

小特集 プラズマとナノ界面の相互作用

3. 超臨界流体プラズマの絶縁破壊・ナノ物質合成と密度揺らぎ

3. Breakdown Phenomena and Nanomaterial Syntheses in Supercritical Fluid Plasmas

宗岡 均, 寺嶋和夫

MUNEOKA Hitoshi and TERASHIMA Kazuo

東京大学新領域創成科学研究科物質系専攻

(原稿受付: 2014年5月2日)

超臨界流体プラズマは、超臨界流体に特徴的な“分子クラスタリング”を維持したまま電離したプラズマ状態である。超臨界流体プラズマ中では、分子クラスタリングに起因して“ナノ界面”が形成され、臨界点近傍における大きな“密度揺らぎ”により、ナノ界面とプラズマの両方において“揺らぎ構造”が出現する。そのため、超臨界流体プラズマでは、分子やナノ物質の合成反応において、分子クラスタリングに代表される特異なプラズマ反応場が形成される。本章では、超臨界流体プラズマにおける“界面”、“揺らぎ”について解説した後、我々の研究成果を中心に、密度揺らぎをもつ超臨界流体プラズマの前駆現象としての絶縁破壊現象、および、超臨界流体プラズマ中のナノ物質合成とナノ界面における反応の特異性について紹介する。

Keywords:

nano-interface, density fluctuation, supercritical fluid, SCF plasma, electric breakdown, diamondoid, nanomaterial

3.1 はじめに

nm スケールに極微化された界面（ナノ界面）では、より大きなスケールの界面では発現しない、サブ nm～nm スケールの極微小サイズの揺らぎの影響が顕著に発現するようになる。ナノ界面を反応場中に有するプラズマを用いたナノプロセス（プラズマナノプロセス）では、極微小サイズの揺らぎがプロセス場に与える影響が大きな問題になっており、“ナノ界面”、“プラズマ”、“(両者の間の) 相互作用”のそれぞれの揺らぎに関する科学的な理解と技術的な制御が重要な研究課題となっている[1]。このような背景の下、我々のグループでは、“プラズマ、ナノ界面、あるいはその両者の揺らぎを積極的に利用した特異な界面反応場の構築”という新たなコンセプトを提案し、従来のプラズマ反応場では実現できなかった高機能性プラズマ反応場の創製をめざしている。具体的には、超臨界流体 (Supercritical fluid, SCF) をプラズマ化した超臨界流体プラズマ (SCF プラズマ) を反応場として研究を進めており、とりわけ、揺らぎの大きい臨界点近傍における SCF プラズマ研究を重点的に進めている。SCF プラズマは、まさにプラズマと界面の両方に揺らぎをもつ反応系を実現する新領域のプラズマであり、上記の新たなコンセプトを具現化する反応場として、基礎および応用の両方の視点から近年注目を集めている。

本章では、SCF プラズマについて、我々の研究を中心に紹介する。まず3.2節において、SCFという媒質に起因する2種の分子クラスタリング構造と、プラズマ中に分子クラ

スタリング構造を保持した SCF プラズマについて整理する。次に、SCF プラズマと揺らぎの関係の例として、3.3節では SCF プラズマの前駆現象としての絶縁破壊現象における密度揺らぎ（相関距離）の効果について紹介し、3.4節では SCF プラズマ中のナノ界面における反応の特異性についてナノ物質合成を例として紹介する。3.5節ではまとめを行う。

3.2 超臨界流体プラズマ

3.2.1 超臨界流体 (SCF)

SCF は、臨界点よりも高温・高圧にある物質の平衡状態の一つであり、物質はそれぞれ固有の臨界温度 (T_c)・臨界圧力 (P_c)・臨界密度 (ρ_c) をもつ (図1)。気体⇌SCF⇌液体の間には相転移は存在せず、SCF は、気体・液体それぞれの延長として気体的領域と液体的領域に分けることができる。SCF 中の気体的／液体的領域の境界線は、密度揺らぎや相関距離（後述）が極大値を示す点を結んだ線であり、“(密度揺らぎの) 尾根線[2,3]”，あるいは Widom line[4]”などと呼ばれる。Widom line 近傍では様々な物性が連続的かつ大きく変化するが、臨界点から離れるほど Widom line 近傍での物性変化は小さくなり、気体的領域と液体的領域の境は曖昧になっていく。

物性の観点では、SCF は、気体・液体の中間的な物性を示し、液体的な輸送特性（例：高密度・高熱伝導度・高溶解度特性）と、気体的な輸送特性（例：高拡散性・低粘性・表面張力0）を併せもった状態の実現が可能である。

