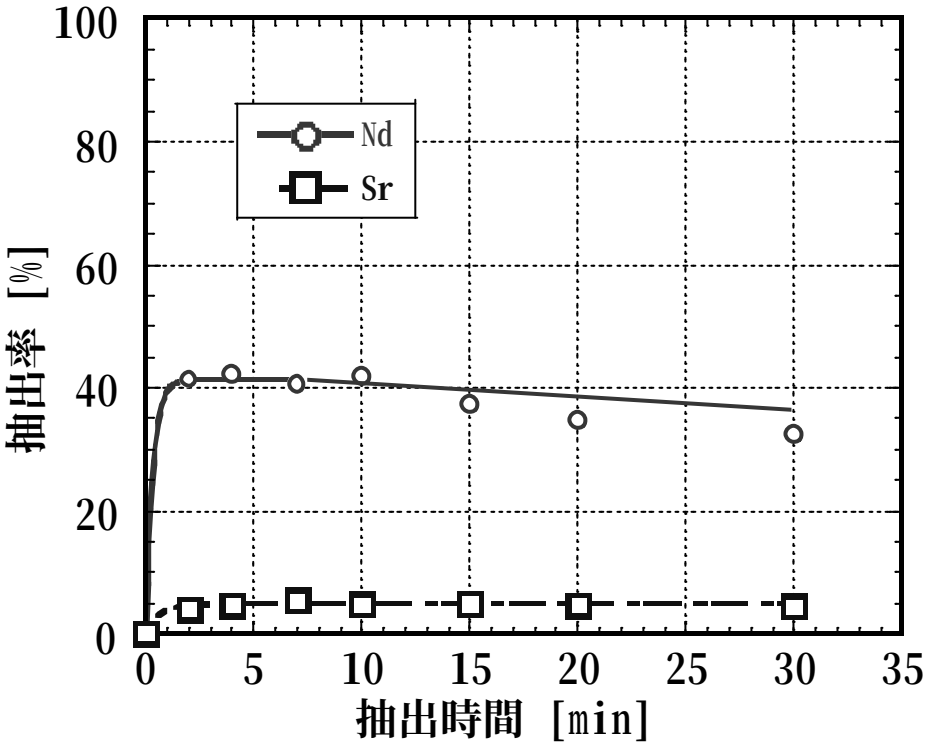



図 3.1　常圧における $Nd_2O_3$-SrO 混合物からの Nd と Sr の抽出率

### 3.2.2　常圧における $Nd_2O_3$-Pd 混合物の溶解抽出

常圧における $Nd_2O_3$ と Pd の混合物から Nd をどの程度選択的に抽出できるかについての検討を行うため，実施した実験の実験条件を下記に示す．

- 初期投入試料　　$Nd_2O_3$: 0.01 mol（3.625 g）と Pd: 0.001 mol（0.106 g）の混合物
- 圧力　　常圧
- 温度　　40℃
- 溶解抽出流体　　30 % TBP 硝酸錯体 50 ml (2.4 mol•$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体 15 ml と *n*-ドデカン 35 ml の混合物)

上記の実験条件における 30 % TBP 硝酸錯体による $Nd_2O_3$-Pd 混合物からの Nd と Pd 抽出率の実験結果を図 3.2 に示す．

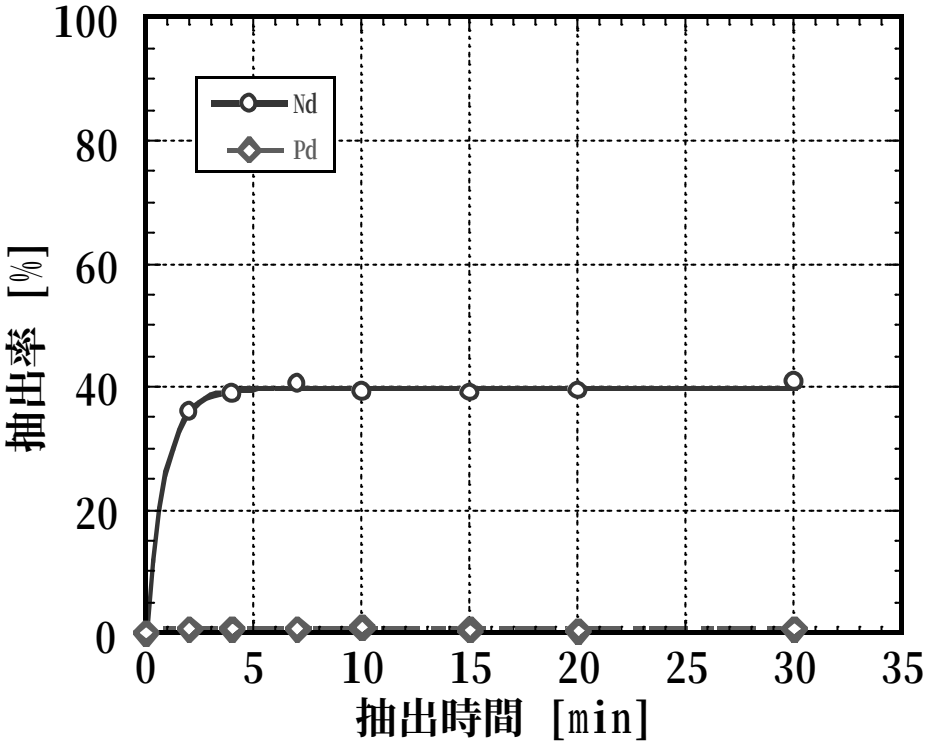



図 3.2　常圧における $Nd_2O_3$-Pd 混合物からの Nd と Pd の抽出率

### 3.2.3　常圧における $Nd_2O_3$-$ZrO_2$ 混合物の溶解抽出

常圧における $Nd_2O_3$ と $ZrO_2$ の混合物から Nd をどの程度選択的に抽出できるかについての検討を行うため，実施した実験の実験条件を下記に示す．

・初期投入試料　　$Nd_2O_3$: 0.01 mol（3.625 g）と
　　$ZrO_2$: 0.01 mol（1.232 g）の混合物
・圧力　　常圧
・温度　　40℃
・溶解抽出流体　　30 % TBP 硝酸錯体 50 ml
　　(2.4 mol・$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体 15 ml と *n*-ドデカン 35 ml の混合物)

上記の実験条件における 30 % TBP 硝酸錯体による $Nd_2O_3$-$ZrO_2$ 混合物からの Nd と Zr 抽出率の実験結果を図 3.3 に示す．

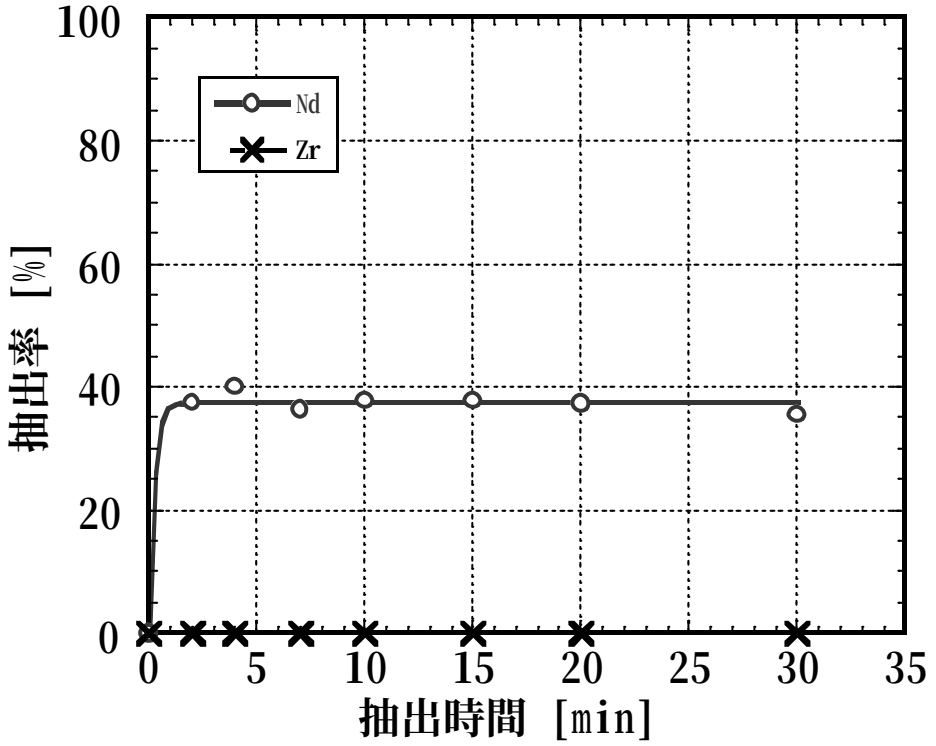



図 3.3　常圧における $Nd_2O_3$-$ZrO_2$ からの Nd と Zr の抽出率

### 3.2.4　常圧における $Nd_2O_3$-$MoO_3$ 混合物の溶解抽出

常圧における $Nd_2O_3$ と $MoO_3$ の混合物から Nd をどの程度選択的に抽出できるかについての検討を行うため，実施した実験の実験条件を下記に示す．

- **初期投入試料**　$Nd_2O_3$: 0.01 mol（3.625 g）と $MoO_3$: 0.01 mol（1.439 g）の混合物
- **圧力**　常圧
- **温度**　40℃
- **溶解抽出流体**　30 % TBP 硝酸錯体 50 ml (2.4 mol•$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体 15 ml と *n*-ドデカン 35 ml の混合物)

30 % TBP 硝酸錯体による $Nd_2O_3$-$MoO_3$ 混合物からの Nd と Mo 抽出率の実験結果を図 3.4 に示す．

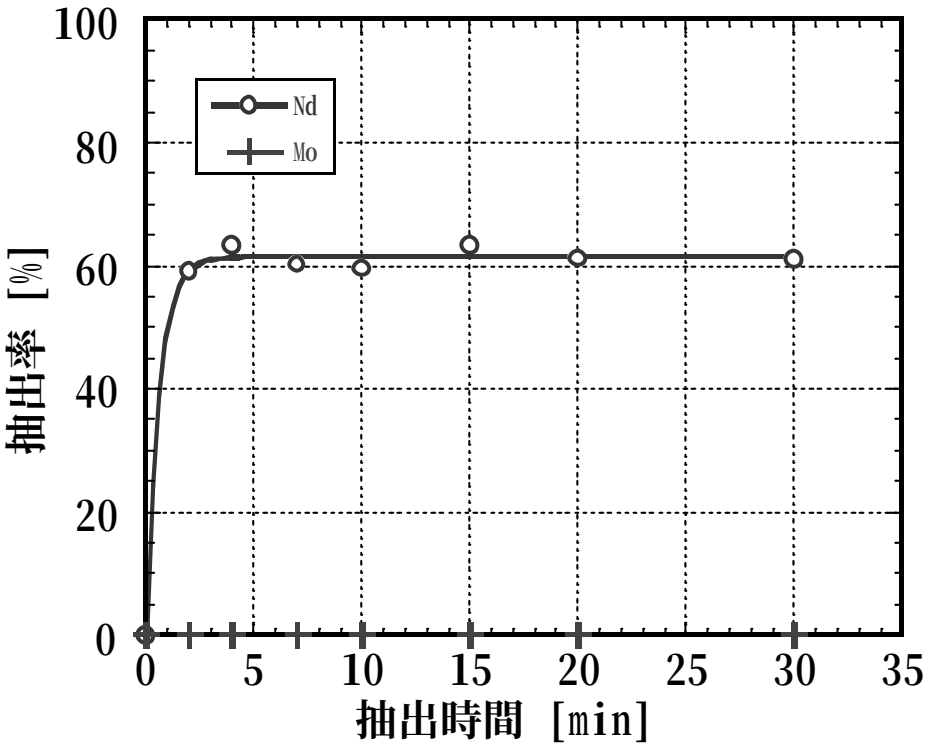



図 3.4　常圧における $Nd_2O_3$-$MoO_3$ からの Nd と Mo の抽出率

### 3.2.5　常圧における $Nd_2O_3$-$RuO_2$ 混合物の溶解抽出

常圧における $Nd_2O_3$ と $RuO_2$ の混合物から Nd をどの程度選択的に抽出できるかについての検討を行うため，実施した実験の実験条件を下記に示す．

- 初期投入試料　　$Nd_2O_3$: 0.01 mol（3.625 g）と
  $RuO_2$: 0.001 mol（0.133 g）の混合物
- 圧力　　常圧
- 温度　　40℃
- 溶解抽出流体　　30 % TBP 硝酸錯体 50 ml
  (2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体 15 ml と *n*-ドデカン 35 ml の混合物)

上記の実験条件における，30 % TBP 硝酸錯体による $Nd_2O_3$-$RuO_2$ 混合物からの Nd と Ru 抽出率の実験結果を図 3.5 に示す．

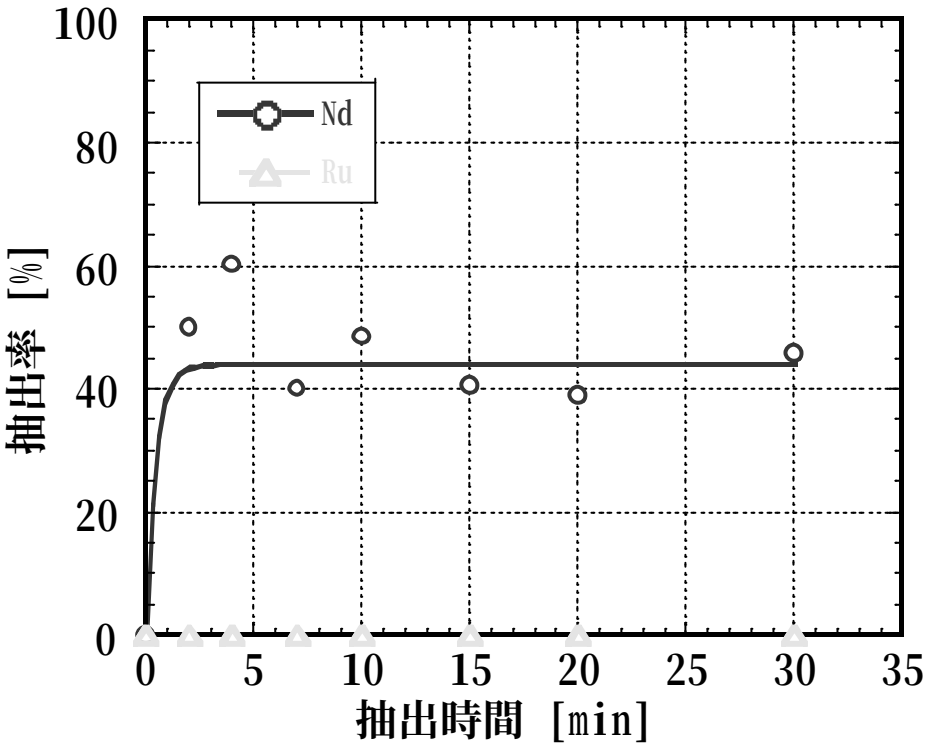



図 3.5　常圧における $Nd_2O_3$-$RuO_2$ からの Nd と Ru の抽出率

### 3.3　実験結果のまとめ

3.2 節の常圧での二元系酸化物等からの各元素の回収のまとめとして，図 3.1 から図 3.5 に示した結果を図 3.6 に一つのグラフとして描いた．

図 3.6 から，今回の実験条件ではどの混合酸化物においても $Nd_2O_3$ は 30 分後にも 40～60 %程度しか溶解していない．Nd 以外の金属酸化物を加えた系では，Nd の抽出率が若干抑えられる傾向にある．単一ランタニド実験では 10 分以内に 60 %が溶解していたことを考えると，常圧での抽出では $Nd_2O_3$ 以外の物質が混合すると，$Nd_2O_3$ の溶解抽出反応が阻害される可能性がある．しかし，実験結果のばらつきも大きく，分析法を含めて，今後のデータの蓄積が必要である．

その他の元素は単一ランタニド等の実験と同様にほとんど回収されていないことがわかる．

なお，2.4 節で述べたように，反応前の有機相中の硝酸および TBP のモル量は，$Nd_2O_3$ の 60 %を溶解し，また，Nd を $Nd(NO)_3TBP_2$ として抽出する当量であることに注意されたい．

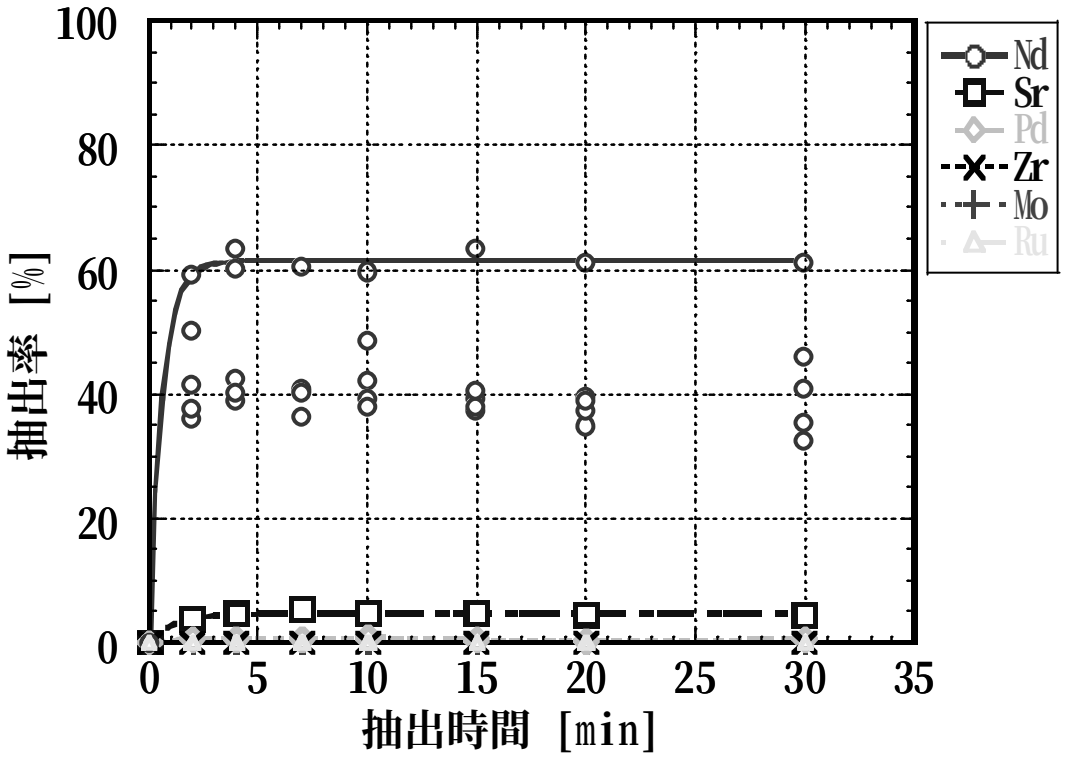



図 3.6　常圧における二元系酸化物等からの各元素の抽出率

## 4 単一ランタニド酸化物等に対する超臨界流体による回収に関する検討

２章の常圧における実験と同様に TBP 硝酸錯体を超臨界二酸化炭素に溶解した流体を用いて実施することにより，超臨界流体による溶解抽出速度を明らかにした.

### 4.1　実験手法

図 4.1 に超臨界流体抽出実験装置の概略図を示す. この装置は液化二酸化炭素送液部，エントレーナ送液部，試料抽出部，試料回収部等より構成される．まず，反応容器に酸化物等の試料を入れる．高圧ポンプ，恒温槽により二酸化炭素を臨界点（7.3 MPa, 31℃）以上の 12 MPa，40℃に保ちつつ，エントレーナを含む超臨界二酸化炭素を連続的に反応容器に流して抽出を行った. エントレーナを含む超臨界状態の二酸化炭素はリストリクター（内径 100μm，長さ 1.5 m）により大気圧に戻り，抽出物のみが捕集容器に捕集された. この操作を投入する酸化物等の種類を常圧実験と同様に変えて行った．捕集したサンプルは，まず電子天秤で重量を測定した．さらにサンプル中のランタニド等の濃度は逆抽出と希釈を行った後，ICP-MS (Finnigan MAT, ELEMENT)を用いて測定し，各元素の回収量を計算した.

具体的な実験の操作手順は以下のとおりである.

1. 反応容器に単一ランタニド酸化物等の試料を投入する.
2. 恒温槽により，予熱コイル，反応容器，リストリクターを 40℃に温める.
3. ボンベの栓を開け，二酸化炭素を反応容器内に通し空気と置換する.
4. 反応容器出口側バルブを閉じ，12 MPa までシリンジポンプで加圧する.
5. 出口側バルブを開けて，所定の圧力を維持するようにシリンジポンプで $CO_2$ 流量を調節する.
6. リストリクター先端から $CO_2$ が安定して流出することを確認し，エントレーナ流入バルブを開け, プランジャーポンプでエントレーナを超臨界 $CO_2$ 中に導入する.（この時点を抽出実験開始時刻とする.）
7. 捕集容器にリストリクター先端を差し込み，サンプリングを開始する．サンプリング時間は 15 分間ずつ 8 回連続で合計 120 分とした.
8. 抽出終了後は，エントレーナ流入バルブと反応容器の出入口バルブを閉じ，反応容器を経由しないバイパスを通した二酸化炭素でリストリクターを洗浄する.
9. 反応容器を開け，反応容器内部を観察し，必要ならば残った酸化物を取り出す.

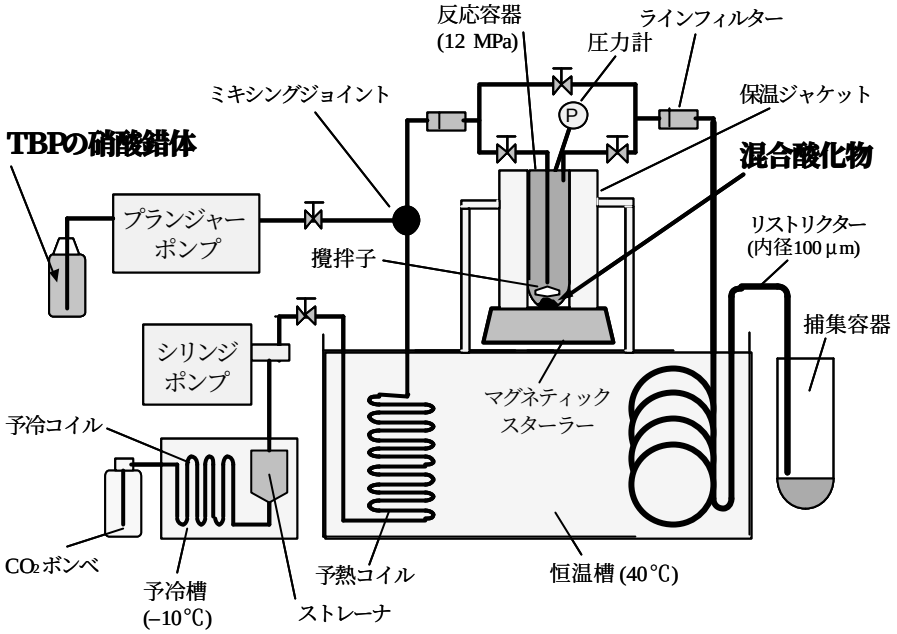



**図 4.1　超臨界流体抽出実験装置**

## 4.2　実験結果

### 4.2.1　超臨界流体による $Nd_2O_3$ の溶解抽出

超臨界流体中における Nd 酸化物からの Nd の溶解抽出に関する実験条件を下記に示す.

- **初期投入酸化物量** $Nd_2O_3$: 0.01 mol（3.625 g）
  (KATAYAMA Chemical Industries Co., Ltd.)
- **反応容器内圧力**　12 MPa
- **温度**　40℃
- **エントレーナ**　2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP-硝酸錯体
- **エントレーナ流量** 0.5 ml･$min^{-1}$

上記の実験条件で，2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体をエントレーナとする超臨界二酸化炭素による $Nd_2O_3$ からの Nd の抽出時間に対する抽出率の実験結果を図 4.2 に示す. 詳細な実験データは付録に示してある．また，捕集容器に捕集されたサンプル（抽出された各金属イオンを含む TBP 硝酸錯体）の累積量である累積サンプル量 [ml] に対する抽出率を図 4.3 に示す.

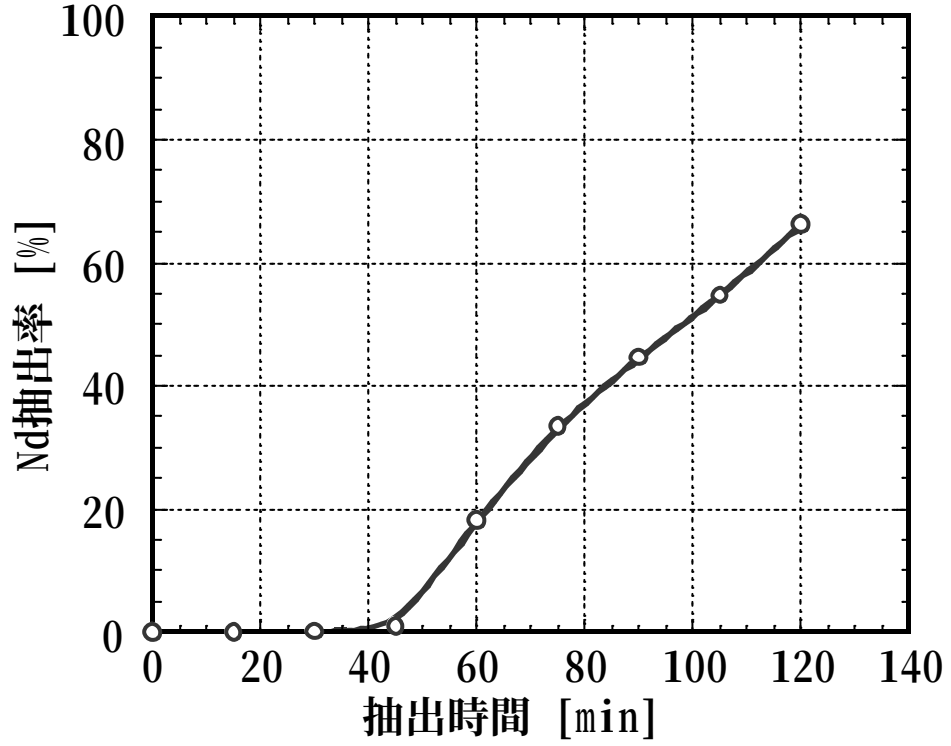



図 4.2　超臨界流体による $Nd_2O_3$ からの Nd の抽出率

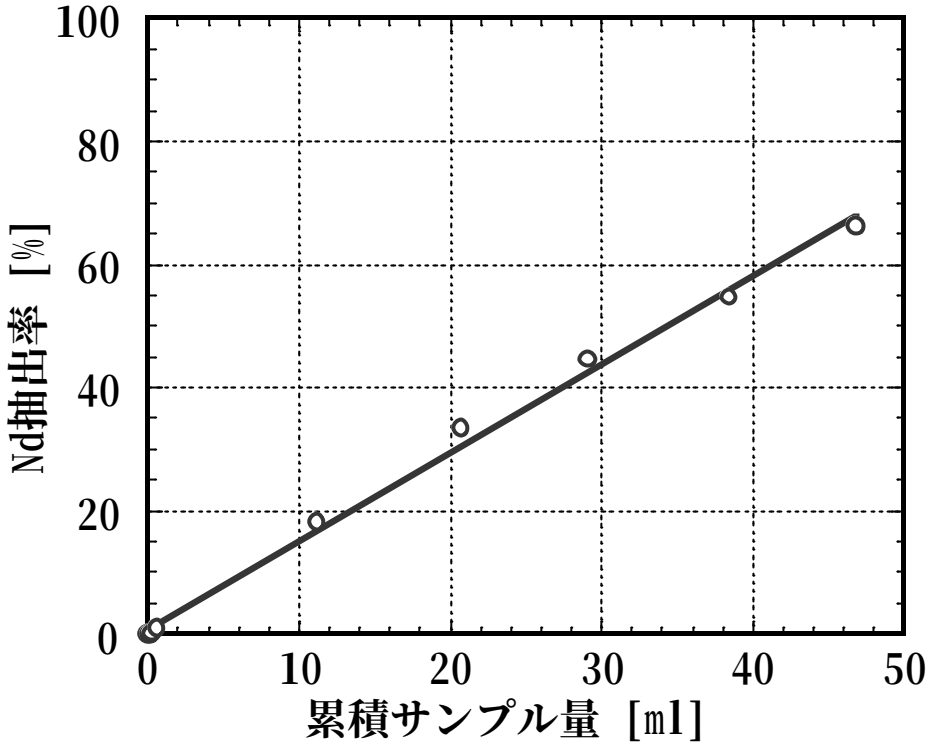



**図 4.3　累積サンプル量に対する超臨界流体による Nd の抽出率**

### 4.2.2　超臨界流体による SrO の溶解抽出

超臨界流体中における SrO からの Sr の溶解抽出に関する実験条件を下記に示す.

- **初期投入酸化物量** SrO: 0.01 mol（1.036 g）
  **(純度 2N，レアメタリック社公称値)**
- **反応容器内圧力**　12 MPa
- **温度**　40℃
- **エントレーナ**　2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP-硝酸錯体
- **エントレーナ流量** 0.5 ml･$min^{-1}$

上記の実験条件における，2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体をエントレーナとする超臨界二酸化炭素による SrO からの Sr の抽出時間に対する抽出率の実験結果を図 4.4 に示す．また，累積サンプル量 [ml] に対する抽出率を図 4.5 に示す.

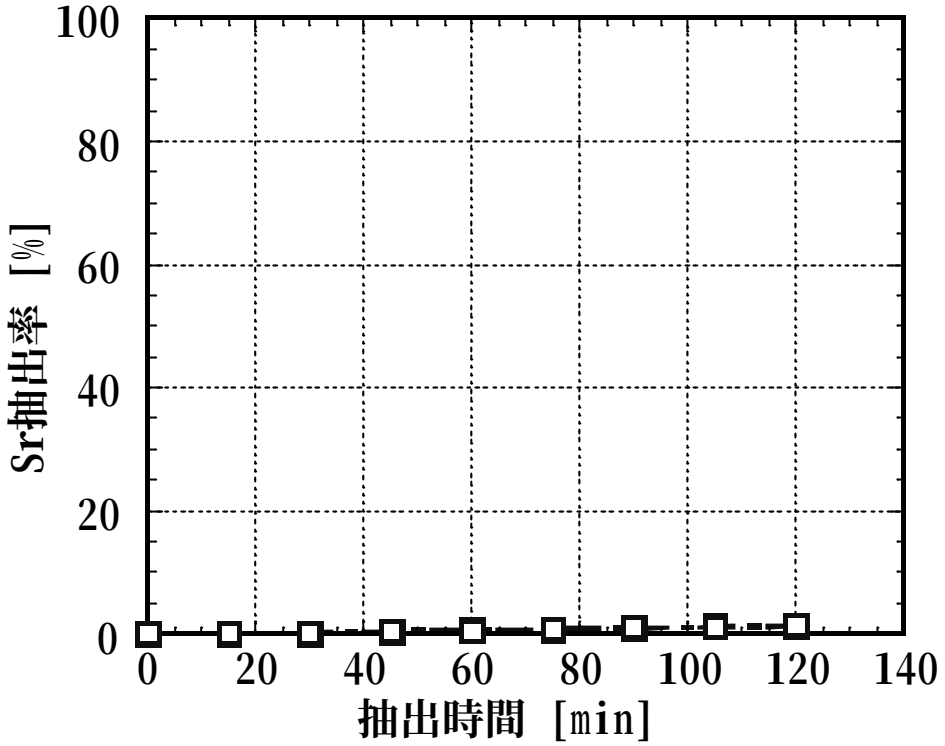



図 4.4　超臨界流体による SrO からの Sr の抽出率

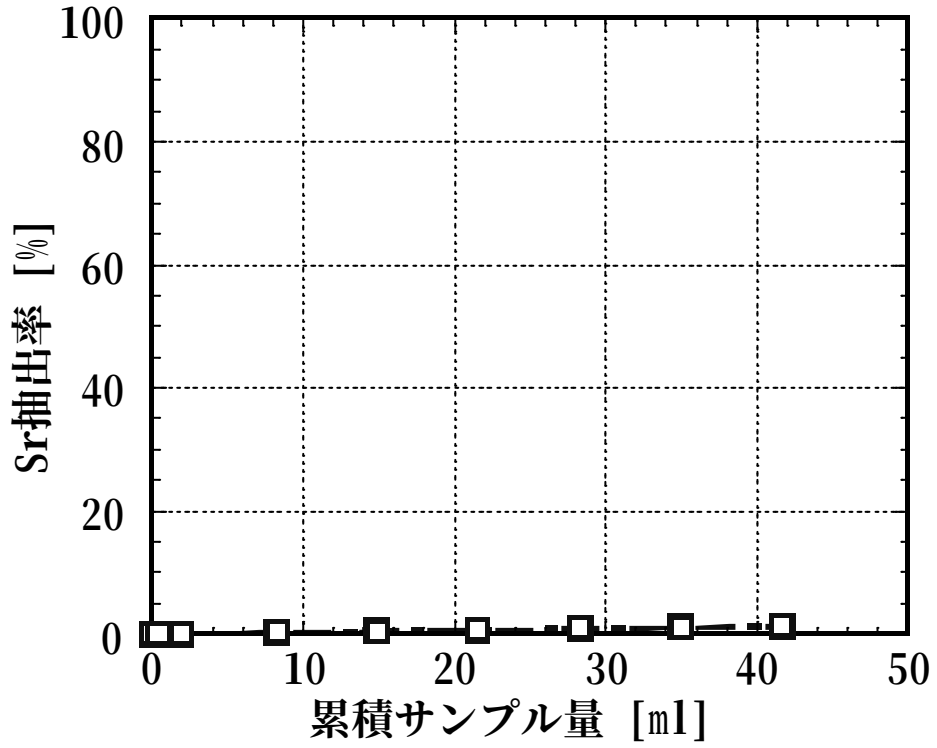



図 4.5　累積サンプル量に対する超臨界流体による Sr の抽出率

### 4.2.3　超臨界流体による Pd の溶解抽出

超臨界流体中における Pd の溶解抽出に関する実験条件を下記に示す.

・初期投入酸化物量 Pd: 0.001 mol（0.106 g）
　　(純度 3N，粒径 10-20μm，レアメタリック社公称値)
・反応容器内圧力　12 MPa
・温度　40℃
・エントレーナ　2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP-硝酸錯体
・エントレーナ流量 0.5 ml･$min^{-1}$

上記の実験条件における 2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体をエントレーナとする超臨界二酸化炭素による Pd からの Pd の抽出時間に対する抽出率の実験結果を図 4.6 に示す．また，累積サンプル量 [ml] に対する抽出率を図 4.7 に示す.

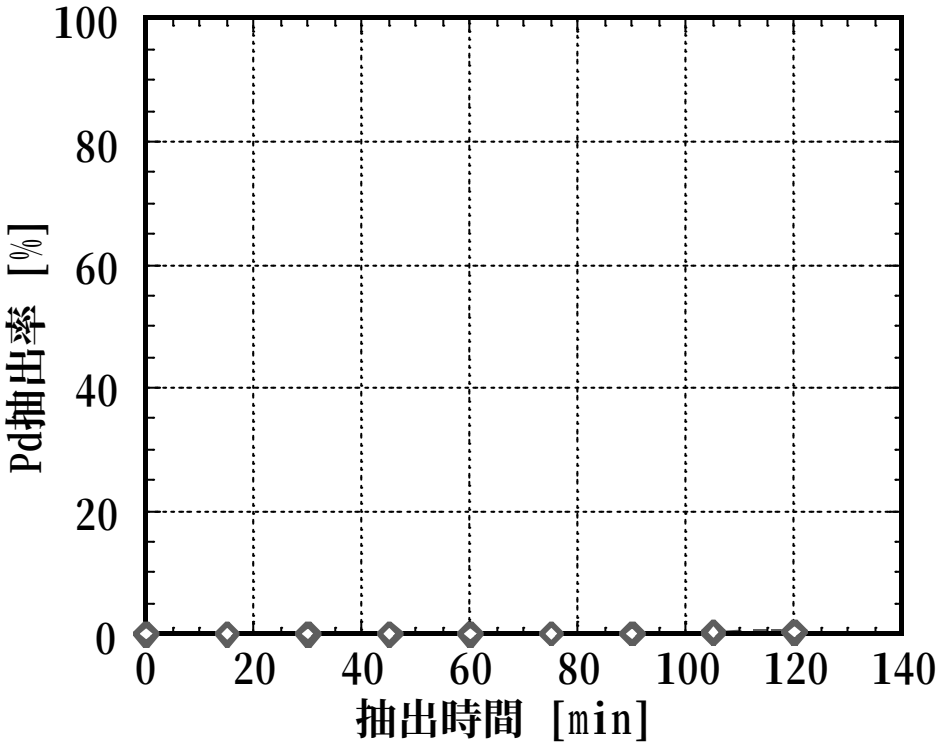



図 4.6　超臨界流体による金属 Pd からの Pd の抽出率

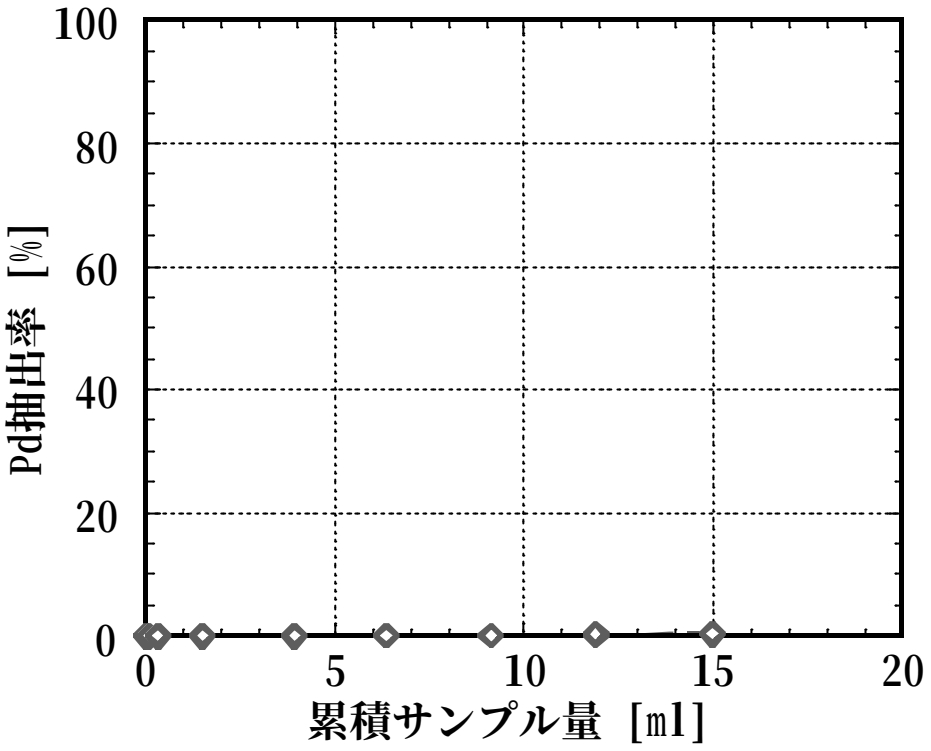



図 4.7　累積サンプル量に対する超臨界流体による Pd の抽出率

### 4.2.4　超臨界流体による Zr の溶解抽出

超臨界流体中における $ZrO_2$ からの Zr の溶解抽出に関する実験条件を下記に示す.

- 初期投入酸化物量 $ZrO_2$: 0.01 mol（1.232 g）
  (純度 3N，粒径 12-18μm，レアメタリック社公称値)
- 反応容器内圧力　12 MPa
- 温度　40℃
- エントレーナ　2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP-硝酸錯体
- エントレーナ流量 0.5 ml･$min^{-1}$

上記の実験条件における 2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体をエントレーナとする超臨界二酸化炭素による $ZrO_2$ からの Zr の抽出時間に対する抽出率の実験結果を図 4.8 に示す．また，累積サンプル量 [ml] に対する抽出率を図 4.9 に示す.

