

論文内容要旨 (和文)

令和4年度入学 大学院博士後期課程

地球共生圏科学専攻 化学分野

氏 名 小坐間 孔志



論文題目 液体における 5 cm^{-1} 以下に現れる最低振動数ラマン散乱モード
と分子の回転拡散運動との関係

液体の性質を理解するには、分子1つ1つの構造ではなく、分子間相互作用によってもたらされる動的構造を知る必要がある。分子の集団運動を測定する手法の一つに、低振動数ラマン散乱があり、分子間振動、分子間の衝突などの集団運動に起因する光散乱を観測することができる。しかし、 1 cm^{-1} 以下の低振動数領域では、いわゆる赤外ラマンの相補性が破れるため、測定で得られたラマンバンドが何に起因するものかはっきりしていない。

そこで本研究は、吸収の主緩和モードの素過程である集団分子の協同的な回転拡散運動を、ラマン散の最低振動数(LFR)モードにおいても同じく対応したモードであるのかを実験的に明らかにすることを目的とした。本論文では以下に示す全9章の構成となっている。

1章では、液体中の分子運動について概説した後、分子運動を調べる手法として分光法全般について紹介した。その後、低振動数ラマン散乱に関連する問題点を指摘し、本研究の目的を述べた。

2章では、本研究で用いたラマン分光法、誘電分光法、赤外吸収分光法、X線回折、密度汎関数理論、およびスペクトルのフィッティング解析に関する手法について詳述した。

3章では、LFRモードが協同運動であるかを明らかにするために、液体ダイナミクスに影響する重要な要因である水素結合に注目し、LFRモードとの依存性を分子内の水酸基数に対する系統的な変化を調べた。その結果、水素結合サイト数とLFRモードのピーク振動数との間に依存関係が示された。また、非水素結合系の非プロトン性極性溶媒との比較から、一価アルコールと非プロトン性極性溶媒では、分子量の大きい非プロトン性極性溶媒の方がLFRモードのピーク振動数がより低周波側に現れる一方で、分子量が非プロトン性極性溶媒よりも小さい2価以上のアルコールにおいては、LFRモードのピーク振動数がさらに低周波側にシフトし、より遅い分子運動を示すことがわかった。この結果から、LFRモードの素過程の運動時間には分子量の重さも影響していることが示唆されるが、それ以上に水素結合サイト数が運動時間に与える影響が大きいことが示された。

4章では、3章での系統的なLFRモードのライン形状の比較結果において緩和理論モデルで予測されるバンド幅よりも狭く、振動モードに近い鋭い形状を示したトリエチレングリコール(TEG)に注目し、緩和モード特有の温度変化に対するピーク振動数の敏感な変動を調べ、さらに、この特異的に狭いライン形状の起源について、久保統計理論における揺動とライン形状との関係に基づいた解析を実施した。その結果からTEGのLFRモードは分子の周囲環境による揺動の影響を顕著に反映するモードであることが明らかとなった。さらに、TEGの温度変化に伴うLFRモードの劇的なライン形状変化は、水素結合ネットワークの形成による揺動への振動モード変調の伝達によって引き起こされている可能性が最も高いことが示唆された。

5章では、4章において温度変化によるLFRモードの特異的なライン形状変化が、水素結合ネットワーク(HBN)構造の変化に影響を受けている可能性が示唆されたことを受けて、HBNの形成や切断がLFRモードに与える影響を検証するため、HBN構造が濃度変化によって顕著に変化することが知られている塩化コリン(ChCl)と水の混合系を対象とし、濃度依存性の測定を行った。その結果、ChCl-水混合系では、高濃度ChCl溶液において、 0.1 cm^{-1} にLFRモードが現れることを新たに発見した。このモ

ードは、 $\text{Ch}^+\text{-H}_2\text{O}\text{-Cl}$ の架橋構造と、 Ch^+ と Cl 間の結合に影響を受けた協同的回転拡散を反映していることを示した。

6章では、前章までの結果から、LFRモードが分子間相互作用、特に水素結合状態を強く反映した協同的な運動であることが示唆されたことを踏まえ、LFRモードが配向緩和の素過程である回転モードに起因するのか、あるいは振動モードに起因するのかを検討するために、基本的な手法である重水素化による質量変化に伴うLFRモードのピーク振動数変化を比較する実験を行った。その結果、質量変化によるピーク振動数シフトの振る舞いは、水および炭酸プロピレンの実験結果から、回転モードの変化量に近いことが示された。このことから、LFRモードが回転モードを反映している可能性が高いことが示唆された。

7章では、回転運動に寄与する物理量である慣性モーメントに基づく比較をメタノールから1-ノナノールまでの直鎖モノアルコールを対象に行った。その結果、ATR-IRおよびX線回折データ解析から、測定した室温の直鎖モノアルコールにおいては水素結合していないフリーの分子はおらず水素結合配位数が1から2であり、結合環境がほとんど同じであることが明らかとなった。さらに、低振動数ラマン散乱測定により、慣性モーメントの増加に伴ってLFRモードが低周波シフトを示すことが観測され、LFRモードから得られた緩和時間と分子構造から算出した慣性モーメントの変化が、理論回転拡散時間に比例することが確認された。

8章ではこれまでの章での議論の総括から、LFRモードが集団的分子の協同回転拡散運動を反映している可能性についてまとめ、今後の研究の展望と課題について述べた。

論文内容要旨 (英文)

令和4年度入学 大学院博士後期課程

地球共生圏科学専攻

化学分野

氏 名 小坐間 孔志

印

論文題目 The relationship between the lowest frequency Raman scattering mode, which appears below 5 cm^{-1} , and the rotational diffusion of liquids molecules

In order to experimentally clarify the origin of the lowest frequency Raman scattering (LFR) mode, depolarized Raman spectra measurements down to 0.025 cm^{-1} was performed for liquids. The Raman susceptibility was analyzed by fitting method with the relaxation functions and damped harmonic oscillators. The relaxation function is based on the two-state jump processes, which includes the breakdown of the overdamped limit and narrowing limit.

