



## 特殊条件下の液体や溶液のゆらぎ

森田 剛 愛知教育大学教育学部 愛知県刈谷市井ヶ谷町広沢 1  
 田中良忠 千葉大学大学院自然科学研究科 千葉市稲毛区弥生町 1-33  
 西川恵子 千葉大学大学院自然科学研究科 千葉市稲毛区弥生町 1-33

**要旨** 液体や溶液の構造を「ゆらぎ」に基づいて捉えることは、系における分子分布の不均一性を定量的に把握することになり、液体や溶液構造の本質的な理解へとつながる重要なアプローチである。本稿では、小角散乱法を用いることで、液体や溶液の「ゆらぎ」が高い定量性で解析されることを示し、その解析理論と超臨界水や高温高圧下のアルコール水溶液への適応例について解説する。最後に、最近開発された小角散乱測定との吸収係数同時測定装置を紹介する。

### 1. はじめに

非晶質系における分子分布の不均一性を定量的に捉えるために、小角散乱法が有効であることを紹介する。これは、「実空間での広い観察視野」という小角散乱の根本的特徴に帰着する。ひとつひとつの原子や分子はぼやけても、その全体的な系の特徴を捉えることが、実は、その系の構造を最も本質的に理解することとなる場合がある。液体や溶液、超臨界流体などの乱れた系では、特にこの考え方が重要である。

Fig. 1 をご覧いただきたい。このような分子配置<sup>1)</sup>をとった系があるとすると、白丸のひとつひとつが分子である。ここで、図に示すように、ある体積  $V$  をとってみる。体積  $V$  中に含まれる分子数には多少がはっきりし、分子間の距離も異なっている。さらに、同じような青で示した円を、図中のいろいろな場所に描いていただきたい。○の中に含まれる分子数は、描く場所で各々異なり、分子間距離もまちまちであろう。つまり、平均構造というものが見えてこない。この系は、分子が凝集した部分と、疎な部分が混在し、分子分布が非常に不均一であるため、構造を単純に平均化した解析ができないことが理解される。また、Fig. 1 は分子動力学法による超臨界 Xe のシミュレーションの結果である。系のゆらぎを定量的に把握できるような、いわゆる小角領域に対応するサイズの計算をこの系で行うには、膨大な粒子数が必要であり、計算から実験と同程度の定量性でゆらぎを解析することは困難であろう。

分子分布の大きな不均一は、溶液の相分離点近くでも同様に観測される。また、溶液の混合状態を議論する場合、各成分の混ざり具合の不均一性、という視点は重要である。液体、溶液や超臨界流体の本質的な構造を理解する上では、分子分布の不均一性を定量的に把握することが必要なのである。それでは、Fig. 1 のような、直感的には乱れ

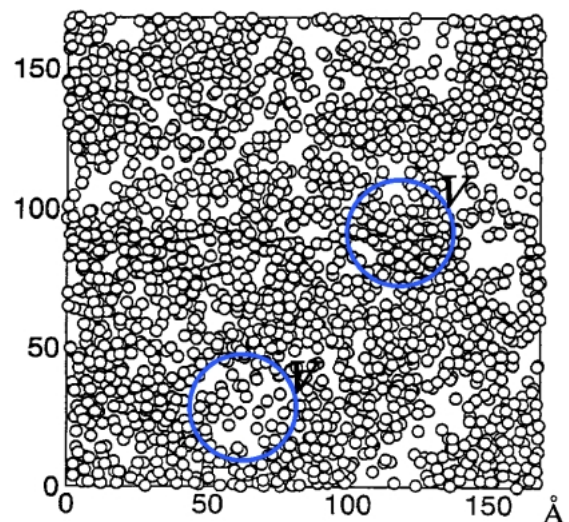


Fig. 1 Molecular distribution of xenon in supercritical state<sup>1)</sup>. The snap shot is a projected figure by a slice of a thickness of 17 Å.

