

氏 名	片 桐 昌 彦
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 5 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 化学工学専攻
学 位 論 文 題 目	分子動力学法による超臨界流体溶媒和構造の シミュレーション
指 導 教 官	東北大学教授 田中 實
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 田中 實 東北大学教授 新井 邦夫 東北大学教授 宮本 明

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

超臨界溶媒は液体溶媒と異なり、圧力や密度の制御が容易なため、近年これを化学工学的に利用することが注目されている。さて、希薄溶液において溶媒の状態が臨界状態（臨界点近傍状態）に達すると、溶質分子のまわりに溶媒分子が集まる傾向を示すことが、最近の研究によって明らかにされた。一般に、この現象を溶媒和現象と呼んでいる。しかし、現段階ではこの溶媒和現象の分子論的理解は不十分であると思われる。そこで本研究では分子動力学法 (MD) を用いてこの溶媒和現象の分子論的理解を深めることを目的とした。そして、特に臨界状態での特異性を描き出すために、臨界状態と三重点近傍の液体状態での現象を比較した。その際、(N.V.E) を制御変数に用いた小正準集団MDだけでなく、(N.V.T) を制御変数に用いた正準集団MDによる検討も行った。

第 2 章 分子動力学法

本章では、まず小正準集団MDと正準集団MDについての概要を述べ、次にこれらの方法によって得られる位置と速度の時系列データの解析の方法について述べた。

小正準集団MDを行う際、様々な温度調節法が提案されているが、本研究では‘田中の方法’と呼ばれるアルゴリズムを採用した。臨界点近傍の体系を温度調節する際、この方法は特に有用である。また、(N.V.T) 一定のMDに関しては能勢-フーバーのアルゴリズムを採用した。本研究で用い

たMDのメインプログラムを付録に付けた。

第3章 超臨界流体の分子動力学シミュレーション

本章では、Lennard-Jones ポテンシャルで相互作用している2成分系希薄溶液についてMD シミュレーションを行った。

3-2章では、本研究で用いたポテンシャルパラメータについて述べた。このポテンシャルパラメータの組み合わせは、現実の分子としては二酸化炭素溶媒-ナフタレン溶質系に相当する。図1にその概略図を示す。以下において、溶媒間のポテンシャルを $\phi_{11}(r)$ 、溶質-溶媒間のポテンシャルを $\phi_{12}(r)$ とおくことにする。また添字1は溶媒を、添字2は溶質を意味することにする。

3-3章では、このポテンシャルを用いて小正準集団MDを実行した結果について述べた。まず、純溶媒について三重点近傍の液体状態から臨界状態に至るいくつかの蒸気圧曲線に沿った状態を調整した。これらの状態が定常に達したことを確認した後、臨界状態であると期待される状態が物理的な意味において臨界状態に達しているかどうかを確認するために、静的構造因子

