

氏 名	中 川 徹 夫
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学 位 記 番 号	博 甲 第 164 号
学位授与の日付	平成 10 年 3 月 25 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	工学科学研究科 材料科学専攻
学 位 論 文 題 目	無極性分子性液体・溶液の動力学理論並びに分子動力学シミュレーションによる検討
審 査 委 員	(主査) 教 授 梶 原 莞 爾 教 授 川 村 光 教 授 林 良 之 助教授 原 田 俊 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文で申請者は、分子の内部自由度を考慮した拡張分子動力学法を応用して、理想溶液からずれた（より現実に近い）状態での溶液の物理化学的性質を明らかにする目的で、無極性分子性液体及びその混合系溶液の分子動力学シミュレーションを行った結果を踏まえ、経験的な粘度式（Jones-Dole 式）の分子論的な検証を行った。

本論文は 8 章で構成されている。第 1 章では、序論として最近の液体・溶液の研究動向がまとめられ、本論文の研究対象と目的が述べられている。第 2 章では、Jones-Dole 式の濃度の 1 次按比例する項（比例定数は B 係数と呼ばれる）は溶質と溶媒の粘度の差による項と正味の溶質・溶媒相互作用に基づく項の 2 項に分割できることを拡張規則溶液理論を用いて示し、ベンゼンの正則溶液の過剰エンタルピー、密度、粘度の実測データを使って実証した。第 3 章では、B 係数の温度依存性を非電解質 2 成分系正則溶液で検討し、B 係数の温度係数についても第 2 章の結論が支持されることを確認した。第 4 章は単粒子の並進及び再配向運動について、B 係数の分割性が理論的に成立することを示し、ベンゼン正則溶液中でのベンゼン分子の自己拡散及び再配向相関時間の実験値を使って B 係数分割理論を実証した。第 5 章、第 6 章は内部自由度を考慮した分子動力学法を用いて四塩化炭素、二硫化炭素の液体状態をシミュレーションし、それぞれの分子の重心の自己拡散係数、再配向相関時間を見積もった。シミュレーションの結果得られた自己拡散係数の値やその活性化エネルギーは実測値とよく一致し、古典的な流体力学から導かれる Stokes-Einstein-Debye の式に従うことを見出した。第 7 章では、前 2 章と同様な分子動力学法を液体ベンゼンに適用し、シミュレーションの結果が実験値をよく再現することから、四塩化炭素、二硫化炭素の場合と同じく、本論文で考察した液体ベンゼンのモデルが妥当であるとの結論を導いている。第 8 章では、第 5, 6, 7 章で展開した分子モデルを適用して四塩化炭素、二硫化炭素を溶媒とするベンゼンの正則溶液を調整し、内部自由度を考慮した分子動力学法によりベンゼンの重心の自己拡散係数、再配向相関時間を評価し、その濃度依存性から単粒子 B 係数を求め、B 係数分割理論の有効性を立証した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文では、溶媒・溶質の相互作用を考慮することで、正則溶液の動的性質を評価できることを理論的に示し、溶液粘度の実測値を用いてその有効性を実証した。続いて内部自由度を考慮した動力学法を用いた単純液体のシミュレーションにより、自己拡散係数や再配向相関時間を評価し、実測値と比較することにより、シミュレーションに用いた分子モデルの正確さを確認した。この分子モデルより構成するベンゼ

ンの正則溶液を同様な分子動力学法を適応してシミュレーションし、第2章で考察した理論の有効性を立証した。本論文は溶液の物理化学の基礎となる動的性質を拡張規則溶液の観点から再考察し、動的性質に溶媒・溶質相互作用がどのような形で顕われるかを明らかにした。この結果は溶液粘度の濃度依存性から正則溶液内の溶媒・溶質相互作用が評価できるか否かという議論に終止符をうつもので、高く評価できる。また本論文の一部は、次に示すようにレフリー制度のある学術誌に公表されており、その成果は国内外で高く評価されている。

- Is Viscosity B Coefficient Characteristic for Solute-Solvent Interaction?; T. Nakagawa, *J. Mol. Liq.*, **63**, 303-316 (1995)
- Translational and Reorientational Single Particle Dynamics B Coefficient for Benzene Regular Solutions; T. Nakagawa, *J. Mol. Liq.*, **70**, 11-20 (1996)
- Excess Enthalpy Dependence of Viscosity B Coefficient for Benzene-Cyclohexane Regular Solutions. Temperature Effect; T. Nakagawa, *J. Mol. Liq.*, **70**, 11-20 (1996)
- Temperature Dependence of Single Particle Dynamics of Flexible Liquid Carbon Disulfide Using Molecular Dynamics Simulation; T. Nakagawa, H. Urakawa, K. Kajiura, S. Hayashi, *J. Mol. Struct.*, **429**, 23-30 (1998)