た構造としか理解できない系に対し、その乱れ具合を定量的に表すことはできないであろうか？これが、本稿の対象とする課題である。

### 2. 小角散乱法とゆらぎ

#### 2.1 ゆらぎの表現

系の分子分布の不均一性や混合状態の表現方法として、「ゆらぎ」の概念が有効である。ある体積  $\Delta V$  中の、分子数の平均個数からのズレ ( $\Delta N$ ) と、 $\alpha$  分子と  $\beta$  分子の二成分混合溶液であれば、 $\alpha$  分子の平均濃度からのズレ ( $\Delta c$ ) を使った、それぞれ密度ゆらぎと濃度ゆらぎによる表現である。

密度ゆらぎは、 $\langle \Delta N \rangle$  では平均した際ゼロになってしまいうため、mean square fluctuation として、

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

とする。ここで、 $\langle \rangle$  やオーバーラインは平均を表す。式(1)は、統計力学の教科書に必ず説明されている式で、一般的なゆらぎに関する表記である。式(1)は、着目する体積 (Fig. 1の青丸の大きさの時、二倍の時…) に依存するため、平均数密度で規格化し示強変数とした下記が密度ゆらぎの定義式となる。

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

濃度ゆらぎは、同様に mean square fluctuation とし、 $c^2 = N_\alpha^2 / N^2$  であるため、平均数密度を掛けて規格化し示強変数とした下記が定義式となる。

$$\text{濃度ゆらぎ} \equiv \bar{N} \langle (\Delta c)^2 \rangle \quad (3)$$

## 2.2 ゆらぎと小角散乱実験

混合溶液 (2成分) の散乱強度を、ゆらぎに関わる構造因子を用いて定式化したのは、Bhatia と Thornton である<sup>2)</sup>。これについての詳細な説明は、原著論文<sup>2)</sup>及び他の解説記事<sup>3,4)</sup>にゆずる。小角散乱法との関連については、長波長極限での表現に関心があり、実際の解析上も同様のため、散乱パラメータ  $s \rightarrow 0$  ( $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ ,  $2\theta$ : 散乱角,  $\lambda$ : 波長), つまり、散乱強度の角度ゼロへの外挿値  $I(0)$  による表現から説明を始める。ここでは、X線をプローブとした小角X線散乱実験を想定する。西川は、溶液のゆらぎを小角散乱法で解析する理論を確立し<sup>5)</sup>、西川らにより、アルコール水溶液<sup>6)</sup>やアセトニトリル水溶液<sup>7)</sup>などの水溶液系のゆらぎが系統的に解析されている。また、 $I(0)$  とゆらぎに関する定式化についての導出は、林らにより報告されている<sup>8)</sup>。

一分子あたりの  $I(0)$  は、密度ゆらぎと濃度ゆらぎ、さらに、その相関である  $\langle \Delta N \Delta c \rangle$  を用いて、次の通り表される。

$$I(0) / \bar{N} = \bar{Z}^2 \left[ \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\bar{N}} \right] + (Z_\alpha - Z_\beta)^2 [\bar{N} \langle (\Delta c)^2 \rangle] + 2\bar{Z}(Z_\alpha - Z_\beta) \langle \Delta N \Delta c \rangle \quad (4)$$

ここで、 $Z_i$  は  $i$  分子の電子数であり、

$$\bar{Z} = c_\alpha Z_\alpha + c_\beta Z_\beta \quad (5)$$

である。また、 $c_\alpha$  と  $c_\beta$  は、 $\alpha, \beta$  分子のモル分率である。

式(4)は、Bhatia と Thornton の定式化で、 $s \rightarrow 0$  の散乱強度と対応する。つまり、長波長極限のゆらぎは、 $s \rightarrow 0$  の散乱強度と直接結びつき、ゼロ外挿の値を小角散乱法により求められればよいことになる。

式(4)には、密度ゆらぎ、濃度ゆらぎ及びその相関項と三つの求めたい項を含む。それぞれのゆらぎを分離して求めるための方向性として、回折実験のみで解析する場合と、熱力学量を積極的に取り入れること、の二つが考えられる。前者は、散乱振幅の異なる線源あるいは試料を用いて、三種類の散乱実験を行うことになるが、理論上の話であって、実際にこれを精度よく行うことは難しい。後者は、濃度ゆらぎ、密度ゆらぎ及びその相関が、下記の通り表されることを用いる<sup>2)</sup>。本稿では、熱力学量を積極的に取り入れた解析手法を紹介する。

$$\bar{N} \langle (\Delta c)^2 \rangle = \bar{N} k_B T \left/ \left( \frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right)_{T,P,N} \right. \quad (6)$$

$$\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\bar{N}} = \left( \frac{\bar{N}}{V} \right) k_B T \kappa_T + \delta^2 [\bar{N} \langle (\Delta c)^2 \rangle] \quad (7)$$

$$\langle \Delta N \Delta c \rangle = -\delta [\bar{N} \langle (\Delta c)^2 \rangle] \quad (8)$$

