

| | |
|----------|--|
| 氏名 | やまぐちつよし 山 口 毅 |
| 学位(専攻分野) | 博 士 (理 学) |
| 学位記番号 | 理 博 第 2253 号 |
| 学位授与の日付 | 平成 12 年 7 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 | Studies on the microscopic fluctuation and dissipation in fluids at various densities (さまざまな密度の流体中での微視的な揺らぎと散逸に関する研究) |
| 論文調査委員 | (主査) 教授 中原 勝 教授 梶本興亜 助教授 寺嶋正秀 |

論 文 内 容 の 要 旨

溶液中に置かれた溶質分子が感じる溶媒分子からの場合は、溶媒分子の熱運動によって常に揺らいでいる。この溶媒和の揺らぎは、平均的な溶媒和と同様に、溶液中の化学過程を考える上で重要である。特に、溶媒和の動的な揺らぎは、溶質分子の緩和過程と結びついているために、溶媒和の動的な揺らぎの理解は、溶液相に特有の溶質の緩和過程を理解する上で欠かせない。本論文では、このような溶媒和の動的な揺らぎが重要な現象として、振動エネルギー緩和、並進拡散、溶媒和ダイナミクス、振動位相緩和などの現象の統一的な理解を目指して、以下に挙げる研究を行ったものである。

(a) 流体中のアズレン S_2 状態の振動エネルギー緩和

振動エネルギー緩和に対するもっとも単純な理論として、Isolated Binary Collision model (IBC model) がある。この理論では、液相での振動エネルギー緩和速度 (T_1^{-1}) は、単位時間あたりに溶媒分子が溶質分子と衝突する頻度 (衝突頻度 Z) と、衝突の際にエネルギー移動が起こる割合 (P) との積で表わされる。この IBC モデルは、振動エネルギー緩和に対するもっとも単純なモデルでありながら、未だにその成否の決着がつかない。これは、実験的に溶液中で衝突頻度を評価することが困難であることに起因する。そこで本研究では、既に基底状態での緩和速度が報告されているアズレンの、電子励起状態 (S_2 状態) の振動エネルギー緩和速度を測定し、二つの電子状態での緩和速度を比較することによって、衝突頻度を評価することなしに IBC モデルの検証を行なった。

実験方法としては、アズレンの S_2 蛍光スペクトルの形状がその振動余剰エネルギーに依存する性質を利用して、光励起後の蛍光スペクトルの時間変化をストリークカメラを用いて測定し、孤立気相状態での蛍光スペクトルの励起波長依存性と比較することで、各時刻での振動余剰エネルギーを見積もる方法を開発した。溶媒としては、超臨界流体であるエタン、二酸化炭素、キセノンを用い、圧力を 0.4MPa から 200MPa まで変化させることによって、溶媒の密度を気相から液相密度まで連続的に変化させた。

得られた S_2 状態の緩和速度を基底状態のものと比較したところ、緩和速度の絶対値は S_2 状態の方が速いものの、基底状態と励起状態の振動エネルギー緩和速度はおおむね同じような密度依存性を示している。このことは、基底状態と励起状態の振動エネルギー緩和速度が同様の因子で決定されていることを示唆している。そして、この因子が衝突頻度であると考えれば、この実験結果は振動エネルギー緩和に対する IBC モデルを支持するものとなっている。

(b) Lennard-Jones 流体中での溶質拡散の研究

Lennard-Jones (LJ) 流体中に溶けた溶質分子の拡散運動に対して分子動力学 (MD) シミュレーションを行い、溶質-溶媒の分子間相互作用および溶媒密度が、拡散に影響を及ぼす溶媒からのランダム力の相関関数に及ぼす影響を検討した。シミュレーションの速度相関関数から一般化ランジュバン方程式に基づいて計算されたランダム力の相関関数は、その初期部分の関数形が溶媒の密度には依存せず、二体衝突の寄与として分離されることが明らかとなった。一般に振動緩和は、ランダム力の相関関数の初期部分に比例すると考えられるので、初期関数形が密度に依存しない性質が、先に述べた IBC モ

