博士（理　学）　藤　田　佳　孝

学 位 論 文 題 名

高圧遠赤外測定及び分子動力学計算による無極性液体の衝突誘起吸収と局所構造の研究

学位論文内容の要旨

＜序＞　分子性液体は一般に遠赤外領域に幅広い吸収帯を持つ。極性液体の場合は、吸収は主に分子の永久双極子モーメントの回転的ランダム運動に起因し、吸収帯の強度と形状は液体中の分子の有効双極子モーメントの大きさと分子の再配向運動についての情報を与える。一方無極性液体の遠赤外吸収は、分子間衝突によって過渡的に生ずる誘起双極子モーメントに起因し、その衝突誘起吸収帯の強度と形状は、分子間相互作用と局所構造をより直接に反映している。吸収を直接与えるのは、個々の分子間で誘起される双極子の総和である系全体の双極子の時間的な揺らぎである。従って衝突誘起吸収帯は液体分子の配置と運動の多体相関に関する重要な情報を含んでいる。これらの分子レベルの情報を探る上で圧力は重要な変数となるはずであるが、高圧液体の遠赤外分光に関する報告はほとんど無い。これは、これまで遠赤外領域を連続的にカバーする強力な光源が無かったためであり、加えて、高圧セルの窓の機械的強度の制約のためにセルの口径は小さく、光の透過条件は厳しくなり、スペクトルの定量測定が困難なためである。ここで、近年遠赤外光源としても注目されているシンクロトロン（ＳＯＲ）放射光は、その優れた集光性と極低波数域まで保たれた高輝度特性から、上述の困難さを打開する新たな遠赤外光源として期待される。そこで本研究ではＳＯＲ光を用いて、高圧力下におけるいくつかの無極性液体の遠赤外吸収スペクトルを測定し、衝突誘起吸収帯に対する圧力効果を解析した。その結果、二硫化炭素を除くいずれの試料も、圧力上昇に伴い系全体の平均の双極子の大きさは減少することを見い出した。実測の分光結果から得られる巨視的な系全体の双極子に関する量の圧力依存性について、その要因を分子レベルで明らかにするために分子動力学（ＭＤ）計算を行った。ＭＤによる遠赤外衝突誘起吸収帯についての研究に関しては、これま

で常圧（1 bar）での計算がいくつか報告されているが、圧力（密度）依存に関する研究は皆無である。これは圧力実験の報告がほとんど無いためである。

＜高圧遠赤外測定とその解析結果＞　高圧セルを用いた透過率測定は、分子科学研究所ＵＶＳＯＲの遠赤外ビームライン（ＢＬ6Ａ1）において、Martin-Puplett型干渉分光器を用いて行った。検出器には、約50 cm^{-1} 以下の低波数領域の測定にはInSbボロメーター、それより高波数域の測定にはGeボロメーターを用いた。高圧セル（SUS630製）の有効開口径は4～6 ㎜、光路長は30 ㎜で、直径10 ㎜、厚さ10～14 ㎜の円柱型の高純度シリコン結晶窓板の組み合わせによって試料厚を2～10 ㎜の範囲で調節した。試料の加圧には手動の油圧ポンプで発生させた１次圧力を増圧器で２０倍に強めてピストンを駆動させた。またセルの光軸設定位置の微調整及び再現性を図るための固定の機構を設計、製作し、セル周りに設けた。試料温度は25℃、測定圧力範囲は、二硫化炭素：1～1800 bar、四塩化炭素：1～1100 bar、ベンゼン：1～1250 bar、ヘキサフルオロベンゼン：1～630 bar、1,3,5-トリフルオロベンゼン：1～890 barとした。ここでセルのシリコン窓板は大きな屈折率を持つために、窓板と試料層の境界面の反射率が、試料測定と試料を抜いた空セルによる参照測定の間で顕著に異なる。このためセル内の多重反射効果によって、測定透過率は試料液体本来の透過率からは歪められてしまう。そこで多層系の透過率に関する光学の理論式から高圧セルの透過率を表す式を近似的に導き、測定透過率から各圧力の試料液体の吸収係数を求めた。次に、双極子の時間相関関数のスペクトルモーメントについての理論に基づいて、各圧力の吸収帯から系全体の双極子の大きさとその揺らぎの速さに関する１分子当たりの平均量の圧力依存性を求めた。その結果、二硫化炭素を除いたいずれの試料も、圧力上昇に伴い、双極子の大きさは減少傾向を示した。また揺らぎの速さは圧力上昇に伴い増加傾向を示した。揺らぎの速さの増大は、系の密度増加によって衝突の時間間隔が短くなることの反映と考えられる。一方双極子の大きさの減少の要因として二つの推察が可能である。一つは密度増加によって分子周りの局所場がより等方的となるために、一分子に誘起される双極子が小さくなることである。もう一つは逆に一分子に誘起される双極子は増加するが、多分子間相関の負の寄与による相殺が強まることである。これらのいずれが正しいかは実測の巨視的な双極子の結果だけでは判断できない。そこでＭＤ計算による局所構造モデルによって考察を行った。