The University of TOKYO, Kashiwa, CHIBA 277-8561, Japan

author's e-mail: muneoka@plasma.k.u-tokyo.ac.jp

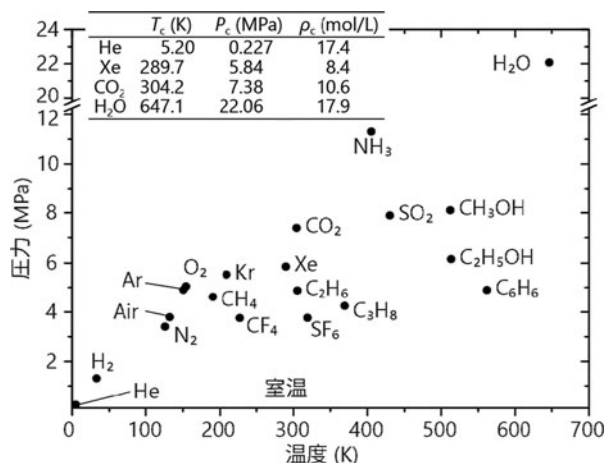


図1 各物質の臨界点を示す温度・圧力図。図中の表は、ヘリウム、キセノン、二酸化炭素、水の臨界温度、臨界圧力、臨界密度を表す。

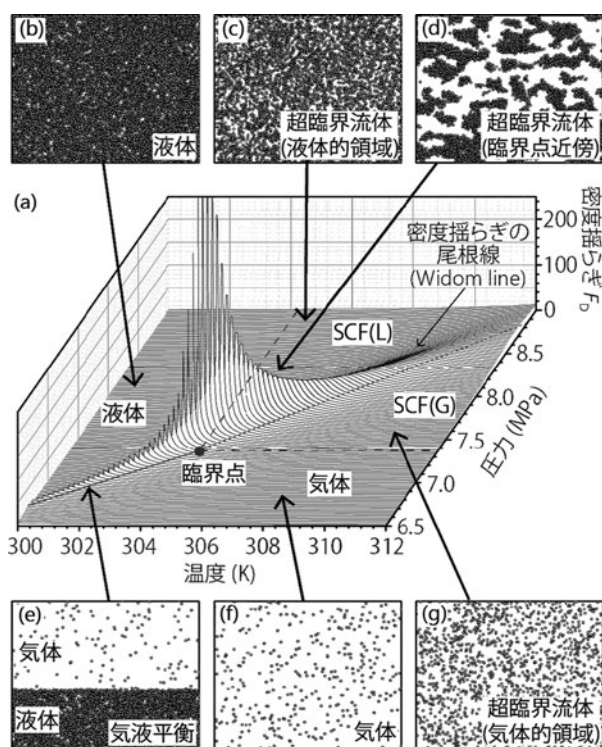


図2 (a) CO₂ 中の密度揺らぎ F_D の温度・圧力依存性。(b)液体、(c)SCF (液体的領域)、(d)SCF (臨界点近傍)、(e)気液平衡、(f)気体、(g)超臨界流体 (気体的領域) の各状態における流体構造の模式図。

また、温度・圧力を制御パラメータとして、誘電率やイオン積を含めた様々な物性値を、気体的な値から液体的な値の広範囲で連続的に制御可能であるという特長をもつ。さらにまた、臨界点近傍では密度揺らぎに起因した物性値の極大化など特異な物性も示す。

以上のようなユニークな物性を生かし、従来は毒性や爆発性を有する有機溶媒以外では実現できなかった反応・プロセスの代替プロセスとして、水 (H₂O) や二酸化炭素 (CO₂) などの環境親和性に優れた反応溶媒の SCF プロセス開発が進められ、グリーンケミストリーの担い手として注目を集めている。例えば、廃棄物や水中の有機物処理

[5]、抽出[6]、分析[7]、乾燥[8]、材料合成[9,10]といった多岐にわたる用途で応用研究、実用化が進められている[11]。

3.2.2 密度揺らぎ (臨界点近傍での分子クラスターリング)

SCF の微視的な流体構造に着目すれば、臨界点から大きく離れた条件では局所密度の時間的・空間的な揺らぎ (密度揺らぎ) は小さく、SCF の流体構造は、部分的に分子クラスターを含む場合もあるものの巨視的には均一な状態である。一方で、臨界点の近傍では、分子間力と熱運動が拮抗するために密度揺らぎが増大し、長距離相関を示す微視的構造が形成される。密度揺らぎ構造は、液相的なクラスター構造と気相的な単分子構造とが混合した、ナノ空間での気液混合相 (マルチフェーズ) ともいえる構造である。

臨界点付近では Gibbs エネルギーの二次微分に関する諸量の臨界異常 (密度揺らぎの発散[12]・熱伝導度[13,14]・定圧比熱[15]・音速[16]・部分モル体積[17,18]の極値など) が存在し、その臨界異常の大きさは、換算温度 $[(T-T_c)/T_c]$ や換算密度 $[(\rho-\rho_c)/\rho_c]$ により規格化され、臨界指数で特徴づけられるべき乗則により表される[12]。また、これらの臨界異常に起因して、SCF 溶媒と外部の系との相互作用において、臨界タンパク光現象[19-21]、一部の化学反応における速度定数の極大[22-24]、ポリマー薄膜の膨潤極大[25,26]など、様々な特異な現象 (広義の臨界異常) が知られている。

これらの臨界異常現象は、物性科学の視点では、密度揺らぎ構造という微視的流体構造に起因すると考えられる。この密度揺らぎ構造を表すパラメータとしては、以下のような密度揺らぎ F_D と (Ornstein-Zernike の) 相関距離 ξ がしばしば用いられる[2,12]。

密度揺らぎの大きさを表す F_D は局所体積中に含まれる粒子数の揺らぎで定義され、以下の(1)式で記述される[12]。

$$F_D = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle / \langle N \rangle = \kappa_T / \kappa_T^0. \quad (1)$$

ここで、 N は考慮する微小体積中に含まれる粒子数、 $\langle x \rangle$ は x の平均値、 κ_T は等温圧縮率、 κ_T^0 は理想気体の κ_T である。 F_D は NIST[27]などの物性値データベースを利用することで計算できる。CO₂ を例として、 F_D の温度・圧力依存性を図2(a)に示す。密度揺らぎは臨界点で発散し、気体的領域と液体的領域を隔てる尾根線が存在する。また、図2(a)の各状態における流体構造の模式図を図2(b)~(g)に示す。

一方、 ξ は密度揺らぎ構造の長距離相関の代表的長さを表し、Ornstein-Zernike モデルにより密度 - 密度相関関数 $g(r)$ と以下の(2)式で関係づけられる[12]。

$$g(r) = k_B T \kappa_T \frac{\exp(-r/\xi)}{4\pi\xi^2 r}. \quad (2)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数である。 ξ は X 線小角散乱法などにより推定が可能である[2]が、 F_D と異なり、物性値データベースなどから直接見積もることは難しい。

また、 F_D と ξ との関係は、以下の(3)式で表される

[28, 29].

$$\xi^2 = R^2 F_D. \quad (3)$$

R は、direct-correlation length と呼ばれ、短距離相関の長さを示す現象論的係数であり、密度に依存し、温度には依存しないことが知られている[28, 30].

3.2.3 溶媒和（溶質を含む系での分子クラスターリング）

溶質を含むSCFでは、前述の臨界点近傍における密度揺らぎに加えて、溶質分子の周囲を溶媒分子が囲みクラスターを形成するという溶媒和（現象）が観測される。溶媒和は臨界点近傍に限らず広くSCF領域で存在する。このSCF中の溶媒和は、液体中の溶媒和と比較して溶質周囲の局所的密度・組成と溶媒のバルク密度・組成との差が大きく、分子クラスター構造が形成される。なお、溶質と溶媒の組み合わせによって溶媒和の程度は異なり、溶媒和がほとんど観測されない場合もある。さらにまた、適当な共溶媒を添加することで溶質周囲の局所的な物性の制御も可能である[11].

