

氏名・(本籍)	かじもと しんじ 梶 本 真 司
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2340号
学位授与年月日	平成19年3月27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	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	水-トリエチルアミン混合溶液の相分離初期過程における分子集団の挙動
論文審査委員	(主査) 教授 福村 裕史 教授 藤村 勇一, 手老 省三

論 文 目 次

第1章：序論

- 1-1. 緒言
- 1-2. 下部臨界点及び上部臨界点を持つ混合溶液
- 1-3. 相分離ダイナミクスに対するこれまでの研究
- 1-4. 本研究の目的と意義
- 1-5. 本論文の構成

第2章：相分離の動力学に対する理論的アプローチ

- 2-1. 相分離の動力学
- 2-2. 核生成過程とスピノーダル分解による違い

第3章：試料と測定手法

- 3-1. 緒言
- 3-2. 試料
- 3-3. ラマンレーザーとラマン分光法
- 3-4. シャドウグラフ法を用いた画像測定
- 3-5. 発光寿命測定
- 3-6. 分子動力学計算の基礎と実際

第4章：巨視的な相の成長過程

- 4-1. 緒言
- 4-2. シャドウグラフ法による顕微鏡下での画像測定
- 4-3. まとめ

第5章：時間分解ラマン分光法を用いた相分離初期過程の解明

- 5-1. 緒言
- 5-2. 高波数領域のラマンスペクトルを用いた相分離ダイナミクスに関する考察
- 5-3. 相分離過程における温度変化に対する考察
- 5-4. 振動現象を含む相分離初期過程に対するモデル

5-5. まとめ

第6章：相分離過程にある溶液中でのピレンの光化学

6-1. 緒言

6-2. 混合溶液中でのピレンの光化学

6-3. 相分離過程にある溶液中でのピレンの光化学

6-4. まとめ

第7章：分子動力学計算を用いた相分離溶液の研究

7-1. 緒言

7-2. OPLSAAモデルを用いた相図

7-3. ポテンシャル関数の改善

7-4. 改善したOPLSモデルを用いた相図

7-5. 界面における配向と電位差について

7-6. まとめ

第8章：総括

論文内容要旨

第1章 序論

明確な化学組成をもつ物質は一般に固体、液体あるいは気体などの形で存在し、これらの相が相互に転移する現象は我々が日常的に経験することである。このような相転移現象は普遍的な現象であり、その動力学は古くから研究されてきた。理論的にはギルツブルグ・ランダウ理論を基礎とした非平衡熱力学や流体力学を用いて表され、これらの理論によって相転移過程におけるメゾスコピックな揺らぎの成長やより巨視的な振る舞いを説明することが可能となる。しかし、相転移過程における分子の振る舞いはこれまで議論されず、相転移ダイナミクスに対する分子論的な描像は得られていない。相転移現象は分子間に働く微視的な相互作用の結果として現れる現象であり、その理解には分子の立場からの議論が必要であると考えられる。そこで本研究では、温度の上昇に伴って起こるトリエチルアミン(TEA)-水混合溶液の相分離現象を対象として、パルスレーザー温度ジャンプ法を用いて相転移過程を誘起し、その過程を時間分解ラマン分光法を用いて観測することにより分子論的な相転移ダイナミクスを得ることを目的とした。また、動的に相分離過程にある溶液中における溶質分子の環境の変化について考察し、その結果から動的な相分離溶液の反応場としての性質についても考察している。また、分子動力学(MD)計算を用いてTEA-水混合溶液の平衡状態の温度依存性を求めることにより、相図に対するミクロな分子間相互作用の役割について考察した。

第2章 相分離の動力学に対する理論的アプローチ

この章では、これまで提案されてきた相分離過程に関する理論についてまとめた。相分離過程は秩序化過程を含む現象として古くから重要な問題であり、その動力学の理論は非平衡熱力学、流体力学、および臨界現象に関する理論が相互に影響しながら発展してきた。従って、これらの基礎理論をまとめ、そこから得られる結果を整理しておくことは重要である。

