

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05023

研究課題名(和文) 回折実験のみに基づく超臨界溶液系のゆらぎ構造の解明

研究課題名(英文) Determination of Structural Fluctuation for Supercritical Solutions Based on Diffraction Experiments

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：BathiaとThorntonは、ゆらぎ構造を表す密度ゆらぎと濃度ゆらぎが、回折理論と熱力学量から得られることを示し、合金系から分子性液体までの様々なゆらぎ構造の解明に適応されている。一方で、ゆらぎが顕在化する超臨界状態において、Bathia-Thornton理論を適用した場合、異常な振る舞いを確認している。以上より、異常分散効果に基づく解析理論、および、本課題で開発した散乱強度の絶対値化の手法により、回折実験のみからゆらぎ構造を解析する取り組みを進めた。さらに、超臨界水溶液での本研究を念頭としたコントラスト変調実験に用いる中性子散乱用試料ホルダーの構築を進めた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゆらぎの概念は、複雑系の構造特性に対して直接的な情報を与え、理論の構築と実験手法の確立、様々な系での解析に多くの努力がはらわれてきた。先駆的には熱力学量の微分から求められ、また、回折法では小角散乱法を応用した理論や実験から、様々な溶液系などの混合状態が解明され、現在でも精力的に研究が進められている。単成分系で大きな構造ゆらぎが観測される超臨界状態において、さらに混合された溶質分子がいかなるゆらぎ構造を有するか、基礎科学的な観点で重要な学術的意義を有し、様々な現象との関わり観点から社会的意義も有する研究と考えられる。

研究成果の概要(英文)：Bathia and Thornton have devised the fluctuation theory to solve the structural fluctuations in the number density and the concentration by combining diffraction data and thermodynamic parameters. The theory is widely applied to evaluation of the fluctuations in various disordered systems such as alloys and molecular liquids. However, if the Bathia-Thornton theory is used to analyze those in the supercritical state, peculiar behavior was observed. Therefore, we have been trying to solve the fluctuation parameters only using diffraction method based on anomalous dispersion effect and novel normalization technique of the scattering intensity. Furthermore, we are constructing a high-temperature and high-pressure sample holder for contrast variation neutron scattering experiments to study the fluctuational structure of supercritical aqueous solutions.

研究分野：構造物理化学

キーワード：ゆらぎ 小角散乱 メゾスコピック構造 超臨界流体 超臨界混合系 異常分散 コントラスト変調

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

超臨界状態は典型的な複雑凝縮系であり、そのゆらぎ構造の解明に多くの努力が注がれている。構造に大きな不均一を有し「ゆらぎ」が極めて大きな状態にある。超臨界状態は、他の三態(固体・液体・気体)には見られない、極めて大きなゆらぎ構造を有する。この分子分布の不均一性を定量的に明らかにするため、ゆらぎの概念に基づき超臨界流体の構造不均一性の解析を行ってきた。Xe, CO<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, エチレン, エタン, ベンゼン, シクロヘキサン, ヘプタン, メタノール, エタノール, 及び、水の様々と分子間相互作用や分子形状の異なる物質について、単成分系でのゆらぎ構造に関し実験と解析を行ってきた。このような単成分系においても大きなゆらぎ構造を持ち、かつ、気体から液体までの連続した密度可変性を有する状態中に溶質分子が混合された場合、溶質分子はいかなる混合状態となるか? また、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? 非常に興味深く学術的に極めて重要な研究課題である。

Bathia と Thornton は、数密度ゆらぎと濃度ゆらぎが回折理論と熱力学的パラメータから得られることを示し、この Bathia-Thornton 理論は、合金系から分子性液体までの様々な二成分凝縮系に対する研究に広く用いられている。一方で、ゆらぎが極めて顕在化する超臨界状態において、Bathia-Thornton 理論を適応した場合、(1) 定義上有り得ない負値の濃度ゆらぎが精確な解析結果として与えられること、(2) X線に対する散乱体積と熱力学的体積の不整合から、濃度ゆらぎの解析値が発散すること、の二点の異常な振る舞いを我々は確認している。以上から、異常分散効果を利用した3種の散乱実験を実施し、回折実験のみから濃度ゆらぎを算出する取り組みを進めている。