溶媒和を駆動する溶質・溶媒相互作用は、短距離相関的な作用である[31-33]. 分子クラスターを構成する溶媒分子はpsオーダーという短い時間スケールで入れ替わり[34], 溶媒分子の入れ替わりの時間スケールやクラスターの大きさは、溶質分子の大きさや溶質・溶媒相互作用のポテンシャルなどにより変化するとされている[33, 34]. このような溶質分子を核とする分子クラスターは、バルクの溶媒部分とは密度や組成が大きく異なるため、ここでは、分子クラスターの表面を擬似的な界面として捉える。なお、本来“界面”という言葉は互いに混合しない“相”同士の境界を指すため、今回着目する分子クラスターリング構造のような、厳密に“相”と定義できるほどのスケールをもたない状態については正確な用語とは言い難い。しかし、“界面”という概念を広義に解釈して適用することで現象への理解が深まることも多いと考えられるため、ここでは界面という言葉を使用する。

さらに、臨界点近傍の密度揺らぎが大きい条件の下では、溶媒和で形成される分子クラスターの周囲に溶媒・溶媒相互作用により溶媒分子がさらにクラスターリングする。そのため、構成粒子や大きさがpsオーダーで時間的に揺らぐナノ界面が形成される。

3.2.4 超臨界流体プラズマ

SCF中の放電に関連する研究は、1900年前後の高圧放電ランプや元素分析の研究[35]に始まり、主に電気工学（放電工学）の立場から多くの研究が行われてきた。例えば1950年の超臨界CO₂中における絶縁破壊特性研究[36], 1960年代頃から始まった超電導ケーブルの冷媒・絶縁体として利用される超臨界ヘリウム（He）中の放電研究[37, 38]等があり、近年もナノ秒パルス放電を用いた放電機構の研究が進められている[39, 40].

21世紀になると、マイクロプラズマ技術の発展とともに、従来の放電工学とは別の視点である物質科学・材料科学の立場から、SCFプラズマの研究が開始された。SCF中での放電は、多くの場合、SCFに囲まれた気体プラズマ、

すなわち「SCF中のプラズマ」となる。これに加えて、従来実現されていなかった未踏の領域である、長距離相関（密度揺らぎ構造中の分子クラスターリング）や短距離相関（溶媒和構造中の分子クラスターリング）といったSCFの微視的構造の特徴を内部に保持したプラズマ、すなわち「SCFプラズマ」とも呼べる新たな物質状態（物質相）の創製をめざした、物質・材料科学の基礎的な研究も開始されている。物質・材料科学一般の立場からは、従来、それぞれイオン性の固体、液体（電解液やイオン液体など）、気体（プラズマなど）の物質・材料科学である、“固体イオニクス”、“液体イオニクス”、“気体イオニクス”の研究が進められてきた。SCFプラズマの研究は、新領域のイオン性物質・材料の科学としての“超臨界流体イオニクス”の創成を進める研究としての期待も大きい。（本誌Vol. 86（2010年）6月号の小特集『超臨界流体中プラズマの基礎と応用』[41]もご参照いただきたい。）

これまでに、SCFプラズマを測定対象としたラマン散乱分光測定により、分子クラスターリング構造がSCFプラズマ中でも保たれていることが実証されている[42]. 図3は、臨界点近傍の超臨界CO₂において、密度揺らぎ構造に起因するラマン散乱スペクトルの特異的な広がりをもとに F_D を評価した結果を示したものである。SCFのプラズマ化により F_D は40%程度に減少するものの、プラズマ反応場中においても密度揺らぎが保持されていることが示された。

このように、SCFプラズマ中では、臨界点近傍のSCFに内在する“密度揺らぎ”が保持されるため、プラズマ内部に揺らぎをもつ。また、3.2.3節で述べたようにSCF媒質中では、溶質やナノ物質を核とした分子クラスター（“溶媒和”現象で形成）の表面にnmスケールの界面（ナノ界面）が存在し、このナノ界面は密度揺らぎにより構成

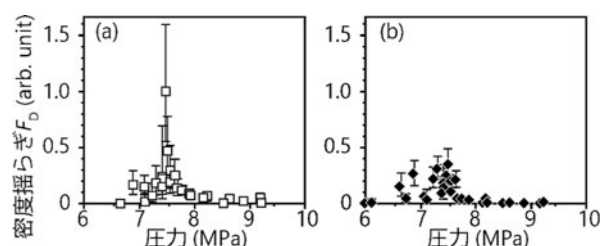


図3 (a) プラズマ非発生時、(b) プラズマ発生時のそれぞれにおける、ラマン散乱分光測定から見積もられたCO₂中における密度揺らぎ F_D [42].