第3章 試料と測定手法

この章では、本研究で用いた試料、測定手法、及び計算方法について述べた。時間分解測定では、ナノ秒近赤外光パルスを用いたパルスレーザー温度ジャンプ法を用いて相分離を誘起し、その様子をシャドウグラフ法、ラマン分光法によって観測した。また、動的に相分離過程にある溶液の反応場としての性質を考察するために、蛍光寿命測定、過渡吸収測定を行った。これらの実験についてその有用性と実際の測定手法を示した。また、分子動力学計算についても、その基礎と方法論について示した。

第4章 巨視的な相の成長過程

パルスレーザー温度ジャンプ法を用いて相分離過程を誘起し、それに付随する巨視的な相の成長過程を顕微鏡下でシャドウグラフ法を用いて観測した。近赤外光パルス照射後、20 μ s以降に互いに連結しあった相が、数100 nmから数 μ mへと成長していく様子が確認された。また、相にはその大きさを表す特徴的な波長が存在することが分かった。相の成長はその波長の時間発展としてあらわすことができ、べき乗則に従うことが分かった。これらの結果はスピノーダル分解による相分離のlate stageの性質によく対応していた。また、べき乗則に現れた指数 α は試料の濃度に依存して変わったが、到達温度には依存しなかった。これは巨視的な相の成長過程のメカニズムが、粘度などの試料の巨視的な性質によって異なることを示している。具体的には、臨界濃度の試料では粘性が高いため拡散律速で相の成長が起こり、臨界濃度でない試料では慣性支配に近い流体力学的な運動にしたがって相が成長する。これらの温度依存性、濃度依存性が実験的に確認されたのは本研究がはじめてであると考えられる。

第5章 時間分解ラマン分光法を用いた相分離初期過程の解明

本章では、パルスレーザー温度ジャンプ法によって誘起したTEA-水混合溶液の相分離過程を時間分解ラマン分光法を用いて観測した。

高波数領域のラマンスペクトルに現れたレッドシフトから相分離過程におけるTEA-水間の水素結合の解離ダイナミクスを明らかにした。温度ジャンプ後、相分離過程に伴って水素結合はおよそ200 nsまでの急激に解離し、その後1 μ s程度まで緩やかに解離し続けることが分かった。このタイムスケールは温度や濃度に依存しなかった。また、温度ジャンプ後1 μ s以降の時間領域では水素結合数に変化はなかった。この結果は温度ジャンプ後数 μ s後には溶液が微視的に安定な溶液構造を形成していることを示している。

また、時間分解ラマンスペクトル上のアンチストークス/ストークス散乱のピーク強度比から水素結合の解離が起こっている相分離初期過程における、温度の振動現象を見出した。水素結合の解離が観測された相分離の初期過程において、TEA分子の温度は振動しながら低下していく様子が観測された。振動の周期は \sim 300 nsであった。この温度の振動現象は相分離に伴う水素結合の解離と相領域間の熱の交換によるものであると考えられる。これらの結果から、相分離初期過程における相の形成に伴う分子と熱の移動についてモデルを提案した。

第6章 相分離過程にある溶液中でのピレンの光化学

本章では、ピレン分子を環境プローブとして、その光化学が相分離過程に伴ってどのように変化するかを調べることによって、動的に相分離過程にある溶液の性質について考察した。

蛍光スペクトル中のモノマー蛍光の変化から、TEA-水混合溶液の相分離過程におけるピレン分子の環境の変化について考察した。ピーク強度比の変化の時間スケールが数 μ s程度と、ラマン分光法を用いて得られた相形成の時間スケールとほぼ同じだったことからピレン分子はTEA分子と同じ挙動を示し、TEA相の形成に伴ってTEA相に移動していくと考えられる。このことは相分離過程にある溶液において、ピ

レン分子のような有機分子の化学ポテンシャルがTEA分子に対する化学ポテンシャルと同様であることを示しており、相分離初期過程においてはピレン分子もFickの法則に逆らうように拡散していると考えられる。

相分離過程に伴うピレンエキシプレックス蛍光強度の増加の時間スケールから、温度ジャンプ後数 μs までの時間領域において、非常に高密度に存在する界面に影響され、溶液中の光化学が変化することが分かった。この時間領域における相のサイズは数10 nmであり、これらの相が非常に高密度に界面を形成している。この界面における電位差によって、エキシプレックス蛍光が消光されたと結論付けた。この結果から、相分離初期過程にある溶液は界面の占める割合が非常に大きい反応場となりえることを見出した。

