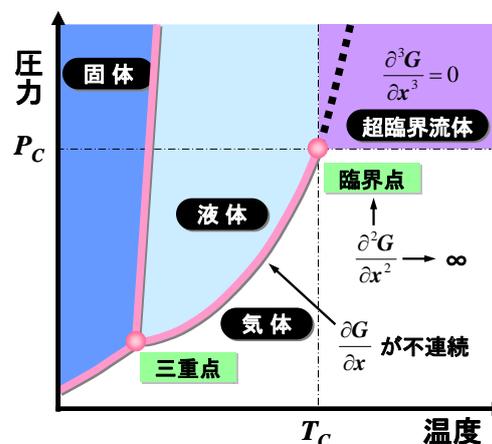


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

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	3-4-1. 静的ゆらぎ (小角X線散乱)

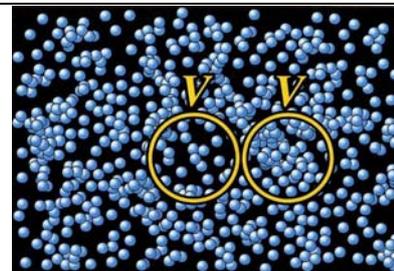
概要 (200字以内)

臨界温度・臨界圧力を越えた領域が超臨界流体である。気体・液体を分ける気液曲線は臨界点でとぎれており、相図は通常図1の実線で示されるように描かれる。しかし、ゆらぎの立場からみると、気液曲線の名残として破線で示すような境界線が超臨界流体領域を走っていることが明らかになった。実は、ゆらぎが超臨界流体の特性の本質を決めている最も基本的な物理量である。境界線に沿った領域は活性領域とも呼べる領域である。



現状と最前線

超臨界状態は、図2に示すように、分子分布の非常に不均一な状態として特徴づけられる。不均一さは「密度ゆらぎ」という物理量で表され、小角X線散乱実験より求めることができる。¹⁾ 密度ゆらぎは、概念的には「平均構造からのズレ」を粒子の空間分布から表現したもので、 $\langle(\Delta N)^2\rangle/\langle N\rangle$ で定義される。 N は着目する体積 V (図2の円) 中の粒子数で、 $\Delta N = N - \langle N \rangle$ である。では、密度ゆらぎの値と系の物理的イメージは、どのように結びつくのであろうか。今、密度ゆらぎが「10」で、着目する体積 V 中の平均粒子数 $\langle N \rangle$ が「1000」である場合を例にとってみることにしよう。 $|\Delta N| = 100$ となる。すなわち、系の中で様々な着目する体積 V の位置を変化させた場合や同じ位置で時々刻々の変化を観測した場合、体積 V 中の粒子数が「1000 ± 100」とゆらいでいることを意味している。



様々な物質の超臨界状態について、密度ゆらぎを系統的に求め議論することにより、分子分布の不均一さが超臨界流体の特性の本質を決めている最も基本的な物理量であることが明らかにされた。^{2, 3)} すなわち、

- 1) 密度ゆらぎの等高線を圧力-温度の相図上に描くと、気液曲線を延長する形で尾根線が存在する。すなわち、尾根線上で分子分布が最も不均一になる。この尾根線が概要に述べた境界線で、図1において破線で表されている。
- 2) 尾根線は、臨界点を除いて臨界等密度線とは一致せず、臨界点から離れるに従いそのずれは大きくなる。

3) 尾根線上で、Gibbs の 2 次の微分量に関連した物理量は極値をとる。すなわち、 $\partial^3 G / \partial x^3 = 0$ が、尾根線の満たす方程式である。ここに、 G は Gibbs の自由エネルギーであり、 x は温度、圧力、密度、濃度などの熱力学状態を決めるパラメータである。固体・液体・気体のそれぞれの相を分ける境界線は一次の相転移線であることは、よく知られている。これに対し臨界点は 2 次の相転移点であり、臨界点では Gibbs の自由エネルギーの 2 次の微分量が発散する。尾根線は、 $\partial^3 G / \partial x^3 = 0$ として、超臨界状態の領域の境界線となっている。Gibbs の自由エネルギーの 2 次の微分量やそれと関係する物理量として、比熱、等温圧縮率、部分モル体積、音速、熱伝導率などを挙げることができる。

4) 溶解度の変化率は、尾根線上で最大になる。すなわち尾根線を境として非常に溶解度の大きな領域と溶解度の小さな領域に分かれる。

5) 超臨界流体を媒体として反応を行った場合、反応の特異点は尾根線上にある。

6) 臨界定数で規格化したパラメータ (T/T_c , ρ/ρ_c , ρ/ρ_c など、添え字 c をつけたパラメータは臨界定数を示す。) を用いて、種々の物質の密度ゆらぎをグラフに描くと、ほぼ同じトレースとなる。すなわち、密度ゆらぎに対しても、「対応状態の原理」が成立している。例外は、水素結合系の分子性物質と金属である。

7) 密度ゆらぎの尾根線は超臨界流体領域を「より気体的領域」と「より液体的領域」に分けている境界線と考えられる。「より液体的領域」と「より気体的領域」というのは、それぞれ分子凝集体が優位を占め系の性質を決定している領域と、逆に void (空領域) が優位を占めている領域に対応する。

以上、超臨界流体のゆらぎ構造と物性の関係をまとめた。反応に対する記述 5) は、3) の反応への焼き直しと捉えることが出来る。反応の律速段階が Gibbs 自由エネルギーの 2 次の微分量に支配されている場合、そのまま反応の特異点 (極大、極小、あるいは変曲点など) となる。超臨界流体は、環境調和型媒体と目され、グリーンケミストリーの旗手の一つである。化学の立場で超臨界流体を利用しようとする、分離溶媒と反応媒体としての利用であろう。上記の 4)、5) に示すように、ゆらぎ構造の特性を十分理解した上で、超臨界流体を利用すると、効率の良い分離抽出場や反応場が得られることになる。

【文献】

- 1) ゆらぎと小角散乱、西川恵子、日本結晶学会誌 42, 339-345 (2000).
- 2) ゆらぎが超臨界流体の性質を決める
鮎澤亜沙子、森田剛、西川恵子 高温高压流体研究会 Letter Vol. 19 (2005).
- 3) 特殊条件下の液体や溶液のゆらぎ
森田剛、田中良忠、西川恵子 放射光学会誌 Vol. 19 No. 6 402-407 (2006).

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
ゆらぎ構造の情報を生かした超臨界流体の分離場・反応場の設計
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
多成分の超臨界流体溶液系のゆらぎ構造 (密度ゆらぎと濃度ゆらぎ) の解明と物性との関連づけ、および、その情報を生かしての超臨界流体場の設計。

キーワード

ゆらぎ、小角 X 線散乱、相図、高次の相転移

(執筆者: 西川 恵子)