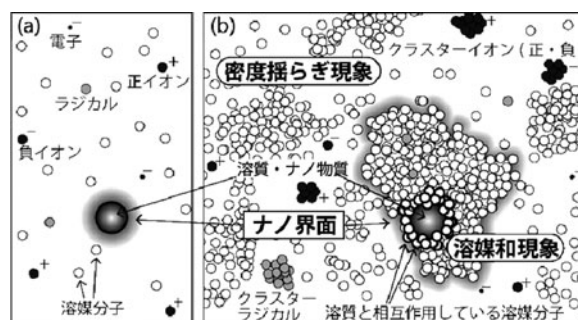


図4 (a) 気体プラズマとナノ物質の間のナノ界面、(b) SCFプラズマ中におけるナノ界面と周囲の揺らぎ構造の模式図。

粒子や大きさが時間的・空間的に揺らぐ (図4)。このように、SCF プラズマ中ではプラズマ・界面の両方における構造の揺らぎをもつ。

さらに、SCF プラズマを用いた、物質合成や材料デバイスプロセス開発などの新たな応用研究が近年進められている。SCF プラズマには、SCF の有する優れた輸送特性、高反応性、広い範囲での物性制御性に加え、プラズマがもつ反応の高速性、低温性、非平衡性がさらに加わった、高パフォーマンスの非平衡プロセスの実現が期待される。さらに、臨界点近傍においては、上記のような SCF プラズマの優れた特性に加え、密度揺らぎによる特異なナノ流体構造や、臨界異常を示す特異な物性を利用した、より特異な反応場の形成が期待される。プロセスの低温化、高速化、触媒の不必要化などのプロセスの高パフォーマンス化が気体をプラズマにすることにより実現されるのと同様に、SCF に対しても同様に高パフォーマンス化が実現することが、例えばカーボンナノチューブ合成についての結果[43]から示されている。また、レーザーアブレーションによる SCF プラズマを用いたシリコンナノ結晶合成では、SCF の条件制御性を活かして発光色の異なるシリコンナノ結晶が作り分けられることに加え、密度揺らぎが極大となる圧力で合成量が極大を示すことが報告されている[44]。その他、SCF プラズマにおいて密度揺らぎの影響が顕在化したと考えられる現象として、絶縁破壊電圧の極小[45-49]、カーボンナノ物質合成量最大[50,51]、レーザーアブレーションプラズマにおける発光量・発光寿命最大[52]、といった臨界異常が報告されている。これらのうち3.3節では絶縁破壊電圧について、および、3.4節ではナノ物質合成についての我々の研究を紹介する。

3.3 臨界点近傍における絶縁破壊

密度揺らぎ構造が SCF プラズマの物性に与える影響を調べるために、SCF プラズマの前駆現象として絶縁破壊電圧の臨界異常に着目し、電子の運動と揺らぎの相関距離の関係を示すことを試みた研究例を紹介する。

3.3.1 絶縁破壊電圧の臨界異常とフィッティング

直流放電における絶縁破壊電圧の臨界異常は、単原子分子であるキセノン (Xe) [47] や He [49]、無極性分子である CO₂ [45-47]、極性分子かつ水素結合をもつ H₂O [47]、混合ガスである空気 [48]、といった様々な特徴をもつ物質において確認されており、SCF 直流放電一般に発現するものと考えられる。まずは一例として、CO₂ における絶縁破壊電圧の電極間距離依存性を図5に示す。電極間距離が 5 μm 未満では絶縁破壊電圧の臨界異常が確認された一方で、5 μm 以上では臨界異常は示されなかった。なお、従来の放電工学の立場からの絶縁破壊電圧研究 (電極間距離 25 μm ~ 5 mm) [37, 38, 53-58] においてもこのような臨界異常は報告されていない。このように臨界異常の程度は電極間距離に大きく依存し、絶縁破壊電圧の臨界異常は数 μm 以下の非常に短い電極間距離でのみ発現する現象であることが示唆されている。放電スケール依存性を示す要因として、短ギャップによる放電開始前の温度上昇減少と、放電

と揺らぎの空間スケールの類似という2つの可能性が考えられており、現在研究が進められている。

次に、図6に Xe, He の絶縁破壊電圧の圧力依存性を示す[47, 49]。Xe は 1 μm, He は 3 μm の短電極間距離の直流放電の測定結果であり、電極構造は、Xe は基板上に形成された薄膜電極 (電極間距離 1 μm)、He は球-球で近似可能な構造をもつ電極 (電極間距離 3 μm) である。図5、図6において、CO₂, Xe では、(A) 3 MPa 付近における変曲点 (低電圧側へのシフト)、(B) 臨界圧力付近における急激な低下、という二つの特異的な現象がみられた一方で、He では (B) の特徴のみが観測された。

これらの測定結果に対して Townsend のガス放電理論を拡張することによりフィッティングを行った。Townsend のガス放電理論では、絶縁破壊電圧 V_G は (4) 式で表される。

$$V_G = -\frac{\phi}{AB} \frac{d}{\lambda} \left\{ \ln \left(\frac{d}{\lambda} \right) - \ln \left[\ln \left(\frac{1}{\gamma} + 1 \right) \right] \right\}^{-1}. \quad (4)$$

ここで、 ϕ はイオン化ポテンシャル、 A は電極形状による係数、 B は誘電率に関する係数、 d は電極間距離、 λ ($= 1/n\sigma$, n : 粒子数密度, σ : 電子-粒子の衝突断面積) は電子の平均自由行程、 γ は二次電子放出係数である。また、臨界点近傍で絶縁破壊電圧極小値を示す圧力と、密度揺らぎ現象の指標の一つである F_D が極大値を示す圧力が一致することから、(5)式に示すように V_G に F_D のべき乗項を乗算して“揺らぎを考慮した絶縁破壊電圧 V_B ”を見積もった。

$$V_B = V_G F_D^{-\beta}. \quad (5)$$

なお、 β はフィッティングパラメータである。

Xe の測定値に対するフィッティングの結果は、図6(a)に示す通り、臨界圧力付近以下、すなわち気体および SCF の気体的領域でよい一致を示した。なお、フィッティング計算で用いたパラメータの妥当性については、分子クラスタリングにより生じる、負電荷粒子の移動度低下、イオン化ポテンシャルの低下、Auger 中和理論による二次電子放出係数の低下等に対する考察により支持されている[45-47]。