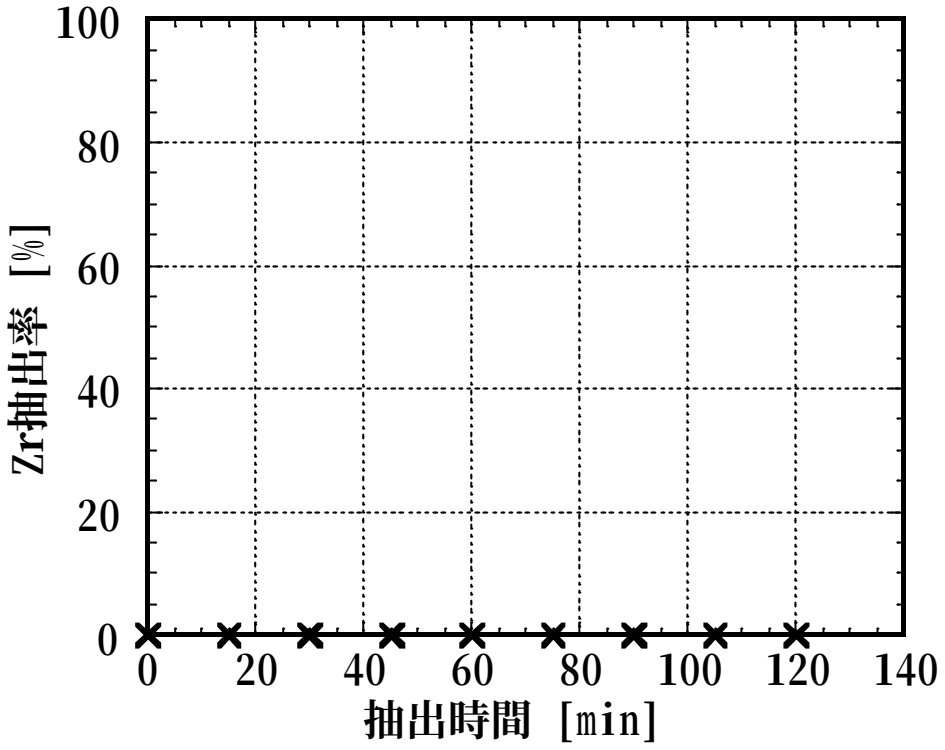



図 4.8　超臨界流体による $ZrO_2$ からの Zr の抽出率

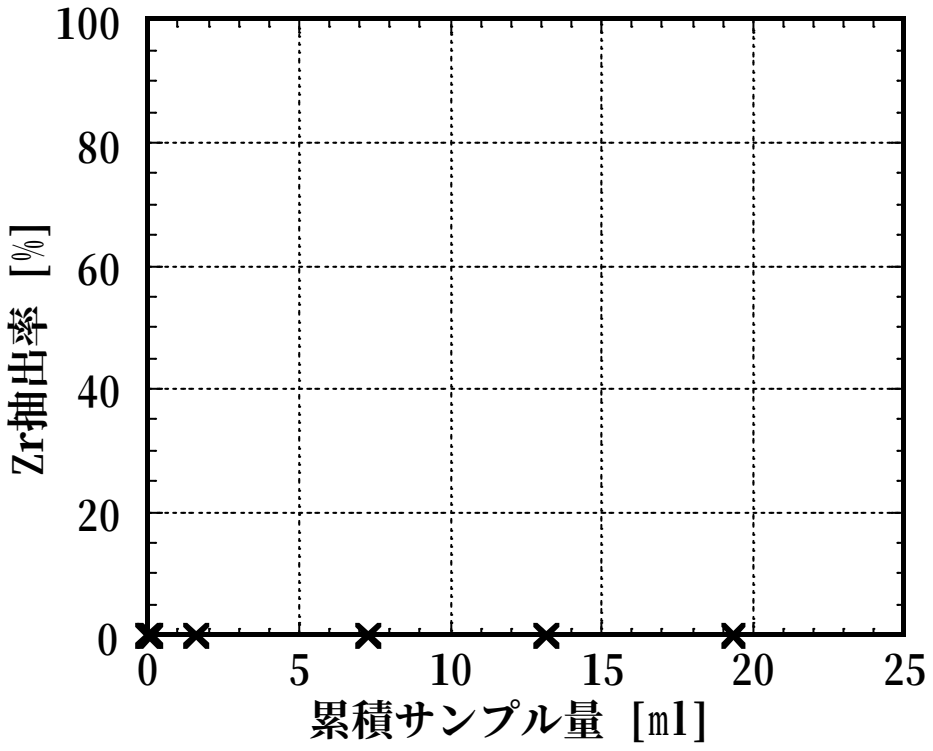



図 4.9　累積サンプル量に対する超臨界流体による Zr の抽出率

### 4.2.5　超臨界流体による Mo の溶解抽出

超臨界流体中における $MoO_3$ からの Mo の溶解抽出に関する実験条件を下記に示す.

- **初期投入酸化物量** $MoO_3$: 0.01 mol（1.439 g）
  (**純度** 3N，**平均粒径** 5.3μm，**レアメタリック社公称値**)
- **反応容器内圧力**　12 MPa
- **温度**　40℃
- **エントレーナ**　2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP-**硝酸錯体**
- **エントレーナ流量** 0.5 ml･$min^{-1}$

上記の実験条件における 2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体をエントレーナとする超臨界二酸化炭素による $MoO_3$ からの Mo の抽出時間に対する抽出率の実験結果を図 4.10 に示す．また，累積サンプル量 [ml] に対する抽出率を図 4.11 に示す.

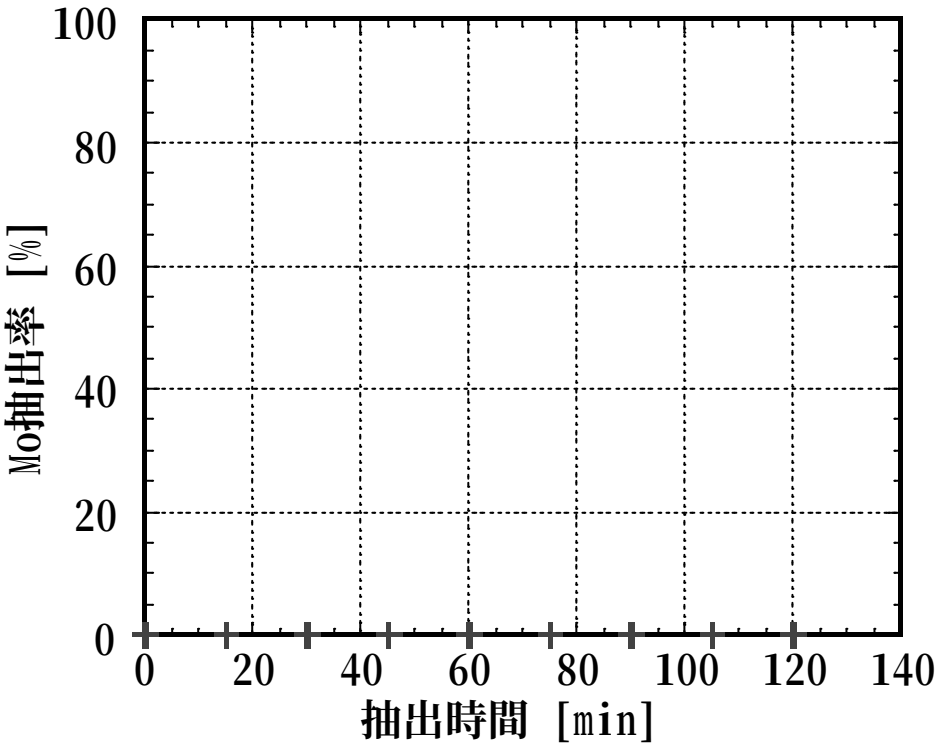



図 4.10　超臨界流体による $MoO_3$ からの Mo の抽出率

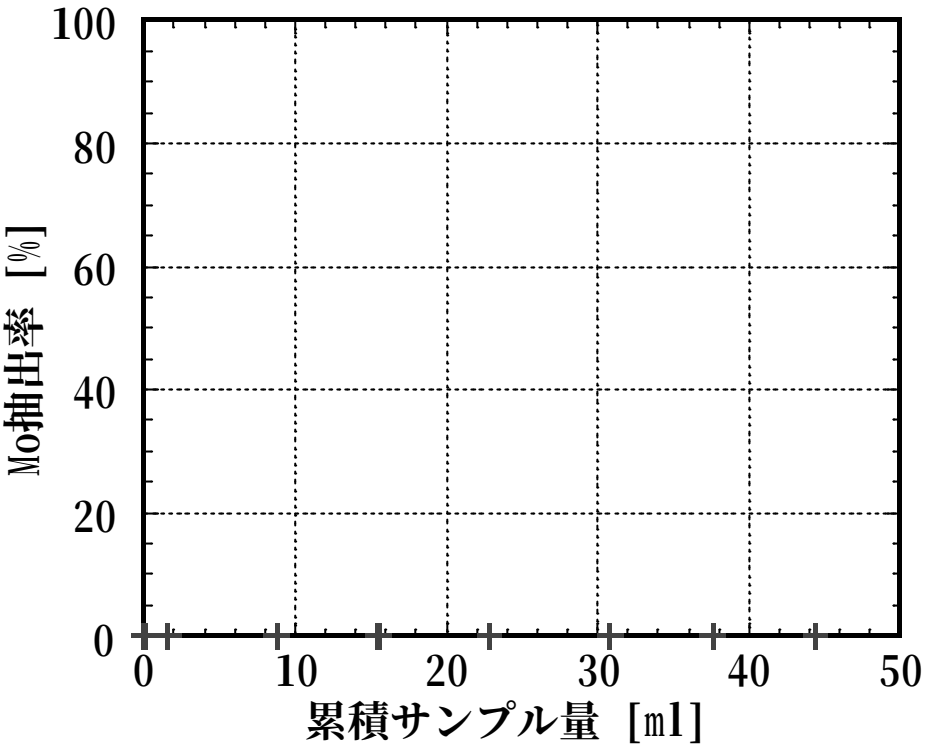



**図 4.11　累積サンプル量に対する超臨界流体による Mo の抽出率**

### 4.2.6　超臨界流体による Ru の溶解抽出

超臨界流体中における $RuO_2$ からの Ru の溶解抽出に関する実験条件を下記に示す.

- **初期投入酸化物量** $RuO_2$: 0.001 mol（0.133 g）
  (**純度** 3N，**粒径** 200 mesh，**レアメタリック社公称値**)
- **反応容器内圧力**　12 MPa
- **温度**　40℃
- **エントレーナ**　2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP-**硝酸錯体**
- **エントレーナ流量** 0.5 ml･$min^{-1}$

上記の実験条件における 2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体をエントレーナとする超臨界二酸化炭素による $RuO_2$ からの Ru の抽出時間に対する抽出率の実験結果を図 4.12 に示す．また，累積サンプル量 [ml] に対する抽出率を図 4.13 に示す.

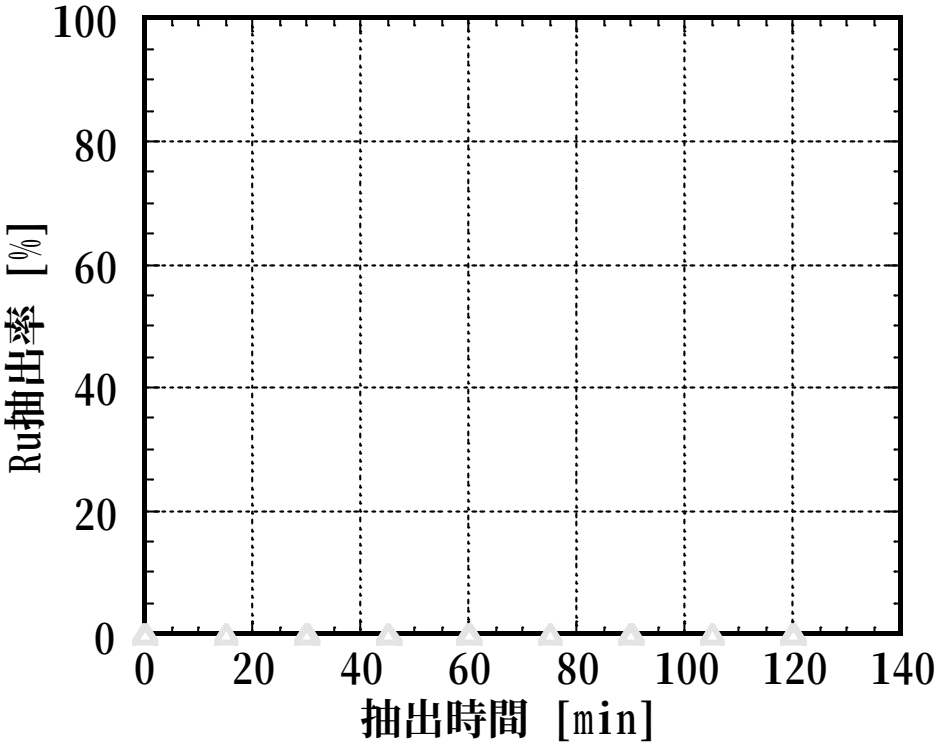



図 4.12　超臨界流体による $RuO_2$ からの Ru の抽出率

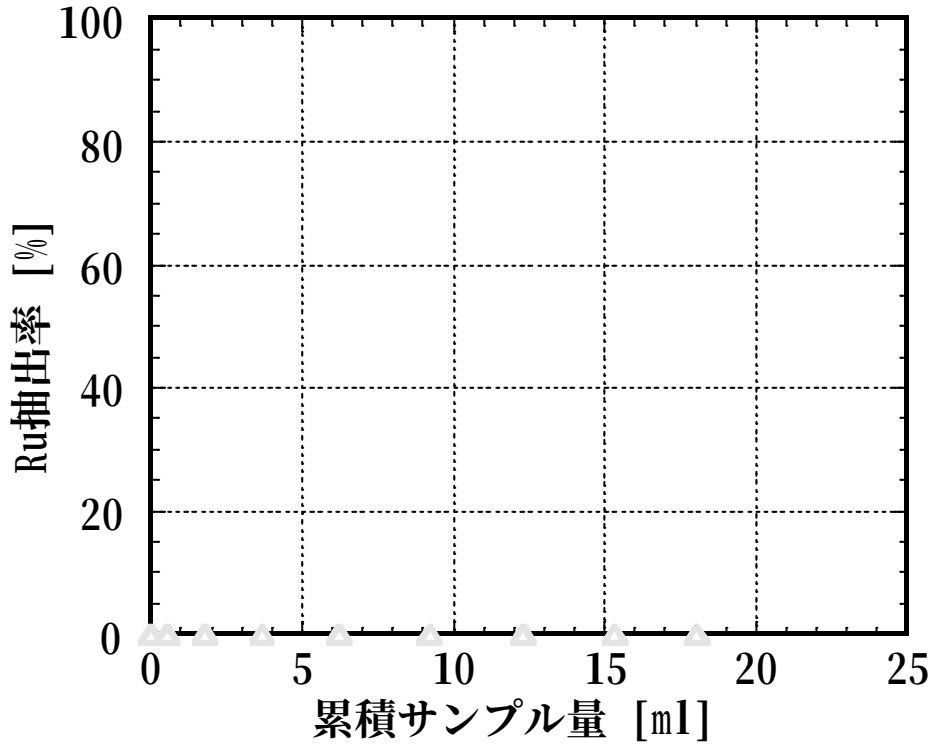



図 4.13　累積サンプル量に対する超臨界流体による Ru の抽出率

## 4.3　ランタニド酸化物の全量回収に関する検討

4.2.1 項で示した実験条件のもとでは超臨界流体中における $Nd_2O_3$ からの Nd の回収率は 120 分間で 60%程度であった．しかし，フロー式実験装置を用いているために TBP 硝酸錯体を含む超臨界二酸化炭素を充分量, 流しつづけることで 100%の回収が可能であると期待される．このために，図 4.14 に示すような条件で確認実験を行った．

同図に示されたように実験時間 150 分程度で，回収曲線の傾きが変化してきていること，実験終了後に容器内には $Nd_2O_3$ が残存していなかったことから，実験時間 150 分程度で $Nd_2O_3$ の全量が溶解したものと判断した．同図に示される回収率は，流通型装置の外部に回収されたものの割合であり，内部に残存している Nd の割合は算入していないことに注意いただきたい．

以上の検討結果から，充分量の TBP 硝酸錯体を超臨界二酸化炭素に溶解して作用させることにより，$Nd_2O_3$ から Nd を全量に回収できることを確認した．

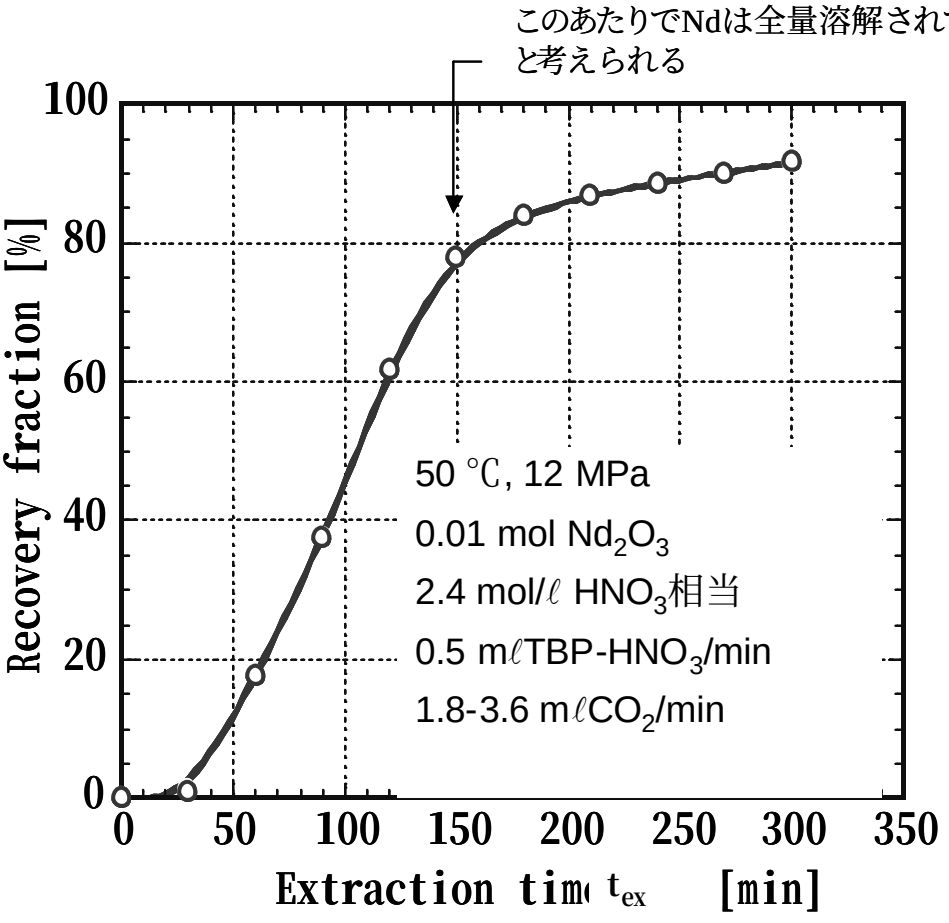



図 4.14　ランタニド酸化物の全量回収に関する検討

## 4.4　実験結果のまとめ

4.2 節の単一ランタニド酸化物等に対する超臨界流体による回収のまとめとして，図 4.2，図 4.4，図 4.6，図 4.8，図 4.10，図 4.12 に示した結果を図 4.15 に一つのグラフとして描いた．

図 4.15 から，今回の実験条件では $Nd_2O_3$ から Nd が 120 分で 70 %程度回収されているが，その他の元素はほとんど回収されていないことがわかる．このうち Zr，Mo，Ru の酸化物と金属 Pd は常圧実験からもわかるように硝酸または TBP 硝酸錯体にほとんど溶解しないために回収されていない．実験後もこれらの元素は反応容器内に粉状に残っていた．

SrO は水または硝酸には容易に溶解するが，今回の超臨界流体抽出実験においては SrO からの Sr の回収率は 1.3 %程度となった．この結果は実験後の反応容器中には Sr がほぼ全量残っていたことを示す．しかし，固体の Sr 酸化物は反応容器中には目視では確認できなかった．これは何らかの機構により Sr の酸化物がエントレーナである TBP 硝酸錯体と反応して溶解し，反応によって生じた水に移行したためではないかと考えられる．さらに，反応でわずかに生じた水相中に移行した Sr イオンは，超臨界二酸化炭素に水がほとんど溶解しないことから反応容器に残ったと考えられる．

第２章で記述した常圧における実験結果における抽出率は，反応容器内で溶解し抽出された反応量の全量と初期投入量の比を示していた．しかし，この章で整理している抽出率は回収容器に回収された金属の初期金属量に対する比を示しており，溶解し抽出されているものの反応容器内に滞留しているものについては，直接定量ができないため抽出率には算入していない点に注意が必要である．物質収支計算により，第２章と同様の全反応量の初期試料量に対する比を求めることが可能であると考えられるが，今後の課題としたい．

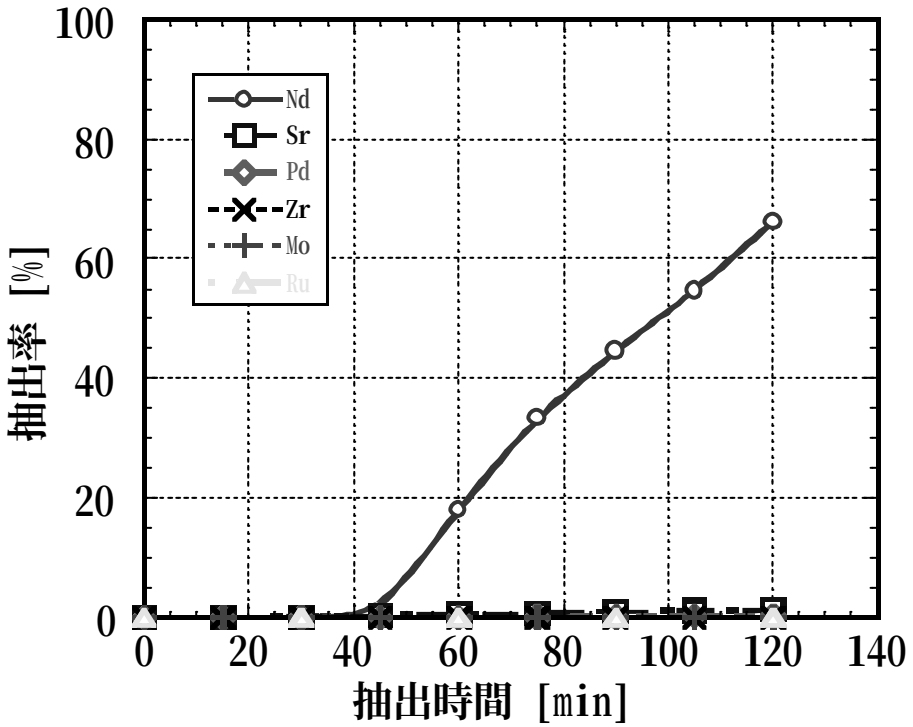



図 4.15　超臨界流体による単一ランタニド酸化物等からの各元素の抽出率

次に, 抽出率を抽出時間でなく捕集されたサンプルの累積量で評価しなおしたものを図 4.16 に示す.

超臨界流体抽出実験では反応容器内圧力を二酸化炭素流量で調整しているため, 一連の実験中に抽出媒体としての TBP 硝酸錯体を含む超臨界二酸化炭素の流量率を一定とすることが現在の装置では難しい. また, 抽出率は抽出時間で評価すると超臨界流体の流量率に大きく依存する.

よって, 各元素の抽出率の総合的な検討には抽出率を捕集されたサンプルの累積量である累積サンプル量で評価した.

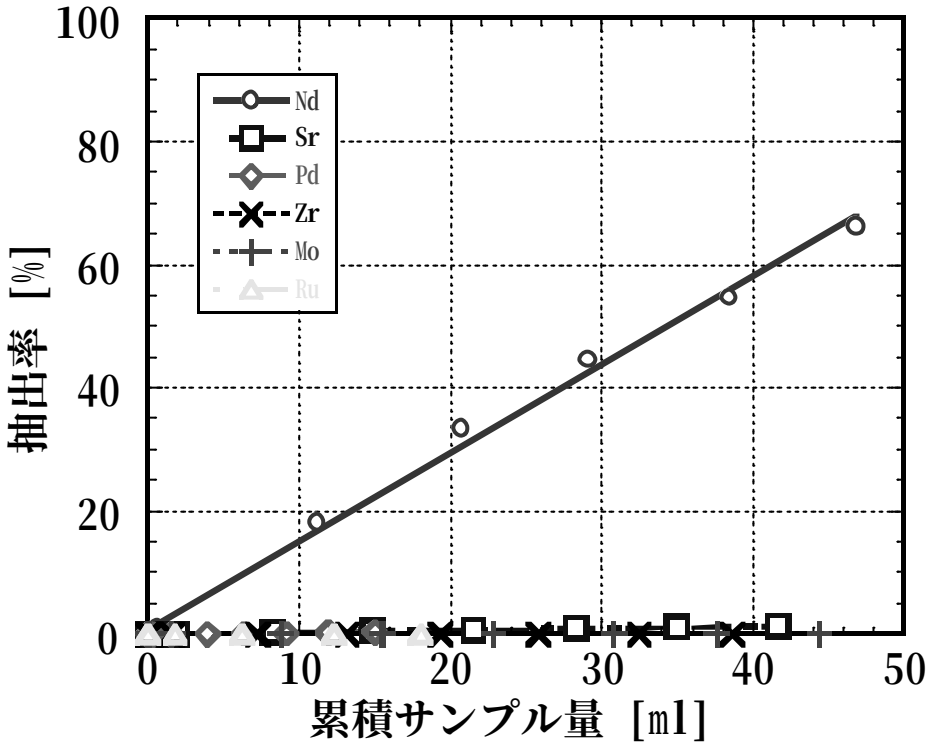



図 4.16　累積サンプル量に対する各元素の抽出率まとめ
（単一ランタニド酸化物等に対する超臨界流体による回収）

# 5 二元系混合試料に対する超臨界流体による回収に関する検討

３章に述べた常圧回収と同様の実験を４章の超臨界流体による回収実験と同様に実施し，超臨界中で元素が共存する条件での溶解抽出挙動に関する基礎データを得た.

## 5.1 実験手法

実験手法は単一ランタニド酸化物等に対する超臨界流体による回収と同様とした. 試料としては $Nd_2O_3$, SrO, Pd, $ZrO_2$, $MoO_3$, $RuO_2$ を混合した $Nd_2O_3$-SrO, $Nd_2O_3$-Pd, $Nd_2O_3$-$ZrO_2$，$Nd_2O_3$-$MoO_3$，$Nd_2O_3$-$RuO_2$ の 5 種類の二元系混合物試料を用いた．捕集したサンプルは，まず電子天秤で重量を測定した．さらにサンプル中の各ランタニド等の濃度は逆抽出と希釈を行った後, ICP-MS (Finnigan MAT, ELEMENT)を用いて測定し，各元素の回収量を計算した.

## 5.2 実験結果

### 5.2.1 超臨界流体による $Nd_2O_3$-SrO 混合物の溶解抽出

超臨界流体中における $Nd_2O_3$ と SrO の混合物から Nd を選択的に溶解抽出できるかどうかを確認する実験条件を下記に示す.

- 初期投入酸化物量 $Nd_2O_3$: 0.01 mol（3.625 g）と
  SrO: 0.01 mol（1.036 g）の混合物
- 反応容器内圧力　12 MPa
- 温度　40℃
- エントレーナ　2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP-硝酸錯体
- エントレーナ流量 0.5 ml･$min^{-1}$

上記の実験条件における 2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体をエントレーナとする超臨界二酸化炭素による $Nd_2O_3$-SrO 混合物からの Nd と Sr の抽出時間に対する抽出率の実験結果を図 5.1 に示す．また，累積サンプル量 [ml] に対する抽出率を図 5.2 に示す.

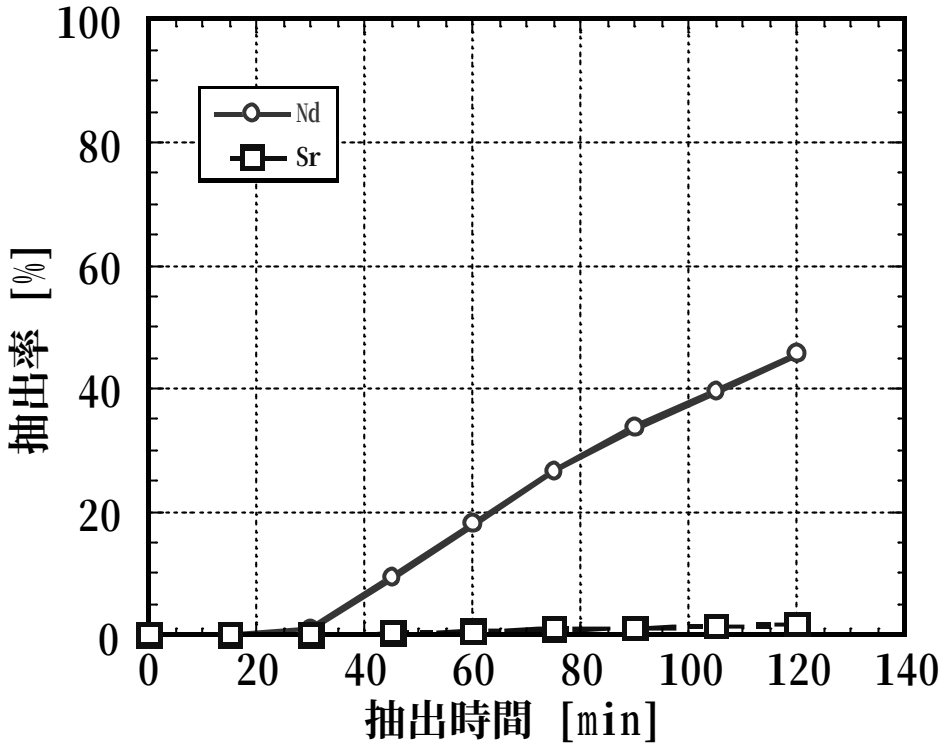



図 5.1　超臨界流体による $Nd_2O_3$-SrO 混合物からの Nd と Sr の抽出率

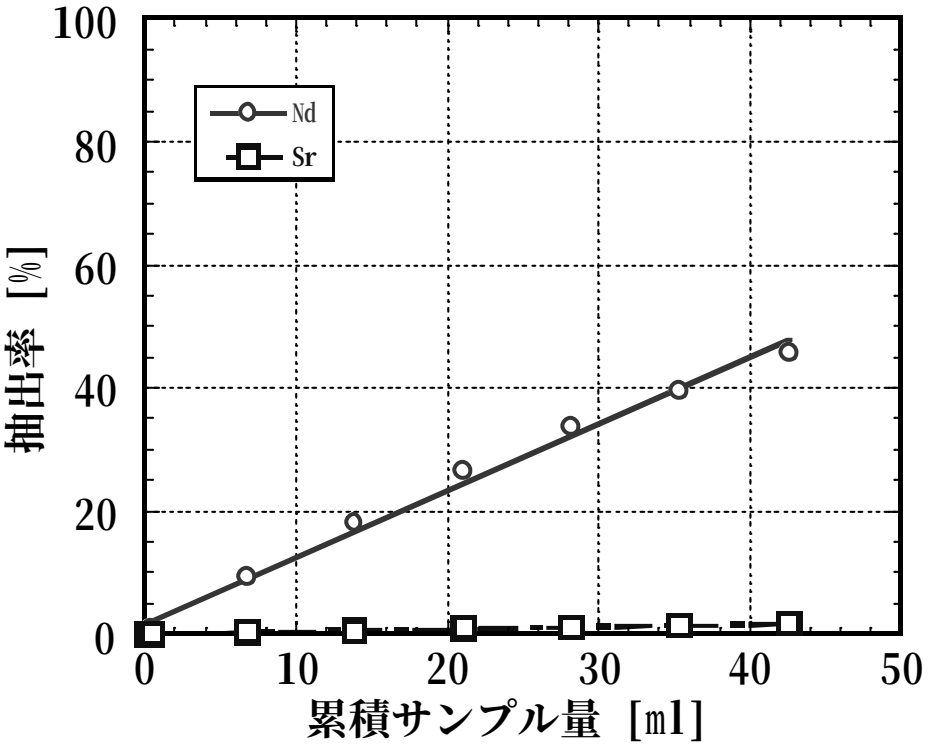



図 5.2　累積サンプル量に対する超臨界流体による Nd と Sr の抽出率

### 5.2.2　超臨界流体による $Nd_2O_3$-Pd 混合物の溶解抽出

超臨界流体中における $Nd_2O_3$ と Pd の混合物から Nd を選択的に溶解抽出できるかどうかを確認する実験条件を下記に示す.

- **初期投入酸化物量** $Nd_2O_3$: 0.01 mol（3.625 g）と
  Pd: 0.001 mol（0.106 g）の混合物
- **反応容器内圧力**　12 MPa
- **温度**　40℃
- **エントレーナ**　2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP-硝酸錯体
- **エントレーナ流量** 0.5 ml･$min^{-1}$

上記の実験条件における 2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体をエントレーナとする超臨界二酸化炭素による $Nd_2O_3$-Pd 混合物からの Nd と Pd の抽出時間に対する抽出率の実験結果を図 5.3 に示す．また，累積サンプル量 [ml] に対する抽出率を図 5.4 に示す.

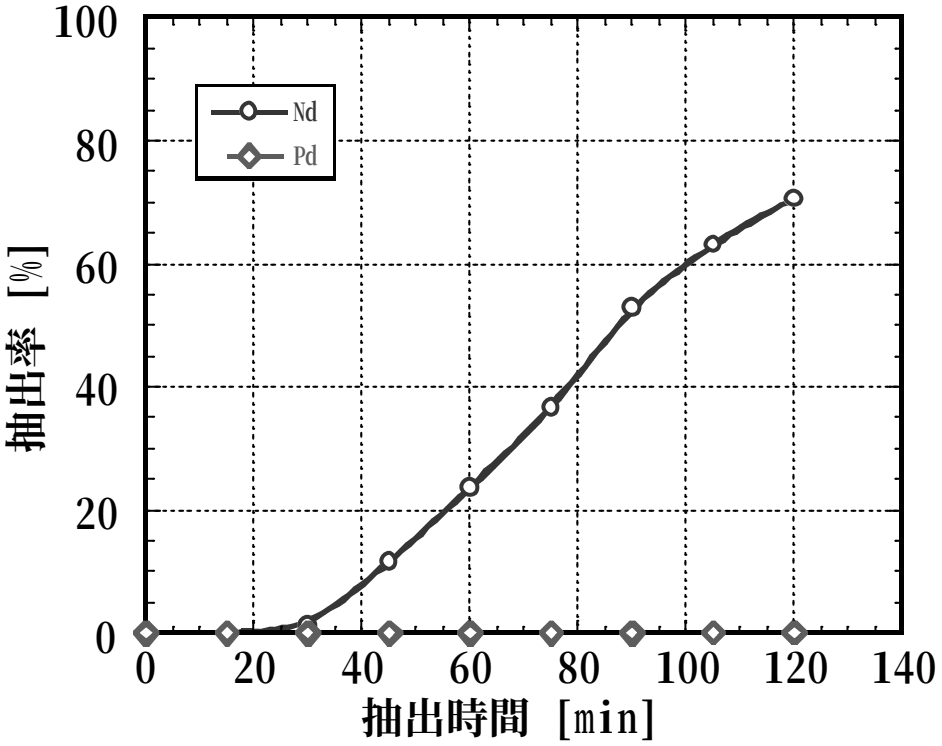



図 5.3　超臨界流体による $Nd_2O_3$-Pd 混合物からの Nd と Pd の抽出率

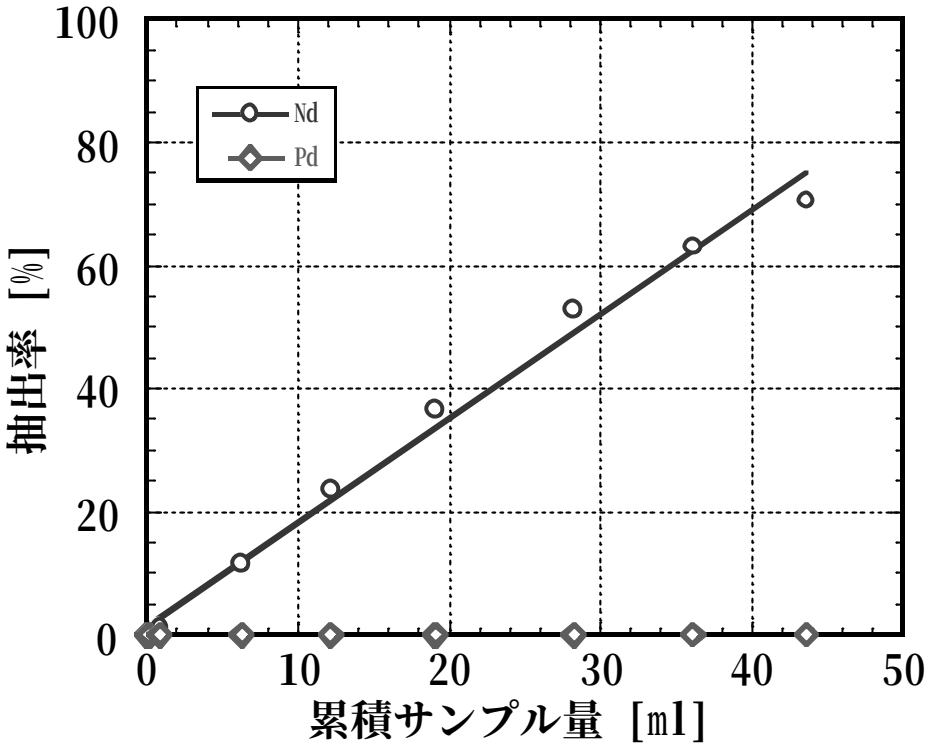



**図 5.4　累積サンプル量に対する超臨界流体による Nd と Pd の抽出率**

### 5.2.3　超臨界流体による $Nd_2O_3$-$ZrO_2$ 混合物の溶解抽出

**超臨界流体中における $Nd_2O_3$ と $ZrO_2$ の混合物から Nd を選択的に溶解抽出できるかどうかを確認する実験条件を下記に示す.**

- **初期投入酸化物量** $Nd_2O_3$: 0.01 mol（3.625 g）と
  $ZrO_2$: 0.01 mol（1.232 g）**の混合物**
- **反応容器内圧力**　12 MPa
- **温度**　40℃
- **エントレーナ**　2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP-**硝酸錯体**
- **エントレーナ流量** 0.5 ml･$min^{-1}$

**上記の実験条件の** 2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP **硝酸錯体をエントレーナとする超臨界二酸化炭素による** $Nd_2O_3$-$ZrO_2$ **混合物からの** Nd **と** Zr **の抽出時間に対する抽出率の実験結果を図** 5.5 **に示す．また，累積サンプル量** [ml] **に対する抽出率を図** 5.6 **に示す.**

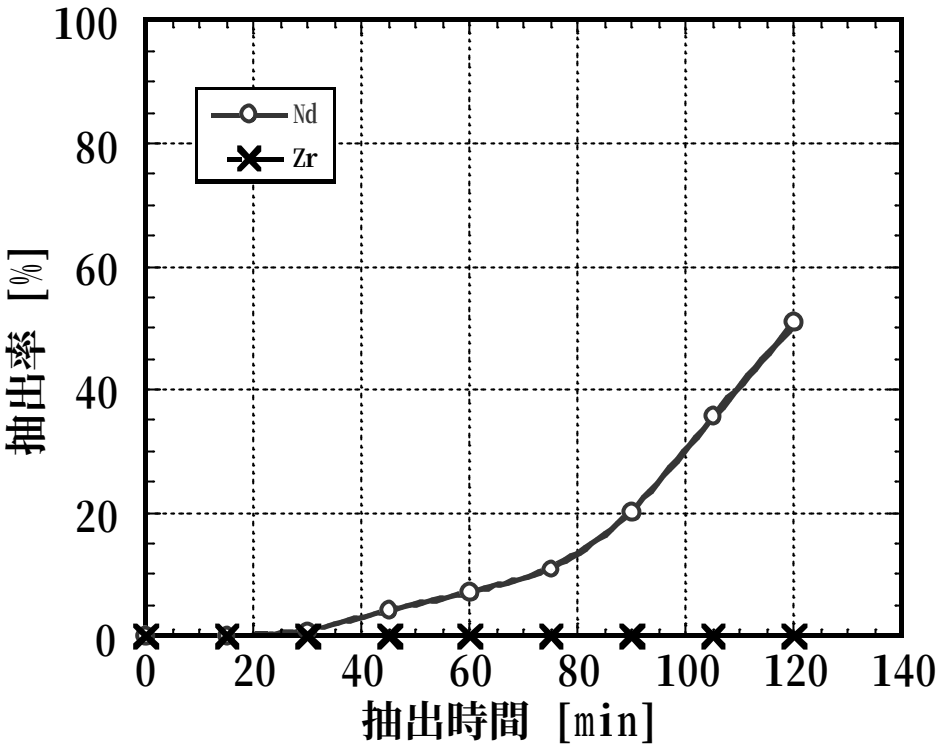



図 5.5　超臨界流体による $Nd_2O_3$-$ZrO_2$ 混合物からの Nd と Zr の抽出率

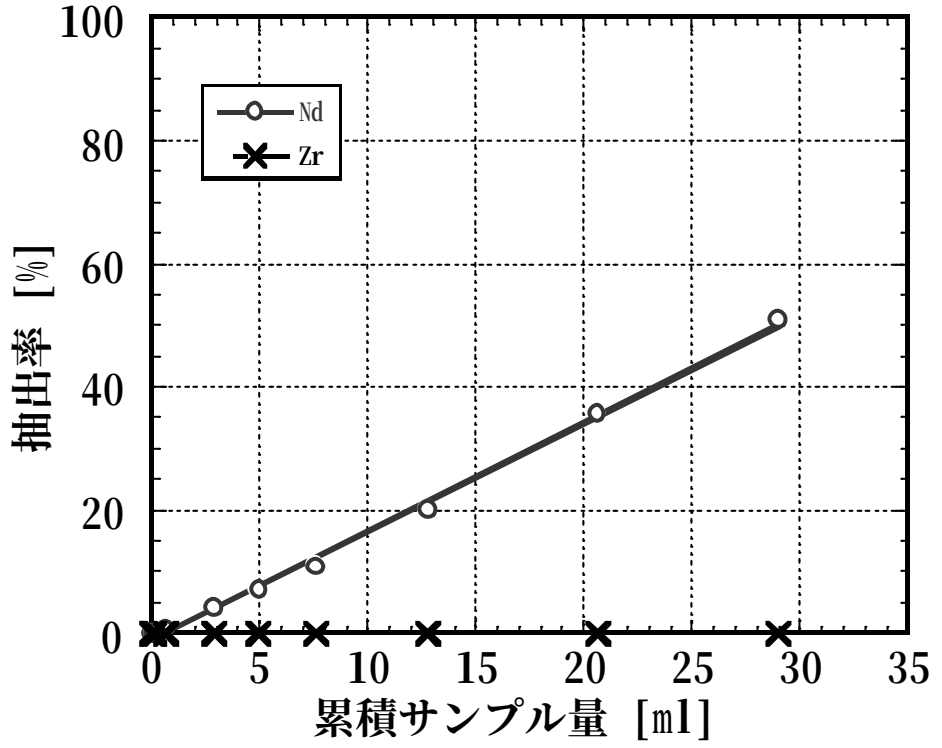



図 5.6　累積サンプル量に対する超臨界流体による Nd と Zr の抽出率

### 5.2.4　超臨界流体による $Nd_2O_3$-$MoO_3$ 混合物の溶解抽出

超臨界流体中における $Nd_2O_3$ と $MoO_3$ の混合物から Nd を選択的に溶解抽出できるかどうかを確認する実験条件を下記に示す.

