

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 杉本 和子

本論文は「超臨界流体中の酸素分子の光化学反応および溶液構造」と題し、超臨界二酸化炭素中における酸素分子の光化学反応の機構の解明、および超臨界二酸化炭素・超臨界水中において酸素分子と二酸化炭素・水が作る流体構造を解明することを目的として、超臨界二酸化炭素・超臨界水中で紫外可視吸収スペクトルおよびラマンスペクトルを測定する装置を開発し、光化学反応機構および流体構造に関する実験結果を得て、解析を行った結果をまとめたものである。

第1章は緒論であり、超臨界流体中において溶質と溶媒が作る溶液構造に関する既往の研究、および溶液構造と溶質の反応速度の関係についてまとめている。既往の反応速度に関する研究を引用して、溶液構造に関する理解と定量的予測が超臨界流体中の反応速度の予測に必要不可欠であることを示している。超臨界流体の溶液構造に関しては、十分希釈された溶質の溶媒和構造が主に測定されてきたが、溶質濃度が濃い条件の測定が少ないことを指摘している。また溶質の溶媒和構造は、溶質近傍の溶媒密度が平均密度よりも濃い“attractive”の構造と、薄い“repulsive”の構造が予想されているが、後者に関しては、実験による溶媒和構造の密度依存性の測定例がないことを指摘している。また超臨界流体中において  $O_2$  の光解離過程により  $O$  原子をクリーンに生成できる可能性があるが、高圧下の酸素分子の光化学反応過程は未だに明らかになっていないことを指摘している。以上より、本論文の目的を、1. 超臨界流体中の酸素分子の光化学反応過程の解明および、2. 酸素分子と水、二酸化炭素の混合流体の構造に関する知見を得ることとしている。

第2章では超臨界二酸化炭素中の酸素分子の光化学反応を、生成物であるオゾンの量子収率と励起光の波長の関係の測定から検討している。得られた量子収率の励起光波長依存性を、想定される反応モデルに基づくシミュレーション結果と比較することで反応機構を明確にした。

第3章では第2章の結果の補足として、 $CO_2+O_2(A,A',c)$ から  $CO_3+O$  となる経路があり得るかどうかを量子化学計算により検討している。また高圧二酸化炭素中と気相中の  $O_2$  の解離エネルギーの変化を推算するため、 $O_2$  単独および、 $CO_2-O_2$  錯体中の  $O_2$  の分子ポテンシャルを計算している。第2、3章を通して、超臨界二酸化炭素中の酸素分子の光反応過程において媒体 ( $CO_2$ ,  $O_2$ ) と  $O_2(A,A',c)$ 間のエネルギー移動の結果  $O_2(A,A',c)$ が解離する可能性を示唆している。

第4章では超臨界水中に溶解した酸素分子のラマンスペクトルの密度依存性を測定し、スペクトル形の解析から酸素分子近傍の水の局所密度に関する情報を得ている。超臨界水と同程度の高圧気相の密度領域において、酸素分子等軽い原子からなる2原子分子のラマンスペクトル形は、回転緩和により幅が広がった回転線がお互いに干渉しあう形で表せ、回転線1本1本のピーク位置は、酸素分子と溶媒の衝突頻度に比例してシフトすることが知られていた。また衝突頻度は溶

媒和数にほぼ比例すると言われている。このため超臨界水中において酸素分子のラマンスペクトルを測定し振動回転線のシフトを解析することで、酸素分子近傍の水の配位数を決定できることが期待される。そこで実験的に酸素分子のラマンスペクトルを測定し、高压気相のラマン分光の理論に基づいて計算したスペクトル形と比較したところ、実験結果と高压気相の理論によるスペクトル形が一致することが示された。このことから超臨界水中にも高压気相の理論を用いることができること、ピークシフトから酸素分子近傍の水の局所密度について議論できることが示された。以上より、臨界点を含む広い密度範囲においてラマンスペクトルの測定、解析を行うことで、酸素分子近傍の水密度を調べることができたとしている。得られた結果は既往の分子動力学計算の結果と対応するものであり、解析方法の妥当性が示された。解析の結果、水は臨界点近傍において酸素分子から遠ざかる傾向にあると結論している。

第5章では、第4章の結果の持つ意味を、既往の研究を基に考察している。第4章で水が酸素から遠ざかるように見えたことは、臨界点近傍の水が密度ゆらぎ構造を作っているような温度圧力領域において酸素分子が水の空隙に入ることに対応することを示唆している。

第6章では溶媒側に注目して水のラマンスペクトルの測定を行い、ラマンスペクトルのピーク位置から、水構造の、溶質の有無による変化を検討している。第5章の考察に矛盾せず、酸素は水濃度の薄い領域に分散することを示唆した。

第7章では4、6章と同様に、超臨界二酸化炭素中の酸素分子の構造について、スペクトルの測定を通して検討している。温度一定で酸素の組成を変化させてスペクトルシフトを測定し、酸素分子と二酸化炭素分子は酸素濃度 10mol%以上で均一混合することを見出している。またこの結果から、第2章で行った実験においても流体はほぼ均一な構造をとっておりバルクの流体密度と酸素近傍の流体密度は同じであったことを明らかにしている。この系は、反応における超臨界流体の溶媒効果のうち、密度ゆらぎによらない圧力のみによる効果を取り出して観測するには良好な系であると結論している。

以上要するに、本論文は、高压下の酸素分子の光反応過程を明らかにした点、超臨界流体中の小分子の溶媒和構造を測定する1つの手段としてラマン分光が有用であることを示し、その手法を用いて超臨界水、超臨界二酸化炭素と酸素分子が作る流体構造を解析した点、超臨界流体の流体構造に関する新たな方法論と知見を加えた点において、化学システム工学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。