

小角 X線散乱実験から得られる超臨界流体の描像

新井（鮎澤）亜沙子、西川恵子

千葉大学大学院自然科学研究科

Structural Fluctuation of Supercritical Fluids obtained by Small-angle X-ray Scattering

Asako Ayusawa ARAI, Keiko NISHIKAWA

Division of Diversity Science, Graduate School of Science and Technology, Chiba University

1. はじめに

超臨界流体は通常の液体とは異なり、その性質を自由かつ大幅に制御できる機能的な溶媒として注目を集めている。臨界点よりも高温・高圧状態にある超臨界領域では、気液相転移を伴わずに密度を連続的かつ広範囲にわたって変化させることができる、すなわち、密度の関数として表される物性であれば、流体の熱力学状態を操作することで物性値を自由に制御できる。超臨界流体のマクロ物性は「気体と液体の中間的性質を示す」と概略することができるが、臨界点近傍では、Gibbs の自由エネルギーの 2 次微分量と関連のある物理量が、それだけでは説明できない特異的な振る舞いをする事が知られている。このような超臨界流体の特異性は、その不均一な分子分布と深く関連していることが近年明らかになってきた。不均一な分子分布を特徴とした構造を「ゆらぎ構造」と呼ぶことにする。

一成分系超臨界流体のゆらぎ構造に関する情報は、小角 X線散乱(SAXS)実験によって得られる「密度ゆらぎ」と「相関距離 ξ 」によって定量的に扱うことができる。実験的には、試料を高圧(物質によっては高温)である超臨界状態に保ち、そこに X線を照射して小角部における散乱強度を測定すればよい。しかしながら、超臨界流体のゆらぎ構造は、1℃もしくは 1気圧でも状態が変わってしまうと、その様相は大きく変化してしまう。さらに、長時間にわたって超臨界状態を安定に保持することは非常に困難であるため、測定は迅速に行われなければならない。参考のため、いくつかの純物質について臨界定数を Table に挙げた。また、相図におけるゆらぎ構造の振る舞いを的確に捉えるためには、様々な熱力学状態に対する系統的な測定(数多い測定点)が必要である。このような条件を考慮すると、超臨界流体の SAXS 実験においては、放射光の利用が不可欠である。

我々は超臨界流体の特性とその構造的特徴である分子分

布の不均一度に興味を持ち、研究を進めてきた。本稿では、まず「密度ゆらぎ」や「相関距離」の概念を説明する。さらに、放射光を用いた SAXS 実験についてサンプルセルを中心に紹介し、最後に、SAXS 実験と熱力学計算から得られた結果をあわせて、相図上における超臨界流体の特異性とゆらぎ構造の関係およびゆらぎ構造の物質依存性について述べる。

2. 不均一構造の定量的な表現

Fig. 1 に超臨界状態における分子分布のある瞬間におけるスナップショットを模式的に示す。白丸で表される分子が、非常に不均一な状態で分布していることがわかるだろう。また、分子の集合状態に注目すると、特定の大きさ、特定の形を持たない分子集合体が乱雑に分布している。超臨界流体の構造の特徴は、「大きなゆらぎ」、「様々なサイズのクラスター生成」、あるいは「局所密度増加」など、研究者により、また測定手段、あるいは観測スケールの違いにより様々な言葉で表現されているが、要するに、このように乱れた系では、その中に規則構造や平均構造を見出そうとすることにあまり意味はなく、逆に乱れをそのまま定量的に表現することがより本質的であると考えられる。我々は「密度ゆらぎ」と「相関距離 ξ 」の二つの物理量に注目して超臨界流体の構造解析を行ってきた。密度ゆらぎは平均分子数からのずれの観点から、また相関距離は分子集合体の大きさの分布の観点から、ゆらぎ構造を定量的に表している。

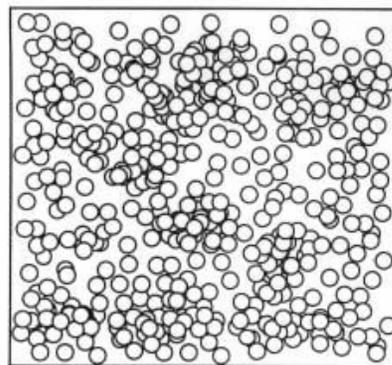


Figure 1 Snap shot of the molecular distribution in a supercritical state. Circles indicate molecules.