- 初期投入酸化物量 $Nd_2O_3$: 0.01 mol（3.625 g）と
  $MoO_3$: 0.01 mol（1.439 g）の混合物
- 反応容器内圧力　12 MPa
- 温度　40℃
- エントレーナ　2.4 mol・$\ell^{-1}$ TBP-硝酸錯体
- エントレーナ流量 0.5 ml・$min^{-1}$

上記の実験条件における 2.4 mol・$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体をエントレーナとする超臨界二酸化炭素による $Nd_2O_3$-$MoO_3$ 混合物からの Nd と Mo の抽出時間に対する抽出率の実験結果を図 5.7 に示す．また，累積サンプル量 [ml] に対する抽出率を図 5.8 に示す.

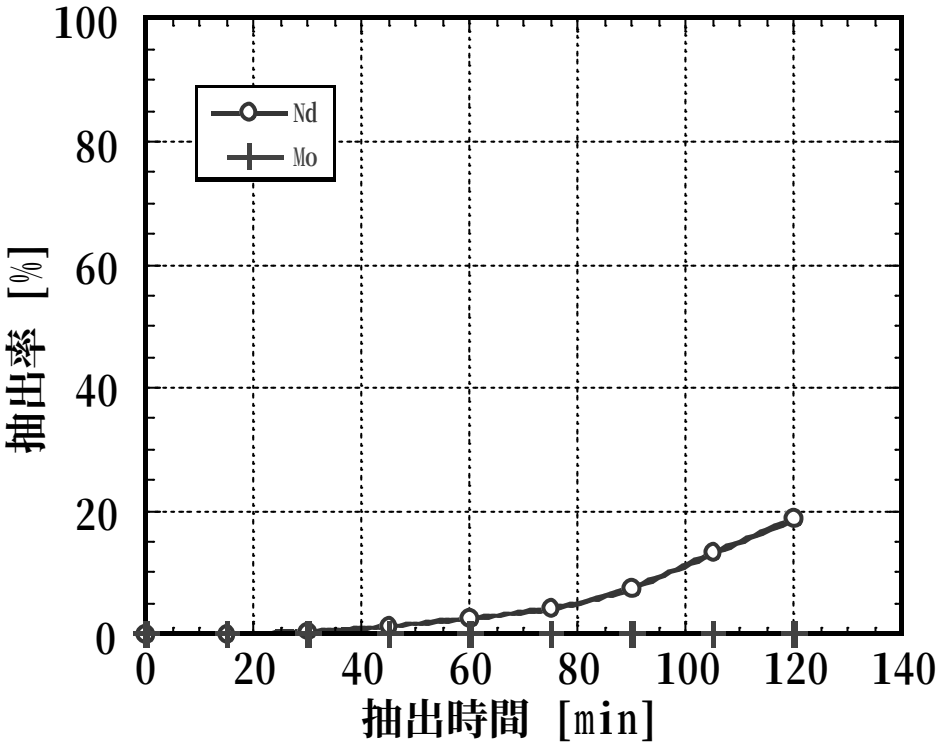



図 5.7　超臨界流体による $Nd_2O_3$-$MoO_3$ 混合物からの Nd と Mo の抽出率

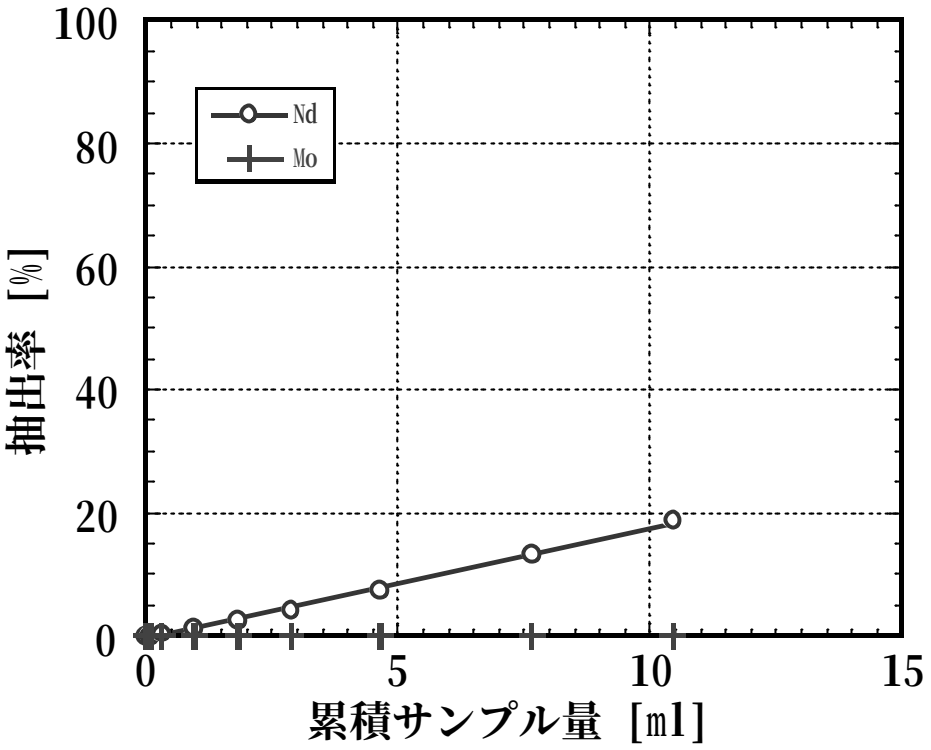



**図 5.8　累積サンプル量に対する超臨界流体による Nd と Mo の抽出率**

### 5.2.5　超臨界流体による $Nd_2O_3$-$RuO_2$ 混合物の溶解抽出

超臨界流体中における $Nd_2O_3$ と $RuO_2$ の混合物から Nd を選択的に溶解抽出できるかどうかを確認する実験条件を下記に示す.

- **初期投入酸化物量** $Nd_2O_3$: 0.01 mol（3.625 g）と
  $MoO_3$: 0.01 mol（1.439 g）の混合物
- **反応容器内圧力**　12 MPa
- **温度**　40℃
- **エントレーナ**　2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP-硝酸錯体
- **エントレーナ流量** 0.5 ml･$min^{-1}$

上記の実験条件における 2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体をエントレーナとする超臨界二酸化炭素による $Nd_2O_3$-$RuO_2$ 混合物からの Nd と Ru の抽出時間に対する抽出率の実験結果を図 5.9 に示す．また，累積サンプル量 [ml] に対する抽出率を図 5.10 に示す.

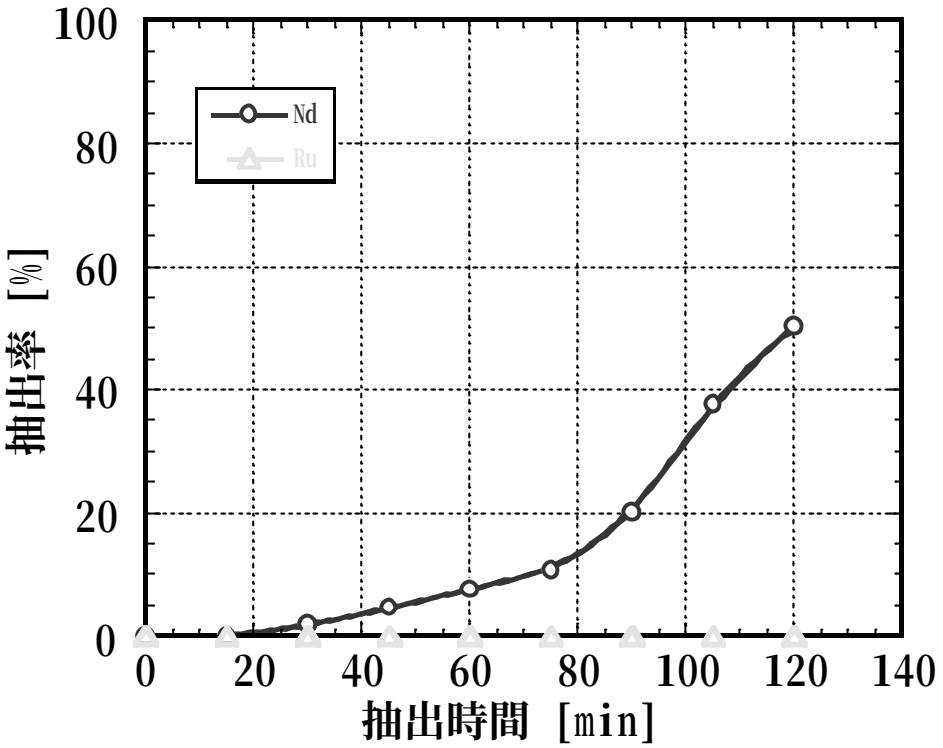



図 5.9　超臨界流体による $Nd_2O_3$-$RuO_3$ 混合物からの Nd と Ru の抽出率

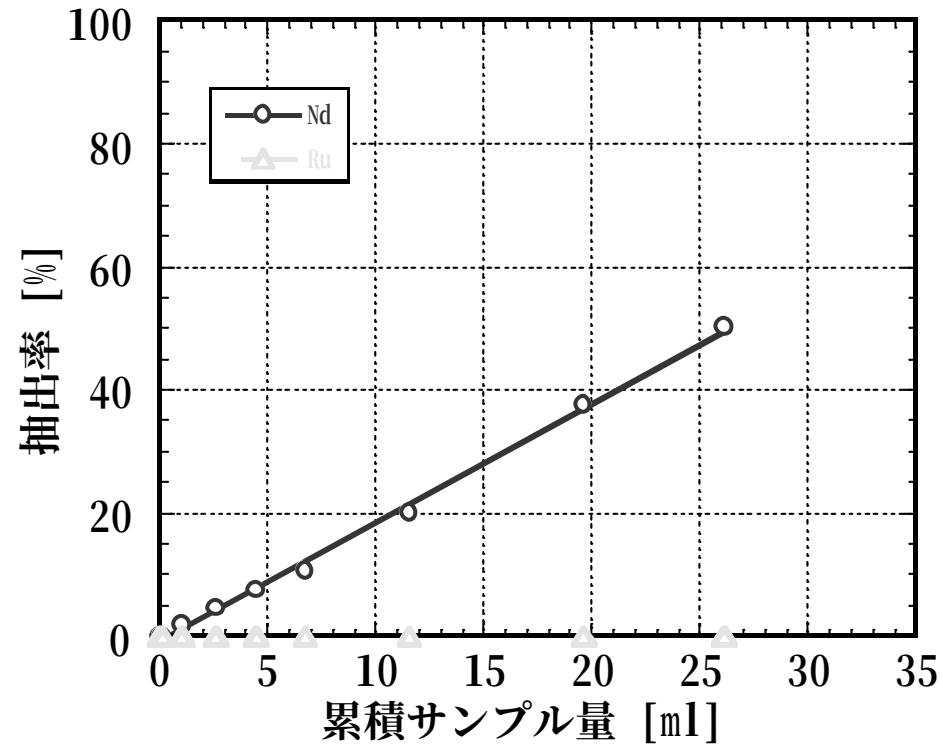



図 5.10　累積サンプル量に対する超臨界流体による Nd と Ru の抽出率

## 5.3　実験結果のまとめ

5.2 節の二元系酸化物等に対する超臨界流体による回収のまとめとして，図 5.1，図 5.3，図 5.5，図 5.7，図 5.9 に示した結果を図 5.11 に一つのグラフとして描いた．

図中の赤い丸は二元系酸化物等からの回収における Nd の抽出率を表す．実線で結ばれているものは図中に示されたランタニド等との共存の場合のものである．また，破線で結ばれている点は 4.2.1 項の図 4.2 で示した共存する物質のない $Nd_2O_3$ のみからの Nd 抽出率である．

図 5.11 から二元系酸化物等からの回収では，抽出時間に対する Nd の抽出率は，共存する物質によって大きく異なるように見える．しかし，これは 4.4 節でも述べたように一連の実験中に抽出媒体としての TBP 硝酸錯体を含む超臨界二酸化炭素の流量率が一定でないためである．流量率の違いによる効果を補正するため，抽出率を累積サンプル量で評価しなおしたものを図 5.12 に示す．

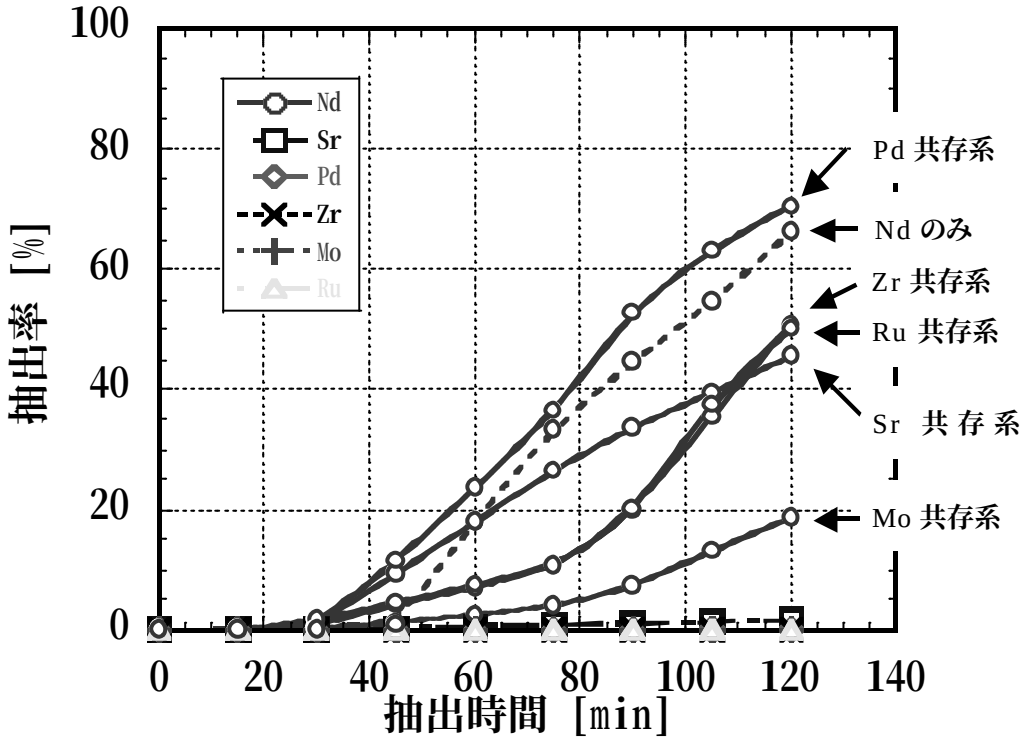



図 5.11　超臨界流体による二元系酸化物等からの各元素の抽出率

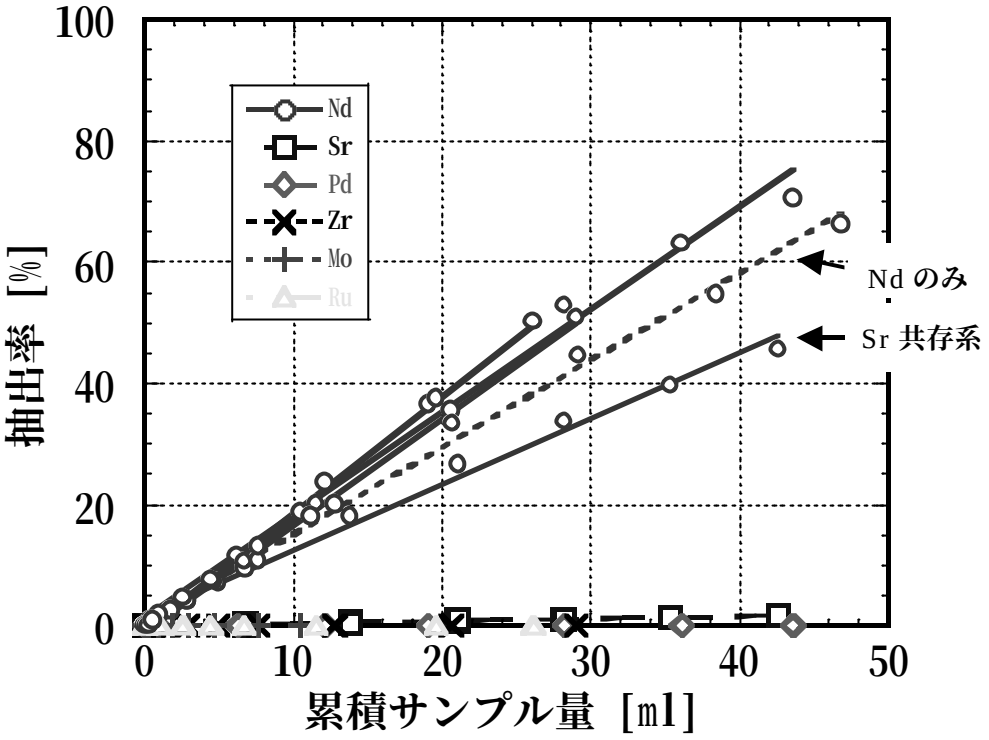



**図 5.12　累積サンプル量に対する各元素の抽出率まとめ**
**（二元系酸化物等に対する超臨界流体による回収）**

**図 5.12 より，累積サンプル量に対しての Nd の抽出率は共存する物質が変化してもほぼ一定であることがわかる．ただし，Sr との共存系では他の共存系に比べて抽出率が 40 %ほど低くなっている．これは Sr のように $H_2O$ に移行しやすい物質が共存する場合には何らかの機構により，Nd の溶解抽出が阻害されているとも考えられる．しかし，測定誤差の累積によるものとも考えられるので，追試験を行い，反応により水が生成することの確認を行うとともに，有機相中の水分を制御した実験研究によって，$H_2O$ の果たす役割と影響について明らかにする必要がある．**

## 6 ランタニド酸化物・金属酸化物多元系試料に対する超臨界流体による回収

ランタニド酸化物と金属酸化物または金属との多元系混合試料から, ランタニドだけを選択的に回収できることを確認した.

### 6.1 実験手法

実験手法は前節の二元系酸化物混合試料に対する超臨界流体による回収と同様とした. 試料としては $Nd_2O_3$, SrO, Pd, $ZrO_2$, $MoO_3$, $RuO_2$ のすべてを混合した多元系混合物試料を用いた. 捕集したサンプルは, まず電子天秤で重量を測定した. さらにサンプル中の各ランタニド等の濃度は逆抽出と希釈を行った後, ICP-MS (Finnigan MAT, ELEMENT)を用いて測定し, 各元素の回収量を計算した. 実験条件を下記に示す.

- **初期投入酸化物量** $Nd_2O_3$: 0.01 mol（3.625 g）
  SrO: 0.01 mol（1.036 g）
  $ZrO_2$: 0.01 mol（1.232 g）
  $MoO_3$: 0.01 mol（1.439 g）
  $RuO_2$: 0.001 mol（0.133 g）
  Pd: 0.001 mol（0.106 g）の混合物
- **反応容器内圧力** 12 MPa
- **温度** 50℃
- **エントレーナ** 2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP-硝酸錯体
- **エントレーナ流量** 0.5 ml･$min^{-1}$

### 6.2 実験結果

超臨界流体中における $Nd_2O_3$ と SrO, $ZrO_2$, $MoO_3$, $RuO_2$, Pd の混合物である多元系試料から Nd を選択的に溶解抽出できるかどうかを実験した.

上記の実験条件における 2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体をエントレーナとする超臨界二酸化炭素による多元系混合物からの Nd と Sr, Zr, Mo, Ru, Pd の抽出時間に対する回収率の実験結果を図 6.1 に示す.

同図に示されるような実験結果が得られ, 前章と同様に混合系であっても Nd の定量的な回収が可能であること, SrO との分別回収が最も難しいものの, Nd の全量回収時に, 除染係数で 88 程度を確保できることがわかった.

以上の検討結果から, TBP 硝酸錯体を超臨界二酸化炭素に溶解して作用させることにより, $Nd_2O_3$, SrO, $ZrO_2$, $RuO_2$, $MoO_3$, Pd の混合物から Nd だけを除染係数 80～1800 で回収できることを確認した.

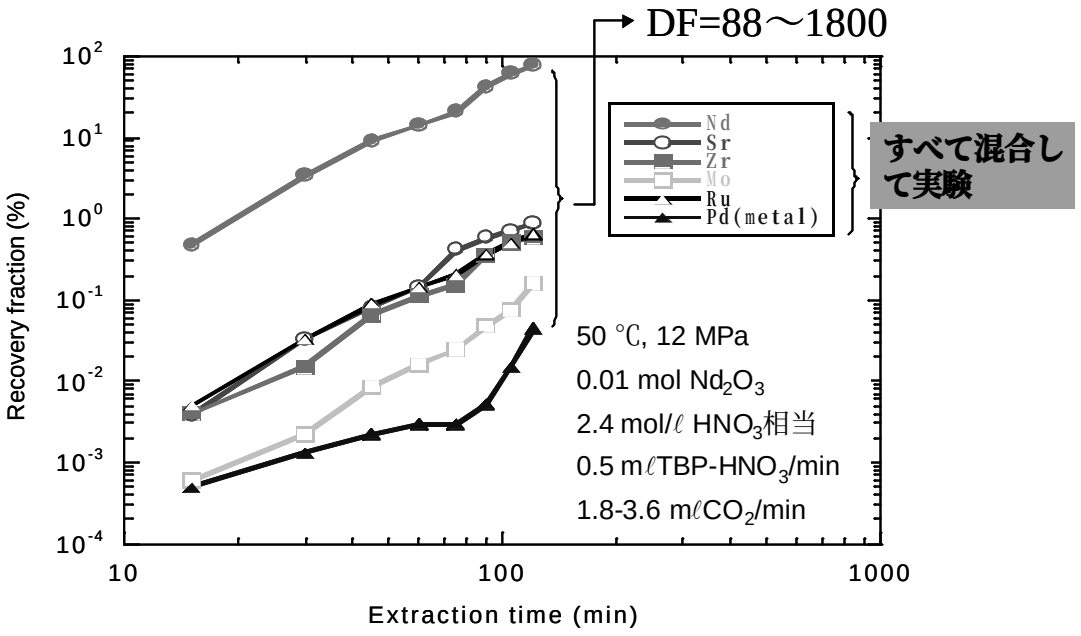



**図 6.1　金属酸化物または金属の混合試料からの Nd の選択的回収実験結果**

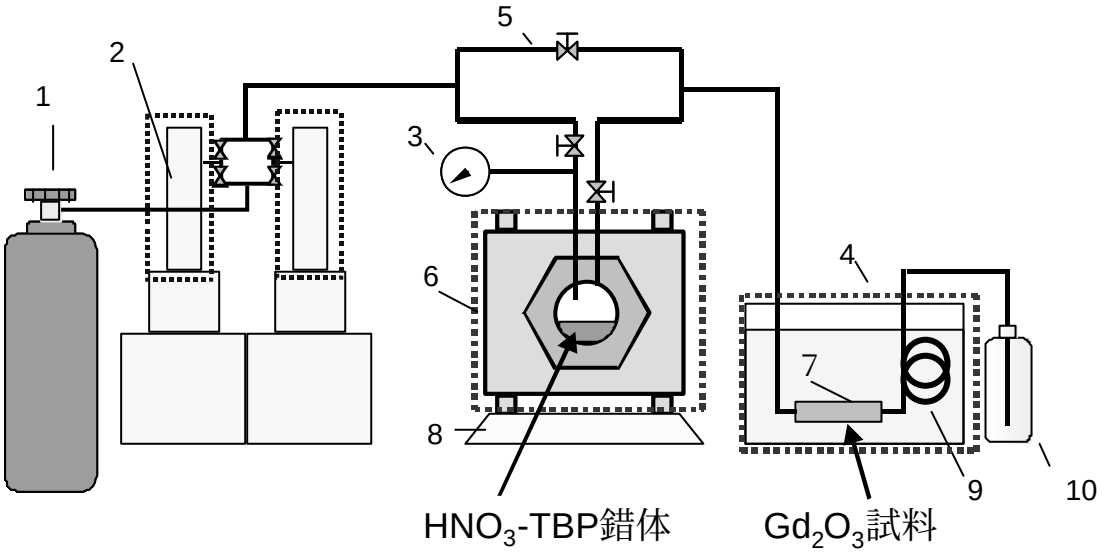
## 7 バルク試料に対する溶解抽出速度に関する検討

### 7.1 実験手法（超臨界流体抽出）

バルク試料に対する溶解抽出速度を検討するために，図 7.1 に示す実験装置を用いた．バルク試料として $Gd_2O_3$ ペレットを使用し，溶解抽出流体は 2.4 M TBP 硝酸錯体を用いた．溶解抽出速度の比較のために $Gd_2O_3$ の粉体を用いた実験も行った．まず，反応容器に $Gd_2O_3$ を，錯体溶解容器に 2.4 M TBP 硝酸錯体を入れる．容器を加温した後に，シリンジポンプで二酸化炭素を圧入し，抽出を開始する．錯体溶解容器で二酸化炭素は錯体を溶解し，錯体を含む超臨界二酸化炭素が反応容器中の $Gd_2O_3$ と反応し，Gd が抽出される．また，実験中は反応容器に超音波をかけた．試料回収は 10 分間ずつ連続 6 回，合計 60 分間行った．回収率は以下のように定義した．

回収率（%）＝回収された Gd モル数 ／ 投入した Gd モル数×100

実験装置の概観写真を図 7.2 に，$Gd_2O_3$ ペレットと反応容器を図 7.3 に示す．




1：$CO_2$ボンベ, 2：シリンジポンプ, 3：圧力計, 4：恒温槽（超音波洗浄器）,
5：バイパス, 6：錯体溶解容器, 7:反応容器, 8：マグネティックスターラ,
9：リストリクタ, 10：試料回収容器

図 7.1 超臨界流体抽出実験装置

**図 7.2　超臨界流体抽出実験装置(写真)**

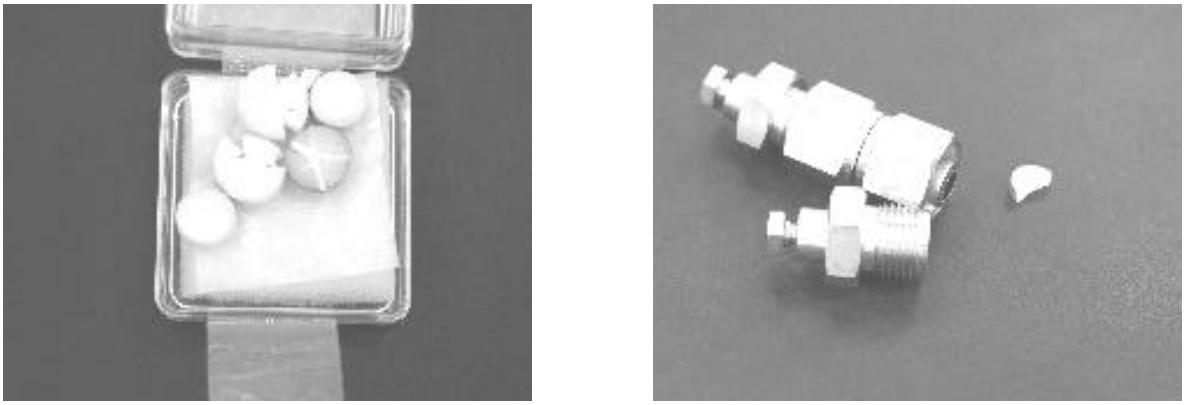


**図 7.3　$Gd_2O_3$ ペレットと反応容器(3/8 インチ SUS 配管 3 cm)**

図 7.4 に二酸化炭素と TBP 硝酸錯体の気液相平衡特性を示す．この図からは二酸化炭素と TBP 硝酸錯体をある割合で混合させた場合，どの圧力でその混合物が一相になるのかという情報を得ることができる．図 7.4 中の網掛けの部分では常に二酸化炭素と TBP 硝酸錯体は一相になっている．

抽出流体である TBP 硝酸錯体と超臨界二酸化炭素の混合物の混合割合，すなわち TBP モル分率が，超臨界流体抽出実験においては重要な要素となる．今回は図 7.4 に示す二酸化炭素と TBP 硝酸錯体の気液相平衡特性の図中に示す 2 点（条件１と条件２）において実験を行った．条件１，条件２ともに二酸化炭素と TBP 硝酸錯体は一相になっている．条件 2 に比べ，条件１は TBP 硝酸錯体の二酸化炭素に対する割合がかなり小さく TBP が希薄な条件である．横軸である TBP モル分率は対数になっていることに注意されたい．

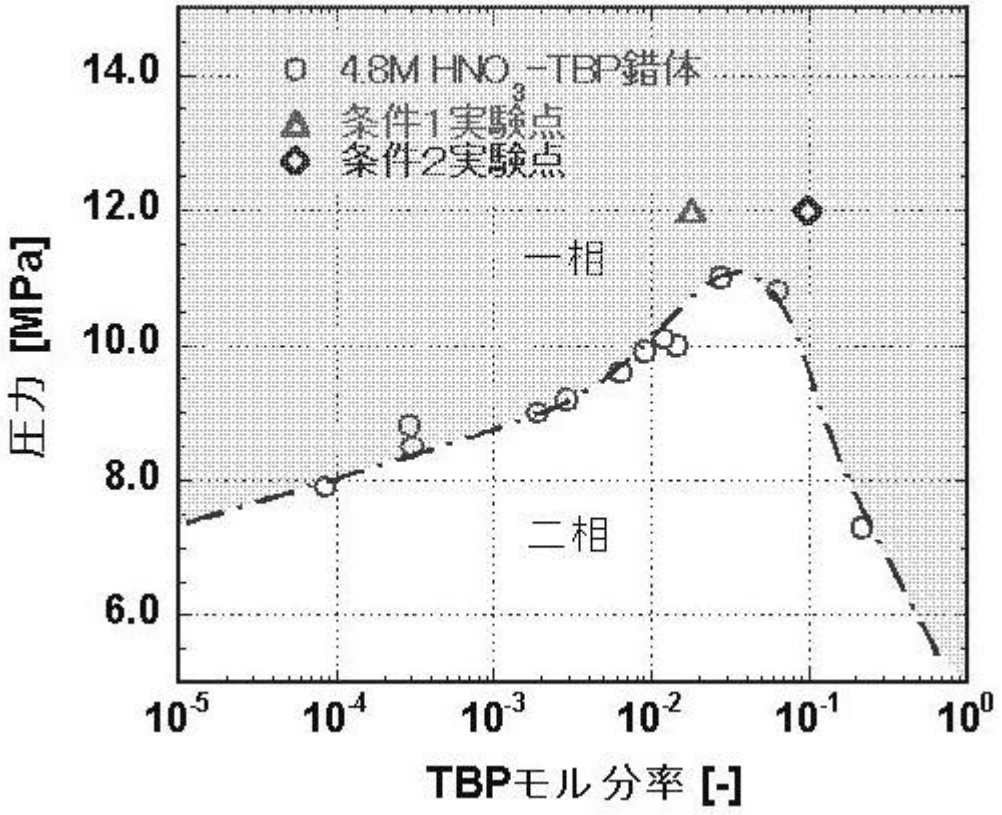



図 7.4　二酸化炭素と TBP 硝酸錯体の気液平衡特性

## 7.2　実験結果（超臨界流体抽出）

### 7.2.1　超臨界流体による $Gd_2O_3$ ペレットからの Gd の溶解抽出（条件 1）

下記の実験条件における超臨界二酸化炭素による $Gd_2O_3$ ペレットからの Gd の抽出時間に対する回収率の実験結果を図 7.5 に示す.

- **初期投入酸化物量** $Gd_2O_3$ **ペレット**: 0.5428 g
- **反応容器内圧力**　12 MPa
- **温度**　40℃
- **溶解抽出流体**　2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP-**硝酸錯体** 7 $cm^3$
  **二酸化炭素総流量** 200 $cm^3$　（12 MPa，10℃**換算**）

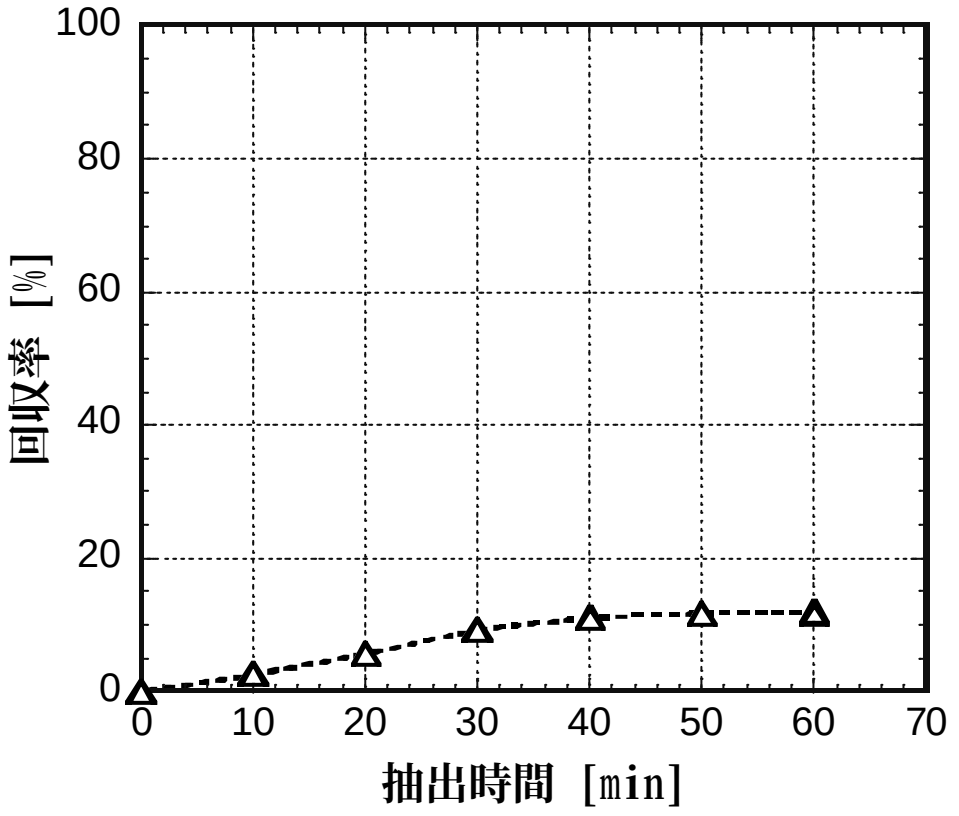



**図** 7.5　**超臨界流体による** $Gd_2O_3$ **ペレットからの** Gd **の溶解抽出（条件** 1**）**

### 7.2.2　超臨界流体による $Gd_2O_3$ ペレットからの Gd の溶解抽出（条件 2）

下記の実験条件における超臨界二酸化炭素による $Gd_2O_3$ ペレットからの Gd の抽出時間に対する回収率の実験結果を図 7.6 に示す.

- **初期投入酸化物量**　$Gd_2O_3$ **ペレット**: 0.7215 g
- **反応容器内圧力**　12 MPa
- **温度**　40℃
- **溶解抽出流体**　2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP-**硝酸錯体** 30 $cm^3$
  **二酸化炭素総流量**　116 $cm^3$　（12 MPa，10℃**換算**）

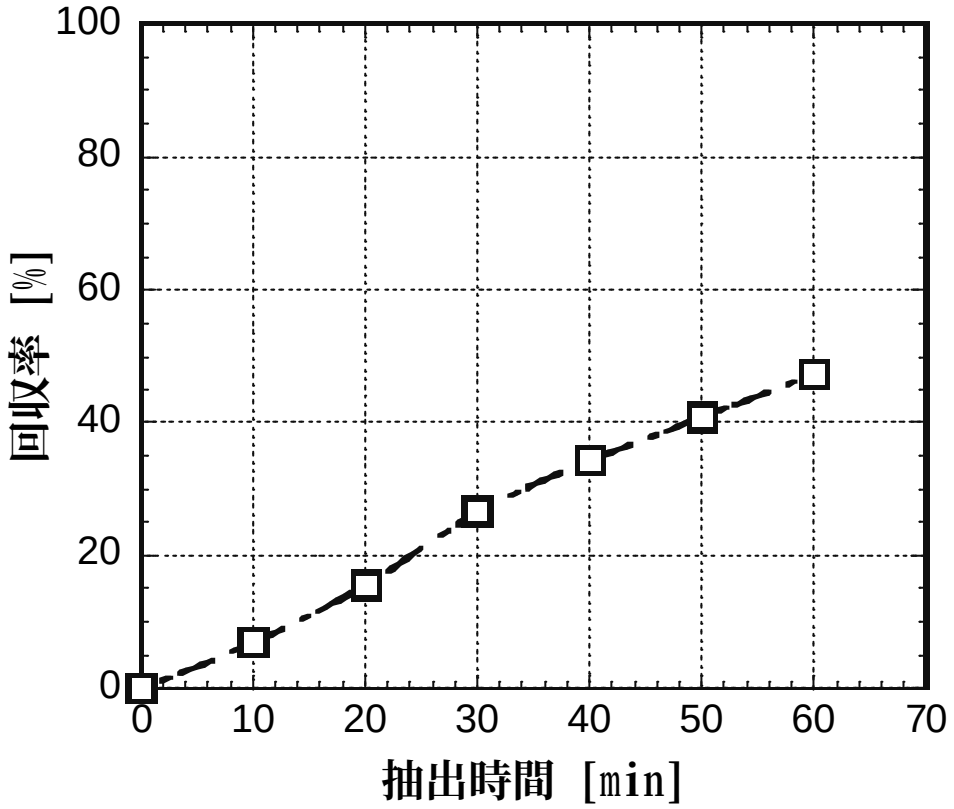



**図** 7.6　**超臨界流体による** $Gd_2O_3$ **ペレットからの** Gd **の溶解抽出（条件** 2**）**

### 7.2.3　超臨界流体による $Gd_2O_3$ 粉体からの Gd の溶解抽出（条件 1）

下記の実験条件における超臨界二酸化炭素による $Gd_2O_3$ 粉体からの Gd の抽出時間に対する回収率の実験結果を図 7.7 に示す.