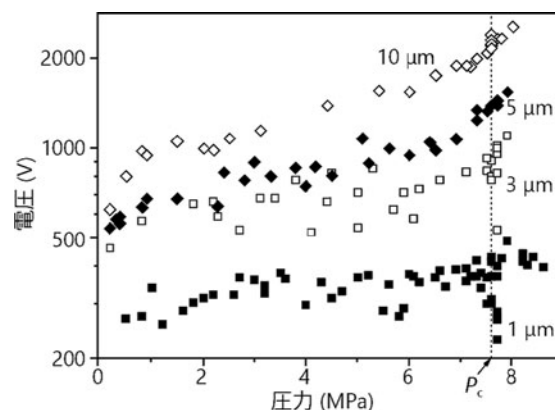


図5 CO₂ 中の絶縁破壊電圧の電極間距離依存性[47]。

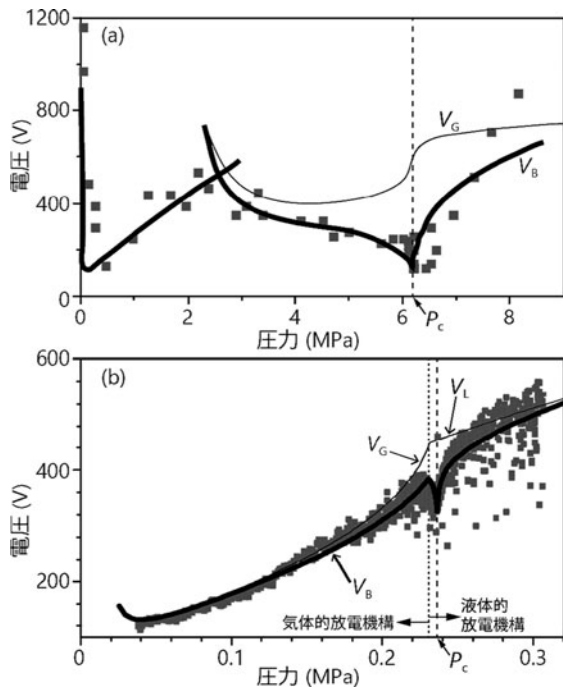


図6 (a)Xe[47], (b)He[49]における絶縁破壊電圧の圧力依存性とフィッティング曲線。

次に、Heの測定値に対してフィッティングを行った。Heの実験は、温度を一定に保ちながら徐々に密度を変化させ、他のガス種の実験と比較して多数回（各温度1000回程度）の測定を行い、ばらつきが小さいデータを得られたことが特徴である。実験結果において、測定値の温度依存性の挙動から、密度11 mol/L付近を境とした放電機構の遷移が示唆された。以上の結果より、低密度側の領域については気体中の放電機構の拡張として(4), (5)式を使用する一方で、高密度側では液体中の放電機構を拡張してフィッティングを行った。液体He中の絶縁破壊電圧 V_L は、液体Heの負の電子親和力に起因する“電子泡”の内部で放電が起きるとする以下のモデル式[(6)式]でフィッティングされることが知られている[38, 59]。

$$V_L = \alpha d \left[\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(P + \frac{2s_b}{r_b} \right) \right]^{1/2}. \quad (6)$$

ここで、 α はフィッティングパラメータ、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r は比誘電率、 P は圧力、 s_b は表面張力、 r_b は泡の直径である。このモデル式では、絶縁破壊電圧 V_L は、液体Heの密度ではなく圧力に依存することが特徴である。(6)式の V_L を(5)式の V_G の部分に代入し、フィッティングを試みた。

図6(b)に示すように、フィッティング結果は実験結果とよい一致を示している。また、測定結果、フィッティング結果から見積もられた放電機構遷移密度はそれぞれ10.7 mol/L, 11 mol/Lとほぼ一致した。これらの密度は臨界密度よりも30%以上低く、気体的／液体的放電機構の遷移は熱力学的物性の気体的／液体的が遷移する密度(Widom lineの密度)とは大きく異なることが示唆された。

Heの精度の高い実験結果に対して行われた上記の

フィッティング計算は、絶縁破壊電圧の表式が F_D のべき乗で修正されるという(5)式の妥当性を支持するものであると言える。但し、絶縁破壊電圧の臨界異常に対して F_D がどのパラメータに作用しているかについては、この計算では明確には示されていない。

3.3.2 絶縁破壊電圧と相関距離、平均自由行程

(4)式にも示されているように、平均自由行程 λ は絶縁破壊現象において重要な内部パラメータであり、密度揺らぎ構造と λ の関係性は興味深い。定性的には、密度揺らぎが小さい場合[図7(a)]と比較して、密度揺らぎが大きい場合[図7(b)], λ は長くなり、電子が外部からの電界により効率的に加速されると考えられる。そこで、我々は“揺らぎ場中の電子の平均自由行程 λ_{fluc} ”について、同じく“長さ”の次元をもつ量として相関距離 ξ に着目したモデルを構築して考察を行った[49]。

まず、揺らぎ場の構造を以下のように仮定する。平均分子数密度 ρ の流体において、流体内に球状の分子クラスター（半径： ξ ）が均一に分散しており、分子クラスターには充填率 A_{PF} で分子が充填され、流体中のすべての分子がクラスター形成に使用されているとする。また、電子と分子クラスターの衝突断面積 σ_{clu} をクラスターの断面積とする。このモデル化により、 σ_{clu} と流体中のクラスター粒子密度 ρ_{clu} を見積もることができ、 λ_{fluc} は(7)式のように表される（詳細な計算過程は文献[49]参照）。

$$\lambda_{fluc} = (\sigma_{clu} \rho_{clu})^{-1} \propto \xi / \rho \propto F_D^{0.5} / \rho. \quad (7)$$

なお、臨界点付近においては R の密度依存性は F_D の密度依存性とは比べて小さい[28]ので、ここでは R を密度に依存しない定数と仮定した。 $F_D^{0.5} / \rho$ の値をプロットすると、図8のようになり、 V_B と $F_D^{0.5} / \rho (\propto \lambda_{fluc})$ の間に負の相関があることが読み取れる。 V_B と λ_{fluc} に強い相関が認められることから、密度揺らぎ構造における電子の平均自由行程 λ_{fluc} は相関距離 ξ が長くなると長くなり、その結果、効率的な絶縁破壊が起きることが示唆された。以上の考察では、密度揺らぎ現象に対し、 F_D という無次元量ではなく、長さの次元をもつ相関距離 ξ を考慮することで、電子の運動についての考察が可能になった。前述のようにSCFプラズマ中でもSCFに特徴的な分子クラスタリング構造は維持されており、SCFプラズマの前駆現象における電子の平均自由行程と密度揺らぎの関係性についての考察は、SCF

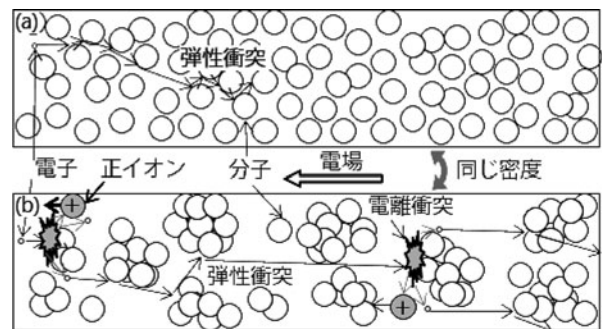


図7 密度揺らぎが(a)小さい場合、(b)大きい場合における外部電場中の電子の運動の模式図。

プラズマ中においても有益な示唆を与える。なお、このモデルは揺らぎ構造や ξ の見積りを単純化したものであり、絶縁破壊電圧を直接的には再現できていない。そのため、揺らぎ構造中の電子の運動をより正確に表すモデルについて研究を進めている。

