

氏 名	比 江 嶋 祐 介
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2736 号
学位授与の日付	平成 16 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 物 理 学 ・ 宇 宙 物 理 学 専 攻
学位論文題目	低級アルコールの誘電緩和

論文調査委員 (主 査) 教 授 八 尾 誠 教 授 吉 川 研 一 教 授 小 貫 明

論 文 内 容 の 要 旨

超臨界流体は、低粘度かつ高拡散性であるために、浸透性に優れ、物質移動速度が高いという特性を持つので、超臨界二酸化炭素を中心に、反応、合成、抽出など様々な面で工業的に利用されている。近年、超臨界水を用いたダイオキシンの分解や、超臨界メタノールを用いたPETのモノマー化など、環境化学 (green technology と呼ばれている) の分野における研究が進められている。しかしながら、多くの超臨界流体において、誘電率やイオン積といった溶媒として最も基本的な物性が知られていない。

申請論文では、メタノール、エタノール、1-プロパノールの3種類の低級アルコール類について、高温高压条件下に適用可能なマイクロ波緩和測定装置を用いて誘電測定を行い、静的誘電率及び誘電緩和時間を、液体状態から気体状態まで、超臨界状態を含む広い流体相領域において得ている。なお、それぞれの臨界温度および臨界圧力は、(512.6K, 8.1MPa), (516.2K, 6.4MPa), (536.7K, 5.2MPa) である。

3種類の低級アルコールについての誘電測定結果に基づき、申請者が以前に測定した水の結果との比較も含めて、構造とダイナミクスに関する詳細な考察を加え、以下のような知見を得ている。

静的誘電率からは、Kirkwoodの式を用いて、電気双極子モーメントの静的な配向相関を示すKirkwoodのg因子を見積もっている。液体状態においては、電気双極子モーメントは、水素結合ネットワーク内において平行になる傾向があるが、その傾向は低密度化に伴って失われていき、希薄極限ではランダムな配向相関に近づく。しかし、低密度化に伴って、水の場合には比較的緩やかにg因子が減少するのに対して、低級アルコール類の場合では、臨界密度の2倍以上の高密度領域において、g因子の著しい減少が見られた。

誘電緩和に関しては、水の誘電緩和モデルを拡張することで、低級アルコール類における誘電緩和機構を、全流体相領域において解釈している。このモデルは、主に密度の関数である二体衝突時間と、温度の関数である水素結合の寿命を用いて、誘電緩和時間を全流体相領域において統一的に説明するものである。水素結合の寿命に関しては、水素結合が分子間モードによって熱的に切断され则认为している。低級アルコール類において最も頻繁な分子間モードである伸縮モードの重要性は、このモードが熱的に励起されなくなる温度によって、単分子的な緩和から協同的な緩和への移行が予想されることから示されている。

従来の誘電緩和研究によって、室温付近から低温側の低級アルコール類は、3つの誘電緩和過程を持つことが知られている。申請論文では、高温領域で得た知見を拡張することによって、低温における3つの緩和過程についての解釈を自然な形で導いている。即ち、最も速い緩和過程は局所的な運動に関係し、2番目に遅い緩和過程は水素結合の切断に、さらに最も遅い緩和過程は電気双極子モーメントの再配向に関わっていることを示している。

論文審査の結果の要旨

超臨界流体の研究において、基礎研究は応用研究に遅れをとっている。実際、高温高压における低級アルコール類の静的誘電率は、応用上、不可欠なデータであるにも関わらず、気液共存線上などごく一部の領域を除いては、これまで報告されていない。申請論文では、高温、高压かつ高腐食性に起因する実験上の困難を克服して、超臨界水素結合性流体の誘電緩和測定を行い、メタノール、エタノール、1-プロパノールの3種類の低級アルコール類について、超臨界を含む広い流体相領域における、静的誘電率及び誘電緩和時間のデータを世界で初めて報告している。これらの物性量は、基礎的データとして極めて重要である。

申請論文では、水の誘電緩和モデルを拡張することで、低級アルコール類における誘電緩和機構を全流体相領域において解釈している。このモデルは、主に密度の関数である二体衝突時間と、温度のみの関数である水素結合の寿命という2つの特徴的な時間を用いて、全流体相領域における誘電緩和時間を解釈する統一的なモデルであり、直観的にも極めて理解し易いものである。水の水素結合は4配位でアルコールは2配位であるが、いずれの場合にも結合の切断には、最も頻繁な分子間振動に関わるという描像の下に、アルコールについては伸縮モードに着目して緩和機構を論じている。更に、この考えの妥当性を、単分子的な緩和から協同的な緩和へと移り変わる温度が、正に伸縮モードが熱的に励起されなくなる温度として与えられることを見出すことにより、別の観点からも確認している。

従来のガラス形成物質の研究において、一価アルコール類は例外的であるとされ、その緩和機構は長い間謎とされてきた。特に、1997年にHansenらによって、過冷却状態の1-プロパノールにおける2番目に遅い誘電緩和過程の重要性が提案されて以来、様々な一価アルコールについて、ガラス転移領域付近における緩和機構についての議論が活発に行われている。申請者は緻密な考察を通して、単にHansenらの提案に微視的な根拠を与えたばかりではなく、彼らが説明できなかった最も遅い緩和過程についても、論理の自然な帰結として解釈できることを結論している。これにより、一価アルコールの誘電緩和機構に関わる長年の問題に終止符が打たれたとすることができる。以上のように、申請論文では、気相から液体状態を経てガラス転移に至る全過程における、水素結合の果たす役割を見事に浮き彫りにしている。また、主に化学や工学の分野で扱われてきた複雑な系に対しても、単純なものに基礎を置く物理学的な立場からのアプローチが有効であったことを示した研究例としても重要である。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。