- 初期投入酸化物量　$Gd_2O_3$ 粉体: 0.3625 g
  (レアメタリック社製　公称 4±1μm)
- 反応容器内圧力　12 MPa
- 温度　40℃
- 溶解抽出流体　2.4 mol・$\ell^{-1}$ TBP-硝酸錯体 7 $cm^3$
  二酸化炭素総流量 199 $cm^3$ （12 MPa，10℃換算）

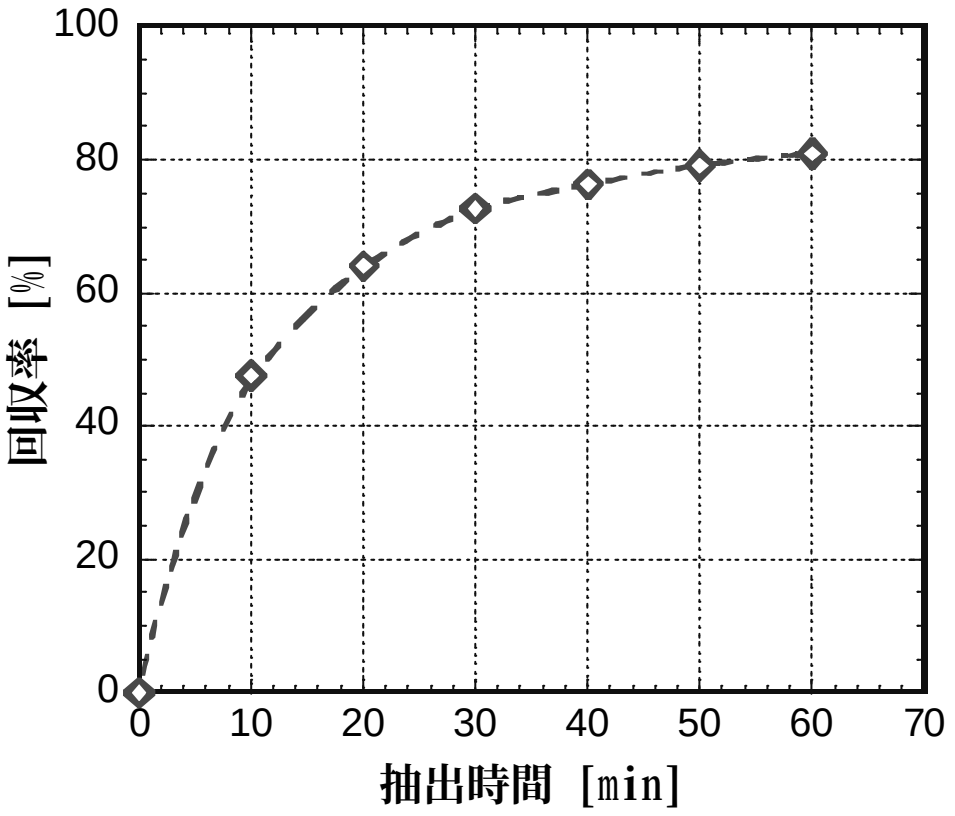



図 7.7　超臨界流体による $Gd_2O_3$ 粉体からの Gd の溶解抽出（条件 1）

### 7.2.4　超臨界流体による $Gd_2O_3$ 粉体からの Gd の溶解抽出（条件 2）

下記の実験条件における超臨界二酸化炭素による $Gd_2O_3$ 粉体からの Gd の抽出時間に対する回収率の実験結果を図 7.8 に示す.

- 初期投入酸化物量　$Gd_2O_3$ 粉体: 0.3625 g
- 反応容器内圧力　12 MPa
- 温度　40℃
- 溶解抽出流体　2.4 mol･$\ell^{-1}$ TBP-硝酸錯体 30 $cm^3$
  二酸化炭素総流量 70 $cm^3$　（12 MPa，10℃換算）

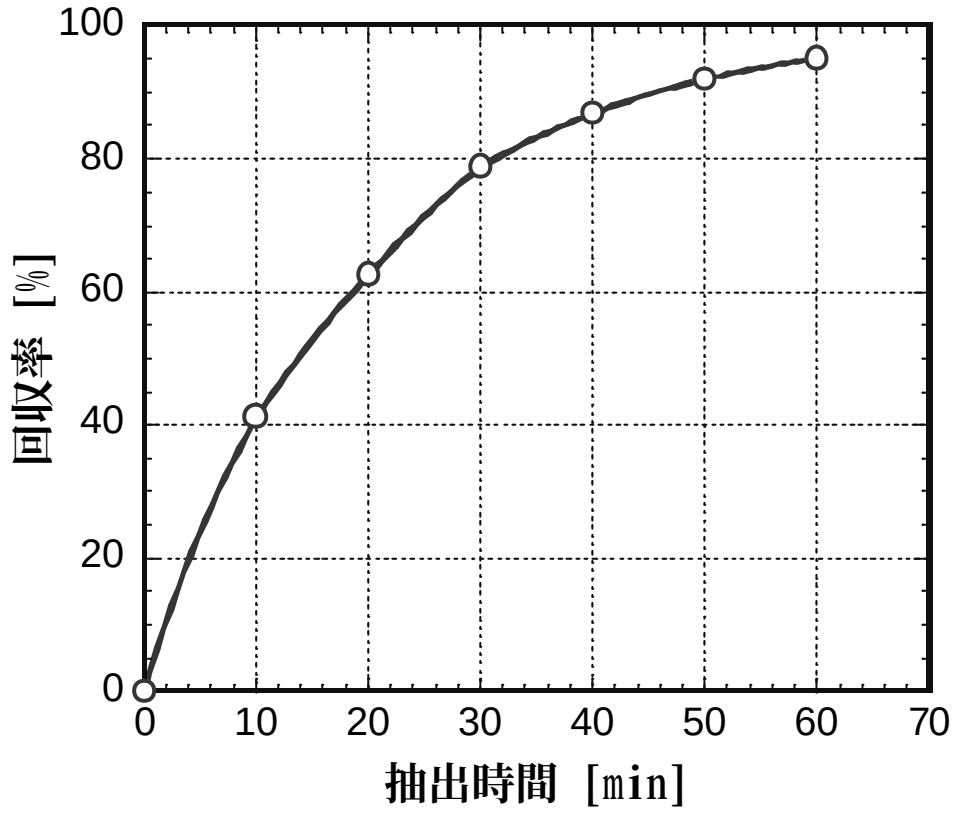



図 7.8　超臨界流体による $Gd_2O_3$ 粉体からの Gd の溶解抽出（条件 2）

### 7.2.5　超臨界流体による抽出実験結果のまとめ

TBP 硝酸錯体を含む超臨界二酸化炭素による $Gd_2O_3$ ペレットと $Gd_2O_3$ 粉体からの Gd の抽出時間に対する回収率について，7.2.1 項から 7.2.4 項までの実験結果をまとめると図 7.9 のようになる．

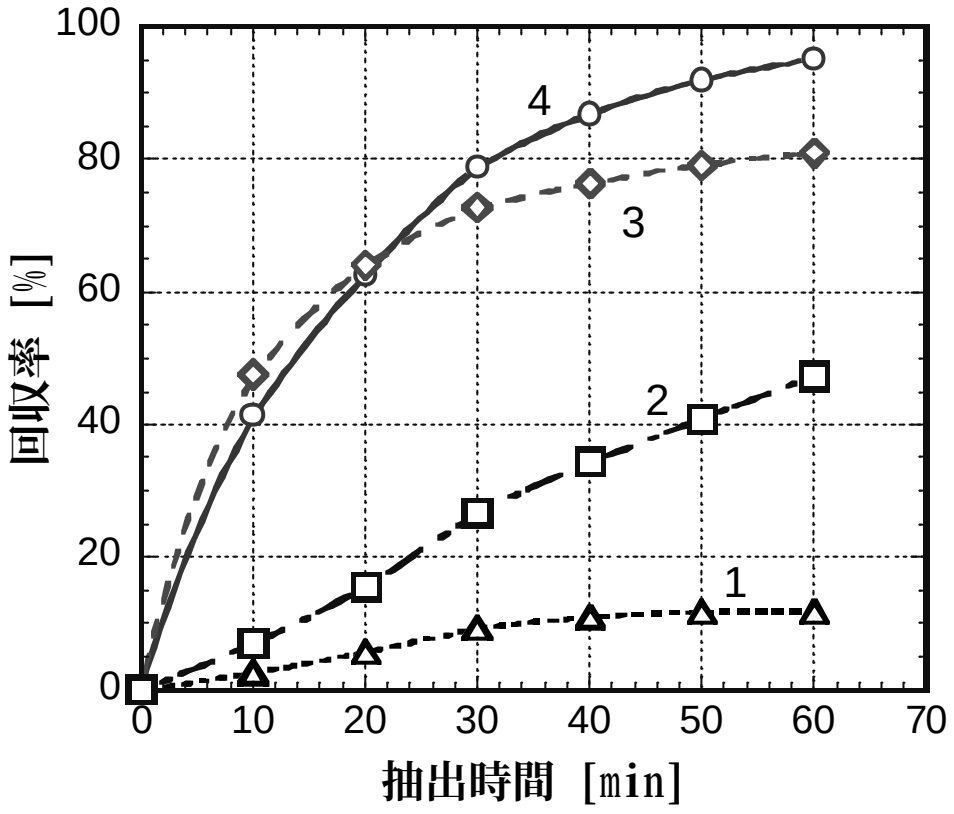



図 7.9　超臨界流体による $Gd_2O_3$ ペレットおよび粉体からの Gd の溶解抽出

1; ペレット（条件 1），2; ペレット（条件 2），
3; 粉体（条件 1），4; 粉体（条件 2）

以上のように超臨界流体による溶解抽出実験から

- ペレットからの抽出では超臨界流体中の錯体濃度が直接，回収率に影響する．60 分間の抽出では錯体濃度が高い条件 2 の方が回収率が大きい．
- 粉体からの抽出では実験開始 20 分後までは超臨界流体中の錯体濃度は回収率に影響がない．条件１では錯体溶解容器中の錯体がすべて消費されてしまうために回収率が 60 分間で 80%となった．
- ペレットからの抽出と粉体からの抽出とを比較すると，粉体からの方が Gd は抽出されやすい．

ということがわかった．

## 7.3　実験手法（常圧での抽出）

7.2 節の超臨界流体によるバルク試料に対する溶解抽出と比較するために図 7.10 に示す装置を用い，常圧での実験を行った．試料，溶解抽出流体，測定方法は 7.2 節と同様である．ただし，常圧での実験では二酸化炭素を使用できないので，*n*-ドデカンにより TBP 硝酸錯体を希釈し，超臨界流体による溶解抽出実験における二酸化炭素と TBP 硝酸錯体の割合と常圧での *n*-ドデカンと TBP 硝酸錯体の割合がモル比で等しくなるようにした．また，溶解抽出流体の反応容器への流入速度（流量率）も超臨界圧での実験と各条件において等しくした．

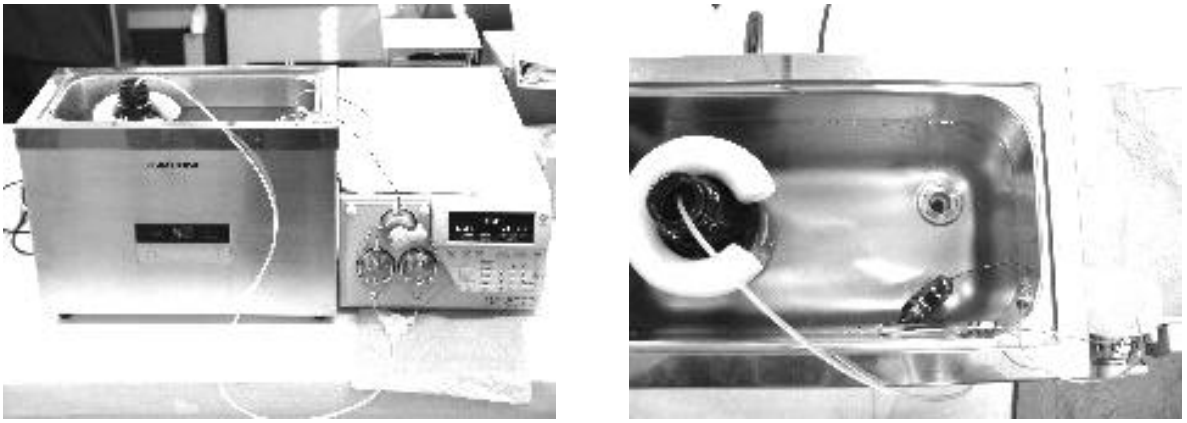


図 7.10　常圧抽出実験装置(写真)

## 7.4 実験結果（常圧での抽出）

### 7.4.1　常圧での $Gd_2O_3$ ペレットからの Gd の溶解抽出（条件 1 相当）

下記の実験条件における常圧での $Gd_2O_3$ ペレットからの Gd の抽出時間に対する回収率の実験結果を図 7.11 に示す.

- 初期投入酸化物量　$Gd_2O_3$ ペレット: 0.4651 g
- 反応容器内圧力　常圧
- 温度　40℃
- 溶解抽出流体　*n*-ドデカンと 2.4 mol•$\ell^{-1}$ TBP-硝酸錯体の混合物
  4.86 $cm^3$/min　（体積比 ドデカン:錯体 = 40.7:1）

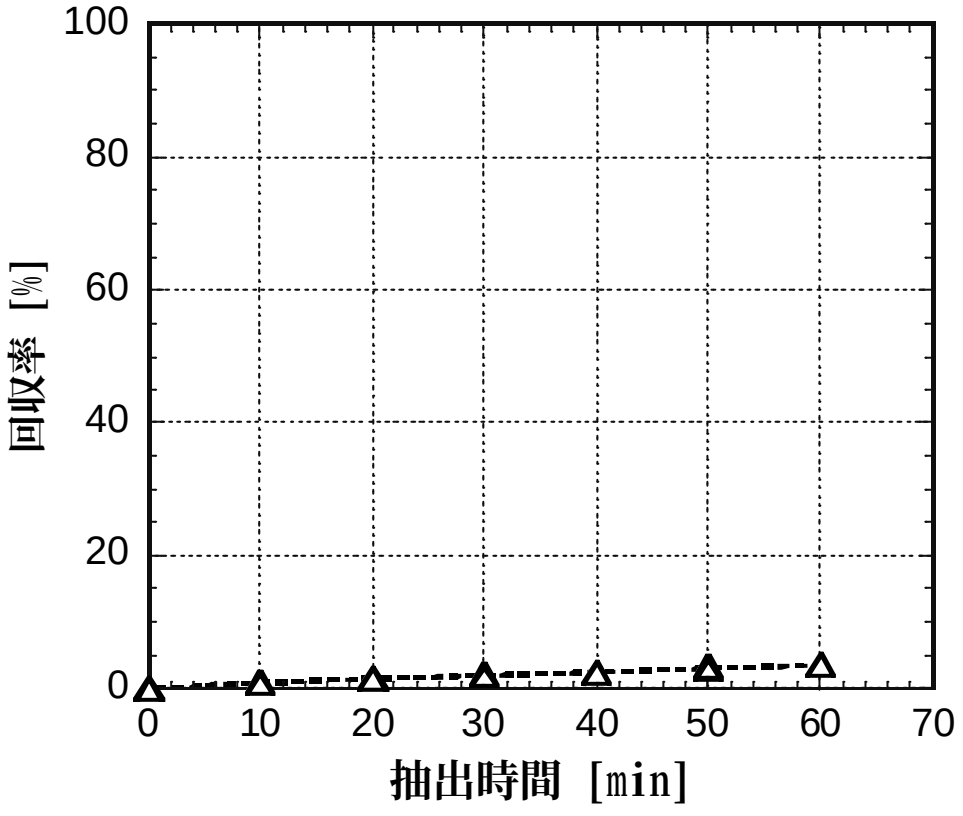



図 7.11　常圧での $Gd_2O_3$ ペレットからの Gd の溶解抽出（条件 1 相当）

### 7.4.2　常圧での $Gd_2O_3$ ペレットからの Gd の溶解抽出（条件 2 相当）

下記の実験条件における常圧での $Gd_2O_3$ ペレットからの Gd の抽出時間に対する回収率の実験結果を図 7.12 に示す.

- 初期投入酸化物量　$Gd_2O_3$ ペレット: 0.6188 g
- 反応容器内圧力　常圧
- 温度　40℃
- 溶解抽出流体　*n*-ドデカンと 2.4 mol•$\ell^{-1}$ TBP-硝酸錯体の混合物
  3.63 $cm^3$/min　（体積比 ドデカン:錯体 = 7.33:1）

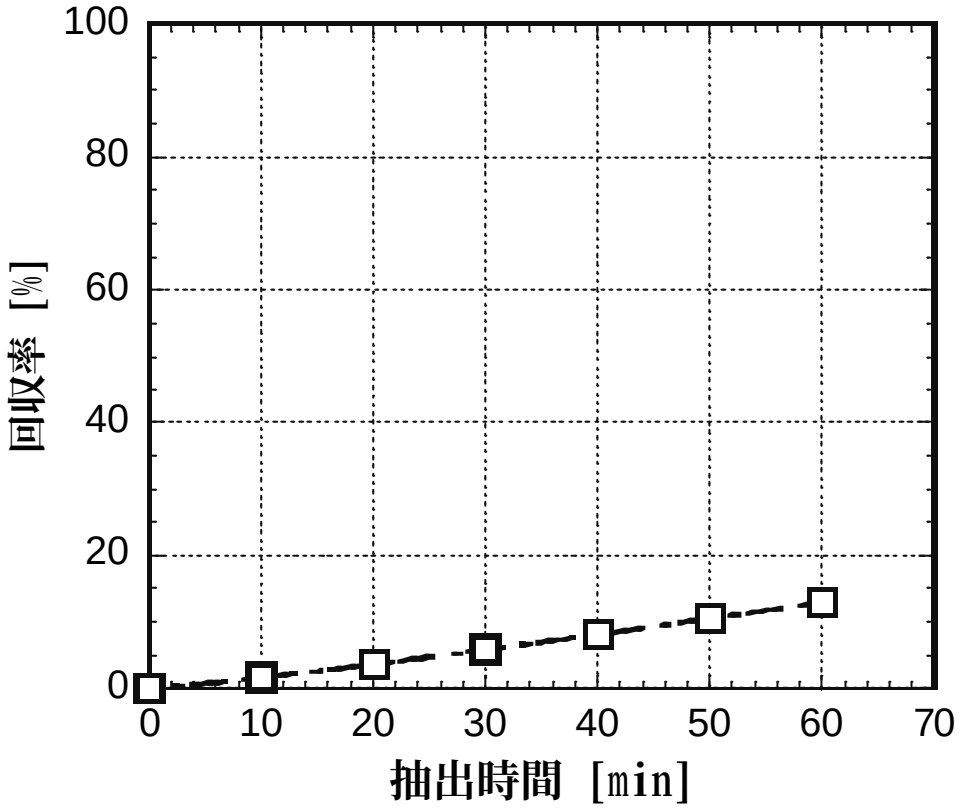



図 7.12　常圧での $Gd_2O_3$ ペレットからの Gd の溶解抽出（条件 2 相当）

### 7.4.3　常圧での $Gd_2O_3$ 粉体からの Gd の溶解抽出（条件 1 相当）

下記の実験条件における常圧での $Gd_2O_3$ 粉体からの Gd の抽出時間に対する回収率の実験結果を図 7.13 に示す.

- 初期投入酸化物量　$Gd_2O_3$ 粉体: 0.3625 g
- 反応容器内圧力　　常圧
- 温度　　40℃
- 溶解抽出流体　　*n*-ドデカンと 2.4 mol•$\ell^{-1}$ TBP-硝酸錯体の混合物
  4.86 $cm^3$/min　（体積比　ドデカン:錯体 = 40.7:1）

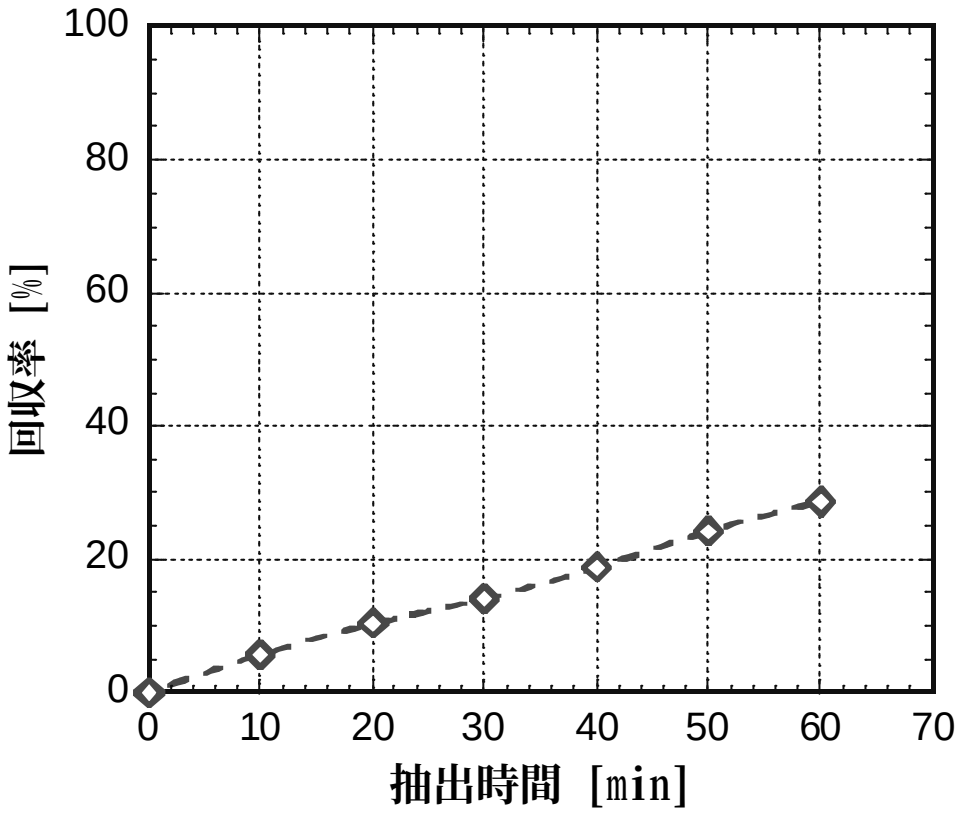



図 7.13　常圧での $Gd_2O_3$ 粉体からの Gd の溶解抽出（条件 1 相当）

### 7.4.4　常圧での $Gd_2O_3$ 粉体からの Gd の溶解抽出（条件 2 相当）

下記の実験条件における常圧での $Gd_2O_3$ 粉体からの Gd の抽出時間に対する回収率の実験結果を図 7.14 に示す.

- 初期投入酸化物量　$Gd_2O_3$ 粉体: 0.3625 g
- 反応容器内圧力　常圧
- 温度　40℃
- 溶解抽出流体　*n*-ドデカンと 2.4 mol•$\ell^{-1}$ TBP-硝酸錯体の混合物
  2.81 $cm^3$/min　（体積比 ドデカン:錯体 = 7.33:1）

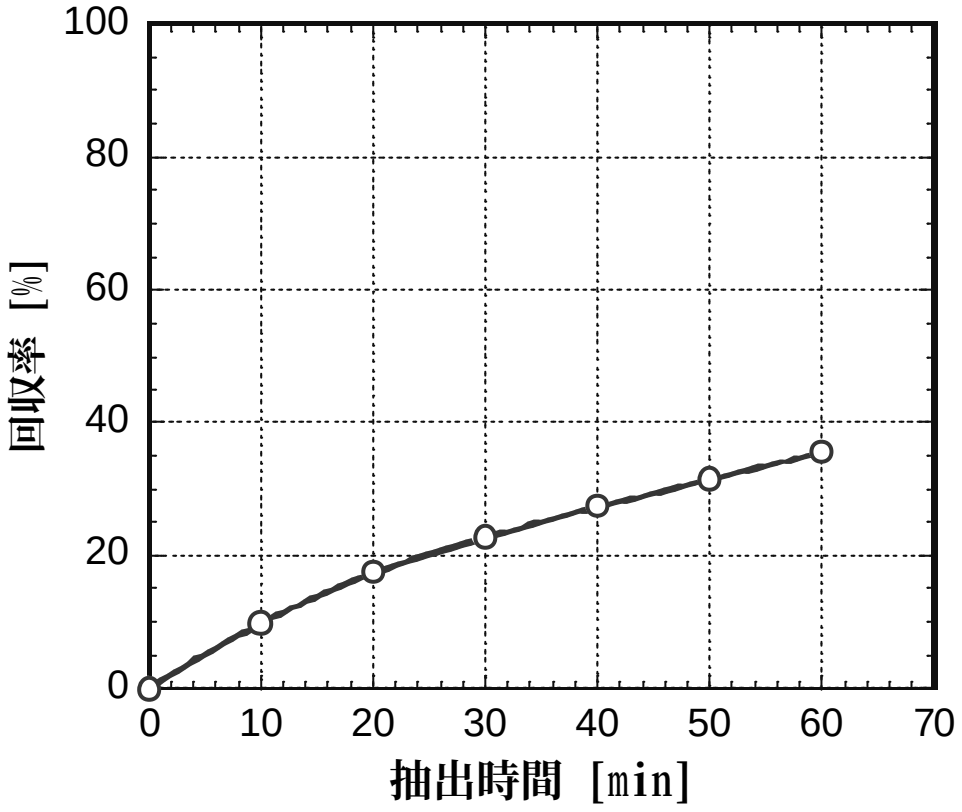



図 7.14　常圧での $Gd_2O_3$ 粉体からの Gd の溶解抽出（条件 2 相当）

### 7.4.5　常圧での抽出実験結果のまとめ

常圧での *n*-ドデカンと TBP 硝酸錯体の混合物による $Gd_2O_3$ ペレットと $Gd_2O_3$ 粉体からの Gd の抽出時間に対する回収率について，7.4.1 項から 7.4.4 項までの実験結果をまとめると図 7.15 のようになる．

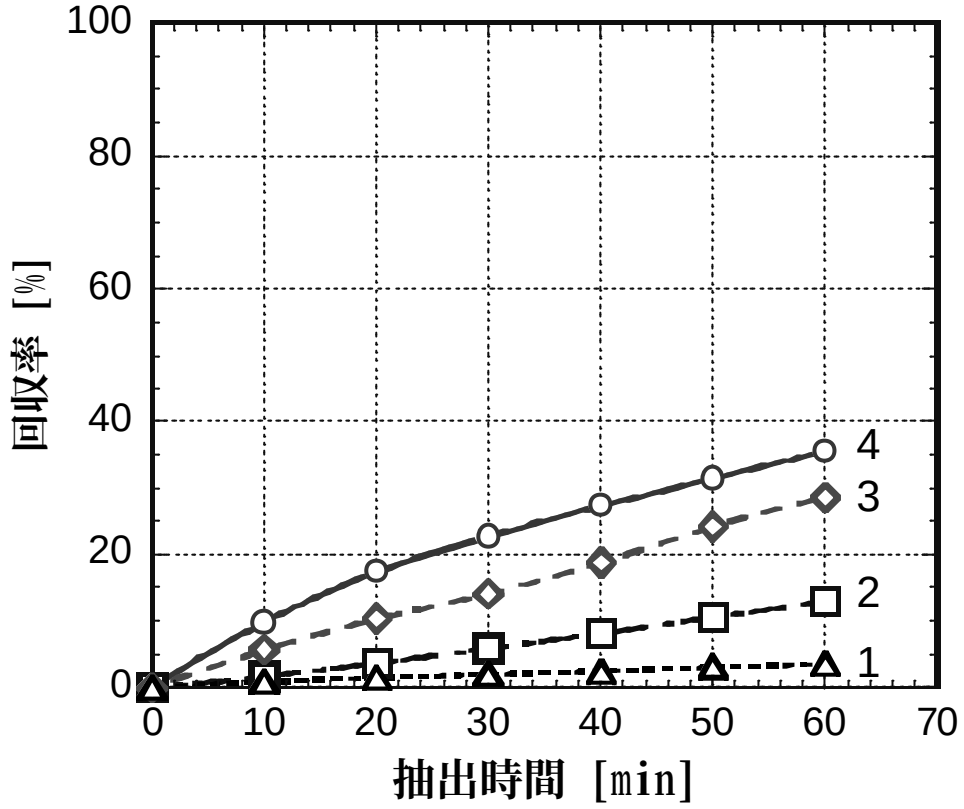



図 7.15　常圧での $Gd_2O_3$ ペレットおよび粉体からの Gd の溶解抽出

1; ペレット（条件 1），2; ペレット（条件 2），
3; 粉体（条件 1），4; 粉体（条件 2）

以上のように常圧での溶解抽出実験から

- ペレットからの抽出では溶解抽出流体中の錯体濃度が直接，回収率に影響する．TBP 硝酸錯体の濃度が高い方が回収率が大きい．
- 粉体からの抽出においても溶解抽出流体中の錯体濃度が直接，回収率に影響する．TBP 硝酸錯体の濃度が高い方が回収率が大きい．
- ペレットからの抽出と粉体からの抽出とを比較すると，粉体からの方が Gd は抽出されやすい．

ということがわかった．

## 7.5　超臨界流体による抽出と常圧での抽出の比較

まず，回収率の錯体流量での評価を行うために，超臨界流体による抽出と常圧での抽出の結果を反応容器に流した錯体の流量で評価した．図 7.9, 図 7.15 の横軸を錯体流出量としたグラフをぞれぞれ図 7.16，図 7.17 に示す．

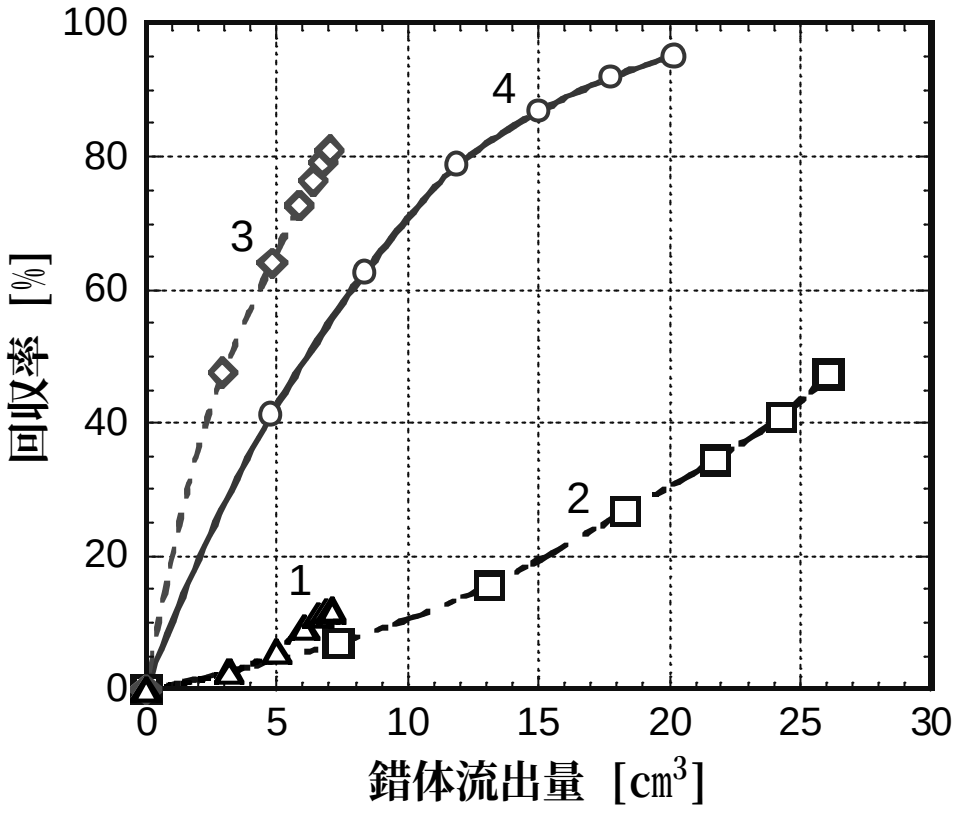



図 7.16　超臨界流体による $Gd_2O_3$ ペレットおよび粉体からの Gd の溶解抽出

1; ペレット（条件 1），2; ペレット（条件 2），
3; 粉体（条件 1），4; 粉体（条件 2）

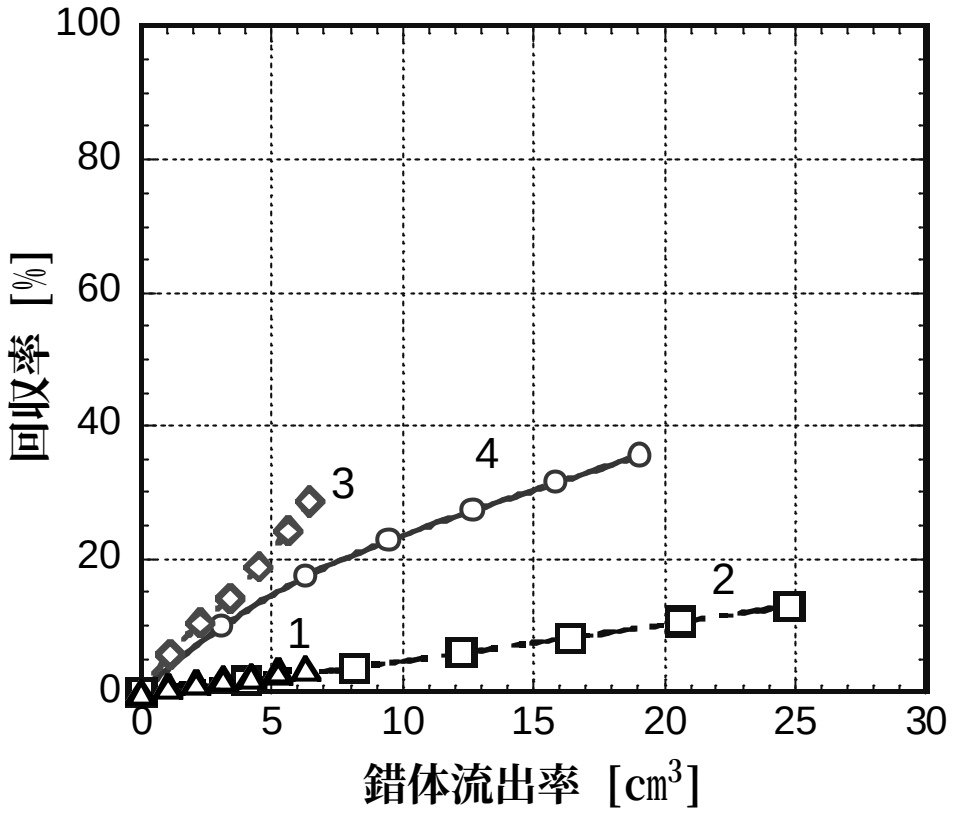



**図 7.17　常圧での $Gd_2O_3$ ペレットおよび粉体からの Gd の溶解抽出**

1; **ペレット（条件** 1**）**，2; **ペレット（条件** 2**）**,
3; **粉体（条件** 1**）**，4; **粉体（条件** 2**）**

**図** 7.16**,** **図** 7.17 **からわかるように，超臨界流体による抽出でも常圧での抽出でも，**TBP **モル分率の小さい条件** 1 **の方が，少ない錯体量で** Gd **を抽出できており，効率がよいと言える．例えば，超臨界流体による溶解抽出（図** 7.16**）において，**TBP **モル分率の大きい条件２の実験を示すプロット４は** Gd **を** 80%**回収するのに錯体を** 12 $cm^3$ **必要としているのに対し,** TBP **モル分率が小さい条件１の実験を示すプロット３は** Gd **を同じ** 80%**回収するために必要な錯体量は** 7 $cm^3$ **となっている．**

**次に超臨界流体による抽出と常圧での抽出を比較するために図** 7.16 **と図** 7.17 **を一つのグラフにまとめて図** 7.18 **とした．**

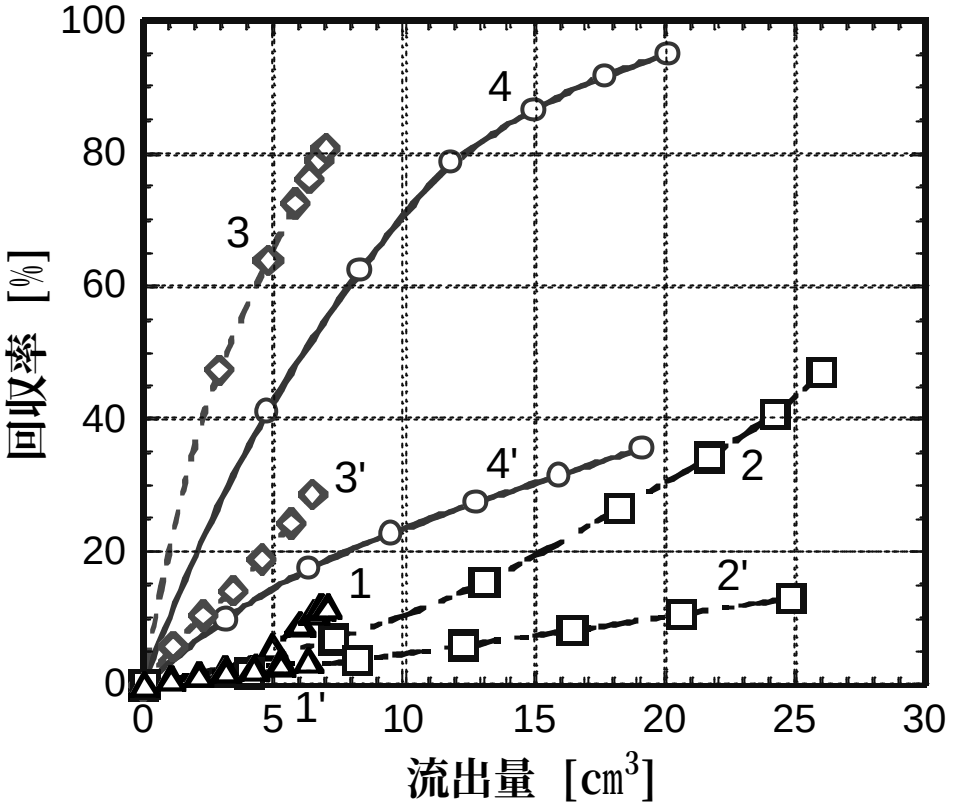



**図 7.18　超臨界状態（1 - 4）と常圧（1' - 4'）での Gd の溶解抽出**

1; **ペレット（条件** 1**）**，2; **ペレット（条件** 2**）**,
3; **粉体（条件** 1**）**，4; **粉体（条件** 2**）**

**図** 7.18 **のプロット** 1 **と** 1'**およびプロット** 2 **と** 2'**から, 溶解抽出流体中の** TBP **モル分率が等しい場合にはペレットからの抽出では常圧での実験に比べて, 超臨界流体による抽出の方が効率よく** Gd **を回収できる.**

**同様にプロット** 3 **と** 3'**およびプロット** 4 **と** 4'**より, 粉体からの** Gd **の抽出においても，溶解抽出流体中の** TBP **モル分率が等しい場合，常圧での抽出に比べて，超臨界流体による抽出は効率よく** Gd **を回収できることがわかった.**

**以上，まとめると,**

- **超臨界流体により** $Gd_2O_3$ **ペレットから** Gd **が抽出できた.**
- **ペレットからの抽出と粉体からの抽出を比較すると, 粉体からの方が** Gd **は抽出されやすい.**
- **ペレットからの抽出では超臨界流体中の錯体濃度（**TBP **モル分率）が直接，回収率に影響する．錯体濃度の高いほうが回収率が高い.**
- **流入させた錯体の量で回収率を評価すると，** TBP **モル分率が低い場合の方が少ない錯体量で** Gd **を回収できており，効率がよい.**