Table Critical constants for some neat substances.

Substances	T_c / K	P_c / MPa	ρ_c / gcm^{-3}
CO ₂	304.1	7.377	0.468
CHF ₃	299.0	4.816	0.528
C ₂ H ₄	282.4	5.042	0.214
C ₆ H ₆	562.2	4.898	0.304
H ₂ O	647.1	22.06	0.322

2-1. 密度ゆらぎ

今、系の中に注目した微小体積中にある粒子数を N としたとき、この微小体積 V 内の空間的粒子数のゆらぎは、

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \quad (1)$$

である。ここで空間的粒子数のゆらぎは、当然注目する任意の微小体積に依存する。このため密度ゆらぎの定義式は示強変数化された次式となる。

$$\text{密度ゆらぎ} \equiv \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle} \quad (2)$$

また、密度ゆらぎは小角 X 線（もしくは中性子線）散乱強度と以下のような関係にある [1]。

$$\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{1}{Z^2} \frac{I(0)}{N} \quad (3)$$

ここで $I(0)/N$ は分子一個あたりに規格化された $s=0$ へ外挿した散乱強度 (s : 散乱パラメータ, $s = 4\pi \sin\theta / \lambda$, 2θ : 散乱角, λ : 波長) Z は $s=0$ での分子一個あたりの散乱振幅で、X 線回折では一分子中の電子数に相当する。小角 X 線散乱実験での観測スケールは、X 線の可干渉長（約数千 Å か？）程度の長さで定義される空間の平均量を観測していると思われる。一方、密度ゆらぎの長波長極限（観測スケール無限大）の統計平均は、等温圧縮率 κ_T を用いて以下のように与えられる [1]。

$$\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle} = nk_B \kappa_T T \quad (4)$$

式 (4) において k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度、 n は数密度である。また、等温圧縮率 κ_T は、Gibbs の自由エネルギーを用いて以下のように与えられ、密度ゆらぎは κ_T と同様に Gibbs の自由エネルギーの 2 次微分量であることがわかる。式中の V は流体の体積、 P は圧力である。

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (5)$$

2-2. 相関距離

Fig. 1 で示したように、超臨界流体中ではさまざまな大きさの分子集合体が乱雑に分布している。こうした系の小角散乱強度は、次に示す Ornstein-Zernike 式でよく表されることが知られている [1]。

$$I(s) = \frac{I(0)}{1 + \xi^2 s^2} \quad (6)$$

$I(s)$ は散乱パラメータ s ($s = 4\pi \sin\theta / \lambda$, 2θ : 散乱角, λ : X 線波長) における散乱強度、 ξ は Ornstein-Zernike の

相関距離と呼ばれている。相関距離 ξ の物理的意味は Ornstein-Zernike 式をフーリエ変換して得られる密度 - 密度相関関数で表される。

$$\langle (\rho(r_0) - \bar{\rho})(\rho(r_0 + r) - \bar{\rho}) \rangle \propto \frac{\exp(-r/\xi)}{r} \quad (7)$$

ここで、 $\rho(r_0)$ は、位置ベクトル r_0 における数密度、 $\bar{\rho}$ は平均数密度である。式 (7) は、平均密度を背景として浮き出ている部分の相関関数が、指数関数的に減少していることを示している。相関距離 ξ は、その減衰の程度を表わすパラメータである。

Ornstein-Zernike 式を超臨界流体に適用させた場合、流体の熱力学的状態が臨界点に近いほどよく成り立つ。式 (6) の逆数をとると、

$$\frac{1}{I(s)} = \frac{1}{I(0)} + \frac{\xi^2}{I(0)} s^2 \quad (8)$$

となる。すなわち、小角 X 線散乱実験を行い、 s^2 に対し強度の逆数をとれば (Ornstein-Zernike plot), その切片より $I(0)$ が、傾きより ξ が求まる。

3. 実験

3-1. SAXS 実験

SAXS 測定は BL-15A の小角 X 線散乱実験装置で行った。X 線の波長は 1.5 Å, ビーム径は検出器 PSPC (Position Sensitive Proportional Counter) 直前で約 1×1 mm² に集光されている。カメラ長は約 2300 mm であり、これに対応する散乱パラメータ s の測定可能な範囲は $s = 0.015 \sim 0.16$ である。また、ひとつの熱力学的状態に対する X 線の照射時間は 300 秒であった。