ここで、 $G$  は Gibbs エネルギー、 $\kappa_T$  は等温圧縮率、 $\delta$  は dilatation factor と呼ばれ、 $\alpha$  分子と  $\beta$  分子の大きさの違いを補正する項で、

$$\delta = \frac{v_\alpha - v_\beta}{c_\alpha v_\alpha + c_\beta v_\beta} = \frac{\bar{N}}{V} (v_\alpha - v_\beta) \quad (9)$$

で表され、 $v_i$  は  $i$  分子の 1 分子あたりの部分モル体積である。式(7)と(8)を、式(4)に代入すると次のようになる。

$$I(0) / \bar{N} = \bar{Z}^2 \left( \frac{\bar{N}}{V} \right) k_B T \kappa_T + \{ \bar{Z} \delta - (Z_\alpha - Z_\beta) \}^2 [\bar{N} \langle (\Delta c)^2 \rangle] \quad (10)$$

つまり、小角 X 線散乱実験を行い、 $s \rightarrow 0$  に外挿した値と、 $\kappa_T$  と  $v_i$  から濃度ゆらぎが求められる。さらに、式(7)と(8)により、密度ゆらぎと相関項も算出される。つまり、式(4)に含まれる三つの項が分離され全て求められることになる。また、一成分系では、濃度ゆらぎがないため、式(7)と(10)より密度ゆらぎと  $I(0)$  が直接結び付けられる。

$$\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\bar{N}} = \frac{I(0)}{\bar{N} \bar{Z}^2} = \left( \frac{\bar{N}}{V} \right) k_B T \kappa_T \quad (11)$$

ところで、式(6)では、Gibbs エネルギーの二次微分量から濃度ゆらぎが求められることが示されている。散乱測定は、必要ないのであろうか？ 逆に、ここが散乱測定を行う意義でもある。Gibbs エネルギーの二次微分量は、そ

の測定が極めて難しい。古賀らは、様々な溶液に対し、注意深い蒸気圧測定から、chemical potentialの濃度依存性を測定し、これから濃度ゆらぎを求めている<sup>9,10</sup>。一方、小角散乱測定ではGibbsエネルギーの二次微分量を直接測定することになり、散乱測定を行うことで、極めて困難な二次微分量を直接得られるわけである。ゆらぎの大きな状態では、微分操作の関係から、また、高温高压などの特殊条件下では、実験装置の問題から、小角散乱法が適しているようである。

ここまで、小角散乱実験により、ゆらぎの情報が得られることを示した。ここで、二点強調したい。それは、式(10)には絶対強度が必要であることと、一般に、液体や溶液の小角散乱強度は極めて弱く、バックグラウンドの数分の一程度であることである。このため、試料周りの装置に対し、様々な装置開発が必要となる。本稿の4章で、最近の開発された小角散乱測定との吸収係数同時測定装置を紹介する。特殊条件下でのゆらぎの解析は、放射光施設による高強度高精度の小角ビームライン、解析理論、試料周りの装置開発が一体となって、初めて定量的なゆらぎの解析が可能となる。

### 3. 解析例

#### 3.1 超臨界水の密度ゆらぎ

水は、地球上で最も一般的な溶媒である。しかし、特異な性質を多々示すことでも知られる。常温常圧下では、強い水素結合を反映し、協同的な水素結合のゆらめきによってゆらぎが増幅される、という特徴的な性質を示す。水を、超臨界状態(374°C・214気圧以上、超臨界水)にすると、Fig. 1に示したキセノン流体と同じように、大きなゆらぎを生ずると予測されるが、水に特有のゆらぎ構造が見られるのであろうか？ 水の超臨界状態では、いかなるゆらぎを形成しているのであろうか？