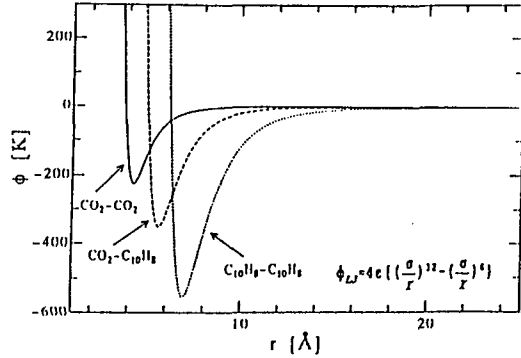


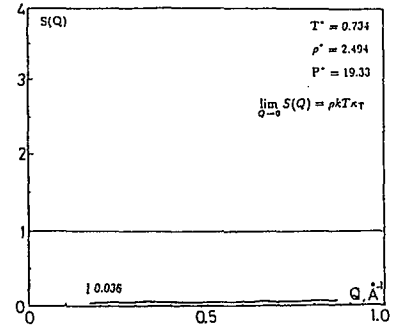
図1 ポテンシャルの概略図

因子 $S(Q)$ の波数零近傍での振る舞いを調べた。MDでは、一般には動径分布関数 $g(r)$ をフーリエ変換することで $S(Q)$ を求める。しかしこの方法では、 $S(Q)$ の波数零近傍にノイズが発生してしまうので、系の状態が臨界状態に達したかどうか確かめることができない。そこで本研究では溶媒の空間配置から直接 $S(Q)$ を計算した。その結果を図2に示す。この結果から、確かに系の状態が臨界状態に達していることを確かめることができた。この段階で純溶媒の状態の調整が済んだことになる。次に、これらの純溶媒系に溶質を1分子導入しさらにシミュレーションを続行した。そして、分子間の相関を調べるために、溶媒、溶質に関する $g(r)$ を調べた。その結果を図3に示す。図3より、 $g_{11}(r)$ と $g_{12}(r)$ の第一ピーク値を与える距離はそれぞれ $\phi_{11}(r)$ と $\phi_{12}(r)$ の谷を与える距離にほぼ一致した。これは予想通りの結果である。さて、 $\phi_{12}(r)$ と $\phi_{11}(r)$ の谷の深さの関係を考えると、三重点近傍の液体状態、臨界状態いずれの場合においても、 $g_{12}(r)$ の第一ピーク値は $g_{11}(r)$ の第一ピーク値より大きくなり、溶質-溶媒間に短距離の相関が出現するはずである。さて図3より、臨界状態では確かに第一ピーク値は $g_{12}(r)$ の方が $g_{11}(r)$ より大きく、溶質-溶媒間に強い相関が出現しているが、三重点近傍の液体状態では第一ピーク値は $g_{12}(r)$ と $g_{11}(r)$ でほとんど差が無く、臨界状態で見られるような強い相関が出現していないことがわかる。つまり臨界状態では $\phi_{12}(r)$ の谷の深さを生かした強い相関が出現するが、三重点近傍の液体状態では $\phi_{12}(r)$ の谷の深さを十分生かしていないことがわかる。次に、溶媒と溶質の動力学的様相を調べるために、時間に依存する相関関数の一つである平均自乗変位(MSD)をシミュレートした。その

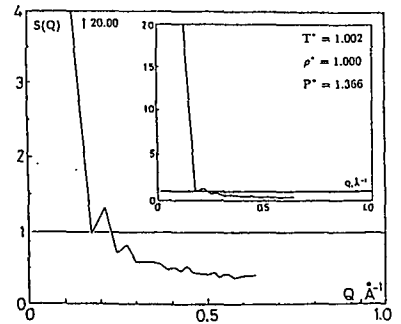
結果を図4に示す。図4より、溶媒のMSDはいずれの状態においてもほぼ線形であるが、溶質のMSDは三重点近傍の液体状態ではほぼ線形であるのに対して、臨界状態では6[PS]程度で飽和する傾向を示すことがわかる。これは、臨界状態で溶質は拡散モードに移行しにくいことを示しており、これから溶質分子が溶媒分子のCageに閉じこめられていることによるものと推測することができる。次に、このCageを構成する溶媒分子の動きを調べるために、初期時刻に溶質分子の近傍に存在する溶媒分子について、溶質分子からの距離の自乗の時間変化を調べた。これにより、Cageを構成する溶媒分子は時間的に絶えず入れ替わっており、このCageはDynamicな様相を呈していることがわかった。さらに溶質分子の近傍に存在する溶媒分子の動きと、溶質分子から離れた距離に存在する溶媒分子の動きを比較した。その結果、Cageを構成する溶媒分子は溶質分子に伴って運動する傾向を示すことがわかった。

以上は小正準集団MDによる結果である。小正準集団MDではニュートンの運動方程式に人為的な付加項が存在しないので、系を構成する分子の自然な運動をシミュレートすることができる。しかし小正準集団MDでは、統計力学的温度を明確に示すことができない。これに対して正準集団MDでは、ニュートンの運動方程式に熱浴に相当する外部自由度の項が存在する。この項を付加することで、系を構成する分子の位置と速度は正準分布になる。これにより、正準集団MDでは、統計力学的温度を明確に示すことができるのである。そこで正準集団MDを用いて同様なシミュレーションを行った。その際、外部自由度のいわば質量にあたるパラメータを最適に与える必要がある。しかしこれを理論的に推定することはできない。そこで本研究ではいくつかのパラメータで計算し、最も良い値を探した。そしてこの値を用いて正準集団MDを行った。その結果を示したのが3-4章である。その結果、正準集団MDによっても小正準集団MDと同様な結果を得ることができた。

3-5章では、このような現象が何故出現するのかを、溶媒の密度(圧力)揺らぎから考察を行った。その結果次のことがわかった。ポテンシャル的には三重点近傍の液体状態でも溶媒-溶質間に強い相関が出現してもおかしくないが、もしこのような相関が出現すると溶質の近傍で溶媒の密度が増大してしまうことになる。三重点近傍の液体状態では密度揺らぎが小さいので、密度が均一にならされる傾向があり、このような局所的な密度の増大が伴う溶媒-溶質間の相関は出現することができな



(a) 三重点近傍の液体状態

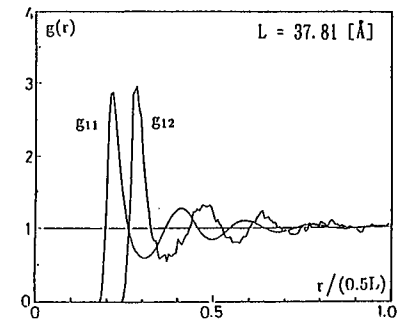


(b) 臨界状態

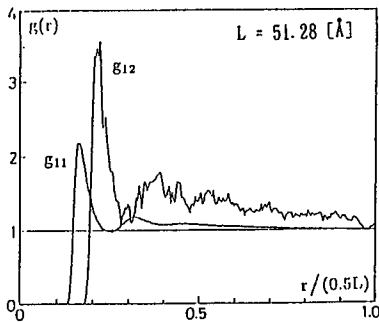
図2 静的構造因子

$$S(Q) = 1 + \frac{V}{mNK} \sum_{n=1}^m \sum_{k=1}^K \sum_{i(i^*)} \sum_j e^{i\vec{Q}_k \cdot \vec{r}_{ij}(t_n)}$$