### 2. 研究の目的

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、熱力学量を組み合わせず、回折実験のみにより超臨界二成分混合溶液のゆらぎ構造や分子分布についての知見を得る取り組みが必要であると考えている。これを、(1) 基盤となる手法として小角散乱強度の絶対強度を状態方程式との組み合わせを経ずに求めること、(2) プローブである X線のエネルギーを変えた実験による異常分散効果を利用し熱力学量を組み合わせずに解析すること、および(3)超臨界水溶液において中性子散乱実験によるコントラスト変調実験により熱力学量を組み合わせず解析すること、に対しての測定装置を含めた実験的解析手法の構築を研究の目的とした。

### 3. 研究の方法

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 X線散乱測定を実施した。系は、基

本的な分子間相互作用を有し、原子散乱因子のエネルギー依存性について正確な理論計算値が利用できる単原子分子間の二成分混合系である超臨界 Xe-Kr を選定した。濃度は Kr モル分率で 0.2 に重量法で調製し、温度は 284.5 K ( $T/T_c = 1.04$ ) 等温条件で測定した。異常分散効果を含む小角散乱実験は、高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory に設置の BL-15A2 と、高輝度光科学研究センターの SPring-8 に設置の BL08B2 にて測定した。先行する研究では、Xe の変調に対し 8.27 keV の X 線を用いていたが、Xe による強い吸収に伴う散乱検出に対する蛍光の影響が懸念されたことと、十分な変調条件での測定のため、BL08B2 での特殊高エネルギー小角散乱実験も実施した。試料ホルダーには、Xe 系の測定が可能な当研究室自作の試料長可変型セルを用いた。

#### 4. 研究成果

図 1 に高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory の BL-15A2 にて行った異常分散効果を含めた超臨界混合系の小角 X 線散乱実験時のセットアップを示す。図 2 に高輝度光科学研究センターの SPring-8 の BL08B2 にて行った高エネルギー X 線源(Xe の K 吸収端近傍)を用いた異常分散小角 X 線散乱測定での実験時の装置を示す。

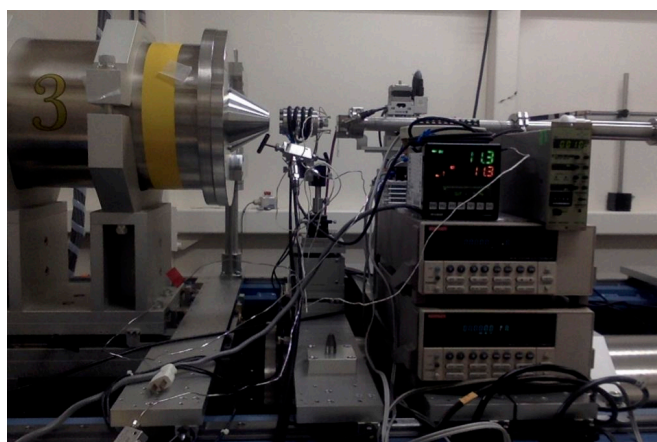


図 1 Photon Factory の BL-15A2 での実験セットアップ

Xe と Kr の両元素に対して、吸収端から離れたエネルギーでの測定と、Xe の K 吸収端近傍、および、Kr の K 吸収端近傍での異常分散効果をそれぞれ含めた小角散乱強度を測定し、散乱角ゼロ度の散乱強度  $I(0)$  を求め、これを、異常分散効果を含めた原子散乱因子と組み合わせ行列式により各ゆらぎのパラメータを求めた。

