

西川賞

複雑凝集系を対象としたゆらぎの構造科学

西川恵子

(豊田理化学研究所)

著者は、ある時期から規則構造を持たない系（複雑凝集系）に興味を持ち研究を進めてきた。そして、『ゆらぎ』が複雑凝集系の構造表現に最も適した概念であると結論するに至った。

『ゆらぎ』は平均からのズレを表す概念である。ゆらぎは『乱れ』とも言い換えられる。乱れた系を無理に規則構造に結びつけるのではなく、乱れを乱れとして認識する方法が必要である。ここでは、小角 X 線散乱法と熱力学データを用いて静的な乱れの程度を定量化する方法を『濃度ゆらぎ』と『密度ゆらぎ』を例として、方法論、適用例、ゆらぎから生じる系の物性・機能について発表する。

(1) 濃度ゆらぎによる溶液の混合状態の定量化

実験的に液体や溶液構造を示す方法は、動径分布関数法が一般的である。動径分布関数は、系中の一原子の上に乗る(中心原子)、その周りに他の原子がどのように分布しているのかを示す関数である。そして、中心原子を次々に変えて得られる分布関数を平均化したものである。

動径分布関数は、中心原子から第 1 ～ 第 2 近接分子までの構造情報である。単原子液体などでは意味があるが、複雑な系では動径分布関数の解釈は困難になり、得られる情報は非常に少なくなる。結晶構造との対応で議論することが多く、乱れた系を無理に規則構造で理解しようとする考え方と言える。また、クラスター形成やマイクロな相分離が起こっている系

では、着目領域として数 nm ～ 数 10 nm の構造を観測する必要があるが、動径分布関数法ではそれ等の情報を引き出せない。この大きさの空間領域は、“失われた空間”とも呼ばれ、複雑凝集系では、最も構造情報が得にくいメゾスケール領域である。

溶液構造について、各成分の混合状態をマイクロ・メゾスケールの濃度の不均一さとして表す『濃度ゆらぎ』に着目した。すなわち、小角 X 線散乱強度、等温圧縮率、部分モル体積を組み合わせて濃度ゆらぎを実験的に求める方法論を構築し、溶液の分子レベルでの混じり具合を定量的に求める方法論を確立した。濃度ゆらぎの概念は、Bhatia 等により理論的には提案されていたが、実験的に濃度ゆらぎを求めたのは我々の研究が初めてである。

CH₃CN-H₂O 系での相分離に至る過程を、不均一度の増加 → ミクロな相分離 → 相分離として解明したので紹介する。

(2) 超臨界流体の分子分布の不均一さと物性の関係

超臨界流体は分子分布の不均一さで特徴づけられる。この乱れを定量的に表現する発想は皆無であった。動径分布関数では、乱れ構造を平均化するため、超臨界流体の特質そのものを鈍した情報しか得られない。

超臨界流体の分子分布の不均一さを『密度ゆらぎ』表示することを提案した。小角 X 線散乱強度から密度ゆらぎを求める実験法を確立し、多くの物質 (Xe, CO₂, CHF₃, CH₂F₂, C₂H₄, C₆H₆, C₆H₁₂, CH₃OH, H₂O 等) の超臨界状態に適用した。研究

の観点は、**i)** 温度，圧力あるいは密度を変えた場合の密度ゆらぎの変化；**ii)** 物質依存性；**iii)** ゆらぎと超臨界流体の物性との関連を明らかにすることであった。図は，密度と温度の2軸に対して超臨界H₂Oの密度ゆらぎを描いたものである。密度ゆらぎは，臨界点に近づくにつれ大きな値をとり，臨界点で発散する。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（図の破線）が存在する。この線をゆらぎの尾根線(Nishikawa Line)と名付けた。

実験の結果，以下に示すように，ゆらぎが系の性質を決めている重要な物理量であることが明らかに成った。

- a)** 密度ゆらぎの等高線を温度・圧力の相図に描くと，気液曲線を延長する形で尾根線が存在する。
- b)** 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。
- c)** 尾根線上で， G (Gibbs energy) の2次微分量に関連した物理量は極値をとる。
- d)** 溶解度の変化率は，尾根線上で最大。
- e)** 超臨界流体中の反応の特異点は尾根線上にあることが多い。
- f)** すべての物質で **a)~e)** は成立する。臨界定数で規格化すると，水素結合系と非水素結合系で尾根線の位置に多少ずれがあるものの，尾根線はほとんど重なる(物質に依存しない普遍的性質)。

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，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てみた。物理的な意味を考察した結果，尾根線は G のすべての2

次の微分量が極値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滑らかに繋がっていることが明らかになった。

横軸に温度，縦軸に圧力表示の相図では，気液曲線は臨界点で途切れている。しかし，以上の結果を相図の観点からまとめると，実は「気液曲線を延長する形で，超臨界流体領域に名残の境界線が続いている」と結論される。その名残の線は，密度ゆらぎ等の G の2次微分量が極値をとる点の軌跡である。密度ゆらぎの等高線を描いてみると，この軌跡は尾根のように相図上を走っている。この境界線が『密度ゆらぎの尾根線』である。相図に描かれる各相の境界線は1次の相転移線であり，尾根線は3次の相転移線とも表現できる。尾根線は，超臨界領域における気液共存線の名残であり，『より気体的な領域』と『より液体的な領域』の境界線と言える。**c)~e)** に示すように尾根線付近は超臨界流体の特異性が最も顕著に出る領域であり超臨界流体を機能場として用いる際に重要な場となる。このように，ゆらぎが超臨界流体の特異的物性を決めていることを明らかにした。

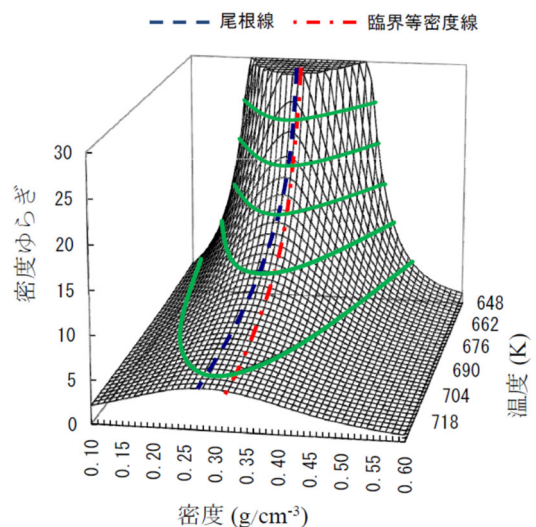


図 超臨界水の密度ゆらぎ