3-2. サンプルセル

超臨界流体の SAXS 実験には、サンプルセルとして X 線を通すための窓のついた耐圧容器を用いる。Fig. 2 に超臨界ベンゼン用のサンプルセルを示す [2]。このセルは従来のももの [3-5] と比べて小型であり、短時間で簡便に試料を測定可能な状態にセッティングすることができるため、利用時間の限られた放射光施設での実験に適している。超臨界ベンゼンは、金属に対する腐食性がないため、セルの本体材質には一般的なステンレス合金である SUS304 を用いている。高腐食性の超臨界水などを試料とする場合には、チタンなどの耐食性金属を用いる [4, 5]。X 線用の窓には ϕ 4.5 mm 厚さ 0.7 mm の単結晶人工ダイヤモンドを用い、フランジ型のパーツで外側から固定した。本体と窓のシール材には線径 0.3 mm の金線 O-ring を用いている。

試料の圧力測定にはひずみゲージを、また、温度測定には熱電対を用いた。超臨界領域の中でも特に臨界点近傍では、わずかな温度・圧力の変化で流体の密度も大きく変わってしまうため、通常の液体や気体よりも流体の温度勾配による対流が起こりやすい。このように流体の熱力学状態が不安定であると、本来の目的以外のマクロなゆらぎが生

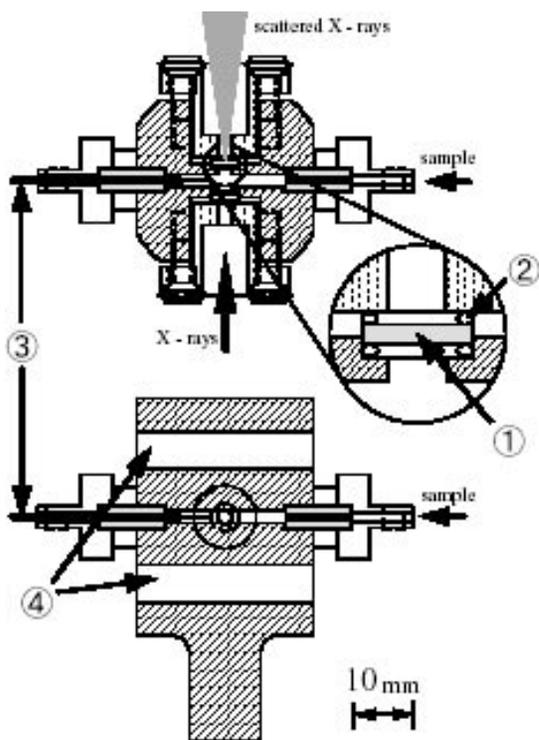


Figure 2 Cross-sections of the sample cell of supercritical benzene for SAXS experiments. The top illustration is of the horizontal section and the bottom one is of the vertical section: ① diamond disk for window, ② gold O-ring, ③ thermocouple, ④ holes for the heaters.

じてしまうため、正確なゆらぎ測定ができなくなってしまふ。特に小型のセルの場合、高圧ラインにリークがほとんど認められなくても、熱伝導などによる熱の出入りによって流体の熱力学状態が非常に不安定になる。しかしながら、本サンプルセルでは加熱・保温方法を工夫することにより優れた温度安定性を得ることができた。セルは、本体のメインヒーターおよびヒーター付の銅製のジャケットを併用して加熱し、PID制御によって温度コントロールを行った。ジャケットとセル本体の間には保温のための空気層を設けてある。また、測定部の直下から出ているセルの支柱には、セラミック製の断熱カバーを支柱にとりつけた。このような保温および断熱対策は、温度安定化を図るにあたって非常に有効であった [2]。

4. 結果と考察

4-1. 尾根線

気液共存線が一次相転移点の集合体であることはよく知られている。その高温高圧側の終点である臨界点は二次相転移点であり、ここではすべての Gibbs の自由エネルギーの 2 次微分量が発散する。これらの物理量は指数関数的に発散することが知られており、臨界現象の立場から詳細な研究がなされてきた [1]。先にも述べたように、密度ゆらぎは Gibbs の自由エネルギーの 2 次微分量であり、その値は臨界点で発散する。Fig. 3 は、式 (4) を用いて熱力学計算を行った超臨界 H₂O の密度ゆらぎの結果を密度 - 温度の相図上に三次元的に描いたものである。Fig. 3 に描か

