コンピューターで見る超臨界流体のミクロな構造

理学部・理学科・化学プログラム　大鳥範和

＜はじめに＞

一気圧の下で温度を上げていくと、氷は融けて水に、水は蒸発して水蒸気になります。物質の三態ですね。ところが、圧力が高くなると、液体と気体の区別のない超臨界流体とよばれる状態になります。一時期テレビや新聞等の報道で、超臨界流体を利用したペットボトルやダイオキシンの分解に関する研究が話題になったことがあり、一般社会でも「超臨界流体」という言葉が知られるようになりました。でも「超臨界流体」とは、何だか得体の知れない語感ですね。実はそれ以前からもカフェインの抽出など工業的に確立した技術で使われ、我々の生活に関わっている「モノ」なのですが、「超臨界」に「流体」という何やらいかめしい言葉どうしの結合がその正体にベールをかぶせているように思われます。

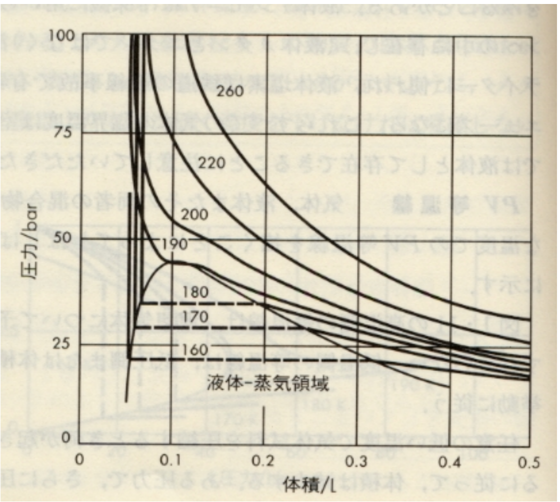
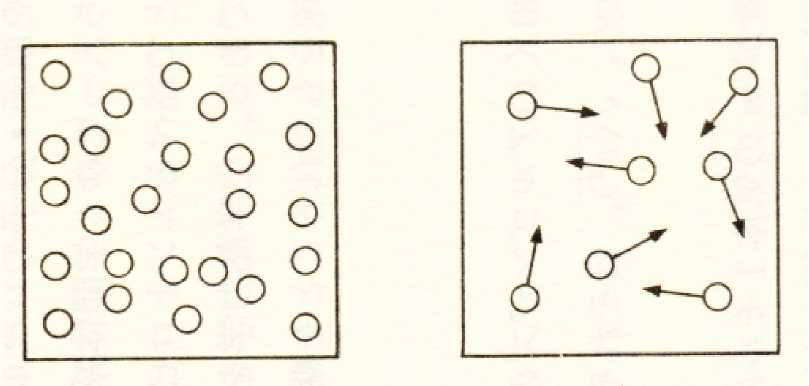


図１　1mol のメタンの *P-V* 図[1)]

「超臨界」という言葉は、字義どおりに言えば、臨界点を超えている、ということです。では臨界点とは何でしょうか。図１の、一定量のある物質（ここではメタン）の圧力と体積の関係を見てみましょう。図中にいくつかの実線が引いてありますが、それぞれがある一定の温度での圧力と体積の関係を示しています。いわゆる等温線です。ここで 160K の等温線に注目してみましょう。実線が途中で切れて水平な破線でつながれていることに気づくでしょう。この**破線の部分では、物質の体積は不連続に変化**している（飛びが生じている）ことになります。みなさんはこの現象を身近に知っています。そう、沸騰、あるいはその逆の凝縮です。つまり、液体と気体という２つの状態間の変化で、破線の左端では物質は液体状態で、右端では気体状態になっています。破線部分で物質は液体＋気体として共存していることになります。さて、注目する等温線の温度を徐々に上

げていくと、この破線で示した不連続領域が徐々に狭まっていくのが図からわかります。そしてメタンでは 190 K（正確には 190.6 K）のとき、ついに破線のない実線のみの等温線になります。このとき等温線には変曲点が表れますが、これこそが臨界点とよばれる状態です。すなわち、臨界点とは、物質にとって一つの特別な状態で、その温度、圧力、体積はそれぞれ臨界温度、臨界圧力、臨界体積とよばれ、それぞれの物質に固有の値をとります。温度が臨界点未満の状態では、一定の圧力で沸騰あるいは凝縮といった現象が観察されますが、**臨界点を超えた温度では、物質の体積は圧力の減少と共に連続的に増大**することになり、液体と気体の境界がなくなって一括りに流体とよばれます。一般に温度と圧力が共に臨界温度と臨界圧力を超えている状態を超臨界状態とよび、その状態にある流体を超臨界流体とよぶわけです。

図２　液体状態と気体状態の微視的イメージ 2)



