

ぎは、

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

である。ここで空間的粒子数のゆらぎは、当然、注目する体積 V の大きさに依存する。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。

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

密度ゆらぎは小角 X 線散乱強度や等温圧縮率 (κ_T) とそれぞれ比例関係にある。したがって、密度ゆらぎを求めるためには、小角 X 線散乱実験か κ_T を求める実験を行えばよい。我々は、もっぱら高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリを利用して、小角 X 線散乱実験より求めてきた。ところで、 κ_T は、Gibbs エネルギー (G) によって以下のように与えられる。

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T \quad (3)$$

すなわち、密度ゆらぎは κ_T と同様に G 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。

ゆらぎが超臨界流体の性質を決める

図 2 は、密度と温度の 2 軸に対して超臨界 H_2O 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が存在することがわかる。この尾根線の温度・圧力の相図上への投影が気液共存線の延長線である。Xe、 CO_2 、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 C_2H_4 、 C_6H_6 、 C_6H_{12} 、 CH_3OH 、 H_2O 等の小角 X 線散乱実験を系統的に行い、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を明らかにしてきた。具体的にまとめると、以下のとおりである。

- 1) 密度ゆらぎの等高線を温度・圧力の相図に描くと、気液共存線を延長する形で尾根線が存在する。
- 2) 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 (図 2 の青い線と赤い線)。
- 3) 尾根線上で、 G の 2 次微分量に関連した

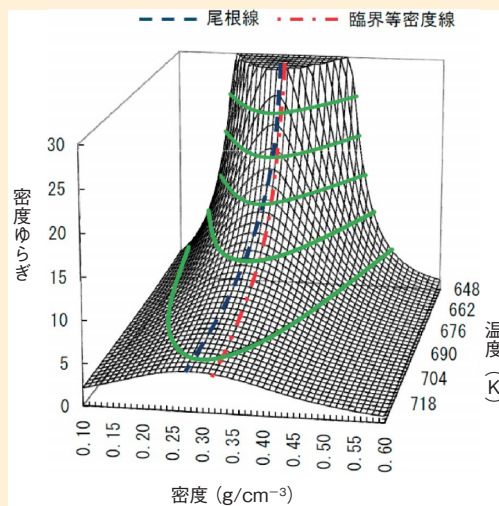


図 2 超臨界領域における水の密度ゆらぎ

水の臨界温度 = 647 K、臨界密度 = 0.315 g/cm^3 。密度ゆらぎの等高線を緑の線で示す。尾根線 (青い線) は、緑の等高線の頂点を連ねた線である。臨界密度と同じ密度を取る状態を連ねたのが臨界等密度線 (赤い線) である。



にしかわ・けいこ

1972 年東京大学理学部化学科卒業、74 年同大学院修士課程修了。同年学習院大学理学部助手、91 年横浜国立大学教育学部助教、96 年千葉大学教授、現在に至る。88 年結晶学会賞、98 年猿橋賞。現在、日本学術振興会学術システム研究センター主任研究員、科研費特定領域『イオン液体の科学』領域代表。

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。

- 4) 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。
- 5) 超臨界流体を媒体として反応を行った場合、反応の特異点は尾根線上にあることが多い。より正確に表現すると、 G の 2 次微分量が反応の律速段階を決めている場合、尾根線上が反応の特異点となる。
- 6) すべての物質で 1) ~ 5) 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。

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 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滑らかにつながっていることが明らかになった。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。

ユニークさがあるとすれば

他の方々と比較して、自慢できるところは、多少直感力に優れていると思われることと、旋盤やフライス盤を使って装置作りができることである。学習院大学に助手として赴任してすぐ、村田好正教授から旋盤の手ほどきを受けた。それ以来、装置は自分で工夫するものだと思っている。X線発生装置、計測装置、レーザー発信装置などの汎用品は、もちろん市販品で十分な性能と精度の装置が購入できる。しかし、試料周りは自分の試料と方法論に合わせて自ら工夫するものだと思っている。私の研究の進め方にオリジナリティがあるとすれば装置の工夫を基盤にしていると言える。

超臨界流体のゆらぎ測定は非常に難しい実験であり、この実験と日々格闘してきた。臨界点近傍でゆらぎが議論できるほどの精度のある小角X線散乱実験を行うことができるのは、世界においても我々のグループだけであろうと自負している。超臨界H₂Oの臨界温度は647 K、臨界圧力は22 MPaと高い上、化学的に非常に活性でステンレス容器さえ腐食する。博士課程の森田剛君（現、愛知教育大学准教授）が超臨界H₂Oのゆらぎ構造の研究を手がけた。彼の緻密な実験計画と装置設計、そして粘り強い努力で、ついに超臨界H₂Oのゆらぎ構造を決めたことは、我々のグループの大きな成果である。このときの試料ホルダーは、Tiを本体に、人工ダイヤモンド単結晶をX線透過窓に、部品の組み立てと接合はすべて金ワイヤーをシール材として使うというものであった。このときの試料セル作りは、自分で旋盤を回すというものではなかったが、自ら設計ができるということが大いに役立った。私の古巣である学習院大学理学部の工作工場の方々（宮城博氏、下川祐司氏）をはじめ、そこで紹介された東京大田区の町工場（工作技術においては世界一）の方々など多くの皆さんにお世話になり、世界でたった一つの超臨界H₂O用試料セルを作り上げることができた。

どんなに小さなことでもよい。何か新し

い概念を示せるような研究ができればと思っている。それが「ゆらぎ」という物理量の重要性の提案だと思っている。今、「ゆらぎ」は物理、化学、生命科学のキーワードの一つとなりつつある。私が研究を始めた当時は、統計力学の本にはゆらぎという物理量は定義されていたが、実験的に測定しようとする研究は皆無であった。超臨界流体の構造研究にゆらぎの概念を持ち込むことにより密度ゆらぎがGibbsエネルギーの2次微分量であり、2次微分量に関係した物性がゆらぎを通して決まっていることも明らかになった。超臨界流体中での溶解度や反応速度を支配している重要な因子である。密度ゆらぎは、静的なゆらぎである。規則構造の表現を超えて、何とか乱れを定量化しようとしてきた。しかし、今思えば、乱れ方に規則があり、その規則性を必死に探ってきたのではないかと思う。

様々なゆらぎが存在する。一成分系の密度ゆらぎを求めてきたが、二成分系にすると濃度ゆらぎが加わり、混合状態を定量化する量となる。すでに水と完全に溶け合うすべての一価アルコール水溶液については、混合状態を議論してきた。現在は、超臨界流体混合系を試料としている。

以上は、空間的な静的なゆらぎである。時間軸で見た動的なゆらぎが今後のテーマの一つである。熱平衡状態の系に外部から刺激を加えると何らかの変化が起こる。変化の出発点はミクロスケールのゆらぎである。これがメゾ、マクロスケールと発展し新たな平衡状態に至るか、あるいは発散していくか、その過程をとらえることが興味の対象である。超臨界流体は、気体と液体の二つの個性が織りなす境界領域であった。ゆらぎの時間発展の研究は、固体と液体の相転移領域がターゲットと思っている。イオン液体の液体 \leftrightarrow 結晶転移は、秒オーダーのスローダイナミクスで支配されている。ゆらぎの時間発展を見るのにつけての系である。動的ゆらぎが単に非平衡状態として表現されるだけなのか、静的ゆらぎのように、物性と深くかかわった関係が見いだせるのか、楽しみなどころである。