

氏名	吉村洋介 よしむらようすけ
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第 971 号
学位授与の日付	昭和 61 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	体積変化の化学の物理化学的基礎

論文調査委員 (主査) 教授 廣田 襄 教授 辻川 郁二 教授 志田 忠正

論文内容の要旨

本論文は溶液中の分子の体積とその化学反応による変化を分子論的な立場から理解するための物理化学的基礎を与えることを目的としたものである。液相反応に対する圧力効果は近年化学の諸分野で注目され、活性化体積や反応の体積変化について膨大な実験データが集積されている。しかし、これらを論じるための「体積の化学」というべきものはいまだに未発達な段階にあり、約50年前に提出された見解に基いた解釈が一般的である。このような状況のもとで、申請者はこの問題に分子論的液体論の観点から取り組み、体積変化を理解するための新しい枠組を示している。

化学反応にともなう体積変化 (ΔV) は従来次式を用いて論じられて来た。

$$\Delta V = \Delta_1 V + \Delta_2 V \quad (1)$$

ここで、 $\Delta_1 V$ は分子それ自身の体積の変化で、 $\Delta_2 V$ は溶媒との相互作用の変化によるものとされた。しかし、申請者はこの枠組では溶媒効果の小さい反応における体積変化を理解出来ないことを明らかにし、分子論にもとづいた新しい理論の構築を試みており、その内容は主として次の三つの部分よりなっている。すなわち、第一は統計力学の手法に基いて体積変化と液体構造の結びつきを明らかにした部分、第二は溶液中の分子の部分分子容の加成則と分子のパッキングを論じた部分、第三は部分分子容の加成則と体積変化の関連を論じた部分である。以下にその各々について要約する。

1. 液体構造と体積変化

申請者は体積変化 ΔV を(1)分子の並進運動による寄与、 $K_T kT$ (K_T は溶媒の圧縮率) と(2)分子の配置の変化による部分の和として捉えた。(2)の部分に対しては反応物に関する分布関数を用いた表現に引き直すことにより見通しの確かな方法を確立した。球対称の分子 A、B 間の反応 $A+B \rightleftharpoons C$ における体積変化 ΔV は AB 対の動径分布関数 $g_{AB}(r)$ を用いて、

$$\Delta V = -K_T kT - kT \frac{\partial \ln g_{AB}(r)}{\partial p}$$

で表わされることを示し、これを用いて従来の枠組では理解出来ない接触錯体反応における体積変化を明らかにすることに成功している。

2. 部分分子容の加成則と分子のパッキング

従来の体積変化、部分分子容の理解の中核として部分分子容の加成則があるが、その本質的な理解はこれまで不十分であった。申請者は *n*-アルカンについてこれまでの実験データを整理し、希薄溶液では加成則はきわめてよく成り立つこと確めた。さらに加成則を $V=an+\beta$ と表わし、係数 α 、 β の温度、圧力、溶媒依存性については、 β の方が大きい依存性を示すことを見出し、これを分子各部のパッキングの相違という観点から解釈し得ることを示している。

3. 部分分子容の加成則と体積変化

申請者は部分分子容の加成則に対し、加成則の成立する条件、加成則の意味を、*n*-アルカンの場合について批判的検討を加えた。その結果、部分分子容の加成則は考える分子を組み立てる際の体積変化に対する加成則に他ならないことも明らかにした。さらに体積変化と液体構造とのかかわりからはこのことが多体の分布関数 $g^N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ が最近接対についての動径分布関数の積で表現されることと等価であることを示した。得られた式と四塩化炭素中の加成則のデータを用いての考察は定性的に満足な結果を与えている。

以上のように申請者はこれまで未開拓であった「体積の化学」の問題に新しい観点から取り組み、体積変化を分子論の立場から理解する基礎を与え、従来の枠組では理解出来なかった現象に解答を与えることに成功している。

論文審査の結果の要旨

近年高圧技術の進歩にともなって、化学反応に際しての体積変化について膨大な実験データが集積されている。しかし、これを解釈するにあたっての理論的枠組は約50年前に提唱されたもので極めて不満足な状態であった。申請者はこの「体積の化学」に分子論に立脚し、近年の液体論の進歩に基いた理論的枠組を構築しようという極めて開拓的な試みを行い、ユニークで独創的な成果を得ていると判断出来る。

申請者の主な業績はつぎの三つにあると考えられる。第1に 従来反応に際しての体積変化 (ΔV) は、分子自身の体積変化と溶媒との相互作用の変化との和として捉えられていたのに対して、 ΔV を溶媒の圧縮率によって決まる並進運動の寄与と、圧応物と溶媒の相互作用によって決まる分子配置の寄与との和とするという新しい考えを提出し、後者については反応分子間の動径分布関数を用いて表現することに成功した。さらに、これを接触錯体生成反応の場合に具体的に適用して、巾広い密度領域における体積変化の挙動を理解することに成功したことである。

第2に 部分分子容について従来の実験データを整理、批判的に検討し、部分分子容の加成則について温度、溶媒、圧力依存性を分子各部の溶液中におけるパッキングの観点から理解し得ることを示した点にある。

第3に 部分分子容の加成則の成立する条件、加成則の意味を *n*-アルカンを材料として詳細に検討し、その結果部分分子容の加成則は考える分子を組み立てる際の体積変化に対する加成則に他ならないことを

明らかにし、部分分子容の化学と体積変化の化学との関わりを明確にしたことである。

これ等の成果は、物理化学において基礎的な問題として重要な意味を持ちながら、現代的視点からの検討の全くなされていなかった化学反応に際しての体積変化の問題に対し、分子論的液体論の立場から問題解決への新しい方向を示したもので、この分野において極めて重要で独創的な寄与をなしたものとして高く評価出来るものである。

参考論文は主論文の問題提起のきっかけになった初期の実験的研究、液晶の相転移の性格に関するもの、水の拳動と粒子数のゆらぎについてのものなど多方面にわたり申請者が物理化学の広い分野において巾広い知識と秀れた研究能力をもつことを示すものである。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。

なお、主論文及び参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。