

学位論文題名

Low-frequency light scattering in carbon disulfide

(二硫化炭素における低振動数光散乱の研究)

学位論文内容の要旨

一般的な液体において、光散乱スペクトルの低振動数領域(数~数百波数)には非常に幅の広いスペクトルが観測されることが知られている。このスペクトルは非常に古くから研究の対象とされており、様々な物質についてスペクトルの測定が行われ報告されている。これらの報告によって、このスペクトルは分子間のダイナミクスに起因したものであるとされているが、そのダイナミクスの詳細については明らかにはなっていない。特に、偏光解消光散乱スペクトルで観測される分子の配向揺らぎに関しては、同一の振動数領域に緩和的な振る舞いを示すダイナミクスと、振動的な振る舞いを示すダイナミクスが共存しており、その分離の方法については疑問の残る点が多い。また、この振動数領域に観測される分子のダイナミクスは、時間軸上で直接観測することができる。周波数軸上で偏光解消光散乱スペクトルとして現れる分子の配向揺らぎは、時間軸上では光カー効果の測定によって観測することができ、両者の測定で得られる信号は揺動散逸定理によってお互いに結びつけられている。このような観点からも、この液体の低振動数領域の光散乱には興味を持たれており、光カー効果の実験で得られる信号のフーリエ成分の虚部が偏光解消光散乱スペクトルに一致する事が実験的に確認されている。

本研究は、二硫化炭素を試料とし、圧力、濃度を分子間の相互作用を連続的に変化させ得るパラメータとして、これらのパラメータの変化に伴う偏光解消光散乱スペクトルの形状変化を測定し、液体において低振動数領域に観測されるスペクトルに関わる分子のダイナミクスを明らかにしようとしたものである。これまでにも、スペクトル形状の分子形状依存性、温度依存性については、報告がなされてきている。しかし、圧力については、分子間の相互作用において重要なパラメータであるにもかかわらず、その実験的困難性からほとんど報告がなされていない。濃度変化に関しては、試料とした二硫化炭素にエタノールを混ぜるという方法をとった。エタノールの分極率は二硫化炭素に比べて非常に小さく、その散乱強度は二硫化炭素のおよそ1000分の1程度の強度しかない。実験では、スペクトルの測定においてエタノールの寄与が無視できる範囲内の混合比の試料についてのみ測定を行った。従って、ここではエタノールを加えたことによる二硫化炭素分子のダイナミクスの変化のみがスペクトルの変化として現れる。

低振動数領域の光散乱は分子個々の独立した運動によって引き起こされると考えられることより、それらの振動の空間的コヒーレンスは光の波長に比べて十分短くと仮定し、振動状態密度を測定した光散乱スペクトルから決めた。得られた振動状態密度のピークエネルギーは圧力上昇、混合したエタノール量の減少に対して、高エネルギー側にシフトする

という傾向を示した。また、幅に関しては、圧力上昇、エタノール量減少に対して広がっていくという傾向を示した。このように、振動状態密度のピーク、幅の変化は圧力、濃度の変化に関して同様の变化を示した。従って、分子間の相互作用において、他の液体との混合の効果と圧力変化の効果は、同一のパラメータの変化に帰着されると考えられる。これは、次のような理由で説明できるのではないかと考えている。二硫化炭素は高圧下で結晶化するという性質を持つ。従って、液体の二硫化炭素は圧力上昇に伴い、分子間の距離が縮まり、かつ分子の配列の仕方がより秩序的になり結晶へと近づいていくものと考えられる。この効果がスペクトル上の変化として観測されているとすれば、濃度変化に対しては、混合するエタノール量の増加は、圧力増加とは逆の効果、つまり二硫化炭素分子間の距離を広げる、隣接分子間の配列の秩序を壊すという働きをしていると考えられる。また、二硫化炭素は結晶化すると、着目しているエネルギー領域において、液体の際に観測されていた幅の広いスペクトルが消え、非常に鋭いスペクトルが現れる。この結晶化した際のスペクトルに関する圧力依存性は詳しく調べられており、液体における振動状態密度のピークはこの結晶で観測されるスペクトルの圧力シフトへとつながっていくという結果が得られた。

また、揺動散逸定理に基づき、測定された光散乱スペクトルから、パルス光励起に対する分子の応答を表す時間応答関数を求めた。常圧下において純粋な二硫化炭素の光散乱スペクトルから決めた応答関数が、時間分解分光によって得られる応答関数に一致することは、実際に光カー効果の実験を行うことで確認した。しかし、高圧下での光カー効果の実験は非常に困難であるため、この解析は光散乱から得られた応答関数を用いて行った。その結果、分子の配向運動において、圧力の上昇に伴って振動的な振る舞いが支配的になり結晶で観測される振動に移行していくという結果が得られた。また、逆に混合するエタノール量の増加は、分子のダイナミクスにおいて緩和的な振る舞いが支配的になるという傾向を示した。従って、この解析からも、振動状態密度のピークと幅の議論から得られた、圧力と濃度の変化が分子間相互作用において同一のパラメータの変化に帰着できるという点を支持する結果が得られたことになる。