3.4 臨界点近傍におけるナノ物質合成

3.2節で述べたように、SCF プラズマには優れた非平衡反応場の実現が期待され、例えばシリコン[44]、カーボン[50, 51, 60, 61]、金属（金、銀、銅）[61-64]、金属氧化物（酸化タングステン、酸化亜鉛）[65, 66]などのナノ物質合成、フェノールの転化[67]、銅薄膜堆積[68, 69]などの研究が進められている。これらの研究の一部では、臨界点近傍において収率が極大化するなどその特異な反応場の実現が示されている。その一例として、カーボンナノ物質の1つであるダイヤモンド合成について以下に紹介する。

3.4.1 ダイヤモンドイド（ダイヤモンド分子）

カーボンナノ物質といえば、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンなどの sp^2 混成軌道を有する炭素原子で構成されるカーボンナノ物質が有名である。一方、ここで紹介するダイヤモンドイドは、 sp^3 混成軌道の共有結合によるダイヤモンド構造をもつ炭素骨格が、水素原子で終端された構造をもつ分子の総称である[70, 71]。炭素骨格の最小単位をケージと呼び、炭素骨格内に含まれるケージの個数を次数と呼ぶ。例えば、次数が1次、2次のダイヤモンドイドをそれぞれ、アダマンタン($C_{10}H_{16}$)、ジアマンタン($C_{14}H_{20}$)と呼ぶ。3次以下は構造異性体をもたず低次ダイヤモンドイドと呼ばれる一方で、4次以上では構造異性体を持ち高次ダイヤモンドイドと呼ばれる。また、ダイヤモンドイドやその誘導体には、不飽和結合がない、弱い格子間力、疎水性、脂溶性、透明性、剛直性、無毒性、熱力学安定性等、特有の性質が数多く存在する。そのため、アルツハイマー病やパーキンソン病などの医薬品[72, 73]として既に広く実用化されている。また、アダマンタン骨格を含む高分子では、耐熱性や耐酸化安定性、耐光性の向上や、融点の上昇、寸法安定性の向上などが確認されており、ポリマーの安定性向上[74]、有機合成における保護基[75]等への応用研究も進められている。さらには、将来の

ナノビルディングブロック[76]、電子放出材料[77-79]などとしての展開も期待されている。

しかしながら、ダイヤモンドイドは原油からの抽出・精製により1次から11次までの一部が得られる[80]ものの低収量・低収率(ppb~ppm程度)である。また、従来の熱化学反応等を用いた人工合成では最高でも5次までに限られ[81]、1次や2次は量産レベルであるものの、3次以上では低収率である。このように、これまで3次以上のダイヤモンドイドを合成することは困難であった。

3.4.2 ダイヤモンドイド合成と揺らぎ

現在までに、アダマンタン(1次)を原料として、超臨界 CO_2 、超臨界Xe中で生成した誘電体バリア放電プラズマ[50, 82-86]とレーザーアブレーションプラズマ[51, 87]により、2次から11次までの多種のダイヤモンドイド(臨界点近傍のSCFプラズマ以外の手段では合成できなかった6次以上を含む)の合成が示唆されている[51, 83, 85]。合成した物質の同定は、ラマン分光、ガスクロマトグラフィー質量分析、X線エネルギー分光で行っている。また、図9に示すように、臨界点近傍において2次、5次、10次のダイヤモンドイドの収率が向上する結果が得られており[50]、上述の多種の高次ダイヤモンドイドの合成と合わせて、臨界点近傍の揺らぎ場の優れた反応特性が示唆されている。さらに、フロー式リアクターを用いることにより、ジアマンタン(2次)の合成収率が600 ppm程度となった[85]。この結果は、プラズマによるダイヤモンドCVD薄膜成長(収率0.1%程度[88])と比較して、同程度ともいえる収率を実現している。また、ダイヤモンドイドの生成機構に関する研究も進められており、ダイヤモンド薄膜成長において提唱されている成長モデルと同様に、原料となるアダマンタンのC-H結合の切断とメチルラジカル等の付加を繰り返しながら成長するというモデル(逐次反応モデル)が提唱されている[81, 86]。逐次反応モデルは、2次および3次の収量の処理時間依存性および中間生成物の解析により支持されている[85, 86]。

さらにまた、臨界点近傍における収率の極大化などの反応場の特異性に関する基礎研究も進められている。巨視的な視点でのプロセス工学の立場からは、熱伝導率、比熱、冷却速度等の臨界点近傍において極大を示す輸送特性等に

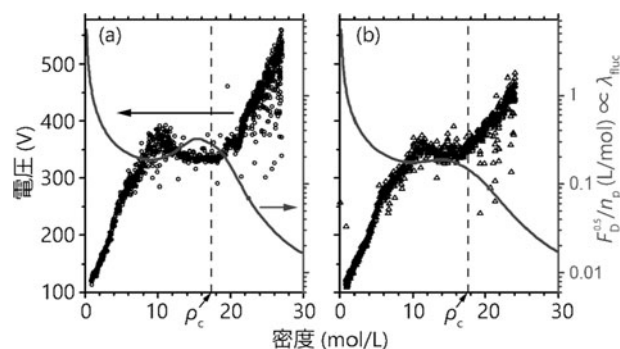


図8 (a)5.25 K, (b)5.40 Kにおける、Heの絶縁破壊電圧測定結果と $F_D^{0.5}/n_p$ の計算結果[49]。 $F_D^{0.5}/n_p$ は揺らぎ場中の電子の平均自由行程 λ_{fluc} に比例すると考えられる。

