

氏名	まつもとみつひろ 松本充弘
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第1181号
学位授与の日付	平成元年3月23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	Molecular Orientation near Liquid-vapor Interface of Hydrogen-bonding Systems (水素結合系の気液界面付近での分子配向)
論文調査委員	(主査) 教授 郷 信廣 教授 志田忠正 教授 竹中 亨

### 論文内容の要旨

強い水素結合を有する物質の界面の示す種々の異常性は、従来より水素結合による特殊な構造性の発達に帰せられてきたが、その詳細を知ることは実験的にも理論的にも極めて困難なことであった。本論文は、水ならびにメタノールの気液界面を分子動力学法を用いた大規模な計算機実験によりレナード・ジョーンズ単純液体の気液界面と比較しつつ広い温度領域にわたって解析することで、こうした強い水素結合を有する系の界面物性の特徴とその原因を明らかにしようとしたもので、特にその表面熱力学量の異常性や種々の測定手段で見いだされている特徴を分子配向の観点から詳細に追求し報告したものである。

2体ポテンシャルを用いた分子性液体のシミュレーションは既に相当の歴史を持っているが、そうした中であって申請者は比較的信用に足る水ならびにメタノールのモデルポテンシャルを用いて、高速かつ高精度で分子動力学シミュレーションを行えるプログラムを開発した。また表面物性および構造性を考える上で極めて重要であるにもかかわらず従来の界面のシミュレーションによる研究でほとんど取り扱われてこなかった表面过剩エントロピーが熱力学関係式に基づいて容易に計算できることを示した。こうした準備の下に大規模なシミュレーションを行いその結果を解析することによって、申請者は以下の知見を得ている。まず表面付近における密度変化とポテンシャルエネルギー変化についてはメタノールが単純液体の場合とほとんど同じく  $\tanh$  関数でよく表されるのに対して、水は表面近くの密度が大きく、またエネルギー的にもかなりシャープな変化を示し  $\tanh$  関数からのずれが大きい等の異常性がみられ、水素結合によるエネルギー的安定化が起きていることが示唆されている。続いて表面張力・表面エネルギー・表面エントロピーの3種類の熱力学量を広い温度領域で計算したところ、水とエタノールに関しては従来から知られているような異常性が現れ、特に表面エントロピーに関しては実測値との極めて良い一致が得られ、界面構造の研究における計算機実験の有用性を確認している。次に水とエタノールの分子配向性を配向角の統計平均を取り確率密度を計算することにより調べている。水に関しては、従来の予想とは異なって 300 K 以下の低温においては2種類の特徴的な配向、即ち片方の水素原子を気相に突き出した姿勢と両方

の水素原子を少し液相に向けながら界面に横たわった姿勢が存在していることを見いだしている。メタノールについては水よりもさらに強い配向性が350 Kの高温においてさえ存在することを述べているが、それは水素結合に関与できないメチル基を気相側に突き出してエネルギー的に安定化しようとするもので、このことからメタノールは最も簡単な界面活性側のモデルと見なすことが可能であると示唆している。これら水・メタノール両者の配向性を考え合わせることにより、水の2種類の配向性も1本の水素結合を犠牲にすることで残り3本の水素結合を維持し安定化する結果として説明されることを示している。さらにこれまで水素結合による分子配向に帰せられてきた表面エントロピーの異常性について、メタノールの場合には確かにこうした分子配向の寄与が主なるものであるが、水の場合は分子配向の寄与は副次的で、さらに高次の構造性を考える必要があることを示している。表面偏光解析の実験との比解においては、従来主張されている水の界面の厚さの異常性が偏光解析時の密度変化あるいは誘電率変化に関する仮定の不適切さに由来するものであるとの結果を得ている。また分子配向によって生ずる表面電位差（表面ポテンシャル）をシミュレーションデータより見積り実験値と良い一致が得られることを報告している。なおシミュレーションにおける表面ポテンシャルの見積方法について分子の双極子のみを考える方法と分子の詳細な電荷分布をも考慮する方法の2通りの方法があり、それぞれに適用限界が考えられるが、申請者はその詳細についても論じている。さらに水が2種類の配向性を示す原因について考察を行い、水素結合に関するエントロピーの効果の寄与を取り入れる必要性を指摘している。

このように申請者は水およびメタノールの気液界面についてシミュレーションによる詳細な研究を行って実験・理論と相補的な多くの有用な知見を得ている。

### 論文審査の結果の要旨

水やアルコール類など強い水素結合を有する物質の気液界面は、単原子分子などの単純液体の界面と比較して、表面張力が大きく、また表面過剰エントロピーが小さい等の熱力学的異常性を示すことが古くから知られている。その原因は水素結合により界面付近の分子が特殊な配向をするためであろうと推測されてきたが、その詳細を実験的に検証することは今日の実験手段をもってしても容易ではなく、理論的にも分子の配向性についていくつかの対立する予言がなされているのが現状である。近年、ミセルや膜などの非均質系が注目を集めている中であって、その基本となる分子性純液体の界面物性を調べることは単に物理化学的興味にとどまらず、界面化学・電気化学等の広い分野にわたって重要性を持つものである。申請者は最近長足の進歩を遂げているベクトル計算機を有効に利用した分子動力学法を駆使することにより、これまで実験的にも理論的にも推定の域を脱し得なかった気液界面での分子配向に関して、多くの新しくかつ重要な知見を得ていると評価できる。申請者の得た主要な結果は以下の通りである。(1) 界面付近の密度変化およびエネルギー変化における水の特異性を発見した。(2) 表面熱力学量における水素結合系の異常性をシミュレーションにより確認した。特に表面エントロピーの温度依存性について実験とよく一致する結果を得た。(3) 水ならびにメタノールの界面付近での分子配向性を明らかにし、その原因が水素結合の維持によるエネルギー安定化にあることを示した。(4) 分子配向性の表面エントロピーへの寄与を定量的に評価し、メタノール界面の異常性の主要原因を明らかにした。(5) 表面ポテンシャル・偏光解析な

ど界面化学や電気化学において重要な実験手段との比較を行い実験の限界あるいは不備を指摘した。

以上、計算機実験の結果とその解析から、水とメタノールが共に典型的な強い水素結合性物質であり巨視的表面物性に関して類似の異常性を示す反面、その分子レベルでの振舞いにはかなりの差があることが明瞭に示されており、その原因がメタノール分子の持つ疎水基にあるとの指摘とともに今後の液体物性ならびに界面物性分野における研究に多大な影響を与えるものと思われる。

このように申請者は水およびメタノールを例に取って計算機実験による独自の研究を行い、従来の実験・理論的研究と相補うべき重要な多くの新しい知見を得てこの分野の発展に寄与したと判断される。

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。