Fig. 2に超臨界水について、小角X線散乱実験から $I(0)$ を求め、式(11)により密度ゆらぎを算出した結果を示す<sup>11,12</sup>。比較のため、単原子分子のキセノン、四重極子モーメントを持つ二酸化炭素、炭化水素のエタン、水と同じ二組の静電的相互作用のサイトを持つジフルオロメタン( $\text{CH}_2\text{F}_2$ )の結果を示す。測定温度は、臨界温度から4%高温で、水の場合、401°Cに相当し、圧力範囲は27~38 MPaである。

図から理解されるように、様々な分子間相互作用を持つ物質とも異なり、水は特異的に大きなゆらぎを持っていることがわかる。この水の特異性は、3次元的な水素結合ネットワークを形成する分子構造や分子間相互作用に由来すると考えられる。実際、水と類似した二組の静電的相互作用のサイトを持つ $\text{CH}_2\text{F}_2$ は、他の物質より大きな密度ゆらぎを示した<sup>12</sup>。

今後は、このような特異なゆらぎ構造をもつ超臨界水中

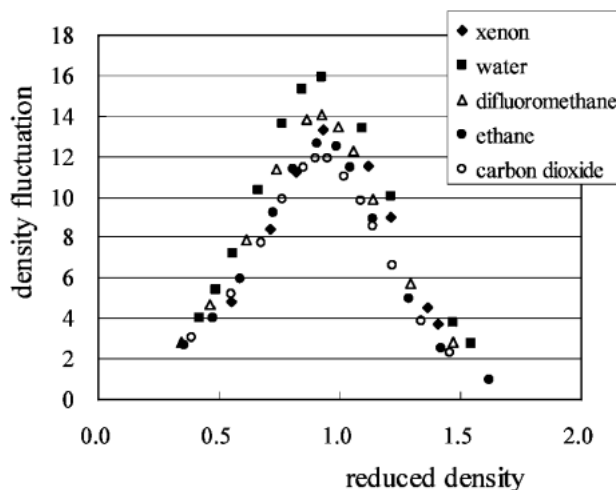


Fig. 2 Density fluctuations of supercritical water<sup>11,12</sup>. Density fluctuations of four substances with various molecular interactions are also shown for comparison.

に溶質分子を混合した場合、もともとゆらぎの大きな溶媒中で、溶質がどのような混合状態を形成するか、大きな興味を持たれ、説明が進むことが期待される。

#### 3.2 高温高压下のアルコール水溶液のゆらぎ

小角散乱法を用いることで、分子分布の不均一性をゆらぎの概念で定量的に捉えることができ、さらに、溶液の場合、濃度のゆらぎまでを分離して定量的に解析することができることを説明した。ここでは、特殊条件下での溶液の解析例として、高温高压下のメタノール水溶液の密度ゆらぎと濃度ゆらぎを分離した研究例を紹介する。

Fig. 3に高温高压下のメタノール水溶液の小角X線散乱強度を示す<sup>13</sup>。図中の実線は高次関数を用い実験値をフィッティングしてある。ここから $I(0)$ を外挿して求め、neatな系の散乱強度を基にして、絶対強度を算出する。放射光の10分間の露光でも、シグナルは大きくばらつくため、試料の状態安定性と吸収係数決定の精度が定量性の重要なポイントとなる。

求められた絶対強度の $I(0)$ 及び等温圧縮率と部分モル体積を組み合わせ、式(10)から濃度ゆらぎを求め、式(7)から密度ゆらぎを算出し、濃度依存性を示したのがFig. 4である<sup>13</sup>。(a)の密度ゆらぎは温度上昇とともに増加している一方で、(b)の濃度ゆらぎは、ほとんど変化していない。これは、濃度ゆらぎがエントロピーとエンタルピー双方の変化を相殺(enthalpy-entropy compensation)した物理量であるためと考えられるが、わずかに温度上昇とともに濃度ゆらぎも増加していることも示している。つまり、メタノール水溶液は、常温常圧下では任意の割合で混合し、ゆらぎも小さいが、特殊条件下では、分子分布の不均一性が増大し、構造に大きなゆらぎが生じ、不均一な混合状態が観測される可能性を示唆している。