**ということが明らかになった.**

# 8 TBP および TBP 硝酸錯体の超臨界二酸化炭素への溶解度の分子シミュレーション

## 8.1 溶解度計算式の導出

超臨界二酸化炭素へのエントレーナの溶解度を計算するために，超臨界二酸化炭素からなる超臨界相と，エントレーナからなる液相（固相）の 2 成分系の熱力学的平衡を考え，そこから超臨界流体中のエントレーナの溶解度計算式を導出した．本章では 8.1.1 項で熱力学的平衡と化学ポテンシャルについて述べている．そして，8.1.2 項では超臨界相の化学ポテンシャルについて，8.1.3 項で液相（固相）の化学ポテンシャルの導出を行ない，8.1.4 項で溶解度計算式を導出している．

### 8.1.1 熱力学的平衡と化学ポテンシャル

#### （1） 熱力学的平衡

温度，圧力一定の下において 2 つの相が熱力学的平衡状態を生じているとき，両相中の各成分の化学ポテンシャルは等しい[10]．
本章では，超臨界流体の溶媒（成分 1 とする）と液体（または固体）の溶質（成分 2 とする）が接触した系を考える．溶質の一部が溶媒に溶け込んで超臨界相と液相が熱力学的平衡を生じているとき，この熱力学的平衡は，溶質の化学ポテンシャル $\mu_2$ を用いて次のように表される．

$$\mu_2^{scf} = \mu_2^{l}(\text{または} = \mu_2^{s}) \tag{8.1}$$

ここで，化学ポテンシャルの上付きの添え字は，それぞれ超臨界相（$scf$），液相（$l$），固相（$s$）を示す．

#### （2） 分子当りの化学ポテンシャル

化学ポテンシャル $\mu$ は，統計力学では次のように定義される[15]．

$$\mu = \left( -\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} \tag{8.2}$$

ここで，$G$ はギブス自由エネルギーであり，$N$ は系の粒子数を示す．この式は，化学ポテンシャルが可逆断熱的に系の粒子数を 1 個だけ増やすのに必要なギブス自由エネルギーであることを示している．
理想気体においては，粒子数 $N$，体積 $V$，温度 $T$ の系での分子 1 個当りの化学ポテンシャル $\mu^{id}$ は次のようになる[13]．

$$\mu^{id} = kT\ln\left( \frac{N}{V}\Lambda^3 \right) + \Phi_r(T) \tag{8.3}$$

$k$ はボルツマン定数である．ここで，$\Lambda$ は熱的ド・ブロイ波長と呼ばれる定数で，分子の質量 $m$，プランク定数 $h$ を用いて次のように書ける．

$$\Lambda = \left( \frac{h^2}{2p\,mkT} \right)^{1/2} \tag{8.4}$$

$\Phi_r(T)$は１分子当りの回転運動の自由エネルギーで温度のみの関数である．
また，理想気体の化学ポテンシャル$m^{id}$を圧力を用いて書くと次のようになる．

$$\mu^{id} = kT\ln\left(\frac{P}{kT}\Lambda^3\right)+\Phi_r(T) \qquad (8.5)$$

ここで，理想気体の状態方程式 $PV=NkT$ を用いた．
実在気体においては，分子間相互作用が働くため，化学ポテンシャルμは理想気体の化学ポテンシャル$\mu^{id}$とは異なる値をとる．そのため，化学ポテンシャルの理想気体からのずれを示す残余化学ポテンシャル$\mu^{res}$を用いて表す．残余化学ポテンシャル$\mu^{res}$は，過剰化学ポテンシャルとも呼ばれる．この$\mu^{res}$を用いて，実在気体の化学ポテンシャルμは次のように書ける(14)．

$$m = m^{id} + m^{res} \qquad (8.6)$$

この残余化学ポテンシャル$m^{res}$の評価法としては，第 6 章に挙げた Widom のテスト粒子挿入法や Kirkwood のカップリングパラメタ法がある．
（8.6）式で表される化学ポテンシャルを超臨界相と液相（固相）のそれぞれについて求め，熱力学的平衡を示す（8.1）式から評価を行なった．

### 8.1.2　超臨界相の化学ポテンシャル

超臨界流体は密度の高い気体と考えることができるので，圧力 $P$，温度 $T$ の超臨界相での溶質の化学ポテンシャルは，（8.5）式より次のように書くことができる．

$$m_2^{scf}(P,T) = kT\ln\left(\frac{y_2P}{kT}\Lambda^3\right)+\Phi_{r2}(T)+m_2^{res} \qquad (8.7)$$

ここで，$y_2$ は超臨界相中の溶質のモル分率であり，$y_2P$ は超臨界相中の溶質の分圧を示す．この式は，理想気体の状態方程式 $PV=NkT$ を用いて次のように書きかえることができる．

$$m_2^{scf}(P,T) = kT\ln\left(r^{scf}\Lambda^3\right)+kT\ln y_2+\Phi_{r2}(T)+m_2^{res} \qquad (8.8)$$

ここで，超臨界流体の数密度 $r^{scf}$ を超臨界相の体積 $V$ とそこに含まれる粒子数 $N$ を用いて，次のようにおいた．

$$r^{scf} = \frac{N}{V} \qquad (8.9)$$

### 8.1.3　液相（固相）の化学ポテンシャル

液相や固相中の溶質の化学ポテンシャルは，溶質の飽和蒸気圧（固体の場合は昇華圧）$P_2^{sat}$ を用いると次のように書くことができる．

$$m_2(P,T) = m_2(P_2^{sat},T)+\frac{RT}{N_A}\ln\frac{f}{P_2^{sat}} \qquad (8.10)$$

ここで，$R$ は気体定数であり，$N_A$はアボガドロ数である．$m_2(P_2^{sat},T)$は圧力$P_2^{sat}$における液相（固相）の溶質の化学ポテンシャルを示す．右辺第 2 項は，化学ポテンシャルの圧力についての項であり，$f$ は $P$ の液相（固相）のフガシティを表す．このと

き，$P_2^{sat}$ は十分に小さいので，系の圧力が $P_2^{sat}$ のときは，系が理想状態にあると仮定し，フガシティと圧力を等しいとした．

$m_2(P_2^{sat},T)$ について考える．溶質の液相（固相）は，圧力 $P_2^{sat}$ において溶質の蒸気と平衡状態になっているので，次の式が成り立つ．ここでも，圧力が $P_2^{sat}$ の系は理想状態にあると仮定した．

$$\begin{aligned} m_2(P_2^{sat},T) &= m_2^{id}(P_2^{sat},T) \\ &= kT\ln\left(\frac{P_2^{sat}}{kT}\Lambda^3\right)+\Phi_{r2}(T) \end{aligned} \tag{8.11}$$

液相（固相）のフガシティ $f$ は，溶質のフガシティ係数 $\Phi_2$ と液相（固相）中の溶質のモル分率 $x_2$ を用いて，次のような式で表される．

$$f = \Phi_2 x_2 P \tag{8.12}$$

これを用いて，（8.10）式の右辺第 2 項は次のように書ける．

$$\begin{aligned} \frac{RT}{N_A}\ln\frac{f}{P_2^{sat}} &= \frac{RT}{N_A}\ln\frac{\Phi_2 x_2 P}{P_2^{sat}} \\ &= \frac{RT}{N_A}\ln x_2 + \frac{RT}{N_A}\ln\frac{\Phi_2 P}{P_2^{sat}} \end{aligned} \tag{8.13}$$

ここで，$\Phi_2 P$ は，溶質の純物質のフガシティを示す．この溶媒の純物質の圧力 $P$ におけるフガシティ $f^{pure}$ をとおく．（8.13）式の右辺第 2 項は，以下の議論に従って，溶質のフガシティ係数 $\Phi_2$ を消去できる(12)．

溶質の純物質 1 mol 当りの化学ポテンシャル $m_2$ は，一般に標準状態の化学ポテンシャル $m_2^0$ を用いて次のように書ける．

$$m_2 = m_2^0 + RT\ln f^{pure} \tag{8.14}$$

この式より，化学ポテンシャルの微少変化 $\mathrm{d}m$ は，次のようになる．

$$\mathrm{d}m_2 = RT\mathrm{d}\ln f^{pure} \tag{8.15}$$

また，ギブスエネルギーの定義より溶質の純物質 1 mol 当りの化学ポテンシャル $m_2$ について，次の式が得られる．

$$\left(\frac{\partial m_2}{\partial P}\right)_T = v_2 \tag{8.16}$$

ここで，$v_2$ は，純物質のモル体積である．

（8.15）式と（8.16）式より，次の式が得られる．

$$\left(\frac{\partial \ln f^{pure}}{\partial P}\right)_T = \frac{v_2}{RT} \tag{8.17}$$

この式を圧力 $P_2^{sat}$ から $P$ の範囲で積分をすると，圧力が $P_2^{sat}$ の系は理想状態にあると仮定しているので，圧力 $P_2^{sat}$ でのフガシティは $P_2^{sat}$ に等しく，次のような式が得られる．

$$\ln\frac{f^{pure}}{\partial P} = \int_{P_2^{sat}}^{P}\frac{v_2}{RT}\mathrm{d}P \tag{8.18}$$

液相や固相など凝縮相では，モル体積 $u_2$ は一定と仮定することができる(12)ので，右辺の積分は実行できて最終的に次のようになる．

$$\ln \frac{f^{pure}}{P_2^{sat}} = \frac{v_2}{RT}(P - P_2^{sat}) \tag{8.19}$$

これを（8.13）式に代入すると，次のようになる．

$$\frac{RT}{N_A}\ln \frac{f}{P_2^{sat}} = \frac{RT}{N_A}\ln x_2 + \frac{v_2(P - P_2^{sat})}{N_A} \tag{8.20}$$

（8.10）式，（8.11）式，（8.20）式から，液相や固相中の溶質の化学ポテンシャルは，次のようになる．

$$m_2(P,T) = kT\ln\left(\frac{P_2^{sat}}{kT}\Lambda^3\right) + \Phi_{r2}(T) + kT\ln x_2 + \frac{v_2(P - P_2^{sat})}{N_A} \tag{8.21}$$

ここで，$R = N_A k$ を用いた．

### 8.1.4　溶解度計算式の導出

溶質の超臨界相の化学ポテンシャル示す（8.8）式と，液相または固相である溶質の化学ポテンシャルを示す（8.21）式を（8.1）式に代入すると次のようになる．

$$kT\ln\left(r^{scf}\Lambda^3\right) + kT\ln y_2 + \Phi_{r2}(T) + m_2^{res}$$
$$= kT\ln\left(\frac{P_2^{sat}}{kT}\Lambda^3\right) + \Phi_{r2}(T) + kT\ln x_2 + \frac{v_2(P - P_2^{sat})}{N_A} \tag{8.23}$$

$\Lambda$ と $\Phi_{r2}(T)$ を消去して整理すると，次のようになる．

$$kT\ln r^{scf} + kT\ln y_2 - kT\ln\left(\frac{P_2^{sat}}{kT}\right) - kT\ln x_2 = -m_2^{res} + \frac{v_2(P - P_2^{sat})}{N_A} \tag{8.24}$$

（8.24）式を超臨界相中の溶質のモル分率 $y_2$ について整理すると，次のようになる．

$$y_2 = \frac{x_2 P_2^{sat}}{H}\exp\left(\frac{v_2(P - P_2^{sat})}{RT}\right) \tag{8.25}$$
$$H = r^{scf}kT\exp\left(\frac{m_2^{res}}{kT}\right)$$

本研究では，超臨界流体の数密度 $r^{scf}$ は，溶媒である超臨界二酸化炭素の数密度 $r_{CO_2}^{scf}$ に等しいとした．また，溶質には溶媒である二酸化炭素は溶け込まないとして，$x_2 = 1$ とした．これらを用いて，最終的に超臨界二酸化炭素へのエントレーナの溶解度 $y_2$ は，次のように示される．

$$y_2 = \frac{P_2^{sat}}{H}\exp\left(\frac{v_2(P - P_2^{sat})}{RT}\right) \tag{8.26}$$
$$H = r_{CO_2}^{scf}kT\exp\left(\frac{m_2^{res}}{kT}\right)$$

（8.26）式に中の溶質の物性値のうち，溶質の凝縮相のモル体積 $v_2$ と飽和蒸気圧（固体の場合は，昇華圧）$P_2^{sat}$ の値は，それぞれの物質の文献値を用いた．また，超臨界

二酸化炭素の数密度 $r_{CO_2}$ は，Peng-Robinson 状態方程式を用いて求めた．そして，超臨界相の溶質の残余化学ポテンシャル $m_2^{res}$ の値は，次節に述べるモンテカルロシミュレーションによって評価した．

## 8.2 モンテカルロシミュレーション

8.1 節で導出した超臨界二酸化炭素へのエントレーナの溶解度を計算する（8.26）式中の溶質の残余化学ポテンシャル $m_2^{res}$ を計算するために，モンテカルロシミュレーションを行った．本章では，8.2.1 項でモンテカルロシミュレーションの原理について述べる．8.2.2 項では，モンテカルロシミュレーションで用いたシミュレーション手法について述べる．残余化学ポテンシャルの計算に用いた方法については，次節で述べる．

### 8.2.1 モンテカルロシミュレーションの原理

分子シミュレーションの 1 つの手法として，モンテカルロシミュレーションがある．モンテカルロシミュレーションは，分子の配置をある確率法則の下に乱数を用いて作成していく確率論的な方法であり，熱力学的平衡状態にある系に対する統計力学的シミュレーション法である．本研究では，粒子数 N，圧力 P，温度 T が規定された NPT アンサンブル(圧力集団)を用いたモンテカルロシミュレーションを行なった．本研究で NPT アンサンブルを用いたのは，超臨界流体が高い圧縮性を持っているからである．超臨界流体は臨界圧力付近で急激にモル体積が減少し，そして，局所密度の揺らぎも大きい．そのため，小さい系でのシミュレーションでは，体積を一定にした統計集団を用いると密度のゆらぎが不自然な形で抑えられてしまう[4]．それに対して，NPT アンサンブルは，系の体積 V が変化できるので，大きな密度のゆらぎを再現することができる．また，NPT アンサンブルを用いると，シミュレーションの初期条件として圧力 P を指定できるという利点があるのも，NPT アンサンブルを用いた理由である．

以下では，NPT アンサンブルを用いたモンテカルロシミュレーションの原理について，文献(8)を参考にして述べる．

#### （1） 統計集団

モンテカルロシミュレーションでは，時間変化によってできるあらゆる微視的状態を模写するために，人工的な微視的な状態の集まりを考える．これを統計集団という．この統計集団の任意の要素 $r$ の出現確率 $r(r)$ が分かれば，ある物理量 $A(r)$ の統計的な平均値 $\langle A \rangle$ を次の式から計算することができる．

$$\langle A \rangle = \int A(r)\, r(r) \mathrm{d}r \qquad (8.27)$$

このとき，$\langle A \rangle$ を集団平均という．この集団平均 $\langle A \rangle$ は，実験室で測定される時間平均 $\overline{A}$ とエルゴートの定理より次のように関係づけられる．

$$\langle A\rangle = \overline{A} \tag{8.28}$$

統計集団にはNPTアンサンブルの他に，粒子数N，体積V，温度Tが規定されたNVTアンサンブル(正準集団)，粒子数N，体積V，エネルギーEが規定されたNVEアンサンブル（小正準集団）などがある．

### （2） NPTアンサンブル

NPTアンサンブルにおいては微視的状態の出現確率は次のように表される．系の体積が$\mathbb{V}$のときある微視的状態$r$が取るエネルギーを$E_V(r)$とすると，この微視的状態が出現する確率$r\left(E_V(r)\right)$は次の分布に従う．

$$r\left(E_V(r)\right) = \frac{1}{Y}\exp\left(-\frac{E_V(r)+PV}{kT}\right) \tag{8.29}$$

$$Y = \sum_V \sum_r \exp\left(-\frac{E_V(r)+PV}{kT}\right)$$

ここで，$P$，$T$はそれぞれ系の圧力，温度であり，$k$はボルツマン定数である．

$N$個の粒子からなる系について考え，粒子全体の粒子位置を$\underline{r}$で表すとすると，(8.29)式は次のように書ける．

$$r(r,V) = \frac{1}{Y_U}\exp\left(-\frac{U(\underline{r},V)+PV}{kT}\right) \tag{8.30}$$

$$Y_U = \iint \exp\left(-\frac{U(\underline{r},V)+PV}{kT}\right)\mathrm{d}\underline{r}\mathrm{d}V$$

ここで，$U(\underline{r},V)$は，系のポテンシャルエネルギーである．しかし，$Y_U$は一般的に解析的に解くことはできないので，$r(\underline{r},V)$を解析的に求めることはできない．

粒子の位置と運動量，そして系の体積の関数で表される任意の物理量$A(\underline{r},V)$の集団平均$\langle A\rangle$は(8.27)式を用いて次のように書ける．

$$\begin{aligned}\langle A\rangle &= \iint A(\underline{r},V)\exp\left(-\frac{U(\underline{r},V)+PV}{kT}\right)\mathrm{d}\underline{r}\mathrm{d}V \\ &= \frac{1}{Y_U}\iint A(\underline{r},V)\exp\left(-\frac{U(\underline{r},V)+PV}{kT}\right)\mathrm{d}\underline{r}\mathrm{d}V\end{aligned} \tag{8.31}$$

$\langle A\rangle$は$Y_U$が解析的に評価することができないために，解析的には求めることができない．そのため，モンテカルロシミュレーションでは乱数を用いて$\underline{r},V$をサンプリングし，$\langle A\rangle$を評価する．

### （3） 加重サンプリング

(8.31)式で示される集団平均$\langle A\rangle$を評価するために，モンテカルロシミュレーションでは乱数を用いて$\underline{r}$をサンプリングするが，その際加重サンプリングの方法を用いる．

一様サンプリングの場合，$\underline{r},V$ を全ての積分領域について一様に分布した乱数を用いてサンプリングを行なう．$i$ 番目にサンプリングされた粒子の配置を $\underline{r}^i$，その時の系の体積 $V^i$ をとすれば，$\langle A\rangle$ は次のように書くことができる．

$$\langle A\rangle \simeq \frac{\sum_{i=1}^{M} A(\underline{r}^i,V^i)\exp\left(-\frac{U(\underline{r}^i,V^i)+PV^i}{kT}\right)}{\sum_{i=1}^{M}\exp\left(-\frac{U(\underline{r}^i,V^i)+PV^i}{kT}\right)} \tag{8.32}$$

ここで，$M$ はサンプリング数である．しかし，この式は収束が極めて緩慢といわれているので，実際にこの方法を用いることはできない．

そのため，加重サンプリングの方法を用いる．加重サンプリングでは，積分値により大きく寄与する粒子配置を重み関数 $w(\underline{r},V)$ を用いてより頻繁にサンプリングする．この重み関数 $w(\underline{r},V)$ を用いると，（8.31）式は次のように書くことができる．

$$\langle A\rangle = \frac{1}{Y_U}\iint \frac{A(\underline{r},V)}{w(\underline{r},V)}\exp\left(-\frac{U(\underline{r},V)+PV}{kT}\right)w(\underline{r},V)\mathrm{d}\underline{r}\mathrm{d}V \tag{8.33}$$

そして，この重み関数 $w(\underline{r},V)$ を次のようにすることで，積分値に大きく寄与する重要な配置が集中的にサンプリングされる．

$$w(\underline{r},V) = \frac{1}{Y_U}\exp\left(-\frac{U(\underline{r},V)+PV}{kT}\right) \tag{8.34}$$

この重み関数 $w(\underline{r},V)$ を用いてサンプリングをすると，（8.33）式は次のような簡単な式になる．

$$\langle A\rangle \simeq \frac{\sum_{i=1}^{M} A(\underline{r}^i,V^i)}{M} \tag{8.35}$$

しかし，$w(\underline{r},V)$ には $Y_U$ が含まれているので解析的に評価できない．そのため，このままでは加重サンプリングを行なうことができない．この問題は Metropolis の方法を用いることで解決できる．

### （4） Metropolis の方法

Metropolis の方法では，状態 $i$ から状態 $j$ への推移確率 $p_{ij}$ を用いてサンプリングを行なう．この推移確率 $p_{ij}$ を用いて状態を推移させ，最終的に状態 $i$（粒子配置 $\underline{r}^i,V^i$）の出現する確率 $p_i$ が次式のようになれば，（8.34）式の重み関数を用いて加重サンプリングしたことになる

$$p_i = \frac{\exp\left(-\frac{U(\underline{r}^i,V^i)+PV^i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{U(\underline{r}^i,V^i)+PV^i}{kT}\right)} \tag{8.36}$$

これより，（8.35）式を用いて $\langle A\rangle$ を求めることができる．

Metropolis の方法では，推移確率 $p_{ij}$ として次のものを用いる．

$$p_{ij}=\begin{cases} a_{ij}\ (i\neq j \quad \text{and} \quad r_j/r_i\geq 1) \\ a_{ij}\dfrac{r_j}{r_i}\ (i\neq j \quad \text{and} \quad r_j/r_i<1) \end{cases} \tag{8.37}$$

$$p_{ii}=1-\sum_{j(\neq i)} p_{ij}$$

ここで，$a_{ij}$は，次式で示される．

$$a_{ij}=\frac{1}{\text{状態から推移可能な状態の総数}} \tag{8.38}$$

（8.37）式は，次のことを示している．状態$i$から試行的に状態$j$を生成したときに，状態$i$の出現する確率$r_i$に比べて状態$j$の出現する確率$r_j$が大きい（$r_j/r_i\geq 1$）ならば，状態$i$は状態$j$に推移する．そして，$r_i$の方が$r_j$よりも大きい（$r_j/r_i<1$）ならば，$r_j/r_i$の割合で状態$i$は状態$j$に推移し，1－$r_j/r_i$の割合で状態$j$には推移しない．

（8.37）式で表される推移確率は$r_j/r_i$という比を用いているので，（8.37）式で示される$r_i$の解析的に求められない分母を使わずに計算が行なわれるという点が，Metropolis の方法の大きな特徴である．

この Metropolis の方法を用いて加重サンプリングを行なうことができ，そのサンプリングにより熱力学的平衡状態での物理量の集団平均を求めることが可能になる．

### （５） NPT アンサンブルの推移確率

Metropolis の方法を用いて NPT アンサンブルのモンテカルロシミュレーションを実際に行なう場合の推移確率を考える．

NPT アンサンブルにおいては，ある状態の出現する確率$r$ は，（8.29）式のように表され，物理量$A$の集団平均$\langle A\rangle$は，（8.30）式のように表される．ここで，体積変化に粒子位置が影響されない座標系を考えるために，座標変換を行なう．系の体積を一辺 $L$ の立方体として，粒子全体の粒子位置$\underline{r}$ $(=r_1,r_2,\cdots,r_N)$を，次式を用いて$\underline{s}(=s_1,s_2,\cdots,s_N)$に変換する．

$$\underline{s}=\frac{\underline{r}}{L} \tag{8.39}$$

ここで，系の粒子数が $N$ であることから，$\underline{r}$の微分演算子$\mathrm{d}\underline{r}$と$\underline{s}$の微分演算子$\mathrm{d}\underline{s}$は，次のような関係があることがわかる．

$$\mathrm{d}\underline{r}=L^{3N}\mathrm{d}\underline{s}=V^N\mathrm{d}\underline{s} \tag{8.40}$$

この$\underline{s}$を用いると，（8.30）式は次のようになる．

$$\langle A\rangle=\frac{1}{Y_U}\iint A(L\underline{s},V)\exp\left(-\frac{U(L\underline{s},V)+PV}{kT}\right)V^N\mathrm{d}\underline{s}\mathrm{d}V \tag{8.41}$$

従って，粒子数 $N$，圧力 $P$，温度 $T$ の NPT アンサンブルで，粒子位置$\underline{s}$，体積が $V$ となる状態が出現する確率$r(\underline{s},V)$は，（8.29）式と（8.30）式の関係から次のようになる．

$$r(\underline{s},V)=\frac{1}{Y_U}\exp\left(-\frac{U(L\underline{s},V)+PV-NkT\ln V}{kT}\right) \tag{8.42}$$

これより，状態$i$（粒子配置$\underline{s},V_i$）から状態$j$（粒子配置$\underline{s},V_i$）に推移するとすると，次の式が得られる[8].

$$\frac{r_j}{r_i}=\exp\left(-\frac{U_j-U_i+P(V_j-V_i)-NkT\ln\dfrac{V_j}{V_i}}{kT}\right) \tag{8.43}$$

ここで，$U_i$は，状態$i$のポテンシャルエネルギーである.

### 8.2.2　シミュレーション手法

本項では，8.2.1 項で述べたモンテカルロシミュレーションを用いる際のシミュレーション手法について述べる.

#### （1）　粒子間相互作用

シミュレーションで考える粒子の間には，粒子間相互作用が働いている．本来，粒子間相互作用は，周りの粒子配置に依存する多体力であるが，金属や半導体などを除くと 2 体力で近似することができる[9]．本研究では，シミュレーションの粒子間相互作用を Lennard-Jones ポテンシャルを用いて表した. Lennard-Jones ポテンシャルは方向依存性のない球形ポテンシャルであり, 通常単原子分子に適用される. しかし，無極性分子は，分子間力が主に分散力と斥力であるので，このポテンシャルを用いることができる[9]．本研究では，ナフタレンの溶解度計算[3]やオクタコサンの溶解度計算[2]と同様に，Lennard-Jones 12-6 ポテンシャル（以下，L.J.ポテンシャルと表記）を用いた．L.J.ポテンシャルは次のように書ける.

$$\Phi_{ij}(r_{ij})=4e\left[\left(\frac{s}{r_{ij}}\right)^{12}-\left(\frac{s}{r_{ij}}\right)^{6}\right] \tag{8.44}$$

ここで，$\Phi_{ij}(r_{ij})$は，粒子$i$と粒子$j$の間のポテンシャルエネルギーであり，$r_{ij}$は粒子間距離である．また，$e$と$s$は，粒子の種類によって決まるパラメタ（以下，L.J.パラメタと表記）であり，$e$は力の強さを，$s$は粒子の大きさを示す．$e$は，エネルギーの次元を持っているが, ボルツマン定数$k$で割って温度の次元を持つ$e/k$で表すのが普通である．また，$s$は長さの次元を持つ．図 8.1 に L.J.ポテンシャルのポテンシャル曲線を示す．図 8.1 は，縦軸，横軸ともに無次元化されている.

$e/k$や$s$の値は希薄気体物性を利用して決定されるが, その値は同種粒子の間の粒子間相互作用を示している．異種粒子（粒子種 1 と粒子種 2 とする）間の相互作用を求めるときは，次の Lorentz-Berthelot 則を用いて L.J.パラメタを組み合わせる[2].

$$s_{12}=\frac{s_1+s_2}{2}$$
$$e_{12}=(1-k_{12})(e_1\cdot e_2)^{1/2} \tag{8.45}$$

ここで，$k_{12}$は異分子間相互作用パラメタと呼ばれるパラメタであり，粒子種の組み合わせによって決まる.

### （2） カットオフ距離

図 8.1 から，L.J.ポテンシャルでは$s$ の 2～3 倍を越えるとポテンシャルエネルギーはほぼ 0 となり，粒子間相互作用はないとみなすことができるので，長い距離離れた粒子間の相互作用を実質的に計算する必要はない．そこで，カットオフ距離$r_{cutoff}$ を導入し，粒子間相互作用の計算をカットオフ距離以遠の粒子との相互作用を無視する．カットオフ距離を導入することにより，計算時間を大幅に短縮することができる．L.J.ポテンシャルの場合，$r_{cutoff}$ は通常 2～3.5$s$ にとるのが普通である[8]．本研究では，カットオフ距離の値は，溶媒粒子の$s$ の 3 倍を下回らない範囲で，できるだけ大きく取った．具体的な値は，各計算条件で示す．

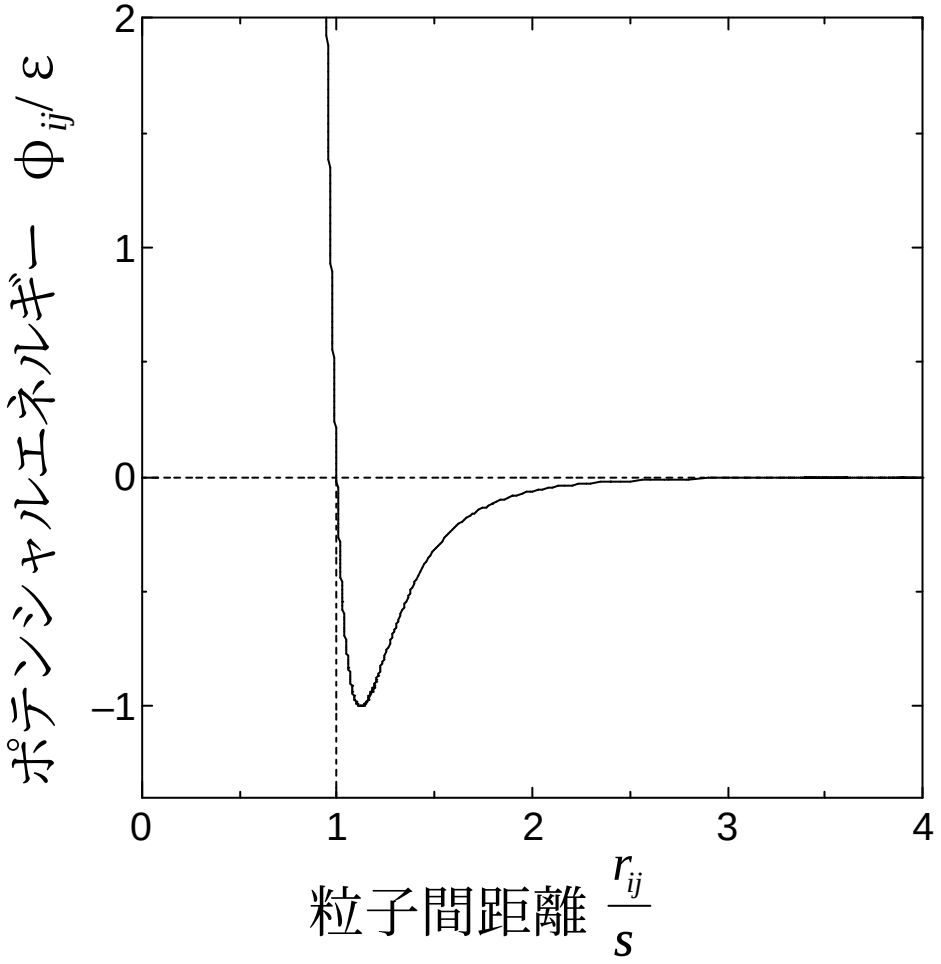



図 8.1　Lennard-Jones 12-6 ポテンシャル

### （3） 周期境界条件

モンテカルロシミュレーションでは，実在の系とは異なる有限のシミュレーション領域に対して少数の粒子を扱う．そのため，そのままでは領域の壁と粒子の間の相互

作用が大きくなってしまい，シミュレーションの結果に大きな影響を与えることが考えられる．それを防ぐために，周期境界条件[8]を用いた．
周期境界条件の模式図を図 8.2 に示す．実際の計算では 3 次元系で計算を行なっているが，図は簡単のため 2 次元でかいてある．周期境界条件では，図 8.2 のように実際のシミュレーション領域の周りに，実際のシミュレーション領域を複写した仮想シミュレーション領域を配置する．そして，粒子が実際のシミュレーション領域から境界を通ってシミュレーション領域の外側に出たときには，図 8.2 の粒子 A のように反対側の境界面からそのまま入ってくると考える．

また，粒子間相互作用は，実際のシミュレーション領域内の実粒子と仮想シミュレーション領域の仮想粒子の双方を同時に考慮する．しかしここで，カットオフ距離 $r_{cutoff}$ をシミュレーション領域の一辺の長さ $L$ の半分以下にとると，実粒子と仮想粒子の中で一番近い粒子との相互作用のみを考慮すればよい．これを最近接像の方法[8]という．

最近接像の方法を具体的に説明すると次のようになる．図 8.2 の粒子 B と粒子 C との粒子間相互作用を考える．粒子 C は，仮想シミュレーション領域にも仮想粒子として存在するが，実粒子，仮想粒子はそれぞれ距離L だけ離れて存在する．そのため，粒子 B と 1 つの粒子 C（実粒子でも仮想粒子でもよい）の距離がカットオフ距離 $r_{cutoff}$ よりも小さくなり相互作用するときには，$r_{cutoff} < L/2$ の条件を満たすならば，他の粒子 C と粒子 B の距離は，図 8.2 のように必ずカットオフ距離 $r_{cutoff}$ よりも大きくなる．そのため，粒子 B と粒子 C の粒子間相互作用は，粒子 C の中で一番粒子 B に近いものだけを考えればいいことになる．

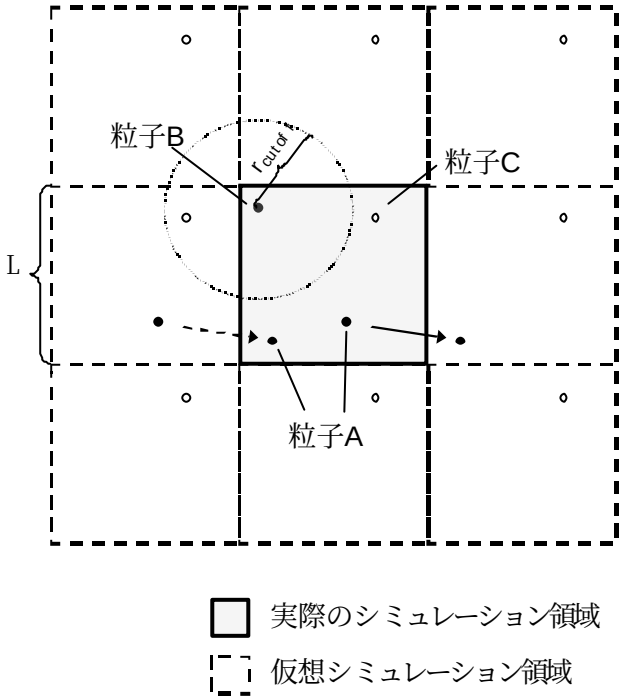



図 8.2　周期境界条件の模式図

### （4）　カットオフ距離による集団平均の補正

カットオフ距離を用いると，結果的に粒子間相互作用を無視してしまうことになるので，粒子間相互作用の集団平均から得られる物理量に誤差が生じてしまう．そのため，補正を加える必要がある．

本研究では，圧力と溶質粒子が受けるポテンシャルエネルギーについて補正を行なった．溶質粒子が受けるポテンシャルエネルギーは，溶質分子の残余化学ポテンシャルの計算で用いる．残余化学ポテンシャルの計算については，詳しくは次節で述べる．NPT アンサンブルでは，圧力は入力値であるが，カットオフ距離による補正は次のようになる．圧力は，ビリアル状態方程式として次のように書かれる．

$$P = \frac{N}{V}kT + \frac{1}{3V}\left\langle \sum_i \sum_j r_{ij} \cdot f_{ij} \right\rangle \qquad (i < j) \tag{8.46}$$

ここで，$r_{ij}$ は粒子 $i$ の位置 $r_i$ と粒子 $j$ の位置 $r_j$ から $r_{ij} = r_i - r_j$ と表され，$f_{ij}$ は粒子 $i$ と粒子 $j$ に働く力である．

この式は，動径分布関数 $g(r)$ を用いると次のように書ける[8]．

$$P = \frac{N}{V}kT + \frac{1}{3V}\left( \frac{N}{2}\int_0^\infty rf(r) \cdot r\, g(r) 4\pi r^2 \mathrm{d}r \right) \tag{8.47}$$

$r$ は粒子の平均数密度である．

動径分布関数 $g(r)$ は，粒子間力が等方的な場合の 2 体相関関数であり，ある粒子種を中心にして，距離 $r$ における他の粒子の存在確率を示すものである．これは，系内の任意の粒子から，$r$ ～ $r + \mathrm{d}r$ の範囲内にある粒子の数が，平均して $r\ g(r)\ \mathrm{d}r$ 個となることを意味している．

ここで，動径分布関数の一例を図 8.3 に示す．これは，二酸化炭素 256 個の系の，圧力 9.0 MPa，温度 323.15 K での NPT アンサンブルでのモンテカルロシミュレーションを行なって求めた．動径分布関数は次の式に従って計算した．

$$g(r) = \frac{1}{r}\left\langle \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \frac{\Delta N_i(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \tag{8.48}$$

（8.48）式を具体的に説明すると次のようになる．まず，1 つの粒子を中心にして，$r$ ～ $r + \Delta r$ の球殻を考え，その球殻に入っている二酸化炭素粒子の個数 $\Delta N_i(r)$ を求め，その球殻での二酸化炭素粒子の数密度を求める．それを全ての二酸化炭素粒子に対して行ない，平均値をとる．その平均値についての集団平均を求め，それを二酸化炭素粒子の平均数密度 $r$ によって規格化する．この計算での $\Delta r$ は，$0.005 \times s$ とした．ここで $s$ は二酸化炭素の L.J.パラメタの $s$ である．

図 8.3 を見ると，$r$ が十分大きいとき，$g(r) \simeq 1$ となっている．これは，カットオフ距離以上では粒子間相互作用の影響がなく，そのため粒子の配置にも影響を与えないので粒子密度が平均値になると考えれば，妥当な値である．

これを用いて（8.47）式を次のように書くことでができる．

$$P = \frac{N}{V}kT + \frac{N}{6V}\left( \int_0^{r_{cutoff}} rf(r) \cdot r\, g(r) 4\pi r^2 \mathrm{d}r + \int_{r_{cutoff}}^\infty rf(r) \cdot r\, 4\pi r^2 \mathrm{d}r \right) \tag{8.49}$$

（8.49）式の右辺第 2 項のうち，後ろの部分がカットオフ距離による補正項であり，この式を整理すると圧力の補正項 $P^{tail}$ は次のようになる．

$$P^{tail} = \frac{2\pi N^2}{3V^2}\int_{r_{cutoff}}^\infty r^3 \cdot f(r)\mathrm{d}r \tag{8.50}$$

$f(r)$ は L.J.ポテンシャルを用いて次のように書くことができる．

$$f(r) = -\frac{\mathrm{d}\phi(\mathbf{r})}{\mathrm{d}r} = 24\varepsilon\left[ 2\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right]\frac{1}{r} \tag{8.51}$$

よって，$P^{tail}$ は次のようになる．

$$P^{tail} = \frac{16p N^2 e}{V^2}\left[\frac{2}{9}\left(\frac{s}{r_{cutoff}}\right)^9 - \left(\frac{s}{r_{cutoff}}\right)^3\right] \qquad (8.52)$$

（8.52）式は，系に存在する粒子が 1 種類のときの補正項である．本研究では，系に溶媒粒子と溶質粒子など 2 種類以上の粒子があるモンテカルロシミュレーションを行なった．この場合は，補正項を各粒子種ごとに計算して，それを足しあわせた．$N_1$ 個の粒子種 1 と $N_2$ 個の粒子種 2 の相互作用に起因する圧力の補正項 $P_{12}^{tail}$ は，次のようになる．

$$P_{12}^{tail} = \frac{16p N_1 N_2 e_{12}}{V^2}\left[\frac{2}{9}\left(\frac{s_{12}}{r_{cutoff}}\right)^9 - \frac{1}{3}\left(\frac{s_{12}}{r_{cutoff}}\right)^3\right] \qquad (8.53)$$

圧力の場合と同様にして，溶質粒子が受けるポテンシャルエネルギー $y_2$ のカットオフ距離による補正を行なった．

溶質粒子からカットオフ距離以上に離れた粒子の数密度が平均数密度に等しい（$g(r)=1$）とすると，$y_2$ は次のように書ける．

$$y_2 = \sum_{r \le r_{cutoff}} f_{12}(r) + \int_{r_{cutoff}}^{\infty} r f_{12}(r) 4p r^2 \mathrm{d}r \qquad (8.54)$$

