

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	3-4-4. クラスタ、反応ダイナミクス

<p>概要</p> <p>超臨界流体中に溶けた溶質の周りでは、流体分子の密度が局所的に大きくなっている。この現象はクラスタリングあるいは局所密度増大と呼ばれる。このような、溶質周りの密度揺らぎは、右図に見るように超短時間で変化する動的な揺らぎである。</p> <p>超臨界流体中での化学反応は、このようにクラスタリングされた反応分子間で起こる。従って、平均として、バルク密度から期待されるよりも大きな溶媒効果を受ける。超高速反応やエネルギー移動の場合には、高速に起こる動的揺らぎが、反応のダイナミクスに影響している可能性がある。</p>	
<p>現状と最前線</p> <p>1. クラスタリング</p> <p>歴史的には、臨界点近傍で溶質分子が示す負の大きな無限希釈部分分子容 (Partial Molar volume) によって、溶質分子周りのクラスタリングが予測されていたが、分子レベルでクラスタリングが実証されたのは 1980 年代で、紫外吸収スペクトルおよび紫外可視発光スペクトルのスペクトルシフトを通じてであった。その後、赤外、ラマン、X 線分光法によってもミクロなクラスタリングが実証された。さらに、溶質分子の回転緩和時間、配向緩和時間、エネルギー移動速度等を通して、クラスター内の溶質分子の動的側面が実験的にも測定されるようになった。将来の目標として、クラスターの形成と消失を含む動的過程を実験的に観測し、計算機シミュレーションによって、「計算機実験として観測」される動的過程の情報を実証できるデータを得ることが望まれる。</p> <p>一方、クラスター生成の本質については、それが単に溶媒-溶質相互作用による溶媒和であるのか、流体溶媒分子が臨界点近傍で示す揺らぎが原動力であるのか、あるいはその両方が、溶質-溶媒分子の組合せごとに異なる寄与をしているのか、議論の余地がある。</p>	

2. クラスタリングと化学反応

反応分子の周りに流体分子がクラスタリングをしていることが、超臨界流体中でのエネルギー移動や化学反応の機構・速度に大きな影響を与えている。

a. **慣性的影響**：拡散律速反応や分子の変形を伴う反応の速度は、バルク密度の増加と共に減少し、Stokes-Einstein-Debye あるいは Stokes-Einstein-Smolchowski の式によるマクロな解析法が分子レベルの慣性効果に対しても有効である。しかし、クラスタリングによる局所密度増大の影響は小さく、その原因説明が必要である。

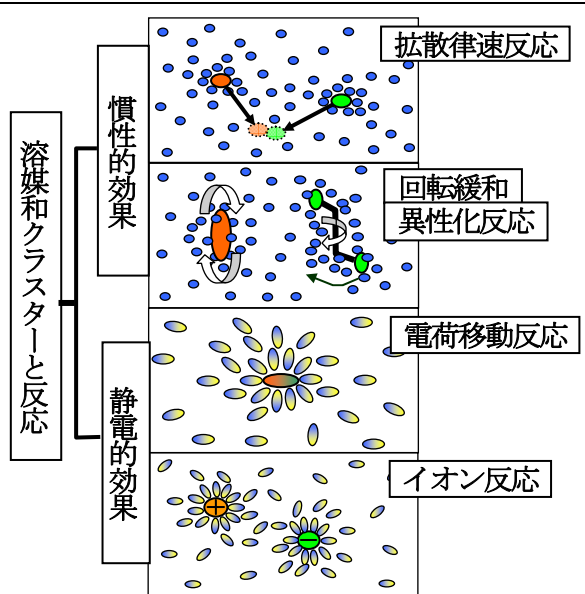
b. **静電的影響**：極性流体分子のクラスタリングによる反応分子への静電的安定化や、イオン間のクーロン相互作用の遮断効果は、反応速度に大きな影響を与える。その寄与は、Onsager の反応場理論や、マクロな誘電率の密度依存性を分子レベルに適用した Compressive continuum model を用いて評価できる。

c. **動的揺らぎの影響**：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。例えば、極性流体分子中での超高速電荷移動反応はクラスタリングした流体分子の配向緩和速度に依存するが、この時、クラスタの動的揺らぎがどのように影響しているかについての解析は今後の問題であろう。

[参考文献]

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

W. Song, R. Biswas, and M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. A.*, **104**, 6924 (2000); J. F. Kauffman, *J. Phys. Chem. A.*, **105**, 3433 (2001); H. Oka and O. Kajimoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 2535 (2003); R. Holroyd, M. Nishikawa, K. Ito, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 2478 (2005).



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生成の本質的理解

大きな極性分子のクラスタリングと電荷移動ダイナミクスのシミュレーション

超臨界流体中のイオンおよび中性ラジカルの反応におけるクラスタリングの寄与

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

動的揺らぎが超高速過程に与える影響の実験的説明

キーワード

クラスタリング、スペクトルシフト、拡散律速反応、電荷移動反応、計算機実験

(執筆者： 梶本 興亜)