

氏 名	鄭 誠 虎
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2067 号
学位授与の日付	平 成 11 年 3 月 23 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	Theory for Dynamics of Molecular Liquids (分子性液体のダイナミクスの理論) (主査)
論文調査委員	教 授 郷 信 広 教 授 加 藤 重 樹 教 授 中 原 勝

論 文 内 容 の 要 旨

分子性液体中における集団的な密度揺らぎ (collective density fluctuations) の研究は、中性子散乱実験やcomputer simulationにより精力的に進められている研究分野の1つである。これらの研究により、分子性液体中における集団的な密度揺らぎには少なくとも2つの異なる種類のものが存在する事が明らかにされた。1つは「音響モード」と呼ばれるもので、これは液体を構成する分子の集団的な並進運動にその起源があり、もう1つは「光学モード」と呼ばれるものであり、これは分子の集団的な回転運動 (より正確にはlibration) にその起源があると考えられている。この光学モードの存在が分子性液体におけるダイナミクスの特徴である。また極性分子の場合、分子の回転運動は局所的な電荷揺らぎを引き起こすので、光学モードは極性溶媒の誘電的な性質 (例えば周波数に依存する誘電率) の決定に重要な役割を果たしている。これらの集団的な励起モードをより深く理解することは、極性溶媒やにおける様々な動的な過程、例えばsolvation dynamicsや電荷移動反応における動的な溶媒効果、を微視的なレベルで理解する上で重要な基礎となる。

申請者の研究の目的は、このような分子性液体中における集団的な励起モードを研究するための微視的な理論を構築することにある。このような統計力学理論を構築するためには2つの問題を解決しなければならない。1つは分子性液体をどのように記述するかという問題であり、もう1つは着目する物理量の時間発展を表す方程式をどのように記述するかという問題である。

まず、第1の問題点 (分子性液体をどのように記述するかという問題点) について考える。分子性液体を取り扱う伝統的な方法論である相互作用及び相関関数をrotational invariants (最も簡単な例として球面調和関数) を用いて展開する方法は、一般の分子性液体を取り扱う理論を構築する際には不都合な点が多い。そこで申請者は、分子性液体を記述するもう1つの方法論としての、分子をそれを構成する原子の集まりとして記述し、原子間に存在する化学結合の影響をconstraintsとして記述する相互作用点モデル (interaction-site model) に基づく方法論を採用した。この方法論の利点は、対称性の高い分子であろうと複雑なものでであろうと理論的な取り扱いにおいて難しさが増さないという点にあり、一般の分子性液体を取り扱う事が可能となる。また、この相互作用点モデルに立脚した拡張RISM理論と呼ばれる積分方程式理論を用いることにより、ダイナミクスの理論に対するインプットとして必要な静的相関関数 (静的構造因子) を求めることが可能である。

次に第2の問題点 (着目する物理量の時間発展を表す方程式をどのように記述するかという問題点) について考える。申請者の研究においては主に密度場の揺らぎの時間相関関数 (動的構造因子) に興味があるので、申請者はある物理量を密度場及びその1階の時間微分である速度場に射影する射影演算子を定義し、これを用いて密度場の揺らぎの時間発展の方程式を求めた。このようにして得られる2階の微分方程式が、時空密度相関関数に対する一般化ランジュバン方程式である。相互作用点モデルに立脚した分子性液体に対する一般化ランジュバン方程式は、単純液体の場合とは異なり、液体分子がN個の構成原子から成るとすると、 $N \times N$ の行列に対する方程式となる。

この相互作用点モデルに立脚した一般化ランジュバン方程式を考えることにより、分子性液体における時空密度相関関数

を求めるための基礎が得られたことになる。実際に一般化ランジュバン方程式を解くためには、そこに現れるメモリー関数を何らかの形で求めなければならないが、申請者は次に述べる2つの方法論を構築した。1つはメモリー関数の関数型を指数関数型であると仮定し、そこに現れる時定数を単純液体の場合に成功を収めたLoveseyの方法を分子性液体にも適用できるように拡張した方法論であり、もう1つはメモリー関数に対して関数型を仮定せずに、モード結合理論を用いて自己無撞着に求める方法論である。

申請者は、このようにして得られた理論を2原子分子により構成される液体に応用し、この液体中においても音響モードと光学モードが存在すること、それらが構成分子の集団的な並進運動と回転運動により生じること、を明確に示した。また、理論的に求められた密度相関関数のスペクトルや速度相関関数、並進及び回転の拡散係数は分子動力学シミュレーションによる結果とよい一致を示した。またモード結合理論に基づいた理論を用いることにより、液体中におけるcorrelated collisional effect が、特に密度相関関数のスペクトルの幅に重要な影響を及ぼすことを明らかにした。

