

氏 名	おおもり つとむ 大 森 努
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2630 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 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	The Study on Diffusion Process of Species on Reaction in Supercritical Fluids (超臨界流体中における反応に関わる分子の拡散についての研究)
論文調査委員	(主 査) 助教授 木 村 佳 文 教 授 寺 嶋 正 秀 教 授 梶 本 興 亜

論 文 内 容 の 要 旨

この研究では(1)超臨界流体中における短寿命の過渡ラジカルの拡散定数を実験的に測定し、また(2)超臨界水中において反応に深く関わる酸素分子およびメタン分子の拡散過程を分子動力学計算によって明らかにした。

(1)この研究では高温高圧条件下において過渡回折格子法(TG法)を適用し、超臨界エタノール、メタノール、シクロヘキサン中におけるラジカルの拡散定数を測定した。得られたTG信号は熱拡散による信号減衰の後、親分子ベンゾフェノン(BP)と、水素引き抜き反応によって生じたベンゾフェノンケチルラジカル(BPK)の拡散に由来する信号が観測される。解析ではこれらの減衰寿命からBPKの拡散定数を決定した。その結果、得られたラジカルの拡散定数はどの密度においても、分子サイズに対し、異常に遅いことがわかった。この拡散定数をStokes-Einstein(SE)式に従って評価したところ、中密度領域において、拡散定数はSE式から予測される値から外れるが、溶媒がアルコールの時には予測よりも小さく、シクロヘキサンでは予測よりも大きくなっていく傾向が見られた。超臨界二酸化炭素中での溶質の拡散定数などと比較するとむしろアルコールに近く、シクロヘキサンのような傾向を示す例は過去に見られない。この違いについては、粘性係数をArrhenius式で評価することでこの違いを説明できた。このBPKの拡散定数をPNに対して比をとることで、お互いの密度依存性を比較した。アルコール中ではほとんど比が変わらず、一方、シクロヘキサンにおいては、密度の減少に伴って拡散定数の比の減少が見られることがわかった。この比の減少は単純液体のシミュレーションによる考察によって、局所密度の強まった効果が拡散定数に反映したものであると解釈されており、この計算の予測が再現することを実験的に明らかにした。

(2)分子動力学計算により超臨界水中での疎水性分子の拡散過程について広い密度範囲、温度範囲で検討を行った。計算によって得られた拡散定数は温度変化が非常に小さく、一部で温度上昇にも関わらず拡散定数が減少するといった驚くべき現象がみられた。このような現象がどういった因子で起こりうるか、一般化Langevin方程式で定義される摩擦の記憶関数を考えると二体衝突を示すGaussian型の関数形となっていることがわかった。そして、拡散定数に対するこの寄与の温度変化は確かに小さいことがわかった。さらに二体衝突が支配的であるため、拡散定数は疎水性分子周りの構造に強く反映されていることを示している。その構造を動径分布関数から調べたところ、疎水性分子まわりの水分子の密度がbulkよりも小さい範囲が広がっているような非常に特徴的な形をしていることがわかった。この構造は臨界温度に近くなる(温度が下がる)につれて、水分子は自ら近寄り、好んで酸素分子の周囲には配位しなくなるような働きを反映した結果である。したがって、このような水分子が周辺で少ない構造が、拡散には有利に働くと結論される。このような変化は熱運動の効果と相殺し、温度変化が小さくなるものと結論した。

この他にも超臨界流体アルコールの中密度領域での熱拡散定数および音速についてTG法を用いて測定した。さらにシミュレーションにより液相の密度での酸素分子の拡散過程について広い温度依存性について検討し、水素結合のダイナミクスとの関連について考察した。

論文審査の結果の要旨

この研究では超臨界流体中における拡散定数について、相互作用の違いをふまえながら、実験測定および計算機シミュレーションによって、これまで測定や考察の行われてこなかった溶媒・溶質について拡散ダイナミクスについて検討、考察した。

まず高温高圧条件下において過渡回折格子法（TG 法）が適用できる測定装置を作り上げ、超臨界アルコール中での熱拡散定数・音速の測定、および超臨界エタノール、メタノール、シクロヘキサン中におけるラジカルの拡散定数の測定を行った。特に反応中間体の拡散定数の測定についてはユニークな物性であり、それをさらにこのような広い温度、密度に展開し議論を行っている。結果、得られたラジカルの拡散定数はどの密度においても、分子サイズに対し、異常に遅いことを明らかにした。また得られたシクロヘキサン中でのラジカルの拡散定数は、超臨界二酸化炭素中の溶質の拡散定数などで見られたような粘度依存性を示しておらず、この違いについて、粘性係数を Arrhenius 式で評価することでこの違いを説明した。また粘度依存性に対して温度に対する不連続性も見いだされることを見いだしている。またシクロヘキサン中におけるラジカルの拡散定数の比を検討し、局所密度の効果が拡散定数に現れたことを実験的に初めて明らかにしている。このように反応中間体ラジカルの溶質溶媒相互作用などの性質について拡散定数を通じて議論した。

また分子動力学計算により、これまでほとんど検討されていなかった超臨界水中での疎水性分子の拡散ダイナミクスについて広い密度範囲、温度範囲で検討を行った。拡散定数がおおむね大きい値を示すことは知られていたが、今回の研究によってその温度依存性が非常に小さく、また一部で温度上昇にも関わらず拡散定数が減少するといった、直感的には異常な、特筆すべき現象を確認している。この研究ではその温度依存性の要因について一般化 Langevin 方程式で定義される摩擦の記憶関数を考え、その効果が二体衝突にはほぼ支配されていることを明らかにし、溶質溶媒相互作用と溶媒溶媒相互作用が協同的に形成する特徴的な周辺構造、およびその温度依存性と共に議論し、この現象を合理的に説明した。

以上のように本研究では、主に反応に関わる分子の拡散過程について、これまで行われていなかった研究対象について検討し、拡散ダイナミクスの研究を行う上でいくつかの新奇の現象を見いだして、検討考察を詳細に行っており、純粋な動的物性の研究に大きく寄与しただけでなく、今後、反応についての研究について必要とされる並進拡散現象について影響を与えるものと考えられる。したがって、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。