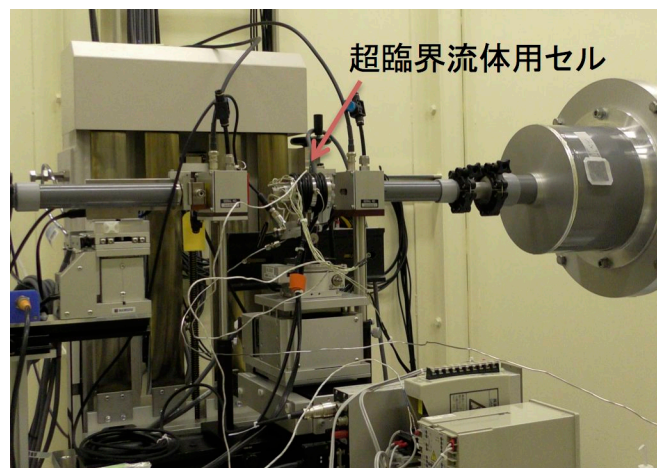


図 2 SPring-8 の BL08B2 での実験セットアップ

解析の結果、従前の熱力学量を組み合わせた手法による解析結果とは、濃度ゆらぎが極めて小さい点は同一であったが、圧力依存性に違いが見出され、本研究により解析された濃度ゆらぎの圧力依存性では、混合系の相関距離と同様の圧力依存性があることが分かった。極大を与える圧力に対しても、混合系の相関距離とほぼ同じ圧力であることが分かった。

三種の X 線プローブを用いた異常分散効果を含めた小角 X 線散乱実験を実施し、熱力学量を導入せず回折実験のみから構造ゆらぎのパラメータを解析することについては、本研究課題に

より研究目的を達成できた。一方で、散乱測定に現状大きな誤差が含まれていると考えられ、特に、異常分散効果を含めた原子散乱因子の値について、吸収端近傍でのさらに複数のエネルギーを用いての測定を実施するなどしてデータの精度を高める取り組みが今後も必要であると考えている。

さらに、炭化水素-水系で観測されている上述の不整合に対して、中性子散乱測定によるコントラスト変調実験を実施するため、超臨界水溶液の中性子小角散乱実験用高温高压試料ホルダーについて、チタン合金(Ti-6Al-4V)を材質とする設計を提案し構築を進めた。残念ながら、本研究課題では炭化水素-水系の超臨界混合溶液の中性子散乱実験は、実験施設安全審査の問題も関係して実現しなかったが、中性子散乱施設 J-PARC スタッフの先生方のご支援を受け、共同開発の形で実験装置の構築を開始することはできた。図3に第3回高压中性子利用研究会にて、本研究課題責任者より提案した高温高压中性子小角散乱セルの図面を示す。窓部は金属製の材質で設計されており、配管等は濃度不均一を防げるよう配慮されている。本装置開発は、当該実験施設にて、公開装置として開発が進められており、パフォーマンステストの後、施設ユーザーへ広範に公開され、その後、本研究での適用を予定している。