さらに、遅延エキシマ蛍光の減衰時間の変化から相分離初期過程における溶液の性質について考察した。遅延エキシマ蛍光の減衰時間は、第5章で観測された温度の振動現象の影響を受け、350 ns程度の周期を持って振動しながら変化した。特に、相図上の相境界線上をまたぐような温度の振動に伴って溶液の性質が大きく変化していることが示唆された。また、相分離初期過程で観測された遅延エキシマの寿命が、相分離前、あるいは相分離後のどちらの平衡状態と比べても、大きく異なったことから平衡状態とはまったく異なる性質を持っていると考えられる。

第7章 分子動力学計算を用いた相分離溶液の研究

本章では、下部臨界点を持つことが知られているTEA-水の混合溶液を対象として分子動力学計算を行い、その結果から下部臨界点を持つ混合溶液における異分子間水素結合について考察した。

提案されているOPLSAAモデルをもとに、異分子間相互作用を改善することにより、分子動力学計算によって室温付近に下部臨界点を持つ混合溶液を得た。改善したポテンシャルを用いて表される混合溶液は、低温で均一に混じりあい、高温では2相に分離するという現実のTEA-水混合溶液の性質をよく再現した。また、低温時の均一系では温度の上昇に伴って濃度揺らぎが大きくなり、高温の2相共存系では温度の上昇に伴って相間の濃度差が大きくなり、より純粋な2相に近づくという傾向を示した。これらの結果から、下部臨界点をもつ混合溶液を分子動力学計算によって得たといえる。分子構造をもつコンピュータ・シミュレーションによって下部臨界点を得た例はこれまでに無く、初めての報告例である。また、相図のポテンシャル依存性から下部臨界点を持つ溶液における水素結合の重要性について考察した。

さらに、2相共存系における界面の配向についても考察した。界面におけるそれぞれの分子の配向を調べ、それらをTEA-水間の水素結合に注目して考察した。さらに、2相間に0.65 Vという大きな電位差が存在していることが分かった。この結果、界面は分極率の大きな分子を捕捉しやすくなっており、第6章で示したようなエキシプレックスのイオン解離を促進しやすいと考えられる。

第8章 総括

本研究で得られた結果を第8章にまとめた。

論文審査の結果の要旨

梶本真司提出の論文は、トリエチルアミン-水混合溶液の相分離現象を対象として、その初期過程における分子集団の挙動を、各種の時間分解測定と分子動力学計算によって研究した結果である。液体の相転移現象は物理あるいは化学における古典的な重要課題であるが、相変化の動力学を分子論的に取り扱った研究例は極めて少なく、相分離過程における分子集団の挙動の解明を試みた研究は先駆的であるといえる。さらに、これまで提唱されている相分離の動力学に関する理論と比較考察することにより、温度の振動現象など多くの新しい現象が本研究によって見出されている。

論文の第1章では過去の研究例をまとめた上で本人の研究の目的と意義を述べ、第2章では相分離の動力学に関する基礎理論をまとめている。第3章では、研究で用いた試料、測定手法及び計算方法について、その有用性を述べた上で実際の実験手法について示している。第4章では相分離過程を顕微鏡上で観測することにより、巨視的な相の成長過程について考察している。第5章では、ラマン分光法を用いて観測することにより、相分離初期過程における水素結合の解離ダイナミクスについて考察している。さらに、溶液の温度の時間変化を観測し、相分離初期過程に振動現象が存在することを見出している。これらの結果をまとめ、相分離過程における分子と熱の移動を考察することにより、これまでにない分子論的な描像を含んだ相分離初期過程に対するモデルを提案している。第6章では、ピレン分子を環境プローブとして用いることにより、動的に相分離過程にある溶液中における溶質分子の環境の変化について考察している。また、相分離過程を空間的・時間的に制御できることを示し、新奇な反応場として可能性について言及している。第7章では、混合溶液を対象として分子動力学計算を行い、相分離現象における異分子間相互作用について考察している。また、下部臨界点を持つ相図を得ることに世界で初めて成功している。

以上の結果は、非平衡現象や相転移過程を分子スケールで理解する上で重要な結果である。さらに、化学反応場としての性質について言及するなど、その貢献は多岐にわたる。これらの優れた研究結果は、本人が自立して研究を行うに必要な能力と学識を持っていることを示している。したがって、梶本真司提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。