

氏名	せき ぐち けん たろう 関 口 健 太 郎
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2563 号
学位授与の日付	平成 14 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 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	Ultrafast Spectroscopic Studies of Vibrational Energy Relaxation in Supercritical Fluids (高速分光を用いた超臨界流体中の振動エネルギー緩和の研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 梶 本 興 亜 教授 寺 嶋 正 秀 教授 鷲 田 伸 明

論 文 内 容 の 要 旨

論文は、分子の一定振動モードにエネルギーを与えた時、そのエネルギーが分子内で他のモードに分配されていく（分子内振動エネルギー再分配, IVR）速さと、周囲の溶媒分子に散逸していく（分子間エネルギー移動, VET）速さを別々に求め、これら2つの過程に対する溶媒分子の役割の差異を明らかにしたものである。溶媒分子の役割を調べるために、超臨界流体を用いて、溶質分子周辺の溶媒分子密度を連続的に変化させるという手法を用いた。この様な方法を用いることによって、溶液中での「分子内振動エネルギー分配」の速さが溶媒分子の影響を強く受けていることを初めて明らかにした研究である。

第一章では、これまでに超臨界流体中で行われてきた振動緩和研究をレビューして、本研究の位置づけと目的を明らかにしている。これまで IVR 速度がレーザーの時間分解能あるいは測定手法の問題から観測されていなかったために、IVR 速度には密度依存性が無く、かつ芳香族では VET よりも圧倒的に速いと仮定して分子間振動エネルギー移動の問題が議論されてきたことを指摘し、IVR 速度と VET 速度を同じ系で観測してモデルを確立する必要性を強調している。さらに、その目的のためには CH_2I_2 分子を対象とした紫外の過渡吸収測定が有望であると提案している。

第二章では、超臨界二酸化炭素中で IVR, VET 速度の密度依存性を同時に観測した初めての実験データを掲載し、実験手法の詳細が述べられている。過渡吸収測定においてはチョッパーを用いた変調、複数の検出器を用いたレーザー強度のモニターと補正などによって、光学濃度にして 10^{-5} の高感度を達成し、溶解度が低い流体中、すなわち炭酸ガスの流体密度にして 0.4 から 0.7g/cm^3 までの測定を実現することに成功している。超臨界流体を扱う高圧用の光学測定用サンプルセルを設計製作し、フェムト秒のポンププローブ実験に適用することに初めて成功した。得られたシグナルは立ち上がりと減衰の二成分の指数関数で良くフィットされ、 τ_{IVR} , τ_{VET} で表した時定数はそれぞれ 15ps , 50ps 程度であることを見いだした。これらの時定数の流体密度依存性を別々に議論することが可能になったことは実験的に大きな進歩といえる。超臨界炭酸ガス中で得られた密度依存性によれば、VET 速度は流体密度の増加と共に増大する一方で IVR 速度には密度依存性がなかった。

第三章においては、VET に対する溶媒効果の議論として、 τ_{VET} の密度依存性に対するモデルの検討を行っている。超臨界流体中における芳香族アズレン分子の緩和をよく説明した IBC (Isolate Binary Collision) モデルを採用している。このモデルによれば VET 緩和速度は溶質溶媒の衝突数に比例し、衝突数はまた数密度と動径分布関数から得られる。本研究では溶質—溶媒分子間に Lennard-Jones 型のポテンシャルを仮定した分子動力学計算を行い、得られた動径分布関数を用いて衝突数の密度依存性を計算し、VET 速度定数の密度依存性を得た。実験値は計算で見積もられた関数でほぼ再現されるので、 CH_2I_2 分子の VET 過程でもアズレンの場合と同様に、IVR の完了した分子から熱エネルギーが散逸する、というモデルで表現してよいと結論している。

最後の章においては、IVR 速度の密度依存性について議論がなされている。炭酸ガス中での測定では流体密度に依存し

ていなかった τ_{IVR} が、超臨界キセノン中では密度の増大と共に減少し、やがて一定値 25ps に漸近する様子が観測された。この様子から、炭酸ガス中でも IVR は密度に依存しているが、測定範囲よりも低密度ですでに頭打ちになっていると解釈することができる。これらの結果は流体中において IVR に溶媒効果が直接観測された初めての測定結果である。