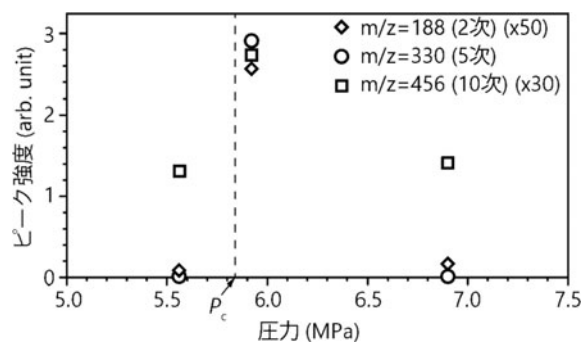


図9 ガスクロマトグラフィー質量分析における2次(m/z 188)、5次(m/z 330)、10次(m/z 456)のピーク強度の圧力依存性[50]。

よる高い非平衡性を有する反応場の形成の可能性が論じられている[60]。一方、微視的なプロセス物性科学の立場からは、臨界点近傍の揺らぎ構造の形成に伴う反応・輸送変化の影響が検討されている。分子クラスターリングに伴う電子と周囲の分子の衝突断面積低下[69]、イオン化ポテンシャルの低下[89, 90]、さらにまた、負電荷のエネルギー・密度の変化の合成反応への影響などが指摘されている。例えば、密度揺らぎによる自由電子の平均自由行程増加(3.2節参照)が電子エネルギー上昇をもたらすと考えられるほか、臨界点付近で負電荷移動度が最小値を示す[91] ことと関連した負電荷密度の上昇が予測される[69]。

3.5 まとめ

本章では、臨界点近傍の SCF プラズマの研究例として我々の研究成果を中心に、絶縁破壊現象への実験・考察により得られた揺らぎ場中の電子のダイナミクス、および、ダイヤモンドドイドを例としたナノ物質合成における特異な反応場の創製について取り上げた。本章で紹介したように、SCF プラズマ中では、臨界点近傍において分子クラスターと同程度のスケールをもつ密度揺らぎが存在し、プラズマ・ナノ界面の両方の構造が揺らぐことにより、特異な界面反応や輸送を示す非平衡プラズマ反応場が形成され、物質合成反応の収率の極大化などの様々な特異な現象の存在が確認されている。今後、SCF プラズマ反応場の実験、理論、シミュレーション研究を通じ、物質・材料科学としての SCF イオニクスのさらなる発展と、特異な反応場を利用したさらなる先進的化学反应プロセスの開発をめざして研究を進めていく予定である。

最後に、本記事を通じ、多くの読者の方々が SCF プラズマや密度揺らぎの制御・活用に興味を持たれるとともに、従来の平衡プロセスや低密度媒体中のプラズマプロセスでは実現し得なかったような、新規反応場の創製への応用展開が本格的に進められることを期待して本章の結びとさせていただきます。

謝 辞

ここで紹介した我々の研究は、文部科学省科学研究費新学術領域研究(ナノ界面プラズマ) No.21110002等の援助によるものであり、継続的な支援をいただいている日本国民の皆様に対し、心より感謝の意を表す。また、産業技術総合研究所の越崎直人博士(現 北海道大学教授)、佐々木毅博士、清水禎樹博士、東京大学の佐々木岳彦准教授、末元徹教授、馬場基芳助教(現 埼玉医科大学)、東京理科大学の由井宏治教授、フランス CNRS の Deanna Lacoste 博士ら、多くの方々との共同研究の賜物である。さらに、この研究は、寺嶋研究室の Sven Stauss 助教、伊藤剛仁博士(現 大阪大学准教授)、菅居高明博士(現 東北大学助教)、宮副裕之博士(現 IBM)、David Pai 博士(現 CNRS)、占部継一郎博士、中原章氏、静野朋季氏、大島郁人氏、加藤暢氏、石井千佳子氏、加藤智嗣氏、猪瀬義史氏、姫野翔平氏、松林康仁氏、栗原晃一氏らにより遂行されたものであり、Stauss 助教、占部博士、姫野氏、松林氏、栗原氏には

原稿執筆時に多くの助言をいただいた。ここに改めて、以上の方々に感謝の意を表す。

参考文献

- [1] 白谷正治：平成23年度科学研究費補助金「新学術領域研究(研究領域提案型)」に係る研究経過等の報告書「プラズマとナノ界面の相互作用に関する学術基盤の創成(領域代表者 九州大学 白谷正治)」(2011)。
- [2] K. Nishikawa and I. Tanaka, Chem. Phys. Lett. **244**, 149 (1995).
- [3] K. Saitow *et al.*, J. Chem. Phys. **116**, 4985 (2002).
- [4] G.G. Simeoni *et al.*, Nat. Phys. **6**, 503 (2010).
- [5] P.E. Savage, Chem. Rev. **99**, 603 (1999).
- [6] M. Herrero *et al.*, Food Chem. **98**, 136 (2006).
- [7] T.L. Chester *et al.*, Anal. Chem. **66**, 106R (1994).
- [8] H. Namatsu, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 3308 (2000).
- [9] F. Cansell and C. Aymonier, J. Supercrit. Fluids **47**, 508 (2009).
- [10] E. Reverchon and R. Adami, J. Supercrit. Fluids **37**, 1 (2006).
- [11] 荒井康彦編：超臨界流体のすべて(テクノシステム, 東京, 2002)。
- [12] H.E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Oxford University Press, Oxford, 1971).
- [13] L.P. Kadanoff and J. Swift, Phys. Rev. **166**, 89 (1968).
- [14] L.H. Cohen *et al.*, J. Low Temp. Phys. **49**, 545 (1982).
- [15] B.J. Bailey and K. Kellner, Brit. J. Appl. Phys. **18**, 1645 (1967).
- [16] J.V. Sengers and J.M.H.L. Sengers, Ann. Rev. Phys. Chem. **37**, 189 (1986).
- [17] C.A. Eckert *et al.*, J. Chem. Phys. **90**, 2738 (1986).
- [18] I.B. Petsche and P.G. Debenedetti, J. Chem. Phys. **91**, 7075 (1989).
- [19] A. Tominaga, J. Low Temp. Phys. **16**, 571 (1974).
- [20] H.D. Bale *et al.*, Phys. Rev. Lett. **25**, 1556 (1970).
- [21] J.A. White and B.S. Maccabee, Phys. Rev. Lett. **26**, 1468 (1971).
- [22] K.P. Johnston and C. Haynes, AIChE J. **33**, 2017 (1987).
- [23] M.E. Paulaitis and G.C. Alexander, Pure Appl. Chem. **59**, 61 (1987).
- [24] J.B. Ellington *et al.*, Ind. Eng. Chem. Res. **33**, 965 (1994).
- [25] T. Koga *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, 125506 (2002).
- [26] T. Koga *et al.*, Phys. B **357**, 73 (2005).
- [27] E. Lemmon *et al.*, *NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.0* (National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, 2012).
- [28] A.A. Arai *et al.*, J. Chem. Phys. **119**, 1502 (2003).
- [29] H.L. Swinney and D.L. Henry, Phys. Rev. A **8**, 2586 (1973).
- [30] T. Morita *et al.*, J. Chem. Phys. **124**, 124519 (2006).
- [31] P.E. Savage *et al.*, AIChE J. **41**, 1723 (1995).
- [32] C.A. Eckert *et al.* Nature **383**, 313 (1996).
- [33] 佐藤政樹 他：素材物性学雑誌 **11**, 67 (1998).
- [34] C.C. Liew *et al.*, Fluid Phase Equilib. **104**, 317 (1995).
- [35] W.J. Humphreys, Astrophys. J. **26**, 18 (1907).
- [36] D.R. Young, J. Appl. Phys. **21**, 222 (1950).
- [37] I. Ishii and T. Noguchi, Proc. Inst. Electr. Eng. **126**, 532