A comparison of the LFR modes of water, 2-propanol, 1,3-propanediol, triethylene glycol, 1,4-butanediol, glycerol, propylene carbonate, and *N,N*-dimethylformamide showed that the slower the relaxation time in the LFR mode, the greater the number of hydrogen bonding sites.

The spectral width of the lowest mode of triethylene glycol is narrower than the Debye function at low temperatures. It was necessary to include the non-white effect in the relaxation function to reproduce the spectra.

In the choline chloride-water system, non-white effect of the two-state jump processes was necessary to reproduce the spectrum in the DES concentration region.

A comparison of the LFR modes of light water and deuterated water, and propylene carbonate and deuterated propylene carbonate showed that the low frequency shift in peak frequency due to mass increase was close to the ratio of the moment of inertia.

The relaxation time of the LFR mode of linear monoalcohols from methanol to 1-nonanol shifted to lower frequencies with increasing carbon number.

These results indicate that LFR modes primarily reflect the collective rotational diffusion of molecular ensembles. This study provides new insights into the analysis of molecular motion in liquids using Raman spectroscopy and contributes to a deeper understanding of the origin of low-frequency modes.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

2025 年 2 月 5 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 亀田 恭男 印
 副査 天羽 優子 印
 副査 安東 秀峰 印
 副査 印
 副査 印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	地球共生圏科学専攻・化学分野		氏名 小坐間孔志
論文題目	液体における 5cm^{-1} 以下に現れる最低振動数ラマン散乱モードと分子の回転拡散運動との関係		
学位論文審査結果	<input checked="" type="radio"/> 合格・ <input type="radio"/> 不合格	論文審査年月日	2025年 1月 28日～ 2025年 2月 4日
論文公聴会	2025年 2月 4日	場 所	理学部 13 番教室
最終試験結果	<input checked="" type="radio"/> 合格・ <input type="radio"/> 不合格	最終試験年月日	2025年 2月 4日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)			
<p>本論文の構成は次の通りである。第1章では、電磁波の吸収に対応する誘電緩和の主緩和と 5cm^{-1} 以下のラマンの最低振動数モードは分子の共同的回転拡散運動という同じ起源を持つかどうかを確認するというテーマが示された。第2章では、ラマン散乱、赤外吸収、X線回折、密度汎関数法による数値計算という手法を用いたこと、測定したスペクトルを2状態遷移の重ね合わせによる緩和モデルで解析することが説明された。第3, 4, 5章では、トリエチレングリコールの温度変化、塩化コリン(以下 ChCl)-水系濃度変化の測定を行い、フィッティング解析を行い、緩和時間を決定し、水素結合ネットワークによる分子の協同性がラマンの最低振動数モードに影響していることを示した。第6, 7章ではD置換した水と炭酸プロピレンの最低振動数モードの比較と、直鎖モノアルコールの最低振動数モードの分子量依存性を測定し、それぞれの緩和時間の比が計算で求めた分子の慣性モーメントの比に近いことを示した。特に分子集団の協同性が強い場合に、ラマンの最低振動数モードの線幅はデバイ緩和よりも狭く揺らぎに時間相関を入れないとスペクトルが再現できなかった。論文で報告された結果は、ラマンの最低振動数モードの起源が分子の共同的な回転拡散運動であることを示唆している。これは、ラマンの最低振動数モードの起源について新たな知見を与えるものである。さらに ChCl-水系では、新たなラマンバンドを世界で初めて発見して報告している。研究テーマに新規性・独自性があり、自ら研究を計画・遂行するのに十分な知識を有しているといえ、学位論文の構成・体裁ともに適切であり、得られた結果について論理的に考察し明確な結論が述べられていた。よって、博士の学位を取得するのに十分な内容を有していると判断した。</p>			
研究内容に関する研究倫理又は利益相反に係る手続き			
<p>研究内容に関する研究倫理又は利益相反に係る手続きについて確認します。手続きの有無について該当する項目の□にチェックの上、手続きを要した場合は、手続きの内容を記入してください。</p> <p><input type="checkbox"/> 本論文は、研究倫理又は利益相反に係る手続きを要する研究内容を含んでいます。 内容：</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>最終試験は、およそ30分の研究発表の後、およそ30分の質疑応答において行われた。研究背景・目的と手法、博士論文の4章と7章の結果を中心に発表が行われた。研究テーマの新規性・独自性の説明があり、得られた結果は新規なもので、設定したテーマとも合致しており、実験結果が何を意味しているかを十分論理的に考察し結論が述べられた。また、専門分野に関する事項についても十分な応答が成されたため、博士の学位に足りるだけの十分な知識と研究遂行能力を備えていると認め、合格と判断した。</p>			