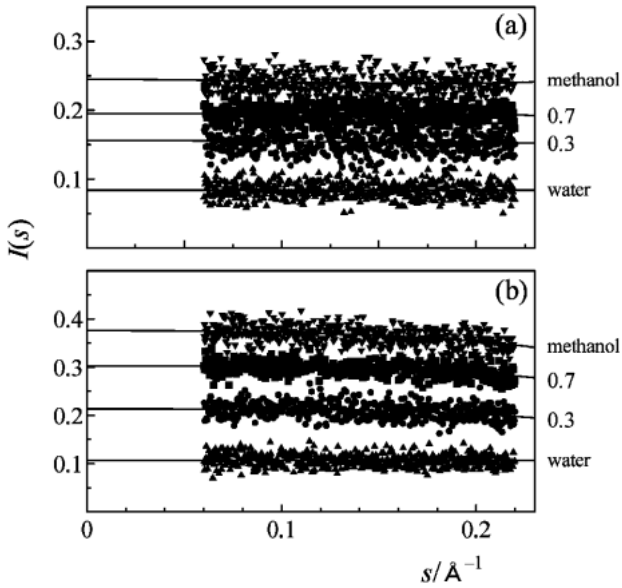


Fig. 3 SAXS intensities of methanol-water mixtures under high-temperature and high-pressure conditions<sup>13)</sup>. (a) 373 K, 7 MPa (b) 423 K, 7 MPa Numbers on the right side show mole fractions of methanol.

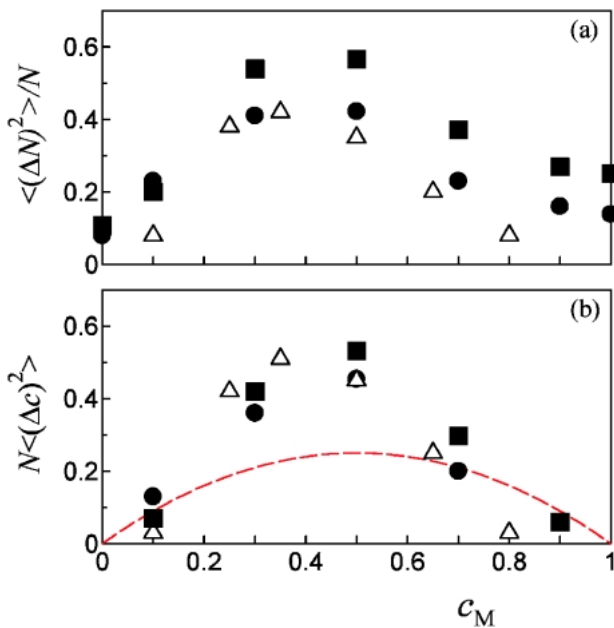


Fig. 4 Fluctuations of (a) density fluctuations and (b) concentration fluctuations for methanol-water mixtures vs. the mole fractions of methanol<sup>13)</sup>: (●): 373 K, 7 MPa, (■): 423 K, 7 MPa, (△): 298 K and 0.1 MPa<sup>14)</sup> and (---) ideal solution.

#### 4. 小角散乱との吸収係数同時測定装置

測定された散乱強度は、解析の過程で正確な絶対強度とする必要がある。ゆらぎを定量的に議論する場合、各状態での散乱強度の相対値にも大きな意味がある。各状態での正確な強度比を求めるためには、吸収係数  $\mu l$  ( $\mu$ : 試料の

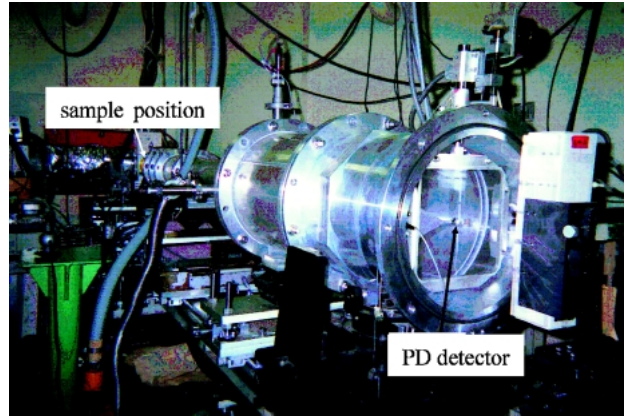


Fig. 5 View of the whole system of SAXS apparatus (PF BL-15A station) and the novel photodiode detector.<sup>15)</sup>