また、申請者はこのような集団的な密度揺らぎが極性溶媒中における動的な過程においてどのような役割を果たしているのかを知る目的で、モード結合理論を極性溶媒中におけるイオンのダイナミクスの問題に応用した。また、この理論を適用した結果出てくるイオンの摩擦係数に対する表式が、ストークス的な摩擦の部分、誘電摩擦の部分及びそれら2つのカップリングの部分に自然に分割されることを示した。さらに、ストークス的な摩擦はイオンのダイナミクスと溶媒の音響モードがカップルして生じ、一方誘電摩擦はイオンの運動と溶媒の光学モードのダイナミクスがカップルして生じること、を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

申請論文は、分子性液体のダイナミクスの理論の構築とその応用に関する研究成果であり、主論文の内容は4つに分かれている。第一部から第三部は、interaction-site modelに基づく分子性液体のダイナミクスを特徴づける時間相関関数を求めるための理論の構築についての研究であり、第四部は、この理論を極性溶媒中におけるイオンのダイナミクスの問題に応用した研究である。

分子性液体中における集団的な密度揺らぎの研究は、中性子散乱実験や分子動力学シミュレーションにより精力的に進められている研究分野の1つであり、これらの集団的な密度揺らぎをより深く理解することは、極性溶媒中における様々な動的な過程、例えばsolvation dynamics や電荷移動反応における動的な溶媒効果、を微視的なレベルで理解する上で重要な基礎となる。申請者の研究は、これらの密度揺らぎを反映する分子性液体の時空密度相関関数をadjustable parameter無しに分子間相互作用のみから求めることのできる理論を初めて構築したものであり、分子性液体のダイナミクスを理解する上で大きく貢献することが期待されるので、この研究は十分に評価に値すると思われる。

第一部では、申請者はまずinteraction-site model に基づき、分子性液体の時空密度相関関数が従う一般化ランジュバン方程式を導出している。また、一般化ランジュバン方程式に現れるメモリー関数の関数型を指数関数型であると仮定し、そこに現れる時定数を単純液体の場合に成功を収めたLoveseyの方法を分子性液体にも適用できるように拡張して求めている。この結果出てくる理論は、一般的な分子性液体に対し、時空密度相関関数を分子間相互作用の知識のみから求めることができる最初の理論であり、この研究は大きく評価することができる。また応用として、この理論を2原子分子により構成される液体に応用し、この液体中において音響モードと光学モードと呼ばれる集団的な励起モードが存在すること、それらが構成分子の集団的な並進運動と回転運動により生じること、を明らかにすることにより、この理論が分子性液体におけるダイナミクスの本質的な特徴を正しく記述することができることを示している。

第二部では、申請者は、第一部の理論をさらに発展させ、メモリー関数に対して関数型を仮定せずに、モード結合理論を用いて自己無撞着に求める方法論を開発した。分子性液体のモード結合理論を開発したことは、それが通常の液体状態のダイナミクスのみならず過冷却状態及びガラス転移に対しても適用可能であることを意味しており、この点においても申請者の研究は十分評価することができる。

第三部では、申請者は、第二部で構築した理論を具体的な系に適用して様々な時間相関関数及びそのスペクトルを求め、その結果と分子動力学シミュレーションの結果との比較を行っている。理論的に求められた密度相関関数のスペクトルや速

度相関関数、並進及び回転の拡散係数は分子動力学シミュレーションによる結果とよい一致を示している事が示された。また、液体中のダイナミクスにおいて重要な役割を果たしていると言われていた *correlated collisional effect* が、特に密度相関関数のスペクトルの幅に重要な影響を及ぼすことを明らかにしている。このように、分子動力学シミュレーションの結果との比較を通して第二部で構築された理論が有効であることを示したことで、モード結合理論によって与えられるメモリー関数の遅い部分がスペクトルの幅の決定において重要な役割を果たしていること、を明らかにした点は評価に値すると思われる。

第四部では、申請者は、分子性液体中の集団的な密度揺らぎが極性溶媒中における動的な過程においてどのような役割を果たしているのかを明らかにするため、第一部から第三部において構築された理論を応用して、極性溶媒中におけるイオンの摩擦係数に関する研究を行っている。その結果出てくるイオンの摩擦係数に対する表式をみると、それがストークス的な摩擦の部分、誘電摩擦の部分、及びそれら2つのカップリングの部分に自然に分割されることが明らかにされた。またストークス的な摩擦はイオンのダイナミクスと溶媒の音響モードがカップルして生じ、一方誘電摩擦はイオンの運動と溶媒の光学モードのダイナミクスがカップルして生じることを明らかにしている。またこの理論は、古くからよく知られている問題である「水溶液中において小さなイオンの摩擦係数が異常に大きくなるのはなぜか?」、「水溶液中において同程度の大きさの正イオンと負イオンの間で摩擦係数が違うのはなぜか?」、という問いに解答を与えることのできる初めての分子論的な理論であり、それを構築したことは大きく評価することができる。

よって本論文は、博士（理学）の学位論文として価値があるものと認めた。