

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05376

研究課題名(和文) 異常小角X線散乱法による超臨界混合溶液のゆらぎ構造の研究

研究課題名(英文) Structural fluctuation of supercritical solutions using anomalous small-angle X-ray scattering method

研究代表者

森田 剛 (Morita, Takeshi)

千葉大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：80332633

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：「ゆらぎ」は複雑系の構造や物性を議論する上で重要な概念である。ゆらぎが最も顕在化する物質相である超臨界状態において、混合溶液のゆらぎは、液体状態で広く適応している理論の不整合により、従前の方法論では解析ができないことを見出した。以上から、本研究課題に特化した装置製作を行い、異常分散効果(入射X線のエネルギーによりX線の回折強度が不連続に変化する現象)を利用した散乱実験を実施して、基本的な分子間相互作用を有するキセノン-クリプトン混合系の超臨界状態におけるゆらぎ構造の解明を行った。

研究成果の概要(英文)：Fluctuation is the key concept for understanding the structure of disordered systems. We can discuss the structural inhomogeneity using the fluctuations of number density and number concentration. However, we observed two peculiar behaviors of the concentration fluctuations for supercritical solutions obtained from combination of the scattering intensities and the thermodynamic quantities, which is a conventional method for evaluating the fluctuations. Determination of the fluctuations only utilizing diffraction experiments was examined due to the issue mentioned above. We performed anomalous small-angle X-ray scattering (A-SAXS) measurements using synchrotron facility, BL-15A2 station at Photon Factory. Energy-variable SAXS experiments were carried out for xenon-krypton mixtures. Concentration fluctuation of supercritical mixture was evaluated only utilizing diffraction experiments for the first time.

研究分野：構造物理化学

キーワード：ゆらぎ 超臨界流体 異常小角X線散乱 濃度ゆらぎ 異常分散

## 1. 研究開始当初の背景

「ゆらぎ」は複雑系や不均一系における構造や物性を議論する上で重要な概念である。超臨界状態は、他の三態(固体・液体・気体)には見られない、極めて大きな構造のゆらぎを有する。このように、単成分系がそもそも大きなゆらぎを持ち、かつ、特異なゆらぎ構造を有する状態中に溶質分子を混合した場合、溶質分子はいかなる混合状態となるか? 溶質の混合により系全体のゆらぎ構造はいかなる影響を受け変化するか? 基礎科学的に重要な研究であり解明されるべき課題であると考えられる。

このような分子分布の不均一性はメソスケール領域(微視と巨視の間領域)の情報であり、ゆらぎ構造を解析するためにはその系から生じる散乱シグナルのうち、特に角度の小さな部分の散乱である小角散乱シグナルを解析する小角散乱法が最も有効な手法である。Bhatia と Thornton は彼らの著名な論文にて、数密度ゆらぎと濃度ゆらぎが回折理論と熱力学的情報から得られることを示した。[1] Bhatia-Thornton 理論に基づき、熱力学量を小角散乱シグナルと組み合わせることで、分子性液体に対してもゆらぎ構造が詳細に研究され、多数の論文が発表されている。しかし、これらは液体状態での混合溶液についてである。超臨界状態では系の密度が液体的から気体的まで広範に変化する。このため、臨界点での密度に相当する臨界密度近くの特異な条件下で Bhatia-Thornton 理論が適用できないことが最近の我々の研究から分かってきている。その主因は、超臨界域での特徴である液体から気体的な範囲に及ぶ大幅な密度可変性に由来した、熱力学体積と分子中の電子密度との不整合である。Bhatia-Thornton 理論は、固体金属中での金属元素の分布不均一性を議論することを念頭に導かれ、空隙が多い超臨界流体、特に、密度の低い状態やゆらぎの大きな領域では仮

定が崩れ不整合が生じていると考えられる。

## 2. 研究の目的

以上の通り、ゆらぎが最も顕在化する物質相である超臨界状態において、混合溶液のゆらぎは、液体状態で広く適応している理論の不整合により、従前の方法論では解析ができないことを見出している。このため、新しい実験手法、すなわち、散乱シグナルと熱力学量を複合化せずに回折実験のみに基づいて超臨界溶液のゆらぎ構造を解析することを本研究の目的とした。

不均一構造をゆらぎの概念で理解するアプローチは、近年その重要性が認識され、不均一系や複雑系のゆらぎを解明することは、系の理解に対し貴重な知見となる。また、本研究課題は、従前の理論における問題点を克服し、世界に先駆けて実験手法の開発に取り組み、超臨界域での多成分系混合溶液のゆらぎ構造を実験的に解明する道筋をつける先駆的かつ重要な研究課題であると位置付けられる。