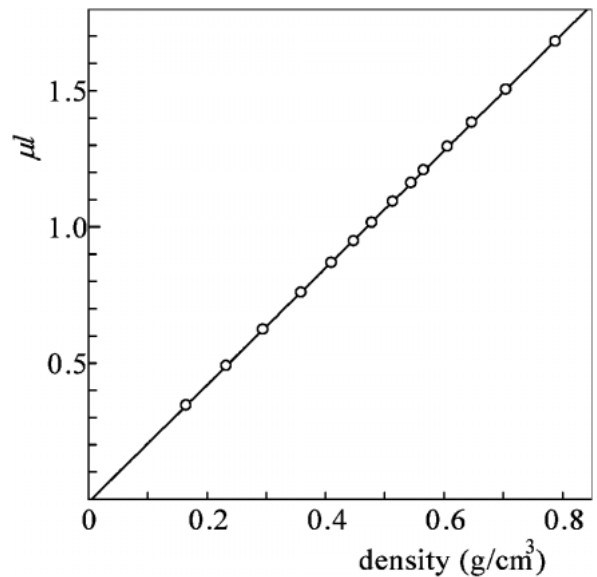


Fig. 6 Measured absorption factor,  $\mu l$ , of the supercritical fluid versus fluid density. Linear relation is clearly observed in the wide-density range<sup>15)</sup>.

線吸収係数,  $l$ : 試料長) を精度よく見積もる必要がある。無論、吸収係数は質量吸収係数  $\mu_m$  と系の密度  $\rho$  及び  $l$  から算出することもできる。しかし、特殊条件下での回折実験で  $\mu l$  を計算する際問題となるのが、高温高圧下での試料長の見積もりである。つまり、試料長の常温常圧下での見積もりや設計寸法による計算は、高温高圧下では正確に当てはまらないことがしばしばある。

これに対応するため、新たに、ダイレクトビームストップにフォトダイオード (PD) を組み込んだ装置を設計製作し、散乱強度と吸収係数測定の同時測定を、高精度に実現するシステムを開発した<sup>15)</sup>。Fig. 5 は、PF の BL-15A にて本装置を設置した際の写真である。サンプル位置で吸収されたダイレクトビームは、2 m の真空チャンバー内を通過後ビームストップ部に設置された PD により検出され

る。検出器部は真空チャンバー内に設置されるため、空気による寄生散乱は全く生じない。さらに、小角散乱シグナルを測定しながら吸収係数測定が高精度に可能となるため、散乱シグナルの測定試料と吸収係数の測定用のそれが全く同一となり、散乱シグナルの解析精度の向上に大きく寄与する。

この同時測定装置を用い、超臨界  $\text{CHF}_3$  の吸収係数測定を行った結果を Fig. 6 に示す<sup>15)</sup>。超臨界流体は、試料密度を大幅に変化させることができるため、評価用試料としては最適である。横軸の流体密度が4倍以上に変化しているにもかかわらず、直線性は良く、高精度に測定できていることが示されている。さらに、見積もられた吸収係数からは、逆に、流体密度も導き出すこともできる。つまり、本装置を用いれば、小角散乱シグナル・吸収係数・流体密度の同時測定が可能となる。

## 5. おわりに

今後、特殊条件下にある様々な溶液のゆらぎが解析されれば、現在は、その一端を捉えていると思われ溶液構造の温度や圧力依存性に関し、より広い視野での理解が進むと考えられる。液体、溶液や超臨界流体のゆらぎを議論する上で、放射光を用いた小角散乱法によって得られる知見の重要性は極めて大きい。

本文の最後で紹介した吸収係数同時測定装置は、PF BL-15A のユーザーなどで、希望の方に近日公開の予定である。放射光を用いた SAXS の絶対強度測定における精度向上に微力ながら貢献できれば幸いである。

## 謝辞

我々の小角散乱実験は、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いただいた Photon Factory 及び BL-15A の使用に関してお世話になった方々（雨宮慶幸教授、若林克三教授、奥田浩司助教授、伊藤和輝博士、上久保裕生博士）に感謝申し上げます。また、試料ホルダーの製作には、学習院大学工作場にいらした宮城 博氏にお世話になった。

