

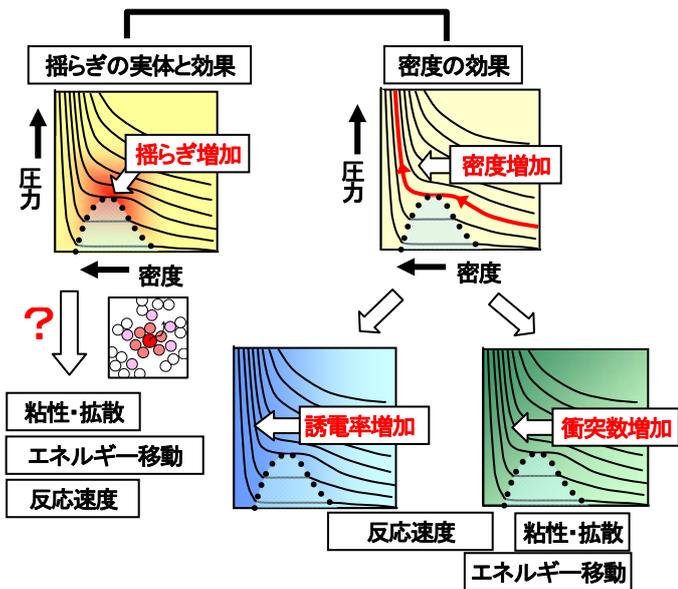
ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-4. 超臨界流体
小項目	3-4-0. 総論（物理化学から見た超臨界流体）

概要	
<p>超臨界流体とは、臨界温度より高い温度にある物質の状態をいう。超臨界流体が物理化学の視点から注目されるのは、</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 臨界点近傍での大きな密度揺らぎ 2. 溶媒としての密度の連続可変性 <p>という2つの特徴を持つためである。前者は、溶媒和の構造を含めて現象そのものが研究対象となっており、後者は、その特徴を生かしてエネルギー移動・化学反応・拡散などにおける溶媒分子の役割の本質を解明するために利用されている。</p>	<p>図1 超臨界流体の2つの特性。</p>
現状と最前線	
<p>詳細は、各小項目で紹介されているので、全体を概観したい。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 揺らぎ構造の解明（静的・動的、純流体・溶媒和、実験・理論） <p>実験的な揺らぎの構造は、平均値としてはX線小角散乱で、また動的変化については動的光散乱を用いて観測が進んでおり、超臨界流体の種類による系統的な変化の様子は、かなり明らかになってきた。一方、X線を用いた溶媒和構造に関する観測は、EXAFSを用いた研究例があるが、それ以外の系統的な研究は少ない。理論では、MD法を用いた計算機実験が広く行われている。</p> <p>溶質分子周囲のクラスター形成に関しては、紫外可視分光によるスペクトルシフトを用いた研究例が数多く集積されてきた。超臨界流体中での溶媒和とクラスターの生成には、流体溶媒そのものの臨界点付近での挙動が主たる役割を担っているのか、あるいは溶質と流体分子との相互作用が主役であるのかについて、今もなお、実験的・理論的議論が続いている。</p> 2. 密度連続可変溶媒としての利用（実験および理論） <ol style="list-style-type: none"> a. エネルギー移動 <p>気相での衝突に比べて、液相での衝突はその定義が曖昧である。衝突が主役と考えられる分子間エネルギー移動の密度依存性を観測し、気相の衝突概念を液相へと繋げるかどうかを実験的に検証する研究が意欲的に行われている。計算機実験も盛んになっている。</p> 	

b. 粘性・拡散

密度増加と共に粘性は増加し、拡散係数は減少する。中密度領域での溶質の拡散は、溶媒和された状態で起こるが、溶媒和（クラスタリング）が拡散にどのように影響するかを巡って未だ議論がある。また、マクロな粘性と、分子レベルでの粘性（回転緩和速度など）との関係も研究課題である。



c. 化学反応

化学反応は、衝突数・流体溶媒の極性・揺らぎの影響を複合的に受ける。

超臨界流体溶媒の密度・温度・種類を変えた実験によって、液相化学反応の詳細が解明されつつある。超臨界流体中での高速反応のダイナミクスについては、実験・理論の双方から研究が行われている。動的揺らぎが反応ダイナミクスに与える影響は魅力的な研究課題であるが、未だ系統的研究がない。

3. 超臨界水（実験および理論）

超臨界水・亜臨界水は、常温水と比べて水素結合が弱いこと、またイオン積が大きい（ $[H^+]$ と $[OH^-]$ 濃度が大きい）こと、高温であることによって、反応溶媒としても反応物としても特異な性質を示す。その特性の系統的研究がNMRを含む分光法で盛んに行われ、超臨界水中での化学反応の本質的理解も進み始めている。

以上の基礎研究の進展は、超臨界流体の工業的応用のためにも、きわめて重要である。

[参考文献]

Y. Arai, T. Sako, and Y. Takebayashi (Eds), "Supercritical Fluids", Springer, (2001).

O. Kajimoto, *Chem. Rev.*, **90**, 355 (1999).

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

超臨界流体中のクラスタの分布と寿命に関する実験的研究

超臨界水中の化学反応の系統的理解

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

動的揺らぎがエネルギー移動や反応のダイナミクスに与える影響の実験的解明

計算機シミュレーションによる、超臨界流体中での化学反応速度と生成物の予測

キーワード

揺らぎ、エネルギー移動と化学反応、溶媒密度依存性、クラスタリング、超臨界水

(執筆者： 梶本 興亜)