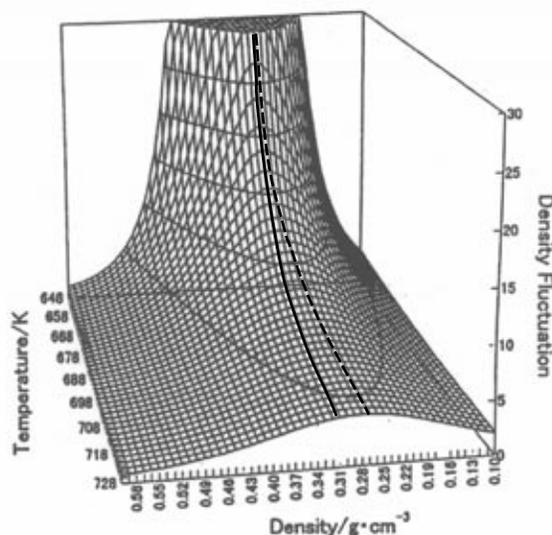


Figure 3 Behavior of the density fluctuation of supercritical H₂O on the $\rho - T$ phase diagram. Solid and broken curves represent the critical isochor and the ridge, respectively.

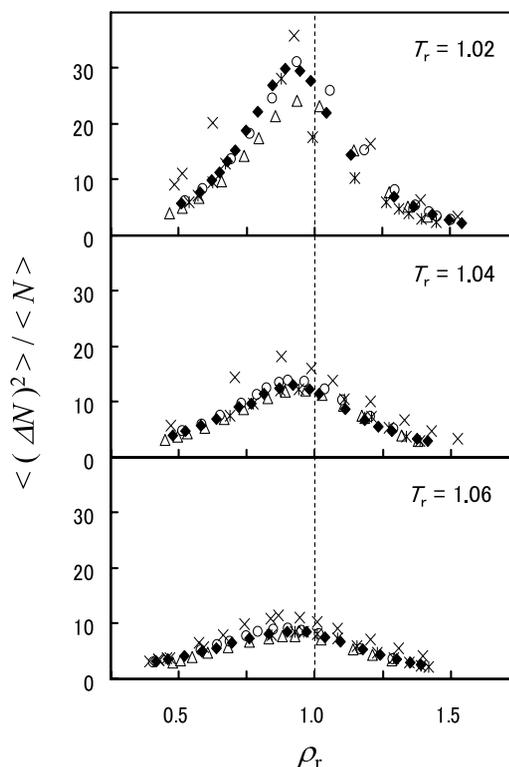


Figure 4 The comparison of the density fluctuations among CO₂ (Δ), CHF₃ (\circ), C₂H₄ ($*$), C₆H₆ (\blacklozenge) and H₂O (\times) at $T_r = 1.02$, 1.04 and 1.06, where $T_r = T / T_c$ and $\rho_r = \rho / \rho_c$ are reduced temperature and density, respectively.

れた密度ゆらぎの等高線に注目すると、相図上における密度ゆらぎの分布は臨界点から等方的に広がっていくのではなく、ある特定の熱力学状態で極大値を与えるような尾根線が存在することがわかる。ここで尾根線は、等温線上で密度ゆらぎの最も大きくなる熱力学状態を連ねた相図上の線と定義する。尾根線は臨界等密度線とは一致せず、温度が高くなり臨界点から離れるほどより臨界密度より低密度側にずれる。また、物質が異なっても、尾根線の位置はほ