以上のように、振動の状態密度、応答関数の2つの解析から、圧力変化と濃度変化が光散乱スペクトルの変化に対して同一の変化の傾向を示すということが明らかになった。圧力と濃度の変化が、分子間相互作用においてどのようなパラメータに帰着されるかに関しては、二硫化炭素分子とエタノール分子間の相互作用、エタノール分子のダイナミクス等に関してさらに議論が必要であると考えられる。

学位論文審査の要旨

主査	教授	中原純一郎
副査	教授	井川駿一
副査	助教授	三品具文
副査	助教授	辻見裕史
副査	講師	野寄龍介

学位論文題名

Low-frequency light scattering in carbon disulfide

(二硫化炭素における低振動数光散乱の研究)

一般的に液体の光散乱では“弾性散乱”の裾が約 200cm^{-1} まで広がったようなスペクトルとなる。このスペクトルは、レイリーウイングと呼ばれ非常に古くからその存在が知られており、様々な物質に関するスペクトルまたその温度依存性等が報告されている。このスペクトルは分子の配向運動に起因し、スペクトル形状から配向運動の緩和、振動といった性質の異なるダイナミクスが関与し、緩和モード、低振動数フォノンモードと呼ばれる2つの成分が同一の振動数領域に観測されていると推測されている。しかし、この分子ダイナミクスが、分子間のどのような相互作用によるものなのかについては未解明な点が多い。液体では分子の配置に関して平衡位置は存在せず、従って復元力も明確には存在しないにもかかわらず、振動的な特徴を持ったスペクトルが低振動数フォノンモードとして観測されている。またこのダイナミクスを緩和、振動という2つの成分に明確に分離できるのかという点についても疑問が残る。また最近では、線形応答理論における揺動散逸定理という観点からもこのスペクトルが着目されている。この定理によると、光カー効果の信号強度は、分子の配向運動に起因する光散乱スペクトルによって規定される。この事により光カー効果の測定によって分子の配向運動を直接時間軸上で観測することができる。実際に光散乱、光カー効果の信号が互いにフーリエ変換によって結びつけられることが様々な物質で実験的に確認されている。

本論文では、散乱強度が非常に強く、高圧下で結晶化するという性質を持つ二硫化炭素を試料として、低振動数領域の光散乱スペクトルの圧力依存性、濃度依存性(エタノールとの混合)の測定を行った。また、濃度変化に関する光カー効果の実験も行い、測定した光散乱スペクトルとの比較を行い、良い一致を確認した。尚光散乱スペクトルの測定においては、圧力を二硫化炭素の結晶化する領域まで変化させて測定を行った。液体でのスペクトルの圧力、濃度変化と結晶でのスペクトル・その圧力依存性との比較から、液体で観測される低振動数フォノンモードは、結晶で観測される明確な格子振動(librational motion)が変化したものであることを実験的に示した。また、光散乱スペクトルに関わる分子

ダイナミクスの時間軸上での解析を行い、二硫化炭素液体の光散乱スペクトルの低振動数領域に関わる分子ダイナミクスは、圧力上昇とともに振動的な性質が支配的になるという結果を得た。この様に、液体二硫化炭素の低振動数領域の光散乱スペクトルに関わる分子ダイナミクスは、圧力上昇とともに振動的な性質が支配的になり、エタノール量の増加に伴い緩和的な性質が支配的になる事を示した。これらから観測されたスペクトル形状の圧力、濃度変化は次のように統一的に説明されている。圧力変化に関しては、圧力の上昇に伴って分子の配置はより結晶に近い状態へと変化していく、それに対してエタノールとの混合は、この分子配置の秩序を破壊する。このような分子配置の変化が、分子ダイナミクスが液体において特徴的な緩和的な性質から、結晶において観測される明確な振動へと変化する事を明らかにした。この事から、無極性の二硫化炭素の様な液体においても、空間的に狭い領域、かつ時間的に短い領域においては、分子配置は結晶構造が保たれており、分子の平衡位置、復元力はこのような領域では存在していると推測している。この様に、液体においても、結晶で観測される明確な格子振動(librational motion)は完全には消失することはなく低振動数フォノンモードとして観測されることが明らかになった。本論文で解明されたこれらの現象は、二硫化炭素に限らず、一般的な無極性の液体の低振動数領域の光散乱スペクトルを理解する上で重要であり、その発展に大きい貢献をしている。

よって、著者は北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格のあるものと認める。