＜分子動力学計算＞　液体二硫化炭素とベンゼンについて、それぞれ測定圧力範囲を含む数点の密度で、系の粒子数、体積、エネルギー一定条件下の分子動力学計算を行った。モデルポテンシャルは、分子間は、分子の構成原子間のLennard-Jonesポテンシャルと各原子に置いた部分電荷によるCoulombポテンシャルとし、分子内は伸縮、変角、ねじれ（ベンゼンの場合）の全自由度を考慮した力場を用いた。衝突誘起吸収帯は、ＭＤの各時刻の粒子の配置から系全体の双極子モーメントの時間相関関数を計算し、そのフーリエ変換によって得られるスペクトル密度から求められる。その際、各時刻の双極子モーメントとして従来の周囲分子の静電場によって各分子に生ずる誘起双極子に加えて、衝突による分子の変形から生ずる双極子（変形効果）を考慮した得られた系全体の双極子に関する量の圧力依存性は実測の結果を良く再現した。ここで、双極子の起源は誘起双極子が支配的であり、変形効果は数％程度ではあるが双極子の減少に寄与している事が分かった。次に、系全体の双極子の相関関数を、単分子の誘起双極子の自己相関項と分子間の交差相関項に分け、その圧力依存性を調べた。その結果、前述の二つの推察のうち一つ目の考察は否定されて、密度増加に伴い自己相関項は増大し、１分子に誘起される双極子は増大することが分かった。一方、二つ目の考察に一致して、交差相関項の大きな負の寄与によって、系全体の双極子の増大が抑えられるかまたは減少する事が判明した。またこの相殺効果は、自己相関及び交差相関項を２、３、４体の多体相関項に分ける事で、３体相関の負の寄与の増大に起因している事が明かとなった。３体相関の負の寄与の増大は、液体中の一つの分子の周りで、圧力上昇によって周囲の分子がより対称的な配置をとり易くなっている事を示している。またベンゼンの場合は、４体相関による正の寄与も、系全体の双極子の圧力依存を説明する上で無視できない事が分かった。

以上本研究では、ＳＯＲ光を用いた高圧遠赤外分光という新たな実験手法によって無極性液体の衝突誘起双極子モーメントに関する量の圧力依存性について新しい知見を得ると共に、その実験結果に関連する液体の分子レベルでの描像を分子動力学計算を行って明らかにした。

学位論文審査の要旨

主　査　教　授　佐々木　不可止
副　査　教　授　中　村　義　男
副　査　助教授　井　川　駿　一

学位論文題名

高圧遠赤外測定及び分子動力学計算による無極性液体の衝突誘起吸収と局所構造の研究

無極性液体が遠赤外域に示す幅広い吸収帯は、分子間の衝突によって過渡的に生じる誘起双極子モーメントに起因する。この衝突誘起吸収帯の強度と形状は、それぞれ、誘起双極子モーメントの平均的な大きさ、及び、その時間的揺らぎの速さを与える。これらの物理量には、液体中の分子の配置と運動に関わる種々の多分子間相関が直接反映される。この点で、遠赤外吸収帯は、液体を本質的に分子レベルでの多体系として研究するための最も重要な分光情報である。