流体中の IVR モデルの提案にあたっては以下の 3 つの現象を説明する必要がある。IVR 速度が頭打ちになる飽和現象、炭酸ガスとキセノンで飽和に達する密度が異なる現象、漸近する IVR 速度の絶対値が炭酸ガスとキセノンで異なる現象である。本研究では溶媒和分子を取り込んだ van der Waals (vdW) 分子のハミルトニアンが解けると仮定し、Fermi の黄金律を応用した形のモデルを提案している。このモデルにおいては、 CH_2I_2 分子の第一溶媒和圏内には IVR を加速するような特別な溶媒配置 (サイト) の存在を仮定する。超臨界流体の密度増加とともに、溶媒に依存する確率 P でサイトが埋められるが、すべてのサイトが埋まると IVR 速度の増加は止まり、飽和現象が見られることになる。確率 P が炭酸ガスとキセノンで異なり、炭酸ガスの方が大きいために低い流体密度で既に飽和現象が起こると解釈している。

IVR 速度のモデル化については実験的に仮説を実証していく事が今後の課題として残されたが、本研究で初めて得られたデータが示すところによれば流体中の IVR は孤立分子の IVR と同じ概念ではなく、溶媒分子の存在を取り込んでモデル化が必要であることが示された。しかも溶質-溶媒分子間の衝突数で記述するモデルでは不十分であることが実験的に明らかになった。

論文審査の結果の要旨

化学反応は分子の結合の切断を伴う現象であるので、反応が起こるためには、切断に必要な振動エネルギーが補給されることが必要である。従って、分子内及び分子間の振動エネルギー移動は、化学反応の根幹に関わる問題であるといえる。孤立分子の分子内エネルギー移動 (IVR) と分子間衝突による分子間エネルギー移動 (VET) は良く研究されており、その実体はかなり明らかになっているが、溶液中の分子に振動エネルギーを与えた場合の IVR, VET についての系統的研究はほとんどない。いくつかの液相での研究からは、IVR は溶質分子内のプロセスであるので、溶媒分子の関与は少ないと考えられてきた。

申請者の研究は、「IVR が溶媒分子の影響をうけるか」という点が大きな研究主題であり、実験的にこれを検証するための技術的開発と、結果の解釈が学位論文の中心を為している。申請者は、IVR への溶媒分子の影響の有無を調べるための最も簡単な方法は、周囲の溶媒分子の数を変えて IVR 速度を測ることであると考え、超臨界状態の溶媒を用いて、溶媒密度を気相から液相に匹敵する密度まで連続的に変化させる実験方法を開発した。もう一つの実験的困難は、振動励起した超希薄な分子を過渡吸収 (10ps 程度の寿命) で観測する手法の開発である。申請者は、信号処理に工夫を凝らして、 10^{-5} の吸光度を観測することに成功している。これらの研究手法の開発は、それ自身としても価値あるものと認められる。

申請者が選んだ具体的な実験系は、比較的小きな 5 原子分子 CH_2I_2 であり、サブピコ秒の赤外レーザーで C-H 振動の倍音を励起した後、C-I 振動をモニターすることによって、C-H 振動から C-I 振動へと IVR が起こる様子をつぶさに見ている。さらに、C-I 振動のエネルギーが周囲の溶媒分子への散逸 (VET) によって失われていく過程も追跡し、IVR と VET を分離して観測することに成功した。しかし、これらに関しては既に少数ながら類似の研究がある。申請者は研究の目標を一步進めて、 CH_2I_2 周辺の溶媒分子の数を変えて各々の速度を評価することを計画した。しかし、低密度超臨界流体では、 CH_2I_2 の溶解度が小さいために、非常に高感度の測定が必要となる。申請者は、必要な装置改良を行って、これまで得られなかったデータを得ることに成功した。

その結果、超臨界 CO_2 中では VET 速度が周囲の溶媒分子との衝突数に比例するのに対して、IVR 速度は周囲の分子密度に無関係であるという結果を得た。この結果からは、これまで液相で考えられてきた、「IVR に分子間相互作用は影響を与えない」という結論が正しいように思われる。しかし申請者は、溶媒分子としての自由度が小さい Xe 原子を用いて同様の実験を行うことを思いつき、超臨界 Xe 中でのデータを求めた。その結果、IVR 速度が明白に Xe 密度に依存し、密度増加とともに一定値に漸近する事を見出した。このことは、超臨界 CO_2 の場合にも IVR 速度の密度依存はあるが、測定密度で既に飽和値になっていたことを意味する。

申請者は、観測された IVR 速度の溶媒密度依存性が、溶質上に IVR を加速する特別な配位場所が存在するというサイト

モデルを用いて説明することに成功した。モデルをさらに定量化するために、分子動力学計算・分子軌道計算を行って、溶媒和数の密度依存性やサイトの特定を試みている。

これらの理論的解釈は今後理論家の研究対象になると考えられるが、本申請者が超臨界流体という媒体を巧みに使ってIVR過程の溶媒密度依存性を実験的に証明したことは大きな成果であると考えられる。従って、本研究は、博士（理学）の学位論文として価値あるものと認められる。なお、主論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した研究分野についても諮問した結果、合格と判定した。