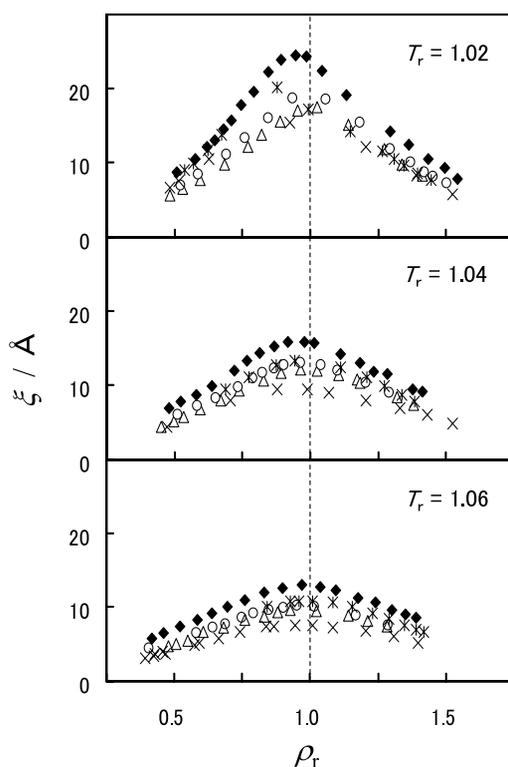


Figure 5 The comparison of the correlation lengths among CO_2 (Δ), CHF_3 (\circ), C_2H_4 ($*$), C_6H_6 (\blacklozenge) and H_2O (\times) at $T_r = 1.02$, 1.04 and 1.06.

ば一致することを SAXS 実験で我々が明らかにしてきた。Fig. 4 と Fig. 5 に SAXS 実験から得られた CO_2 [6 - 8], CHF_3 [3, 8], C_2H_4 [9], C_6H_6 [10], H_2O [8, 11] の密度ゆらぎと相関距離の密度依存性を示す。

さて、密度ゆらぎ以外の物性値と尾根線との関係を照らし合わせると、それらの異常点が尾根線上の熱力学状態と対応していることが明らかになった [12, 13]。具体的には、以下の通りである。

- 1) 尾根線上で、Gibbs の自由エネルギーの 2 次微分量に関連した物理量は極値をとる。例えば、比熱、等温圧縮率、部分モル体積、音速、熱伝導率などの例を挙げることができる。
- 2) 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。
- 3) 超臨界流体を媒体として反応を行った場合、多くの反応で速度定数の特異点は尾根線上にある。

また、以上に述べたことは、密度ゆらぎをそのまま相関距離 ξ に置き換えても成り立つ。

上述した事実は、尾根線は超臨界領域における何らかの境界線であることを暗示している。尾根線の物理的な意味づけを明らかにするため、もう少し議論を深めてみよう。

P - T 相図上に尾根線を描くと、臨界点で気液曲線となめらかにつながる。また、Van der Waals 状態方程式を用いて密度ゆらぎの尾根線を解析的に式で表し、その物理的な意味を考察した結果、尾根線は Gibbs 自由エネルギーの

すべての 3 次の微分量が 0 となる点の軌跡であり、数学的にも臨界点で気液共存線となめらかにつながっていることが明らかになった [14]。気液共存線が臨界点で途切れ、超臨界領域では何もその影響がないというのは、臨界点以下の気液共存線付近の物性値の挙動から考えても不自然である。尾根線は、超臨界領域における気液共存線のなごりであり、より気体的な領域とより液体的な領域の境界線と考えることができる。

相関距離 ξ の立場から尾根線の意味を考えてみよう。 ξ が単純に分子集合体の大きさを表しているとする、尾根線よりも高密度側でその値が減少するのは、密度が増加するにもかかわらず分子集合体の大きさが小さくなっていることになり矛盾してしまう。実は、 \times 線は電子密度差によって散乱されるため、その性質上、低密度状態における分子集合体と高密度状態における空孔 (void)、つまり補系の関係にあるような二つの系を散乱強度で区別することはできない。よって ξ は超臨界中における散乱体の大きさを反映しており、低密度側では分子集合体が、高密度側では空孔を散乱体とみなすことができる。尾根線では、分子が実効的に占める空間と void の比率によって決まっており、その比率より void の占める体積が大きい場合は「気体的」となり、分子が占める体積が大きい場合は「液体的」となる。また、 \times 線にとって尾根線は、分子集合体の分布と void の分布の区別がつかなくなる状態であるといえる。