上記のように超臨界流体では体積が連続的に変化し得ることがわかりました。この場合、物質量は一定ですから、体積が変化するということは、言い換えれば密度が連続的に変化し得る、ということです。実は、通常の液体と気体においてはあり得ないような密度の領域を実現できる、ということが超臨界流体の特性に大きく寄与していると考えられています。図２に通常の液体と気体における分子の微視的な空間分布のイメージを２次元的に示します。一見したところ、液体や気体では固体と違って分子の配列は乱れており、規則性はないように見えます。一方で、液体と気体ではその密度が大きく異なっていることもわかります。ではこの両者の中間の密度を有するような超臨界流体ではどのような空間分布をしているのでしょうか。そこに超臨界流体の性質の秘密が隠されているのかもしれません。**本テーマの目的は、アルゴンの超臨界状態をコンピューターでシミュレートし、液体構造をミクロに観察することです。**

ところで、「シミュレーション」とは模倣、模擬、あるいは真似（まね）することです。では、物質をコンピューターで模擬するとはどういうことでしょうか。コンピューターが、アルゴンに似た物質を作って我々の前に差し出してくれる、というわけではありません。言うまでもなくコンピューターは単に計算をするだけの装置です。そしてコンピューターが計算するのは分子の運動の軌跡です。つまり個々の分子の座標の時間変化を計算し、分子の運動を模擬するということです。しかし、それでどうしてアルゴンならアルゴンといった特定の物質を模擬したことになるのでしょうか。不思議ですね。実は物質によって分子どうしの間に作用する力が強かったり弱かったりするため、分子の運動の軌跡（もちろん空間分布も）は物質によって異なるのです。そして、そこに統計力学という物理の知識を援用すると、その運動の軌跡から物質の性質が色々と定量的に導き出されるという按配です。（これも不思議ですね。でもここではちょっと手強いので統計力学の中身については立ち入らないことにしましょう。）例えば分子のミクロな構造や分子の拡散現象はもちろん、熱容量、熱伝導、粘性など種々の物性値を計算することができます。計算機の発展と共に、今日ではコンピューター・シミュレーションの手法は、金属、ガラス、高分子、溶液、生体膜、蛋白質、ＤＮＡなど、様々な分野で盛んに用いられるようになってきました。ここではそれを希ガスの一種であるアルゴンの超臨界状態に適用します。そして得られた分子のミクロ構造をグラフやアニメーション化して液体や気体との違いを明らかにしましょう。

＜シミュレーションの原理＞

何らかの力が作用している分子の軌跡を時々刻々と追跡していくにはどうしたらよいでしょうか。それには高校の物理の授業でも学習する Newton の運動方程式を利用します。

$$\boldsymbol{F} = m\boldsymbol{a} \tag{1}$$

ここで $\boldsymbol{F}$ は各分子に作用する力で、その起源は周囲に存在する他の分子からの作用、つまり分子間力です。m は分子の質量、$\boldsymbol{a}$ は作用する力の結果として分子に生じる加速度です。加速度は座標の時間に関する２階微分ですから、(1) 式を微分方程式とみなして積分できれば座標の時間変化（つまり軌

跡）を得ることができます。

＜操作＞

一般的な Windows パソコンを一人一台ずつ用いて計算を行います。

・ シミュレーション：

シミュレーションのプログラムを計算機上で実行し分子集団の運動の軌跡を計算します。具体的には、Windows 画面上でコマンドプロンプトとよばれる実行プログラムを処理させるウィンドウを開いて、計算の実行プログラムのファイル名を入力してリターン・キーを押すだけで、時々刻々と画面に出力されてくる計算結果が確認できます。（実際には、その操作の前に、まず同じコマンドプロンプト上でソースプログラムをコンパイルしておきます。）一連の操作については、実習当日、実際の画面を液晶プロジェクターで投影してわかりやすく解説し、各人に割り当てられたパソコンで実行する段取りです。

・ グラフ化：

ここでは計算の結果得られた２つの出力ファイルを、２つの方法で処理することにします。最初の解析はスナップショットとよばれるものです。前出の図２にあるような、ある瞬間の個々の分子の空間配置のプロットのことですが、ここでは計算の終了時点での全分子の空間配置の出力ファイルを用いて３次元のスナップショットを作成します。この図形作成には、パソコンにインストール済みのグラフ作成用のソフトウエアを使用します。次に各時刻毎の全分子の空間配置の出力データを用いて超臨界状態で運動する分子群のアニメーションを作成してみましょう。用意されたアニメーション作成用のソフトウエアを使用すれば簡単にできます。

得られたスナップショットに基づいて超臨界流体のミクロ構造を気体や液体と比較してみましょう。またアニメーションを観察して気づいたことを挙げてみましょう。

・ 引用文献：

1) G. M. Barrow、バーロー物理化学（第６版）、東京化学同人、1999 年.

2) 中村義男、化学熱力学の基礎、三共出版、1995 年.