

学 位 論 文 題 名

NMR and Molecular Dynamics Study of Liquid and Supercritical Organic Solvents

(液体・超臨界有機溶媒の NMR および分子動力学による研究)

学位論文内容の要旨

超臨界流体とは臨界点を越えた流体のことをいう。臨界点近くの流体は、気体と液体の中間の性質を示し、その構造は均一ではなく、液体のように密度の高い部分と気体のように密度の小さい部分の混合であり、密度揺らぎの大きい状態であると考えられる。超臨界流体ではマクロな物性を、温度や圧力の変化によって気体に近い性質から液体に近い性質まで幅広く連続的に変化させることができる。その特徴は、特異な溶解能や反応の活性化を制御できることであり、近年、溶媒として非常に注目されている。液体の温度と圧力を上げていくと、臨界点を越えたところで超臨界流体となるので、超臨界流体の構造と動的な性質および溶質溶媒相互作用を調べることは、超臨界状態のみならず液体状態の研究においても重要な知見をもたらすと考えられる。

測定に用いた有機溶媒は、ベンゼン(C_6H_6)、塩化メチレン(CH_2Cl_2)、ヘキサフルオロベンゼン(C_6F_6)、アセトニトリル(CH_3CN)、アセトン($(CH_3)_2CO$)、メタノール(CH_3OH)である。これらの溶媒においては、それぞれ分子間相互作用や極性が異なっており、それぞれの分子運動の大きさやその性質、構造などを調べることは非常に興味がある。また、溶質溶媒相互作用を調べるために、ベンゼン-ヘキサフルオロベンゼン系とベンゼン-メタノール系などの二成分系についても実験を試みた。本論文では、これら超臨界流体の物性の研究を核磁気共鳴実験(NMR)と分子動力学計算(MD)をもちいて行った。NMR によって、密度、自己拡散係数、スピナー格子緩和時間、化学シフトなどの物理量を得た。MD からは、自己拡散係数、動径分布関数、相関時間などを計算し、実験と比較し考察した。

本論文は 8 章で構成される。

第 1 章は序論として、超臨界流体の特徴やこれまでの基礎的研究とその応用例、NMR や分子動力学シミュレーションから得られる物理量の意味と超臨界流体の物性研究のためにそれらの手段を用いる意義、そして本研究を行うに至った動機とその目的および本論文の位置づけについて述べた。

第 2 章では、まず NMR から得られるスピナー格子緩和のメカニズムである磁気双極子-双極子緩和とスピン回転緩和の緩和速度を簡単に導出した。次に NMR による自己拡散係数測定の原理として、Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG)法について説明した。

第 3 章では、液体から超臨界域を含むベンゼンについて、プロトンの NMR 測定を行った結果について考察した。気液共存下における気体と液体の密度は、一次元投影法によって測定し、臨界指数を $\beta = 0.38 \pm 0.07$ と得た。これは、分子性流体の値として知られている理論値 $1/3$ に測定誤差の範囲内で一致して

いる。自己拡散係数の測定は CPMG 法を用いて行った。従来、NMR による自己拡散係数の測定にはスピネコー法またはパルス磁場勾配法が用いられていたが、超臨界流体は一般にスピナー格子緩和時間が長いために多大の測定時間を要する。本研究においては、超臨界流体が大きい拡散係数を持つことに注目し、CPMG 法を初めて超臨界流体に適用した。この方法には、時間を短縮する以外にも利点があり、得られた信頼性の高いデータは、超臨界域において Chapman-Enskog の式から予想される値に一致した。スピナー格子緩和時間は、温度の上昇とともにゆるやかに増加し、臨界温度付近からゆるやかに減少する結果となった。この結果から、得られた密度と拡散係数のデータを用いて、分子間緩和と分子内緩和の緩和速度を分離した。Bloembergen-Purcell-Pound(BPP)理論と Hubbard の式から、分子内緩和速度の温度依存性が極大を示す 470 K において、分子内双極子-双極子相互作用とスピン回転相互作用の相関時間を求めた。得られた相関時間とスピナー格子緩和時間の密度依存性のデータから、超臨界域においてはスピン回転相互作用が緩和機構として支配的であると結論した。