## 3. 研究の方法

超臨界二成分混合溶液の分子分布について、そのゆらぎ構造の知見を得ることにより、研究目的を達成するため、以下の方法によって研究を行った。超臨界溶液に対して、異常分散効果を利用した原子散乱因子のコントラスト変調による異常小角X線散乱に基づく実験法を確立することとした。吸収端のエネルギー域を鑑み、超臨界状態のキセノンに、溶質としてクリプトンを混合した系を選定した。本系は、分子間相互作用の観点でも基本的かつ重要な系である。また、ともに原子であり、異常分散した原子散乱因子の計算も直接利用できるため、変調の度合いも理論と比較できる。各元素の異常分散を利用し、変調した異常小角散乱に基づき、低密度側を含めた広範な密度域でのゆらぎ構造を解析することを目的とした。また、申請者らが測定した従前の

方法論によるゆらぎの解析結果との比較も行うこととした。

本実験には、エネルギー可変でかつ超強力な入射X線源が必要であり、放射光共同利用実験施設Photon Factoryを用いることとした。吸収端近傍での異常分散に基づき、変調する原子散乱因子を3種の異種X線プローブで測定した。図1に、本研究課題で必要となるX線エネルギーの異なる異種3種プローブ(図中の1, 2, および, 3のエネルギー値)について、横軸に線源のエネルギーを、左の縦軸に原子散乱因子、右の縦軸に吸収に関わる係数を合わせてプロットした図を示す。[2] それぞれのエネルギーで小角X線散乱測定を行い、得られた散乱シグナルを解析した。本実験では、キセノンXeが変調するエネルギー(図中の1)、変調のないエネルギー(図中の2) および、クリプトンKrのK吸収端近傍(図中の3)に各々エネルギーを設定して測定を行った。本実験で重要なエネルギー値の確認は、クリプトン単成分のガスなどで行い、精度には十分に留意して行った。なお、図中にあるhigh-energy SAXSとあるエネルギーはXeのK吸収端近傍であり測定対象として重要であるが線源エネルギーや検出器との関係で今後の課題としている。

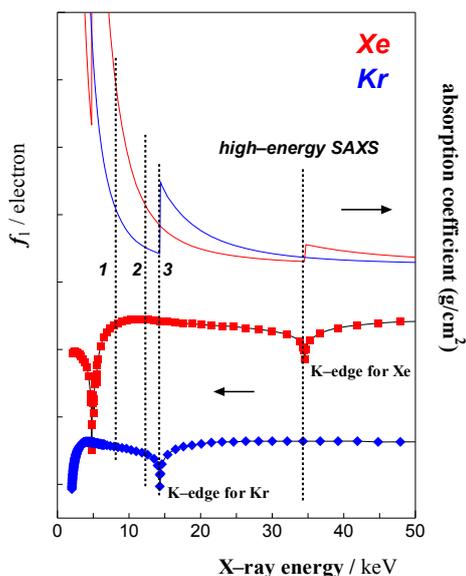


図1 原子散乱因子(赤のプロットがキセノンXe, 青がクリプトンKr)と, XeとKrの吸収に関わる係数(実線)のエネルギー依存性[2]

上述の通り、超臨界状態のKr-Xe混合系を選定し、濃度はXeモル分率で0.80に混合ガスを重量法により調製した。測定の温度は11.3°C(規格化温度 $T/T_c = 1.04$ ,  $T_c$ は混合系の臨界温度)の等温条件であった。小角散乱測定は高エネルギー加速器研究機構の放射光共同利用実験施設 Photon Factory にあるBL-15A2にて行った。X線の吸収が強いXe系の測定が可能なように、試料長を可変でき、かつ、十分な透過性も得られる20  $\mu\text{m}$ 程度の厚みまで試料長を狭められる特別に構築した高圧型の試料ホルダーを用いた。

また、従前の理論における超臨界状態での不整合について詳細に検討できるよう、相状態の直接観察も行った。チタンおよびチタン合金製のセルにサファイヤ窓を設置し、500°C・50 MPaまでの水溶液の観察が可能な直接観察用の高温高圧セルを構築し映像技術等を併用しながら相平衡や臨界散乱の立場からも検討した。

#### 4. 研究成果

本研究課題により以下の研究成果が得られた。Bhatia-Thornton理論の超臨界状態への適応について、その適応に不整合が生じているとの立場から、二成分溶液の散乱強度に含まれる3種のゆらぎの寄与(密度ゆらぎ, 濃度ゆらぎ, および相関項)を分離するため、コントラスト変調に基づく3種の小角散乱測定を実施し、単原子分子であるXe-Kr系の超臨界状態におけるゆらぎ構造を原子散乱因子での異常分散現象に基づき解析した。以上の取り組みによって、回折実験のみの情報から超臨界混合溶液における濃度ゆらぎの算出に初めて成功した。その結果、従前の方法では濃度ゆらぎが負の値や理想混合状態とした場合に得られる値より変則的に小さくなる解析結果が示されていたが、本研究では臨界密度付近で極大をとる傾向や超臨界状態として想定される大きな分子分布の不均一を