ここで，$f_{12}(r)$ は，溶質粒子と他の粒子との間のポテンシャルエネルギーであり，（8.54）式の右辺第 1 項はカットオフ距離以内にいる粒子から溶質粒子が受けるポテンシャルエネルギーの合計を示す．そして，（8.54）式の右辺第 2 項が $y_2$ の補正項 $y_2^{tail}$ となり，$y_2^{tail}$ は次のようになる．

$$y_2^{tail} = 4p r \int_{r_{cutoff}}^{\infty} r^2 f_{12}(r)\mathrm{d}r = -\frac{16p N e_{12}}{V}\left[\frac{1}{9}\left(\frac{s_{12}}{r_{cutoff}}\right)^9 - \frac{1}{3}\left(\frac{s_{12}}{r_{cutoff}}\right)^3\right] \qquad (8.55)$$

溶質分子をいくつかの溶質粒子に分割したときは，圧力の場合と同様に各粒子種ごとに補正項を計算し，それらを足しあわせた．

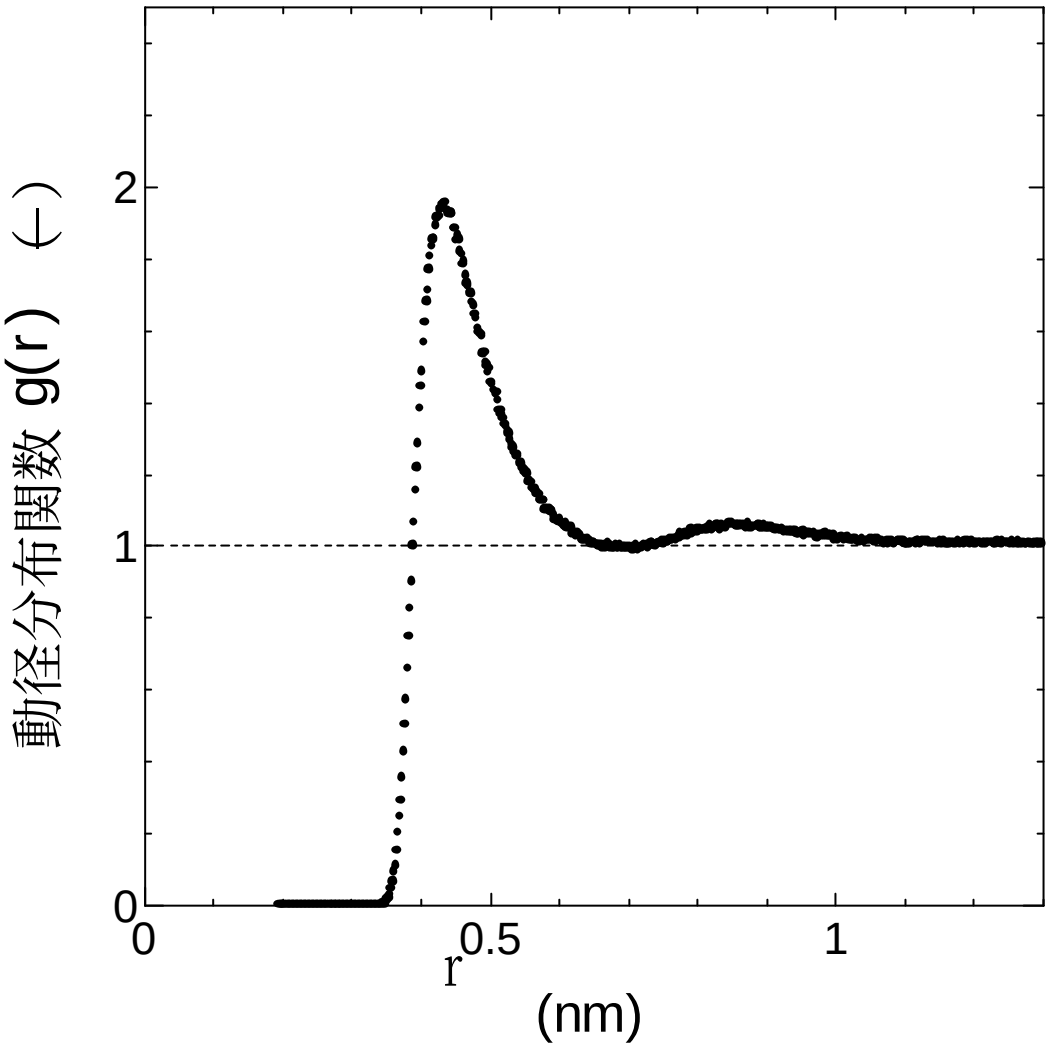



**図 8.3　動径分布関数**

### （5）　規格化

**計算では，桁落ちを防ぐために規格化を行なった．その際，溶媒粒子の** L.J.**パラメタの**$e/k$ **と**$s$ **を代表値として規格化した．規格化した物理量に*** **を付けて示すと次のように書ける**[8]**.**

$$\begin{aligned} \text{距離}r &\qquad r^* = \frac{r}{s} \\ \text{温度}T &\qquad T^* = \frac{T}{e/k} \\ \text{圧力}P &\qquad P^* = \frac{Ps^3}{e} \\ \text{ポテンシャルエネルギー}U &\qquad U^* = \frac{U}{e} \\ \text{数密度}r &\qquad r^* = rs^3 \end{aligned} \tag{8.56}$$

### 8.2.3　モンテカルロシミュレーションのアルゴリズム

（8.43）式の推移確率を用いて NPT アンサンブルのモンテカルロシミュレーションを行なった．本節では，（1）でそのアルゴリズムについて述べ，（2）以降でアルゴリズムの各段階での計算手法について述べる．

**（1） モンテカルロシミュレーションのアルゴリズム**

1. 初期体積と粒子の初期配置を決め，その状態を状態$i$と考え，ポテンシャルエネルギー$U_i$を計算する．
2. 0～1 の範囲に分布する一様乱数列 $R$ を作成する．
3. 溶媒粒子配置の変更，溶質粒子配置の変更，あるいは系の体積変更を行なって，新しい状態 $j$ を作り，状態$i$とのポテンシャルエネルギーの差$U_j - U_i$を計算する．
4. （8.43）式を計算する．
5. $r_j / r_j \geq 1$ならば，状態$i$から状態 $j$ に推移するとして，状態 $j$ を新たな状態$i$として，3. から繰り返す．
6. $r_j / r_j < 1$ならば，一様乱数列 $R$ から乱数 $R$ を取り出し，$r_j / r_j$ と $R$ を比較する．
7. 1.　$r_j / r_j \geq R$ならば，状態$i$から状態 $j$ に推移するとして，状態 $j$ を新たな状態$i$として，3. から繰り返す．
   2.　$r_j / r_j < R$ならば，状態 $j$ を棄却し，状態$i$をそのまま状態$i$として，3. から繰り返す．

このようなアルゴリズムに従って，NPT アンサンブルモンテカルロシミュレーションを行なった．

**（2）　初期条件**

モンテカルロシミュレーションを始めるための初期条件として，シミュレーション領域の初期体積と粒子の初期配置を決定した．
シミュレーション領域は立方体とした．初期体積は，入力値である圧力 $P$，温度 $T$ から Peng-Robinson の状態方程式を用いてモル体積を計算し，それを 1.331 倍したものからシミュレーション領域の体積を計算し，それを初期体積とした．
ここで，シミュレーション領域の初期体積を実在気体の状態方程式である Peng-Robinson 式のモル体積よりも大きくしたのは，次の理由からである．
系の実際の圧力はカットオフ距離による圧力の補正により，入力圧力 $P$ よりも小さくなる．そのため，熱力学的平衡状態でのシミュレーション領域の体積は，入力圧力 $P$ から計算されるシミュレーション領域の体積より大きい値となる．初期条件と平衡状態の体積が大きく違うと，平衡到達までの計算回数が増えてしまう．また，カットオフ距離は，前に述べた最近接像の方法より，シミュレーション領域の一辺の長さに制限を受ける．そのため，初期体積が小さくなるとそれだけカットオフ距離を小さくしなければならず，カットオフ距離に依存する誤差が大きくなってしまう．それらの理由から初期体積を上のように計算した．
粒子の初期配置については次のようにした．
溶媒粒子は，シミュレーション領域内に面心立方格子状に配置した．超臨界流体の場合には，粒子の拡散性が高いので，固体や液体のモンテカルロシミュレーションに比べて，初期配置は重要ではないと考えられる．

溶質粒子は，溶質粒子の中心が原点に来るように配置した．本研究では溶質粒子を系に 1 個しか入れないので，周期境界条件によりどこに入れても問題はない．

### （３） 一様乱数列の作成

一様乱数列 $R$ は，代表的な方法である乗積合同法[9]を用いて作成した．作成した乱数列は算術的に生成した疑似乱数であり，この乱数は再現性があるのが大きな特徴である．乗積合同法は，次の算術式によって乱数を発生させる．

$$x_n = l\, x_{n-1} (\mathrm{mod}\, P) \qquad (8.57)$$

この式の右辺は，$l\, x_{n-1}$ を $P$ で割った余りを意味する．ここで，$l$ と $P$ は正の整数である．初期値として $x_0$ を与えることで，乱数列が得られる． $x_n$ の取り得る値は $1 \le x_n \le P-1$ を満たすので，$x_n$ を $P$ で割ることで 0〜1 に分布する一様乱数列 $R$ が得られる．

このとき， $l$ と $P$ の取り方によって，乱数列の性能，すなわち一様性やランダム性，及び周期性が決定される．本研究では，$l = 5^{10}$ ，$P = 2^{27}$ ，そして $x_0 = 3^{12}$ を用いた．このとき周期は，$2^{25} (\approx 3\times 10^7)$ となり，実用上十分長い周期性を持っている[9]．

### （４） 新しい状態の作成

モンテカルロシミュレーションでは，系の状態をランダムに変更して新しい状態 $j$ を作成する．溶媒粒子位置の変更，溶質粒子位置の変更，系の体積変更の頻度は，計算によって異なる．詳しい値は，それぞれの計算条件で述べた．本項では，溶媒粒子位置の変更，溶質粒子位置の変更，系の体積変更に分けて，新しい状態を作成し，状態 $j$ と状態 $i$ とのポテンシャルエネルギーの差 $U_j - U_i$ を計算する手法について述べる．

(i) 溶媒粒子配置の変更

溶媒粒子配置の変更は，1 つの溶媒粒子の位置を変更することにより行なう．溶媒粒子 $k$ の位置を一様乱数列 $R$ から取り出した乱数 $R_1, R_2, R_3$ を用いて，$r_k = (x_k, y_k, z_k)$ から $r'_k = (x'_k, y'_k, z'_k)$ に次の式を用いて移動させ，新しい粒子配置を決める．

$$\begin{aligned} x'_k &= x_k + (2R_1 - 1)dr \\ y'_k &= y_k + (2R_2 - 1)dr \\ z'_k &= z_k + (2R_3 - 1)dr \end{aligned} \qquad (8.58)$$

ここで，$dr$ は粒子位置の最大変位幅である．

$U_j - U_i$ は溶媒粒子 $k$ の移動によって溶媒粒子 $k$ が受けるポテンシャルエネルギーの変化になるので，状態 $i$ での粒子 $k$ のポテンシャルエネルギーを $U_{k,i}$ とすると，次の式で計算される．

$$U_j - U_i = U_{k,j} - U_{k,i} \qquad (8.59)$$

(ii) 溶質粒子配置の変更

本研究では，溶質粒子を系に最大でも 1 個しか入れない．そのため，溶質粒子の移動は溶媒粒子の移動ですべて表現できるので，溶質粒子は移動させなかった．

溶質分子をいくつかの溶質粒子に分割した場合は，1 つの溶質粒子 $k$ の回転角$\Phi_k$を一様乱数列$R$から取り出した乱数$R_1$を用いて次式のように変化させる．

$$\Phi'_k = \Phi_k + (2R_1 - 1)p \qquad (8.60)$$

立体角$\Phi_k$が変化することにより，いくつかの溶質粒子の位置が変化する．位置の変化する溶質粒子の組を$m$と表すとする．また，溶質の分子内ポテンシャルエネルギー$V$も変化するので，$U_j - U_i$は次のように書ける．

$$U_j - U_i = V_j - V_i + \sum_{l=1}^{m}(U_{l,j} - U_{l,i}) \qquad (8.61)$$

(iii) 系の体積変更

系の体積変更は，一様乱数列$R$から乱数$R_1$を取り出し，状態$i$におけるシミュレーション領域の一辺の長さ$L_i$を次式のように変化させる．

$$L_j = L_i + (2R_1 - 1)dL \qquad (8.62)$$

ここで，$dL$はシミュレーション領域の一辺の長さの最大変位幅である．

そして，$L_j$から$V_j$を計算する．

系の体積変更によって，系内の溶媒粒子の配置を次のように変化させる．

$$\begin{aligned} y' &= y\left(\frac{L_j}{L_i}\right) \\ x' &= x\left(\frac{L_j}{L_i}\right) \\ z' &= z\left(\frac{L_j}{L_i}\right) \end{aligned} \qquad (8.63)$$

分割された溶質粒子の位置は，粒子間距離が一定であるので変化させない．この溶媒粒子の位置変更によるポテンシャルエネルギーの変化を計算するには，全ての粒子が受けるポテンシャルエネルギーを計算する必要がある．

## （5） 最大変位幅の変更

溶媒粒子位置の変更と，系の体積変更において，最大変位幅$dr, dL$を用いているが，この最大変位幅の大きさを適切なものにすることは次の理由から重要である．最大変位幅を大きく取ると，粒子の位置や系の体積に大きな変位が許される可能性が生じるが，それに伴うポテンシャルエネルギーの増加量が大きくなる．そのため，こうした試行は採用されにくく，新しい配置がサンプリングされなくなり統計に偏りが出る．逆に，最大変位幅を小さくすると，ポテンシャルエネルギーの変化量は小さくなり，ほとんどの試行が採用されるようになる．しかし，多くの状態が採用されても幅広く多様な配置をカバーしていなければ，シミュレーションの物理的な意味が失われてしまう．

適切な最大変位幅としては，経験則として「新しい配置の採用率を 50 %～10 %程度になるように最大変位幅を選ぶ」ということが言われている[16]．

本研究では，最大変位幅をシミュレーション中に適切な値に変更していく方法をとった．具体的には，ある回数の粒子移動や体積変更を繰り返した後，その間の粒子移動，あるいは体積変更の採用率を調べた．そして，採用率が 40 %を上回っていれば最大変位幅を 5 %大きくし，採用率が 40 %を下回っているときは最大変位幅を 5 %

小さくした. 最大変位幅を変更する頻度は, $dr$ が 20 MCSP（モンテカルロステップ）ごと，$dL$ が 100 MCSP ごととした．ここで，全ての溶媒粒子に対して 1 回ずつ粒子移動を試行することを，1 MCSP とした.

### （6） シミュレーション領域の体積の制限

シミュレーション領域の体積は，系の体積変更によって変化していく．しかし，最近接像の方法から，シミュレーション領域の 1 辺の長さ $L$ は，$r_{cutoff} < L/2$ を満たす必要がある．そのため，系の体積変更が採用されたときには，新しい $L$ が $r_{cutoff} < L/2$ を満たしているかを調べ，満たせなくなったときにはエラーとしてプログラムを停止した.

## 8.3 残余化学ポテンシャルの計算

モンテカルロシミュレーションを用いて, 残余化学ポテンシャルを求める方法として，Widom のテスト粒子挿入法と Kirkwood のカップリングパラメタ法を用いた. 本章では，8.3.1 項で Widom のテスト粒子挿入法を，8.3.2 項で Kirkwood のカップリングパラメタ法を説明する．そして，8.3.3 項で両法のモンテカルロシミュレーションでの扱いを述べ，8.3.4 項で両法の長所と短所について述べる．さらに，残余化学ポテンシャルの誤差の評価について，8.3.5 項で述べ，8.3.6 項で溶解度の誤差について述べる.

### 8.3.1 Widom のテスト粒子挿入法[4]

溶媒粒子の個数を $N_1$，溶質粒子の個数を $N_2$ とする．また $N_1 + N_2 = N$ とする.

化学ポテンシャルは, 系の粒子を 1 個増やすために必要なギブス自由エネルギーを示しているので，（8.2）式を用いて溶質粒子の化学ポテンシャル $m_2$ は，次のように書ける.

$$m_2 = \left( -\frac{\partial G}{\partial N_2} \right)_{T,P,N_1} \simeq G(N_1, N_2 + 1, T, P) - G(N_1, N_2, T, P) \qquad (8.64)$$

この式は，NPT アンサンブルの分配関数 $\Delta$ を用いて次のように書きかえることができる.

$$m_2 = -kT \ln\left( \frac{\Delta(N_1, N_2 + 1, T, P)}{\Delta(N_1, N_2, T, P)} \right) \qquad (8.65)$$

ここで，NPT アンサンブルの分配関数 $\Delta$ は次のように表される.

$$\Delta(N_1, N_2, T, P) = \frac{q_1^{N_1} q_2^{N_2}}{N_1! N_2! \Lambda_1^{3N_1} \Lambda_2^{3N_2}} \int_0^\infty \mathrm{d}V \exp\left( -\frac{PV}{kT} \right) \int_V \exp\left( -\frac{U(\underline{r}^N)}{kT} \right) \mathrm{d}\underline{r}^N \qquad (8.66)$$

$U(\underline{r}^N)$ は，$N$ 個の粒子全体の粒子位置 $\underline{r}^N$ における，ポテンシャルエネルギーである. また，$q_1$，$q_2$ は溶媒，溶質の分子分配関数であり，$q$ を用いると（8.3）式の理想気体の化学ポテンシャルは，次のように表される.

$$m^{id} = kT \ln\left(\frac{N\Lambda^3}{V_q}\right) \tag{8.67}$$

（8.67）式を用いて（8.66）式を整理すると，次のようになる．

$$m_2 = \left[-kT \ln\left(\frac{q_2}{\Lambda_2^3(N_2+1)}\right)\times \right.$$

$$\left. \frac{\int_0^\infty \mathrm{d}V \exp\left(-\frac{PV}{kT}\right)\int_V \exp\left(-\frac{U(\underline{r}^N)}{kT}\right)\exp\left(-\frac{y_2}{kT}\right)\mathrm{d}\underline{r}^{N+1}}{\int_0^\infty \mathrm{d}V \exp\left(-\frac{PV}{kT}\right)\int_V \exp\left(-\frac{U(\underline{r}^N)}{kT}\right)\mathrm{d}\underline{r}^N}\right] \tag{8.68}$$

ここで，$y_2$ は $N_2+1$ 個目の溶質粒子が他の粒子から受けるポテンシャルエネルギーである．（8.68）式の右辺の下点線部は，次のように計算される．

$$\frac{\int_0^\infty \mathrm{d}V \exp\left(-\frac{PV}{kT}\right)\int_V \exp\left(-\frac{U(\underline{r}^N)}{kT}\right)\exp\left(-\frac{y_2}{kT}\right)\mathrm{d}\underline{r}^{N+1}}{\int_0^\infty \mathrm{d}V \exp\left(-\frac{PV}{kT}\right)\int_V \exp\left(-\frac{U(\underline{r}^N)}{kT}\right)\mathrm{d}\underline{r}^N}$$

$$= \frac{\int_0^\infty \mathrm{d}V \exp\left(-\frac{PV}{kT}\right)\int_V \exp\left(-\frac{U(\underline{r}^N)}{kT}\right)\exp\left(-\frac{y_2}{kT}\right)\mathrm{d}\underline{r}^N \int_V \mathrm{d}\underline{r}}{\int_0^\infty \mathrm{d}V \exp\left(-\frac{PV}{kT}\right)\int_V \exp\left(-\frac{U(\underline{r}^N)}{kT}\right)\mathrm{d}\underline{r}^N} \tag{8.69}$$

$$= \frac{<V>\int_0^\infty \int_V \exp\left(-\frac{y_2}{kT}\right)\exp\left(-\frac{PV}{kT}\right)\exp\left(-\frac{U(\underline{r}^N)}{kT}\right)\mathrm{d}V\mathrm{d}\underline{r}^N}{\int_0^\infty \int_V \exp\left(-\frac{PV}{kT}\right)\exp\left(-\frac{U(\underline{r}^N)}{kT}\right)\mathrm{d}V\mathrm{d}\underline{r}^N}$$

（8.69）式は，NPT アンサンブルの集団平均を示す（8.31）式と同じ式になっているので，（8.68）式は結局，次のように書きかえることができる．

$$m_2 = -kT \ln\left(\frac{q_2}{\Lambda_2^3(N_2+1)}\right)\left\langle V \exp\left(-\frac{y_2}{kT}\right)\right\rangle_{N_1,N_2,T,P} \tag{8.70}$$

ここで，$y_2$ は $N$ 個の粒子からなる NPT アンサンブルの任意の位置に配置した $N_2+1$ 個目の溶質粒子が受けるポテンシャルエネルギーということになる．

（8.70）式は，（8.67）式を用いて次のように変形される．

$$m_2 = -kT\left(\frac{q_2}{\Lambda_2^3(N_2+1)}\langle V\rangle_{N_1,N_2,T,P}\right) - kT \ln \frac{\left\langle V \exp\left(-\frac{y_2}{kT}\right)\right\rangle_{N_1,N_2,T,P}}{\langle V\rangle_{N_1,N_2,T,P}}$$

$$= m_2^{id} - kT \ln \frac{\left\langle V \exp\left(-\frac{y_2}{kT}\right)\right\rangle_{N_1,N_2,T,P}}{\langle V\rangle_{N_1,N_2,T,P}} \tag{8.71}$$

（8.6）式の関係より，残余化学ポテンシャル$m_2^{res}$は次のようになる．

$$m_2^{res} = -kT \ln \left[ \frac{\left\langle V \exp\left( -\frac{y_2}{kT} \right) \right\rangle}{\langle V \rangle} \right]_{N_1 N_2 T P} \tag{8.72}$$

### 8.3.2 Kirkwood のカップリングパラメタ法(4)(5)

Kirkwood のカップリングパラメタ法では，カップリングパラメタ$x$を用いて，化学ポテンシャルの式を整理する．（8.68）式を次のように変形する．

$$m_2 = -kT \ln \left[ \left( \frac{q_2}{\Lambda_2^3 (N_2 + 1)} \right) \frac{\Delta'(N_1, N_2 + 1, T, P)}{\Delta'(N_1, N_2, T, P)} \right] \tag{8.73}$$

ここで，$\Delta'$は次のように定義する．

$$\Delta'(N_1, N_2 + 1, T, P) = \int_0^\infty \mathrm{d}V \exp\left( -\frac{PV}{kT} \right) \int_V \exp\left( -\frac{U(\underline{r}^N)}{kT} \right) \exp\left( -\frac{y_2}{kT} \right) \mathrm{d}\underline{r}^{N+1} \tag{8.74}$$

このとき，（8.74）式にカップリングパラメタ$x$を導入して，次のように書きかえる．

$$\Delta'(N_1, N_2 + 1, T, P, x) = \int_0^\infty \mathrm{d}V \exp\left( -\frac{PV}{kT} \right) \int_V \exp\left( -\frac{U(\underline{r}^N)}{kT} \right) \exp\left( -\frac{x y_2}{kT} \right) \mathrm{d}\underline{r}^{N+1} \tag{8.75}$$

（8.74）式と（8.75）式より，次のような関係が成り立つ．

$$\Delta'(N_1, N_2 + 1, T, P, x = 1) = \Delta'(N_1, N_2 + 1, T, P) \tag{8.76}$$

（8.76）式の関係を用いると，（8.73）式を次のように書くことができる．

$$m_2 = -kT \ln \left[ \left( \frac{q_2}{\Lambda_2^3 (N_2 + 1)} \right) \times \left( \frac{\Delta'(N_1, N_2 + 1, T, P, x = 1)}{\Delta'(N_1, N_2 + 1, T, P, x = 0)} \right) \left( \frac{\Delta'(N_1, N_2 + 1, T, P, x = 0)}{\Delta'(N_1, N_2, T, P)} \right) \right] \tag{8.78}$$

ここで，（8.78）式の下点線部は，次のように計算される．

$$\frac{\Delta'(N_1, N_2 + 1, T, P, x = 0)}{\Delta'(N_1, N_2, T, P)} = \frac{\int_0^\infty \mathrm{d}V \exp\left( -\frac{PV}{kT} \right) \int_V \exp\left( -\frac{U(\underline{r}^N)}{kT} \right) \mathrm{d}\underline{r}^{N+1}}{\int_0^\infty \mathrm{d}V \exp\left( -\frac{PV}{kT} \right) \int_V \exp\left( -\frac{U(\underline{r}^N)}{kT} \right) \mathrm{d}\underline{r}^N}$$

$$= \int_V \mathrm{d}\underline{r} = \langle V \rangle \tag{8.79}$$

よって，（8.79）式は次のようになる．

$$m_2 = -kT \ln \left[ \left( \frac{q_2}{\Lambda_2^3 (N_2 + 1)} \right) \left( \frac{\Delta'(N_1, N_2 + 1, T, P, x = 1)}{\Delta'(N_1, N_2 + 1, T, P, x = 0)} \right) \langle V \rangle \right]$$

$$= m_2^{id} - kT \ln\left[\frac{\Delta'(N_1, N_2+1, T, P, x=1)}{\Delta'(N_1, N_2+1, T, P, x=0)}\right] \tag{8.80}$$

ここで，（8.67）式を用いた．（8.6）式の関係より，残余化学ポテンシャル $m_2^{res}$ は次のようになる．

$$m_2^{res} = -kT \ln\left[\frac{\Delta'(N_1, N_2+1, T, P, x=1)}{\Delta'(N_1, N_2+1, T, P, x=0)}\right] \tag{8.81}$$

積分の定義より次の式が成り立つ．ここで，$\Delta'(N_1, N_2+1, T, P, x)$ を簡単のため，$\Delta'(x)$ のように書いた．

$$\ln\frac{\Delta'(x=1)}{\Delta'(x=0)} = \int_0^1 \left(\frac{\mathrm{d}\ln\Delta'(x)}{\mathrm{d}x}\right)\mathrm{d}x \tag{8.82}$$

（8.82）式の積分の中身を展開すると次のようになる．

$$\frac{\mathrm{d}\ln\Delta'(x)}{\mathrm{d}x} = \frac{1}{\Delta'(x)}\frac{\mathrm{d}\Delta'(x)}{\mathrm{d}x}$$

$$= \frac{-\frac{1}{kT}\int_0^\infty \mathrm{d}V \exp\left(-\frac{PV}{kT}\right)\int_V y_2 \exp\left(-\frac{U(\underline{r}^N)}{kT}\right)\exp\left(-\frac{y_2}{kT}\right)\mathrm{d}\underline{r}^{N+1}}{\int_0^\infty \mathrm{d}V \exp\left(-\frac{PV}{kT}\right)\int_V \exp\left(-\frac{U(\underline{r}^N)}{kT}\right)\exp\left(-\frac{y_2}{kT}\right)\mathrm{d}\underline{r}^{N+1}} \tag{8.83}$$

この式も，（8.69）式と同様に，NPT アンアンブルの集団平均を示す（8.31）式と同じ式になっているので，次のように書くことができる．

$$\frac{\mathrm{d}\ln\Delta'(x)}{\mathrm{d}x} = -\frac{1}{kT}\langle y_2\rangle_{N_1, N_2+1, T, P, x} \tag{8.84}$$

（8.81）式，（8.82）式，（8.84）式より，残余化学ポテンシャル $m_2^{res}$ は次のようになる．

$$m_2^{res} = \int_0^1 \langle y_2\rangle_{N_1, N_2+1, T, P, x}\,\mathrm{d}x \tag{8.85}$$

ここで，$y_2$ は，$N_2+1$ 個目の溶質粒子が他の粒子から受けるポテンシャルエネルギー $xf$ の和になり，次のように書ける．

$$y_2 = \sum xf \tag{8.86}$$

### 8.3.3 モンテカルロシミュレーションでの扱い

#### （1） Widom のテスト粒子挿入法

Widom のテスト粒子挿入法では，シミュレーション中に規則的な間隔で溶質粒子をシミュレーション領域の任意の位置に挿入する．そのときに溶質粒子を入れる位置は，一様乱数列から取り出した乱数で決定した．そして，挿入した溶質粒子が受けるポテンシャルエネルギーを計算した．そこから，（8.72）式で示される集団平均を計算し，$m_2^{res}$ を求めた．

### （2） Kirkwood のカップリングパラメタ法

Kirkwood のカップリングパラメタ法では，残余化学ポテンシャル $m_2^{res}$ は（8.85）式のようにカップリングパラメタ $x$ についての積分という形で表される．この積分をそのまま実行することはできないので，次の式のように数値積分を用いて求めた．

$$m_2^{res} = \int_0^1 \langle y_2 \rangle_{N_1,N_2+1,T,P,x} \, dx = \sum_{x=0}^{1} \langle y_2 \rangle_x \Delta x \qquad (8.87)$$

具体的には，0〜1 の範囲でカップリングパラメタ $x$ を変えたシミュレーションを $\Delta x$ の間隔で行なう．そして，そこから得られる溶質粒子が受けるポテンシャルエネルギーの集団平均を（8.87）式に代入することで，$m_2^{res}$ を求めた．ここで，$x$ が 0 になると $y_2$ は無限大に発散する[4]ので，本研究では 0 の代わりに $10^{-6}$ を用いる．

### 8.3.4 両法の長所と短所

この Widom のテスト粒子挿入法と，Kirkwood のカップリングパラメタ法には，それぞれ長所と短所が存在する．

計算時間は，明らかに Kirkwood のカップリングパラメタ法の方が長くなる．それは，Widom のテスト粒子挿入法が，1 つの条件について 1 回のシミュレーションで済むのに対して，Kirkwood のカップリングパラメタ法は，同じ条件に対してカップリングパラメタ $x$ の値を変えたシミュレーションを何回も行なう必要があるからである．

しかし，Widom のカップリングパラメタ法で計算する $\langle V \exp(-y_2/kT) \rangle$ の値は，Kirkwood のカップリングパラメタ法で計算する $\langle y_2 \rangle_x$ に比べて，かなり収束が遅い．特に，挿入する溶質粒子の大きさが大きく，さらに系の密度が比較的高密度のときは，かなり収束が悪くなり値も信用のおけないものとなる[4]．これは，Widom のテスト粒子挿入法では，任意の位置に溶質粒子を挿入するため，溶質粒子が大きかったり，溶媒粒子が密集して存在していると，溶質分子と溶媒分子が非常に接近することが多くなる．溶質粒子と溶媒粒子が非常に接近すると，$y_2$ は大きな正の値となるため $V \exp(-y_2/kT)$ は 0 になってしまい，残余化学ポテンシャル $m_2^{res}$ はうまく計算できなくなってしまう．

それに対して，Kirkwood のカップリングパラメタ法は，溶質粒子が任意に配置されるのではなく，系内の粒子とカップリングパラメタ $x$ を通して物理的に結合している．そのため，溶質粒子は系の中で矛盾のない様に存在しており，異常に接近してしまうといったようなことは起こり得ない．そのような理由で，Kirkwood のカップリングパラメタ法は，溶質粒子が大きく，系の密度が比較的高密度のときに適した方法といえる[4]．

### 8.3.5　残余化学ポテンシャルの誤差の評価

モンテカルロシミュレーションで得られる残余化学ポテンシャル $m_2^{res}$ の値には，当然統計的な誤差が含まれる．本研究では，Kirkwood のカップリングパラメタ法で得られる $m_2^{res}$ の誤差について次のように評価した．

モンテカルロシミュレーションで生じる誤差は，系統的誤差と統計的誤差の 2 種類の誤差に分類できる．系統的誤差は，粒子数が少なく有限であることやカットオフ距離の導入，周期境界条件の使用など，系の有限性に起因する誤差である．これらの誤差はサンプリング回数を増やしても改善されない．それに対して統計的誤差は無限時間の平均を有限時間で置き換えたり，アンサンブル平均を有限の状態の平均で求めたりすることによって生じる．これらの誤差はサンプリング回数を増やしていくことで改善される[8]．系統誤差については，次節で粒子数による溶解度に与える影響を調べて把握する．

統計的誤差は次のように評価した．

サンプリング回数が $M$ 回のとき，サンプリングの平均値 $\langle y_2 \rangle_{run}$ は次の式から計算される．

$$\langle y_2 \rangle_{run} = \frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M} y_2(i) \qquad (8.88)$$

ここで，$y_2(i)$ は $i$ 回目のサンプリングで，溶質分子が他の分子から受ける全ポテンシャルエネルギーである．このとき，$y_2(i)$ がサンプリングごとに独立で，それぞれの $y_2(i)$ は母集団の平均 $<y_2>$ と分散 $s^2(y_2)$ に従うものと仮定する．ここで，それぞれの $y_2(i)$ が互いに独立ならば，中心極限定理よりサンプリング回数が十分大きいとき $<y_2>_{run}$ は正規分布に近づく．このとき，次の関係が成り立つ[8]．

$$s^2(y_2) \simeq \left\langle (dy_2)^2 \right\rangle_{run} = \frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M} (y_2(i) - \langle y_2 \rangle_{run})^2 \qquad (8.89)$$

これより，$<y_2>_{run}$ の誤差は，標準偏差を用いて次のように書ける．

$$\pm 1.96\sqrt{\frac{1}{M}\left\langle (dy_2)^2 \right\rangle} \qquad (8.90)$$

ここで，係数 1.96 を用いたのは，誤差を 95%の信頼区間で定義したためである．

しかし，モンテカルロシミュレーションではそれぞれのサンプリングの間では分子の配置がほとんど変化していないので，$y_2(i)$ は独立とは言えない．従って，（8.90）式は修正して用いる必要がある．

サンプリングデータを $M_B$ 個のデータを持つブロックに分割し，各ブロックの先頭データだけを取り出すとする．もしこのデータが互いに独立になるような $M_B$ の最小値 $M_{corr}$ がわかれば，（8.90）式は次のように修正される．

$$\pm 1.96\sqrt{\frac{M_{corr}}{M}\left\langle (dy_2)^2 \right\rangle} \qquad (8.91)$$

この $M_{corr}$ は次のようにして求めた．

$M_B$ 個のデータからなるブロックの個数を $N_B$ 個とすると，$M_B \times N_B = M$ である．$b$ 番目のブロックの平均値を次のように表す．

$$\langle y_2 \rangle_{B_b} = \frac{1}{M_B}\sum_{i=(b-1)M_B+1}^{bM} y_2(i) \qquad (8.92)$$

これらのブロック内の平均$\langle y_2 \rangle_B$の分散$s^2(\langle y_2 \rangle_B)$は次のように書ける．

$$s^2(\langle y_2 \rangle_B) = \left\langle d(\langle y_2 \rangle_B)^2 \right\rangle = \frac{1}{N_B}\sum_{b=1}^{N_B}\left(\langle y_2 \rangle_{B_b} - \langle y_2 \rangle_{run}\right)^2 \qquad (8.93)$$

$M_B$を十分に大きく取れば，$\langle y_2 \rangle_B$は互いに相関がなくなるので，$M_B \to \infty$のとき，（8.92）式を（8.93）式に代入して整理すると，次のような式が得られる．

$$\begin{aligned} s^2(\langle y_2 \rangle_B) &= \frac{1}{N_B}\sum_{b=1}^{N_B}\left(\frac{1}{M_B}\sum_{i=(b-1)M_B+1}^{bM} y_2(i) - \langle y_2 \rangle_{run}\right)^2 \\ &= \frac{1}{N_B M_B^2}\sum_{b=1}^{N_B}\sum_{i=(b-1)M_B+1}^{bM}(y_2(i) - \langle y_2 \rangle_{run})^2 \qquad (8.94) \\ &= \frac{1}{N_B M_B^2}\sum_{b=1}^{N_B} b_b M s^2(y_2) = \frac{b}{M_B}s^2(y_2) \quad (M_B \to \infty) \end{aligned}$$

ここで，$b_b$は，独立でない$b$番目のブロックの分散$s^2(\langle y_2 \rangle_{B_b})$と$s^2(y_2)$の間の（8.91）式で示される比例関係の比例定数である．$b$は$b_b$の和である．

（8.94）式と（8.91）式の対応関係から，$b = M_{corr}$となる．（8.94）式を変形すると，次のようになる．

$$M_{corr} = b = \lim_{M_B \to \infty}\frac{M_B s^2(\langle y_2 \rangle_B)}{s^2(y_2)} \qquad (8.95)$$

このように，誤差を評価するためには，$M_B s^2(\langle y_2 \rangle_B)/s^2(y_2)$を評価する必要がある．

8.5 節で述べる TBP の残余化学ポテンシャルを計算するモンテカルロシミュレーションを例として，本研究での具体的な$M_{corr}$の値の求め方について述べる．

正確な$M_{corr}$を求めるためには$M_B \to \infty$としなければならず，$M \to \infty$とした計算が必要となるが，このような計算は不可能である．そのため，まずできるだけ$M$を大きくしたシミュレーションを行なった．図 8.4 は$M$ =9,120,000 回（30,000 MCSP）としたときの，縦軸に$M_B s^2(\langle y_2 \rangle_B)/s^2(y_2)$を，横軸に$1/M_B$をプロットしたグラフである．カップリングパラメタの値によって，絶対値は異なるが，ほぼ$1/M_B = 10^{-6}$の辺りで$M_B s^2(\langle y_2 \rangle_B)/s^2(y_2)$の値は一定になっていると考えられる．ここで，$1/M_B = 10^{-6}$以下で，$M_B s^2(\langle y_2 \rangle_B)/s^2(y_2)$の値がかなりゆらいでいるが，これは$M$が有限であるために生じているものであり，$M \to \infty$とすれば，$M_B s^2(\langle y_2 \rangle_B)/s^2(y_2)$の値は一定になると考えられる．図 8.4 より，このモンテカルロシミュレーションにおける$M_{corr}$の値は，$x = 1.0$のとき$M_{corr} \simeq 3\times10^4$，$x = 10^{-6}$のとき$M_{corr} \simeq 3\times10^3$と求められた．

しかし，全ての条件のモンテカルロシミュレーションについて，$M$を大きくしたシミュレーションを行なって$M_{corr}$を求める方法では，誤差計算にかかる計算時間が膨大なものとなる．そのため，次に実際に溶解度を計算する際のサンプリング回数である$M$ =3,040,000 回（10,000 MCSP）としたときの$M_B s^2(\langle y_2 \rangle_B)/s^2(y_2)$の変化を，30,000 MCSP のときの変化と比較した．結果を図 8.5 に示す．図 8.5 を見ると，

10,000 MCSP で計算した$M_B s^2(\langle y_2 \rangle_B)/s^2(y_2)$の最大値は，30,000 MCSP で計算された$M_{corr}$の値とほぼ等しくなることがわかった．

そこで，誤差計算は次のように行なうこととした．まず，残余化学ポテンシャルを求めるモンテカルロシミュレーションを行ない，$\langle y_2 \rangle_{run}$の値を求める．次にもう一度同じ計算条件でモンテカルロシミュレーションを行ない，$M_B$を変えたときの$s^2(\langle y_2 \rangle_B)$と$s^2(y_2)$を計算する．ここで，本研究のモンテカルロシミュレーションでは，再現性のある一様乱数列を用いているため，同じ計算条件で全く同じサンプリングを行なうことが可能である．そして，そこで得られた$M_B s^2(\langle y_2 \rangle_B)/s^2(y_2)$の最大値を$M_{corr}$として用いて，（8.91）式を用いて誤差を計算する．

### 8.3.6　溶解度の誤差

8.3.5 項で評価した残余化学ポテンシャルの誤差を用いて，モンテカルロシミュレーションに起因するエントレーナの溶解度の誤差を計算した．

エントレーナの溶解度$y_2$を求める（8.26）式を，残余化学ポテンシャル$m_2^{res}$の関数として$Y(m_2^{res})$と表す．残余化学ポテンシャルの誤差を$\Delta m_2^{res}$と書くと，誤差の伝播法則[11]からエントレーナの溶解度の誤差$\Delta y_2$は次のように書ける．

$$\Delta y_2 = \sqrt{\left(\frac{\partial Y(m_2^{res})}{\partial m_2^{res}}\right)\cdot(\Delta m_2^{res})^2} \qquad (8.96)$$

（8.96）式に（8.26）式を代入して整理すると，$\Delta y_2$は次のようになる．

$$\Delta y_2 = \sqrt{\left(\frac{P_2^{sat}}{H}\exp\left(\frac{v_2(P-P_2^{sat})}{RT}\right)\left(-\frac{1}{kT}\right)\right)^2\cdot(\Delta m_2^{res})^2}$$

$$= \frac{P_2^{sat}}{H}\exp\left(\frac{v_2(P-P_2^{sat})}{RT}\right)\left(\frac{\Delta m_2^{res}}{kT}\right) = y_2\cdot\frac{\Delta m_2^{res}}{kT} \qquad (8.97)$$

