

超臨界流体を見る

1. はじめに

超臨界流体が『第二の溶媒』として注目を浴びています。物質の分離や化学反応のほとんどは液体の中で行われています。この通常用いられる液体を『第一の溶媒』とすると、超臨界流体は新しい特性をもった溶媒といえます。その研究は、臨界現象の解明を含んだ基礎科学の分野から、利用・応用をめざした化学工学の実用的な分野まで多岐にわたります。また最近、難分解性環境汚染物質（PCBやダイオキシン）の分解の面でも熱い期待を寄せられています。

工業的に超臨界流体を利用したのは、カフェインレス・コーヒーの製造が最初で1970年代後半のことです。コーヒーを超臨界状態のCO₂の中に入れ、温度と圧力を換え、カフェインだけが溶け易い状態を作り出し、カフェインだけを取り除いたものです。このようにして作ったカフェインレス・コーヒーや、同じように超臨界状態のCO₂を使って分離した香りのエキス（フレーバー）を展示してあります。ご自由にふたを開け、香りを楽しんで下さい。

不思議な性質を持ち、これから様々な分野で利用される超臨界流体を実際に目で見てみたいと思い、超臨界流体可視化装置を作りました。温度や高圧の調整が難しいので、様子をビデオに収めてあります。ご自由にビデオもお楽しみ下さい。

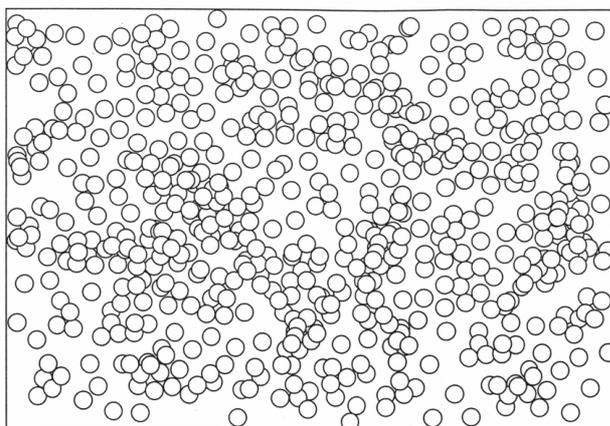
超臨界流体の不思議な性質がどうして生じるのか、またビデオでご覧いただくような『夕焼け現象』がなぜ生じるのかを以下に説明しましょう。

2. 超臨界流体の特異性

物質は温度や圧力あるいは密度の変化に伴い、分子間相互作用と運動エネルギーの兼ね合いから固体・液体・気体と状態を変化させます。いわゆる物質の三態です。気体と液体を分ける蒸気圧曲線を辿っていくと、臨界点に至ります。臨界点は液体と気体の区別のなくなる点と定義され、この温度・圧力以上の状態にある流体が超臨界流体です。あらゆる物質が臨界点を持ち超臨界状態になりますが、最も利用されているのがCO₂で、臨界温度、臨界圧力は30.1、72.3気圧です。

超臨界流体では、わずかな温度・圧力の変化で密度を簡単にかつ大幅に変えることが出来ます。溶媒としての特性は、分子間相互作用によって決まります。分子間相互作用は分子種の個性によることは勿論ですが、もう一つの支配因子は分子間距離といえます。通常の液体では、大きく密度を変えることは不可能ですが、超臨界状態は、大きな密度変化すなわち分子間距離の変化を一つの溶媒で担うことが可能であり、それに伴い溶媒としての性質を大きく変えることができるわけです。

超臨界流体の構造を分子レベルで見してみましょう。図は、超臨界状態の模式図です。構成分子は、均一に分布しているのではなく、分布の密な領域と疎の領域とからなっています。分子分布の不均一さは『ゆらぎ』という物理量で表すことができます。超臨界状態の特徴を一言で表すならば、ゆらぎの非常に大きな状態であり、このゆらぎが超臨界流体の特異性を支配している最も基本的な因子であるということが明らかになってきました。図はスナップ・ショットであり、個々の分子はピコ(10^{-12})秒オーダーで激しく動きまわり、分子の塊(クラスター)は集合・離散を繰り返しています。



3. 超臨界流体の夕焼け現象

光は、分子分布の不均一さにより散乱されます(レイリー散乱)。また、散乱され易さには波長依存性があり、波長の短いものほど散乱され易いという特徴をもっています。自然現象として、私たちは、空が青く見えたり朝焼けや夕焼けが赤く見えることとして経験しています。夕焼けを例にとりましょう。大気中の塵やほこり、水滴等が光を散乱させる不均一物質となります。昼間は、太陽光が我々の目に届くまでに大気中を進む距離は比較的短く、それぞれの波長の光(光の色に対応)は、波長に応じてそれぞれ異なる割合で散乱されますが、すべての波長の光が我々の目に届きます。このため、可視光領域のすべての波長の光が混じったものとして透明(白色光)に見えるわけです。夕方になると、太陽光は斜めに射し込むので、より長く大気中を進むこととなります。その間、波長の短い紫や青の光の多くは散乱され、黄色や赤の光だけが我々の目に届くようになります。これが夕焼けです。

ビデオで超臨界流体が示した色の変化は以下のように説明されます。超臨界CO₂を保持した試料ホルダーの後方から白色光をあてています。最初の超臨界状態では、分子分布の不均一さ(ゆらぎ)は可視光を散乱させるほどには大きくなく、このため、無色透明に見えます。温度と圧力を徐々に下げ、臨界点に近づけていきます。それに応じて、ゆらぎは次第に大きくなっていきます。ゆらぎの大きさに応じて、紫や青系統の光の散乱される割合が大きくなり透過光は黄色、赤へと変化します。臨界点ではゆらぎは発散し、すべての可視光は散乱され透過する光が無くなり真っ暗となります。

超臨界流体の特異性はゆらぎと密接に結びついているということは、既に述べました。例えば、等温変化で様々な物性値を測ったとします。ゆらぎの極大値が、溶解度の変化率の最大になる点に対応しています。また、ゆらぎの極大値が反応の特異点ともなっています。ビデオで見る『超臨界流体の夕焼け』は、超臨界流体の特異性の顕著な領域(ゆらぎの大きな領域)を色の変化として視覚化したものです。