次に、尾根線が臨界等密度線よりも低密度側へずれることについて議論する。我々は「臨界点および尾根線は、空間を物質と void に分けた場合、その体積比率がある特定の値になる点の連なりである」という仮説を立てた。この場合、物質の占める体積とは、排除体積まで含めた分子が実効的に空間を占める体積である。もし、この仮説が正しいとすれば、ずれば温度上昇に伴う分子の実効体積の増加と解釈することができる。臨界点から温度が上がっていくに従い、分子の熱運動は激しくなる。熱運動まで含めた実効体積の増加の結果、臨界点から離れるに従い、尾根線は臨界等密度線よりずれてくることになる [13]。

4-2. ゆらぎ構造の物質依存性

Fig. 4 と Fig. 5 に示したように、 CO_2 , CHF_3 , C_2H_4 , C_6H_6 , H_2O の密度ゆらぎと相関距離 ξ を比較すると、それらのピーク位置はほぼ一致するが、その値に対する物質依存性はまったく異なる。これは、密度ゆらぎは分子数だけを考えた無次元量であるのに対し、 ξ は分子の大きさを反映した距離の次元を持つ物理量であることによる。すなわち、 ξ は、ゆらぎの情報に加えて、物質の分子サイズの情報も含んでいる。密度ゆらぎが同じ状態であっても、分子集合体の大きさはそれを構成する分子サイズに依存する。Fig. 6 に分子サイズ σ で規格化した相関距離 ξ/σ を示す。ここで、分子サイズとして Lennard-Jones ポテンシャルのサイズパラメータを用いている。密度ゆらぎと ξ/σ の物質依存性を比較すると、両者はほぼ同じ傾向にあることがわかる。規格化した相関距離 ξ/σ は分子集合体の大きさを分子数単位

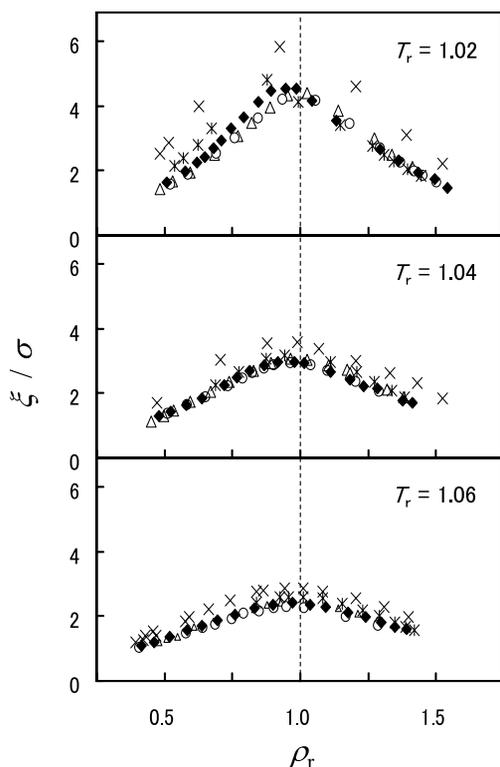


Figure 6 The comparison of the normalized correlation lengths among CO_2 (Δ), CHF_3 (\circ), C_2H_4 ($*$), C_6H_6 (\blacklozenge) and H_2O (\times) at $T_r = 1.02, 1.04$ and 1.06 .

で表していると考えられるので、Fig. 4 と Fig. 6 の結果は Fig. 1 で示された超臨界流体の描像と矛盾しない。ξ が分子サイズに依存することを考慮すれば、超臨界領域における密度ゆらぎとξは、非水素結合性物質については対応状態の原理が成立することがわかった [10]。

また、密度ゆらぎとξ/σの結果から H_2O が他の物質と比べて特異的に大きなゆらぎを持つことが明らかになった。 H_2O の特異性は、水素結合の特殊な引力相互作用の結果であると考えられる。水素結合は他の物質の引力相互作用よりも遠距離まで及び、かつ、方向性を持ったネットワークを築くため、分子集合体を形成に大きく関与してくると考えられる [11]。一方で、双極子モーメントや四重極子モーメント、 π 電子などの相互作用の違いは、ゆらぎ構造にはほとんど現れないことが明らかになった [10]。

5. まとめ

本稿では、超臨界流体に特徴的な「ゆらぎ構造」に着目し、臨界点近傍における超臨界流体の特異性について述べてきた。これらの議論は、SAXS 実験から系統的に求められた「密度ゆらぎ」と「相関距離ξ」によってなされ、超臨界流体の特性の本質に結びつくいくつかの事柄が明らかになった。今までは超臨界領域に対して「液体とも気体ともつかない領域」のような漠然とした表現がなされてきたが、相図上における密度ゆらぎの分布特性の議論によって「尾根線」という液体的な領域と気体的な領域を分ける境界線が存在することが明らかになった。また、ゆらぎ構造の物