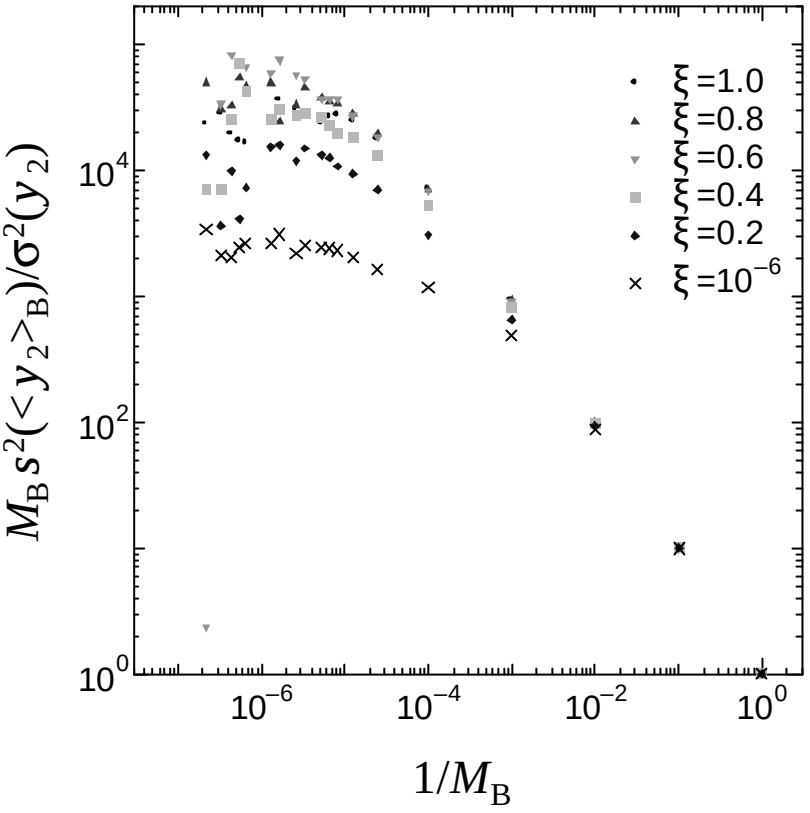



**図 8.4　$M_B s^2(\langle y_2 \rangle_B)/s^2(y_2)$ の$1/M_B$ に対する変化**

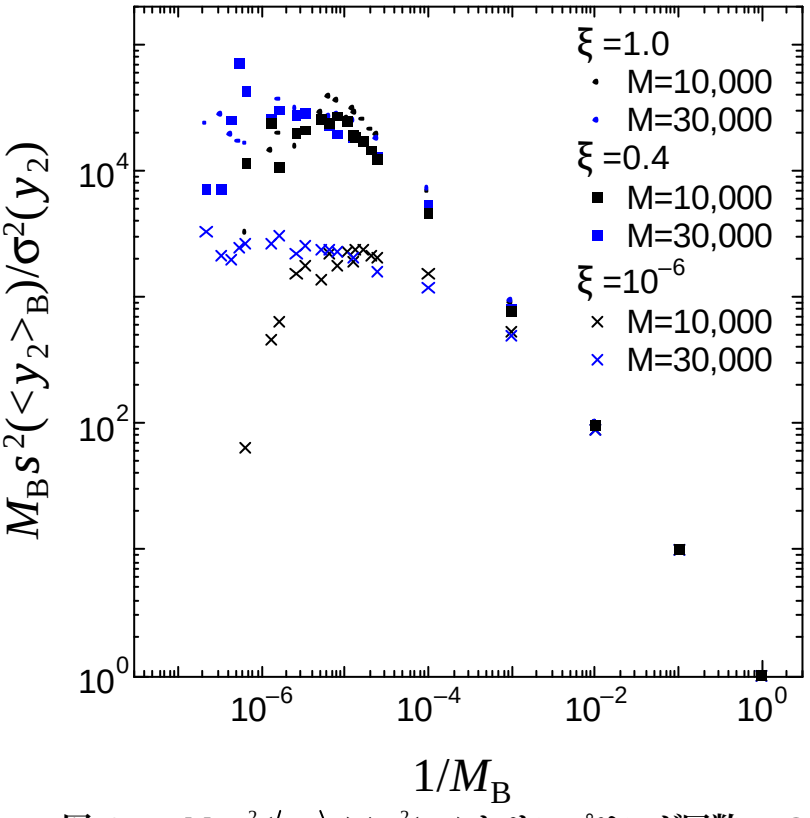



**図 8.5　$M_B s^2(\langle y_2 \rangle_B)/s^2(y_2)$ とサンプリング回数$M$ の関係**

## 8.4　超臨界二酸化炭素への TBP の溶解度計算

8.1 節から 8.3 節までで述べた方法を用いて，超臨界二酸化炭素への TBP の溶解度を計算した．本章では，8.4.1 項で溶質粒子である TBP 分子の取り扱いを述べ，8.4.2 項で計算条件について述べる．そして，8.4.3 項で $PO_4$ 粒子のパラメタの決め方について述べ，その後，8.4.4 項で計算結果を示し，8.4.5 項で考察を行なった．

### 8.4.1　TBP 分子の分割

**（1）　TBP 分子の幾何構造**

図 8.6 に TBP 分子の分子構造を示す．TBP 分子は溶媒粒子である二酸化炭素分子よりも大きい．また，その構造も複雑である．そこで，TBP 分子を炭素原子を中心とした 9 個の $CH_2$ 粒子と 3 個の $CH_3$ 粒子，そして，$PO_4$ 粒子の 13 個に分割する．$CH_2$ 粒子と $CH_3$ 粒子は，炭素原子の中心に存在しているとし，$PO_4$ 粒子は，リン原子の中心に位置しているとした．

次に，TBP 分子の幾何構造を半経験的量子力学によって求めた．パッケージソフトである Chem Office の CS MOPAC pro[17]を用いて，エネルギーが最小となる TBP の原子配置を求めた．その結果を表 8.1 に示す．

表 8.1　TBP 分子の幾何構造

| 原子対 | 結合距離 | 原子対 | 結合角 |
|---|---|---|---|
| C-C | 0.153 nm | C-C-C | 112 度 |
| C-O | 0.140 nm | C-C-O | 112 度 |
| P-O | 0.161 nm | C-O-P | 116 度 |
| | | O-P-（O） | 108 度 |

（O）は，ブチル基のついていない酸素原子である

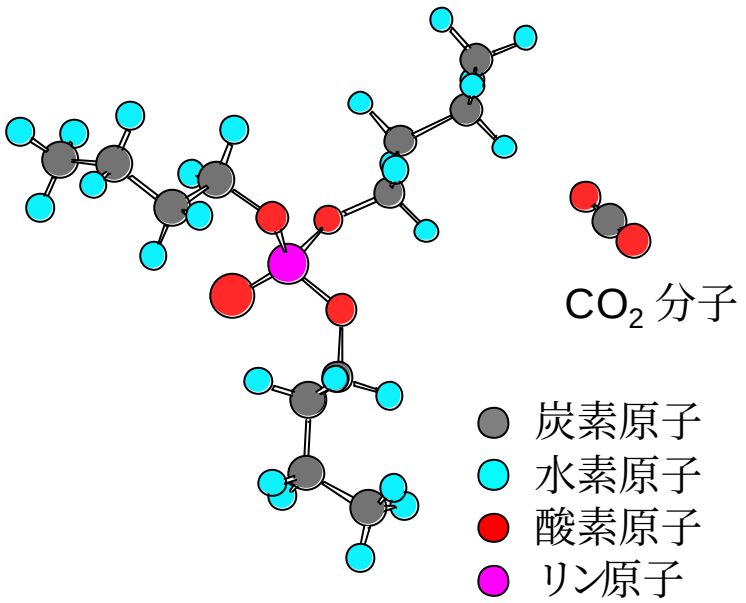



図 8.6　TBP の分子構造

### （2） TBP 分子の分子内ポテンシャルエネルギー

TBP 分子の分子内ポテンシャルエネルギーは次のようにした. 3 本のブチル基については，回転のポテンシャルエネルギーを計算した．この回転のポテンシャルエネルギー$V_i(\Phi_i)$は次の式で示される[2].

$$V_i(\Phi_i) = V_i^{(0)} + V_i^{(1)}(1+\cos\Phi_i) + \frac{1}{2}V_i^{(2)}(1-\cos 2\Phi_i) + \frac{1}{2}V_i^{(3)}(1+\cos 3\Phi_i) \qquad (8.98)$$

$\Phi_i$は，ブチル基の $CH_2$粒子$i$の回転角である．$CH_2$粒子，$CH_3$粒子についての回転ポテンシャルエネルギーのパラメタ$V_i^{(0)} \sim V_i^{(3)}$は，表 8.2 に示す.

表 8.2 $CH_2$-$CH_2$，$CH_2$-$CH_3$粒子間の回転ポテンシャルエネルギーパラメタ[2]

| | |
|---|---|
| $V^{(0)}/k$ | 0.0 K |
| $V^{(1)}/k$ | 710.5 K |
| $V^{(2)}/k$ | -136.5 K |
| $V^{(3)}/k$ | 1584 K |

それ以外の $PO_4$ 粒子とブチル基の各粒子の相互作用と異なるブチル基の粒子との相互作用については，L.J.ポテンシャルによって，ポテンシャルエネルギーを計算した.

### 8.4.2 計算条件

二酸化炭素粒子 256 個と TBP 分子 1 個からなる系での NPT アンサンブルモンテカルロシミュレーションを行なった．シミュレーションでは，二酸化炭素粒子の移動を 64 回試行するごとに，TBP 分子の全粒子の溶質粒子位置の変更を試行した．これは，256 回の二酸化炭素粒子の移動の試行，つまり 1 MCSP の間に，TBP 分子の溶質粒子について 4 回ずつ行なうことに当たる．また，1 MCSP 当り 4 回の体積変更を試行した．カットオフ距離は，$3.6\times s$ とした．ここで，$s$ は溶媒である二酸化炭素の L.J.パラメタである.

Kirkwood のカップリングパラメタ法は，次のようにした．カップリングパラメタ $x$ を 1.0～0 まで，0.1 刻みで 11 点変化させ，TBP 分子が受けるポテンシャルエネルギーを全ての配置でサンプリングし，集団平均を求めた.

計算では，まず，500 MCSP の計算を行ない，系を平衡に到達させた．そして，その後 10,000 MCSP の計算を行なって, TBP 分子が受けるポテンシャルエネルギーをサンプリングした.

温度は 323.15 K（50 ℃）と 333.15 K（60 ℃）とし，入力圧力を 9 MPa～24 MPa まで変化させた. その結果, シミュレーションの圧力は, 323.15 K で 9.0 MPa～18.6 MPa まで変化し，333.15 K では 8.3 MPa～18.9 MPa まで変化した.

以上の計算条件を表 8.3 にまとめた.

表 8.3　計算条件

| | |
|---|---|
| 粒子数 | 二酸化炭素粒子 256 個<br>TBP 分子 1 個<br>（13 個の粒子に分割） |
| 温度 | 323.15 K, 333.15 K |
| 入力圧力 | 9 MPa～24 MPa |
| 計算圧力 | 8.0 MPa～18.9 MPa |
| 計算回数 | 10,500 MCSP |

次に，モンテカルロシミュレーションで用いた L.J.パラメタの値を表 8.4 に示す．TBP と二酸化炭素の異分子間相互作用パラメタ$k_{12}$は，0 とした．また，$PO_4$粒子の L.J.パラメタについては値が分からないので，実験による溶解度をうまく示すことができるように変化させた．

表 8.4　粒子の L.J.パラメタ

| | | | |
|---|---|---|---|
| TBP | $CH_2$粒子[2] | $e/k$ | 59.4 K |
| | | $s$ | 0.3905 nm |
| | $CH_3$粒子[2] | $e/k$ | 88.1 K |
| | | $s$ | 0.3905 nm |
| 二酸化炭素[3] | | $e/k$ | 225.3 K |
| | | $s$ | 0.3910 nm |

最後に，溶解度の計算に必要な TBP の物性値を表 8.5 に示す．

表 8.5　TBP の物性値

| | 323.15 K | 333.15 K |
|---|---|---|
| モル体積 | $2.73\times10^{-4}$ $m^3$/mol | |
| 昇華圧（308.15 K）[10] | 2.04 Pa | 5.10 Pa |

### 8.4.3　$PO_4$粒子のパラメタの決定

最適な $PO_4$ 粒子の L.J.パラメタは，低圧での溶解度計算結果と溶解度測定の実験値の相対誤差が，一番小さくなるものとした．具体的には，入力圧力 9, 10.5, 12 MPa での溶解度計算結果を次の式に最小二乗法を用いてフィッティングした．

$$\log_{10} y = A \cdot P + B \qquad (8.99)$$

ここで，$A$，$B$はフィッティングによって決定する定数である．$P$ の単位は，MPa とした．

そして，フィッティングした線と溶解度測定の実験値との相対誤差を求めた．ここで，相対誤差を用いたのは，323.15 K と 333.15 K で溶解度の絶対値が異なるので，その影響を避けるためである．そして，323.15 K における相対誤差と 333.15 K の相対誤差の和を計算し，その値が一番小さくなる L.J.パラメタを最適な $PO_4$ 粒子の L.J. パラメタとした．表 8.6 に計算した相対誤差の一部を示す．

表 8.6　L.J.パラメタと溶解度の相対誤差の関係

| | | $s$ (nm) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0.60 | | 0.65 | | 0.70 | |
| $e/k$ (K) | 450 | 50 ℃ | 0.49 | 50 ℃ | 1.05 | 50 ℃ | 0.16 |
| | | 60 ℃ | 0.56 | 60 ℃ | 0.53 | 60 ℃ | 0.57 |
| | | 和 | 1.06 | 和 | 1.58 | 和 | 0.73 |
| | 500 | 50 ℃ | 0.55 | 50 ℃ | 0.17 | 50 ℃ | 0.30 |
| | | 60 ℃ | 0.54 | 60 ℃ | 0.53 | 60 ℃ | 0.73 |
| | | 和 | 1.09 | 和 | 0.70 | 和 | 1.03 |
| | 550 | 50 ℃ | 0.44 | 50 ℃ | 0.14 | 50 ℃ | 0.60 |
| | | 60 ℃ | 0.52 | 60 ℃ | 0.60 | 60 ℃ | 0.81 |
| | | 和 | 0.97 | 和 | 0.74 | 和 | 1.41 |

これより，最適な $PO_4$ 粒子の L.J.パラメタは，$e/k = 500$ K，$s = 0.65$ nm と決定された．

### 8.4.4　計算結果

$PO_4$ 粒子の L.J.パラメタは，$e/k = 500$ K，$s = 0.65$ nm としたときの TBP 溶解度の計算結果を，323.15 K の結果を表 8.7 と図 8.7 に，333.15 K の結果を表 8.8 と図 8.8 に示した．図 8.7 には，本研究の TBP 溶解度測定実験結果と日本原子力研究所による TBP 溶解度測定の実験値を合わせて示した．また，図 8.8 には日本原子力研究所による 333.15 K での TBP 溶解度測定の実験値を合わせて示した．

図 8.7 と図 8.8 を見ると，溶解度の低い低圧領域では計算結果は溶解度の実験結果をある程度説明している．しかし，高圧領域では，計算された溶解度は実験値よりも大きくなり，1 を越える値を示している．また，$1 \times 10^{-3}$ 付近の溶解度の低い部分では，計算結果と溶解度の実験結果がずれる傾向が見られた．

表 8.7　超臨界二酸化炭素への TBP の溶解度計算結果（323.15 K）

| 入力圧力 (MPa) | 計算圧力 (MPa) | 溶解度（－） |
|---|---|---|
| 9.0 | 7.99 | 1.07E-03±1.98E-04 |
| 10.5 | 8.38 | 1.09E-02±2.42E-03 |
| 12.0 | 9.19 | 5.73E-02±1.27E-02 |
| 15.0 | 11.0 | 3.25E-01±6.27E-02 |
| 18.0 | 13.5 | 1.42E+00±2.97E-01 |
| 21.0 | 15.9 | 3.26E+00±6.20E-01 |
| 24.0 | 18.6 | 7.15E+00±1.34E+00 |

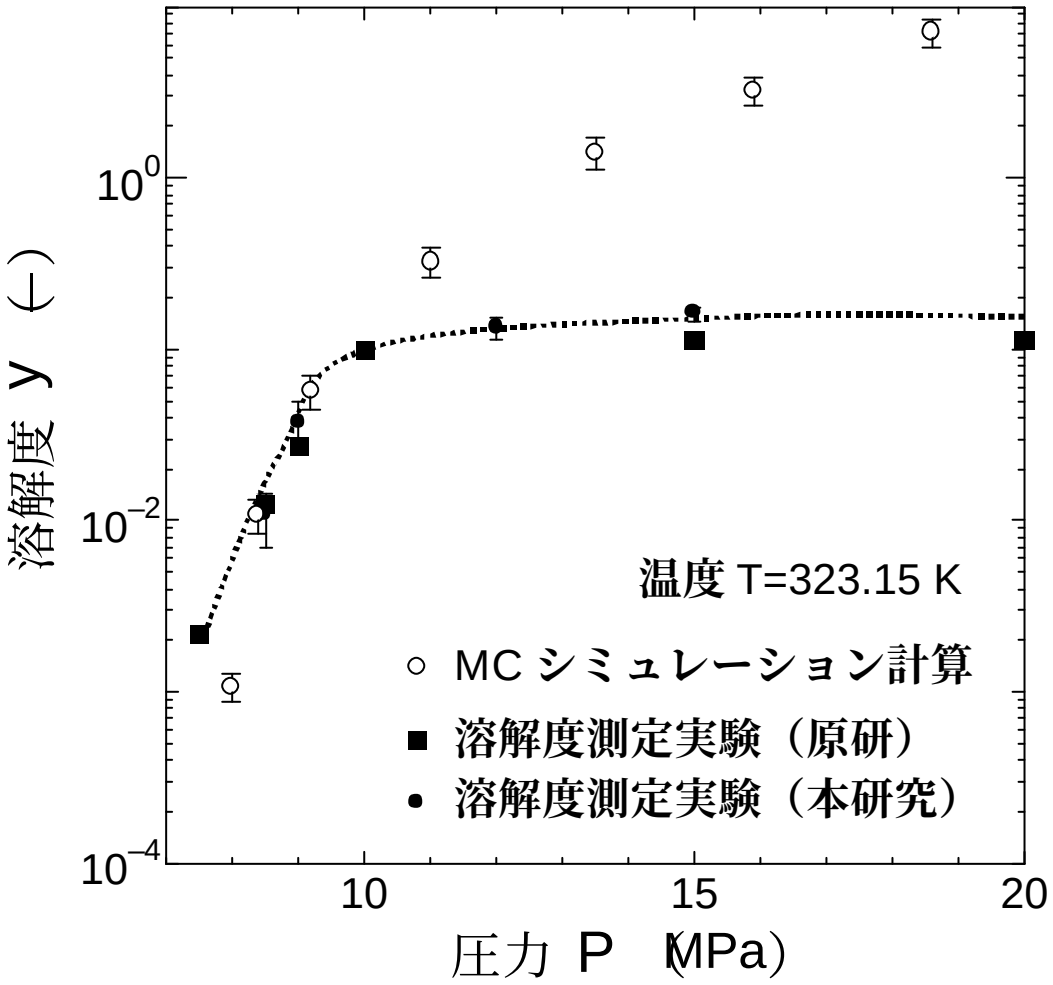



図 8.7　超臨界二酸化炭素への TBP の溶解度（323.15 K）

表 8.8　超臨界二酸化炭素への TBP の溶解度計算結果（333.15 K）

| 入力圧力 (MPa) | 計算圧力 (MPa) | 溶解度（－） |
|---|---|---|
| 9.0 | 8.27 | 1.63E-03±2.91E-04 |
| 10.5 | 9.23 | 3.73E-03±5.87E-04 |
| 12.0 | 10.0 | 3.12E-02±5.48E-03 |
| 15.0 | 11.8 | 2.34E-01±4.77E-02 |
| 18.0 | 14.0 | 8.36E-01±1.64E-01 |
| 21.0 | 16.3 | 3.54E+00±5.41E-01 |
| 24.0 | 18.9 | 7.95E+00±1.32E+00 |

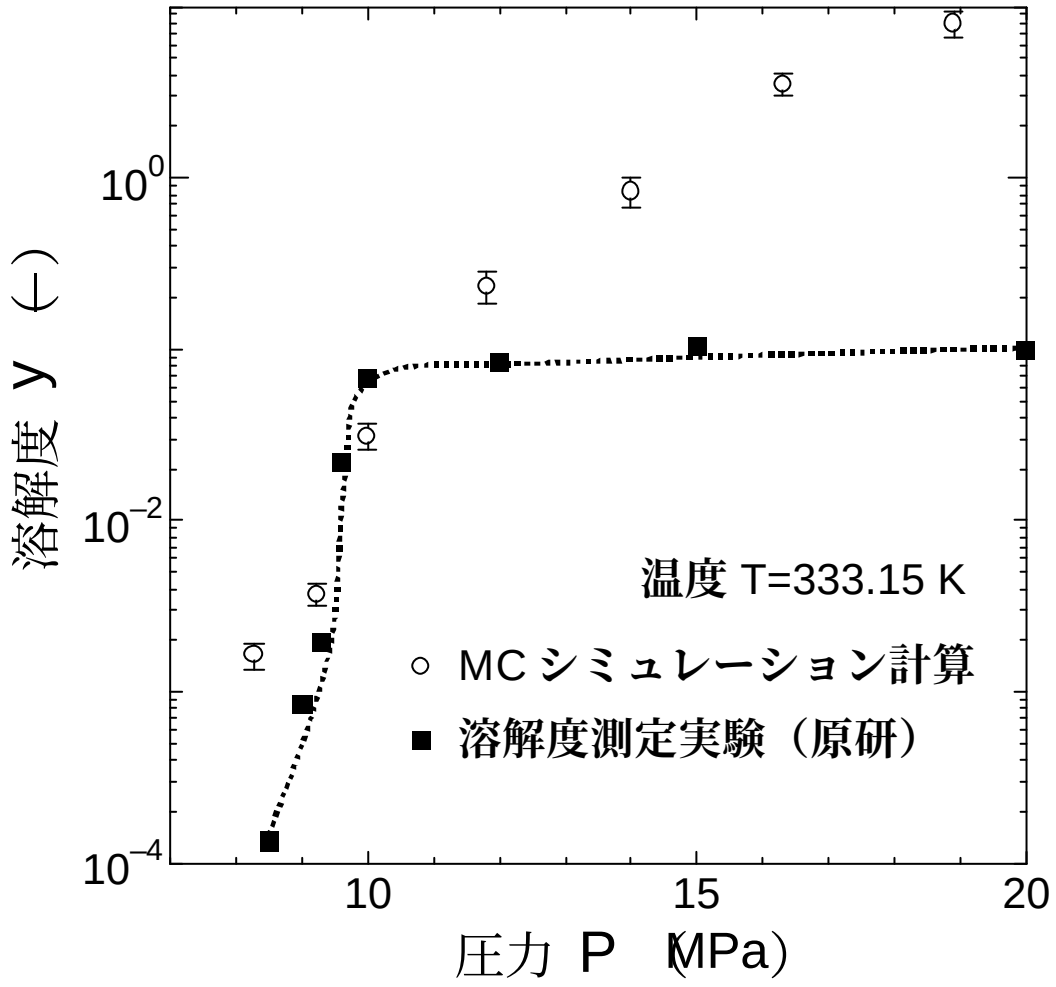



図 8.8　超臨界二酸化炭素への TBP の溶解度（333.15 K）

### 8.4.5　考察

溶解度の計算値が高圧領域で溶解度測定の実験値からずれて，モル分率で表される溶解度が 1 を越えてしまう原因と，溶解度が低圧側で実験値とずれる原因について考察した．

#### （1）　超臨界流体の数密度の補正

（4.26）式で示される超臨界二酸化炭素へのエントレーナの溶解度計算式では，超臨界流体の数密度 $r^{scf}$ を溶媒である超臨界二酸化炭素の数密度 $r_{CO_2}^{scf}$ で近似しているが，TBP の溶解度が高い領域では，$r_{CO_2}^{scf}$ は二酸化炭素と TBP の部分モル体積 $\tilde{v}_{CO_2}, \tilde{v}_{TBP}$ を用いて次のように表す必要がある．

$$r^{scf} = \frac{N_A}{y_{TBP}\tilde{v}_{TBP} + (1-y_{TBP})\tilde{v}_{CO_2}} \tag{8.100}$$

TBP の溶解度が低いとき，（8.100）式は次のように変形され，近似式が得られる．

$$r^{scf} = \frac{N_A}{0\cdot\tilde{v}_{TBP} + (1-0)\tilde{v}_{CO_2}} \simeq \frac{N_A}{\tilde{v}_{CO_2}} \simeq r_{CO_2}^{scf} \tag{8.101}$$

TBP の溶解度が高いときには，（8.100）式を評価する必要がある．しかし，$\tilde{u}_{CO_2}$，$\tilde{u}_{TBP}$ は，圧力，温度，そして組成の関数になるので簡単に値を決めることはできない．

そこで，この部分モル体積をパラメタとして変化させて，部分モル体積が溶解度の計算結果に度のような影響を与えるかを調べた．

具体的には，$\tilde{v}_{TBP}$ を $\tilde{v}_{CO_2}$ の関数として次のような式で表した．

$$\tilde{v}_{TBP} = a\cdot\tilde{v}_{CO_2} \tag{8.102}$$

（8.102）式を用いると，（8.100）式は次のようになる．

$$r^{scf} = \frac{N_A}{y_{TBP}\cdot a\cdot\tilde{v}_{CO_2} + (1-y_{TBP})\tilde{v}_{CO_2}} = \frac{N_A}{\tilde{v}_{CO_2}}\cdot\frac{1}{(a-1)y_{TBP}+1} \tag{8.103}$$

この式を（8.26）式に代入して $y_{TBP}$ を評価する．ここで，$\tilde{u}_{CO_2}$ の値は超臨界二酸化炭素のモル体積に等しいとした．

$a$ の値として，0.8, 0.4, -0.4, -0.8 を入れた場合の溶解度の変化を，323.15 K について，図 8.9 に，333.15 K について図 8.10 に示す．図 8.9，図 8.10 より，$a$ の値が小さくなると高圧側で溶解度の計算値が下がり，実験値に近づくことがわかった．

ここで，$a$ に負の値を入れることは，$\tilde{v}_{TBP}$ を負の値として負の部分モル体積を考えていることになる．超臨界流体では，溶質分子の周りに溶媒分子が集まり，溶媒分子の局所濃度が増大するクラスタリングという現象が見られ，溶質が負の部分モル体積を持つことがあることが実験的に確認されている[7]．

このように，溶解度の高い領域では，TBP の部分モル体積の値を評価することが重要であると考えられる．

#### （2）　液相への二酸化炭素の溶け込み

（8.26）式で示される超臨界二酸化炭素へのエントレーナの溶解度計算式では，液相の二酸化炭素の溶け込みはないとして，液相の TBP のモル分率 $x_{TBP}$ の値は，1 としている．しかし，実際は二酸化炭素は液相の TBP に溶解していると考えられ，その量は圧力が高くなるほど多くなることが予想される．その場合，$x_{TBP}$ の値は，1 よ

りも小さくなっていると考えられ，液相への二酸化炭素の溶け込みを考慮した溶解度計算式である（8.25）式より，超臨界相の TBP 溶解度$x_{TBP}$の値は小さくなると思われる．

$x_{TBP}$の具体的な値を評価するためには，二酸化炭素の化学ポテンシャルを評価した計算が必要となる．

### （３） 超臨界相中の TBP 分子の相互作用

現在のモンテカルロシミュレーションでは，TBP 分子が 1 個の系でシミュレーションしている．そのため，TBP 分子同士の分子間相互作用については考慮していない．しかし，溶解度が大きくなり，超臨界相中に含まれる TBP 分子の数が増えれば，TBP 分子同士の相互作用が与える影響は無視できなくなる．そこで，TBP 分子を複数入れた系でのシミュレーションが必要になると考えられるが，TBP 分子の数が増えると系の粒子数が急速に増加し，それに伴って計算時間も急速に増えると考えられる．また，TBP の $PO_4$ 粒子は極性を持っているので，その極性が他の TBP 粒子などに与える影響の考慮も必要になると考えられる．

### （４） 低溶解度での計算値のずれの原因

本研究で計算を行なった系は，TBP 分子を 1 個と二酸化炭素分子を 256 個含む系であり，系の TBP のモル分率は，$1 / 256 = 3.9 \times 10^{-3}$ となっている．そのため，本研究での系では，$1 \times 10^{-3}$ 付近の溶解度の低い部分でのシミュレーションを行なうには，溶質で ある TBP 分子に比べて二酸化炭素粒子の数が少なくなっており，系に対しての TBP 分子の影響が大きくなってしまうことが考えられる．

このずれを解消するには，まず，二酸化炭素粒子の数を増やす方法があるが，計算時間との兼ね合いで難しい．次に考えられるのは，残余化学ポテンシャルの計算に Widom のテスト粒子挿入法を用いる方法である．Widom のテスト粒子挿入法では，溶質粒子はテスト粒子として挿入するだけで系に直接加えないので，溶質粒子の影響がない系での残余化学ポテンシャルの計算をすることができる．この計算を行なうためには，複数の粒子からなる分子をテスト粒子として挿入する，Widom のテスト粒子挿入法を用いた計算コードを作成する必要がある．

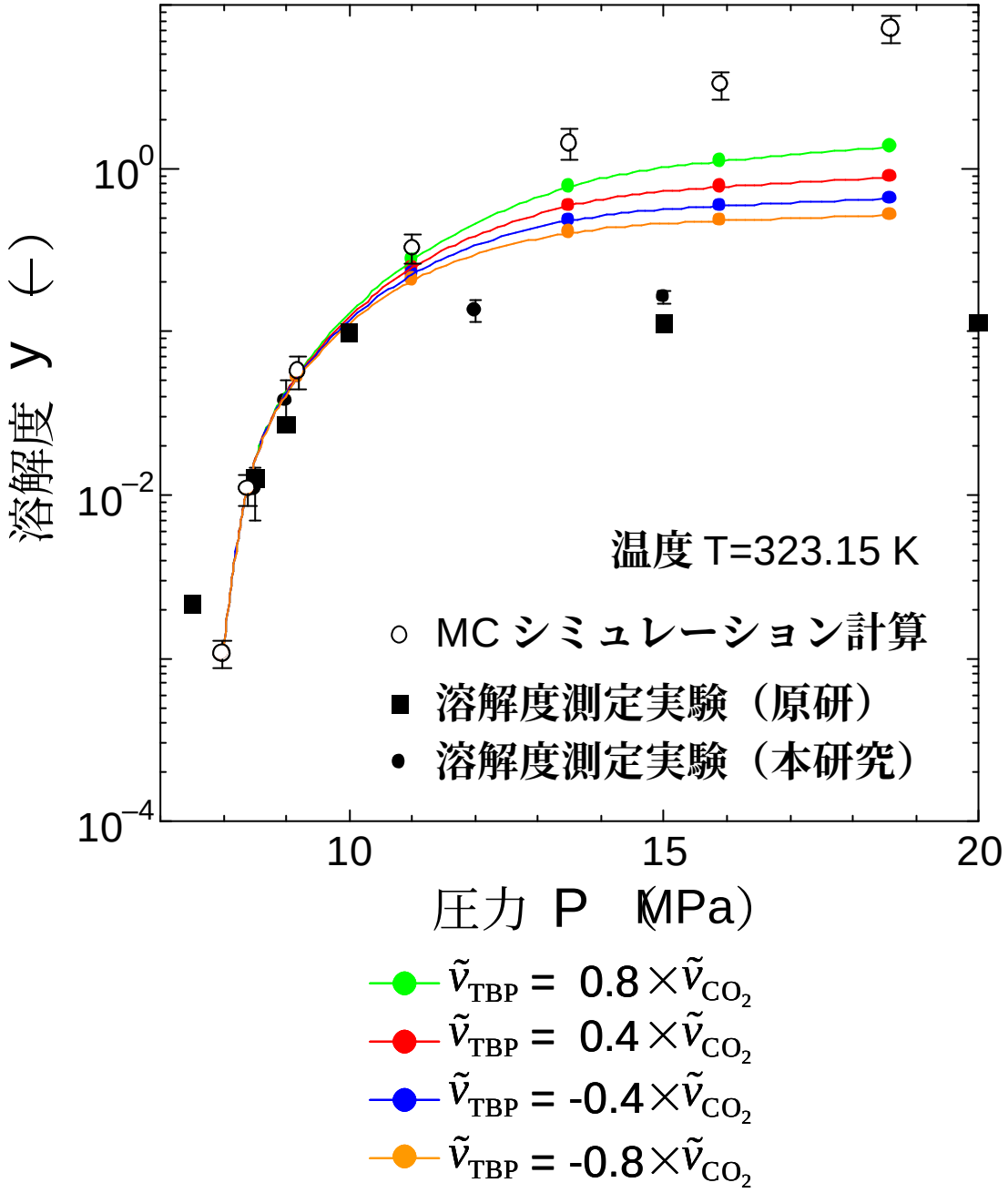



図 8.9　TBP の部分モル体積が溶解度計算結果に与える影響（323.15 K）

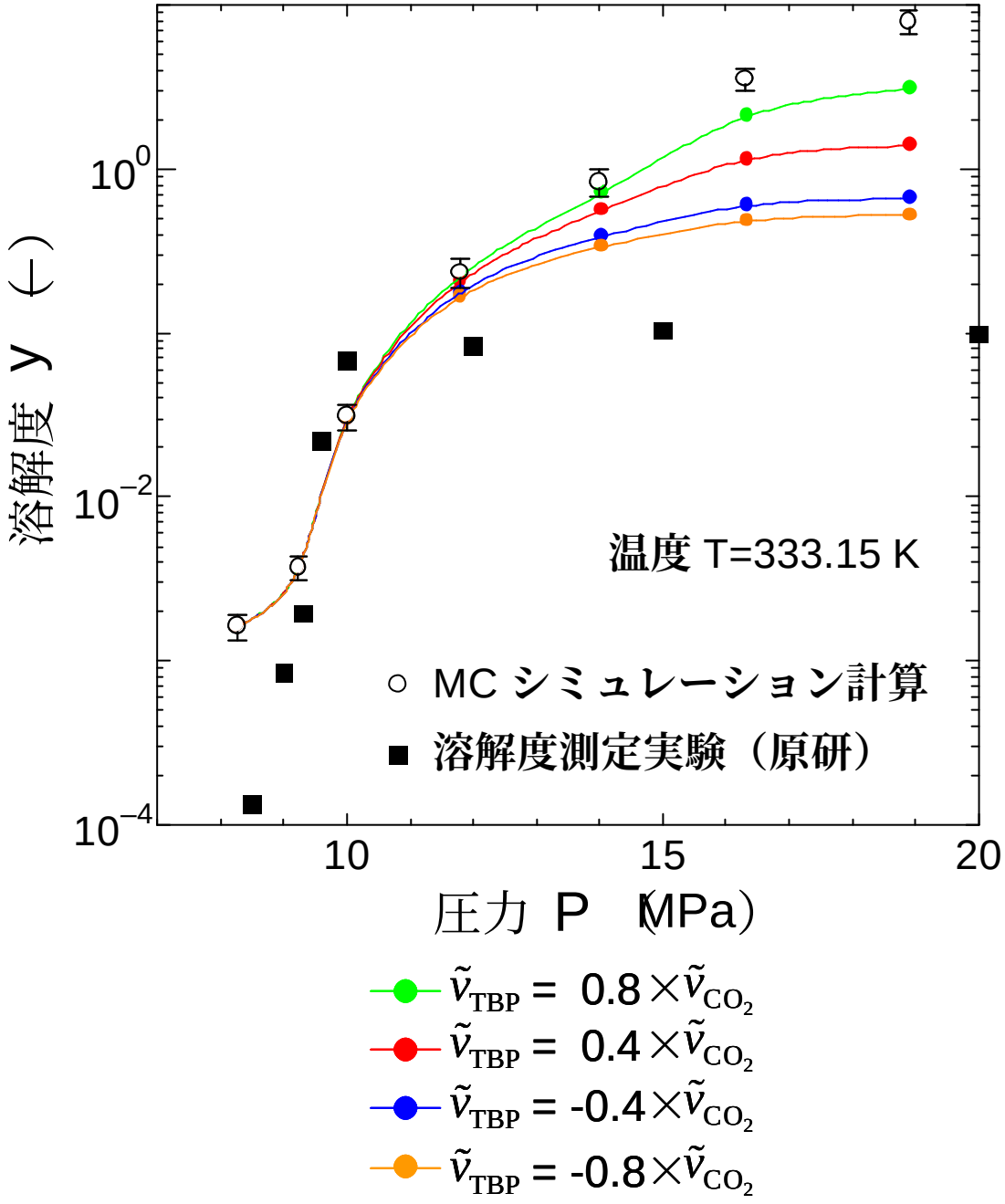



図 8.10　TBP の部分モル体積が溶解度計算結果に与える影響（333.15 K）

## 8.5 超臨界二酸化炭素への TBP 硝酸錯体の溶解度計算

本章では，TBP 硝酸錯体の超臨界二酸化炭素への溶解度を計算する．TBP 硝酸錯体には，硝酸 1 対 TBP 1 の錯体や硝酸 2 対 TBP1 の錯体，硝酸 1 対 TBP2 の錯体がある[6]が，ここでは一般的な硝酸 1 対 TBP1 の錯体（以下，1 対 1 TBP 硝酸錯体と表記）について考えた．8.5.1 項で，TBP 硝酸錯体の幾何構造について述べ，8.5.2 項では計算条件を示す．そして，8.5.3 項で計算結果について記述し，8.5.4 項で考察を行なった．

### 8.5.1　TBP 硝酸錯体の幾何構造

図 8.11 に 1 対 1 TBP 硝酸錯体分子の分子構造を示す．1 対 1 TBP 硝酸錯体は，図のように硝酸イオンと TBP 分子中の極性を持った酸素原子が，水素原子を仲立ちにして配位結合していると考えられる．そこで，1 対 1 TBP 硝酸錯体分子は，13 個の粒子からなる TBP 分子に硝酸粒子を加えた，14 個の粒子からなる分子であると考えた．ここで，硝酸粒子は窒素原子の中心に存在しているとした．

TBP 分子の部分の幾何構造は，8.4 節で求めた通りである．CS MOPAC pro[17]の MOPAC を用いて，エネルギーが最小となる TBP の $PO_4$ 粒子と硝酸粒子の間の距離を求めると，0.617 nm となった．今回のシミュレーションでは，硝酸粒子と $PO_4$ 粒子の位置関係は固定して計算を行なった．

また，1 対 1 TBP 硝酸錯体分子の分子内ポテンシャルエネルギーは，TBP 分子と同様に 3 本のブチル基について，（8.98）式で示される回転のポテンシャルエネルギーを計算した．そして，それ以外の分子内相互作用は，硝酸粒子と TBP 分子内の粒子との相互作用も含めて，L.J.ポテンシャルによってポテンシャルエネルギーを計算した．

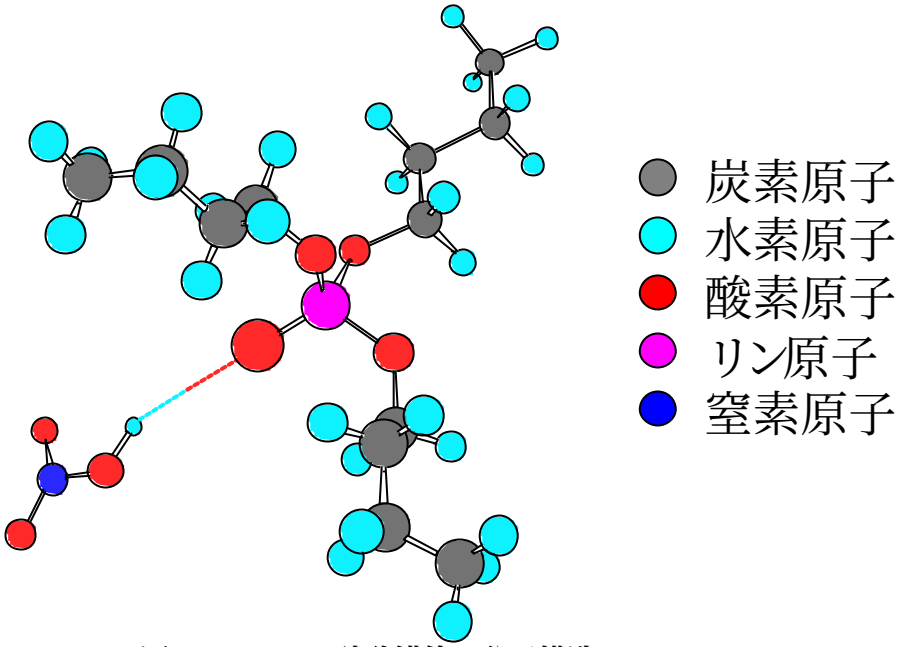



図 8.11　TBP 硝酸錯体の分子構造

### 8.5.2　計算条件

モンテカルロシミュレーションは TBP 溶解度の計算と同じ条件で行なった.
温度は 323.15 K（50 ℃）とし，入力圧力を 9 MPa～15 MPa まで変化させた．その結果，シミュレーションの圧力は，7.8 MPa～11.1 MPa まで変化した.
計算条件を表 8.9 にまとめた.