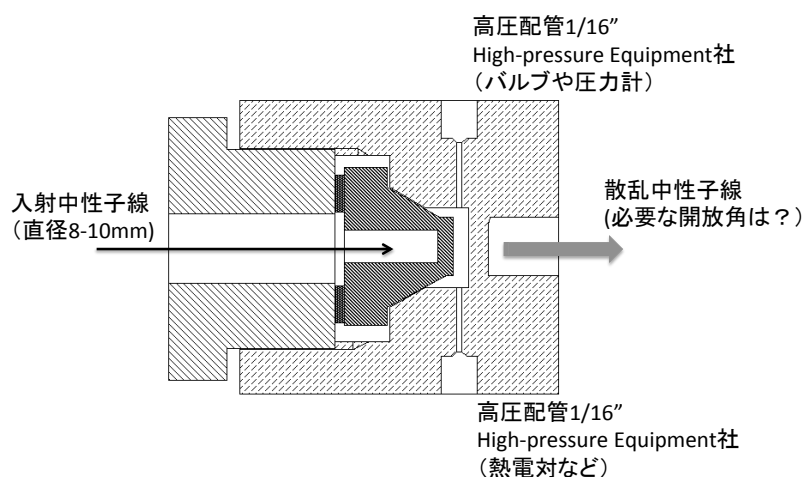


図3 本研究課題にて設計を提案し構築を進めている高温高压中性子小角散乱測定セルの概略図

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 9件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ohgi Hiroyo, Imamura Hiroshi, Sumi Tomonari, Nishikawa Keiko, Koga Yoshikata, Westh Peter, Morita Takeshi	4. 巻 23
2. 論文標題 Two different regimes in alcohol-induced coil-helix transition: effects of 2,2,2-trifluoroethanol on proteins being either independent of or enhanced by solvent structural fluctuations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 5760 ~ 5772
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cp05103a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Morita Takeshi, Mukaide Sayaka, Chen Ziqiao, Higashi Kenjiro, Imamura Hiroshi, Moribe Kunikazu, Sumi Tomonari	4. 巻 21
2. 論文標題 Unveiling the Interaction Potential Surface between Drug-Entrapped Polymeric Micelles Clarifying the High Drug Nanocarrier Efficiency	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 1303 ~ 1310
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.0c03978	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Moriyama Katsuhiko, Kuramochi Masako, Tsuzuki Seiji, Fujii Kozo, Morita Takeshi	4. 巻 23
2. 論文標題 Nitroxyl Catalysts for Six-Membered Ring Bromolactonization and Intermolecular Bromoesterification of Alkenes with Carboxylic Acids	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 268 ~ 273
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c03546	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Matsushita Midori, Morita Takeshi, Nishikawa Keiko, Koga Yoshikata	4. 巻 302
2. 論文標題 Characterization of [P4444]CF3C00 in water by the 1-propanol probing methodology	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 112560 ~ 112560
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molliq.2020.112560	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Morita Takeshi, Suzuki Takuya, Itoh Yoshimi, Konishi Takehisa, Haneishi Chikara, Sonoda Natsumi, Itoh Tsutomu, Masu Hyuma, Okajima Toshihiro, Setoyama Hiroyuki, Uehara Nobuo	4. 巻 19
2. 論文標題 Impact of Temperature on the Fusion Growth of Bimetallic Au?Pt Nanoparticles from Each Nanocluster Conjugated with a Thermoresponsive Polymer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 6199 ~ 6206
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.9b00647	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Morita Takeshi, Ogawa Yuki, Imamura Hiroshi, Ookubo Kouki, Uehara Nobuo, Sumi Tomonari	4. 巻 21
2. 論文標題 Interaction potential surface between Raman scattering enhancing nanoparticles conjugated with a functional copolymer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 16889 ~ 16894
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CP01946D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 森田 剛	4. 巻 98
2. 論文標題 凝集体のサイズと階層構造評価	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本エネルギー学会機関誌えねるみくす	6. 最初と最後の頁 659 ~ 664
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.20550/jieenermix.98.6_659	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nitta Ayako, Morita Takeshi, Ohno Hiroyuki, Nishikawa Keiko	4. 巻 72
2. 論文標題 Fluctuations and Mixing State of an Aqueous Solution of the Ionic Liquid Tetrabutylphosphonium Trifluoroacetate around the Critical Point	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Australian Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 93 ~ 93