い。これに対して臨界状態では、本来大きな密度揺らぎが存在するので、溶質の近傍に局所的な密度の増大が出現することが可能になり、溶媒-溶質間に強い相関が出現することができる。つまり、三重点近傍の液体状態では生かしきれなかった溶媒-溶質間のポテンシャルの谷の深さを臨界状態では生かしており、これによって臨界状態で溶媒-溶質間に強い相関が出現するのである。これが溶質のまわりに Dynamicな Cageが出現する背景である。



(a) 三重点近傍の液体状態

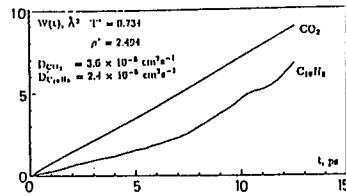


(b) 臨界状態

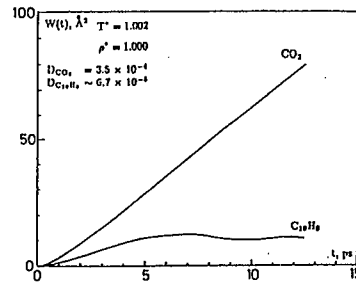
図3 動径分布関数

$g_{11}(r)$ 溶媒-溶媒間

$g_{12}(r)$ 溶質-溶媒間



(a) 三重点近傍の液体状態



(b) 臨界状態

図4 平均自乗変位

$$W_k(t) = \frac{1}{3} \langle (\vec{r}_k(t) - \vec{r}_k(0))^2 \rangle$$

第4章 総括

本論文における研究結果を総括すると共に、今後の展望を加えた。

審査結果の要旨

第1章では、本研究の背景と目的について述べた。本研究の目的は、希薄溶液において溶媒が臨界状態に達したときに起きる溶媒和現象を分子論的に理解することである。そのための道具として分子動力学法を用いた。第2章では、分子動力学法を概説した。第3章では、分子動力学法を希薄溶液に適用した結果について述べた。ここで、モデル物質としてLennard-Jonesポテンシャルで相互作用している2成分系希薄溶液を考えた。本研究で用いたポテンシャルパラメータの組み合わせは、現実の溶液としては二酸化炭素溶媒-ナフタレン溶質系に相当する。まず、純溶媒について蒸気圧曲線に沿って三重点近傍の液体状態から臨界状態に至るいくつかの状態を調整した。これらの状態が定常に達したことを確認した後、臨界状態であると期待される状態が物理的な意味において臨界状態に達しているかどうかを、静的構造因子の波数零近傍での振る舞いを調べることで確かめた。次に、これらの純溶媒系に溶質を1分子導入し充分緩和させた後、三重点近傍の液体状態と臨界状態での動径分布関数を調べた。その結果、臨界状態で溶質-溶媒間に強い相関が現れることがわかった。これにより、臨界状態では溶質-溶媒間のポテンシャルの深い谷を反映した相関が出現できることがわかった。さらに平均自乗変位をシミュレートした結果、臨界状態で溶質は拡散モードに移行しにくいことがわかった。この理由は、溶質分子が溶媒分子のケージに囲まれていることによるものと推測できた。さらに、ケージを構成する溶媒分子は時間的に絶えず入れ替わっており、このケージは非常にダイナミックなものであることがわかった。また、ケージを構成する溶媒分子は溶質分子に伴って運動する傾向があることがわかった。さらに以上の結果を小正準集団分子動力学法だけでなく、正準集団分子動力学法によっても検証した。さらにこのような現象が何故出現するのかを、溶媒の密度（圧力）揺らぎから考察を行った。その結果、臨界状態では、大きな密度（圧力）揺らぎを介して、溶媒-溶質間に強い相関が出現することができることがわかった。つまり、三重点近傍の液体状態では生かすきれなかった溶媒-溶質間のポテンシャルの谷の深さを、臨界状態では密度（圧力）揺らぎを介することで生かすことができることがわかった。第4章では、研究結果の総括と今後の展望を述べた。

以上要するに本論文は、溶媒抽出法の一つとして重要な操作である超臨界溶媒抽出法について、分子論的レベルにおける機構の特徴を分子動力学法による計算機シミュレーションによって明らかにしたものであり、物理化学ならびに化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。