表 8.9　計算条件

| | |
|---|---|
| 粒子数 | 二酸化炭素粒子 256 個<br>TBP 硝酸錯体分子 1 個<br>（14 個の粒子に分割） |
| 温度 | 323.15 K |
| 入力圧力 | 9 MPa～15 MPa |
| 計算圧力 | 7.8 MPa～11.1 MPa |
| 計算回数 | 10,500 MCSP |

次に, モンテカルロシミュレーションで用いた L.J.パラメタの値を表 8.10 に示す. TBP 硝酸錯体と二酸化炭素の異分子間相互作用パラメタ $k_{12}$ については 0 とした．また, $PO_4$ 粒子の L.J.パラメタについては, TBP の溶解度計算で決定した値, $e/k = 500$ K, $s = 0.65$ nm を用いた. 硝酸の L.J.パラメタは未知の値であるが, ここでは $s = 0.5$ nm とし，$e/k$ は 100 K～300 K の間で変化させて計算を行なった.

表 8.10　粒子の L.J.パラメタ[(2)(3)]

| | | | |
|---|---|---|---|
| TBP | $CH_2$ 粒子 | $e/k$ | 59.4 K |
| | | $s$ | 0.3905 nm |
| | $CH_3$ 粒子 | $e/k$ | 88.1 K |
| | | $s$ | 0.3905 nm |
| | $PO_4$ 粒子 | $e/k$ | 500 K |
| | | $s$ | 0.65 nm |
| 二酸化炭素 | | $e/k$ | 225.3 K |
| | | $s$ | 0.3910 nm |

次に，TBP 硝酸錯体の物性値を示す．1 対 1 TBP 硝酸錯体の液体のモル体積については 4.8 M TBP 硝酸錯体と 2.4 M TBP 硝酸錯体の密度を用いて次のように推算した.
TBP 硝酸錯体の TBP に対する硝酸の割合は，2.4 M TBP 硝酸錯体が 0.72，4.8 M TBP 硝酸錯体が 1.6 である．これより，TBP 硝酸錯体中の硝酸のモル分率は，2.4 M

TBP 硝酸錯体が 0.72 /（1+0.72）= 0.418 となり，4.8 M TBP 硝酸錯体が 1.6 /(1+1.6) = 0.616 と計算される．

TBP 硝酸錯体のモル体積$v_{\mathrm{TBP\text{-}HNO_3}}$は，2.4 M の TBP 硝酸錯体が 0.72 対 1 TBP 硝酸錯体，4.8 M の TBP 硝酸錯体が 1.6 対 1 TBP 硝酸錯体を作っていると考えれば，TBP 硝酸錯体 1 ℓに含まれる TBP 硝酸錯体のモル量は，そこに含まれている TBP のモル量に等しくなるので，次の式で計算される．

$$v_{\mathrm{TBP\text{-}HNO_3}} = \frac{1000}{\text{TBP硝酸錯体1ℓに含まれるTBPのモル量}} \tag{8.104}$$

この式より，TBP 硝酸錯体のモル体積$v_{\mathrm{TBP\text{-}HNO_3}}$は，2.4 M の TBP 硝酸錯体が 299.40 $\mathrm{cm^3}$，4.8 M の TBP 硝酸錯体が 334.35 $\mathrm{cm^3}$ となる．

この TBP の硝酸錯体のモル体積$v_{\mathrm{TBP\text{-}HNO_3}}$は，硝酸と TBP の部分モル体積$\tilde{v}_{\mathrm{HNO_3}}$，$\tilde{v}_{\mathrm{TBP}}$を用いて次のように書ける．

$$v_{\mathrm{TBP\text{-}HNO_3}} = x\tilde{v}_{\mathrm{HNO_3}} + (1-x\tilde{v}_{\mathrm{HNO_3}})\tilde{v}_{\mathrm{TBP}} \tag{8.105}$$

ここで，$x_{\mathrm{HNO_3}}$ は TBP 硝酸錯体中の硝酸のモル分率である．部分モル体積は，組成の関数であるがここでは一定と仮定すると，2.4 M，4.8 M それぞれの TBP 硝酸錯体のモル体積，モル分率から次の 2 式が得られる．

$$\begin{aligned} 299.40 &= 0.418\tilde{v}_{\mathrm{HNO_3}} + (1-0.418)\tilde{v}_{\mathrm{TBP}} \\ 334.45 &= 0.616\tilde{v}_{\mathrm{HNO_3}} + (1-0.616)\tilde{v}_{\mathrm{TBP}} \end{aligned} \tag{8.106}$$

これを解くと，$\tilde{v}_{\mathrm{HNO_3}}$ = 402.43 $\mathrm{cm^3}$，$\tilde{v}_{\mathrm{TBP}}$ = 225.40 $\mathrm{cm^3}$ となる．

1 対 1 TBP 硝酸錯体の硝酸のモル分率は 0.5 であるから，$\tilde{v}_{\mathrm{HNO_3}}$，$\tilde{v}_{\mathrm{TBP}}$ を用いてモル体積を計算すると，313.92 $\mathrm{cm^3}$= 3.14×$10^{-4}$ $\mathrm{m^3/mol}$ となる．

TBP 硝酸錯体の飽和蒸気圧については，全く不明である．そのため，TBP 硝酸錯体の溶解度の絶対値を求めることはできない．そこで，この計算では，TBP 硝酸錯体の蒸気圧は TBP の蒸気圧と等しいとして計算を実行する．そして，計算した溶解度を規格化して，4.8 M TBP 硝酸錯体の溶解度測定で得られた溶解度との傾向の比較を行なうことにした．

### 8.5.3　計算結果

溶解度計算結果を表 8.11 から 表 8.13 に示す.

表 8.11　超臨界二酸化炭素への TBP 硝酸錯体の溶解度
（硝酸粒子の$e/k = 100$ K）

| 入力圧力 (MPa) | 計算圧力 (MPa) | 溶解度（—） |
|---|---|---|
| 9.0 | 7.92 | 7.86E-03±2.09E-03 |
| 10.5 | 8.30 | 8.32E-02±1.93E-02 |
| 12.0 | 8.95 | 4.32E-01±9.78E-02 |
| 13.5 | 9.90 | 1.49E+00±3.18E-01 |
| 15.0 | 11.1 | 3.47E+00±7.87E-01 |

表 8.12　超臨界二酸化炭素への TBP 硝酸錯体の溶解度
（硝酸粒子の$e/k = 200$ K）

| 入力圧力 (MPa) | 計算圧力 (MPa) | 溶解度（—） |
|---|---|---|
| 9.0 | 7.95 | 1.30E-02±3.46E-03 |
| 10.5 | 8.37 | 1.66E-01±4.03E-02 |
| 12.0 | 9.06 | 1.23E+00±2.38E-01 |
| 13.5 | 9.90 | 3.44E+00±8.34E-01 |
| 15.0 | 11.1 | 8.12E+00±1.64E+00 |

表 8.13　超臨界二酸化炭素への TBP 硝酸錯体の溶解度
（硝酸粒子の$e/k = 300$ K）

| 入力圧力 (MPa) | 計算圧力 (MPa) | 溶解度（—） |
|---|---|---|
| 9.0 | 7.82 | 2.26E-02±5.15E-03 |
| 10.5 | 8.28 | 3.61E-01±1.07E-01 |
| 12.0 | 8.82 | 1.89E+00±5.38E-01 |
| 13.5 | 9.76 | 6.89E+00±1.51E+00 |
| 15.0 | 10.8 | 1.42E+01±3.01E+00 |

ここで，入力圧力が 13.5 MPa のときの溶解度が 1 になるように，それぞれの溶解度を規格化した．図 8.12 に横軸を圧力，縦軸を規格化した溶解度をとったグラフを示す．ここで，4.8 M TBP 硝酸錯体の溶解度を 10 MPa での溶解度の実験値で規格化したものを合わせて示した．

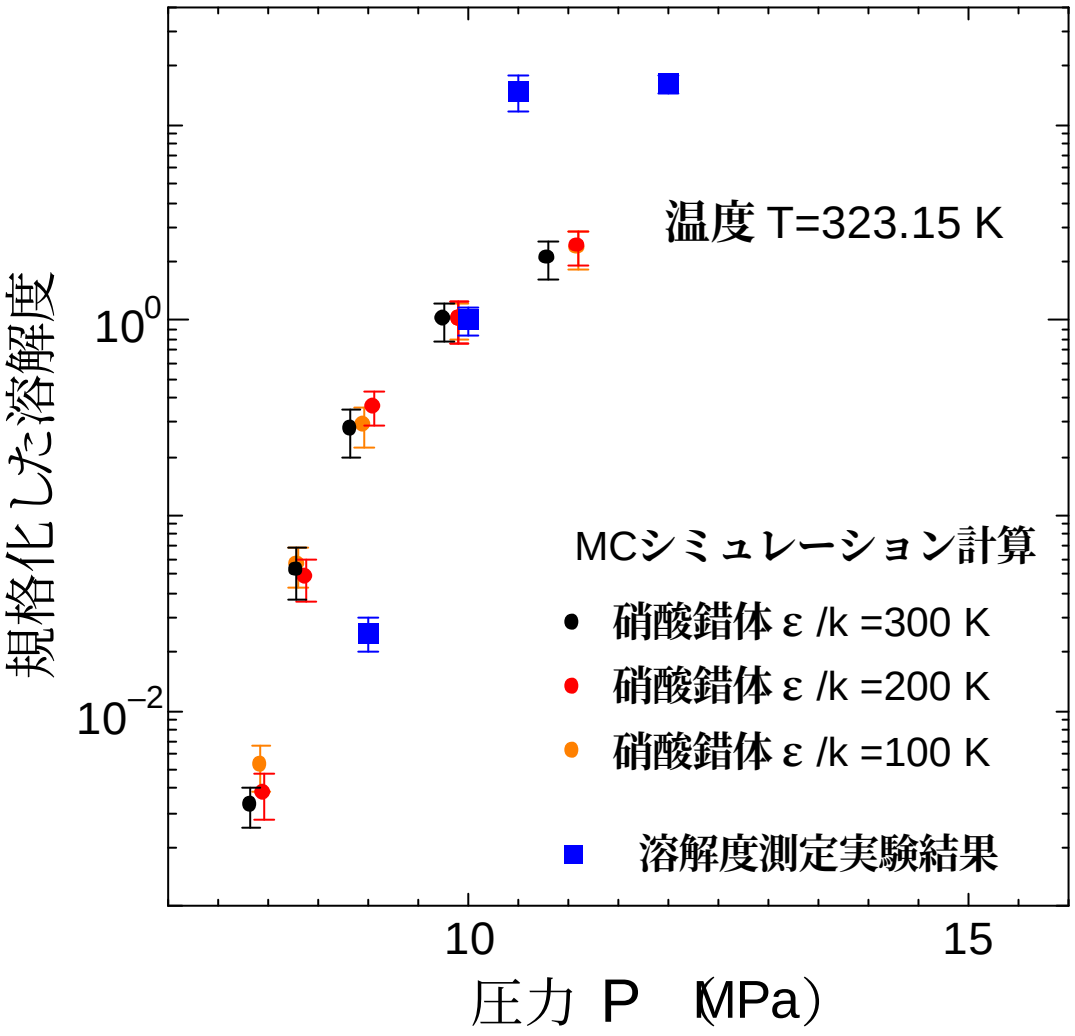



図 8.12　TBP 硝酸錯体の実験値と計算値の傾向の比較

### 8.5.4　考察

図 8.12 を見ると，TBP 硝酸錯体の溶解度計算で求めた溶解度の圧力依存の傾向と，実験で得られた溶解度の圧力依存の傾向は，特に高圧側で異なる結果となった．また，硝酸粒子の $e/k$ は溶解度の絶対値には影響を与えるが，溶解度の圧力依存性への影響はこの範囲ではほとんどないことがわかった．

# 9 溶解抽出過程の化学工学モデルに関する検討

前章までは超臨界二酸化炭素抽出装置により酸化物からランタニド等を実際に抽出した．超臨界流体抽出はその特徴として，実験の温度，圧力を変化させることで連続的に流体の溶解度等の性質が変わり，抽出挙動を制御できる．さらに，エントレーナの濃度や種類を変えることでも，また，抽出しようとする物質の形態や種類によってもその抽出過程の様子は様々に変化する. そこで, これらのいろいろな要因により, 抽出挙動がどのように変わるかを調べる方法として溶解抽出過程をモデル化し, 反応速度定数により整理することは非常に重要である. これは超臨界流体抽出のメカニズムを解明することにもつながり，使用済核燃料のような混合物から，抽出反応速度の差によって目的の元素を他元素と相互分離しようとするときの基礎データとしても役に立つと考えられる.

## 9.1 抽出過程のモデル化

### 9.1.1 物質収支式

今回行っている実験における抽出過程の物質収支式は次のように書くことができる.

$$V\frac{dC}{dt} = F(C_{in} - C_{out}) + X, \tag{9.1}$$

ここで，$V$ は反応容器内容量，$C$ は反応容器内のランタニド濃度，$F$ は二酸化炭素流量，$X$ は反応容器内でのランタニドの湧き出し量である．$C_{\mathrm{in}}$ と $C_{\mathrm{out}}$ はそれぞれ反応容器の入り口と出口のランタニドの濃度である. $C$ と $C_{\mathrm{out}}$ は等しいと仮定する. また, 反応容器へのランタニドの流入がないために $C_{\mathrm{in}}$ は 0 である. さらにランタニドの湧き出し量 $X$ は反応容器内のランタニド酸化物の量$\boldsymbol{m}$に比例するとする．反応速度定数$\boldsymbol{k}$を使うと，式(9.1)は

$$V\frac{dC}{dt} = -FC + kSm, \tag{9.2}$$

$$\frac{dm}{dt} = -V\frac{dC}{dt} - FC, \tag{9.3}$$

と書くことができる．ここで，$S$ は実験から求まる二酸化炭素の TBP 硝酸錯体に対する溶解度である．$\boldsymbol{k}$は実験値をフィッテングして評価するべき唯一のパラメータである.

$C$ と $m$ の初期値はそれぞれ 0，$m_0$ であるので，$\boldsymbol{k}$の値を求めるために式(9.2)と式(9.3)を $t$ で積分する．すると，

$$C = \frac{kSm_0}{F - kSV}\left(e^{-kSt} - e^{-Ft/V}\right), \tag{9.4}$$

となる．すると，時間 $t_1$ から $t_2$ までのランタニドの回収量は次式で表される．

$$I(t)=\int_{t_1}^{t_2} CFdt$$
$$=m_0\left\{\frac{q_2}{q_1-q_2}\left(e^{-t_2/q_2}-e^{-t_1/q_2}\right)-\frac{q_1}{q_1-q_2}\left(e^{-t_2/q_1}-e^{-t_1/q_1}\right)\right\}, \qquad (9.5)$$

ここで，$q_2\equiv\frac{V}{F}, q_1\equiv\frac{1}{kS}$ である．

### 9.1.2 反応速度定数 $k$ の決定

前節の式(9.5)を実際の実験結果に照らし合わせて，その実験の反応速度定数 k を求める．

式に代入すべき値はエントレーナの超臨界二酸化炭素に対する溶解度 $S$ を除き，実験装置の幾何条件と運転条件によって決まる．溶解度 $S$ は実験結果から簡単に計算できる．実験値とモデルによる解析値を，$k$ をパラメトリックに変化させることで一致させ，そのときの $k$ の値をその実験の反応速度定数とする．

今回対象とする抽出過程は硝酸濃度依存を調べる実験とした．計算を Microsoft EXCEL により行った結果，1.3 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体で反応速度定数 $k$ は $7.6\times10^{-3}$ $s^{-1}$，0.27 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体で $k$ は $4.3\times10^{-3}$ から $2.5\times10^{-3}$ $s^{-1}$ という値を得た．

この $k$ の値を用いたモデルの解析値と実験値の比較のグラフを図 9.1 に示す．

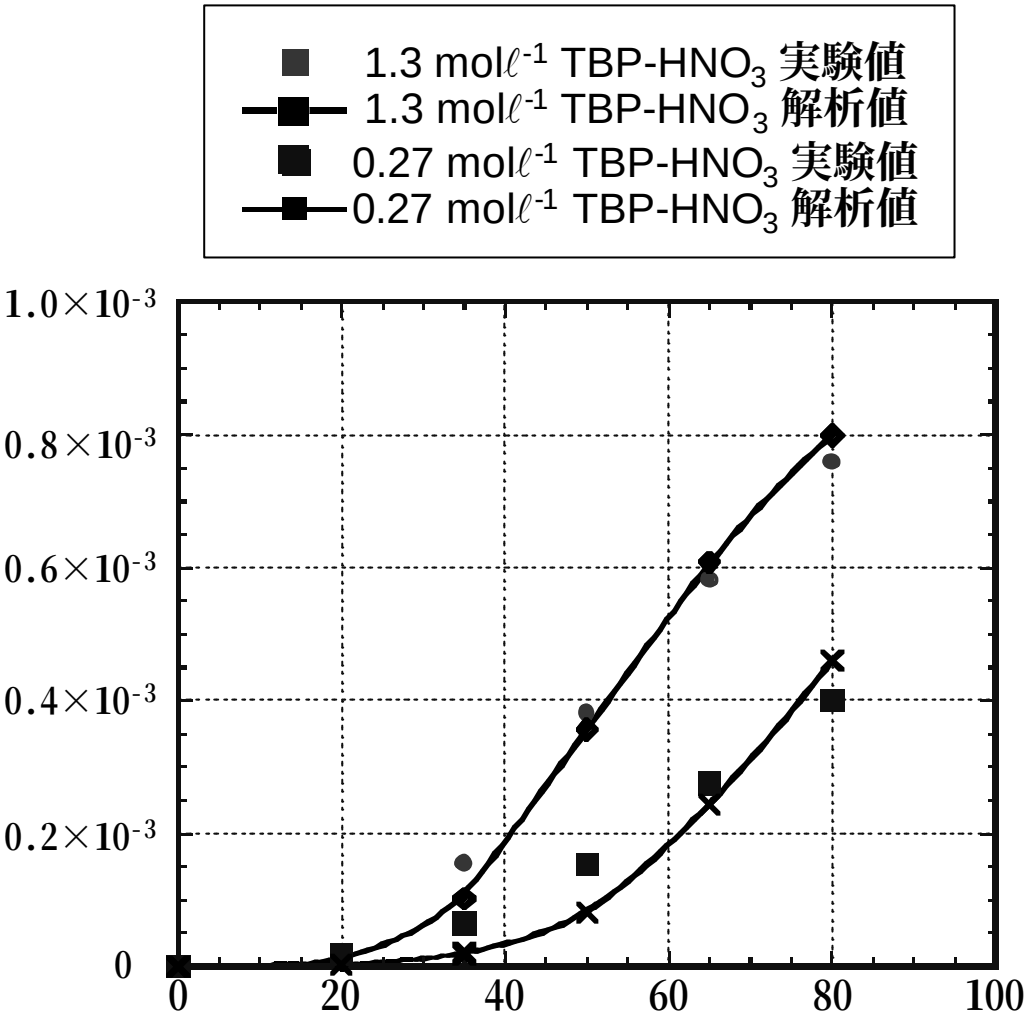



**図 9.1　Gd 回収量と抽出時間の関係（濃度依存性）**

## 9.2 まとめ

**溶解抽出過程を物質収支式を使いモデル化し，その解析値と実験値を反応速度定数 *k* をふることでフィッテングさせ，その反応における *k* の値を求めた．**

**その結果，** 1.3 mol･ℓ-1 TBP **硝酸錯体を用いた場合の反応速度定数 *k* の値は，** 0.27 mol･ℓ-1 TBP **硝酸錯体を用いた場合のほぼ** 2 **倍になった．実験から求めた** Gd **の抽出率** 1.3 mol･ℓ-1 TBP **硝酸錯体の方が** 2 **倍程度になっており，実験結果を反応速度定数がよく表しているといえる．**

**しかし，各抽出時間ごとにみると実験値とモデルからの解析値は必ずとも一致していない．これは抽出反応モデルがランタニド濃度の収支しか考えていないもっともシンプルなものであるためだと考えられる．さらに言えば，このモデルは混合酸化物からの抽出にはこのままでは応用できない．よって今後，より正確で混合酸化物からの**

**抽出にも対応したモデルを作成するには，エントレーナ中の TBP 濃度と硝酸錯体濃度，複数のランタニド元素の濃度，反応で生じる水の濃度などについても物質収支式をたてて，それを連立して解く必要性がある．**

## 10 結　言

核燃料再処理や放射性廃棄物の除染への将来における適用を想定し，TBP 硝酸錯体を超臨界二酸化炭素に溶解して用いることにより，ランタニド酸化物と他の金属酸化物の混合物からランタニドだけを選択的に，また，二次廃棄物発生量を最小化し，かつ大きな処理速度で回収することが可能であることを示すために，実験研究を行い以下に示すことを明らかにした．

① 単一ランタニド酸化物等に対する常圧回収に関する検討

$Nd_2O_3$ と TBP 硝酸錯体を *n*-ドデカンで希釈した有機流体とを 40℃で反応させることにより，Nd を TBP 錯体として回収できることを確認し，この際の Nd 酸化物の溶解抽出速度を測定した．TBP 硝酸錯体の濃度が 30%の有機流体を用いると，反応時間 10 分で 0.01 mol の約 60%を抽出溶解できた．また，充分量の錯体を使用することで全量を抽出溶解することができることを確認した．また，他の金属酸化物（Sr, Zr, Mo, Ru の酸化物）および Pd 金属についても同様の実験検討を行い，ほとんど溶解抽出されないことがわかった．これらの実験結果から，Nd 等ランタニド金属の酸化物と Sr, Zr, Mo, Ru の酸化物または Pd との混合物に TBP 硝酸錯体を *n*-ドデカンで希釈した有機流体を作用させることにより，ランタニド金属を選択的に回収できる可能性があることを明らかにした．

② 二元系混合試料に対する常圧回収に関する検討

$Nd_2O_3$ と Sr, Zr, Mo, Ru の酸化物または Pd を混合した二元系試料を用いて，①と同様の実験検討を行った．これにより，共存条件での溶解抽出挙動に関する基礎データを得ることができ，①で予想されたとおり，Nd を他の金属酸化物または金属との混合物から選択的に回収できることを確認した．

③ 単一ランタニド酸化物等に対する超臨界流体による回収に関する検討

①と同様の実験を TBP 硝酸錯体を超臨界二酸化炭素に溶解した流体を用いて実施することにより，超臨界流体による溶解抽出速度を測定した．この結果，120 分で Nd 0.01 mol の 60%を回収できることがわかった．また，他の金属酸化物または金属はほとんど回収されないことがわかった．

④ 二元系混合試料に対する超臨界流体による回収に関する検討

②と同様の実験を③と同様に実施し，超臨界流体中で元素が共存する条件での溶解抽出挙動に関する基礎データを得ることができ，超臨界二酸化炭素中でも Nd を他の金属酸化物または金属との混合物から選択的に回収できることを確認した．

⑤ ランタニド酸化物・金属酸化物多元系試料に対する超臨界流体による回収に関する検討

Nd, Sr, Zr, Mo, Ru の酸化物と Pd からなる多元系試料に対する超臨界流体抽出を④と同様に実施した．多元系試料からも Nd を他の金属酸化物または金属との混合物から選択的に回収できることを確認した．

⑥ バルク試料に対する溶解抽出速度に関する検討

バルク試料に対する溶解抽出速度に関する検討を行った．バルク試料として $Gd_2O_3$ ペレットを使用し，溶解抽出流体は 2.4 M TBP 硝酸錯体を用いた．溶解抽

出速度の比較のために $Gd_2O_3$ の粉体を用いた実験も行った．ペレットと粉体それぞれにおいて超臨界二酸化炭素中の TBP モル分率の違う条件について実験を行った．超臨界流体により $Gd_2O_3$ ペレットから Gd が抽出できた．ペレットからの抽出と粉体からの抽出とを比較すると，粉体からの方が Gd は抽出されやすいこと，ペレットからの抽出では超臨界流体中の錯体濃度が直接，回収率に影響すること，モル分率が大きい，つまり錯体濃度が高いほうが単位時間当たりの回収率が高いこと，流入させた錯体の量で回収率を評価すると，超臨界二酸化炭素中の TBP モル分率が低い場合の方が少ない錯体量で Gd を回収できており，効率がよいことがわかった．

さらに同様の試料を用いて常圧での実験を行い，超臨界圧での実験と比較した．溶解抽出流体は超臨界二酸化炭素に相当する *n*-ドデカンと 2.4 M TBP 硝酸錯体との混合物を用いた．ペレットからの Gd の抽出において，溶解抽出流体中の TBP モル分率が等しい場合，常圧での抽出に比べ，超臨界流体による抽出は効率よく Gd を回収できることがわかった．

⑦ TBP および TBP 硝酸錯体の超臨界二酸化炭素への溶解度の分子シミュレーション

抽出剤である TBP と TBP 硝酸錯体の超臨界二酸化炭素の分子間相互作用をモンテカルロシミュレーションを用いて評価し，TBP と TBP 硝酸錯体の超臨界二酸化炭素への溶解度を計算した．超臨界相と抽出流体である液相の熱力学的平衡を考えると，ある圧力，温度での超臨界二酸化炭素への溶解度は，抽出剤の飽和蒸気圧と抽出剤のモル体積から表現できる．本研究では抽出剤への二酸化炭素の溶け込みを無視して，超臨界相の抽出剤の残余化学ポテンシャルを Kirkwood のカップリングパラメタ法から計算した．

TBP の超臨界二酸化炭素への溶解度について，モンテカルロシミュレーションでの計算値と実験値を比較した．10 MPa 以下では計算値は実験値をよく説明できている．10 MPa 以上の領域では両者にずれが生じているが，これは実験値が動的手法を用いて取得したものであるためであり，今後，静的な手法を用いて実験値を得ることにより，より正確な評価をすることができると考えられる．

TBP 硝酸錯体の超臨界二酸化炭素への溶解度計算については，硝酸の Lennard-Jones パラメタが未知の値であるため，今回は $\sigma$=0.5 nm とし，$\varepsilon$/k は 100 K〜300 K の間で変化させて計算を行った．また TBP 硝酸錯体の蒸気圧は不明であるため，絶対値での評価はできない．そのため蒸気圧は TBP と等しいとし，計算の入力圧力が 13.5 MPa での溶解度で規格化し，溶解度の圧力依存性の傾向を調べた．以上の検討から，抽出剤である TBP の超臨界二酸化炭素への溶解度を分子シミュレーションを用いて定量的に評価することが可能であることが確認できた．

⑧ 溶解抽出過程の化学工学モデルに関する検討

$Gd_2O_3$ からの Gd の溶解抽出過程を物質収支式を使いモデル化し，その解析値と実験値を反応速度定数 $k$ をふることでフィッテングさせ，その反応における $k$ の値を求めた．1.3 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体を用いた場合の反応速度定数 $k$ の値は，0.27 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体を用いた場合のほぼ 2 倍になった．実験から求めたある一定時間の Gd の抽出率も 1.3 mol･$\ell^{-1}$ TBP 硝酸錯体の方が 2 倍程度になっており，実験結果を反応速度定数がよく表しているといえる．以上の検討から，簡単な化学工学モデルを用いることで，反応速度定数を求めることにより，おおまかな溶解抽出の速度に関する情報を得られることが確認できた．

## 11 参考文献


1. O. Tomioka, Y. Enokida, I. Yamamoto: “Solvent Extraction of Lanthanides from Their Oxides with TBP in Supercritical $CO_2$”, *J. Nucl. Sci. Tech.*, Vol. 35, No. 7, pp. 515-516 (1998)
2. Y. Koga, Y. Iwai, Y. Arai: “Monte-Carlo Simulation for Chain Molecules in Supercritical Ethane”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 103, No. 3, pp. 2283-2288 (1994)
3. H. Eya, Y. Iwai, T. Fukuda, Y. Arai: “Monte Carlo calculation of solubilities of high-boiling component in supercritical carbon dioxide”, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 77, pp. 39-51 (1992)
4. K. S. Shing, S. T. Chung: “Computer Simulation Methods for the Calculation of Solubility in Supercritical Extraction Systems”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 91, No. 6, pp. 1674-1681 (1987)
5. J. G. Kirkwood: “Statistical mechanics of fluid mixtures”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 3, pp. 300-313 (1935)
6. D. J. Chaiko, G. F. Vandegrift: “A Thermodynamic Model of Nitric Acid Extraction by Tri-n-Butyl Phosphate”, *Nucl. Technol.*,Vol .82, pp. 52-59 (1988)
7. **斎藤正三郎：超臨界流体の科学と技術，三共ビジネス** (1996)
8. **神山新一，佐藤明：モンテカルロ・シミュレーション，朝倉書店** (1997)
9. **岡田勲，大澤映二：分子シミュレーション入門，海文堂** (1989)
10. **中西浩一郎：溶解度の理論と計算，講談社** (1982)
11. **吉澤康和：新しい誤差論 実験データ解析法，共立出版** (1989)
12. **山口喬：入門化学熱力学，培風館** (1981)
13. **長岡洋介：統計力学，岩波書店** (1994)
14. **玉虫伶太：活量とは何か，共立出版** (1983)
15. P. W. Atkins**：アトキンス物理化学，第 4 版，東京化学同人** (1993)
16. **大澤映二編，片岡洋右著：分子動力学法とモンテカルロ法，講談社** (1994)
17. CS MOPAC pro, CambridgeSoft Corporation (1996)

# 付録

## 付録 A

単一ランタニド酸化物に対する常圧回収に関する検討（2 章）の図 2.1 から図 2.7 までの実験データを表 A.1 に，二元系混合試料に対する常圧回収に関する検討（3 章）の図 3.1 から図 3.6 までの実験データを表 A.2 に示す.

表 A.1　常圧における単一ランタニド等からの各元素の抽出率

| 超臨界まとめ | | 単一ランタニド等 常圧溶解抽出実験 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 抽出率 [%] | | | | | |
| No. | 抽出時間 [min] | $Nd_2O_3$ | SrO | Pd | $ZrO_2$ | $MoO_3$ | $RuO_2$ |
| | | Nd | Sr | Pd | Zr | Mo | Ru |
| 0 | 0 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 1 | 2 | 49.14 | 0.67 | 0.13 | 0.01 | 0.13 | 0.00 |
| 2 | 4 | 56.34 | 0.87 | 0.10 | 0.01 | 0.10 | 0.00 |
| 3 | 7 | 60.07 | 1.08 | 0.07 | 0.01 | 0.07 | 0.00 |
| 4 | 10 | 61.38 | 1.15 | 0.07 | 0.01 | 0.07 | 0.00 |
| 5 | 15 | 60.63 | 1.23 | 0.07 | 0.01 | 0.07 | 0.00 |
| 6 | 20 | 55.63 | 1.31 | 0.06 | 0.01 | 0.06 | 0.00 |
| 7 | 30 | 62.78 | 1.48 | 0.07 | 0.01 | 0.07 | 0.00 |

表 A.2　常圧における二元系混合試料からの各元素の抽出率

| 超臨界まとめ | | 二元系混合試料 常圧溶解抽出実験 | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 抽出率 [%] | | | | | | | | | |
| No. | 抽出時間 [min] | $Nd_2O_3$-SrO | | $Nd_2O_3$-Pd | | $Nd_2O_3$-$ZrO_2$ | | $Nd_2O_3$-$MoO_3$ | | $Nd_2O_3$-$RuO_2$ | |
| | | Nd | Sr | Nd | Pd | Nd | Zr | Nd | Mo | Nd | Ru |
| 0 | 0 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 1 | 2 | 41.28 | 3.90 | 35.99 | 0.72 | 37.45 | 0.04 | 59.15 | 0.01 | 50.02 | 0.00 |
| 2 | 4 | 42.26 | 4.57 | 38.95 | 0.68 | 40.03 | 0.05 | 63.32 | 0.02 | 60.24 | 0.00 |
| 3 | 7 | 40.45 | 5.41 | 40.66 | 0.66 | 36.38 | 0.04 | 60.26 | 0.03 | 40.01 | 0.00 |
| 4 | 10 | 41.91 | 4.70 | 39.28 | 0.91 | 37.84 | 0.03 | 59.59 | 0.01 | 48.50 | 0.00 |
| 5 | 15 | 37.24 | 4.76 | 39.09 | 0.55 | 37.78 | 0.05 | 63.37 | 0.02 | 40.43 | 0.00 |
| 6 | 20 | 34.77 | 4.54 | 39.42 | 0.40 | 37.20 | 0.04 | 61.18 | 0.04 | 38.88 | 0.00 |
| 7 | 30 | 32.44 | 4.40 | 40.85 | 0.68 | 35.47 | 0.04 | 60.94 | 0.02 | 45.87 | 0.00 |

単一ランタニド酸化物に対する超臨界流体による回収に関する検討（4 章）の図 4.2 から図 4.15 までの実験データを表 A.3 に，二元系混合試料に対する超臨界流体による回収に関する検討（5 章）の図 5.1 から図 5.12 までの実験データを表 A.4 に示す.

## 表 A.3　単一ランタニド等から超臨界流体による各元素の抽出率

| 超臨界まとめ | | 単一ランタニド等 超臨界流体溶解抽出実験 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| No. | 抽出時間 [min] | $Nd_2O_3$ | | SrO | | Pd | |
| | | Nd 抽出率 [%] | 累積サンプル量(ml) | Sr 抽出率 [%] | 累積サンプル量(ml) | Pd 抽出率 [%] | 累積サンプル量(ml) |
| 1 | 15 | 0.01 | 0.14 | 0.01 | 0.39 | 0.00 | 0.09 |
| 2 | 30 | 0.09 | 0.29 | 0.05 | 1.90 | 0.00 | 0.31 |
| 3 | 45 | 0.84 | 0.59 | 0.27 | 8.23 | 0.02 | 1.49 |
| 4 | 60 | 18.06 | 11.18 | 0.52 | 14.82 | 0.05 | 3.92 |
| 5 | 75 | 33.37 | 20.70 | 0.74 | 21.48 | 0.08 | 6.35 |
| 6 | 90 | 44.59 | 29.13 | 0.95 | 28.26 | 0.15 | 9.12 |
| 7 | 105 | 54.76 | 38.41 | 1.10 | 34.94 | 0.24 | 11.89 |
| 8 | 120 | 66.30 | 46.83 | 1.26 | 41.63 | 0.35 | 14.97 |
| 平均 $CO_2$ 流量 [min/l] | | 2.53 | | 2.12 | | 0.45 | |
| | | | | | | | |
| No. | 抽出時間 [min] | $ZrO_2$ | | $MoO_3$ | | $RuO_2$ | |
| | | Zr 抽出率 [%] | 累積サンプル量(ml) | Mo 抽出率 [%] | 累積サンプル量(ml) | Ru 抽出率 [%] | 累積サンプル量(ml) |
| 1 | 15 | 0.00 | 0.08 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.52 |
| 2 | 30 | 0.00 | 1.59 | 0.00 | 1.52 | 0.00 | 1.77 |
| 3 | 45 | 0.00 | 7.28 | 0.00 | 8.74 | 0.00 | 3.67 |
| 4 | 60 | 0.00 | 13.16 | 0.01 | 15.47 | 0.00 | 6.22 |
| 5 | 75 | 0.00 | 19.34 | 0.01 | 22.83 | 0.00 | 9.21 |
| 6 | 90 | 0.01 | 25.79 | 0.01 | 30.77 | 0.00 | 12.30 |
| 7 | 105 | 0.01 | 32.47 | 0.01 | 37.62 | 0.00 | 15.31 |
| 8 | 120 | 0.01 | 38.63 | 0.02 | 44.38 | 0.00 | 18.04 |
| 平均 $CO_2$ 流量 [min/l] | | 1.91 | | 3.00 | | 1.29 | |

## 表 A.4　二元系混合試料からの超臨界流体による各元素の抽出率

| 超臨界まとめ | | 二元系混合試料 超臨界溶流体解抽出実験 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Nd_2O_3$-SrO | | | $Nd_2O_3$-Pd | | |
| No. | 抽出時間 [min] | Nd 抽出率 [%] | Sr 抽出率 [%] | 累積サンプル量(ml) | Nd 抽出率 [%] | Pd 抽出率 [%] | 累積サンプル量(ml) |
| 1 | 15 | 0.07 | 0.00 | 0.08 | 0.05 | 0.00 | 0.10 |
| 2 | 30 | 1.08 | 0.01 | 0.44 | 1.21 | 0.00 | 0.83 |
| 3 | 45 | 9.39 | 0.22 | 6.75 | 11.58 | 0.01 | 6.25 |
| 4 | 60 | 18.02 | 0.52 | 13.82 | 23.67 | 0.03 | 12.13 |
| 5 | 75 | 26.65 | 0.94 | 21.05 | 36.61 | 0.03 | 19.08 |
| 6 | 90 | 33.70 | 1.08 | 28.18 | 52.94 | 0.04 | 28.20 |
| 7 | 105 | 39.59 | 1.38 | 35.33 | 63.16 | 0.12 | 36.07 |
| 8 | 120 | 45.67 | 1.75 | 42.57 | 70.59 | 0.13 | 43.59 |
| 平均 $CO_2$ 流量 [min/l] | | 2.81 | | | 2.20 | | |

| | | $Nd_2O_3$-$ZrO_2$ | | | $Nd_2O_3$-$MoO_3$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| No. | 抽出時間 [min] | Nd 抽出率 [%] | Zr 抽出率 [%] | 累積サンプル量(ml) | Nd 抽出率 [%] | Mo 抽出率 [%] | 累積サンプル量(ml) |
| 1 | 15 | 0.04 | 0.00 | 0.10 | 0.04 | 0.00 | 0.08 |
| 2 | 30 | 0.82 | 0.00 | 0.64 | 0.39 | 0.00 | 0.30 |
| 3 | 45 | 4.24 | 0.00 | 2.89 | 1.31 | 0.00 | 0.95 |
| 4 | 60 | 7.11 | 0.00 | 4.94 | 2.60 | 0.00 | 1.82 |
| 5 | 75 | 10.80 | 0.00 | 7.60 | 4.09 | 0.00 | 2.88 |
| 6 | 90 | 19.96 | 0.01 | 12.78 | 7.37 | 0.00 | 4.65 |
| 7 | 105 | 35.61 | 0.02 | 20.62 | 13.18 | 0.01 | 7.65 |
| 8 | 120 | 50.87 | 0.02 | 28.98 | 18.69 | 0.01 | 10.45 |
| 平均 $CO_2$ 流量 [min/l] | | 3.14 | | | 1.79 | | |

| | | $Nd_2O_3$-$RuO_2$ | | |
|---|---|---|---|---|
| No. | 抽出時間 [min] | Nd 抽出率 [%] | Ru 抽出率 [%] | 累積サンプル量(ml) |
| 1 | 15 | 0.08 | 0.00 | 0.10 |
| 2 | 30 | 1.80 | 0.00 | 1.00 |
| 3 | 45 | 4.60 | 0.00 | 2.58 |
| 4 | 60 | 7.58 | 0.00 | 4.45 |
| 5 | 75 | 10.72 | 0.00 | 6.70 |
| 6 | 90 | 20.12 | 0.00 | 11.53 |
| 7 | 105 | 37.60 | 0.00 | 19.60 |
| 8 | 120 | 50.26 | 0.00 | 26.10 |
| 平均 $CO_2$ 流量 [min/l] | | 2.47 | | |