示す値としての結果が得られた。

さらに、上述の不整合に関して直接観察の観点からの検討でも、予測される不整合に対して、超臨界状態の *n*-ペンタンと水の混合系での観測で、小角散乱と熱力学量を実験的に測定し組み合わせて濃度ゆらぎを解析すると、中密度域に濃度ゆらぎの値が発散する解析結果を得ている系において、同一の溶液でも本直接観察の結果では通常の均一相が形成されるという矛盾する結果を得た。具体的には、*n*-ペンタンのモル分率で 0.088 の超臨界ペンタン水溶液は、水の臨界等温線で Bhatia-Thornton 理論に基づいて解析した場合、23 MPa 付近で濃度ゆらぎが発散した。これは、Bhatia-Thornton 理論での散乱強度とゆらぎの関係式に対し、体積に関わる項を定義すると、この項が 23 MPa 付近でゼロとなることから解釈できる。本観測結果からも、問題としている不整合についてより確実な議論が可能となり、回折実験のみに基づく従前と異なる取り組みの必要性が明確となった。図 2 に直接観察により得られた超臨界水溶液の写真を示す。相転移線付近（写真の 1）では強い光散乱が確認され溶液が明らかに不均一に見えており、また、不鮮明な境界線や相分離線が観測されるが、解析上ゆらぎが発散した状態（写真の 2）では均一相として観測された。

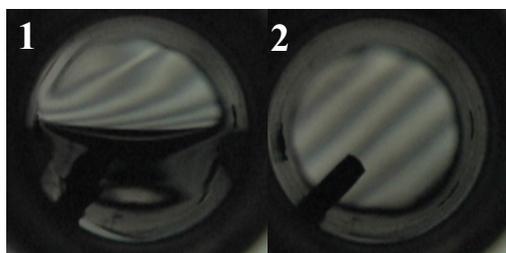


図 2 直接観測の結果（1：相転移線付近で大きな不均一が生じている、2：解析上発散が生じる熱力学状態であるが直接観測からは均一相として観測された）

<引用文献>

- ① A. B. Bhatia and D. E. Thornton, *Phys. Rev. B* **2**, 3004 (1970).

- ② C. T. Chantler, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **24**, 71 (1995).

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① “Fluctuational parameters based on the Bhatia-Thornton theory for supercritical solutions: Application to a supercritical aqueous solution of *n*-pentane”  
S. Shibuta, H. Imamura, K. Nishikawa, and T. Morita  
*Chem. Phys.*, **487**, 30-36 (2017).
- ② “Interaction potential between biological sensing nanoparticles determined by combining small-angle X-ray scattering and model-potential-free liquid theory”  
T. Morita, N. Uehara, K. Kuwahata, H. Imamura, T. Shimada, K. Ookubo, M. Fujita, and T. Sumi  
*J. Phys. Chem. C*, **120**, 25564-25571 (2016).
- ③ “The effect of 2,2,2-trifluoroethanol on water studied by using third derivatives of Gibbs energy, *G*”  
H. Ohgi, H. Imamura, K. Yonenaga, T. Morita, K. Nishikawa, P. Westh, and Y. Koga  
*J. Mol. Liq.*, **224**, 401-407 (2016).
- ④ “Density fluctuations in aqueous solution of ionic liquid with lower critical solution temperature: mixture of tetrabutylphosphonium trifluoroacetate and water”  
A. Nitta, T. Morita, S. Saita, Y. Kohno, H. Ohno, and K. Nishikawa  
*Chem. Phys. Lett.*, **628**, 108-112 (2015).

[学会発表] (計 4 件)

- ① 森田 剛, 澁田 諭, 田中 良忠, 城間 蓉子, 西川 恵子  
「回折実験のみに基づく超臨界溶液系の濃度ゆらぎ解析の試み」

第11回分子科学討論会, 仙台, 2017年9月

② 澁田 諭, 森田 剛, 西川 恵子

「超臨界状態における水と疎水性物質の全濃度領域ゆらぎ構造」

第10回分子科学討論会, 神戸, 2016年9月

③ 後藤 サユリ, 澁田 諭, 森田 剛, 西川 恵子

「超臨界アンモニアのゆらぎ構造と水素結合性の寄与」

第10回分子科学討論会, 神戸, 2016年9月

④ 米永 一輝, 二田 郁子, 西川 恵子, 古賀 精方, 森田 剛

「アンモニウム系イオン液体カチオンの疎水性/親水性と水溶液中における凝集状態の評価」

第10回分子科学討論会, 神戸, 2016年9月

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

森田 剛 (Morita, Takeshi)

千葉大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号: 80332633