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1071/CH18380	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Morimoto Masato, Fukatsu Naoya, Tanaka Ryuzo, Takanohashi Toshimasa, Kumagai Haruo, Morita Takeshi, Tykwinski Rik R., Scott David E., Stryker Jeffery M., Gray Murray R., Sato Takashi, Yamamoto Hideki	4. 巻 32
2. 論文標題 Determination of Hansen Solubility Parameters of Asphaltene Model Compounds	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 11296 ~ 11303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.energyfuels.8b02661	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Morita Takeshi, Yonenaga Kazuki, Nitta Ayako, Shibuta Satoshi, Nishikawa Keiko	4. 巻 272
2. 論文標題 Reduction in mesoscopic structural fluctuations of liquid water induced by the large amphiphilicity of ionic liquid cations	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 425 ~ 429
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molliq.2018.09.100	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 森田 剛
2. 発表標題 前方散乱を用いたゆらぎ構造の研究と水溶液用中性子高温高压セルの設計案
3. 学会等名 第3回高压中性子利用研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田大誠, 藤井幸造, 東崎健一, 榎飛雄真, 遠藤太佳嗣, 森田剛, 西川恵子
2. 発表標題 柔粘性結晶状態をもつ短鎖アンモニウム系イオン液体における相挙動
3. 学会等名 イオン液体Workshop2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森田 剛, 今村 比呂志, 大木 裕代, 墨 智成
2. 発表標題 小角散乱法による2,2,2-トリフルオロエタノール水溶液のKirkwood-Buff積分とメリチンのヘリックス誘導との関係
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takeshi Morita, Masato Morimoto, Hideki Yamamoto, and Ryuzo Tanaka
2. 発表標題 Different types of disaggregation states in asphaltene aggregates based on the effect of solvent and temperature using small-angle X-ray scattering
3. 学会等名 PetroPhase 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西里 健太, 藤井 幸造, 遠藤 太佳嗣, 森田 剛, 西川 恵子
2. 発表標題 NMRで観るアンモニウム系イオン液体のダイナミクスと相挙動の相関
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松下 碧, 西川 恵子, 古賀 精方, 森田 剛
2. 発表標題 微分熱力学的手法を用いたイオン液体[P4,4,4,4]CF3C00の疎水性/親水性
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 小川 祐季, 岩松 翼, 墨 智成, 上原 伸夫, 森田 剛
2. 発表標題 高分子を複合化させることで分散/凝集特性を有した金ナノ粒子の粒子間距離とSERS強度の時間変化
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西里 健太, 藤井 幸造, 森田 剛, 遠藤 太佳嗣, 榊飛 雄馬, 西川 恵子
2. 発表標題 柔軟な構造を持つアンモニウム系イオン液体の特徴的な融解挙動
3. 学会等名 第10回イオン液体討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Ogawa, Nobuo Uehara, Tomonari Sumi, Takeshi Morita
2. 発表標題 The relation between SERS intensity and nanogap structure changing with time
3. 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Morita, K. Yonenaga, H. Iwai, Y. Koga, and K. Nishikawa
2. 発表標題 Effects of Ionic Liquid Cations on Molecular Organization of Water Using Small-Angle X-ray Scattering
3. 学会等名 The 6th Asian-Pacific Conference on Ionic Liquids & Green Processes (APCIL-6) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森田 剛, 田中 良忠, 西川 恵子
2. 発表標題 異常小角X線散乱によるキセノン - クリプトン超臨界混合系のゆらぎ構造
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森田 剛, 森本正人, 山本秀樹, 田中隆三
2. 発表標題 極小角および小角散乱によるアスファルテン凝集体中の異なる相互作用様態の評価
3. 学会等名 第48回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takeshi MORITA
2. 発表標題 Interaction Potential Surface between Biological Sensing Nanoparticles
3. 学会等名 1st International Symposium of Soft Molecular Activation Research Center (SMARC) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Morita, S. Suzuki, T. Suzuki, M. Morimoto, and R. Tanaka
2. 発表標題 Asphaltene Aggregates in Solutions Both Using Small-Angle and Ultra-Small-Angle X-ray Scattering: the Solvent Effect of Toluene, Pentane, and Bromobenzene
3. 学会等名 PetroPhase 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

researchmap マイポータル  
<https://researchmap.jp/morita1214>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------