## 参考文献

- 1) 岡崎 進: 化学と教育 **43**, 155 (1995).
- 2) A. B. Bhatia and T. E. Thornton: Phys. Rev. B **2**, 3004 (1970).
- 3) 西川恵子: 日本結晶学会誌 **36**, 31 (1994).
- 4) 西川恵子: 日本結晶学会誌 **42**, 339 (2000).
- 5) K. Nishikawa: Chem. Phys. Lett. **132**, 50 (1986).
- 6) K. Nishikawa and T. Iijima: J. Phys. Chem. **97**, 10824 (1993), and references therein.
- 7) K. Nishikawa, Y. Kasahara and T. Ichioka: J. Phys. Chem. B **106**, 693 (2002).
- 8) H. Hayashi, K. Nishikawa and T. Iijima: J. Appl. Cryst. **23**, 134 (1990).
- 9) 古賀精方: 日本結晶学会誌 **37**, 172 (1995).
- 10) Yoshikata Koga: *A Differential Approach to Solution Thermodynamics and its Application to Aqueous Solutions*, Elsevier ('07年夏, 出版予定).
- 11) T. Morita, Y. Takahashi and K. Nishikawa: Pacifichem 2005, Hawaii (2005).
- 12) T. Morita, Y. Takahashi, Y. Tanaka, A. A. Ayusawa and K. Nishikawa: J. Chem. Phys. **124**, 124519 (2006).
- 13) T. Morita and K. Nishikawa: Chem. Phys. Lett. **389**, 29 (2004).
- 14) J. Hu, C. A. Haynes, A. H. Y. Wu, C. M. W. Cheung, M. M. Chen, E. G. M. Yee, T. Ichioka, K. Nishikawa, P. Westh and Y. Koga: Can. J. Chem. **81**, 141 (2003).
- 15) T. Morita, Y. Tanaka, K. Ito, Y. Takahashi and K. Nishikawa: (submitted to J. Appl. Cryst.)

● 著者紹介 ●



**森田 剛**

愛知教育大学教育学部・講師

E-mail: tmorita@aecc.aichi-edu.ac.jp

専門：複雑凝集系のゆらぎに基づく構造化学

**【略歴】**

2000年千葉大学大学院自然科学研究科博士課程修了，2000年東京農工大学工学部助手，2003年千葉大学大学院自然科学研究科助手，2006年より現職。



**西川恵子**

千葉大学大学院自然科学研究科・教授

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

専門：複雑凝集系の構造科学と物性科学

**【略歴】**

1974年東京大学理学系大学院修士課程修了，1974年学習院大学理学部助手，1991年横浜国立大学教育学部助教授，1996年より現職。



**田中良忠**

千葉大学大学院自然科学研究科・博士課程 1年

E-mail: tanacky@graduate.chiba-u.jp

専門：超臨界流体 小角 X 線散乱

**【略歴】**

2004年3月千葉大学理学部化学科卒業，2006年3月千葉大学大学院自然科学研究科博士前期課程修了，2006年4月同博士後期課程入学，現在に至る。

## Fluctuations of liquids and solutions under extreme conditions

**Takeshi MORITA**

Department of Education, Aichi University of Education, Kariya-shi, Aichi 448-8542

**Yoshitada TANAKA**

Graduate School of Science and Technology, Chiba University, Yayoi, Inage-ku, Chiba 263-8522

**Keiko NISHIKAWA**

Graduate School of Science and Technology, Chiba University, Yayoi, Inage-ku, Chiba 263-8522

**Abstract** The concept of fluctuation is explained from viewpoint of analysis of inhomogeneity of molecular distribution of liquids, solutions and supercritical fluids. The fluctuation is quantitatively investigated by the small-angle scattering method. The theory connecting scattering data to the fluctuation is introduced. Fluctuations for supercritical water and for methanol-water mixtures in high-temperature and high-pressure conditions are presented as examples of the investigation of inhomogeneity of molecular distribution for liquids and solutions in extreme conditions. Finally, a novel apparatus of simultaneous measurements of X-ray absorption factors developed for a small-angle X-ray scattering beam line is introduced.