本研究は代表的な数種の無極性液体（二硫化炭素、四塩化炭素、ベンゼン、1,3,5-トリフロロベンゼン、ヘキサフロロベンゼン）の衝突誘起遠赤外吸収帯を高圧力下で測定し、更に、二硫化炭素とベンゼンについて数点の密度で分子動力学シミュレーションを行い、衝突誘起吸収における多体相関の寄与を明らかにしたものである。これまで、四塩化炭素など基本的な液体の衝突誘起遠赤外吸収については、いくつかの実験的研究および分子動力学計算による理論的研究が報告されている。しかし、高圧力下における遠赤外測定は、本研究の開始後に報告された一報があるだけで、また、圧力効果に関連する理論的研究は皆無である。分子間相互作用を直接反映する衝突誘起吸収を研究するうえで、圧力は最も重要なパラメタであるにもかかわらず、圧力効果の測定例がほとんど無いのは、多くの分光域の中でも特に暗い遠赤外極低波数域での高圧測定の困難さによる。衝突誘起吸収の主要な情報は波数 50 cm^{-1}以下の極低波数域に含まれるが、この領域で通常の遠赤外分光光源である高圧水銀ランプの発光強度は急激に減少する。さらに、高圧セルの窓材の機械的強度による制約で、窓の有効開口径を数 mm 程度以下に絞る必要がある。これらのために、従来の遠赤外分光装置では高圧測定が困難であった。

本研究において、申請者は、最近遠赤外光源としても注目されているシンクロトロン放射光（SOR光）を用いることで上記の困難を解決あるいは緩和して、高圧力下での遠赤外定量測定を実現した。これは、SOR光の優れた集光性と極低波数域まで保たれた高輝度特性によって可能となったものである。分子科学研究所UVSOR施設の遠赤外ビームラインを利用した高圧測定を行うために、耐圧力3000 barの高圧セルおよびセル位置微調整機構を製作し、前記の数種の無極性液体について、温度25°C、圧力範囲1～1800 barで遠赤外透過測定を行った。ここで得られる透過率には、試料液体本来の吸収に加えて、セル内部の多重反射効果が強く現れる。これは、高圧セルの窓に用いたシリコン結晶が大きな屈折率(3.42)を持つためである。この効果を補正して試料本来の吸収係数を求めるために、申請者は多層系の光学理論によって高圧セルの透過率を表す近似式を導き、観測データに適用した。

次に、双極子モーメントの時間相関関数の理論に基づいて、衝突誘起吸収帯のスペクトルモーメントから誘起双極子モーメントの大きさと揺らぎの速さを得た。その結果、二硫化炭素以外の試料について、圧力上昇に伴って誘起双極子モーメントの大きさが減少することを見いだした。これは新しい発見である。二硫化炭素では圧力依存性がほとんど無かった。揺らぎの速さについては、いずれの液体でも圧力上昇によって増加することを明かにした。これは、定性的には密度増加によって分子間衝突の時間間隔が短くなるためと説明された。

以上の実験結果を液体の分子レベルでの局所構造によって理解するために、二硫化炭素とベンゼンについて、実験の圧力範囲を含む数点の密度において、分子数、体積、エネルギー一定の条件下で分子動力学計算を行った。計算で得られる各時刻での分子の配置から、誘起双極子モーメントの時間相関関数を計算し、そのフーリエ変換としてのスペクトル密度からスペクトルモーメントを得た。その結果、上述の誘起双極子モーメントの圧力依存性を良く再現できた。次に、相関関数を一分子の誘起双極子の自己相関項と分子間の交差相関項に分けて、それぞれの圧力依存性を調べた。その結果、密度増加に伴って、一分子に誘起される双極子モーメントは増加するが、系全体の誘起双極子は交差相関項の大きな負の寄与により、増加が抑えられるかまたは減少することを明らかにした。更に、この相殺効果は主として三体相関の負の寄与によるものであるとの結論を得た。

以上の研究成果は、SOR光を用いた高圧遠赤外分光と分子動力学計算を組み合わせることにより、液体の分子レベルでの研究に新しい局面を切り開いたものとして極めて意義深い。また主論文の内容の一部は既に権威のある国外の学術雑誌に発表され、高い評価を得ている。

審査員一同は、主論文と参考論文（3編）の内容を検討し、以上の理由により申請者が博士（理学）の学位を得るに充分の資格があるものと認めた。