質依存性の議論では、相関距離ξの分子サイズ依存性を考慮すれば、水素結合性物質は除いて、対応状態の原理が成り立つことが明らかになった。

本研究で得られた知見は、従来の構造解析の定石である規則性や平均構造を考えていたのでは見えてこない事実である。乱れた系においてゆらぎをパラメータとする解析方法は、超臨界流体の本質を明らかにする上でもっとも有効な手段の一つであるといえるだろう。

謝辞

我々の小角 X 線散乱実験は、すべて高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory で行われたものである。実験の機会を与えてくださった Photon Factory および BL-15A の小角 X 線散乱装置の使用に関してお世話になった方々（東京大学・雨宮慶幸教授、大阪大学・若林克三教授、理化学研究所・伊藤和輝博士、奈良先端科学技術大学・上久保裕生助手）に感謝したい。また、超臨界流体用のサンプルセルの設計・製作にあたっては、学習院大学工作場の宮城博氏、下川祐司氏、(株)松尾工業所の松尾仁氏にお世話になった。

引用文献

- [1] H. E. Stanley: Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena (Oxford University Press, Oxford, 1971).
- [2] A. Ayusawa, K. Kusano, T. Morita, H. Miyagi, Y. Shimokawa, H. Matsuo and K. Nishikawa: Jpn. J. Appl. Phys., **40**, 4260 (2001).
- [3] K. Nishikawa and T. Morita, J. Phys. Chem., B **101**, 1413 (1997).
- [4] T. Morita, H. Miyagi, Y. Shimokawa, H. Matsuo and K. Nishikawa, Jpn. J. Appl. Phys., **37**, L768 (1998).
- [5] T. Morita, K. Kusano, K. Nishikawa, H. Miyagi, Y. Shimokawa and H. Matsuo, Rev. Sci. Instrum., **72**, 3013 (2001).
- [6] K. Nishikawa and I. Tanaka: Chem. Phys. Lett., **244**, 149 (1995).
- [7] K. Nishikawa, I. Tanaka and Y. Amemiya: J. Phys. Chem., **100**, 418 (1996).
- [8] K. Nishikawa, A. A. Arai and T. Morita, J. Supercritical Fluids (In Press, Corrected Proof, Available online 2003).
- [9] K. Nishikawa, H. Ochiai, K. Saitow and T. Morita, Chem. Phys., **286**, 421 (2003).
- [10] A. A. Arai, T. Morita and K. Nishikawa, J. Chem. Phys., **119**, 1502 (2003).
- [11] T. Morita, K. Kusano, H. Ochiai, K. Saitow and K. Nishikawa, J. Chem. Phys., **112**, 4203 (2000).
- [12] K. Nishikawa and T. Morita: J. Supercrit. Fluids, **13**, 143 (1998).
- [13] K. Nishikawa and T. Morita: Chem. Phys. Lett., **316**, 238 (2000).

[14] K. Nishikawa, K. Kusano, A. A. Arai and T. Morita, J. Chem. Phys., **118**, 1341 (2003).

(2004年6月21日原稿受付)

著者紹介

新井（鮎澤）亜沙子 Asako Ayusawa ARAI



千葉大学大学院自然科学研究科 博士
後期課程在学 (D3)

〒 263-8522

千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

TEL: 043-290-3951

FAX: 043-290-3951

e-mail: a_ayu_a@graduate.chiba-u.jp

最近の研究：超臨界流体のゆらぎ構造における普遍性。

趣味：落書き

西川恵子 Keiko NISHIKAWA



千葉大学大学院自然科学研究科 教授

〒 263-8522

千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

TEL: 043-290-3939

FAX: 043-290-3939

e-mail: k.nishikawa@faculty.chiba-u.jp

略歴：東京大学大学院理学研究科修士

課程修了，学習院大学理学部助手，横浜国立大学教育学部
助教授を経て現職。理学博士。

最近の研究：超臨界流体やイオン液体などの構造と物性の
研究。