第 4 章では、水素結合性液体であるメタノールについて、室温から超臨界域を含む温度範囲で行ったプロトン NMR 実験と分子動力学計算について考察した。メタノールについては、NMR によって自己拡散係数と化学シフトの結果を報告した。自己拡散係数は、ベンゼンと同様の密度依存性を示し、超臨界域においては Chapman-Enskog の式に一致した。このことから、本研究における温度、密度範囲においては、水素結合の効果は拡散係数に影響を与えないと結論した。化学シフトの結果から、温度の増加とともに水素結合によるメタノールクラスターは減少し、密度の減少とともにクラスター数が減少することを示した。また、超臨界域におけるクラスター分布の計算を熱力学モデルを用いて行った。この結果から、575 K、49.9 kgm⁻³ の高温、低密度の状態においても、メタノールクラスターが存在していることがわかった。MD 計算には、Jorgensen の 3 サイトポテンシャルを用いた。MD 計算によって、自己拡散係数、動径分布関数、メタノールクラスターのサイズ分布などを求めた。自己拡散係数の計算結果は、測定した全ての温度、密度範囲において実測値と非常によく一致した。このことから、この温度、密度範囲において、Jorgensen のポテンシャルが妥当であると結論した。MD から得られたクラスター分布は、熱力学モデルによって得られたクラスター分布と非常に一致を示した。

第 5 章では、その他の有機純溶媒について NMR 実験を行った結果について考察した。全ての流体における自己拡散係数の結果は、ベンゼンとメタノールで得られたのと同様の温度依存性を示した。これら全ての超臨界流体において、本研究で測定した温度と密度範囲では、希薄気体に対する Chapman-Enskog の式から予想される拡散係数と一致した。ヘキサフルオロベンゼンとアセトニトリルについては、Lennard-Jones ポテンシャルパラメータを、Lennard-Jones 流体に対する対応状態の法則から導いた。スピナー格子緩和時間の結果は、ベンゼンと同様の温度、密度依存性を示した。

第 6 章では、ベンゼン-ヘキサフルオロベンゼン系の NMR 実験を行った結果を報告した。混合比は 1:1.1 であり、¹H と ¹⁹F についてそれぞれスピナー格子緩和時間と自己拡散係数を測定した。拡散係数の結果は、両成分ともに近い値となった。スピナー格子緩和時間は、ベンゼンとヘキサフルオロベンゼンのそれぞれの純流体で得られた温度依存性と同様の結果を示した。

第 7 章では、重ベンゼン-メタノール系のプロトン化学シフトを測定した結果を考察した。化学シフトの温度依存性は純メタノール系で得られたのと同様の結果となった。このことから、水素結合クラスターの温度、密度依存性はメタノール純溶媒の結果と同様であると結論された。

第 8 章において、本研究における総括を行った。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 村 義 男

副 査 教 授 井 川 駿 一

副 査 教 授 稲 辺 保

学 位 論 文 題 名

NMR and Molecular Dynamics Study of Liquid and Supercritical Organic Solvents

(液体・超臨界有機溶媒の NMR および分子動力学による研究)

近年、超臨界領域の流体は、その特異な溶解能や反応活性によって、溶媒として非常に注目されている。超臨界流体では気体に近い密度から液体に近い密度まで連続的に変化させて、そのマクロな物性を調べることが可能である。液体状態から超臨界状態に至る間の流体の構造や動的性質を測定することにより、それぞれの液体を構成する分子間の相互作用についての、基本的な知見をることができる。著者は有機溶媒としてベンゼン、塩化メチレン、ヘキサフルオロベンゼン、アセトニトリル、アセトン、メタノールを選んでいる。これらの溶媒においては、極性がそれぞれ異なっており、とくにメタノールでは水素結合が存在するため、ここで選んだ溶媒の構造や動的性質を比較検討することは極めて興味深い。さらに著者はベンゼン-ヘキサフルオロベンゼン系、重ベンゼン-メタノール系などの二成分系についても実験を試みている。