デルが適用できる基礎となっている。さらに、ランダム力の溶質-溶媒間の引力依存性に対する密度効果はおおむねその二体部分で決まるものの、低・中密度領域では、摩擦力に対する多体効果が引力の効果を減少させていることが分かった。

(c) LJ 流体中の無極性溶媒和ダイナミクス

LJ 流体中の無極性溶媒和ダイナミクスに対する MD シミュレーションを行なった。光励起によって溶質-溶媒相互作用の引力部分に変化する場合、溶媒和相関関数の緩和は密度と共に速くなった。この相関関数の初期部分の緩和速度は、平衡の揺らぎを平均値で規格化した量と相関があることが示された。この関係から、溶媒和相関関数の緩和の初期部分は揺らぎに対する自由エネルギー曲面の曲率で決まると考えられる。また、溶質-溶媒相互作用の斥力部分に変化する場合、溶媒和相関関数の初期部分の関数形は密度に依存しなかった。このことは、平衡の揺らぎが二体的であることと対応している。振動エネルギー緩和に対する IBC モデルは、この斥力による溶媒和ダイナミクスの特性として理解される。

(d) 非ガウスのノイズ下での振動倍音位相緩和

振動数の揺らぎを二体衝突としたモデルで、非摂動的に振動位相緩和時間を計算し、位相緩和速度の振動量子数 (ν) 依存性が ν^2 より小さいという実験に対応する計算結果が得られた。

論文審査の結果の要旨

特例による学位の基準について審査委員の間で意見の交換により、理学研究科における規定、化学教室における内規、1) 学位の内容が特に優れていること、2) 申請者の能力、申請論文への貢献度、将来性、学位取得後の計画などを考慮する、に沿って判断することを申し合わせた。この基準をもとに、山口毅氏による論文内容の説明および質疑応答の結果を検討した。溶液中の揺らぎは、振動エネルギー緩和、回転および並進拡散、電子移動などの反応、など多くの溶液現象に重要な関わりを持つ。この論文は、とくに溶液中における溶質分子のうけるランダム力に着目し、その相関関数が溶媒の密度とともにどのように変化するかを実験ならびに理論の両側面から検討を行った結果をまとめたものである。評価される主な点は以下のとおりである。

(1) 溶媒のない状態での蛍光スペクトルの線形の余剰エネルギー依存性を利用して、溶液中での電子励起状態における振動余剰エネルギーの緩和速度を蛍光スペクトルの線形の時間変化から見積もる手法を開発した。

(2) (1)の手法を用いて、溶媒の密度を自在に変えられる超臨界流体中で、アズレンの S_2 状態における振動エネルギー緩和の密度依存性を詳しく測定し、基底状態での密度依存性と比較検討した。これは、同一分子について、広い密度領域で基底状態と励起状態の振動エネルギー緩和速度の比較に成功した初めての例である。その結果、気相から高密度の流体に至る広い密度領域で、緩和の機構として IBC (Isolated Binary Collision) モデルが妥当であることを示すデータを得た。

(3) 分子間に Lennard-Jones ポテンシャルの働く流体について分子ダイナミクスのシミュレーションを行い、広範な密度領域にわたって、ランダム力の相関関数の初期過程が、二分子のダイナミクスで記述されることを明らかにし、IBC モデルがなぜ成り立つかを明確に示した。

(4) ランダム力の相関関数の初期過程が二分子的であることの背景には、分子間斥力が作用する分子間距離では溶媒分子同士の相関が存在しないことがあげられることを明らかにした。

(5) 分子間斥力による振動位相緩和の相関関数を非摂動的に計算し、従来説明できなかった振動倍音の位相緩和のダイナミクスを説明することに成功した。

以上のように本論文は、広範な密度領域にわたる流体中での溶質分子のうける揺動力の密度依存性を実験的・理論的に明らかにしたものであり、溶液化学の進歩に貢献するところが大きい。質疑応答の結果、申請者は深い理解と幅広い学識を有していることが判明した。よって、申請者は、大学院在学が5年未満ではあるが、例外的に博士(理学)の学位を授与するに十分であると判断した。