- (1979).
- [38] R. Meats, Proc. Inst. Electr. Eng. **119**, 760 (1972).
- [39] T. Kiyon *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **35**, 656 (2007).
- [40] C.H. Zhang *et al.*, IAS **3**, 1845 (2005).
- [41] 寺嶋和夫 他：プラズマ・核融合学会誌 **86**, 303 (2010).
- [42] T. Tomai *et al.*, Appl. Phys. Lett. **94**, 151501 (2009).
- [43] 宮副裕之 他：プラズマ・核融合学会誌 **86**, 305 (2010).
- [44] K. Saitow and T. Yamamura, J. Phys. Chem. C **113**, 8465 (2009).
- [45] T. Ito and K. Terashima, Appl. Phys. Lett. **80**, 2854 (2002).
- [46] T. Ito *et al.*, J. Appl. Phys. **94**, 5411 (2003).
- [47] M. Sawada *et al.*, J. Appl. Phys. **100**, 123304 (2006).
- [48] D.A. Lacoste *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **21**, 052003 (2012).
- [49] H. Muneoka *et al.*, Appl. Phys. Express **6**, 086201 (2013).
- [50] T. Shizuno *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 030207 (2011).
- [51] S. Nakahara *et al.*, J. Appl. Phys. **109**, 123304 (2011).
- [52] T. Kato *et al.*, Appl. Phys. Lett. **101**, 224103 (2012).
- [53] J. Gerhold, IEEE Trans. Electr. Insul. **23**, 765 (1988).
- [54] T. Furusato *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **40**, 3105 (2012).
- [55] T. Ihara *et al.*, J. Phys. D. **45**, 075204 (2012).
- [56] T. Kiyon *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **39**, 1729 (2011).
- [57] K. Horii *et al.*, Cryogenics **23**, 102 (1983).
- [58] 喜屋武毅 他：プラズマ・核融合学会誌 **86**, 317 (2010).
- [59] Z. Krasucki, Proc. R. Soc. A **294**, 393 (1966).
- [60] T. Tomai *et al.*, J. Supercrit. Fluids **41**, 404 (2007).
- [61] T. Ito *et al.*, J. Mater. Chem. **14**, 1513 (2004).
- [62] S. Machmudah *et al.*, J. Supercrit. Fluids **60**, 63 (2011).
- [63] K. Saitow *et al.*, J. Phys. Chem. C **116**, 17252 (2012).
- [64] S. Machmudah *et al.*, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. **4**, 045011 (2013).
- [65] A. Kawashima *et al.*, Nanotechnology **18**, 495603 (2007).
- [66] S.A. Kulinich *et al.*, J. Appl. Phys. **113**, 033509 (2013).
- [67] T. Kiyon *et al.*, Plasma Process. Polym. **6**, 778 (2009).
- [68] H. Kikuchi *et al.*, Thin Solid Films **516**, 6677 (2008).
- [69] T. Ito and T. Tamura, Chem. Phys. Lett. **502**, 173 (2011).
- [70] G.A. Mansoori *et al.*, Diamondoid Molecules: With Applications in Biomedicine, Materials Science, Nanotechnology & Petroleum Science (World Scientific, Singapore, 2012).
- [71] 江口昇次：ダイヤモンド分子 アダマンタンー特性と用途ー (三恵社, 2010).
- [72] W.J. Geldenhuys *et al.*, Med. Res. Rev. **25**, 21 (2005).
- [73] B. Reisberg *et al.*, N. Engl. J. Med. **348**, 1333 (2003).
- [74] T.G. Archibald *et al.*, Macromolecules **24**, 5261 (1991).
- [75] A. Miyazaki *et al.*, J. Med. Chem. **51**, 5121 (2008).
- [76] G.C. McIntosh *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 045401 (2004).
- [77] T.M. Willey *et al.*, Phys. Rev. B **74**, 205432 (2006).
- [78] W.L. Yang *et al.*, Science **316**, 1460 (2007).
- [79] T.M. Willey *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 10536 (2008).
- [80] J.E. Dahl *et al.*, Science **299**, 96 (2003).
- [81] J.E. P. Dahl *et al.*, Angew. Chem. **122**, 10077 (2010).
- [82] H. Kikuchi *et al.*, J. Supercrit. Fluids **55**, 325 (2010).
- [83] S. Staus *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 070213 (2010).
- [84] F. Oshima *et al.*, J. Phys. D. **45**, 402003 (2012).
- [85] F. Oshima *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 010214 (2014).
- [86] S. Staus *et al.*, Trans. Mater. Res. Soc. Japan **38**, 619 (2013).
- [87] S. Nakahara *et al.*, Appl. Phys. Express **3**, 096201 (2010).
- [88] Q. Chen and Z. Lin, Appl. Phys. Lett. **68**, 2450 (1996).
- [89] J. Jortner, Z. Phys. D - Atoms, Mol. Clust. **24**, 247 (1992).
- [90] N. Bonifaci *et al.*, J. Phys. D **30**, 2717 (1997).
- [91] K. Itoh *et al.*, J. Phys. Chem. B **108**, 10177 (2004).