著者の行った研究は、核磁気共鳴 (NMR) の測定、および分子動力学 (MD) 計算による、ミクロなレベルでの分子間の相互作用の解明である。NMRによって、試料の密度、自己拡散係数、スピン-格子緩和時間、化学シフトなどの測定を行っている。MDからは、自己拡散係数、動径分布関数、相関時間などを計算して実験と比較している。

本研究における高温・高圧NMR測定に関しては、著者独自の工夫が各所に盛り込まれている。下川らが開発した一次元投影法による密度測定を、現実の系に適用しその有用性を示すことができた。また従来、横緩和速度の測定に用いられているCarr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG)法が、超臨界流体の自己拡散係数の測定に極めて有用であることを初めて示した。このCPMG法の採用により、測定時間が大幅に短縮され、精度の良い自己拡散係数の測定が可能になったのである。

著者はまず、無極性溶媒であるベンゼンについて報告している。一次元投影法で気-液共存下の液体と

気体の密度を測定し、臨界指数の値を決めている。これらより、高温高圧下においては、NMRの一次元投影法による密度測定が極めて有用であることを示した。またCPMG法によって求めた自己拡散係数 D は超臨界領域で大きな値を示し、密度に強く依存した。超臨界領域ではChapman-Enskogの理論から予想できる値と良く一致した。また液体を含む広い温度範囲でMDの計算結果と実測値は一致した。プロトンの緩和速度の測定からは、超臨界領域ではスピン回転相互作用が緩和機構として支配的であることを明かにした。

次に水素結合をもつ純メタノールに関する研究結果を報告している。ここではプロトンの化学シフトの温度・密度依存性の測定結果を熱力学的モデルを用いて解析し、水素結合によるクラスターの形成について調べている。その結果、超臨界領域においても二量体を主とするクラスターが存在することを明かにした。このことを、別に行ったMD計算からも確かめている。またメタノール分子の自己拡散係数の実測値とMD計算の結果を比較し、液体状態では分子の極性すなわち水素結合が、拡散係数に強く影響することを示した。これに対して、超臨界領域では実測値はベンゼンの場合と同様にChapman-Enskogの理論と良く一致し、分子の極性、二量体の形成が分子のダイナミクスには、事実上影響していないことを示した。さらにMD計算より超臨界領域では分子の拡散運動が分子間相互作用ポテンシャルの詳細には依存しないことを示した。

その他の溶媒としてジクロロメタン、ヘキサフルオロベンゼン、アセトニトリル、アセトンの自己拡散係数とスピン格子緩和時間を測定している。その結果は、ベンゼンおよびメタノールで得られた結果と同様の傾向を示している。すなわち、超臨界領域の自己拡散係数の実測値は、Chapman-Enskogの理論式から予想される値と良く一致する。また臨界点近傍より、スピン回転相互作用が緩和の機構の中で支配的となる。さらにベンゼン-ヘキサフルオロベンゼン二成分系のプロトンとF-19の自己拡散係数とスピン格子緩和時間、および重ベンゼン-メタノール系のプロトンの化学シフトの測定結果を報告している。

以上を要約すると、著者は超臨界領域を含む広い温度範囲で、いくつかの有機溶媒の分子運動をNMRと分子動力学シミュレーションから調べ、分子性液体の分子間の相互作用について重要な知見を得て、この分野の研究に大きく貢献している。

よって、著者は北海道大学博士（理学）の学位を受けるのに充分の資格があるものと認める。